

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 ₄ Cl 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 ₄ Cl 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 ₄ Cl 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 ₄ Cl 0.1M à pH initial	70
Figure III.14 : Diffractogramme obtenu sur l'électrode de Mn dans NH ₄ Cl 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).

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 LE MANGANESE

Le manganèse est un élément chimique réactif à l'état ionique, il est présent majoritairement sous forme Mn^{2+} très mobile, il existe aussi sous forme oxydée trivalent, tétravalent, pentavalent, hexavalent et heptavalent. La teneur moyenne de l'écorce terrestre en manganèse est de 0.12% (en masse) [1-13].

Le manganèse se présente sous différents minerais : sous forme d'oxydes ou hydroxydes (Pyrolusite MnO_2 , Hausmanite Mn_3O_4 , Manganite $MnOOH$,...), sous forme de carbonate (Rhodocrosite $MnCO_3$) ou encore de silicate (Rhodonite $MnSiO_3$, Braunitzite Mn_7SiO_{12}). Tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique [1-13].

Les principaux pays producteurs et exportateurs de minerais de manganèse sont l'Afrique du sud, la Chine, le Gabon, l'Australie, l'ex-URSS et le Brésil. Notons aussi les importantes réserves non exploitées de manganèse dans les nodules polymétalliques dans les océans Indien et Pacifique. Les minerais dits métallurgiques, de teneurs dépassant les 30% de Mn, sont destinés à la fabrication d'alliages. Les minerais de manganèse sont directement utilisés en sidérurgie pour l'élaboration de produits réfractaires [11].

Le manganèse tiré des oxydes naturels, métal très employé de nos jours, il est le 4^{ème} métal le plus utilisé dans le monde après le cuivre mais avant le zinc. Il intervient dans le principal secteur d'activité dans le monde qui est la sidérurgie (90%), puis en chimie (10%). Le manganèse également utilisé dans la métallurgie non ferreuse, pour les piles, les catalyseurs, dans les céramiques et dans la pharmacie [11]. Dans le domaine des piles le dioxyde de manganèse qui doit être actif électrochimiquement [1, 2, 11-13].

Plusieurs études s'intéressent à l'oxyde de manganèse pour ses propriétés d'absorption de métaux lourds pour le stockage des déchets nucléaires et pour le traitement des eaux.

Les utilisations du manganèse sous forme d'oxyde sont variées et correspondent à divers secteurs d'activités industrielles, comme la purification des verres, le traitement des eaux, les fibres isolantes, la céramique et l'agriculture. D'un emploi assez courant, l'oxyde de manganèse est utilisé pour teinter les glaçures et les vitraux, il s'agit cependant de la seule utilisation qui se rapporte aux propriétés colorantes de l'oxyde de manganèse [11].

I.1.1 Propriétés physico-chimiques du manganèse

- Le manganèse est le 25^{ème} élément de la classification périodique
- Élément de transition de la 4^{ème} période, placé entre le chrome et le fer
- Il forme avec le technétium et le rhénium, le groupe VIIB
- Configuration électronique de l'atome à l'état fondamental :
 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^2$

- Poids atomique : 54.9380 g
- Point de fusion : 1244°C ; Point d'ébullition : 2095°C
- Quatre variétés allotropiques : α , β , γ et δ , dont la stabilité et la structure sont fonction de la température, le α Mn est la forme stable à la température ordinaire.

- Masse volumique : $\alpha = 7.44 \text{ g.cm}^{-3}$, $\beta = 7.29 \text{ g.cm}^{-3}$, $\gamma = 7.21 \text{ g.cm}^{-3}$
- Degrés d'oxydation : 1 à 7 auxquels correspondent des oxydes et des composés à caractères et propriétés différents.
- Mn^{2+} : état d'oxydation le plus stable dans diverses conditions.
- Mn^{3+} : instable au milieu aqueux. Sa stabilité peut se concevoir en milieu acide très concentré, en solution contenant des anions complexant ou dans des composés solides de faible solubilité (oxydes manganiques, complexes faiblement dissociés...).
En milieu fortement acide, l'oxyde manganique Mn_2O_3 se dismute en Mn^{2+} et MnO_2 . Le domaine de stabilité de Mn_2O_3 n'existe que pour des solutions légèrement acides, neutres ou alcalines.
- Mn^{4+} : Le MnO_2 est le composé le plus important du Mn(IV) en raison de sa valeur pratique et de son pouvoir oxydant. Il est l'un des composés les plus étudiés dans le domaine d'électrochimie.
Les diagrammes d'équilibres Potentiel - pH du système manganèse - eau à 25°C et à des températures élevées (60, 100, 150, 200, 250 et 300) présentent les domaines de stabilité du manganèse, de ses ions, oxydes et hydroxydes. Aussi, l'écriture des différentes réactions d'équilibres est donnée comme l'illustre la figure I.1:
Corps solides : $\text{Mn}(0)$, $\text{MnO}(+2)$, $\text{Mn}(\text{OH})_2(+2)$, $\text{Mn}_3\text{O}_4(+2.67)$, $\text{Mn}_2\text{O}_3(+3)$, $\text{Mn}(\text{OH})_3(+3)$, $\text{MnOOH}(+3)$, $\text{MnO}_2(+4)$.
Corps dissous : Mn^{2+} , $\text{HMnO}_2^-(+2)$, Mn^{3+} , et pour des solutions très fortement alcalines : $\text{MnO}_4^{3-}(+5)$, $\text{MnO}_4^{2-}(+6)$, $\text{MnO}_4^-(+7)$.
- Potentiel standard d'électrode de Mn à 25°C, système Mn/Mn²⁺ :
 $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 e^- \quad E_0 = - 1.18 \text{ V}_{\text{ENH}}$

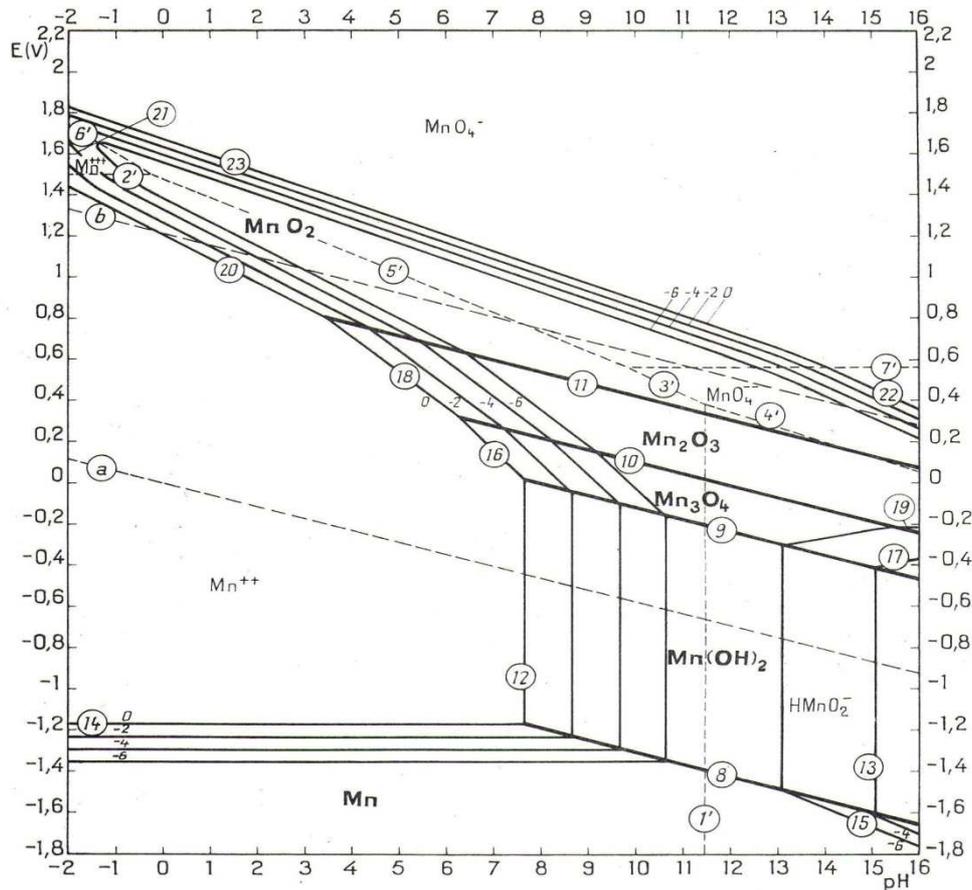


Figure I.1 : Diagramme de Pourbaix du système Mn-H₂O, à 25°C.

I.2 LE DIOXYDE DE MANGANESE

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 à été identifiée, la différence fondamentale d'une variété à une autre réside dans :

- Le rapport O/M
- 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 MnO₂ dans les nombreuses modifications allotropiques désignées α , β , γ , ϵ , δ , ρ et leurs sous groupe [15,16]. 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 effectué qu'en combinant les résultats de nombreuses méthodes physique d'analyse.

Parmi les classifications de MnO₂, nous pouvons citer celle de GLEMSER et coll. [17], où les variétés sont réparties en quatre groupes de base :

- 1) Pyrolusite ;
- 2) Cryptomélane.
- 3) Birnessite.

4) 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)

I.2.1. Propriétés physico-chimiques du dioxyde de manganèse

- Masse molaire 86.94 g.mol^{-1}
- Insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore [18].
- En céramique et sous l'effet de la chaleur, MnO_2 se décompose vers :
 - ✓ 535°C en dégageant de l'oxygène avec formation de Mn_2O_3 (sesquioxyde de manganèse)
 - ✓ 930°C en dégageant de l'oxygène avec formation de Mn_3O_4
 - ✓ 1080°C en dégageant de l'oxygène avec formation de MnO stable.
- Il s'agit vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures... . Il joue également un rôle d'oxydant vis-à-vis de certains acides. Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide permonosulfurique peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse [19, 20].

I.2.2 Différentes sources de MnO_2

Quatre principales sources d'approvisionnement notées par leurs abréviations anglaises et qui sont :

- ✓ Minerais naturels (NMD)
- ✓ Produits obtenus par oxydations électrochimique (EMD) ou chimique (CMD) de sels manganéux.
- ✓ Produits activés obtenus par traitement de minerais naturels (AMD)

I.2.2.1 Minerais naturels (NMD)

Les gisements de manganèse sont relativement importants (0.3% de l'écorce terrestre), les principaux minerais caractérisés par une teneur en MnO_2 élevée sont existes au Ghana, au Caucase (ex-URSS), en Grèce (mine de SKALISTIRI), au Maroc (gisement d'Imini et BOURAFA), au Mexique (Piedra Negra) et au Gabon (Moanda jusqu'à 80% de γ - MnO_2) [21,22].

I.2.2.2 Dioxyde de manganèse activé (AMD)

Si la teneur en Mn^{4+} du minerai est insuffisante, le composé subit une réduction par traitement chimique entre 600°C et 800°C en présence ou non d'agent réducteur. Les oxydes obtenus Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , sont ensuite solubilisés dans l'acide sulfurique ou perchlorique chaud, la dismutation de solutions aqueuses obtenues entraîne la formation d'un dioxyde électrochimiquement actif et d'un sel manganéux en solution dans l'acide utilisé, cette réaction peut s'écrire :



I.2.2.3 Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD)

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

a) Dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4 : La dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , dont le principe est utilisé pour l'activation des minerais naturels, est également une méthode de synthèse chimique ; Giovanoli et ses collaborateurs, [23] ont synthétisé des dioxydes par dismutation de solutions de Mn^{3+} dans un excès d'acide nitrique.

b) Oxydation thermique du nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_2$: La synthèse d'un dioxyde stœchiométrique par oxydation du nitrate de manganèse est connue depuis fort longtemps [24]. La méthode générale consiste à chauffer du $Mn(NO_3)_2$ dans un four à 180°C pendant 48 heures.

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

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

c) Oxydation de l'hydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2$: Plusieurs chercheurs ont synthétisé du MnO_2 par l'oxydation du $Mn(OH)_2$ dans l'air en présence de Cl_2 ou l'oxygène gazeux [25]. La méthode adoptée est un bullage du gaz oxydant à travers l'hydroxyde en suspension aqueuse.

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



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



d) Oxydation des sels manganéux : l'oxydation des sels manganéux en solution aqueuse par divers agents oxydants à été utilisée par de nombreux auteurs pour synthétiser différents dioxydes. Elle est généralement réalisée en milieu acide avec pour agents oxydants des chlorates [26-28], des borates, des sulfates [23].

Un procédé industriel de synthèse chimique est basé sur la décomposition thermique du carbonate de manganèse $MnCO_3$. La réaction est réalisée à l'air à des températures voisines de $300^\circ C$ [29, 30].

e) Réduction des permanganates : Un grand nombre de réducteurs agit sur les permanganates pour former des dioxydes. Des sels manganeux, le peroxyde d'hydrogène et le HCl sont utilisés comme agent réducteurs.

Le MnO_2 actif peut aussi être synthétisé par la réduction de permanganate de potassium avec le tétrahydroborate de sodium ($NaBH_4$) en milieu alcalin [18]. Sachant que chaque méthode de synthèse conduit à un dioxyde de manganèse « légèrement différent ». Un très grand nombre de CMD est donc disponible, leurs caractéristiques tant structurales que physico-chimiques sont différentes, rendant leur classification très ardue.

I.2.2.4 Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD) [19]

La méthode de synthèse électrochimique a fait l'objet de plusieurs travaux. Le MnO_2 peut être obtenu par une oxydation anodique des sels de manganèse en milieu acide (H_2SO_4 , HCl et HNO_3). Les sulfates de manganèse $MnSO_4$ sont d'abord préparés à partir d'un minerai de $MnCO_3$. Le minerai subit une opération de broyage et de séchage. Par la suite, le contenu est dissous dans l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



Les conditions de dissolution sont :

a) Concentration d'électrolyte : acide sulfurique : 100 – 150 g/l, $MnSO_4$: 0.1 – 1.2 mol/l

Une augmentation de la concentration de l'acide (sulfurique, nitrique et perchlorique) utilisé entraîne une augmentation de la teneur en Mn^{3+} du dioxyde de manganèse.

b) Température de l'électrolyte : comprise entre $80^\circ C$ et $98^\circ C$.

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

c) Le pH de l'électrolyte : ajusté entre 4 et 6 à l'aide d'un agent de neutralisation $Ca(OH)_2$ ou $CaCO_3$. Les ions Fe^{2+} se précipitent sous forme $Fe(OH)_3$.

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

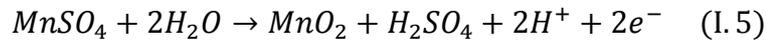
d) Nature de l'électrode : Les anodes utilisées sont, le graphite, le titane, l'Or, le Platine, et le plomb et ses alliages.

Le choix de la nature de l'anode est une affaire de compromis, il faut en effet concilier des impératifs de résistances des matériaux aux chocs reçus lors du retrait du dépôt, de résistance à la corrosion et à la passivation. Cette anode doit également permettre une bonne adhésion du dépôt, assurer un bon contact électrique et être réutilisable plusieurs fois sans pollution du dioxyde.

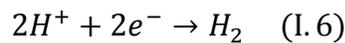
e) **Densité de courant anodique** : est de l'ordre de 0.7 à 1.2 A/dm², ce paramètre est d'une grande importance car il conditionne en partie la durée de vie de l'anode et influence très fortement les propriétés électrochimiques des dépôts obtenus.

L'écart à la stœchiométrie est plus important lorsque la densité de courant utilisée plus élevés.

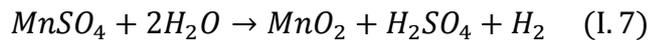
- **Réaction anodique :**



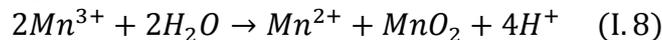
- **Réaction cathodique :**



- **Réaction globale :**



En fait, la réaction anodique est bien plus complexe que celle énoncé ci-dessus, Fleischmann et coll. [31] ont montré que la réaction d'oxydation conduit seulement à Mn³⁺ et c'est la dismutation de cet ion qui conduit à la précipitation de MnO₂ selon :



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

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

Le MnO₂ obtenu par voie électrochimique (EMD) possède une haute activité chimique et électrochimique, il reste le plus important et le plus utilisé dans l'industrie des piles [32].

I.3 MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières comparativement à celles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, oxydes magnétiques, carbones, polymères, etc.... [33]

I.3.1 Définition

Les termes nanomatériaux, nanocristaux, nanoparticules, nanodisques, nanotubes et bien d'autres désignent tous des objets de taille nanométrique (10⁻⁹m) [33-46]. Leur principale caractéristique est d'être composée d'un nombre très réduit d'atomes, de quelques centaines à quelques milliers seulement.

Les propriétés physiques de ces matériaux sont en général différentes de celles des matériaux de taille massive du fait de leur petite dimension [34].

Les nanomatériaux composés en tout ou partie de nano-objet, 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.

Leurs applications sont extrêmement divers : ils serviront, à créer des fibres antipollution plus sélectives, des composantes électroniques plus fiables, des plastiques plus résistants, etc. [26]. Plus la taille des objets diminue, plus le rapport surface/volume augmente, conférant ainsi aux matériaux des capacités d'échanges et des réactivités exceptionnelles. Egalement l'effet tunnel qui permet le déplacement d'électrons dans le vide est utilisé pour rendre conducteurs des polymères dans lesquels on disperse des nanoparticules métalliques. Par ailleurs,

l'exploration du potentiel des nanomatériaux exige souvent une grande pluridisciplinarité. Pour produire et utiliser des transistors à base de nanotubes de carbone, par exemple, on associera des compétences en chimie, en biologie et en électronique [33-35].

I.3.2 Différents types de nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent se présenter sous forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou de renforts), de couches minces ou de constituants structuraux. Ils sont utilisés soit en tant que tels (comme catalyseur, pour transporter des médicaments, pour le polissage de Wafers et disques durs en micro-électronique...), soit en vue d'élaborer des matériaux. Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois familles de produits :

- Les matériaux nanostructurés ou nanorenforcés,
- Les matériaux nanostructurés en surface,
- Les matériaux nanostructurés en volume.

I.3.2.1 Matériaux nanorenforcés ou nano-chargés [34]

Les matériaux nanorenforcés sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Les composites chargés en nanotubes de carbone en sont un bon exemple.

Ces nanomatériaux sont déjà utilisés dans de nombreuses applications industrielles, par exemple :

- Les fumées de silices dans le béton, pour améliorer sa fluidité et ses propriétés mécaniques,
- L'alumine ultra fine destinée au polissage des Wafers et disques durs en microélectronique,
- Le noir de carbone utilisé dans les encres d'imprimante et les pneumatiques,
- Les pigments colorés organiques et minéraux pour les peintures et les vernis,
- Les nanoparticules de dioxyde titane comme protection au rayonnement ultraviolet (UV) dans les crèmes solaires.

Cette catégorie de nanomatériaux inclut également les nano-charges naturelles telles que : l'argile, la cellulose, le mica ou encore le calcaire.

I.3.2.2 Matériaux nanostructurés en surface [34]

La réalisation d'un revêtement à partir de nano-couches élémentaires ou de multinano-couches permet de doter la surface de propriétés préalablement déterminées (résistance à l'érosion, résistance à l'oxydation, revêtements hydrophobes, résistance à l'abrasion, etc....) ou de lui conférer de nouvelles fonctionnalités en termes : d'aspect, de dureté, d'adhérence, de résistance à la corrosion, de propriétés optiques ou électroniques.

Actuellement, le développement de cette catégorie de nanomatériaux est en phase d'industrialisation. De tels revêtements existent déjà, par exemple :

- Colorer des emballages en verre,
- Apporter une fonction autonettoyante,
- Renforcer la surface des polymères.

I.3.2.3 Matériaux nanostructurés en volume [34]

Ce sont des matériaux qui, par leur intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières (céramiques plus ductile par exemple, propriétés optiques, diélectriques améliorés) et parfois d'une grande surface d'échange (céramiques mésoporeuses par exemple).

I.3.3 Propriétés des nanomatériaux [34]

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs.

Les nanomatériaux promettent ainsi l'apparition de nouvelles propriétés contrôlables au moyen de leur environnement tout autant que leur organisation. A ces titres ils sont intéressants d'un point de vue fondamental autant que technologiques.

Les principales propriétés des nanomatériaux sont :

I.3.3.1 Propriétés mécaniques

L'effet de la nanostructure traduit par un phénomène de superplasticité. Plus la taille des particules constituent le matériau, plus la résistance (ou dureté) du matériau augmente. Les nanomatériaux permettent d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes.

En réduisant la taille des particules, on agit directement sur les liens atomiques du matériau qui eux sont responsables de sa dureté. Pour ce qui est de la ductilité, certains chercheurs pensent que les nanoparticules, dus a leur taille réduites, glisseraient mieux entre elles lorsque le matériau subit un choc, se qui aiderait à encaisser le choc. Ainsi, des chercheurs ont réussi à obtenir des céramiques à la fois très dures et plus résistantes aux chocs[35].

I.3.3.2 Propriétés électriques

L'introduction de nanoparticules et/ou de nanotubes peut modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux isolants.

Exemple : La conductivité électrique atteint 3345 s/m pour un ajout de 15% de volume de nanotubes de carbone de type mono feuillet dans une matrice d'alumine, correspondant à une modification de 13 ordres de grandeur de la valeur initiale.

I.3.3.3 Propriétés optiques

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

Des résonances qui sont spécifique aux nanoparticules métalliques apparaissent. Ces résonances qui sont dues à des oscillations collectives des électrons de conduction créent par une onde électromagnétique. Cette onde provoque une forte polarisation de la particule et modifie ainsi les réponses optiques de ces matériaux [40-41].

I.3.3.4 Propriétés de transfert thermique

L'ajout de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés avec faibles fractions volumiques. Un ajout de 0.2% en fraction volumique de nanoparticules de fer se traduit par une augmentation de plus de 10% de la conductivité thermique. Cette propriété est utilisée dans l'industrie automobile de sport (formule 1).

I.3.3.5 Propriétés de barrière

Dans les nano-composites à matrice polymère, l'incorporation d'argile augmente les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz du fait de l'augmentation de la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. Les lamelles de silicate sont imperméables à l'eau et aux gaz.

I.3.3.6 Inflammabilité

Le caractère ignifuge des polymères est amélioré par l'utilisation de nano-composites silicate-polymère. L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion.

I.3.3.7 Propriétés catalytiques

L'Or massif n'a pas de propriétés catalytiques particulières. C'est une découverte de Haruta en 1987 qui a montré que les nanoparticules d'Or dispersées sur un support possédaient des propriétés intéressantes pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.

I.3.4 Procédés de fabrication des nanomatériaux

De nombreuses techniques permettent de fabriquer des nanomatériaux. A cette fin, plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : la taille, la composition et degré d'agglomération des particules pour les systèmes dispersés et les grains pour des matériaux massifs.

I.3.4.1 Approches « bottom-up » et « top-down » [34]

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon différentes approches. Il convient de partager les nanoparticules produites selon la méthode ascendante ou la méthode descendante.

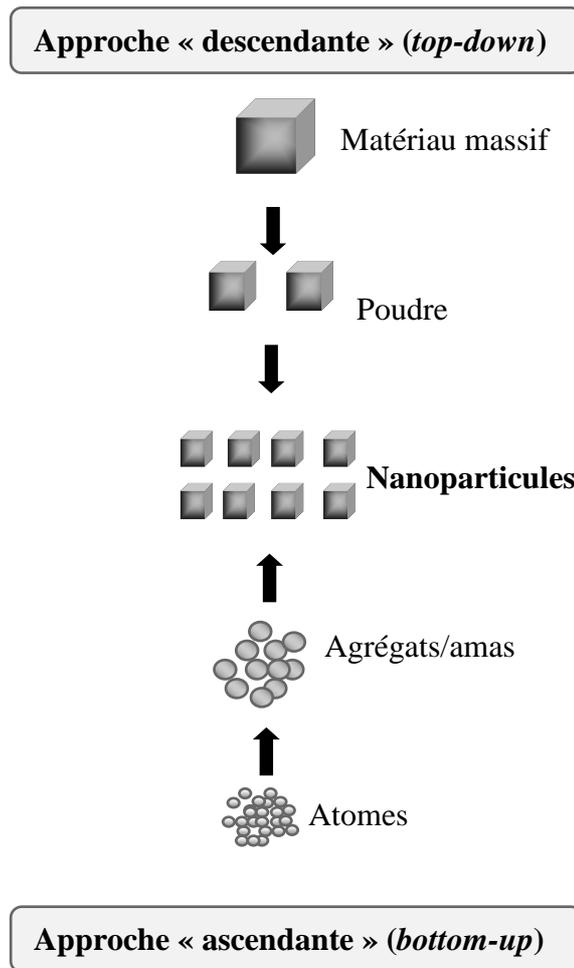


Figure I.2 : Les deux approches des nanomatériaux manufacturés

▪ **Approche descendante « *top-down* »**

Une grande structure est graduellement sous dimensionnée jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. L'ingénierie de précision et de broyage sont des approches courantes. Plusieurs de ces techniques sont couramment en salle blanche dans l'industrie électronique où les conditions de production, de santé et de travail sont normalement bien contrôlées.

▪ **Approche ascendante « *bottom-up* »**

Les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Plusieurs stratégies sont possibles pour faire de tels matériaux : la synthèse chimique, l'auto-assemblage et l'assemblage par positionnement individuel des atomes requiert des méthodologies de microscopie très peu productives. L'auto-assemblage réfère aux techniques de production dans lesquelles les atomes ou les molécules s'organisent elles mêmes pour former une structure ordonnée à l'échelle nanométrique. La formation de cristaux à partir d'une solution sursaturée est un exemple d'auto-assemblage où une production de masse est envisageable.

Les procédés les plus couramment utilisés pour ces deux approches sont :

- ✓ Procédés par voie physique,
- ✓ Procédés par voie chimique,
- ✓ Procédés par voie mécanique.

I.3.4.2 Procédés par voie physique [34]

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

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

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

I.3.4.3 Procédés par voie chimique [34]

a) Réactions en phase vapeur (CVD)

Le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) repose sur une réaction chimique entre un composé volatil du matériau à déposer et à la surface du substrat à recouvrir. Cette réaction peut être activée par un chauffage du substrat (CVD thermique) ou par l'action d'un plasma électronique (CVD assiste plasma).

Le procédé est mis en œuvre dans une chambre de dépôt, sous pression réduite. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum dots de semi-conducteurs, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant et de matériaux de natures très divers (carbures, oxydes, alliages, etc.).

b) Réactions en milieu liquide

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

c) Techniques sol-gel [34]

Les techniques sol-gel permettant de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Les matériaux sont élaborés sous forme de monolithes, de nanopigments cristallisés ou de couches minces. Ce sont des techniques fondées sur des réactions de polymérisation inorganiques.

Les techniques sol-gel permettent de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elles permettent la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux. Toutefois, ces techniques présentent certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des produits de faible densité (pour les matériaux à hautes densités, une étape de recuit à haute température est nécessaire) et des résidus de carbone et d'autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire).

I.3.4.4 Procédés par voie mécanique [34]

La technique dit mécano-synthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1à 30 μm) de plusieurs alliages pour les incorporer.

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

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

I.3.5 Synthèse de dioxyde de manganèse nanostructuré

La synthèse des dioxydes de manganèse de structure nanométrique a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [4-9, 47-66] vu les caractéristiques remarquables des nanomatériaux. Plusieurs procédés de synthèse ont été élaborés : nous nous sommes intéresser par le MnO_2 nanostructuré synthétiser par voie électrochimique, voici quelques exemples :

Z.Rogulski et coll.[49] ont préparé le MnO_2 par oxydation de Mn^{2+} en MnO_2 (Réduction de MnO_2 sur une électrode d'Or dans une solution de MnSO_4 et H_2SO_4)

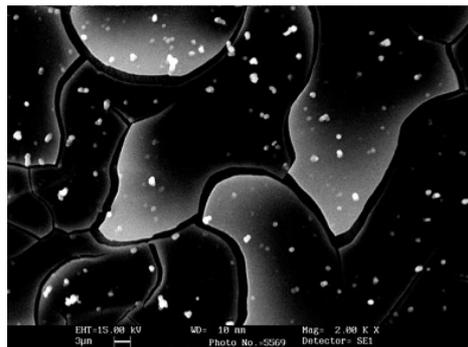
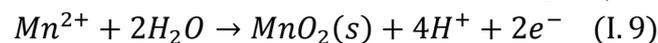


Figure I.3 : Photo MEB du MnO_2 électrodéposé sur une électrode d'Or [49].

Shulei chou et coll. [52] ont peut avoir un film de $\gamma\text{-MnO}_2$ nanométrique sous forme de carambola électrodéposé sur une électrode de Nickel dans une solution constituée de Na_2SO_4 (0.1M) et $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.1M) à pH=6.

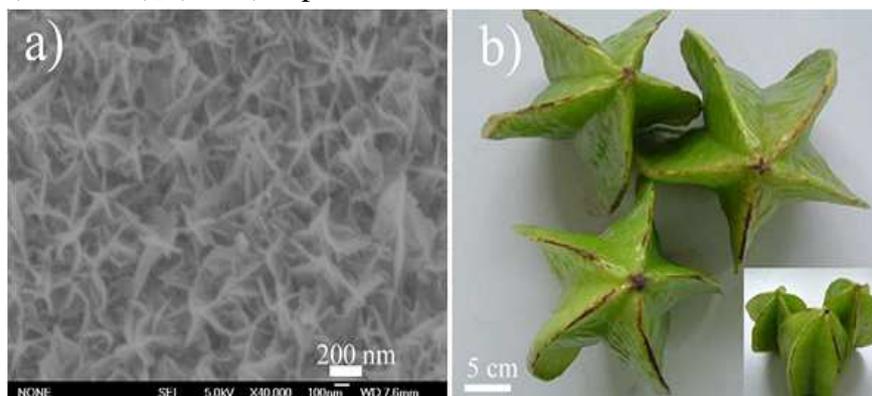


Figure I.4 : (a) image MET de $\gamma\text{-MnO}_2$ électrodéposé par voltamétrie cyclique, (b) photo de carambola d'origine d'Asie [52].

En-Hui Liu et col. [56] ont déposé le MnO_2 de taille nanométrique sur un substrat en Plomb par oxydation anodique de $MnSO_4+H_2SO_4$ à $40^\circ C$.

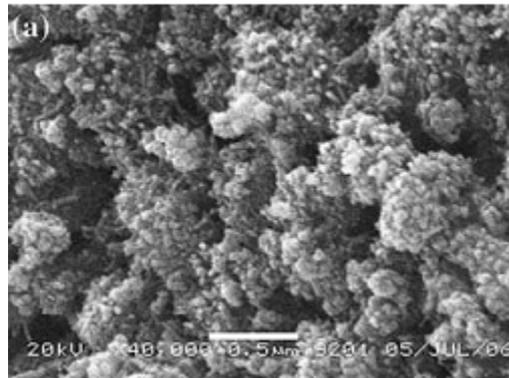


Figure I.5 : Photo MEB de MnO_2 électrodéposé sur le Pb par voltamétrie cyclique de $MnSO_4$ 0.5M, H_2SO_4 0.5M, $v_b=100mV/sec$ [56].

G. Moses Jacob et I. Zhitomirsky [61] ont obtenus un film de MnO_2 nanostructuré à partir d'électrodéposition de $KMnO_4$ sur l'acier inoxydable et l'Or, par la méthode galvanostatique selon la réaction :

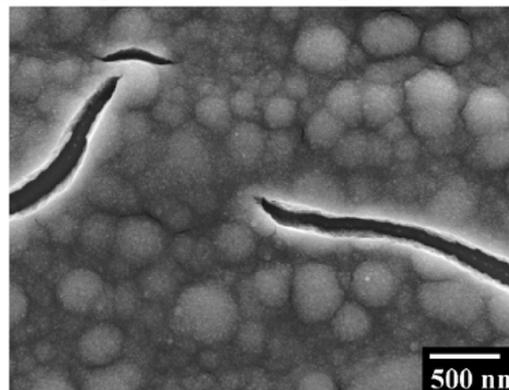
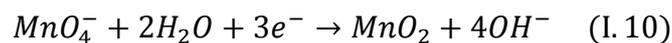


Figure I.6 : Image MEB de film MnO_2 obtenu par électrodéposition galvanostatique de $KMnO_4$ 0.02M pendant 2min, $i=2 mA/cm^2$ [61].

N.Mimi et B. Messaoudi [7] ont synthétisé du MnO_2 nanostructuré par oxydation des sulfates de manganèse (Electrodéposition sur électrode d'or) selon la réaction (I.9).

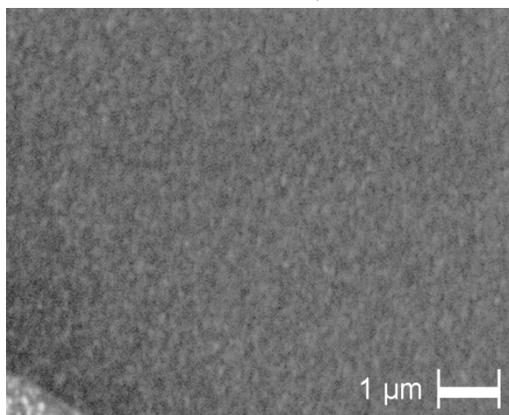


Figure I.7 : Image MEB du MnO_2 obtenu par électrodéposition de $MnSO_4$ 0.3M sur électrode d'or à $80^\circ C$ [7].

I.4 GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES

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

Si l'énergie est d'origine chimique, c'est un *générateur électrochimique*. Donc un générateur électrochimique est constitué système ou cellule de conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

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

Le composé qui, pendant une réaction chimique perd des électrons, s'oxyde ou subit une *oxydation*. L'électrode où une oxydation se produit est appelée *anode*. Le composé qui absorbe des électrons se réduit ou subit une *réduction*. L'électrode où se passe une réduction est une *cathode*. Dans un générateur électrochimique, les électrons quittent l'anode vers le circuit extérieur et retournent au générateur par la cathode.

Il ne peut y avoir d'oxydation d'une substance sans réaction d'une autre substance et vice versa, c'est pourquoi on parle d'*oxydoréduction*, en abrégé « redox ». Les notions d'oxydation et de réduction qui s'appliquaient initialement au gain ou à la perte d'oxygène ont été progressivement généralisées aux réactions avec échange d'électron(s).

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

En résumé, un générateur électrochimique élémentaire comprend au minimum :

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

On peut distinguer les cellules primaires et les cellules secondaires à savoir en terminologie technique : les piles ou batteries primaires et les accumulateurs ou batteries secondaires. La distinction réside dans le seul fait que contrairement aux cellules primaires, les cellules secondaires peuvent être régénérées en inversant le sens du courant au moyen d'une source extérieure; autrement dit les piles ne sont pas régénérables en les faisant fonctionner en récepteur (cellule d'électrolyse).

Les générateurs électrochimiques constituent l'un des principaux domaines d'application industrielle de l'électrochimie. Les principaux types de générateurs en service correspondent aux différents types d'application [60]. Ce sont :

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

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

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

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

Piles salines : Leclanché, piles sèches ou zinc/carbone

Piles alcalines Zn/MnO₂

La chaîne électrochimique peut être schématiquement représenté par :



I.4.1.1 La masse cathodique (pôle positif)

La masse cathodique est constituée par un mélange en proportions variables suivant les piles et leur usage de dioxyde de manganèse et de carbone (noir de carbone ou graphite) pour assurer une bonne conductivité électrique à la masse active.

a) Le dioxyde de manganèse

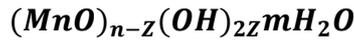
A l'origine et dans certains pays d'Afrique encore actuellement, on utilise la Nsutite le dioxyde naturel actif comme cathode en batterie, mais dans l'ensemble des dioxydes actifs en batteries sont des matériaux synthétiques désordonnés dans l'activité électrochimique est liée à la présence de défauts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



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

b) La formule chimique proposée pour MnO₂

BRENET et col. présentent la formule suivante [61] :

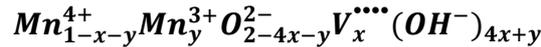


n : est le degré d'oxydation du manganèse. Cette formule fait distinction entre les 2Z(OH) acide et molécules d'eau neutres. Les résultats expérimentaux indiquent que pour MnO₂ gamma Z =2 et la formule est :



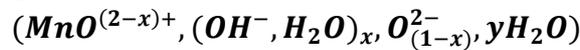
Ce qui indique que γ-MnO₂ peut être considérée comme une solution d'ion Mn⁴⁺ Mn³⁺ O²⁻ et OH⁻ dans le réseau cristallin.

RUESHI [61] rend compte aux défauts chimiques Mn³⁺ et lacunes de manganèse V^{○○○○}, avec une autre formule :



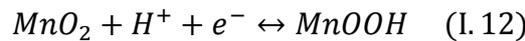
En considérant que toute l'eau chimisorbée de la surface et de la structure, se trouve sous forme de OH⁻ associés à des lacunes en Mn⁴⁺ ou aux ions Mn³⁺.

TEDJAR [62] en se basant sur l'influence de l'eau interne sur la réversibilité de la réaction de réduction de MnO₂, a proposé une nouvelle formule :



Où γ-MnO₂ est une solution solide avec des défauts électroniques et protoniques.

La conséquence électrochimique du désordre chimique, associé au désordre structural, est l'augmentation du potentiel et de réduction par insertion du couple proton-électron, selon la réaction simplifiée :



En se référant à un schéma de bande électronique, la présence des défauts peuple la bande interdite d'électrons libres apportés par Mn³⁺ et par les lacunes de Mn⁴⁺ compensées par des OH, elle diminue de ce fait l'énergie du niveau de Fermi de ces dioxydes fautés, donc augmente leur potentiel d'électrode.

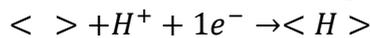
c) La tension de l'électrode de MnO₂

Lors de la décharge, la réduction cathodique fait passer le manganèse de degré d'oxydation 4+, au de degré d'oxydation 3+, selon la réaction (1.12).

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

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

H.Kahil [63] a montré que l'étape limitante de la réduction cathodique de l'électrode est la diffusion du proton dans le dioxyde de manganèse. Alors ce matériau peut être considéré comme conducteur protonique et la réaction d'insertion du proton est :



Où <H> représente les sites occupés

< > représente les sites libres

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

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

La valeur du coefficient de diffusion de H⁺ dans MnO₂ a été estimée à 10⁻¹⁰ cm².S⁻¹

d) Le carbone

Le carbone intervenant dans les masses cathodiques est soit du graphite naturel pur, soit du carbone de haute conductivité provenant généralement de la dissociation de l'acétylène (noir d'acétylène). D'autres types de carbone provenant de la décomposition de produits organiques sont également utilisés.

Les noirs doivent posséder une structure en chaîne qui leur confère un pouvoir absorbant pour les liquides, important dans les piles salines. En outre le carbone assure la conductivité de la masse cathodique au cours de la décharge pendant laquelle le dioxyde voit sa conductivité propre diminuer au fur et à mesure de sa réduction. Le noir de carbone est utilisé dans les piles salines, le graphite dans les piles alcalines [60].

I.4.1.2 L'électrolyte

L'électrolyte est de deux types :

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

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

L'électrolyte était mélangé naguère avec un produit *amylacé* pour donner un gel, afin d'immobiliser l'électrolyte pour éviter les fuites. Dans la technique *paper lined*, l'électrolyte imprègne un papier poreux revêtu d'une légère couche amylacée. Ce papier sert également de séparateur, sa faible épaisseur (0.2 mm) permet de réaliser des cathodes de plus grand diamètre dans un même volume et d'augmenter ainsi considérablement la capacité de la pile (l'anode étant surcapacitaire par rapport à la cathode).

- Pour piles alcalines on a une solution concentrée de potasse en général KOH 9M qui produit du côté cathodique une mise en solution des espèces Mn^{3+} et conduit à la formation d'oxyhydroxydes $Mn^{III}Mn^{II}$.

Une quantité variable de ZnO est ajouté aux solutions concentrées de KOH en fonction des caractéristiques du système demandé. L'électrolyte est immobilisé par formation d'un gel avec la carboxy méthyl cellulose [60].

I.4.1.3 L'anode (pôle négatif)

L'anode ou pôle négatif est du zinc dont les caractéristiques varient suivant le type de pile.

Pour les piles salines, l'anode est un godet de zinc qui contient l'ensemble électrolyte et cathode. Il est obtenu par emboutissage d'une feuille de zinc soit par *extrusion*. Le zinc du godet contient un peu de Pb ou de Cd pour en améliorer les propriétés mécaniques et protéger de la corrosion, c'est également le rôle de l'ajout de Hg_2Cl_2 .

Pour les piles alcalines, l'anode est une dispersion de grains de zinc dans l'électrolyte gélifié. L'anode ou le compartiment anodique est séparée physiquement du compartiment cathodique par un séparateur (en général un papier *imprégné* de méthyl cellulose) perméable à l'électrolyte.

I.4.1.4 Le séparateur

Joue un double rôle :

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



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

Exemple : Dans la pile Leclanché le séparateur peut être un papier imprégné d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium (NH_4^+Cl^-), gélifiée pour empêcher que l'électrolyte ne coule à l'extérieur de la pile (pile sèche) [60].

I.4.2 Caractéristiques d'une pile (performances)

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

I.4.2.1 Capacité

La capacité et l'énergie fournies dépendent des masses des constituants de la pile et surtout du régime de décharge (intensité du courant débité et durée de la décharge). En effet le courant débité pendant la décharge s'accompagne à l'échelle cristalline de la diffusion du couple ion/électron dans le réseau cristallin: il est clair que la constante de diffusion dans le solide est bien inférieure à celle de l'ion dans l'eau, en général de plusieurs ordres de grandeur. La constante de diffusion de D_H^+ dans l'eau : $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, dans MnO_2 entre 10^{-10} et $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$ selon l'état de décharge de l'électrode (mais $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ dans PbO_2) ainsi plus le courant débité est faible mieux le matériau de l'électrode répondra de façon homogène, sans accumulation de charges.

a) La capacité théorique :

On définit la capacité théorique d'un générateur comme étant la quantité totale d'électricité (exprimée en Ampère.heure Ah) stockée dans le système [64]. Elle est donnée par :

$$Q_{th} = x.n.F \quad (\text{I.14})$$

Où x : représente le nombre de moles de la substance électroactive dans le pôle limitatif.

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

F : constante de Faraday (26.8 Ah/mole).

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

Exemple :

MnO_2 sa masse molaire vaut $M=87\text{g}$, pour une décharge à 1 électron de 0.5g de dioxyde la capacité sera $(0.5/87).96500/3600 = 154 \text{ mAh}$.

b) La capacité pratique :

La capacité pratique exprimée par le nombre d'ampère-heure mis en jeu, est donné par [64]:

$$Q_p = \int_0^{t_f} I. dt \quad (\text{I.15})$$

Où : t_f désigne l'instant de coupure.

Si le générateur fonctionne en régime intensiostatique ($i=C_{ste}$) :

$$Q_p = I \cdot \Delta t \quad (I.16)$$

Δt : est la durée de décharge.

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

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

I.4.2.2 Tension et courbes caractéristiques

En fonctionnement la force électromotrice E dépend du courant et de l'histoire antérieure de la pile (de 1.0 à 1.2 Volt pour une pile Leclanché). Pour chaque pile on définit une *tension nominale* en circuit ouvert (par exemple 1.5 Volt pour une pile Leclanché). Les piles sont caractérisées par leurs *courbes de polarisation* : $E = f(I)$ d'une pile (neuve en général) et leurs *courbes de décharge* : $E = f(C_{\text{capacité de décharge}})$.

I.4.2.3 Puissance

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

I.4.2.4 Energie

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

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

I.4.2.5 Influence de la température

Une augmentation de la température accroît la conductivité de l'électrolyte et la vitesse de diffusion des réactifs et produits. La puissance maximum croît donc fortement avec la température (et inversement diminue rapidement à froid). Il en est de même, à un moindre degré, de la capacité. Le fonctionnement d'une pile peut être bloqué en dessous d'une température limite par la précipitation des sels de l'électrolyte (-20°C pour une pile Leclanché).

Pour les applications militaires, une pile doit présenter des performances minimales de -40°C à $+70^{\circ}\text{C}$. Le comportement des piles peut devenir dangereux au-delà d'une température maximum.

I.4.2.6 Conservation et autodécharge

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

I.2.4.7 Prix

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

I.4.3 Exemple de quelques piles à base de dioxyde de manganèse

I.4.3.1 Piles salines aux Chlorure d'Ammonium et chlorure de zinc

Type 1 :

Electrode positive : bioxyde de manganèse et noir de carbone

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

Electrolyte : solution de chlorure de zinc saturé en chlorure d'ammonium

Séparateur : papier

Réaction chimique globale :



Applications typiques : utilisations intermittentes (radios, lampes de poches, ...) ou à faible courant pendant de longues périodes.

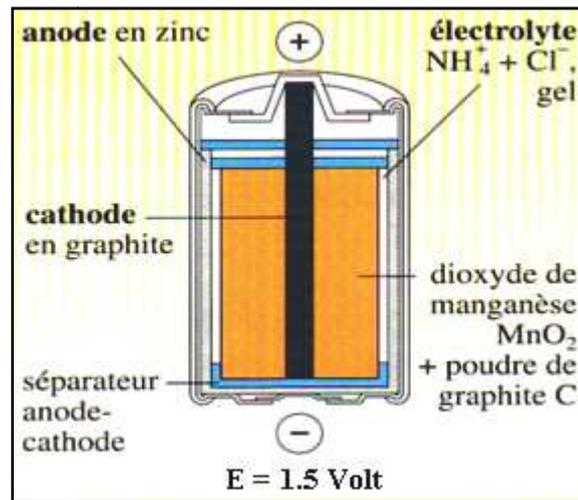


Figure I.8: Schéma d'une pile saline au Chlorure d'Ammonium

Type 2

Electrode positive : bioxyde de manganèse et noir de carbone

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

Electrolyte : solution de chlorure de zinc contenant un peu de chlorure d'ammonium

Séparateur : papier

Réaction chimique globale :



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

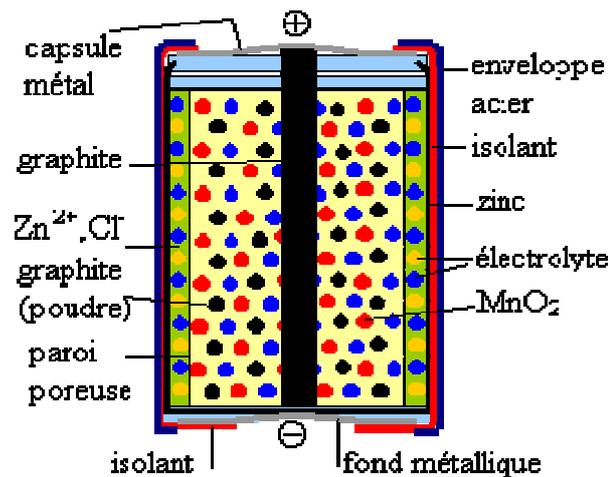


Figure I.9 : Schéma d'une pile saline au Chlorure de Zinc

I.4.3.2 Piles alcalines au bioxyde de manganèse-zinc

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

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

Electrolyte : solution de potasse (KOH)

Séparateur : matériau non tissé synthétique

Réaction chimique globale :



Applications typiques : appareils demandant des courants importants (baladeurs, flashe photographiques, jouets, calculatrices,...)

Ces piles existent en format cylindrique ou en piles boutons.

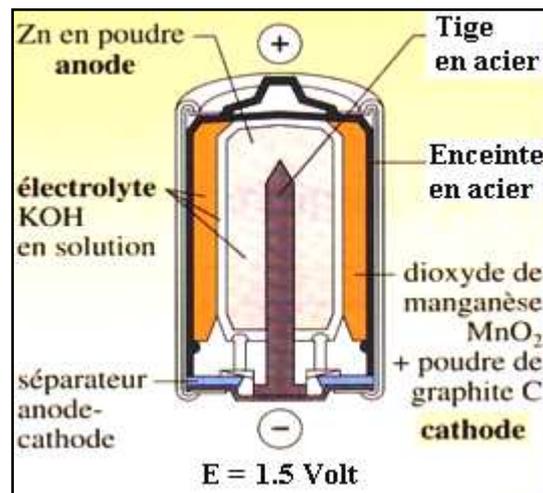


Figure I.10 : Schéma d'une pile Alcaline au dioxyde de manganèse

I.4.3.4 Piles boutons au bioxyde de manganèse-Lithium

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

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

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

Séparateur : plastique microporeux

Réaction chimique global :



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

CHAPITRE II :

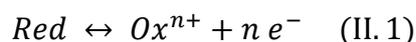
TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1 PROCESSUS DE CORROSION [1]

La corrosion d'un métal est un phénomène complexe dont la définition ne peut être explicitée de façon simplifiée. Bien que l'étude des conditions stationnaires et cinétiques assez simple lorsqu'il s'agit de systèmes d'un couple galvanique formés par deux électrodes distinctes dont chacune peut être considérée comme étant le siège d'une seule réaction bien définie. En pratique, plusieurs réactions anodiques et cathodiques peuvent avoir lieu simultanément sur la même électrode. Ceci crée une source de complication laquelle concerne, premièrement l'impossibilité de déterminer le courant de corrosion et également les aspects cinétiques des phénomènes. La complexité du système surface métallique-milieu environnant explique l'origine des nombreuses formes de corrosion (corrosion généralisée, localisée, intergranulaire...) distinguées et détaillées dans la littérature.

La corrosion des métaux ou alliages est due essentiellement à des réactions électrochimiques, même des actions de type chimique, biochimique ou autres (effets mécaniques) peuvent jouer un rôle soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. La corrosion d'un métal ou d'un alliage est définie comme étant un processus irréversible qui se déroule à l'interface métal-milieu environnant.

Il est important de noter que le processus de corrosion est à différencier d'un processus rédox réversible dans lequel l'électrode métallique ne sert que d'échangeur d'électron vis-à-vis d'éléments ou de composés à l'état ionique. En effet, le potentiel pris par une électrode métallique en corrosion spontanée (à l'abandon en circuit ouvert) n'est pas un potentiel d'équilibre tel que :

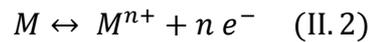


Mais un potentiel mixte appelé aussi potentiel de corrosion. A ce point, la somme des courants d'oxydation d'une part et de réduction de l'autre sont égales et le courant global est nul.

La corrosion fait intervenir au minimum deux réactions partielles, l'une anodique, d'oxydation du métal, l'autre cathodique, de réduction d'un constituant du milieu jouant le rôle d'agent oxydant lequel est appelé moteur de corrosion. La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^+ (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ion H^+) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de la réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^+) [1].

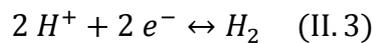
La réaction globale de corrosion est donnée souvent par l'addition membre à membre des deux réactions partielles, anodique et cathodique, bien que cette option revête un certain nombre d'hypothèses implicites, notamment l'absence de toute interaction entre les sites anodiques et cathodiques.

Par exemple les réactions de corrosion, à savoir celles correspondants au couplage de l'oxydation du métal avec la réduction de l'un des principaux moteurs de corrosion dans un environnement humide.

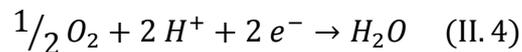


- Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

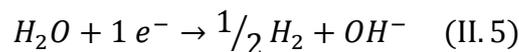
- *En milieu acide et désaéré :*



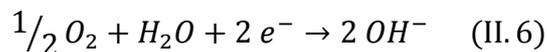
- *En milieu acide et aéré :*



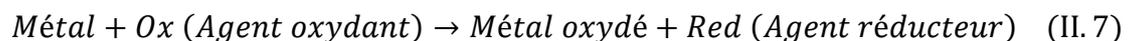
- *En milieu neutre ou basique et désaéré :*



- *En milieu neutre ou basique et aéré :*



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



Or, comme le courant global est nul, il est difficile d'analyser les processus régissant la cinétique de corrosion au potentiel de circuit ouvert, c'est pourquoi, on applique généralement une perturbation de potentiel (ou de courant) au système à étudier. La différence de potentiel entre celui appliqué à une électrode E et son potentiel de corrosion noté E_{cor} est appelé « polarisation », on peut écrire :

$$\eta = E - E_{cor} \quad (\text{II. 8})$$

Le potentiel appliqué peut intervenir dans les cinétiques de différentes origines et souvent elles sont interprétées en termes de surtension. Bien que cette notion soit, de nos jours considérée peu rigoureuse car elles ne sont pas simplement additives entre elles, elle présente le mérite de distinguer les contributions de différents processus en terme simple :

- Surtension(ou polarisation) de transfert de charges ou d'activation de passage.

- Surtension (ou polarisation) de concentration ou de diffusion.
- Surtension (ou surtension) de réaction.

Le processus de corrosion peut être étudié à des η grandes où seul un des deux processus, anodique ou cathodique, est prédominant. On étudiera alors le mécanisme de réaction de façon indépendante. L'autre approche consiste à examiner les caractéristiques électrochimiques à des potentiels proches de E_{cor} , soit η petites.

Quelles que soient les applications que nous voulons faire d'un matériau métallique, une bonne connaissance ou approche des mécanismes de corrosion et de dissolution anodique est indispensable. Malgré la complexité des processus, il y a possibilité de parvenir à des réponses plausibles grâce au développement et à la diversité des techniques électrochimiques ainsi que des théories établies. Dans notre présent travail, l'application de plusieurs techniques est mise à profit pour élargir l'exploitation expérimentale vue d'obtenir plus de données, d'en vérifier la cohérence et d'obtenir à une validité des résultats qui seront retenus.

Notre étude repose sur :

- Les mesures de potentiel de corrosion,
- La spectroscopie d'absorption atomique,
- Les méthodes basées sur le tracé des courbes de polarisation,
- Les méthodes de mesure d'impédance électrochimique,
- Les méthodes d'observation de l'état de surface,
- L'identification des produits de corrosion.

Dans l'interprétation des résultats, il est également tenu compte du diagramme d'équilibre potentiel-pH établi pour le système manganèse-eau à 25°C, figure (I.1).

II.2 PRINCIPES GENERAUX DES METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES

L'objectif est de faire connaître les techniques appliquées par présentation de leurs principes de façon assez détaillée et pédagogique.

II.2.1 Chronopotentiométrie

Cette méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel avec le temps à courant fixe, est appliquée ici au potentiel spontané de corrosion, soit en circuit ouvert, ce qui correspond à une régulation galvanostatique à un courant imposé égal à zéro. Dans le cas d'une électrode métallique corrodable dans des conditions spontanées, le potentiel de corrosion n'atteint pas une valeur stationnaire immédiatement contrairement au potentiel d'équilibre thermodynamique. La valeur de E_{cor} et son évolution nous renseignent sur le comportement du métal : corrosion en état actif ou en état passif, transition entre les deux états soit par formation soit par dissolution du film passif et également l'installation de l'état stationnaire.

Ce comportement est donc analysé par rapport au diagramme potentiel-pH même si celui-ci déterminé sur la base d'équilibres thermodynamiques ne donne pas d'indication sur la vitesse effective de dissolution dans les domaines de corrosion et de passivation. De plus, si le produit de corrosion forme une couche protectrice, le potentiel n'indique rien sur son action. Il est alors toujours nécessaire de compléter les mesures de potentiel de corrosion au moins par des tracés de courbes intensité-potentiel.

II.2.2 Tracés potentiodynamiques ou voltamétriques

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

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

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

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

La voltamétrie cyclique est sans doute la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réactions ou comme technique analytique [65]. Un des défauts majeurs de la voltamétrie cyclique est qu'une chute de potentiel (chute ohmique) mal compensée apparaît comme la signature d'une cinétique quasi-réversible [72].

II.2.3 Mesure du courant et de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal peut être exprimée à partir de différentes grandeurs :

- La perte de masse par unité de surface et unité de temps ($\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$),
- Le nombre de mole dissoute par unité de surface et unité de temps ($\text{mol. cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$),
- La densité de courant de corrosion (mA.cm^{-2}),
- La diminution d'épaisseur par unité de temps (cm.s^{-1}),

La densité de courant de corrosion notée i_{cor} peut être déterminée par différentes possibilités :

- Application de la loi de Faraday (détermination à l'abandon de la masse corrodée durant un temps d'immersion donnée, le nombre de n d'électrons impliqués étant connu),
- Application de la loi de Tafel,
- Mesure de la résistance de polarisation R_p (méthode de Stern et Geary),
- Application de la méthode d'impédance électrochimique : détermination de R_p et/ou de R_t .

II.2.3.1 Loi de Faraday

La bibliographie précise que les essais par immersion (perte de masse à l'état spontané), ne donnent pas l'indication sur les mécanismes réactionnels et s'avèrent extrêmement longs dans des milieux peu corrosifs alors que les essais électrochimiques (méthodes de Tafel, Stern et Geary) n'ont pas ces inconvénients [73]. Il est à noter toutefois que les essais par immersion donnent les renseignements assez significatifs sur l'évolution du taux de corrosion en permettant d'assez bien estimer la durée de vie d'un matériau métallique dans bien des cas.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour mesurer la masse corrodée : gravimétrie, analyse quantitative de la solution (Spectrophotométrie d'Absorption Atomique SAA), mesure de volume d'hydrogène dégagé,... . Les deux techniques gravimétriques et la SAA sont appliquées dans la présente étude.

Pour chacune des techniques, la précision de la mesure nécessite bien entendu quelques précautions à prendre en matière de conditions expérimentales. Citons par exemple l'enrobage de la surface non étudiée, le décapage après expérience des produits de corrosion formés éventuellement sur la surface de l'électrode, l'oxydation de la surface du métal par l'oxygène de l'air d'où l'importance du facteur temps avant immersion de l'électrode dans la solution après son retrait à la fin de l'expérience, la disposition de l'échantillon en position verticale ou horizontale afin de mieux contrôler la convection naturelle qui peut intervenir dans la vitesse globale de réaction, et la correction de pression... . Rappelons que la loi de Faraday est applicable à toute réaction électrochimique, à condition que le passage de courant (I) ne provoque que la réaction considérée.

Nous avons appliqué cette loi pour déterminer, dans les conditions de corrosion spontanée, à partir de la perte de masse, le courant de corrosion (I_{cor}), et la vitesse de corrosion (v_{cor}).

$$I_{cor} = \frac{m_{diss}}{M t} n F \quad (\text{II. 9})$$

$$i_{cor} = \frac{I_{cor}}{S} = \frac{m_{diss}}{M t s} n F \quad (\text{II. 10})$$

avec :

m_{diss} : masse dissoute (g)

F : constante de Faraday (96485 A.s.eq⁻¹)

M : masse molaire de Mn (= 54.938 g/mol)

I_{cor} : courant de corrosion (A)

t : durée d'immersion (s)

n : nombre d'électrons ou valence de dissolution

S : surface d'électrode (cm²)

i_{cor} : densité de courant de corrosion (A.cm⁻²)

La vitesse de corrosion $v_{cor} = \Delta e / \Delta t$ est déduit comme suit :

$$m_{diss} = \frac{M I_{cor} t}{n F} = \frac{M I_{cor} S t}{n F} \quad (\text{II. 11})$$

Sachant que : $m_{diss} = \rho \cdot V = \rho \cdot S \cdot e$, on peut écrire :

$$v_{cor} = 10 \frac{m_{diss} t_{an}}{\rho S} = 12.1 \cdot 10^{-3} I_{cor} \quad (\text{II. 12})$$

ρ : masse volumique de Mn=7.44 g.cm⁻³

e : épaisseur de métal dissoute (cm) pendant le temps t (s)

t_{an} : nombre de secondes par an (s)

v_{cor} : vitesse de corrosion en cm.s⁻¹ \Rightarrow v_{cor} en mm.an⁻¹.

II.2.3.2 Loi de Tafel

Si les processus anodique et cathodique, tous les deux suivent la loi de Tafel, c'est-à-dire que les processus sont entièrement régis par l'énergie d'activation, et que ces deux processus sont purement additifs sans aucune interaction entre eux, nous pouvons écrire :

$$i = i_{cor} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{II. 13})$$

C'est la relation équivalente de Butler-Volmer pour un système rédox autour de son état d'équilibre comme nous avons présenté par l'équation II.1 adaptée à un système de corrosion. Il est important d'insister sur le fait que les réactions anodique et cathodique étant différentes, le processus qui régit l'équation précédente (II.13) est mixte, et non rédox.

Signification des termes de la relation ci-dessus :

α : Coefficient de transfert de charge anodique,

β : Coefficient de transfert de charge cathodique,

R : Constante des gaz, (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

T : Température (K)

On distingue deux situations : le cas de fortes surtensions attribué à l'approximation de Tafel et le cas des faibles surtensions attribué à l'approximation à l'origine (détermination de la résistance de polarisation).

L'utilisation de l'équation (II.13) complète décrire la courbe de transfert lorsque la valeur absolue de la surtension est comprise entre 20 et 100 mV, tandis que l'on peut utiliser les formes simplifiées pour $|\eta| \leq 20$ mV et approximativement exponentielle (Tafel) pour $|\eta| \geq 100$ mV.

II.2.3.3 Extrapolation de la droite de Tafel pour évaluer i_{cor}

Pour des valeurs de potentiels anodiques assez élevées ($|\eta| > 0.1V$), le processus cathodique devient négligeable par rapport à l'anodique, on peut noter alors :

$$I = i_{0,a} \exp(b_a) = i_{cor} \exp(b_a \eta) \quad \text{où } b_a = \frac{\alpha n F}{RT} \quad (\text{II. 14})$$

b est souvent appelé le coefficient de Tafel. De la même façon, à des valeurs de potentiels suffisamment cathodiques, le processus anodique est négligeable et on a :

$$i = i_{0,c} \exp(b_c) = -i_{cor} \exp(b_c \eta) \quad \text{où } b_c = \frac{-\beta n F}{RT} \quad (\text{II. 15})$$

Les relations (II.14) et (II.15) peuvent être représentées dans un plan E (ou η) = f(log|i|) appelé diagramme de Tafel par des droites ou parties rectilignes. Les pentes anodiques B_a et cathodiques B_c sont :

$$B_a = \frac{\ln(10)}{b_a} \quad \text{et} \quad B_c = \frac{\ln(10)}{b_c} \quad (\text{II. 16})$$

La figure (II.1) illustre le tracé de courbe de polarisation dans le plan de Tafel. La densité de courant globale est représentée par une continue (i).

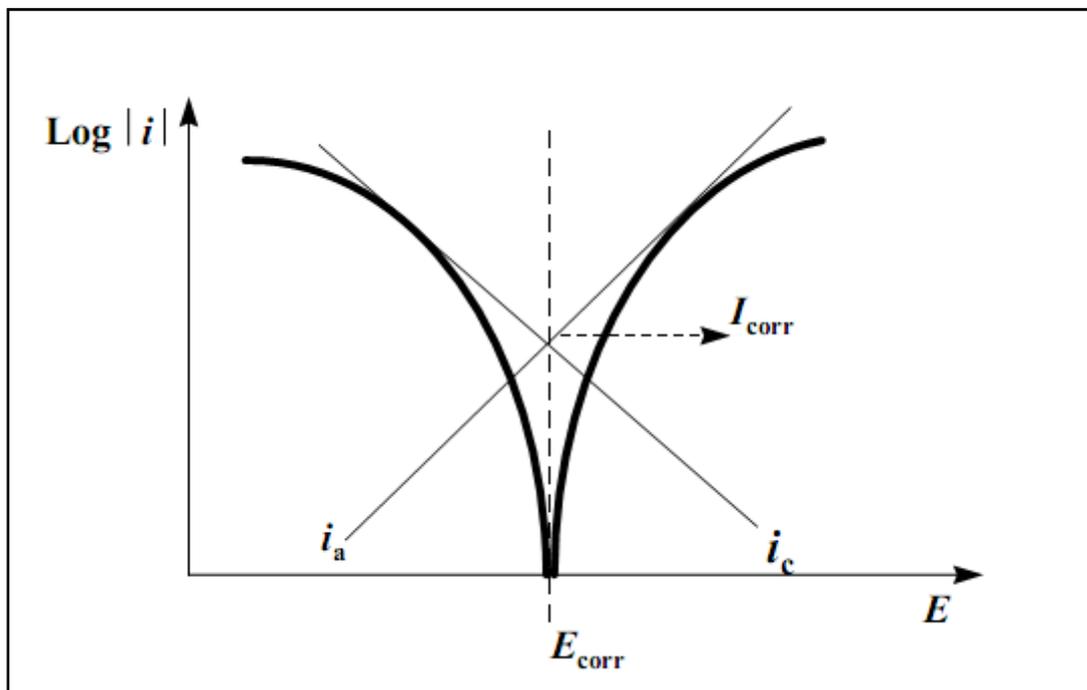


Figure II.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le point d'insertion de l'extrapolation de ces deux droites $-i_c$ et i_a donnent i_{cor} et E_{cor} . La vérification des relations anodiques et cathodiques de Tafel n'est cependant pas toujours aisée.

En effet, cette méthode d'extrapolation n'est plus possible, comme cela arrive souvent, dès lors que le tracé en coordonnées semi-logarithmiques de la courbe de polarisation ne présente pas de droite dans le domaine de surtension requis pour le suivi de la loi de Tafel. Des difficultés liées à la complexité du processus réactionnel peuvent apparaître. Parmi lesquelles on peut noter en particulier :

- L'intervention du transport de matière (surtension de concentration). Le transport de masse ne doit pas intervenir dans le courant global.
- La présence de chute ohmique. L'influence de la chute ohmique sur la linéarité peut bien être mise en évidence par le tracé des courbes courant-potentiel avec et sans correction de chute ohmique. Le problème de chute ohmique particulièrement lourd de conséquences dans un milieu peu conducteur ou dans le cas de densité de courant élevée.
- La corrosion non-uniforme du métal.
- L'intervention de plusieurs étapes réactionnelles impliquant des espèces intermédiaires adsorbées dans le processus d'électrode.

- La répartition de la surface du métal en aires anodique et cathodique lesquelles dépendent du potentiel.
- Nécessité d'effectuer un tracé stationnaire de la courbe. Cependant, l'état stationnaire étant généralement long, et quelquefois impossible, à atteindre dans les études de corrosion et posant donc des problèmes de reproductibilité des résultats, le tracé potentiodynamique (balayage de potentiel) de la courbe est alors couramment employé.

Certains inconvénients sont à relever à détermination de E_{cor} et de i_{cor} par cette méthode :

- La valeur de E_{cor} observée avant le tracé de la courbe i - E et celle déduite de l'extrapolation du tracé peuvent être quelque peu différentes dans bien des cas.
- i_{cor} est déterminé à partir des données i et E correspondant à un domaine de surtension loin des conditions de corrosion spontanée.

Dans notre travail, nous nous opté pour les méthodes par ajustement de paramètres. Elles présentent l'avantage de permettre l'utilisation de programmes informatiques (logiciels), donc un traitement automatisé des données avec indication de l'intervalle de confiance et de la marge d'erreur pour chacun des paramètres déterminés : b_a , b_c , I_{cor} , E_{cor} .

II.2.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Un processus électrochimique global peut être décomposé en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaires. Les techniques électrochimiques stationnaires (tracé de courbes courant potentiel stationnaire) permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction globale du processus. L'emploi des techniques non stationnaires, telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique, permet de séparer les différents réactions élémentaires dans la mesure où elle possède des constantes de temps suffisamment distinctes.

II.2.4.1 Principe

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire reposant sur la mesure d'une fonction de transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode/solution. Les systèmes électrochimiques ne sont généralement ni linéaires ni stationnaires. On ne peut donc mesurer leurs fonctions de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi-stationnaire pendant la durée de la mesure. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps.

L'impédance électrochimique consiste à imposer à un potentiel constant de polarisation E_0 , un potentiel sinusoïdal $\Delta E(t)$ de faible amplitude et de fréquence donnée et à enregistrer la réponse en courant du système. Inversement, $\Delta I(t)$ peut être imposé au courant stationnaire I_0 et, dans ce cas, le potentiel est enregistré figure II.2.

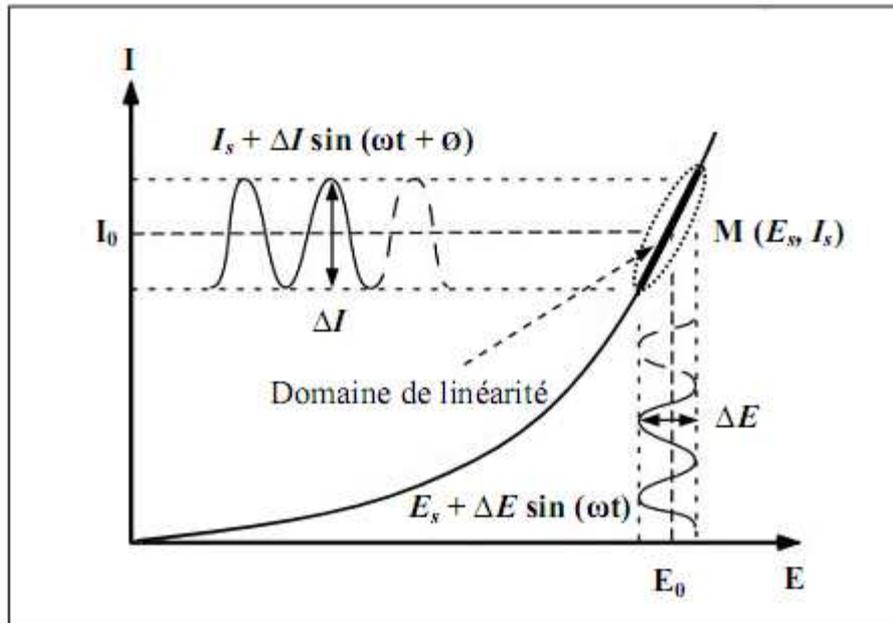


Figure II.2 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point stationnaire $P(E_s, I_s)$

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

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t), \quad \text{avec } \Delta E(t) = |\Delta E| \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{II. 17})$$

Avec ω : pulsation en rad.s^{-1}

$\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence en Hz

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

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t), \quad \text{avec } \Delta I(t) = |\Delta I| \cdot \sin(\omega t - \phi) \quad (\text{II. 18})$$

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

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

Les signaux $E(t)$ et $I(t)$ sont illustrés sur la figure (II.3).

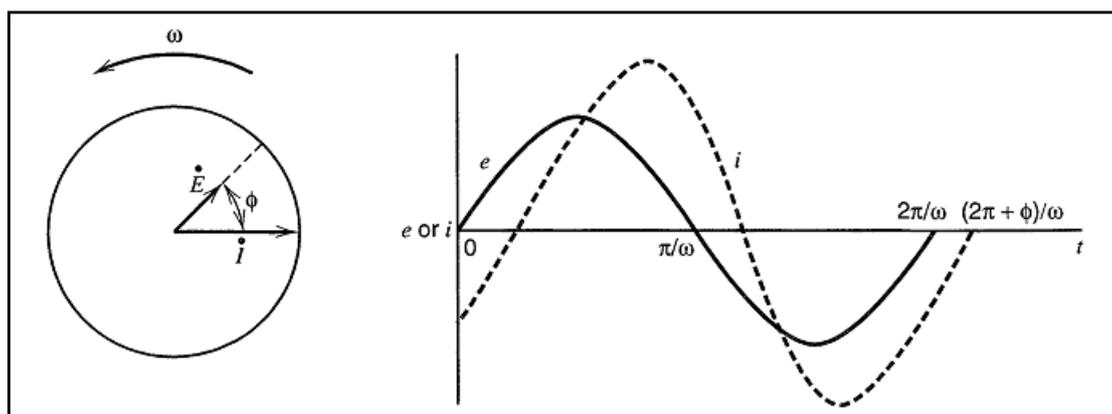


Figure II.3 : Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant [74].

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

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \cdot \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \cdot \exp[j(\omega t - \varphi)]} = |Z| \cdot \exp(j\varphi) \quad (\text{II. 19})$$

$$\text{Où } Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

Avec $j^2 = -1$

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

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

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \text{ et } \varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \text{ ou } Z_r = |Z| \cos \varphi \text{ et } Z_j = |Z| \sin \varphi$$

Z_r, Z_j ont pour unité l'Ohm [Ω]

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

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

Représenter l'impédance sous forme de diagrammes de Bode revient à tracer le logarithme décimal du module $|Z|$ et déphasage φ en fonction du logarithme décimal de la fréquence f , figure (II.4).

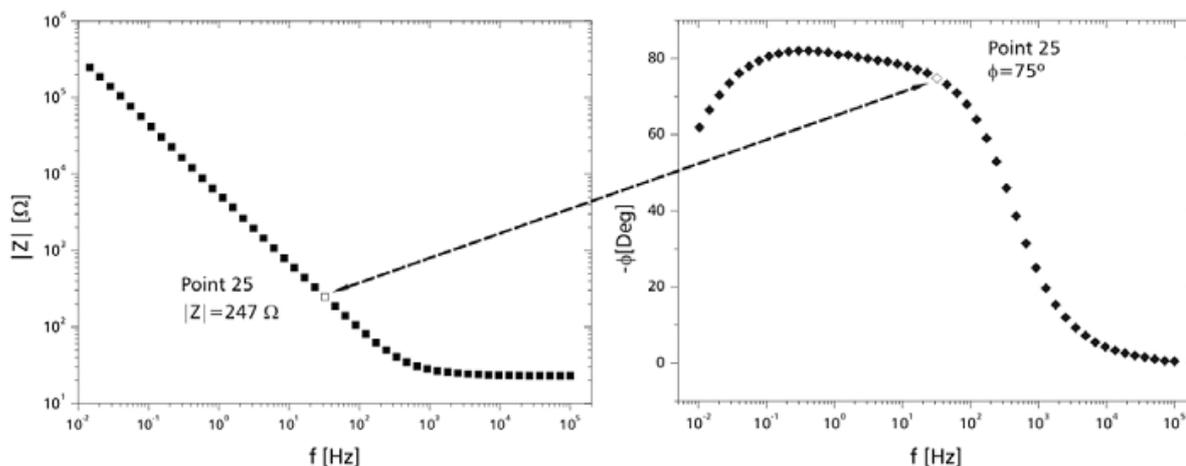


Figure II.4 : Diagramme de Bode

L'impédance peut être encore représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont $Z_r = \text{Re}[Z]$ et $-Z_j = -\text{Im}[Z]$ (dit diagramme de Nyquist). Chaque point de diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. En électrochimie, on préfère représenter $(-Z_j)$ en fonction de Z_r . La plupart des diagrammes s'inscrivent alors dans le quadrant supérieur droit du système de coordonnées figure (II.5).

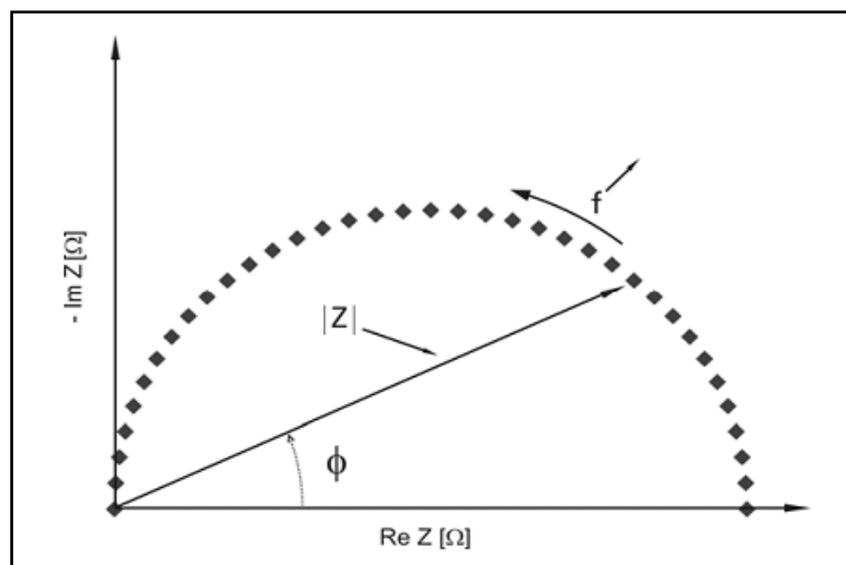


Figure II.5 : Diagramme de Nyquist

II.2.4.2 Caractéristiques générales de l'impédance de l'interface Métal/électrolyte [73]

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et celui présent au sein de la solution.

L'intérêt de l'impédance est qu'elle fournit un moyen de décomposer un processus électrochimique en ses différentes étapes élémentaires. De plus, l'utilisation de signaux d'excitation de faible amplitude ne modifie pas le système étudié et permet des mesures répétées et prolongées.

La limite haute fréquence du diagramme fournit la valeur de la résistance d'électrolyte R_e , ne dépend pas de la fréquence du signal. R_e illustre le caractère conducteur de la solution. Quant à la limite basse fréquence, elle équivaut à (R_e+R_p) , R_p étant la résistance de polarisation.

Entre ces limites, la dépendance en fréquence de l'impédance, c'est-à-dire son comportement non résistif provient de :

- La contribution capacitive de la double couche électrochimique, illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte).
- La contribution faradique liée au courant électrique de la réaction électrochimique (transfert d'électrons à travers l'interface).

En termes d'impédance, la charge de la double couche est représentée par une capacité C_{dc} (quelques dizaines de $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Il est possible de modéliser l'interface électrode de travail/solution par un ou plusieurs schéma(s) électrique(s) équivalent(s) d'éléments tels que des résistances, des capacités, des inductances ou encore des impédances de transport de matière. Chacun de ces composants électriques traduit un phénomène physique de la surface.

a) Cas de transfert de charge

L'interface Métal/électrolyte est représentée par le circuit de la figure (II.6), où R_t est la résistance de transfert de charge.

Le diagramme d'impédance correspondant est un demi-cercle décalé de R_e par rapport à l'origine, de diamètre R_t est égale à R_p et de pulsation au sommet $(1/R_t C_{dc})$.

Ce circuit est représentatif d'un cas simple mais d'autres phénomènes physiques tel que la diffusion ou la présence d'une couche d'oxyde peuvent compliquer le schéma électrique équivalent.

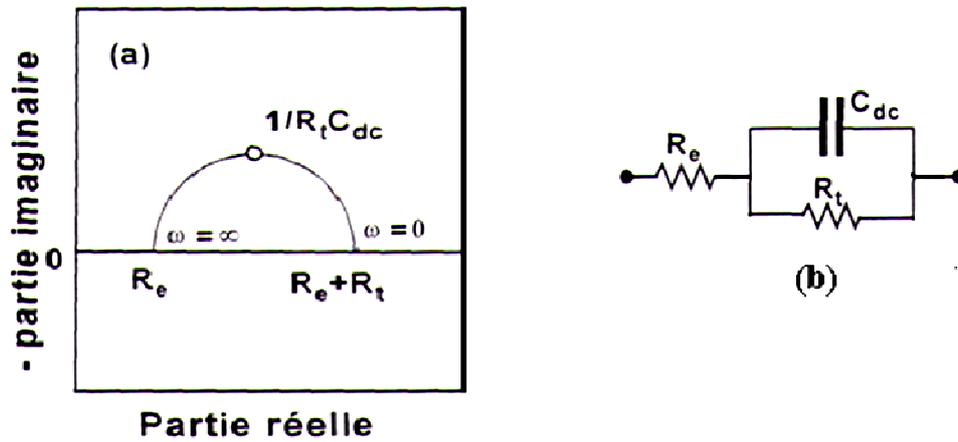


Figure II.6 : (a) Impédance Z de transfert de charge et (b) le schéma électrique équivalent

La capacité de la double couche C_{dc} est déterminée à partir de la relation :

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t Z \pi f_c} \quad (\text{II. 20})$$

Avec f_c : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

b) Impédance de diffusion

Elle trouve son origine dans la différence existant à tout instant entre la concentration de l'espèce réactive au sein de la cellule et à l'interface.

L'impédance de diffusion se calcule par la résolution de la seconde loi de Fick. Avec une épaisseur de couche de diffusion selon le modèle de Nernst δ , on peut écrire :

$$Z_f = R_t + R_d \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{j\omega\tau}} = R_t + Z_D \quad (\text{II. 21})$$

R_d : Résistance de diffusion dépendant de la concentration interfaciale de l'espèce réagissant (Ω ou $\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Z_D : Impédance de diffusion (Ω ou $\Omega \cdot \text{cm}^2$).

$\tau = \delta^2/D$: Constante de temps de relaxation.

δ : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

D : épaisseur de la couche de diffusion.

A des fréquences élevées, $\tanh(j\omega\tau)$ tend vers l'unité, l'impédance varie comme $\frac{1}{\sqrt{j\omega\tau}}$ qui est appelée l'impédance de Warburg (Z_W).

$$Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{j\omega}} \text{ avec } \sigma = \frac{RT}{\sqrt{2} n^2 F^2 A^2} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{ox} C_{ox,\infty}}} \frac{1}{\sqrt{D_{red} C_{red,\infty}}} \right) \quad (\text{II. 21})$$

ox, red : espèces oxydée et réduites respectivement, C_∞ la concentration au sein de la solution (mol.cm^{-3}), A : la surface de l'électrode (cm^2).

La figure (II.7) représente le diagramme de Nyquist avec la contribution de la diffusion.

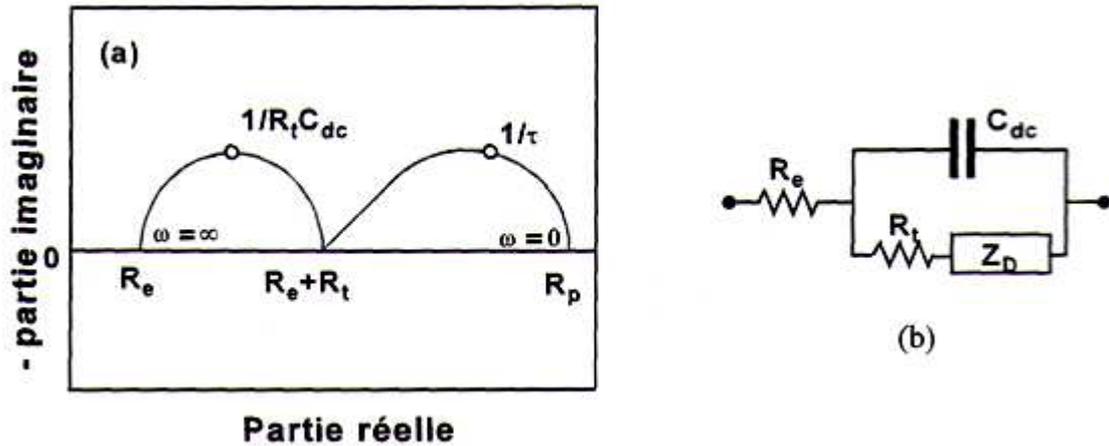


Figure II.7 : (a) Impédance Z avec une contribution de la diffusion et (b) le schéma électrique équivalent.

On notera sur cette figure la contribution de R_e , C_{dc} et R_t en plus de Z_D . Une droite de pente 1 sur la partie en hautes fréquences de Z_D correspond à l'impédance de Warburg (Z_W).

c) Impédance de relaxation de surface

Pour faciliter l'analyse, nous nous limitons au cas où une seule espèce soit impliquée dans le système électrochimique. D'après l'équation suivante : $\frac{d\theta}{dE} \propto \frac{1}{1+j\omega\tau}$ dû à la perturbation, nous nous pouvons déduire que :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{\rho + j\omega\tau} \quad (\text{II. 22})$$

Cette équation pour une fréquence suffisamment élevée, Z_F s'identifie à R_t . Inversement, Z_F est égale R_p à la fréquence zéro. La perturbation de la relaxation de θ peut être scindée en deux parties : $df/d\theta$ et $d\theta/dE$.

$(df/d\theta)$ indique le rôle cinétique de l'adsorbat sur le courant alors $(d\theta/dE)$ correspond à la variation de θ avec le potentiel. Ils peuvent être positifs ou négatifs, c'est-à-dire ρ peut être positif ou négatif. ρ négatif peut alors être représenté par une contribution capacitive dans le spectre de Z_F .

Si $R_t > R_p$, alors Z_F est inductive.

Si $R_t < R_p$, alors Z_F est capacitive.

La figure (II.8) montre le schéma électrique équivalent des deux types du spectre d'impédance.

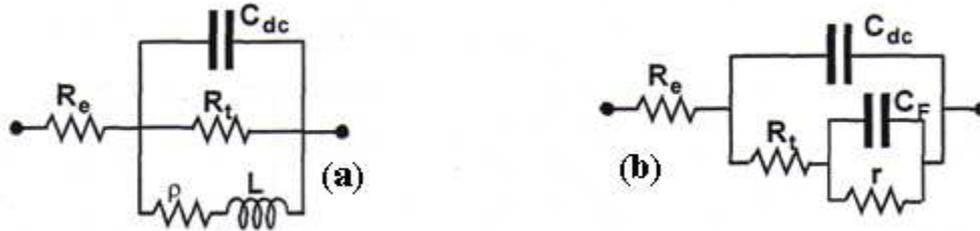


Figure II.8 : Schéma électrique équivalent de l'impédance due à la relaxation d'une espèce adsorbée, (a) Z_F inductive et (b) Z_F capacitive.

Si $R_t + \rho < 0$, R_p négative. Nous illustrons les quatre cas sur la figure (II.9)

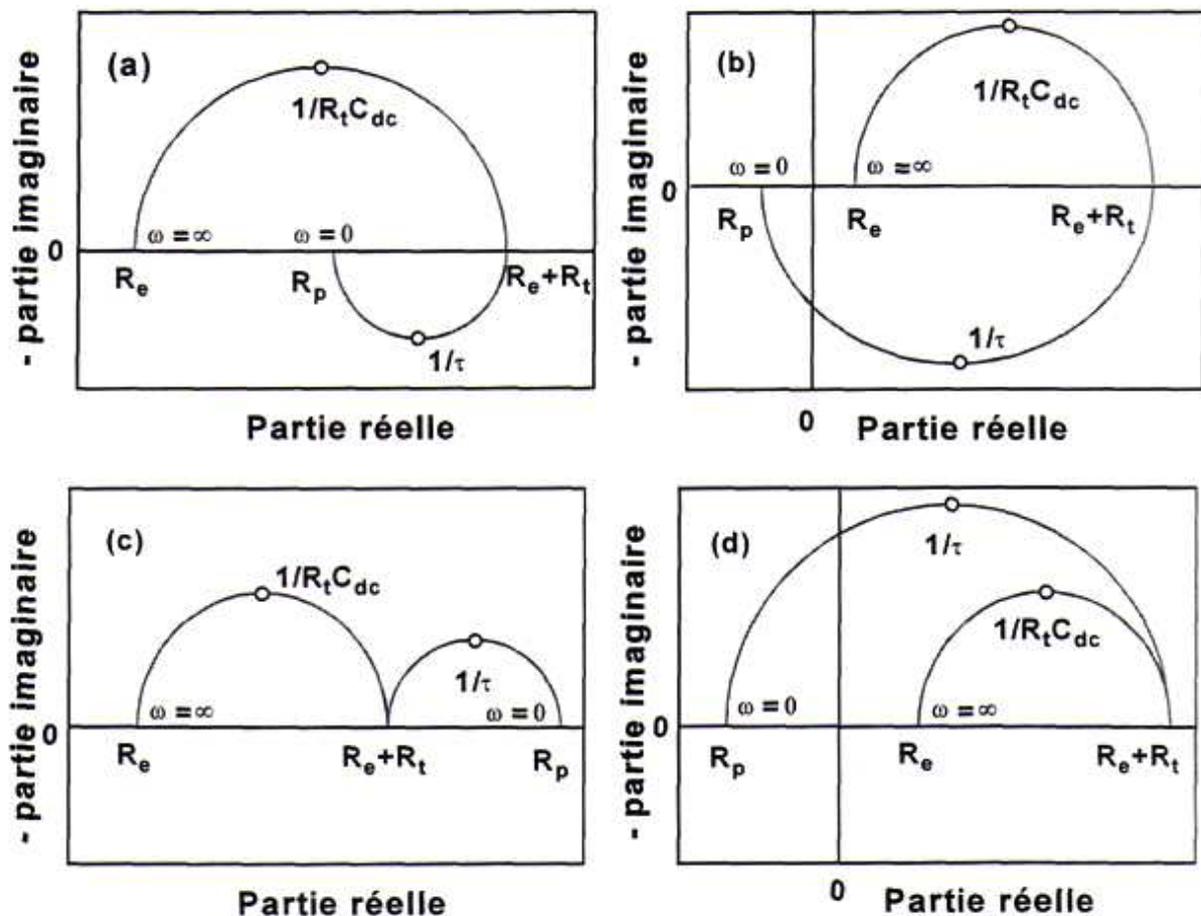


Figure II.9 : Impédance avec une relaxation de surface, (a) dissolution active ou la désorption d'inhibiteur, (b) dissolution auto-catalytique, (c) début de passivation ou adsorption d'inhibiteur, (d) passivation [1].

A partir de l'allure du diagramme, on peut avoir, sans faire de calculs (nombre de boucles, diamètre des arcs de cercles, répartition des fréquences), des idées sur le nombre d'adsorbats mis en jeu, les valeurs des constantes de vitesse.

Les paramètres R_e , C_{dc} , R_t et R_p sont, en effet, directement accessibles. L'arc en hautes fréquences donne accès à la résistance de transfert de charge R_t , le produit de celle-ci avec le courant stationnaire associé est particulièrement intéressant car sa variation avec le potentiel permet de suivre tous les chemins qui constituent un mécanisme.

II.2.5 La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

II.2.5.1 Définition

La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

Les inconvénients majeurs de cette technique sont les suivants : nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux, nécessité d'avoir des concentrations assez peu élevées et nécessité enfin de faire passer l'échantillon en solution.

II.2.5.2 Théorie

Soit une flamme à température fixe dans laquelle on vaporise une solution d'un sel métallique donné, il se produit un équilibre entre les atomes restant à l'état fondamental ($W_0 = 0$), responsables des phénomènes d'absorption et ceux parvenant à l'état d'excitation d'énergie W_j . Le nombre total d'atome dans la flamme N est donné par la relation II.23 :

$$N = N_j + N_0 \quad (\text{II. 23})$$

N_0 : Nombre d'atomes à l'état fondamental

N_j : Nombre d'atomes à l'état d'excitation

On constate que pour une température de flamme inférieure à 3000°C, la quasi-totalité des atomes reste à l'état fondamental et $N_j \ll N_0$. De ce fait, la valeur de N_0 est sensiblement égale à celle de N , et la détermination de N_0 permet de connaître N , c'est-à-dire la concentration C de l'élément donné.

Du point de vue expérimental, les raies d'absorption atomique sont enregistrables et mesurables par les procédés spectrophotométriques classiques. Cependant, les largeurs des raies d'absorption sont trop étroites pour que l'on puisse mesurer convenablement l'intensité par rapport à un rayonnement incident continu. On est amené à utiliser des radiations incidentes monochromatiques ayant la fréquence de résonance de la raie d'absorption mesurée.

Dans ces conditions, si on considère un rayonnement monochromatique incident de même fréquence que la raie d'absorption mesurée et d'intensité I_0 , après avoir traversé une enceinte d'atome de concentration C et d'épaisseur l , l'intensité de cette radiation sera donnée par la relation II.24 (Relation de Lambert-Beer) :

$$I = I_0 \exp(k.l.C) \quad (\text{II. 24})$$

k : coefficient d'absorption atomique qui dépend des conditions auxquelles sont soumis les atomes absorbants : Température, pression, champ électrique ainsi que la source d'émission en particulier de la longueur de la raie émise et de la transmission électronique.

Dans des conditions convenables, en utilisant une source d'émission donnant des raies fines dont la longueur est plus faible que celle des raies d'absorption mesurées, l'absorption est proportionnelle à l et à C eq II.25 :

$$\text{Log} \frac{I}{I_0} = k.l.C \quad (\text{II. 25})$$

Il suffit de tracer une courbe d'étalonnage à l'aide des solutions de concentrations connues de mêmes éléments, une simple extrapolation permet de connaître la concentration C .

II.2.6 Synthèse électrochimique de MnO_2

La méthode utilisée est la synthèse par électrodéposition sur électrode de platine (Pt), elle consiste à la synthèse par oxydation des sulfates de manganèse.

- *Mode opératoire*

Nous avons préparé 3 solutions de MnSO_2 à 0.3M. La première à pH initial et les deux autres ont été ajustées à deux valeurs de pH égal à 1 et 2 par ajout de H_2SO_4 1 M. La solution d'électrolyte est portée à une température de l'ordre de 80°C . La courbe de voltamétrie correspondant à cette température a été enregistrée. Le dépôt issu de la réaction d'oxydation de MnSO_4 en MnO_2 a été obtenu sur une électrode de platine de surface de 0.785 cm^2 , mais comme cette surface est petite on n'a pas pu récupérer assez de masse du dépôt, pour cette raison nous avons utilisé une autre électrode de platine de surface plus grande 2.325 cm^2 . Les courbes de voltamétrie cyclique obtenues en cours de synthèse sont présentées plus loin (Chapitre IV).

II.2.7 Décharge de piles à intensité constante

Cette méthode consiste à imposer un courant entre l'anode et la cathode de la pile et suivre la variation du potentiel en cours de décharge. Le courant était imposé à l'aide d'un montage intensiostatique piloté par un micro-ordinateur alors que la différence de potentiel aux bornes de la pile était suivie par un micro-ordinateur aussi.

Les courbes obtenues permettent de se rendre compte de la durée de vie des piles dans lesquelles on a utilisé le MnO_2 de structure nanométrique comme pôle positif.

II.3 CELLULE ELECTROCHIMIQUE

II.3.1 Cellule de mesure

Nous avons utilisé trois types de cellules de différentes conceptions : une cellule de forme géométrique simple (petit cristalliseur), une à double parois permettant une circulation d'eau thermo-sta-tée (figure II.10), et une autre pour les décharges de piles de forme spéciale (figure II.11).

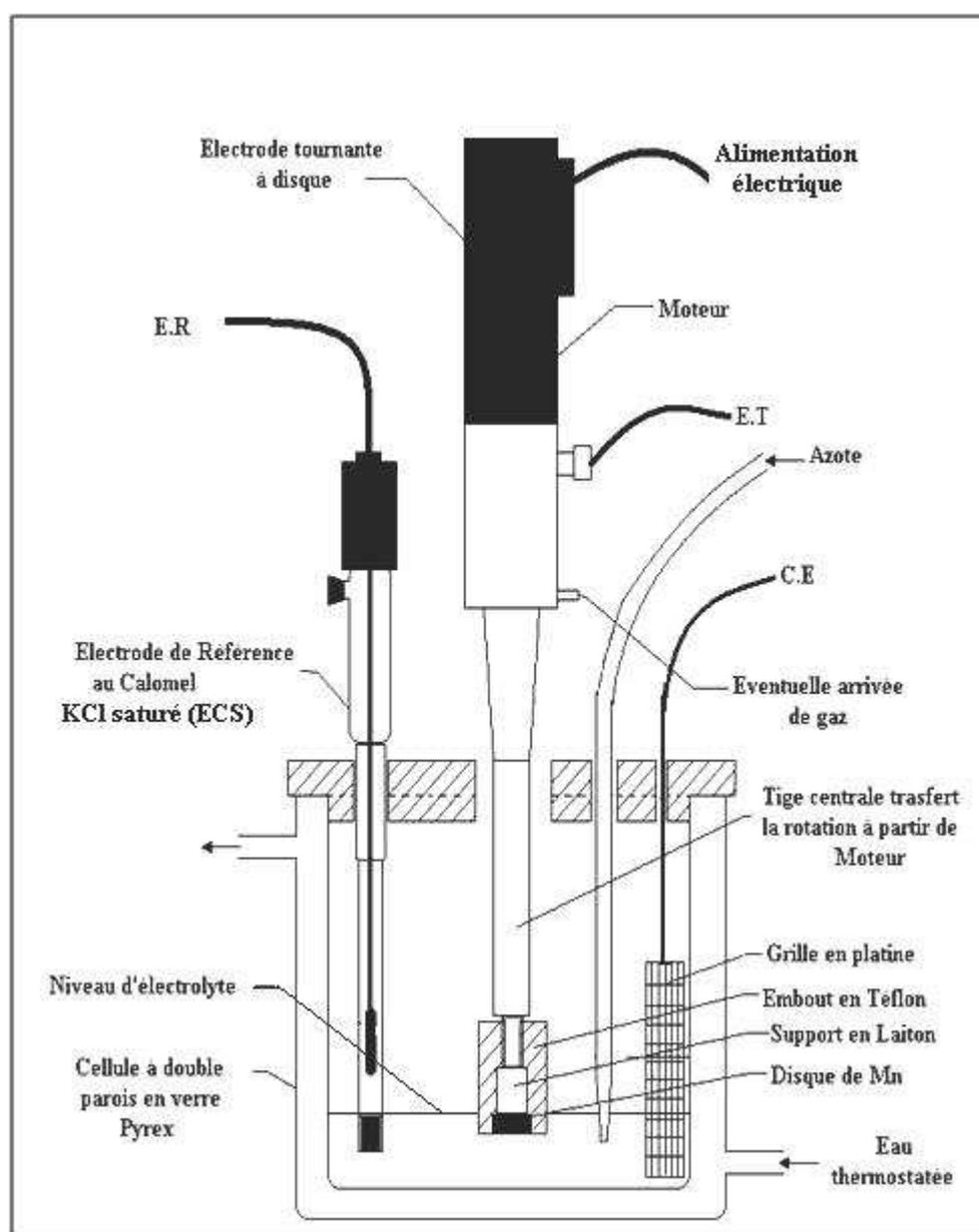


Figure II.10 : Cellule électrochimique avec électrode tournante à disque (ETD)

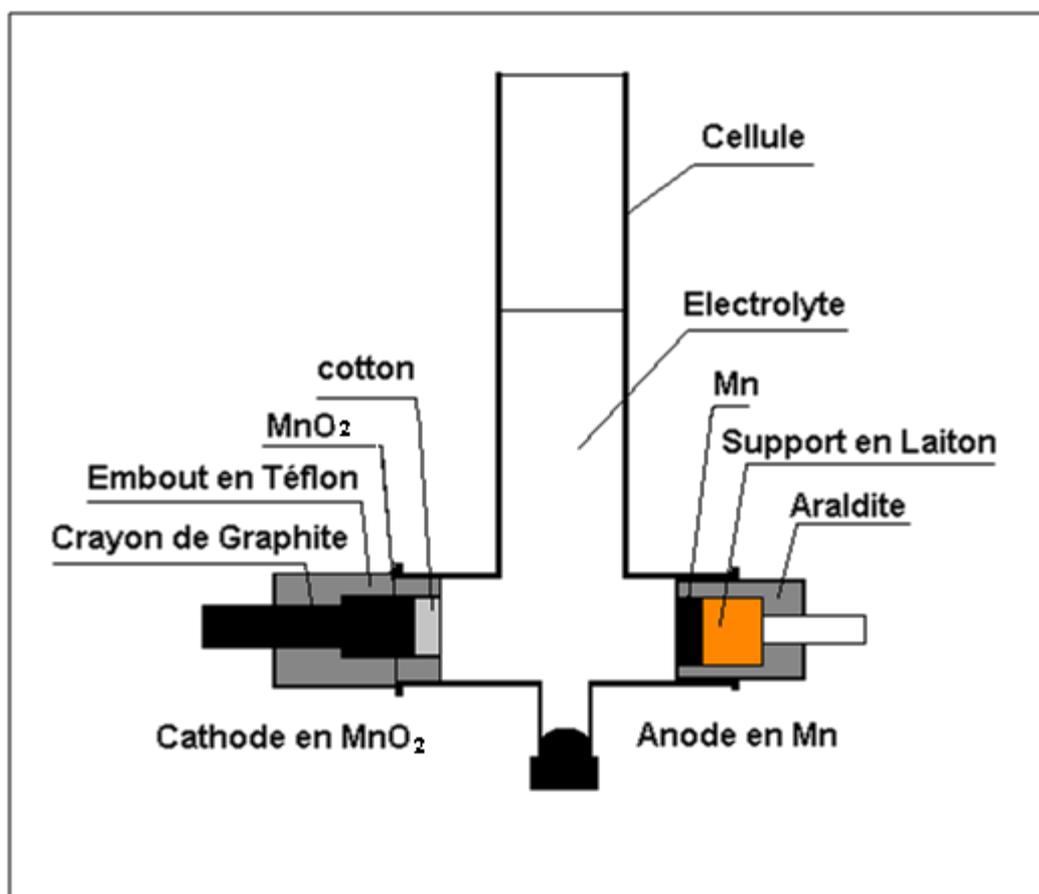


Figure II.11 : Cellule utilisée pour décharge de piles

Pour éliminer l'oxygène dissous, la solution était soumise avant 20 min et durant toute la manipulation, à un barbotage de bulles très fines d'azote U, en ce qui concerne les manipulations d'électrodéposition de MnO_2 et de décharges ont été toutes effectuées dans des solutions aérées.

II.3.2 Electrode de travail

Nous avons utilisé plusieurs types d'électrodes de travail :

II.3.2.1 Electrode de manganèse (Mn)

Le manganèse utilisé est le Mn électrolytique d'origine Prolabo, Rectapur 99.9%. Il est sous forme de plaquettes d'environ de 1mm d'épaisseur. Une des surfaces est lisse, l'autre est rugueuse. Nous avons utilisé le côté lisse comme électrode de travail. Un premier polissage de ces plaquettes permet d'enlever la couche d'oxyde. Les plaquettes servant à constituer les électrodes, sont collées sur des tiges de fer avec de l'araldite, ce qui facilite l'usinage, à l'aide d'une meule ; la plaquette est découpée en disque de diamètre de 5 et 10 mm. Pour les décoller de ces tiges, un bref passage à la flamme suffit.

Le disque de 10 mm pour électrode immobile était placé dans un moule en plastique pour l'enrobage avec de l'Araldite. Le contact électrique était assuré par un support en laiton collé à l'échantillon à l'aide d'une pâte d'argent, figure II.12a.

Le disque de 5 mm était également enrobé d'Araldite dans un tube de verre de diamètre égal à 7 mm, le contact électrique assuré par un support en acier collé de même manière précisée ci-dessus. Il était ensuite introduit dans un embout de Téflon, figure II.12b.

L'embout était vissé à l'extrémité de l'axe de moteur pour électrode tournante à disque figure II.10.

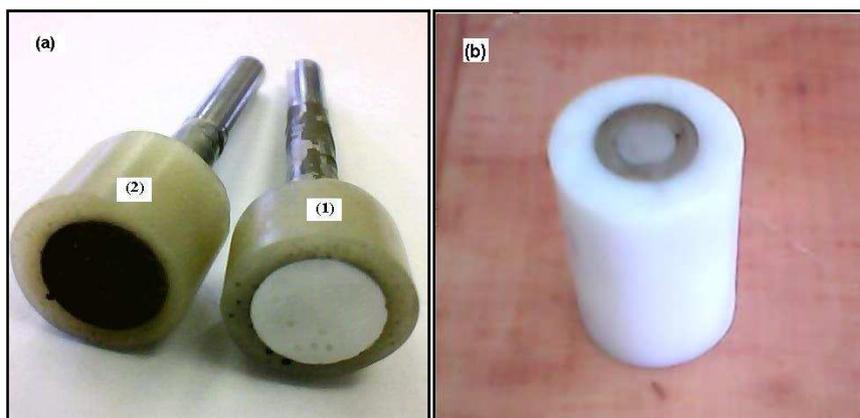


Figure II.12 : (a) Electrode de Mn immobile ;(1) avant immersion ;(2) après 2 heures d'immersion dans NH_4Cl 0.1M. (b) Embout en Téflon servant pour ETD.

La surface de chaque électrode ainsi préparée était soumise à un nettoyage méticuleux. Elle était polie à sec sur papier émeri à grosseur de grains décroissante. L'électrode avait ensuite lavée et séchée.

II.3.2.2 Electrode au dioxyde de manganèse (MnO_2)

Nous avons utilisé du dioxyde de manganèse (MnO_2) électrolytique en poudre de fabrication industrielle, ramené d'une usine de fabrication de piles commerciales, et la poudre MnO_2 nanostructurée synthétisée par voie électrochimique dans le cadre de notre étude.

L'électrode utilisée lors des décharges est portée en figure II.11.

La poudre de MnO_2 est mélangée avec le charbon (ou noir d'acétylène), suivant des pourcentages données dans la littérature, pour former l'électrode, on introduit environ 30g de la poudre bien mélangée dans une enceinte en Téflon de forme cylindrique, dont l'une des extrémités fait ressortir un crayon de graphite, et l'autre est refermée par du coton. Les pourcentages utilisés sont les suivants :

- 85% MnO_2
- 15% Charbon (ou noir d'acétylène)

Cette électrode est utilisée pour les décharges de piles.

II.3.2.3 Electrodes de platine (Pt)

Pour la synthèse de MnO_2 par électrodéposition, nous avons utilisé deux électrodes de platine, l'une étant un disque d'une surface égale à 0.76 cm^2 l'autre est une plaquette de plus grande surface 2.325 cm^2 utilisée pour récupérer le dépôt.

II.3.3 Electrode de référence

Nous avons utilisé deux électrodes de références, (au calomel à KCl saturé (ECS) de marque Tacussel Radiometer. $0 \text{ V/ECS} = -0.242 \text{ V/ENH}$)

II.3.4 Contre électrode

Appelée aussi électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable, constituée d'une grille de platine (Pt) rectangulaire, son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique (montage à 3 électrodes).

II.3.5 Réactifs et milieux d'études

Les différentes solutions ont été préparées à partir de produits purs pour analyses, de diverses origines, et d'eau distillée :

MnSO_4 , H_2O (Cheminova, Biochem), NH_4Cl (LABOSI), KOH (Biochem), MnO_2 (EMD de l'usine de fabrication de piles), H_2SO_4 (Biochem), Charbon de l'Entreprise destiné à la fabrication de piles commerciales.

II.3.6 Dispositifs expérimentaux

Nous avons utilisé deux dispositifs expérimentaux, le premier pour les mesures de voltamétrie, le suivi de potentiel d'abandon (chronopotentiométrie à circuit ouvert) figure II.13 et la décharge de piles, figure II.15, le second pour les mesures d'impédance électrochimique et les tracés voltamétriques aux vitesses de balayage grandes figure II.14.

Le premier dispositif, présenté sur la figure II.13, comporte un Potentiostat (P)/Galvanostat (G), de type P/G 201 Radiometer, permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps.

Les électrodes de travail (ET), référence (ER) et la contre électrode (CE) sont reliées au Potentiostat/Galvanostat. Le tout est piloté par un micro-ordinateur, grâce à un logiciel d'application (Voltamaster) développé sous Windows. Ce logiciel contient plusieurs fonctions et permet de retracer les courbes expérimentales obtenues.

Le second dispositif pour mesurer l'impédance électrochimique, indiqué sur la figure II.14, comporte une unité électronique Autolab combinée avec un logiciel et contrôlée par un micro-ordinateur. Ce dernier permet l'acquisition et le stockage des données (données expérimentales et signal de mesure). Qui sont ensuite traitées au moyen d'un logiciel de mesure d'impédance (FRA) avec traitement d'impédance en temps différé.

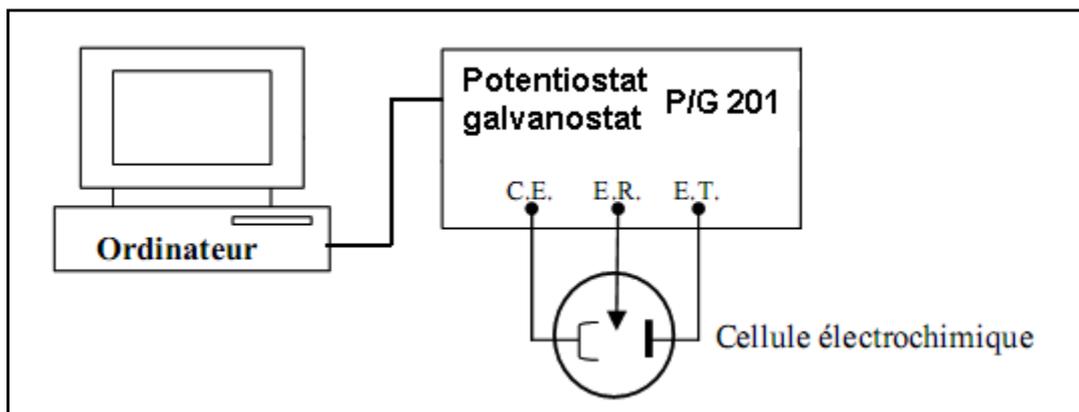


Figure II.13 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques

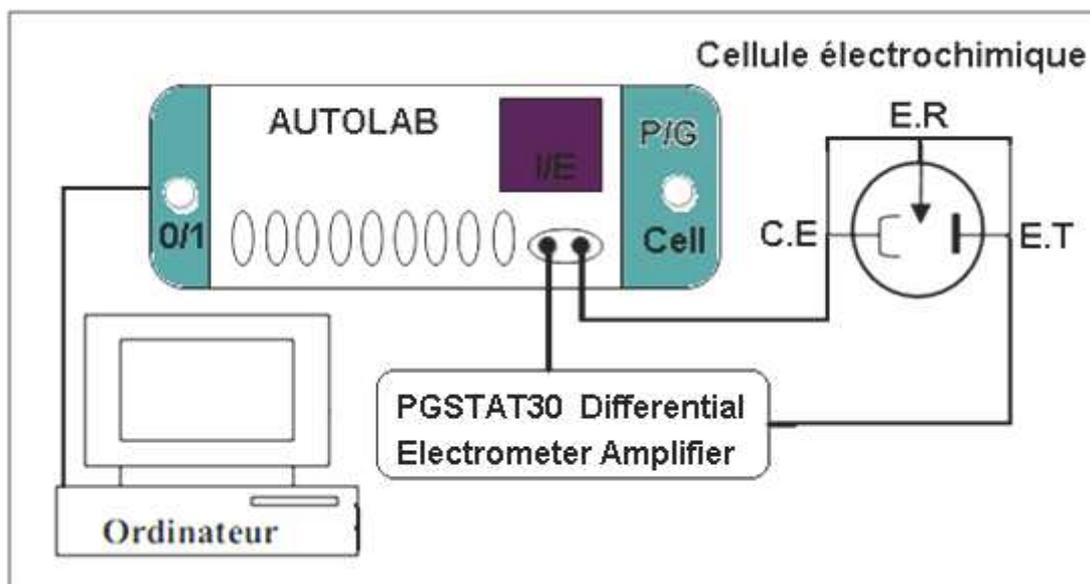


Figure II.14 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures d'impédance électrochimique

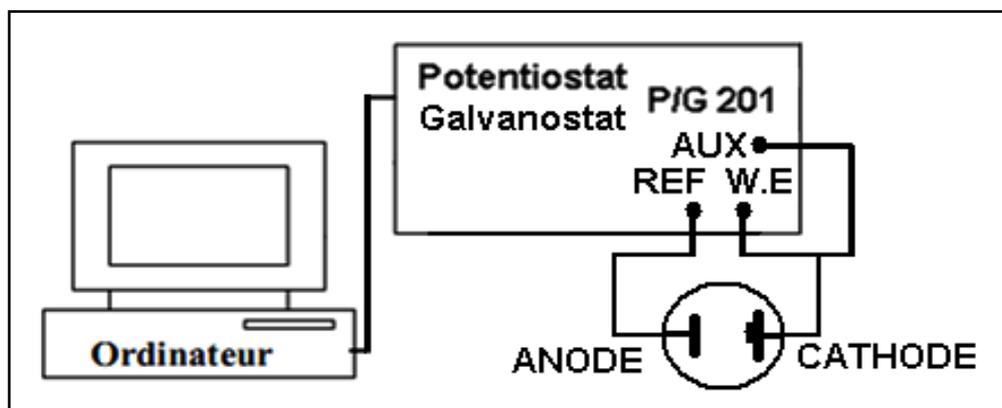


Figure II.15 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des décharges de piles.

II.4 METHODES D'OBSERVATION ET D'ANALYSE DE SURFACE

II.4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface de l'échantillon. Un détecteur mesure le flux d'électrons finement focalisé, balaie la surface de l'échantillon. Un détecteur mesure le flux d'électrons secondaires, émis par l'échantillon irradié. Ce flux dépend directement de l'angle entre le faisceau incident et la surface. Ainsi, l'image formée représente une topographie de la surface. Les microscopes qui possèdent une source d'électrons appelée canon à émission de champ atteignent une résolution spatiale de quelques nm. Les autres appareils MEB n'aboutissent pas à un tel résultat, mais ils bénéficient en revanche d'un faisceau incident plus intense, ce qui augmente les possibilités d'analyses, notamment celles de microanalyse par rayons X. Le MEB donne aussi la possibilité de travailler à de faibles grossissements pour observer une topographie à l'échelle de millimètre. Avantage considérable sur la microscopie optique, l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée [73].

L'analyse de l'élément est réalisée avec Energy Dispersive Spectrometer (EDS). Il s'agit d'une analyse X par spectromètre de rayons X à sélection en énergie. Cet analyseur est couplé au MEB, donc permettant de choisir un endroit de la surface avec une résolution spatiale d'environ 1 μ m.

La morphologie des dépôts et poudres des oxydes de manganèse a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB), microscope MEB de type : QUANTA 200, FEI France existant au niveau de l'Université de Béjaïa.

II.4.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est un outil fondamental pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique, elle permet en effet d'avoir assez rapidement accès à la taille, à la forme, à la polydispersité et, dans le cas d'un travail à haute résolution, à la structure d'une particule isolée en faisant une transformée de Fourier au carré de l'image haute résolution de la nanoparticule.

Cette technique consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit l'hologramme obtenu qu'est la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit d'utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent ou de l'enregistrer sur une plaque photo.

La microscopie électronique en transmission (MET) se distingue par sa très grande résolution spatiale et par sa capacité de fournir une information cristallographique détaillée. Le MET est essentiellement un appareil de diffraction. Nous présentons ici une brève description des principes de base de la formation du cliché de diffraction et l'image ainsi que des principaux modes d'opération du MET.

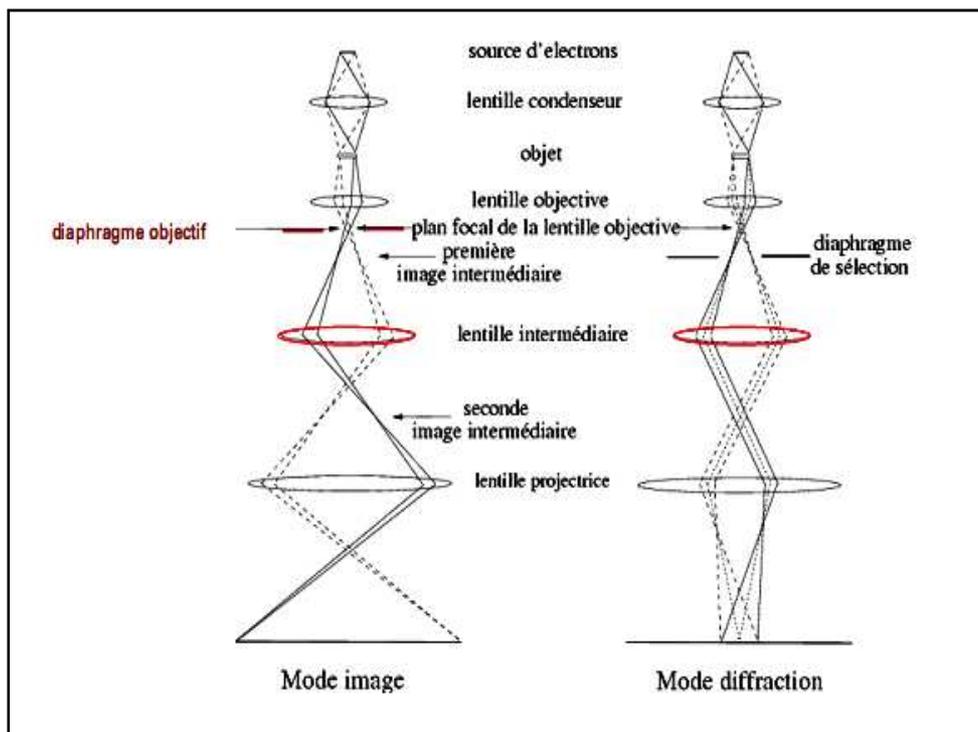


Figure II.16 : Schéma du microscope électronique en transmission

Dans un MET conventionnel, l'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique uniforme d'électrons ayant typiquement une énergie de 100 à 400 KeV. Un système de lentilles de condensation permet de contrôler la formation du faisceau (convergence). La région d'irradiation de l'échantillon. Les lentilles d'objectif servent essentiellement à focaliser le faisceau sur l'échantillon alors que des lentilles de projection collectent les électrons à la sortie de l'échantillon et procurent le grossissement. L'image est alors numérisée ou enregistrée directement sur des plaques photographiques. Dans le cas des matériaux cristallins, plusieurs faisceaux sont diffractés à des angles caractéristiques de la loi de Bragg. Ceci donne lieu à un cliché de diffraction dans le plan focal de la lentille d'objectif.

II.4.3 Diffraction de rayons X (DRX)

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. La diffraction des rayons X sur les poudres de nanocristaux est de plus en plus utilisée depuis une dizaine d'années. Elle peut donner des informations sur la taille, les défauts, la taille de petits domaines au sein même des nanocristaux et la forme. Les premières études des spectres de diffraction ont amené les chercheurs à penser que les nanocristaux étaient amorphes : on obtenait en effet des spectres avec des pics aussi élargis que des spectres de matériaux à l'état massif à caractère amorphe. La limitation la plus importante de la diffraction sur des nanocristaux est donnée par le fait que cette expérience ne peut être réalisée que sur des poudres et donc sur un nombre très important de nanocristaux.

Les solides cristallisés ont la propriété de diffracter les rayons X selon des angles θ qui dépendent de la distance (d) entre deux plans réticulaires du réseau cristallin (c'est-à-dire deux plans de densité atomique) et de la longueur d'onde λ du rayonnement X utilisé. Un diffractogramme est la mesure de l'intensité de la diffraction des rayons X en fonction de l'angle d'incidence θ lié à la distance entre les plans inter-réticulaires par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{(hkl)} \cdot \sin(\theta) \quad (\text{II. 26})$$

Avec ;

d : distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) ;

θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n : ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : longueur d'onde des rayons X.

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

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

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

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

II.4.3.1 Principes de l'identification des phases

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, avec des hauteurs relatives à peu près constantes. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif poly-phasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

La détermination de cette signature peut se faire soit de manière expérimentale (mesure de produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue, structure ayant elle-même pu être déterminée par diffraction X. Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; la position en 2θ est convertie en distance inter-réticulaire d par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée). L'intensité I de chaque pic exprimée en pourcentage, 100% étant la hauteur du pic le

plus intense ; cette liste de pics est souvent désignée par le terme « liste de d-I ». On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches de la base de données [75-77].

La base de données la plus complète à l'heure actuelle est la Powder diffraction file [78], avec plus de 150000 fiches.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base (search), puis une confrontation des fiches probables avec se qui est possible chimiquement (match) ; on parle donc fréquemment de search/match pour désigner cette méthode.

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

La taille des particules est évaluée à partir de la formule de Scherrer [81] :

$$L = \frac{f \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{II. 27})$$

L : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl)

f : facteur de forme (empiriquement estimé à 0.9)

λ : longueur d'onde de la radiation émise par l'anticathode du diffractomètre

2θ : la position du pic de diffraction (ou angle de Bragg au sommet de raies)

$\Delta(2\theta)$: la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction FWHM (Full Width at Half Maximum) en radians [rad].

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

II.4.3.2 Diffraction électronique par réflexion [80]

C'est le même principe que la diffraction des rayons X. Ce montage est lié au microscope électronique à transmission. La colonne du microscope à transmission est utilisée comme générateur d'un pinceau fin d'électrons.

Pour une diffraction électronique par réflexion la loi de Bragg est donnée comme suit :

$$d_{(hkl)} = \frac{K}{D} \quad (\text{II. 28})$$

Avec $K = L \cdot \lambda$: Constante du microscope.

D : Diamètre

Avantage :

- Echantillon de petite taille (\varnothing 3mm).
- Très faible profondeur de pénétration (quelques dizaines de nanomètres).
- Rapidité de mise en œuvre.
- Mesure et identification directes des textures de fibres.

Inconvénient : Faible résolution pour $d_{(hkl)}$.

CHAPITRE III :

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU MANGANESE EN MILEUX ACIDE ET ALCALIN

Dans ce chapitre, nous allons présenter les divers résultats expérimentaux obtenus, relatifs au comportement électrochimique d'électrode de manganèse dans des milieux salin et alcalin, ainsi que les résultats obtenus lors de l'analyse de surface de l'électrode pour la caractérisation de produits de corrosion.

III.1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU MANGANESE EN MILIEU ACIDE NH_4Cl

L'étude entreprise dans cette partie repose sur l'observation et l'analyse des phénomènes de corrosion et de dissolution du manganèse en milieu acide NH_4Cl en concentration utilisée dans les piles de type commercial (0.1M). Différentes méthodes d'étude sont mises à contribution. L'influence de plusieurs facteurs est traitée. Divers paramètres cinétiques sont déterminés auxquels il faut ajouter l'observation morphologique de l'électrode et l'identification de produits restant à la surface d'électrode.

III.1.1 Corrosion spontanée

III.1.1.1 Perte de masse en fonction du temps d'immersion

Nous avons étudié la corrosion spontanée du manganèse par la mesure de la perte de masse en fonction du temps d'immersion dans une solution de NH_4Cl 0.1M à pH initial égal à 5.5 pour différents temps d'immersion : 30 min, 1, 2, 4, 6, 16 et 24 heures.

Dans des béchers contenant près de 50 ml de solutions électrolytiques, on plongeait des disques de Mn de surface égale à 0.785 cm^2 dont la surface rugueuse a été enrobée de vernis à ongles, la surface lisse quant à elle a été polie mécaniquement.

L'échantillon de Mn est placé verticalement dans le bûcher, la solution n'étant pas agitée.

La pesée de l'électrode est effectuée par une balance analytique avant l'enrobage au vernis à ongles, à savoir après polissage, lavage et séchage avec du papier absorbant.

Une fois le temps d'immersion écoulé, les disques sont mis dans de l'acétone pour enlever le vernis puis pesés pour la deuxième fois. L'électrode est mise dans une solution de l'acide nitrique HNO_3 0.4M pendant quelque minutes afin d'enlever la couche d'oxyde formée à la surface et ainsi avoir une meilleure approximation de la perte de masse par une troisième pesée.

Cependant et à titre de comparaison, nos résultats de perte de masse en fonction du temps sont donnés avec et sans décapage de l'électrode de manganèse.

Il est à noter que nous avons observé l'état de surface des échantillons de Mn avant, pendant et après manipulations. Au cours de l'immersion de l'électrode de Mn, nous avons remarqué un dégagement gazeux intense, ainsi que l'apparition d'une couche d'oxyde brunâtre, adhérente sur la surface de l'électrode et la recouvrant entièrement.

L'enlèvement de cette couche nous a permis de distinguer de petites piqûres observées plus facilement à l'aide d'un microscope.

Les figures III.1 et III.2 représentent les courbes obtenues de perte de masse en fonction du temps d'immersion, $-\Delta m = f(t)$, où ($\Delta m = \text{la masse d'électrode de Mn après expérience} - \text{la masse d'électrode Mn avant immersion}$).

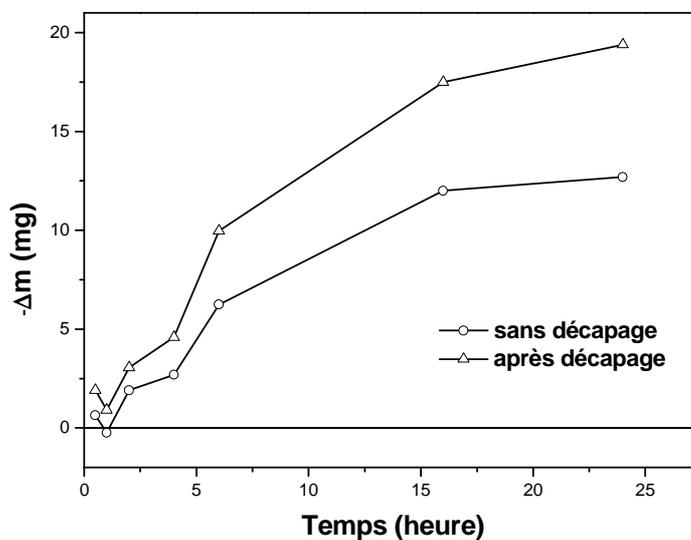


Figure III.1 : Courbes de perte de masse en fonction du temps d'immersion pour le système Mn/NH_4Cl 0.1M à pH initial, avant et après décapage de l'état de surface après manipulation.

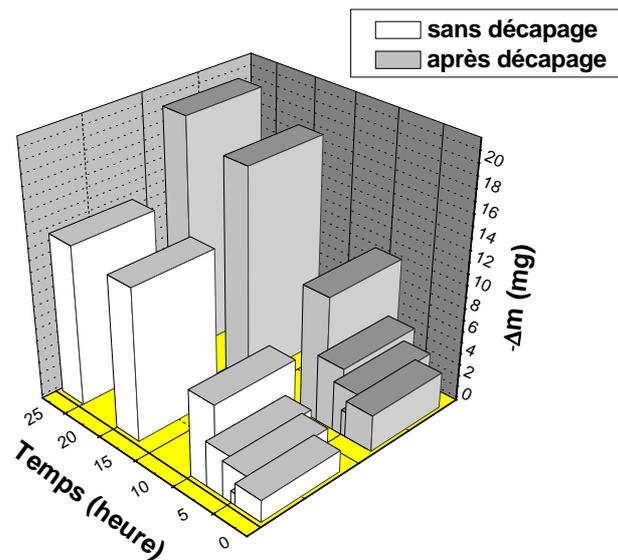


Figure III.2 : Histogramme de perte de masse en fonction du temps d'immersion pour le système Mn/NH_4Cl 0.1M à pH initial, avant et après décapage de l'état de surface après manipulation.

Les résultats portés sur les figures III.1 et III.2, nous montrent que les pertes en poids de manganèse augmentent en fonction du temps d'immersion ; on en déduit que la corrosion spontanée de ce métal est fonction du temps dans ce milieu d'étude.

Le décapage par l'acide HNO_3 0.4M nous a permis d'évaluer l'importance de la couche d'oxyde formée.

Notant le fait que cette couche d'oxyde n'entraîne pas toutefois d'effet retardateur marquant de la corrosion du métal.

III.1.1.2 Mesure du courant et de la vitesse de corrosion

L'un des paramètres les plus importants en cinétique électrochimique est la détermination du courant d'échange I_0 . Sa valeur caractérise la vitesse d'échange d'électrons au voisinage de l'équilibre. Une réaction est d'autant plus rapide que son courant d'échange est plus grand. C'est la valeur commune du courant d'oxydation et de réduction à l'équilibre. Il représente aussi le courant de corrosion spontanée qui est défini comme étant le courant d'échange de la réaction électrochimique pour une valeur nulle de la surtension. Le courant d'échange est par définition un courant positif. A partir de la loi de Faraday présentée dans le chapitre II, on peut calculer le courant et la vitesse de corrosion.

Pour le calcul des valeurs de i_{cor} (densité de courant de corrosion), on divise le courant de corrosion calculé par la surface de l'électrode de manganèse.

Pour une meilleure distinction du degré de corrosion du manganèse, on a calculé la vitesse de corrosion v_{cor} en mm/an.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau III.1:

La corrosion de Mn dans le milieu NH_4Cl 0.1M est extrêmement rapide, dégagement gazeux très intense. Le nombre d'électrons est pris égal à 2 dans l'application de la loi de Faraday, il correspond à la réaction de dissolution $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2e^-$.

Tableau III.1 : La densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion spontanée du manganèse dans NH_4Cl 0.1M calculées à partir de la loi de Faraday

Temps d'immersion	30min	1heure	2heures	4heures	6heures	16heures	24heures
- Δm (mg) sans décapage	0.63	--	1.9	2.69	6.24	12	12.7
- Δm (mg) après décapage	1.9	--	3.05	4.58	9.97	17.5	19.4
i_{cor} (mA/cm ²) sans décapage	1.7	--	0.117	0.835	1.29	0.931	0.657
i_{cor} (mA/cm ²) après décapage	4.72	--	1.89	1.14	2.06	1.35	1.00
v_{cor} (mm/an) sans décapage	20.4	--	2.14	10.1	15.6	11.36	7.94
v_{cor} (mm/an) après décapage	57.11	--	22.86	13.79	24	16.33	12.1

Ce tableau fait ressortir que la corrosion du manganèse est bien forte dans ce milieu acide. Ces résultats donnent une indication importante sur le degré de corrosion du manganèse dans ce milieu.

Les densités de courant de corrosion après décapage sont plus élevées par rapport à celles avant décapage, et en remarque qu'il n'existe pas d'évolution progressive que ce soit dans le sens de l'augmentation ou de diminution de i_{cor} en fonction du temps d'immersion.

La variation de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion ne montre pas d'évolution linéaire, ce qui ne permet pas d'établir une corrélation éventuelle. Nous avons calculé les différentes vitesses pour le Mn dans NH_4Cl 0.1M après et avant décapage en mm/an pour mieux distinguer l'ampleur de l'effet de corrosion et évaluer sa conséquence sur le plan pratique, à savoir sur la durée de vie du matériau.

Ces résultats ne sont pas en faveur d'un stockage de pile sans autodécharge.

II.1.1.3 Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) - Concentration en ions Mn^{2+} dissous

Lors de l'étude de corrosion spontanée, on a également procédé à l'analyse par la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), des échantillons de chaque bain d'étude afin de déterminer la concentration en ions Mn^{2+} contenus dans chaque solution d'analyse et pour pouvoir comparer les résultats obtenues entre les deux méthodes.

Les résultats obtenus par la (SAA) sont portés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : La concentration en ions Mn^{2+} dissous en fonction du temps d'immersion dans NH_4Cl 0.1M

La durée (heures)	0.5	1	2	4	6	16	24
Concentration (ppm)	19.06	1.59	20.115	101.22	59.167	266.66	259.14

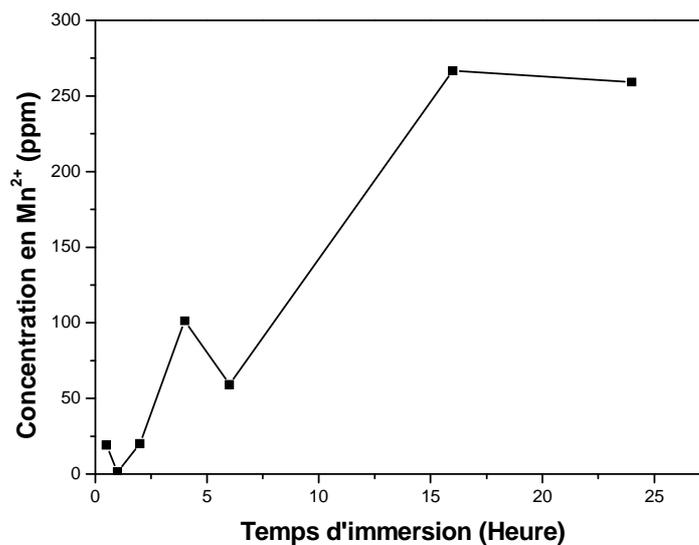


Figure III.3 : Courbe de concentration en ions Mn^{2+} dissous en fonction du temps d'immersion dans NH_4Cl 0.1M

Le tableau III.2 et la courbe III.3 montrent qu'il y a une influence bien marquée du temps d'immersion sur la dissolution du manganèse. Plus la durée est grande plus la concentration est importante, ce qui dénote une corrosion plus poussée, ceci est en accord avec l'évolution de la perte de masse en fonction du temps. Dans les deux cas de méthodes, on relève que la corrosion est bien croissante aux temps d'immersion élevés, ce qui constitue un handicap pour un stockage de longue durée d'un générateur. Il ya donc nécessité d'y remédier en jouant sur la composition de l'électrolyte.

III.1.2 Chronopotentiométrie en circuit ouvert : Suivi du potentiel d'abandon

Le comportement à l'abandon de l'électrode de Mn en solution de NH_4Cl 0.1M à pH initial égale à 5.5 est représenté sur la figure III.4. On distingue trois zones dans l'évolution de la courbe $E_{cor} = f(t)$. Une zone (A-B) où durant les premiers moments d'immersion, le potentiel évolue très rapidement vers des valeurs plus négatives. Ensuite, le potentiel augmente vers des valeurs plus positives zone (B-C), puis la zone (C-D) qui présente un palier, correspondant à l'état stationnaire. L'allure de la courbe enregistrée est en concordance avec celle donnée dans la littérature [1], par le système Mn/MnSO₄ 1M.

L'évolution du potentiel d'abandon avec le temps se fait donc en plusieurs étapes, ce qui démontre que $E_{abandon}$ correspond à un potentiel de corrosion du métal Mn et non à un potentiel d'équilibre au sens thermodynamique.

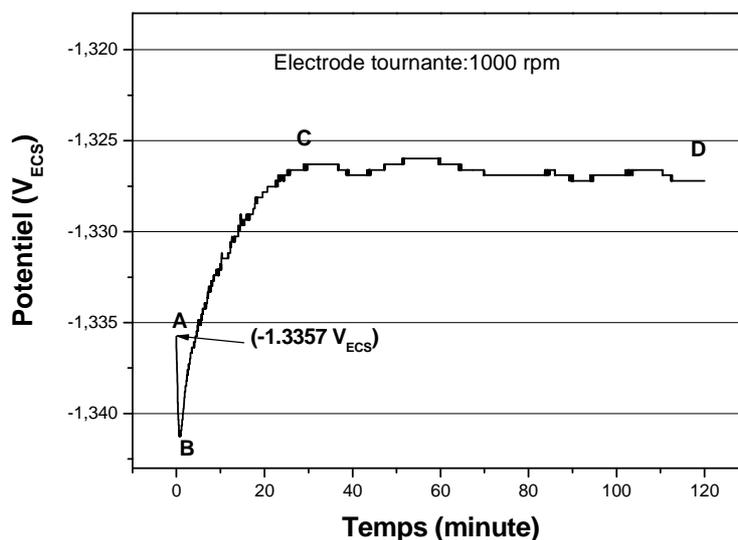


Figure III.4 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps Mn/ NH_4Cl 0.1M, pH=5.5, milieu désoxygéné par barbotage de N_2 .

Nous donnons les explications possibles relatives aux variations du potentiel de corrosion dans ces zones.

A-B : cette partie montre un comportement corrosif du métal. La variation instantanée du potentiel vers les valeurs plus cathodiques peut résulter de la dissolution d'un oxyde de Mn natif, à savoir formé spontanément à l'air sur la surface de Mn avant l'immersion. La formation d'oxyde sur Mn juste après polissage est vérifiée par B.Messaoudi dans ses travaux de thèse d'Etat par l'analyse Raman [1]. La disparition de couche d'oxyde, selon le sens de variation du potentiel, favorise le processus anodique de dissolution plutôt que le ralentissement du processus cathodique.

B-C : la variation vers des potentiels plus anodiques dans cette zone est liée soit à la prédominance d'un ralentissement du processus anodique, soit à l'accélération du processus cathodique.

L'étude de la corrosion spontanée, pour le même système électrode-milieu, montre qu'il y a perte de masse significative. Au voisinage immédiat de l'interface, la concentration en Mn^{2+} augmente, et peut atteindre le seuil de saturation. Le produit de corrosion, peut recouvrir la surface par le processus de dissolution-précipitation. La présence de couche d'oxyde peut perturber la diffusion de l'oxygène dissous, dont la faible solubilité peut limiter la vitesse de corrosion [1,2]. Toutefois, le milieu est désaéré et acide, le processus cathodique sera majoritairement le dégagement d'hydrogène. Aussi, le changement de potentiel dans la direction plus anodique ne peut être expliqué par l'augmentation de la contribution cathodique. Il n'est pas à écarter la formation simultanée d'un oxyde instable au pH d'étude, cet oxyde n'imposant pas toutefois de passivant au sens de protection absolue de l'électrode comme le prouvent plus loin les courbes $i = f(E)$ en figures III.5 et III.6.

C-D : ce domaine traduit l'état stationnaire après une trentaine de minutes. Ce palier correspond à la formation d'une couche d'oxyde stable sur toute la surface.

Les résultats qui suivent peuvent certainement apporter plus de précisions.

III.1.3 Comportement anodique d'une électrode de Mn immobile

Une courbe de polarisation n'est pas toujours caractéristique à 100% d'une réaction d'oxydoréduction, plusieurs facteurs peuvent intervenir dans le processus de déroulement des deux réactions.

L'évolution du processus électrochimique peut être conditionnée par le transfert de charge, des phénomènes de transport de matière (échange d'ions entre les différentes phases du système), la formation de couche(s) d'oxyde(s) ou produit(s) de corrosion.

S'il y a des modifications de l'état de surface de l'électrode, nous pouvons nous en rendre compte à l'aide des tracés anodiques aller-retour.

III.1.3.1 Tracés anodiques « aller-retour » milieu aéré

Nous reproduisons sur la figure III.5, la courbe de polarisation anodique obtenue pour le système Mn/ NH_4Cl 0.1M, pH initial, solution aérée et sous agitation avec un barreau magnétique. On remarque que d'après cette courbe, dès que le potentiel imposé s'éloigne quelque peu du potentiel d'abandon, c'est-à-dire pour des surtensions pas très fortes, les densités de courant augmentent. Donc on peut dire que la réaction de dissolution est assez rapide.

Selon l'allure de cette courbe, le manganèse ne présente pas de palier; ou ne peut pas déduire d'effets de passivation ou de diffusion dominants sans toutefois les exclure totalement.

La courbe présente une branche « retour » décrivant un chemin un peu différent de la branche « aller », mais l'électrode reprend son potentiel d'abandon initial. Les densités de courant de retour légèrement plus faibles que celles de l'aller, ceci peut être expliqué par l'effet passif de l'état de surface de l'électrode entraînant ainsi un effet de ralentissement de la dissolution.

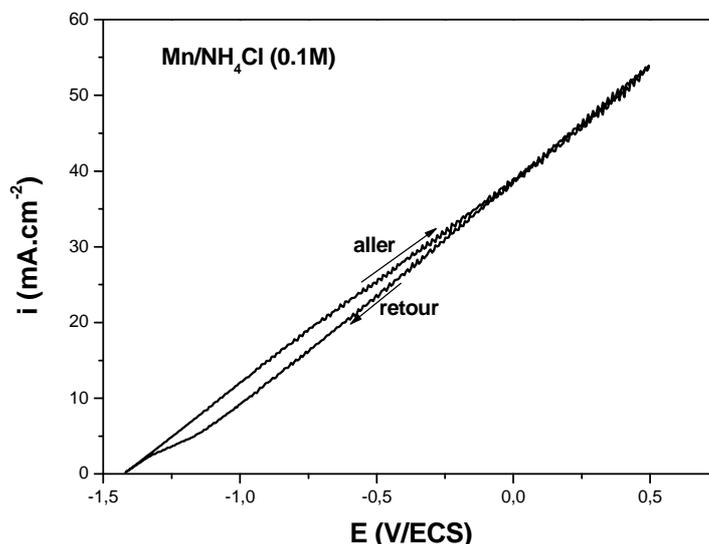


Figure III.5 : Courbe de polarisation anodique obtenue à la vitesse de balayage de potentiel lente ($v_b=5\text{mV/sec}$), Mn/NH₄Cl 0.1M, pH initial. Electrode immobile, solution aérée et sous agitation magnétique.

III.1.3.2 Tracés anodiques « aller-retour » milieux aéré et désaéré par barbotage d'un gaz inerte (N₂)

On constate d'après les résultats obtenus et représentés dans la figure III.6, pour le système Mn/NH₄Cl 0.1M, pH initial, électrode fixe et solution agitée, que le barbotage d'azote influe d'une manière notable sur la cinétique de Mn dans le milieu sans oxygène dissous, les valeurs des densités de courant étant moins élevées. Cependant les tracés « aller-retour » en milieux aéré et désaéré présentent la même allure générale.

En complément aux explications qui précèdent sur l'allure du courbe anodique « aller-retour » milieu aéré, on peut dire que la présence de l'oxygène favorise le processus de dissolution de Mn.

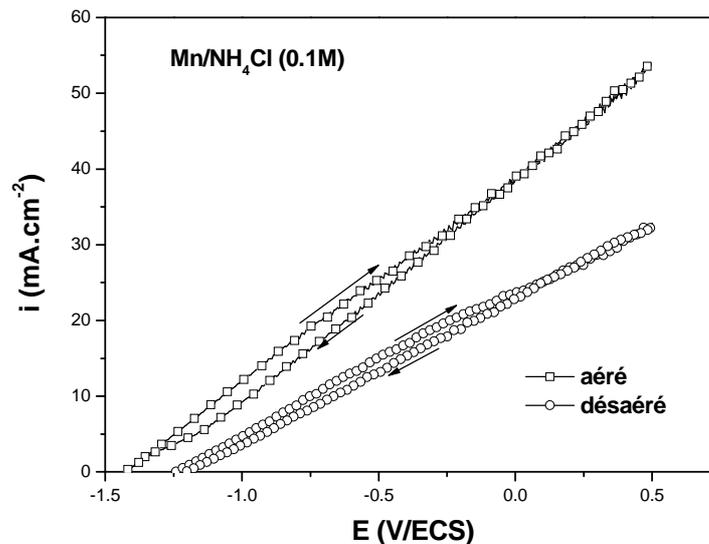


Figure III.6 : Courbes de polarisation anodiques obtenue à la vitesse de balayage de potentiel lente en aller-retour ($v_b=5\text{mV/sec}$), $\text{Mn/NH}_4\text{Cl}$ 0.1M, pH initial. Electrode immobile, solution avec et sans barbotage de N_2 et sous agitation magnétique.

III.1.3.3 Tracés anodiques « aller-retour » à des vitesses de balayage grandes

La figure III.7 présente les voltamogrammes obtenus durant le second cycle à différentes vitesses de balayage plus élevées, (a) milieu aéré, et (b) désaéré. Le choix du second cycle est fondé sur le fait que nous pensons que c'est le cycle le plus illustratif (période de stabilisation atteinte) pour décrire le processus se déroulant à l'interface. Tous les voltamogrammes présentent la même allure que celle enregistrée en vitesse de balayage lente; pour (a) on remarque que lorsqu'on augmente la vitesse de balayage, les densités de courant augmentent, par contre dans (b) elles diminuent puis augmentent; aussi à titre comparatif, on remarque dans les milieux désaérés que les densités de courant sont plus importantes pour les mêmes intervalles de surtensions, ce qui signifie une cinétique relativement plus rapide.

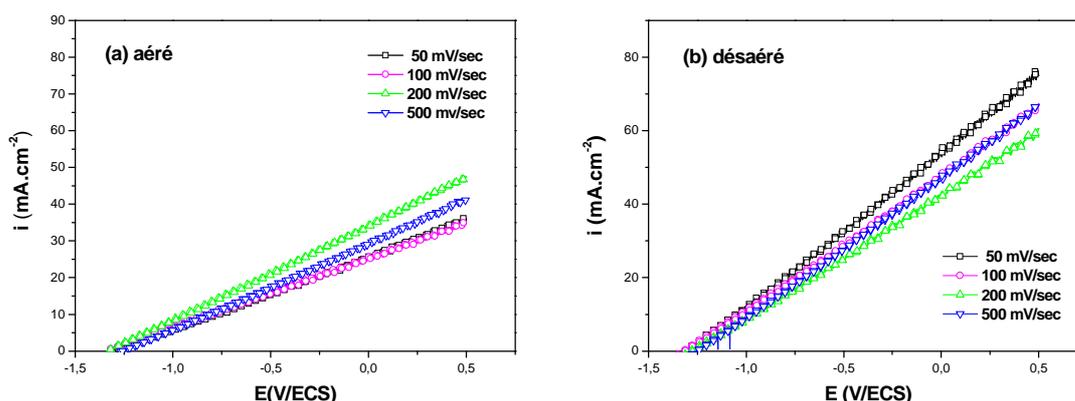


Figure III.7 : Voltammogrammes obtenues à des vitesses de balayage en potentiel grandes ($v_b=50, 100, 200$ et 500 mV/sec) du système Mn/ NH_4Cl 0.1M, pH initial. Electrode immobile, solution sous agitation magnétique, (a) solution aérée, (b) solution avec barbotage de N_2 .

III.1.4 Comportement anodique d'une électrode tournante à disque (ETD) de Mn

La base théorique de l'électrode tournante à disque a été développée par LEVICH en 1942. Son emploi est très répandu, c'est un moyen efficace pour l'étude des processus de diffusion et de cinétique de réactions d'électrode.

III.1.4.1 Tracés anodiques « aller » à différentes vitesses de rotation

La figure III.8 montre les courbes de polarisation potentiodynamique en balayage anodique « aller » d'une électrode de Mn en solution NH_4Cl 0.1M ($v_b=50$ mV/sec), tracées à différentes vitesses de rotation de l'électrode de Mn (500, 1000, 2000 et 3000 rpm).

La même allure générale des courbes démontre un comportement similaire à celui obtenu avec l'électrode immobile en solution agitée.

L'augmentation de la vitesse de rotation met clairement en évidence l'existence de l'effet de diffusion dans le domaine actif (plus la vitesse de rotation grande, plus les densités de courant grandes).

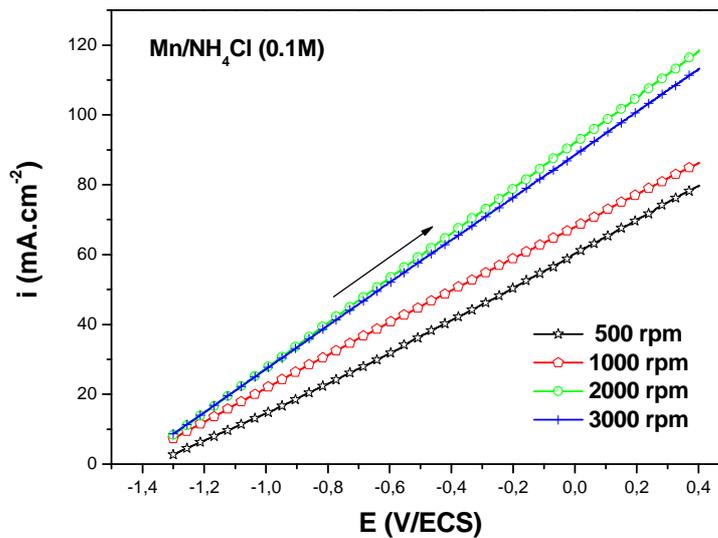


Figure III.8 : Tracés anodiques « aller » de l'ETD de Mn dans la solution de NH_4Cl 0.1M à pH initial, pour différentes vitesses de rotation (500, 1000, 2000 et 3000 rpm), $v_b=50$ mV/sec.

III.1.4.2 Extrapolation des droites de Tafel

La figure III.9 illustre le graphe semi-logarithmique $\log(i)=f(E)$, d'une électrode de manganèse fixe dans la solution de NH_4Cl 0.1M agitée magnétiquement et désaérée par barbotage d'azote.

L'extrapolation des droites de Tafel, anodique et cathodique donnent i_{cor} , E_{cor} , b_a , et b_c qui sont mentionnés dans la figure III.9.

Ces valeurs de i_{cor} et E_{cor} ne sont pas très éloignées de celles obtenues par les essais de perte de masse (loi de Faraday) et par chronopotentiométrie en circuit ouvert. L'écart varie selon les conditions des expériences réalisées (condition spontanées ou imposées à l'électrode de travail).

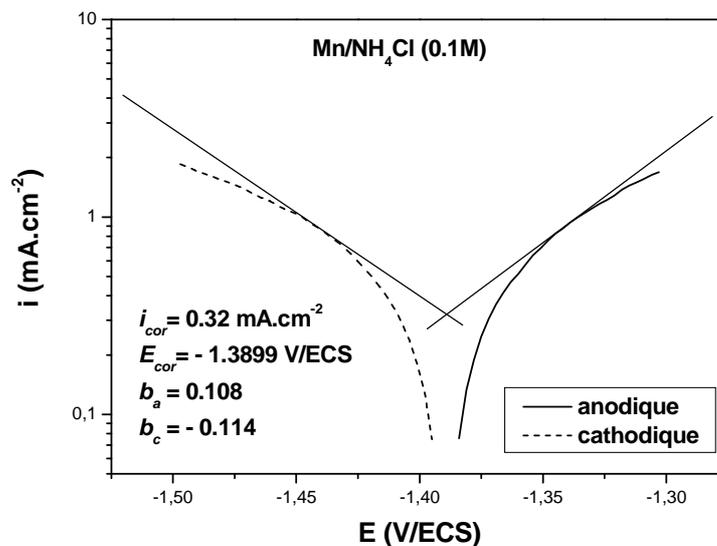


Figure III.9 : Extrapolation des droites de Tafel, Mn/NH_4Cl 0.1M, électrode fixe, $v_b=5$ mV/sec, solution agitée et désaérée par N_2 .

III.1.5 Impédance électrochimique

Pour mieux analyser la cinétique de dissolution du manganèse en milieu chlorure d'ammonium (NH_4Cl) nous avons effectué plusieurs tracés de diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion à différents temps d'immersion, et en imposant le potentiel d'abandon déduit des courbes de voltamétrie après 10 cycles de balayage en potentiel à différentes vitesses de rotation.

Les mesures de ces diagrammes ont été effectuées en mode potentiostatique avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz, à raison de 10 points par décade. Tous les diagrammes sont représentés dans le plan de Nyquist.

III.1.5.1 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédances

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur le manganèse dans une solution de NH_4Cl 0.1M à E_{cor} pour différents temps d'immersion sont portés sur la figure III.10.

On a imposé un potentiel de perturbation sur trois points:

- 1) dès immersion, 2) après 10 minutes, 3) et après 2 heures d'immersion.

En hautes fréquences dans tous les diagrammes, on observe une boucle capacitive associée à la résistance de transfert de charges et à la capacité de double couche.

Nous nous sommes intéressés à l'exploitation du spectre (c) relatif à $t = 2$ h, dans la figure III.10(c), ceci dans le but d'apporter plus d'indications. La première boucle capacitive signalée ci-dessus est suivie d'une boucle inductive puis d'une boucle capacitive et d'une boucle inductive, ce qui révèle donc la relaxation de trois adsorbats.

La boucle inductive traduit un effet de dissolution. La boucle capacitive peut être reliée à un phénomène redox, entre le produit de corrosion (Mn^{2+}) et le substrat (Mn).

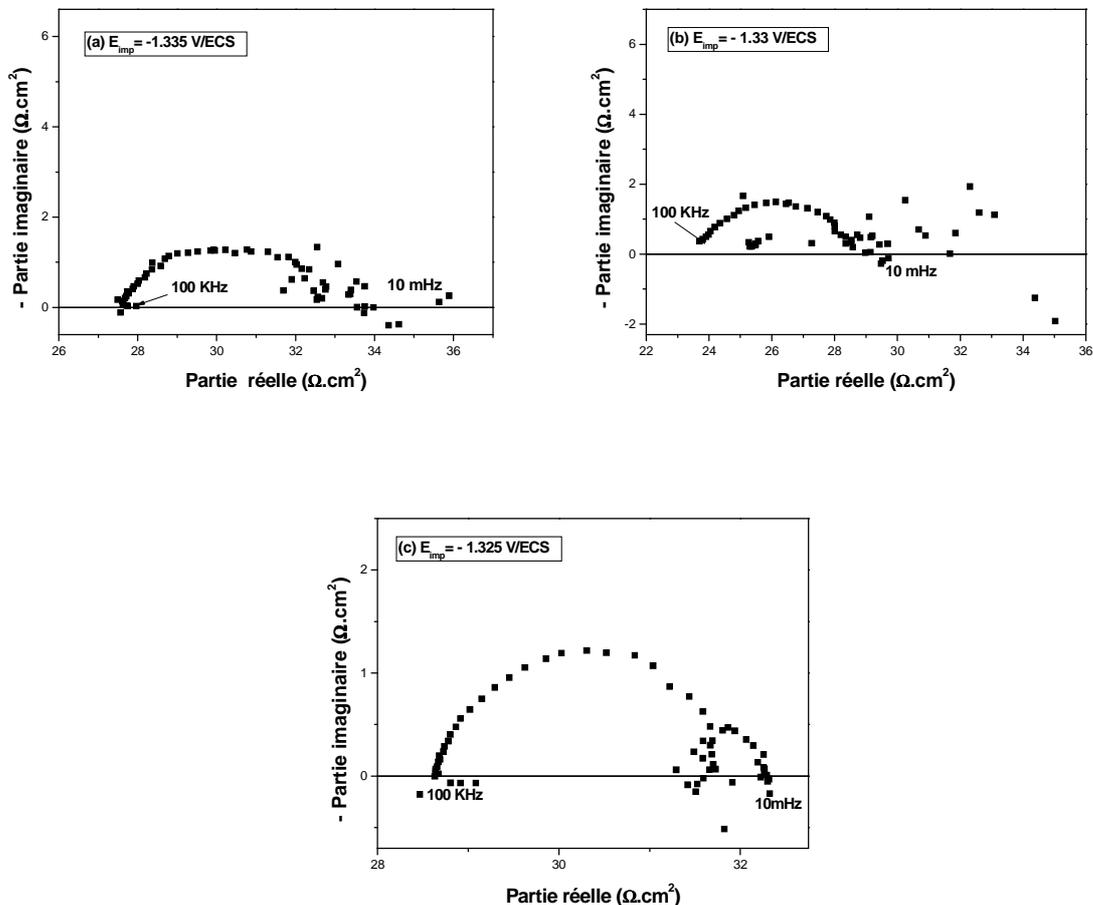


Figure III.10 : Diagrammes d'impédance de Mn dans NH_4Cl 0.1 M à pH initial, au potentiel de corrosion à différents temps d'immersion : (a) dès immersion 0 min, (b) après 10 min, et (c) après 2 heures, solutions aérées

III.1.5.2 Influence de la vitesse de rotation sur les diagrammes d'impédances

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel d'abandon sur électrode de manganèse dans la solution NH_4Cl 0.1M après 10 cycles de balayage en potentiel pour différentes vitesses de rotation sont présentés sur la figure III.11.

Ces diagrammes se composent de quatre boucles, lesquelles correspondent à :

- Une boucle capacitive à hautes fréquences attribuable au processus de transfert de charge, de diamètre R_{tc} et de fréquence caractéristique f_c ainsi à la capacité de double couche. La valeur de la capacité de la double couche C_{dc} est alors estimée par la

$$\text{relation } C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_c R_{tc}}$$

- Une boucle inductive de fréquence caractéristique f'_c .
- d'une boucle capacitive caractéristique f''_c et dont la capacité associée a pour valeur :

$$C'' = \frac{1}{2\pi f'_c R''}$$
- Une boucle inductive plus au moins marquée.

Les spectres d'impédance reproduits dans la figure III.11, montrent une décroissance de la résistance de transfert de charge (R_t) (diamètre de premier demi-cercle) avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode, donc on peut dire que l'augmentation de la vitesse de rotation de la vitesse de l'électrode accélère le processus de transfert de charge lié à la réaction de dissolution du manganèse. Plus R_t est grande plus la réaction est lente.

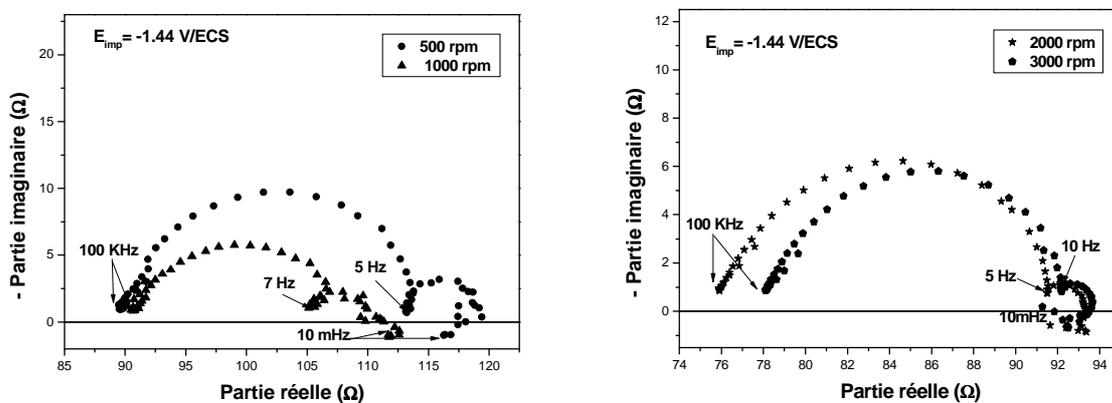


Figure III.11 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel d'abandon, après 10 cycles de balayage en potentiel, d'une électrode de manganèse dans le milieu de NH_4Cl (0.1M) pour différentes vitesses de rotation (500, 1000, 2000 et 3000 rpm), milieu désaéré.

III.1.6 Analyse de surface d'électrode

L'état de surface d'une électrode abandonnée au potentiel de corrosion (à $I=0$) pendant 2 heures, pour une vitesse de rotation de 1000 rpm, a été observé au d'un microscope électronique à balayage, tandis qu'une analyse d'identification aux rayons X (DRX) a été effectuée.

III.1.6.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) (Morphologie, Analyse EDS)

Nous avons effectué une caractérisation de la surface de l'électrode Mn avant manipulation, après 2 heures d'immersion (corrosion spontanée), par le MEB et une analyse X (EDS).

Cette technique de microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser l'état de surface par des images de morphologie et de spectres d'analyse EDS d'identification et de quantification (pourcentage des éléments présents sur la surface d'électrode).

Juste après le polissage, lavage et séchage, nous avons examiné l'état de surface de l'échantillon de manganèse. La figure III.12A permet l'observation d'une surface lisse avec des traits dus au polissage à sec.

Les photos (B) et (C) de la figure II.12 présentent la morphologie MEB à agrandissement différent, prises sur l'état de surface après 2 heures d'immersion dans la solution de NH_4Cl 0.1M suivant $E_{\text{abandon}} = f(t)$.

L'examen de ces photos montre que la surface est recouverte d'une couche d'oxyde. Par ailleurs, une nature poreuse du film formé est remarquable dans la photo(C).

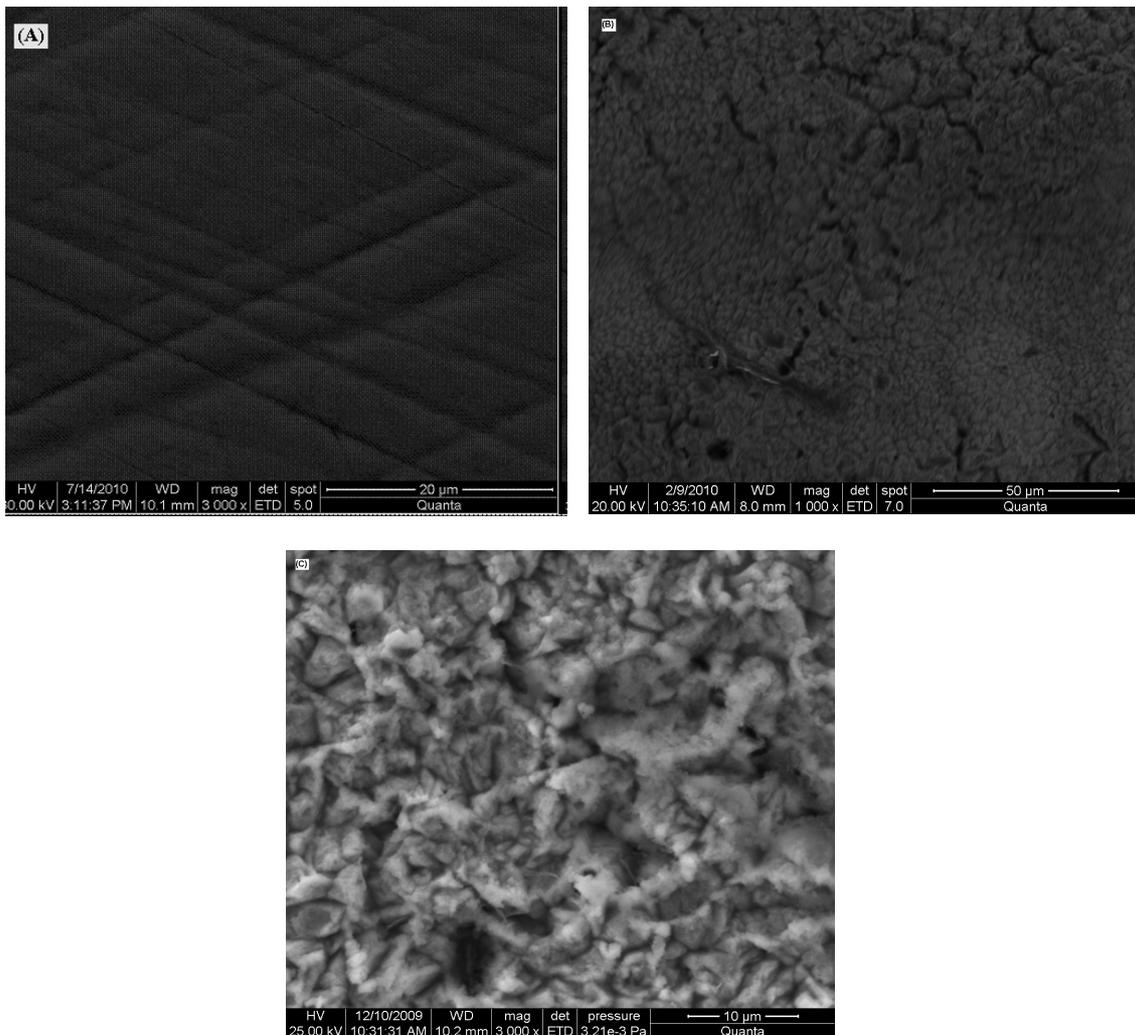


Figure III.12 : Photos MEB d'une électrode de Mn : dans NH_4Cl 0.1 M à pH initial, (A) surface après polissage, (B) et (C) après 2 heures d'expérience à l'abandon, à agrandissement de 1000X et 3000X.

L'analyse EDS effectuée à la surface du film formé a permis de mettre en évidence la présence d'atomes de manganèse et d'oxygène, ce qui caractérise la formation d'oxydes de manganèse figure III.13, les pourcentages massiques et atomiques des ces éléments sont donnés dans le tableau III.3.

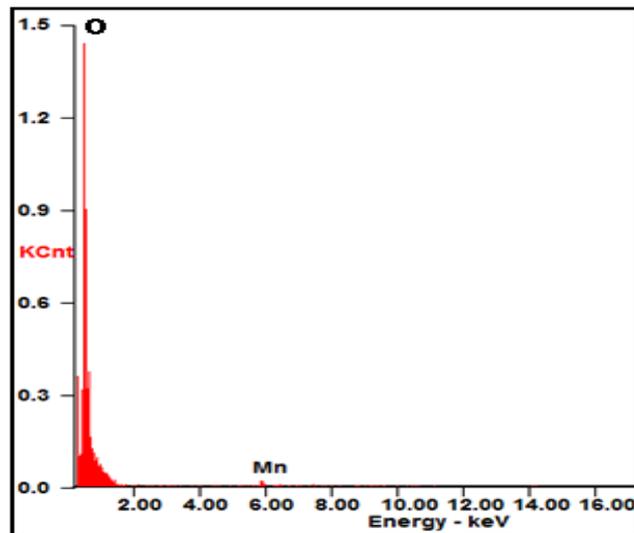


Figure III.13 : Spectre EDS du film d'oxyde formé sur la surface de l'échantillon système Mn/NH₄Cl 0.1M à pH initial.

Tableau III.3 : Pourcentages massiques et atomiques des éléments présents dans le spectre EDS. Système Mn/NH₄Cl 0.1M à pH initial.

<i>Elément</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>O</i>	95.76	98.73
<i>Mn</i>	04.24	01.27

III.1.6.2 Diffraction des rayons X

La couche d'oxyde formée sur la surface de l'électrode de Mn dans NH₄Cl 0.1M après expérience, a été caractérisée par diffraction des rayons X. La figure III.14 montre le diffractogramme obtenu à la surface de l'électrode de Mn dans une solution de NH₄Cl 0.1M, après 2 heures.

Le diffractogramme montre 2 pics plus intenses, attribués à des oxydes de manganèse à deux et trois degrés d'oxydation, à savoir Mn₃O₄ et/ou Mn₂O₃, d'après les fiches ASTM.

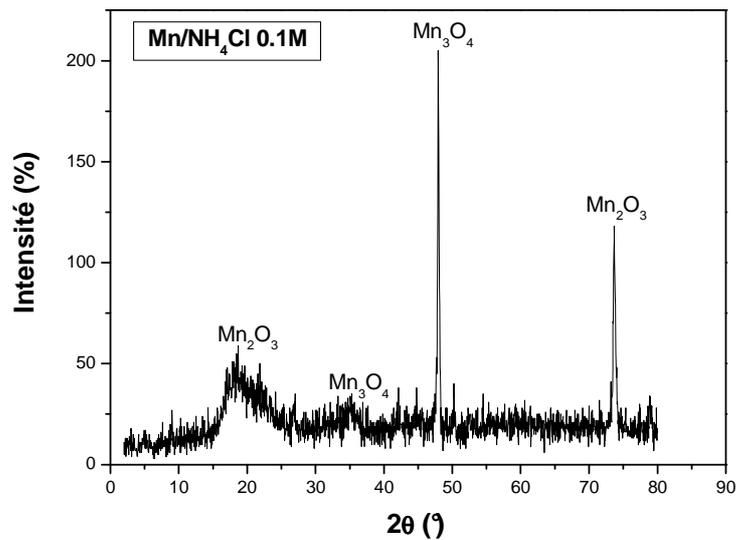
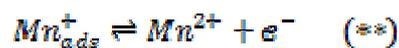
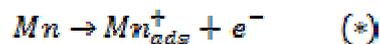


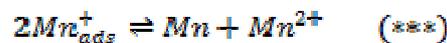
Figure III.14 : Diffractogramme obtenu sur l'électrode de Mn dans NH_4Cl 0.1M

III.1.7 Mécanisme de la dissolution du manganèse en milieux acides, approche bibliographique

Kolzin.L.F et coll. [10,11] ont proposé un modèle de dissolution anodique du manganèse dans des milieux de chlorure d'ammonium NH_4Cl et de bromure d'ammonium NH_4Br , permettant d'expliquer la présence des intermédiaires adsorbés de manganèse, par la méthode des tracés potentiodynamique $i = f(E)$.



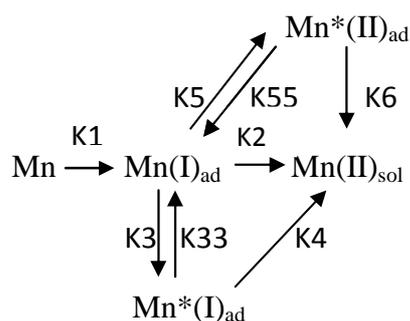
L'ion intermédiaire Mn_{ads}^+ formé par la réaction (*) peut s'oxyder par la réaction (**), ou encore peut se lier avec un autre ion dans l'interface (double couche électrique) ; réaction de désorption.



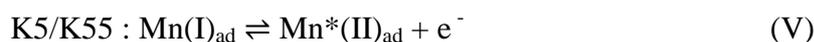
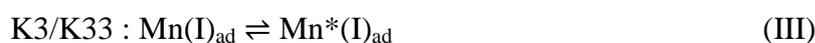
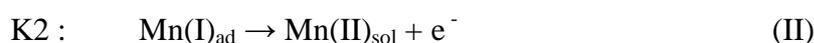
L'espèce intermédiaire adsorbé Mn_{ads}^+ est instable et rapidement consommé par les réactions concurrentielles (**) et (***)

Les particules Mn^+ ils n'appartiennent pas aux ions stables du manganèse, donc généralement ils ne sont pas présents dans les solutions.

B.Messaoudi [1] a proposé un modèle de dissolution anodique du manganèse en milieu acide :



Ce schéma réactionnel représente les étapes élémentaires suivantes :



K1 à K6 sont les constantes de vitesse des réactions directes, K33 et K55 celles des réactions inverses, sans que soit toutefois établie d'hypothèse ou d'exigence sur le degré de réversibilité des processus. Les étapes (IV) et (VI) sont considérées des dissolutions autocatalytiques, c'est-à-dire il n'y a pas de consommation ni de production de l'espèce intermédiaire de réaction, marqué par « * ». Les réactions IV et VI n'interviennent donc pas dans le bilan de matière. Les espèces intermédiaires de réaction Mn(I)_{ad} , $\text{Mn}^*(\text{I})_{\text{ad}}$ et $\text{Mn}^*(\text{II})_{\text{ad}}$ sont désignées respectivement par les taux de recouvrements superficiels θ_1 , θ_2 et θ_3 .

Le modèle proposé doit pouvoir reproduire trois constantes de temps faradiques, soit sous forme capacitive ou inductive.

Les résultats qu'on a obtenus pour le système $\text{Mn}/\text{NH}_4\text{Cl}$ sont en concordance avec ceux qui sont proposés dans la littérature sur le plan du mécanisme réactionnel de la dissolution à plusieurs étapes ou nombre de chemins de dissolution prouvé notamment par les spectres d'impédance électrochimique.

Les diagrammes d'impédance électrochimique nous montrent trois constantes de temps faradiques, sous forme capacitive et inductive, ce qui précise que le processus d'électrode de manganèse n'est pas régi par une seule réaction ou étape réactionnelle. Les trois boucles données par les spectres d'impédance auraient pour origine les relaxations de recouvrements d'espèces adsorbées sur la surface anodique de l'électrode [1, 9, 10]. Notre résultat et ceux de la littérature confirment que la prise en considération de trois recouvrements superficiels peut rendre compte de la complexité de la cinétique anodique quel que soit le système $\text{Mn}/\text{milieu acide}$.

III.2 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU MANGANESE EN MILIEU ALCALIN KOH

L'étude entreprise dans cette partie repose sur l'observation et l'analyse des phénomènes de corrosion et de dissolution du manganèse en milieu alcalin en concentrations différentes et plus précisément celles utilisées dans les piles de type commercial. Différentes méthodes d'étude sont mises en contribution. L'influence de plusieurs facteurs est traitée. Divers paramètres cinétiques sont déterminés auxquels il faut ajouter l'observation morphologique de l'électrode et l'identification de produits restant à la surface d'électrode.

III.2.1 Corrosion spontanée

III.2.1.1 Perte de masse en fonction du temps d'immersion

Nous avons étudié la corrosion spontanée du manganèse par la mesure de la perte de masse en fonction du temps d'immersion dans une solution KOH 9M à pH initial de 16.2 pour différents temps d'immersion : 30 min, 1, 2, 4, 6, 16 et 24 heures.

Dans des béchers contenant près de 50 ml de solutions de KOH 9M, on plongeait des disques de Mn de surface égale à 0.76 cm^2 dont la surface rugueuse a été enrobée du l'Araldite, la surface lisse quant à elle a été polie mécaniquement.

L'échantillon de Mn est placé verticalement dans le bûcher, la solution n'étant pas agitée.

La pesée de l'électrode est effectuée par une balance analytique avant immersion, à savoir après polissage, lavage et séchage avec du papier absorbant, et après immersion.

Une fois le temps d'immersion écoulé, les disques sont rincées avec l'eau distillée et séchés puis pesés pour une deuxième fois.

Il est à noter que nous avons observé l'état de surface des échantillons de Mn avant, pendant et après manipulations. Au cours de l'immersion de l'électrode de Mn, nous avons remarqué un dégagement gazeux juste au premier moment d'immersion, sans aucun changement de l'état de la surface de l'électrode.

La figure III.15 représente la courbe de perte de masse en fonction du temps d'immersion - $\Delta m = f(t)$, où ($\Delta m =$ la masse d'électrode de Mn après expérience - la masse d'électrode Mn avant immersion).

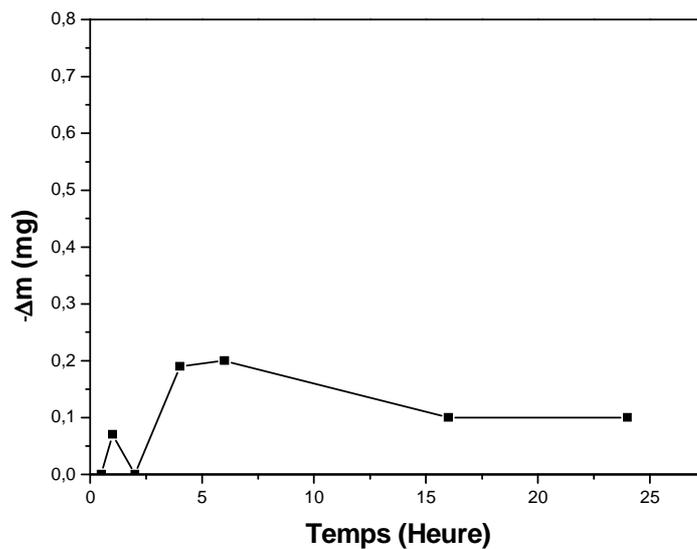


Figure III.15 : Courbe de perte de masse en fonction du temps d'immersion pour le système Mn/KOH 9M à pH initial.

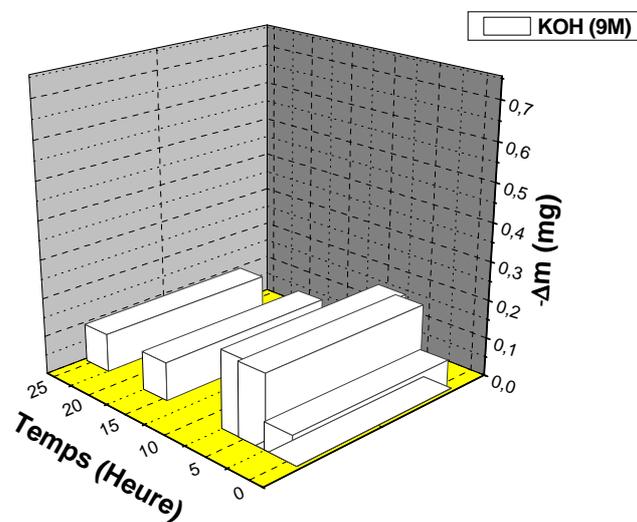


Figure III.16 : Histogramme de perte de masse en fonction du temps d'immersion pour le système Mn/KOH 9M à pH initial.

Les résultats portés sur les figures III.15 et III.16, nous montrent que les pertes en poids de manganèse tendent vers une constance en fonction du temps d'immersion, on remarque une perte de masse brusque et assez prononcée juste au premier moment d'immersion, ensuite diminue grandement et rapidement, puis se stabilise, on en déduit que la corrosion spontanée de ce métal est faible dans ce milieu d'étude.

III.2.1.2 Mesure du courant et de la vitesse de corrosion

A partir de la loi de Faraday présentée dans le chapitre II, on peut calculer le courant et la vitesse de corrosion.

Pour le calcul des valeurs de i_{cor} (densité de courant de corrosion), on divise le courant de corrosion calculé par la surface de l'électrode de manganèse.

Pour une meilleure distinction de la corrosion du manganèse, on a calculé la vitesse de corrosion v_{cor} en mm/an.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau III.4:

La corrosion de Mn dans le milieu KOH 9M est très faible, dégagement gazeux juste au premier moment d'immersion.

Tableau III.4 : densité de courant de corrosion et vitesse de corrosion spontanée du manganèse dans KOH 9M calculées à partir de la loi de Faraday

Temps d'immersion	30min	1heure	2heures	4heures	6heures	16heures	24heures
- Δm (mg)	0.0	0.07	0.0	0.19	0.2	0.1	0.1
i_{cor} (A/cm ²)	0.0	8.99 10 ⁻⁵	0.0	6.1 10 ⁻⁵	4.28 10 ⁻⁵	8.03 10 ⁻⁶	5.35 10 ⁻⁶
v_{cor} (mm/an)	0.0	1.08	0.0	0.73	0.51	0.097	0.064

Ce tableau fait ressortir que la corrosion du manganèse est très faible dans les milieux alcalins concentrés. Ces résultats donnent une indication importante sur le degré de corrosion du manganèse dans le milieu KOH 9M.

Les densités de courant de corrosion sont faibles, et on remarque qu'il n'existe pas d'évolution progressive que ce soit dans le sens de l'augmentation ou de la diminution de i_{cor} en fonction de temps d'immersion. La variation de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion ne montre donc pas d'évolution linéaire. Nous avons calculé les différentes vitesses v_{cor} pour le Mn dans KOH 9M en mm/an pour mieux situer l'ampleur ou la négligence de l'effet de corrosion et évaluer sa conséquence sur le plan pratique, à savoir sur la durée de vie du matériau. Ce milieu convient bien pour le stockage de pile du fait que l'autodécharge peut être considérée comme négligeable.

II.2.1.3 Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) - Concentration en Mn²⁺ dissous

Lors de l'étude de la corrosion spontanée par la méthode de perte de masse, on a procédé à l'analyse par la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), des échantillons de chaque bain d'étude afin de déterminer la concentration en ions Mn²⁺ contenus dans chaque solution d'analyse et pour pouvoir comparer les résultats obtenus entre les deux méthodes.

Les résultats obtenus par la (SAA) sont portés dans le tableau (III.5).

Tableau III.5 : Concentration en ions Mn^{2+} en fonction du temps d'immersion dans KOH 9M

Durée (heures)	0.5	1	2	4	24
Concentration (ppm)	-0.0217	-0.0346	0.0217	0.0384	0.0779

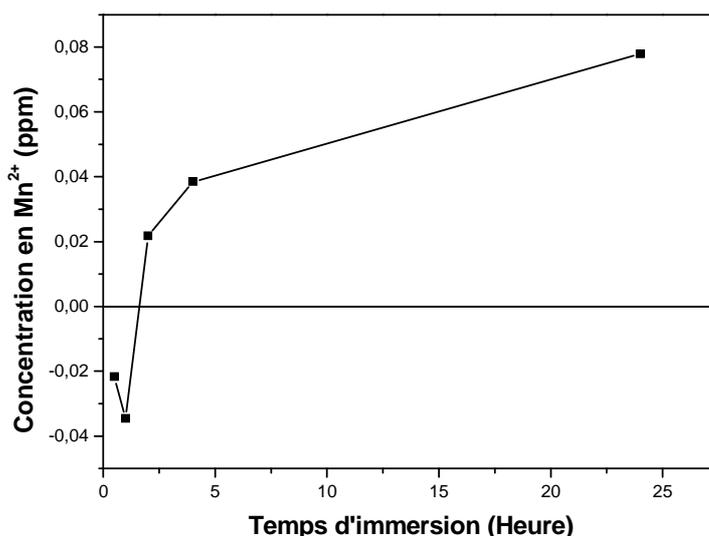


Figure III.17 : Courbe de concentration en ions Mn^{2+} dissous en fonction du temps d'immersion dans KOH 9M

Le tableau III.5 et la figure III.17 font ressortir que même pour les longues durées d'immersion, la corrosion du manganèse n'est pas importante. Le signe (-) montre que la présence des ions Mn^{2+} dans la solution est au dessous de la limite inférieure de l'étalonnage qui est de l'ordre de 1 ppm (10^{-6}). On peut dire que ce milieu n'est pas agressif pour le manganèse, ce qui confirme les résultats précédents de perte de masse à l'abandon (loi de Faraday).

III.2.2 Chronopotentiométrie en circuit ouvert : Suivi du potentiel d'abandon (influence de la concentration)

La figure III.18 représente l'évolution du potentiel à l'abandon de l'électrode de Mn en solution de KOH à différentes concentrations, à savoir 1, 5 et 9M, et à pH initial.

On note pour les courbes (a) et (b) concernant les solutions de KOH aux concentrations de 1 et 5M respectivement que le potentiel de corrosion augmente rapidement pour se stabiliser nettement à partir de 4 minutes pour KOH 1M, et de 10 minutes pour le KOH 5M. Pour la courbe (c) à KOH 9M, on distingue trois zones dans l'évolution de la courbe $E_{cor} = f(t)$. Le potentiel de corrosion diminue pendant un temps très bref de l'ordre de quelques secondes.

Cette diminution est due à la dissolution de la couche d'oxyde qui s'est formée en contact de l'air ambiant avant immersion. Au-delà, le potentiel augmente et se stabilise d'une façon lente, ce qui traduit un effet passif du métal.

On constate que dans le cas de la solution KOH 9M, le potentiel enregistré correspond à des valeurs les plus cathodiques. Et dans le cas de KOH 1M, le potentiel de corrosion tend vers zéro. Lorsqu'on augmente la concentration, le palier de potentiel augmente vers les valeurs plus cathodiques.

Le manganèse présente un processus de corrosion-passivation dans le milieu alcalin KOH à différentes concentrations. Etant donné les valeurs plus cathodiques du potentiel d'abandon du système Mn/KOH 9M, celui-ci conviendrait mieux pour l'application dans une pile alcaline.

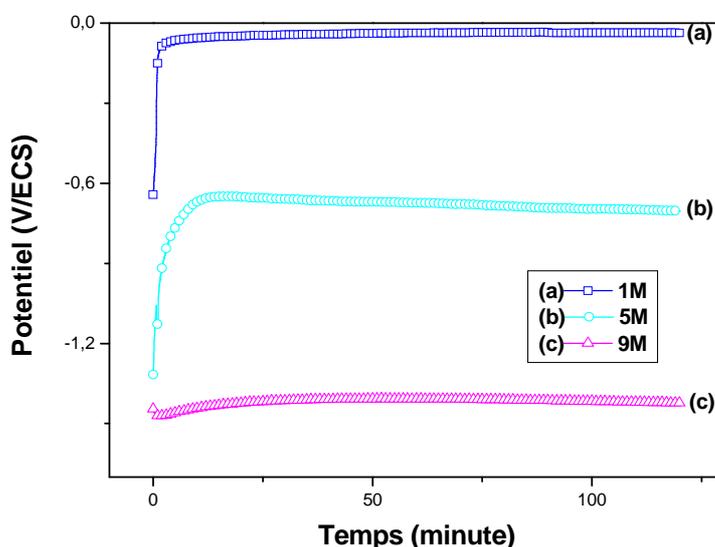


Figure III.18 : Evolution de potentiel de corrosion en fonction du temps du système Mn/KOH, à différentes concentrations (a) 1M, (b) 5M et (c) 9M.

III.2.3 Comportement anodique d'une électrode de Mn immobile

III.2.3.1 Tracés anodiques « aller-retour », influence de concentration

La figure III.19 présente le deuxième cycle des courbes $i=f(E)$ de Mn obtenues dans le milieu alcalin de KOH à différentes concentrations, à savoir 1, 5, 9 et 12M, la vitesse de balayage en potentiel est fixée à 5 mV/sec, électrode fixe et solution agitée par barreau magnétique.

Dans tous les voltamogrammes enregistrés, il existe des pics anodiques et cathodiques.

Deux pics bien notables, un pic d'oxydation au tracé « aller » et un de réduction au tracé « retour », apparaissent dans tous les cas de concentrations. Un pic qui correspond à une

oxydation au tracé « retour » vers $-0.7V$, est toujours détecté, quelles que soient les concentrations de KOH. La hauteur de courant de ce pic d'oxydation « retour » est variable en fonction de la concentration de la solution de KOH (plus la concentration grande, plus la hauteur de pic grande). L'évolution cinétique ($i=f(E)$) apparaît mieux dans les figures III.20 et III.21 présentées plus loin.

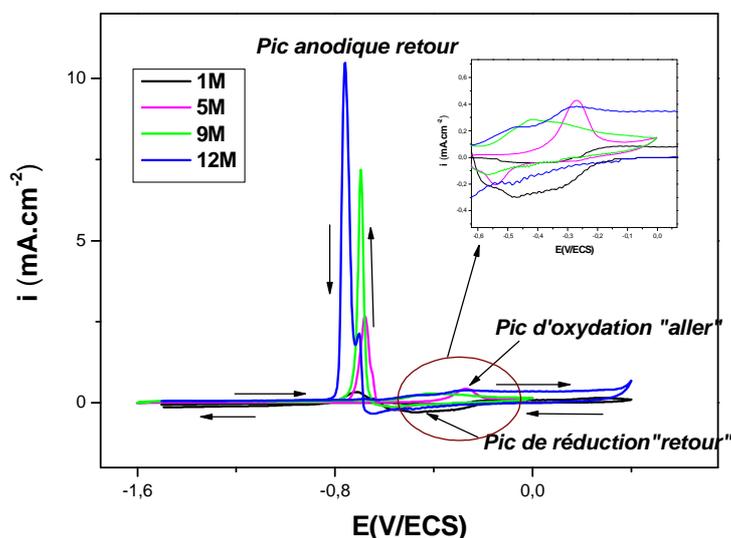


Figure III.19 : Voltammogrammes obtenus à différentes concentrations de KOH pour une électrode de Mn immobile, solution agitée, $v_b=5mV/sec$

III.2.3.2 Tracés anodiques « aller- retour » milieu KOH 9M à des vitesses de balayage grandes

La figure III.20 présente le deuxième cycle des voltammogrammes de Mn en milieu alcalin KOH 9M obtenus à différentes vitesses de balayage en potentiel plus élevées, à savoir 50, 100, 200 et 500 mV/sec.

Deux pics bien notables, un pic d'oxydation au tracé « aller » aux environs de 0 V et un pic de réduction au tracé « retour » aux environs de $-0.3V$, apparaissent dans tous les cas de concentration et de nombre de cycles (non-représentés dans la figure), ainsi que, quelles que soient les vitesses de balayage de potentiel et de rotation de l'électrode utilisées.

Un pic qui correspond à une oxydation au tracé « retour », vers $-0.6 V$, est toujours détecté quelques soient les conditions de balayage et de nombre de cycles, mais uniquement pour des vitesses assez faibles de balayage en potentiel, 50 et 100 mV/sec. A cette concentration 9M, pour des vitesses de balayage plus élevées, ce pic d'oxydation « retour » est quelquefois observable et aussi de hauteur variable en fonction du nombre de cycles à 50, 100 et 200 mV/sec. En revanche, il n'est jamais détecté à la vitesse de 500 mV/sec.

La formation de l'espèce passivante vers 0 V se réduit lentement au tracé « retour » et la dissolution active se déroule si le recouvrement de surface par le film passif disparaît

suffisamment. Le courant par rapport au tracé « aller » retombe, sans doute il y a un processus de dissolution-précipitation car au tracé anodique suivant, on n'observe pas de retombée de courant au même potentiel mais à une valeur beaucoup plus anodique. Quand le balayage de potentiel est rapide, la réduction de l'espèce passivante est insuffisante et le pic de courant anodique au tracé « retour » n'apparaît plus.

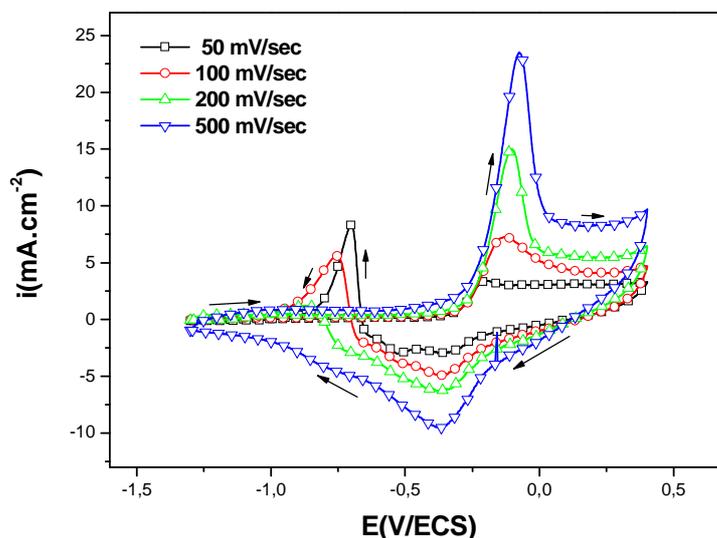


Figure III.20 : Voltammogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage en potentiel (50, 100, 200, et 500 mV/sec) pour une électrode de Mn dans KOH 9M, solution agitée

III.2.4 Comportement anodique d'une électrode tournante à disque (ETD) de Mn

III.2.4.1 Tracés anodiques « aller » à différentes vitesses de rotation

La figure III.21 montre les courbes de polarisation potentiodynamique en balayage anodique « aller » d'une électrode de Mn dans la solution KOH 9M ($v_b=50$ mV/sec), tracées à différentes vitesses de rotation de l'électrode de Mn (500, 1000, 2000 et 3000 rpm).

La même allure générale des courbes démontre un comportement similaire à différentes vitesses de rotation. On remarque, cependant, que les valeurs des densités de courant sont plus élevées, aux vitesses de rotation plus élevées 2000 et 3000 rpm, au niveau du pic d'oxydation et des parties de courbes situées au-delà de ce pic. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'aux vitesses de rotation moins grandes, la formation de la couche passivante est favorisée par la lenteur de l'agitation. L'analyse du comportement cinétique relatif aux pseudo-paliers observés après les pics d'oxydation peut être complétée par le tracé des diagrammes de Levich et Koutechky-Levich pour mieux se rendre compte de la participation de l'effet diffusionnel.

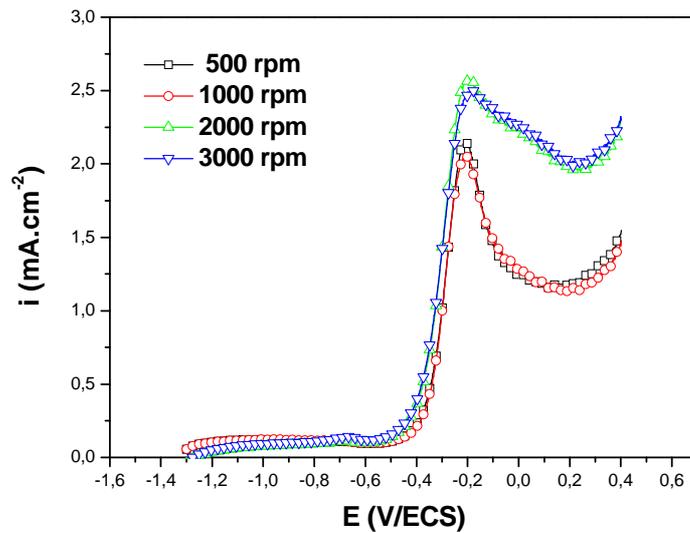


Figure III.21 : Tracés anodiques « aller » de l'ETD de Mn dans la solution KOH 9M à pH initial, pour différentes vitesses de rotation (500, 1000, 2000 et 3000 rpm), $v_b=50$ mV/sec.

III.2.4.2 Extrapolation des droites de Tafel

La figure III.22 montre le graphe semi-logarithmique $\log(i)=f(E)$, d'une électrode de manganèse fixe dans une solution KOH 9M agitée et désaérée par N_2 .

L'extrapolation des droites de Tafel, anodique et cathodique, donne i_{cor} , E_{cor} , b_a , et b_c qui sont mentionnés dans la figure III.22.

Ces valeurs de i_{cor} et E_{cor} concordent du point de vue interprétation, avec les résultats obtenus par les essais de perte de masse (loi de Faraday) et par chronopotentiométrie en circuit ouvert.

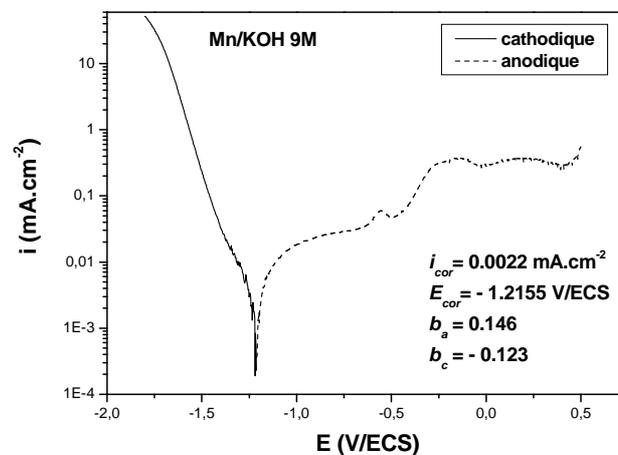


Figure III.22 : Extrapolation des droites de Tafel, Mn/KOH 9M, électrode fixe, $v_b=5$ mV/sec, solution agitée et désaérée par N_2 .

III.2.5 Impédance électrochimique

Nous avons effectué plusieurs tracés de diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion à différents temps d'immersion, et en imposant le potentiel d'abandon déduit des courbes de voltamétrie après 10 cycles de balayage en potentiel à différentes vitesses de rotation, pour mieux comprendre le comportement du manganèse dans le milieu alcalin KOH 9M.

III.2.5.1 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance

La figure III.23 montre les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur le manganèse dans une solution KOH 9M à E_{cor} ceci pour différents temps d'immersion à E_{cor} (lu sur le Potentiostat/Galvanostat lors de la manipulation), électrode fixe, solution agitée.

a) dès immersion, b) 10 min après expérience, c) après 1 heure d'immersion, d) et après 2 heures d'immersion.

Les diagrammes d'impédance électrochimique dans le cas d'électrode de manganèse immobile (figure III.23) indiquent la prépondérance du processus de transfert de charges et d'un comportement capacitif.

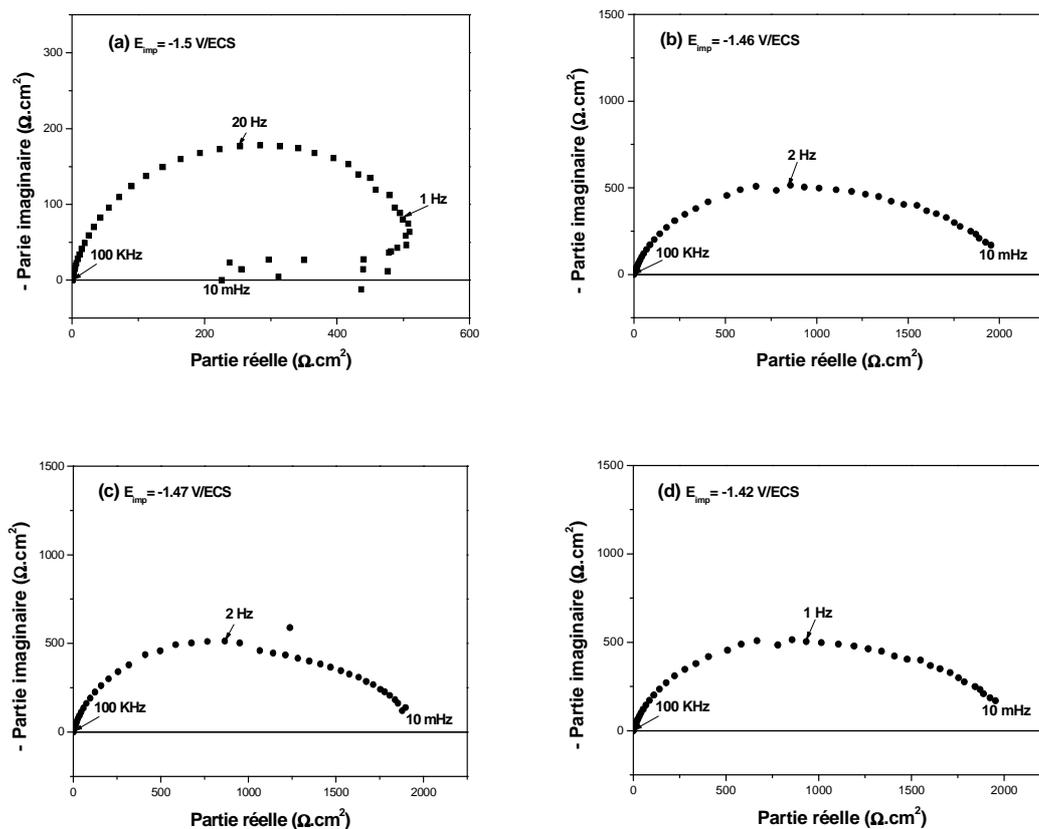


Figure III.23 : Diagrammes d'impédance de Mn dans KOH 9M à pH initial, à E_{cor} pour différents temps d'immersion : (a) dès immersion 0 min, (b) après 10 min de d'expérience, (c) après 1 heure d'expérience, (d) après 2 heures d'expérience, solutions aérés

III.2.5.2 Influence de la vitesse de rotation sur les diagrammes d'impédance

La figure III.24 montre les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur l'électrode de manganèse dans la solution KOH 9M après 10 cycles de balayage en potentiel ($v_b = 50$ mV/sec) pour différentes vitesses de rotation (500, 1000, 2000 et 3000 rpm), solution désaérée.

Dans le cas d'électrode de Mn tournante, on peut distinguer deux boucles capacitives et une boucle inductive pour chaque spectre d'impédance. La deuxième boucle capacitive peut être liée à un effet de passivation, la première étant attribuable à la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche. Les arcs inductifs apparus après la 2^{ème} boucle capacitive dans les diagrammes d'impédance électrochimique (Figure III.24) caractérisent un effet de dissolution.

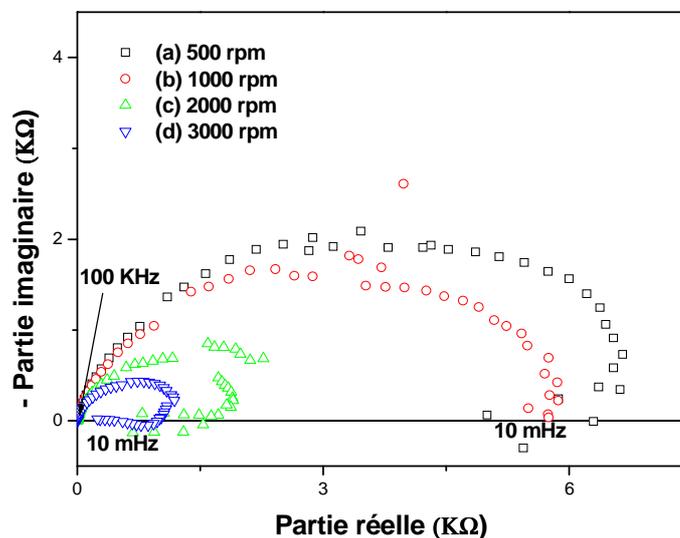


Figure III.24 : Diagrammes d'impédance tracés après 10 cycles de balayage en potentiel d'une électrode de manganèse dans le milieu alcalin KOH 9M pour différentes vitesses de rotation (500, 1000, 2000 et 3000 rpm), milieu désaéré

III.2.6 Analyse de surface de l'électrode (MEB, EDS)

La technique de microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser l'état de surface par des images de morphologie et de spectres d'analyse EDS d'identification et de quantification d'éléments présents sur la surface d'électrode.

Juste après le polissage, lavage et séchage, nous avons examiné l'état de surface de l'échantillon de manganèse. Dans la figure (III.25A) on a observé une surface lisse avec des traits dû au polissage à sec.

La photo (B) dans la figure III.25 présente la morphologie MEB de même agrandissement que (A), prise sur l'état de surface de l'électrode tournante à disque (1000 rpm) de Mn après 2 heures d'immersion à l'abandon dans KOH 9M.

L'examen de la photo (B) montre des traits de polissage sur la surface ainsi que des points de corrosion. La formation éventuelle d'une couche d'oxyde n'est pas évidente. Par contre, l'analyse EDS effectuée sur la surface de l'électrode fait ressortir la présence d'atomes de manganèse et d'oxygène, ce qui laisse admettre l'existence d'oxyde de Mn (Figure III.26), les pourcentages massiques et atomiques sont donnés dans le tableau III.5.

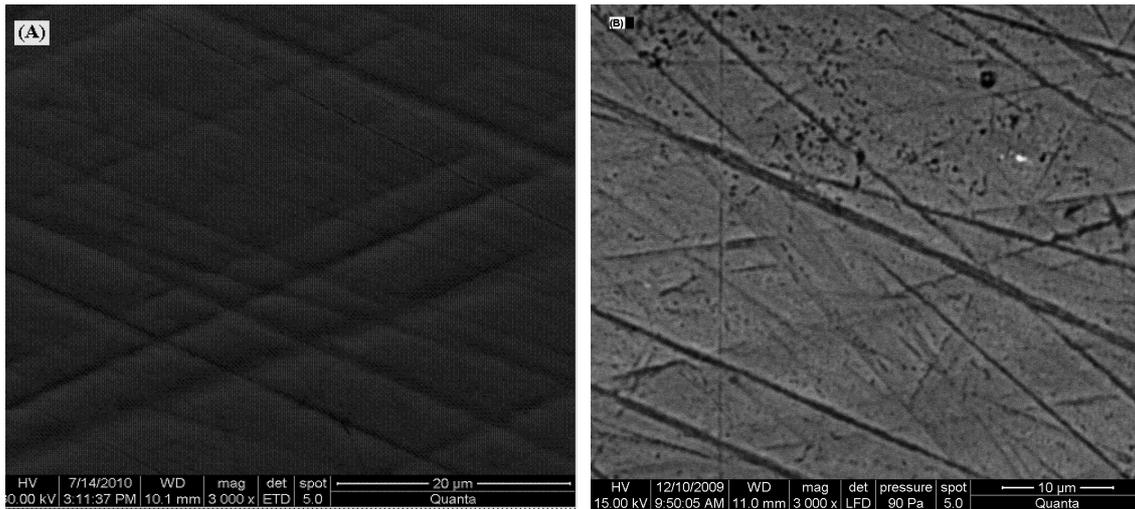


Figure III.25 : Photos MEB d'une électrode de Mn dans KOH 9M à pH initial, (A) surface après polissage, (B) après 2 heures d'expérience à l'abandon.

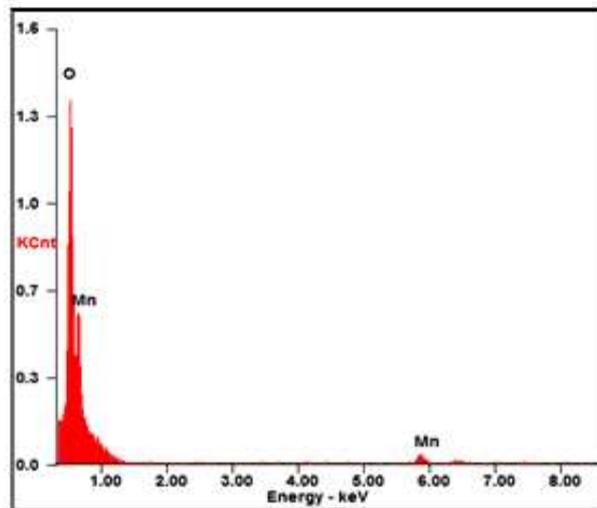


Figure III.26 : Spectre EDS obtenu sur la surface de l'échantillon Mn, système Mn/KOH 9M à pH initial, après 2 heures d'immersion à l'abandon.

Tableau III.5 : Pourcentages massiques et atomiques des éléments d'identification par le spectre EDS. Système Mn/KOH 9M à pH initial.

<i>Elément</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
O	94.25	98.25
Mn	05.75	01.75

Il est à mentionner que plus la concentration en KOH est élevée, moins la couche d'oxyde se forme, l'effet passivant diminue donc quelque peu, ce qui préconise l'utilisation de solution alcaline de concentration élevée en KOH dans le système de pile type Leclanché.

CHAPITRE IV :

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MnO₂ NANOSTRUCTURE ET SON COUPLAGE DANS DES PILES AU Mn ET AU Zn

Nous avons structuré ce chapitre en quatre parties, la première concerne les résultats de synthèse électrochimique de MnO₂ nanostructuré, la deuxième partie les résultats d'analyse effectuée par les méthodes spectroscopique et de DRX, la troisième partie est consacré à la caractérisation par les méthodes électrochimiques, et la quatrième partie porte sur les résultats des couplages Mn/MnO₂ et Zn/MnO₂.

IV.1 Synthèse électrochimique de MnO₂ nanostructure par oxydation de sulfate de manganèse (électrodéposition sur électrode de platine)

Nous avons développé davantage les résultats de synthèse par voie électrochimique en présentant les courbes de voltamétrie cyclique enregistrées en cours de différentes opérations de synthèse et sous l'influence de divers facteurs.

Les courbes montrent l'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel.

Ces courbes ont été tracées dans la gamme de potentiel de 0 à 1600 mV/ECS en «aller-retour » en se basant sur les travaux qui ont été faits auparavant par N.Mimi et coll. [7] dans notre laboratoire mais avec électrodéposition sur une électrode d'or, en fixant la concentration de MnSO₄ à 0.3M et la vitesse de balayage $v_b=10$ mV/sec.

La formation de MnO₂ à l'électrode se produit d'après la réaction suivante :



Les synthèses ont été effectuées en faisant varier la température et le pH.

Le but était de fixer d'abord la température maximale de la cellule électrochimique à 120°C, mais comme on n'avait pas les moyens pour fixer à cette valeur, on s'était limité à une température de 80°C, température maximale à laquelle on pouvait porter le bain thermostaté.

La voltamétrie nous à permis d'étudier la synthèse électrochimique de MnO₂ ainsi que l'influence des différents paramètres sur l'allure des courbes expérimentales.

Les courbes présentées sur les figures IV.1 et IV.2 montrent l'allure générale obtenue en cours du dépôt de MnO₂ sur électrode de platine de surface 0.785 cm², dans une solution MnSO₄ 0.3M. Ces courbes, nous remarquons la présence de deux pics. Le premier anodique, correspond à la réaction d'oxydation de Mn²⁺ en MnO₂ [7], et le deuxième cathodique, il peut correspondre à la transformation de MnO₂ en MnOOH (ou Mn₂O₃, H₂O), soit à la réduction de Mn⁴⁺ en Mn³⁺ [80,81].

IV.1.1 Influence de la température

D'après les voltamogrammes enregistrés à différentes températures et qui sont présentées dans les figures IV.1 et IV.2, on constate que la densité de courant anodique i_a croît en fonction de la température favorisant ainsi un dépôt plus important. Les pics de courant d'oxydation présentent des écarts de i de plus en plus grand avec l'élévation de la température. Les deux pics anodiques obtenus à $80^\circ C$, à $pH=1$ et $pH=2$ sont, respectivement, à $E_a=1,24$ V/ECS et $E_a=1,3$ V/ECS. Les pics de réductions à $pH=1$ sont plus marqués (i plus élevée) que ceux obtenus à $pH=2$.

Le positionnement des pics anodiques et cathodiques par rapport au potentiel, présente des écarts assez grands, ce qui peut signifier une cinétique réactionnelle assez lente du système.

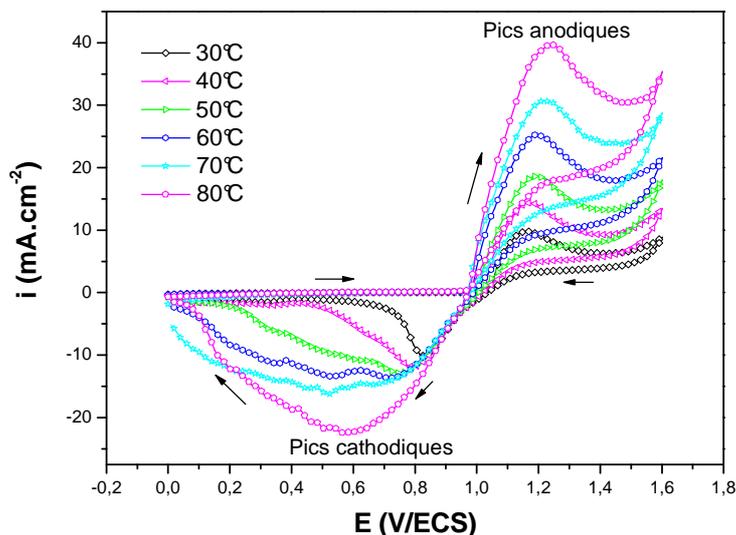


Figure IV.1 : Courbes de voltamétrie cyclique, à différentes températures : 30, 40, 50, 60, 70 et $80^\circ C$, $v_b=10$ mV/sec, $pH=1$, $[Mn^{2+}]=0.3M$.

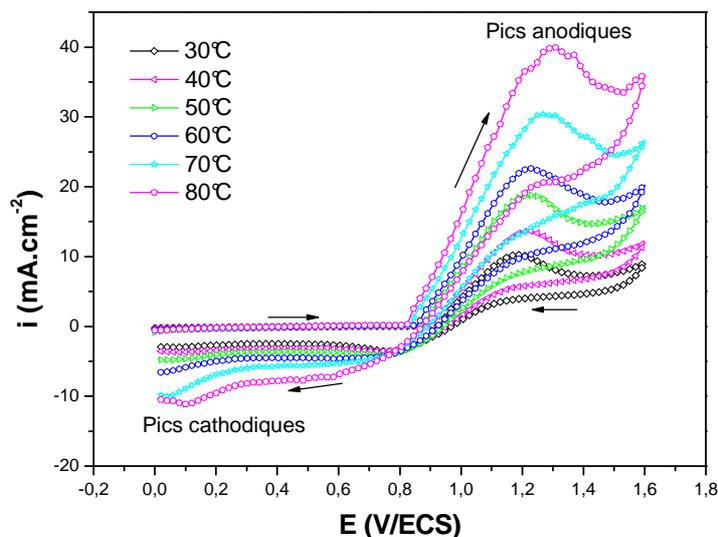


Figure IV.2 : Courbes de voltamétrie cyclique à différentes températures : 30, 40, 50, 60, 70 et 80°C, $v_b=10$ mV/sec, $pH=2$, $[Mn^{2+}]=0.3M$.

IV.1.2 Influence du pH

Le dépôt de MnO_2 à pH 6.5 (pH initial de la solution préparée) était difficile à récupérer. Il s'agissait d'un dépôt compact et uniforme, mais d'une couche très fine, ce qui n'a pas facilité sa récupération pour son analyse.

A pH plus acide (pH=1 et 2), la récupération du dépôt était plus facile, surtout à la température de 80°C, le dépôt se détache au moment de son contact à l'air. Nous constatons que la réaction de synthèse est accélérée en milieu acide (l'apport d'ions H^+ favorise la réaction de synthèse).

Nous constatons que la densité de courant anodique correspondant à la formation de MnO_2 est plus élevée à pH=2 comme c'est indiqué par les courbes i/E en figure IV.3. Le courant du pic anodique se situe à 1.3 V/ECS au pH=2 qui correspond à un meilleur rendement de dépôt de MnO_2 .

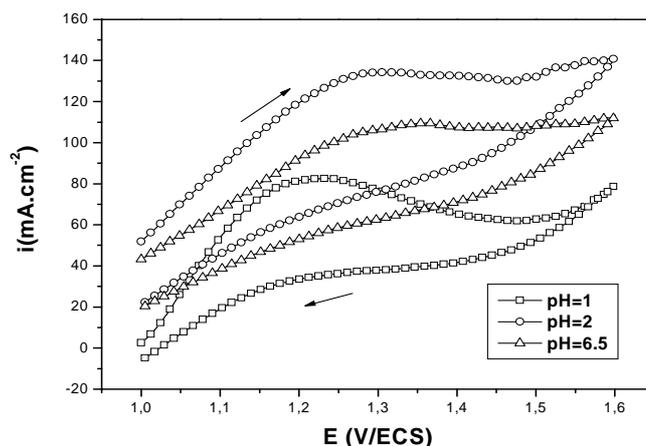


Figure IV.3 : Courbes de voltamétrie cyclique obtenues en cours de synthèse de MnO_2 sur électrode de platine (Pt) de surface de 0.785cm^2 dans une solution de $MnSO_4$ $0.3M$, à différents pH, $v_b=10\text{ mV/sec}$, $T=80^\circ\text{C}$.

IV.2 Caractérisation des poudres de MnO_2 synthétisées

IV.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse EDS

L'analyse par le MEB nous a permis d'observer la morphologie des poudres obtenues par électrodéposition sur électrodes de platine à pH=1 et pH=2.

La figure IV.4, montre les images MEB des poudres obtenues, celles-ci paraissent sous forme de plaquettes de taille $<1\ \mu\text{m}$ avec des points blancs sur la surface. Nous avons fixé le faisceau sur la surface de l'une de ces plaques et on a remarqué que les dépôts sont uniformes comme l'indique la figure IV.5. On remarque que le dépôt de MnO_2 obtenu à pH=1 est sous forme de bâtonnets orientés vers différentes directions.

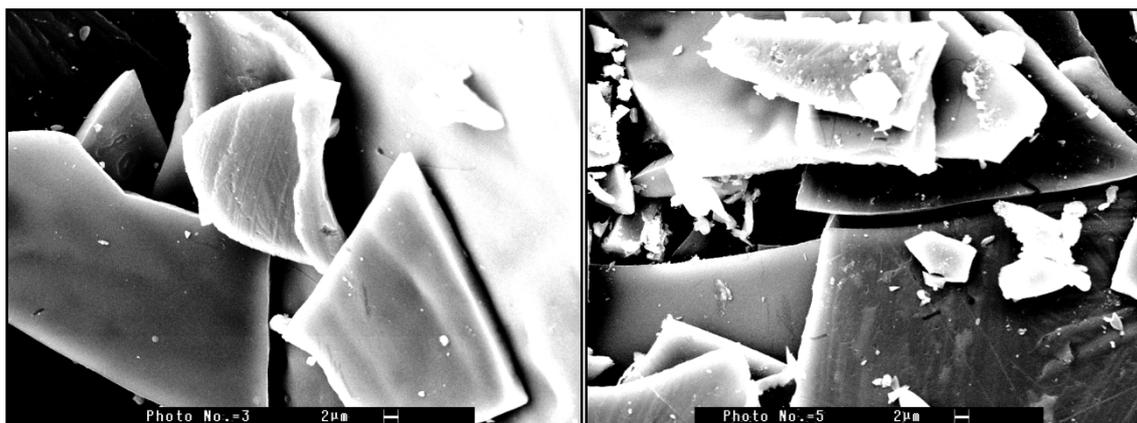


Figure IV.4 : Images MEB du dépôt obtenu sur électrode de platine à $T=80^\circ\text{C}$, Photo No.3 à pH=1 et Photo No.5 à pH=2

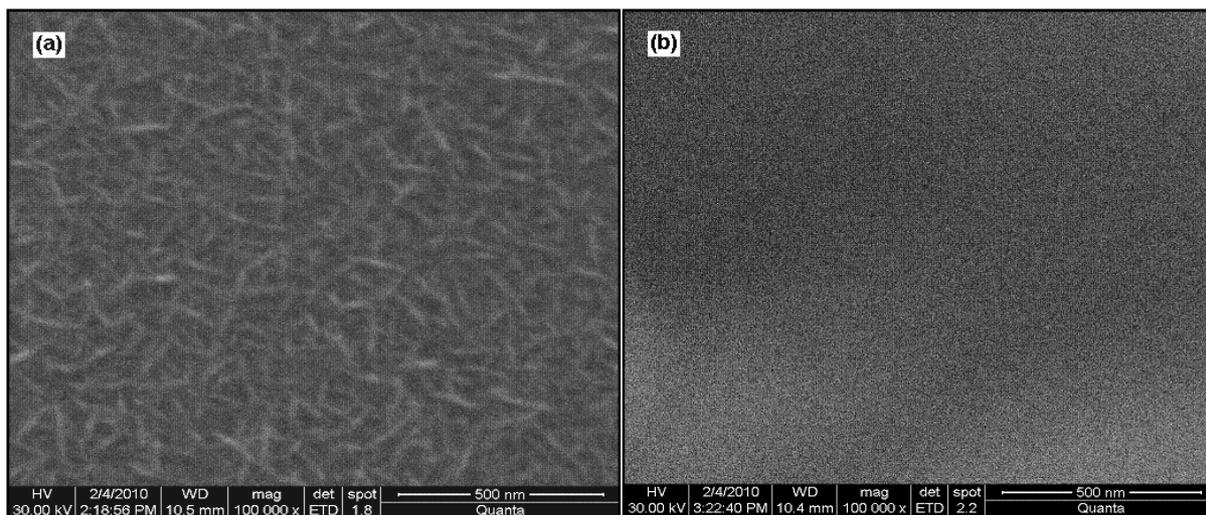


Figure IV.5 : Images MEB du dépôt obtenu sur électrode de Platine à $T=80^{\circ}C$, Photos obtenues sur une surface de l'ordre de $1\mu m$, (a) $pH=1$ et (b) $pH=2$

Nous avons effectué aussi l'analyse X sur la surface des poudres obtenues, les spectres sur la figure IV.6 nous montrent que des pics de Manganèse (Mn) et d'Oxygène (O). On a aussi fixé le faisceau incident sur la tache blanche, le spectre EDS (figure IV.7) montre un pic de soufre (S), ce pic peut être attribué à la solution de synthèse $MnSO_4$. Les pourcentages massiques et atomiques des constituants de la poudre sont donnés dans les tableaux IV.1 et IV.2.

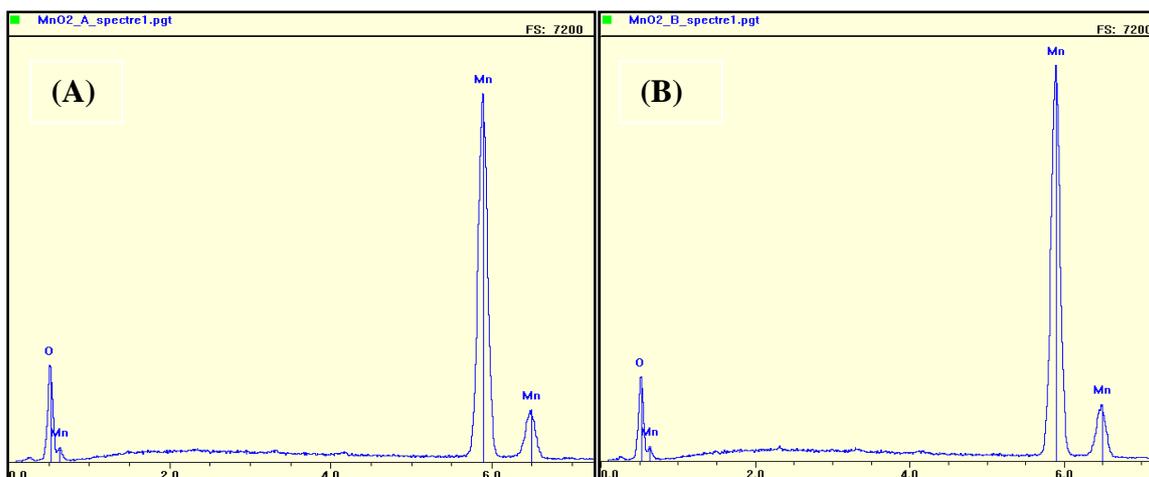


Figure IV.6 : Spectres EDS des poudres de MnO_2 obtenues, (A) $pH=1$ et (B) $pH=2$.

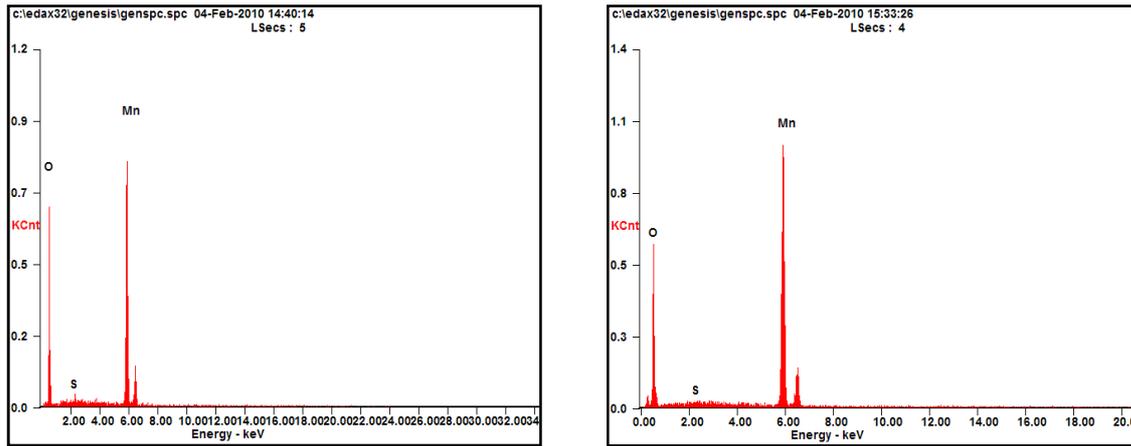


Figure IV.7 : Spectres EDS obtenus sur la tache blanche apparait sur la surface du poudre de MnO_2 dans les images MEB, (LSecs : 5) à pH=1, (LSecs : 4) à pH=2

Tableau IV.1 : Valeurs en pourcentages massiques (Wt) et atomiques (At) des éléments existant dans la poudre de MnO_2 électrodéposé sur le platine.

Élément	MnO ₂ obtenu à pH1		MnO ₂ obtenu à pH2	
	Wt%	At%	Wt%	At%
O	41.58	70.97	28.31	57.56
Mn	58.42	29.03	71.69	42.44

Tableau IV.2 : Valeurs en pourcentages massiques (Wt) et atomiques (At) des éléments existant dans la tache blanche qui apparaît sur la poudre de MnO_2 électrodéposé sur le platine.

Élément	MnO ₂ obtenu à pH1		MnO ₂ obtenu à pH2	
	Wt%	At%	Wt%	At%
O	42.93	71.91	38.31	67.99
S	00.73	00.61	00.32	00.28
Mn	56.34	27.49	61.37	31.72

IV.2.2 Microscopie électronique en Transmission (MET)

IV.2.2.1 Images MET

La technique MET nous a permis d'étudier la structure morphologique interne et la structure cristalline de nos échantillons. Elle nous a facilité la détermination de la taille moyenne des particules ainsi que l'observation de leurs formes et la dispersion.

D'après les images MET de la figure IV.8 correspondant aux poudres du MnO_2 obtenues par électrodéposition sur le platine à T=80°C, à pH=1et pH=2. On observe des amas de particules qui se présentent, si on fixe bien sur ces images, sous forme de petits bâtonnets de dimensions nanométriques comme précisé plus loin.

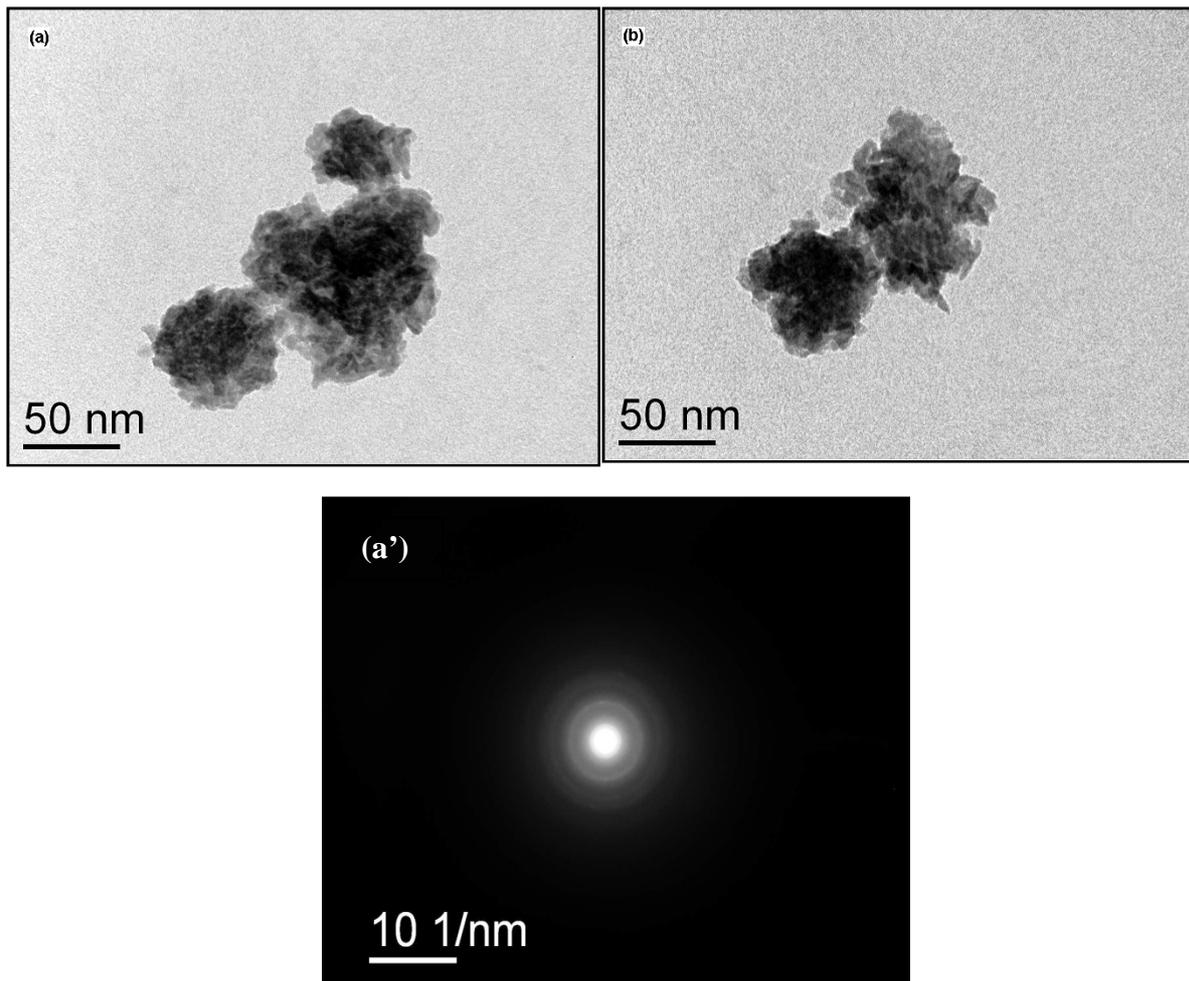


Figure IV.8 : Images MET de la poudre MnO₂ obtenue par oxydation des sulfates de manganèse sur électrode de platine à T=80°C et, (a) pH=1, (b) pH=2 ; (a') diagramme de diffraction de l'image (a).

Nous avons procédé au calcul du diamètre moyen des particules en utilisant un logiciel de traitement d'image MET. Les résultats obtenus pour les différents dépôts sont les suivants (Tableau IV.3).

Tableau IV.3 : Dimensions des particules du MnO₂ électrosynthétisés, données par le MET

<i>Poudre de MnO₂</i>	<i>Diamètre moyen en nm</i>
<i>MnO₂ obtenu à pH=1</i>	5-15 nm
<i>MnO₂ obtenu à pH=2</i>	5-15 nm

Les dimensions des particules se situent entre 5 à 15 nm, quel que soit le pH de la solution de synthèse.

IV.2.2.2 Diffraction électronique

Le spectromètre électronique en transmission JEOL 2000FX utilisé est équipé d'un spectromètre de rayons X qui permet la détermination de la nature des éléments présents. Ainsi, par le biais de cette méthode, on peut accéder à l'image et à la taille des particules et la répartition simultanée des différents éléments individuels qui constituent cet échantillon comme c'est illustré sur le diagramme de diffraction (Figure IV.8).

En se basant sur la relation de Bragg, qui est une loi régissant la diffraction des radiations sur un cristal, nous avons procédé, à titre d'exemple, au calcul d'une distance inter-réticulaire.

Les échantillons examinés présentaient un caractère amorphe, ce qui n'a pas permis d'avoir des diagrammes de diffraction pouvant être exploités. Ne disposant pas d'un montage MET (l'analyse MET présentée ici ayant été effectuée en France), on n'a pas eu la possibilité de faire passer au MET de nouveaux échantillons mieux cristallisés. Il est certain que l'application de cette technique, dans le cadre de perspectives de continuation de ce travail, permettra de contribuer à la validité de la mise en évidence de la variété cristallographique de nos échantillons de synthèse.

Relation de Bragg pour une diffraction électronique :

$$d(hkl) = \frac{K}{D}$$

Avec K : constante du microscope, K= 40.13 pour le microscope 2000FX à 200 KeV utilisé.

D : diamètre du cercle qui passe par le nœud.

Tableau IV.4 : résultats de diffraction électronique de la poudre MnO₂ électrodéposé sur le Platine à T=80°C et pH=1

D (mm)	d _{hkl} (Å)	MnO ₂
35	1.14	amorphe

IV.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X donne de précieux renseignements en permettant d'identifier la variété à laquelle appartient le produit obtenu. Il est connu que la variété γ est active, par contre la variété β ne l'est pas. L'intérêt de cette méthode d'analyse réside donc dans le fait qu'elle permet de reconnaître la variété étudiée, de savoir si on peut déjà espérer une réactivité, ce qui est important pour des besoins éventuels d'application dans des générateurs électrochimiques en tant que matériau cathodique.

Les dioxydes de manganèse synthétisés ont été analysés par diffraction des rayons X.

Les spectres de MnO₂ électrodéposé sur électrode de platine à T= 80°C, à pH=1 et pH=2, présentés sur la figure IV.9 montrent des pics plus au moins élargis à des positions qui ne sont pas purement caractéristiques de la variété gamma si l'on considère les valeurs de d_{hkl}

données dans les fiches ASTM. Cet élargissement peut être attribué à la taille nanométrique des poudres MnO₂ obtenues.

Les positions des pics dans les spectres (a) et (b) pour les poudres MnO₂ obtenues à pH=1 et pH=2 sont identiques, l'intensité de pics est plus remarquable dans le spectre (a) pour le MnO₂ obtenu à pH=1.

D'après les valeurs données dans la littérature [80], ces pics correspondent à la variété gamma.

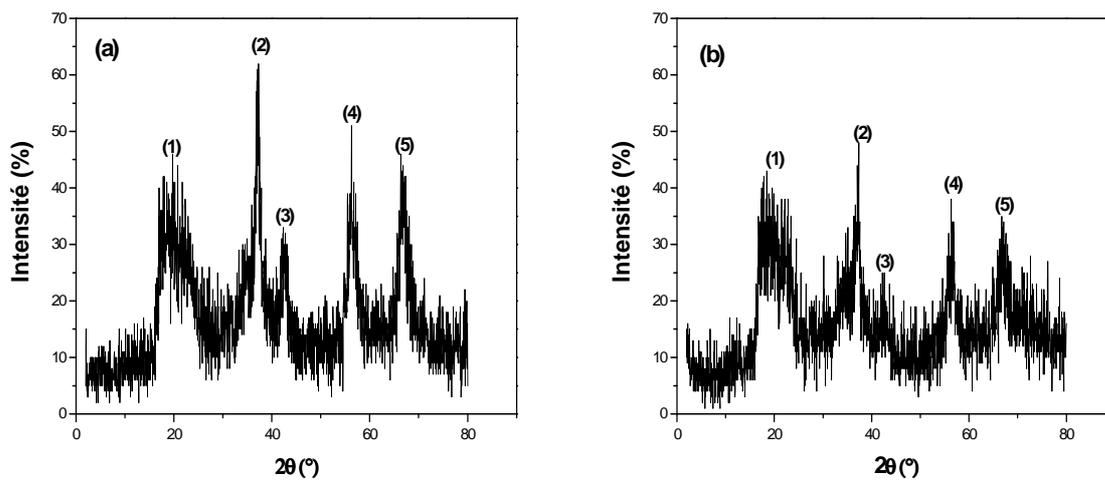


Figure IV.9 : Spectres de diffraction des rayons X de MnO₂ obtenu sur électrode de platine à T=80°C, (a) pH=1 et (b) pH=2.

Les spectres de MnO₂ (a) et (b) dans la figure IV.9 présentent des pics correspondant aux équidistances données dans le tableau suivant :

Tableau IV.5 : Résultats obtenus par diffraction des rayons X, pour les poudres de MnO₂ électrodéposé sur électrode de platine à T=80°C et pH=1 et 2.

MnO ₂	Pics	1	2	3	4	5
Obtenu à pH=1	2θ (°)	19.84	37.063	42.446	56.28	67.20
	d _{hkl} (Å)	4.475	2.423	2.127	1.633	1.39
Obtenu à pH=2	2θ (°)	19.64	37.097	42.43	56.28	67.20
	d _{hkl} (Å)	4.52	2.421	2.128	1.633	1.39

Les distances réticulaires d_{hkl} sont calculées à partir la loi de Bragg (II.26).

Les valeurs de distances réticulaires données dans le tableau sont pratiquement identiques à celles dans la fiche ASTM du γ-MnO₂.

Les valeurs de d_{hkl} sont très proches, voire identiques pour le MnO₂ obtenu à pH=1 et pH=2, ce qui permet de dire qu'il s'agit toujours du même composé (γ-MnO₂).

La taille des particules est évaluée à partir de la formule de Scherrer (II.27). Le tableau IV.6 regroupe les tailles de particules estimées en fonction de pH de la solution de synthèse de MnO₂.

Tableau IV.6 : Taille moyenne des particules donnée par la loi de Scherrer

<i>Poudre MnO₂ nanostructuré</i>	<i>Taille moyenne estimée d'après la largeur des raies de diffraction</i>
pH=1	7-9 nm
pH=2	7-9 nm

Ces particules sont de taille comprise entre 7 et 9 nm.

Les calculs ont été effectués à partir des raies les plus intenses.

IV.3 Caractérisation électrochimique

IV.3.1 Voltamétrie

Le tracé des courbes $I=f(E)$, nous a permis de situer le domaine ou le pic de réduction pour différents dépôts de MnO₂ en MnOOH dans les milieux, acide de NH₄Cl et alcalin de KOH.

Un exemple de voltamétrie de MnO₂ utilisé dans une Entreprise des piles a été réalisé.

IV3.1.1 Milieu acide NH₄Cl

La figure IV.10 montre les courbes $I=f(E)$ en balayage cathodique des poudres de MnO₂ obtenues par électrodéposition sur électrode de platine à T=80°C et à pH=1 et pH=2 et celui d'Entreprise dans la solution de NH₄Cl à 0.1M.

La courbe de MnO₂ obtenu à pH=1 montre l'existence d'un pic cathodique aux alentours de 500 mV/ECS ; concernant le dépôt obtenu à pH=2, le pic cathodique constaté sur la courbe apparaît aux environs de -557 mV/ECS et pour le MnO₂ d'Entreprise, il n'y a aucun pic visible. Il est généralement admis que la réaction globale de réduction de MnO₂ en milieu acide se fait en plusieurs étapes. La première étape correspond à l'intercalation d'un proton dans le réseau du MnO₂ avec formation d'un oxyde inférieur MnOOH ($MnO_2 + H^+ + e^- \rightarrow MnOOH$), celui-ci passive l'électrode et limite le courant cathodique [82]. Deux réactions du MnOOH sont possibles, sa réduction électrochimique ou sa dissolution en ions Mn³⁺ qui peuvent à la fois se réduire en Mn²⁺ [83].

Selon la littérature et les résultats antérieurs de notre laboratoire [7], le potentiel de réduction en milieu acide du MnO₂ devrait se situer à des valeurs plus élevées que les nôtres, à savoir entre 0.7 et 0.9 V/ECS, pour ce qui est des dépôts de MnO₂ par voie électrochimique. Cependant, la valeur du potentiel de réduction de pic cathodique de la courbe à pH=1 peut-être attribuée à la réduction de MnO₂, la valeur du potentiel à ce pic proche de celles de la littérature, pouvant admettre le déroulement de cette réaction. Les pics cathodiques des courbes obtenus à pH=2 ainsi que d'Entreprise correspondraient à la réduction de l'hydrogène.

La caractérisation voltamétrique du MnO₂ peut en effet varier avec les conditions expérimentales : préparation de MnO₂, conception de l'électrode à poudre de MnO₂ laquelle dans notre cas diffère des électrodes généralement rencontrées dans la littérature.

On déduit du diagramme I/E que la cinétique cathodique est plus rapide dans le cas du MnO₂ nanostructuré. Le tracé des courbes à des vitesses de balayage beaucoup plus élevées pourrait éventuellement faire ressortir des pics de réduction du MnO₂ à des potentiels plus appropriés.

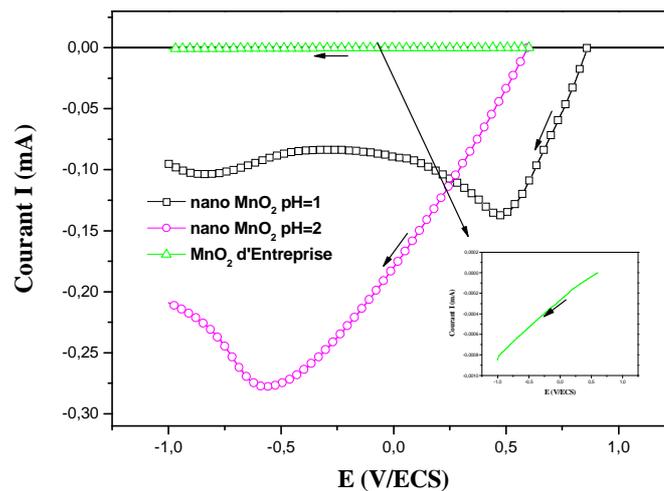


Figure IV.10 : Comportement cathodique des dépôts de MnO₂ obtenu par oxydation électrochimique à pH=1, pH=2 et celui d'Entreprise dans le milieu NH₄Cl 0.1M, v_b=10 mV/sec et m=30 mg

IV.3.1.2 Milieu alcalin KOH 9M

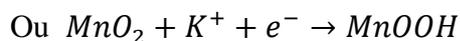
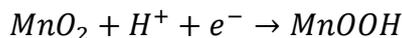
La figure IV.11 montre les courbes $I=f(E)$ en balayage cathodique des poudres de MnO₂ obtenus par électrodéposition sur électrode de platine à T=80°C et à pH=1 et pH=2 dans la solution de KOH 9M et celui de l'Entreprise.

Les courbes de réduction de MnO₂, montrent un pic de réduction assez net pour les trois poudres. Le pic cathodique pour la courbe du MnO₂ à pH=1 se situe aux alentours de 116 mV/ECS. Pour la courbe du MnO₂ à pH=2, le pic est aux environs de -368 mV/ECS. Pour la courbe du MnO₂ d'Entreprise le pic est de -500 mV/ECS. Ces valeurs de potentiel concordent dans l'ensemble avec les données bibliographiques, ce qui peut permettre d'attribuer ces pics à la réduction de MnO₂.

Globalement, on peut émettre que la cinétique cathodique est plus rapide dans le cas du MnO₂ nanostructuré.

Topin et col. [88] ont expliqué le phénomène de réduction de MnO₂ dans le milieu alcalin de KOH par deux mécanismes. Le premier mécanisme correspond à l'insertion de proton (H⁺)

ou le cation alcalin (K⁺) dans le réseau de MnO₂ par la réaction de réduction et suivi d'une réaction d'oxydation de désinsertion :



Le deuxième mécanisme se base sur l'adsorption des cations (K⁺) sur la surface de la masse de MnO₂ :

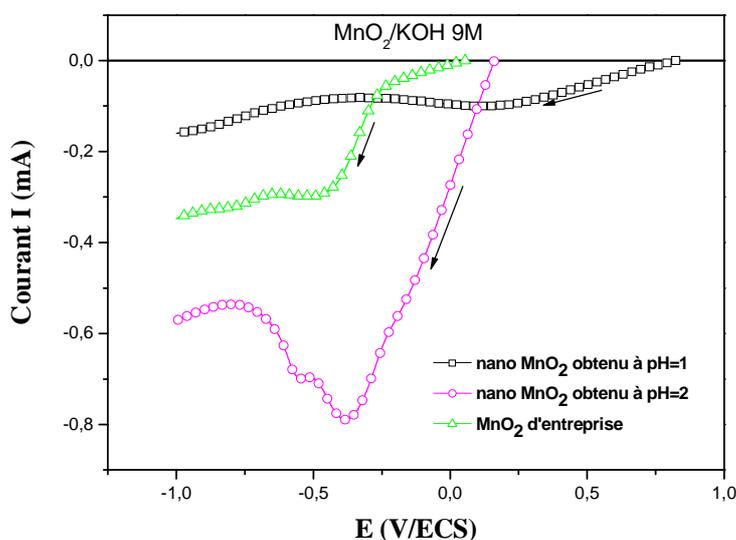
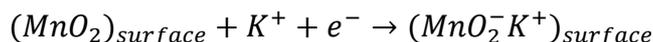


Figure IV.11 : Comportement cathodique des dépôts de MnO₂ nanostructuré obtenus à pH=1 et pH=2 et celui d'Entreprise dans le milieu KOH 9M, v_b=10 mV/sec et m=30 mg

IV.3.2 Impédance électrochimique

Nous avons effectué la caractérisation électrochimique par le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique aux potentiels de pics de réduction cathodique de MnO₂ dans les milieux acide NH₄Cl 0.1M et alcalin KOH 9M.

IV.3.2.1 Milieu acide NH₄Cl

Sur la figure IV.12, nous avons présenté le diagramme d'impédance tracé au potentiel du pic de réduction de MnO₂ dans le milieu acide NH₄Cl 0.1M. Le potentiel imposé égal à 0.475 V/ECS correspond au pic cathodique de la courbe de voltamétrie enregistrée dans le cas du pH=1.

Le diagramme obtenu, présente un spectre ascendant, c'est l'allure caractéristique d'un processus d'électrode bloquant.

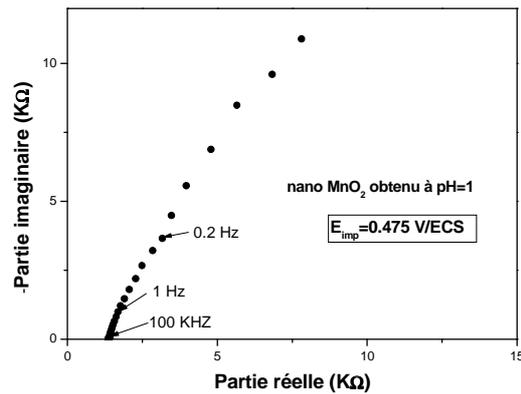


Figure IV.12 : Diagramme d'impédance au potentiel de réduction de MnO_2 électrodéposé sur le platine à $T=80^\circ C$, $pH=1$, système MnO_2/NH_4Cl 0.1M

IV.3.2.2 Milieu alcalin KOH

Sur la figure IV.13, nous avons présenté les diagrammes d'impédance tracés aux potentiels de pics de réduction de MnO_2 dans le milieu alcalin KOH 9M, caractérisant le comportement cinétique des poudres de MnO_2 électrodéposé sur le platine et celui d'Entreprise dans ce milieu.

Les diagrammes dans la figure IV.13 traduisent la prédominance de deux processus. Aux fréquences élevées, on observe une boucle capacitive ou demi-cercle, qui peut être attribuée à la résistance de transfert de charges et à la capacité de double couche, il s'agit donc d'un processus régi par le transfert de charges. Le demi-cercle capacitif (spectres a et b) est suivi d'une branche ascendante qui pourrait correspondre à un effet de processus diffusionnel.

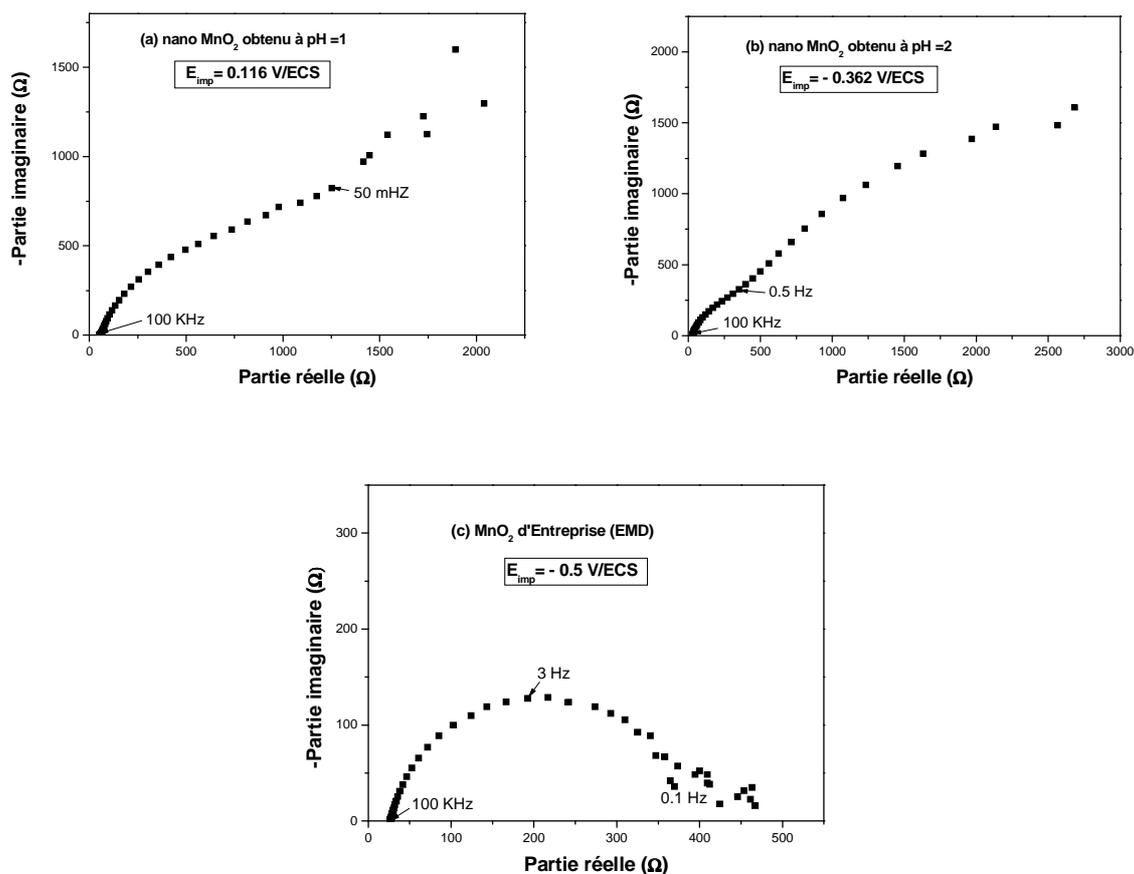


Figure IV.13 : Diagrammes d'impédance aux potentiels de réduction de MnO_2 électrodéposé sur le platine à $T=80^{\circ}C$: (a) $pH=1$, (b) $pH=2$ et (c) MnO_2 d'Entreprise, dans KOH 9M.

IV.4 Couplage de piles Mn/ MnO_2 et Zn/ MnO_2

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à des applications de couplages Mn/ MnO_2 nanostructuré et massif, suivi d'une comparaison avec le système Zn/ MnO_2 (MnO_2 nanostructuré et massif) dans des milieux salin et alcalin.

La cathode est constituée de γ - MnO_2 nanostructuré synthétisé au cours de ce travail. Des essais ont été effectués avec le MnO_2 d'Entreprise de fabrication de piles considéré massif. Le support d'électrode est représenté dans le chapitre II, figure II.11.

Le manganèse forme l'anode, c'est l'électrode qu'on a utilisé pour l'étude du comportement électrochimique de Mn (électrode immobile), représenté figure II.12(a). L'anode de Zn est un disque de surface égale à 1.24 cm^2 .

Les électrodes de Mn et MnO₂ étaient placées dans la cellule figure II.11 contenant 10 ml de solution, et pour l'électrode de zinc on a utilisé une cellule simple, béccher contenant environ 30 ml de solution. Il ne s'agissait pas, en effet, d'étudier les caractéristiques dimensionnelles et géométriques d'une cellule électrochimique, mais de déterminer dans un premier temps les caractéristiques de fonctionnement de tels systèmes, Mn/MnO₂ et Zn/MnO₂ dans les milieux salin et alcalin. Nous avons opéré avec de petites quantités de MnO₂ (30 mg), ce qui conduit à tenir compte de la densité massique, c'est-à-dire du courant débité par rapport au poids en MnO₂. Ceci permet de comparer nos résultats avec ceux obtenus dans les piles commerciales, dont le poids en MnO₂ est beaucoup plus important ; toutefois, nous n'avons pas présenté dans ce travail les résultats en densité massique.

IV.4.1 Courbes de décharges en milieux salin et alcalin

Nous présentons dans ce qui suit les résultats obtenus au cours de décharges de pile Mn/MnO₂ (nanostructuré et massif) dans les milieux NH₄Cl 0.1M et KOH 9M, ainsi que la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les piles Zn/MnO₂ (nanostructuré et massif). Le zinc et la poudre du MnO₂ massif ont été ramenés d'une usine de piles et accumulateurs.

Nous avons effectué des décharges continues à intensité constante et suivi l'évolution de la tension de débit en fonction du temps ($U=f(t)$).

IV.4.1.1 Courbes de décharge de système Mn/NH₄Cl (0.1M)/MnO₂

Des décharges ont été effectuées à intensité constante (10 mA) pour les différents types de poudres de MnO₂ (MnO₂ nanostructuré et massif), et on a étudié l'effet de l'ajout de carbone dans le milieu NH₄Cl 0.1M.

Les courbes de décharge, présentées sur les différentes figures, montrent l'existence de deux zones.

- Une zone caractérisée par une décroissance rapide de $U=f(t)$.
- Une zone caractérisée par une décroissance lente de $U=f(t)$, qui tend vers un pseudo-palier.

a) Courbes de décharge pour différents types de MnO₂

Nous avons regroupé les courbes de décharge à intensité constante de 10 mA relatives à chaque type de MnO₂ dans la figure IV.14. Nous constatons que dans le cas du MnO₂ nanostructuré obtenu à pH=2, la force électromotrice (f.e.m) de débit est plus élevée pendant toute la durée de décharge.

Pour le MnO₂ nanostructuré obtenu à pH=2 le potentiel initial (f.e.m) est de 2.06 V, il est de 2.05 V pour le MnO₂ obtenu à pH=1, et pour le MnO₂ d'Entreprise la f.e.m est de 1.92 V.

Les tensions de décharge au bout de 2 heures sont :

Pour le MnO₂ nanostructuré obtenu à pH=2, la tension de débit est égale à 1.89 V, et elle est de 1.86 V pour le MnO₂ obtenu à pH=1, et pour celui d'Entreprise elle est de 1.83 V.

Les piles Mn/NH_4Cl (0.1M)/ MnO_2 à cathode de MnO_2 nanostructuré présentent une meilleure performance selon la force électromotrice et la tension de débit en comparaison avec celles de MnO_2 d'Entreprise (massif). Parmi les piles au MnO_2 de structure nanométrique, celle avec du MnO_2 obtenu à $pH=2$ donne la meilleure décharge. Cette valeur de pH égale à 2 peut être considérée comme optimale pour l'électrosynthèse d'un MnO_2 plus approprié pour une meilleure décharge de pile.

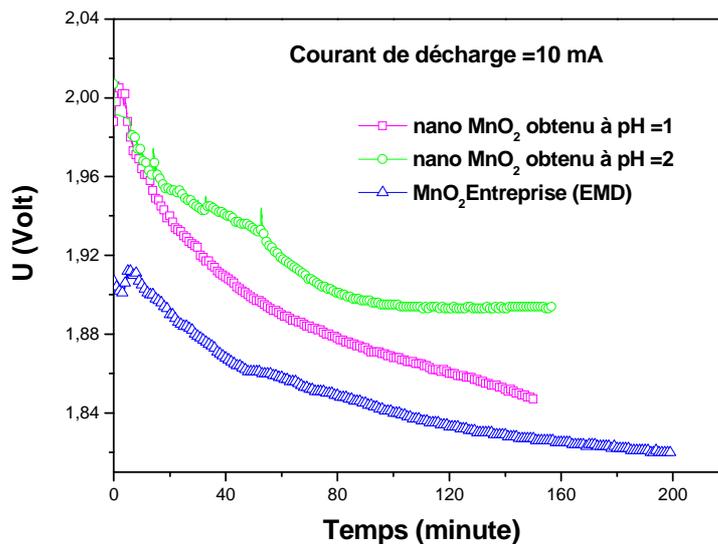


Figure IV.14 : Décharge d'une pile Mn/NH_4Cl (0.1M)/ MnO_2 à intensité constante 10 mA pour les différents types de MnO_2 (30 mg de MnO_2).

b) Courbes de décharge sans et avec ajout de Carbone

La figure IV.15 montre les décharges de piles Mn/NH_4Cl (0.1M)/ MnO_2 à intensité de courant constante, (a) 5mA pour MnO_2 nanostructuré obtenu à $pH=1$, (b) 10 mA pour MnO_2 nanostructuré obtenu à $pH=2$, et (c) 10 mA pour MnO_2 d'Entreprise (EMD), sans et avec le Carbone, $m(MnO_2) = 30$ mg, $m(Carbone) = 5$ mg.

On remarque que la f.e.m de débit est grande dans le cas du MnO_2 nanostructuré sans ajout de carbone (a) et (b) ; par contre dans le cas du MnO_2 d'Entreprise (massif) l'ajout de carbone ne donne pas une grande différence dans l'ensemble de la f.e.m en cours de débit. Ceci dénote que le MnO_2 nanostructuré synthétisé au laboratoire présente une meilleure réactivité sans ajout de carbone. Il ne paraît donc pas nécessaire d'améliorer la réactivité ou la conductibilité du MnO_2 nanostructuré par l'ajout de carbone (noir d'acétylène).

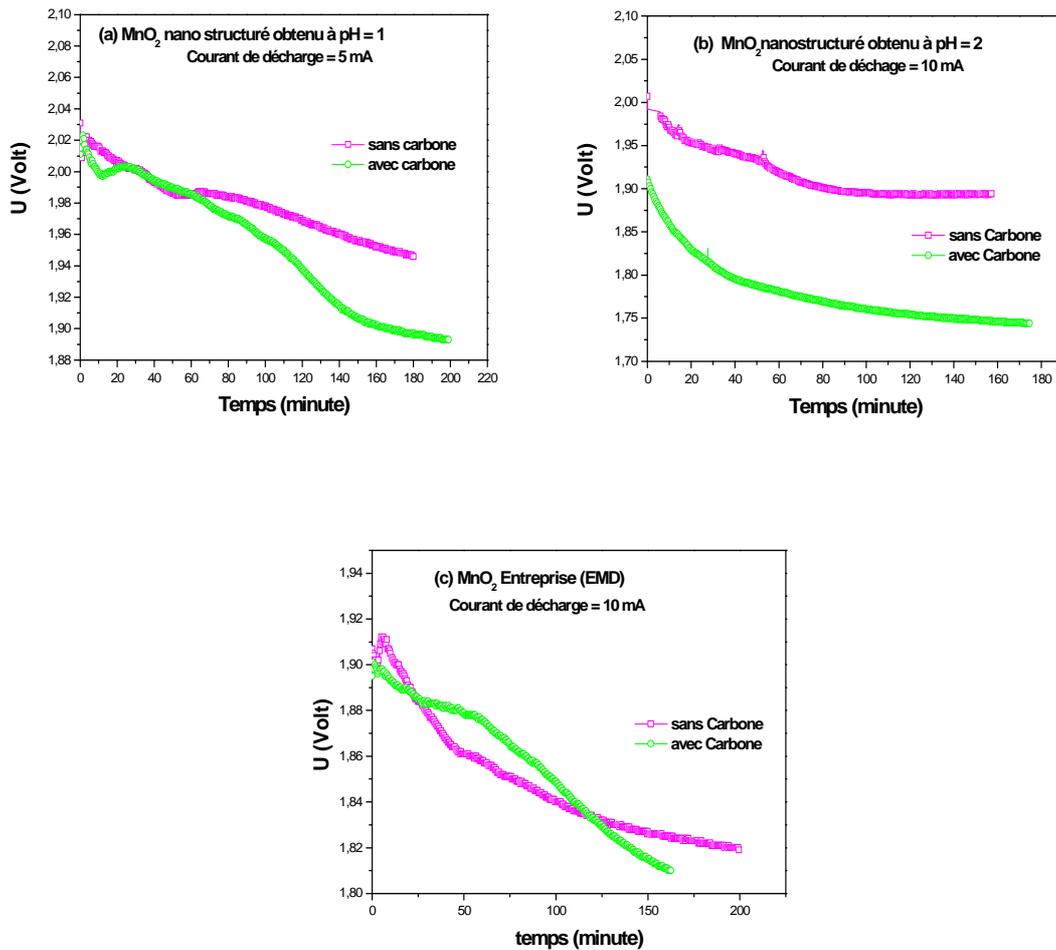


Figure IV.15 : Décharge de pile $Mn/NH_4(0.1M)/MnO_2$ à courant constant de 10 mA ($m=30$ mg) sans et avec ajout de carbone, (a) MnO_2 nanostructuré obtenu à pH = 1, (b) MnO_2 nanostructuré obtenu à pH = 2 et (c) MnO_2 d'Entreprise (EMD).

IV.4.1.2 Courbes de décharge du système $Mn/KOH(9M)/MnO_2$

Nous avons effectué des décharges à intensité constantes (10 mA) pour les différents types de poudres de MnO_2 (MnO_2 nanostructuré et massif (ramené d'usine de piles) et on a étudié l'effet de l'ajout de carbone dans le milieu KOH 9M.

Les courbes de décharge, présentées sur les différentes figures, montrent l'existence de deux zones.

- Une zone caractérisée par une décroissance rapide de $U=f(t)$.
- Une zone caractérisée par une décroissance lente de $U=f(t)$, qui tend vers un pseudo-palier.

a) Courbes de décharge pour différents types de MnO_2

Nous avons regroupé les courbes de décharge à intensité constante de 10 mA relatives à chaque type de MnO_2 dans la figure IV.16.

Pour le MnO_2 nanostructuré obtenu à pH=1, le potentiel de départ (f.e.m) est de 2.07 V, il est de 1.76 V pour le MnO_2 obtenu à pH=2, et pour le MnO_2 d'Entreprise il est de 1.72 V. Les tensions de décharge au bout d'une heure sont :

Pour le MnO_2 nanostructuré obtenu à pH=1, la tension est égale à 1.26 V, et elle est de 1.104 V pour le MnO_2 obtenu à pH=2, et pour le MnO_2 d'Entreprise, elle est de 1.26 V.

On observe un pseudo-plier stable pendant la durée de décharge pour le MnO_2 nanostructuré, par contre pour le MnO_2 d'Entreprise, il présente une chute de tension aux environs des 90 minutes.

Les piles Mn/KOH (9M)/ MnO_2 à cathode de MnO_2 nanostructuré présentent une meilleure performance selon la force électromotrice et la tension de débit en comparaison avec celles de MnO_2 d'Entreprise. Nous constatons que le MnO_2 nanostructuré obtenu à pH=2 la meilleure décharge.

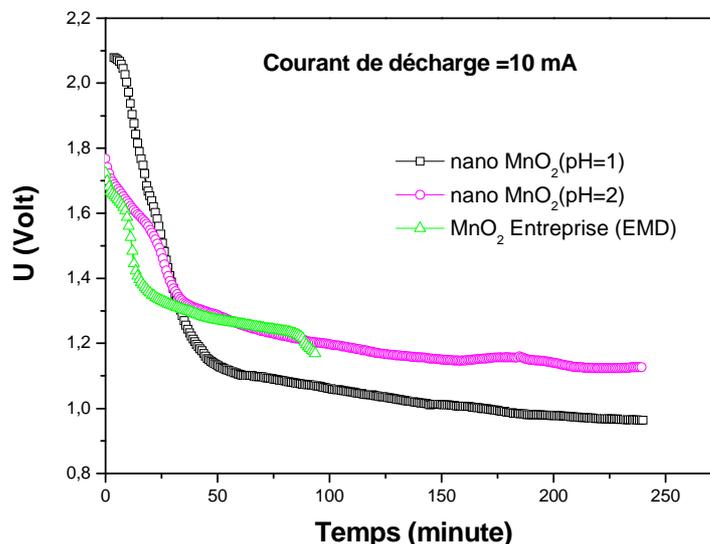


Figure IV.16 : Décharge d'une pile Mn/KOH 9M/ MnO_2 à intensité constante 10 mA pour les différents types de MnO_2 (30 mg de MnO_2).

b) Courbes de décharge sans et avec ajout de Carbone

La figure IV.17 montre les décharges de piles Mn/KOH (9M)/MnO₂ à intensité de courant constante, **(a)** 10 mA pour MnO₂ nanostructuré obtenu à pH=2, **(b)** 10 mA pour MnO₂ d'Entreprise (EMD), sans et avec le Carbone, m(MnO₂) = 30 mg, m(Carbone) = 5 mg

On remarque que la f.e.m (initiale et en cours de débit) est grande dans le cas du MnO₂ nanostructuré et massif sans ajout de carbone.

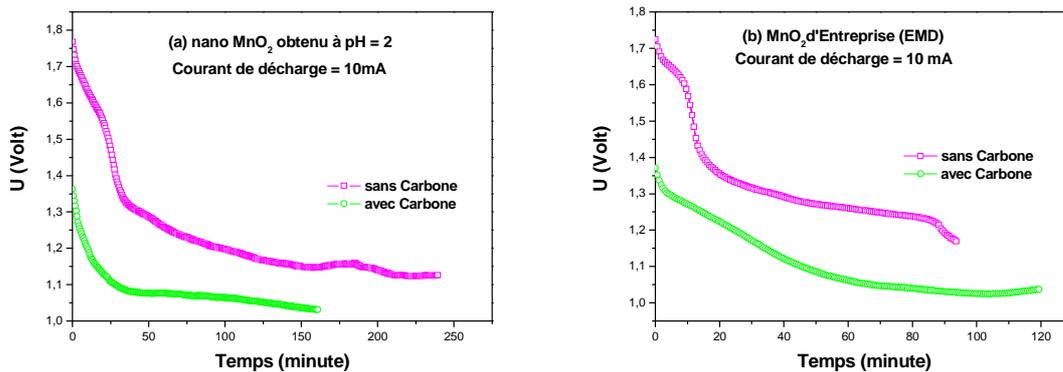


Figure IV.17 : Décharge de pile Mn/KOH (9M)/MnO₂ à courant constant de 10 mA (m=30 mg) sans et avec ajout de carbone, **(a)** MnO₂ nanostructuré obtenu à pH =2, **(b)** MnO₂ d'Entreprise (EMD).

IV.4.2 Comparaison entre les piles Zn/MnO₂ et Mn/MnO₂

A titre de comparaison, nous présentons dans les figures IV.18 et IV.19 les courbes de décharge de piles en utilisant le Zn et le Mn comme anode et les différents MnO₂ comme cathode (Zn/MnO₂ et Mn/MnO₂) à une même intensité de courant de décharge (10 mA), dans les milieux salin et alcalin, pour une masse cathodique de 30mg.

IV.4.2.1 Décharge de piles dans le milieu salin NH₄Cl 0.1M

La figure IV.18 montre les décharges de piles Mn/MnO₂ et Zn/MnO₂ à intensité constante de 10 mA dans NH₄Cl 0.1M pour les trois types de MnO₂, **(a)** MnO₂ nanostructuré obtenu à pH=2 et **(b)** MnO₂ d'Entreprise (EMD).

Comparant la pile Zn/MnO₂ et Mn/MnO₂ dans le même milieu de NH₄Cl 0.1M, et décharge à 10 mA figure IV.18, on remarque une tension de la pile Mn/MnO₂ en cours de débit plus élevée pendant toute la durée de décharge dans le cas du MnO₂ nanostructuré obtenu à pH=2, et celui d'Entreprise. La f.e.m est toujours plus importante pour la pile Mn/MnO₂.

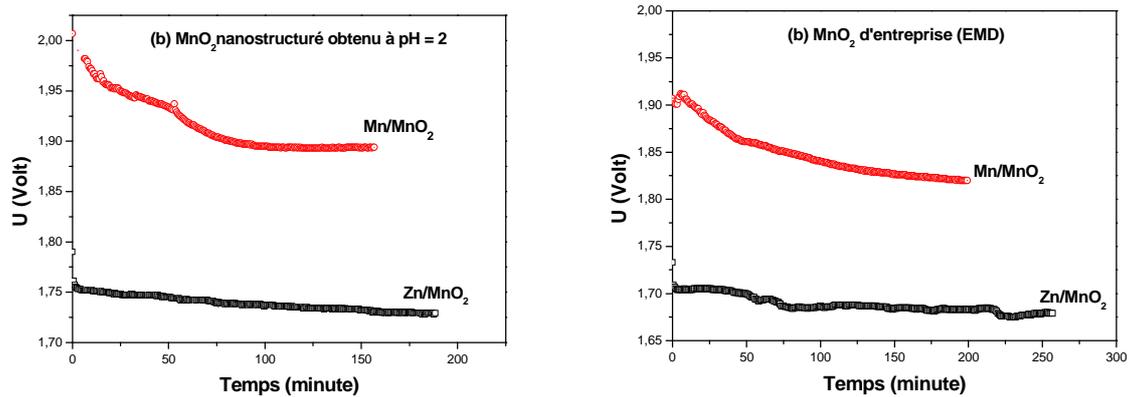


Figure IV.18 : Décharge de piles types Mn/MnO_2 et Zn/MnO_2 dans NH_4Cl 0.1M à intensité constante de 10 mA, (a) MnO_2 nanostructuré obtenu à pH=2, (b) MnO_2 d'Entreprise (EMD)

IV.4.2.2 Décharge de piles dans le milieu alcalin KOH 9M

La figure IV.19 montre les décharges de piles Mn/MnO_2 et Zn/MnO_2 à intensité constante de 10 mA dans KOH 9M pour les trois types de MnO_2 , (a) MnO_2 nanostructuré obtenu à pH=1, (b) MnO_2 nanostructuré obtenu à pH=2 et (c) MnO_2 d'Entreprise (EMD).

Lors de l'utilisation de Mn comme anode de la pile, on a observé une chute de la f.e.m dès le début de décharge, et atteint le palier au bout d'une quarantaine de minutes pour le MnO_2 nanostructuré (a), (b), d'une vingtaine de minutes pour le MnO_2 d'Entreprise (c), par contre pour l'anode en Zn, la f.e.m varie peu et ne s'écarte pas trop de la valeur initiale, puis elle se stabilise pendant le reste du temps de décharge.

Le potentiel de départ (f.e.m) est plus important dans la pile Mn/MnO_2 pour les trois types de MnO_2 , mais au bout de quelques minutes, la pile Zn/MnO_2 présente un palier en potentiel plus important.

A titre comparatif des systèmes de piles Mn/MnO_2 et Zn/MnO_2 , la pile Mn/MnO_2 présente une meilleure performance de décharge en milieu acide NH_4Cl alors qu'en milieu alcalin KOH, la pile Zn/MnO_2 présente un meilleur avantage.

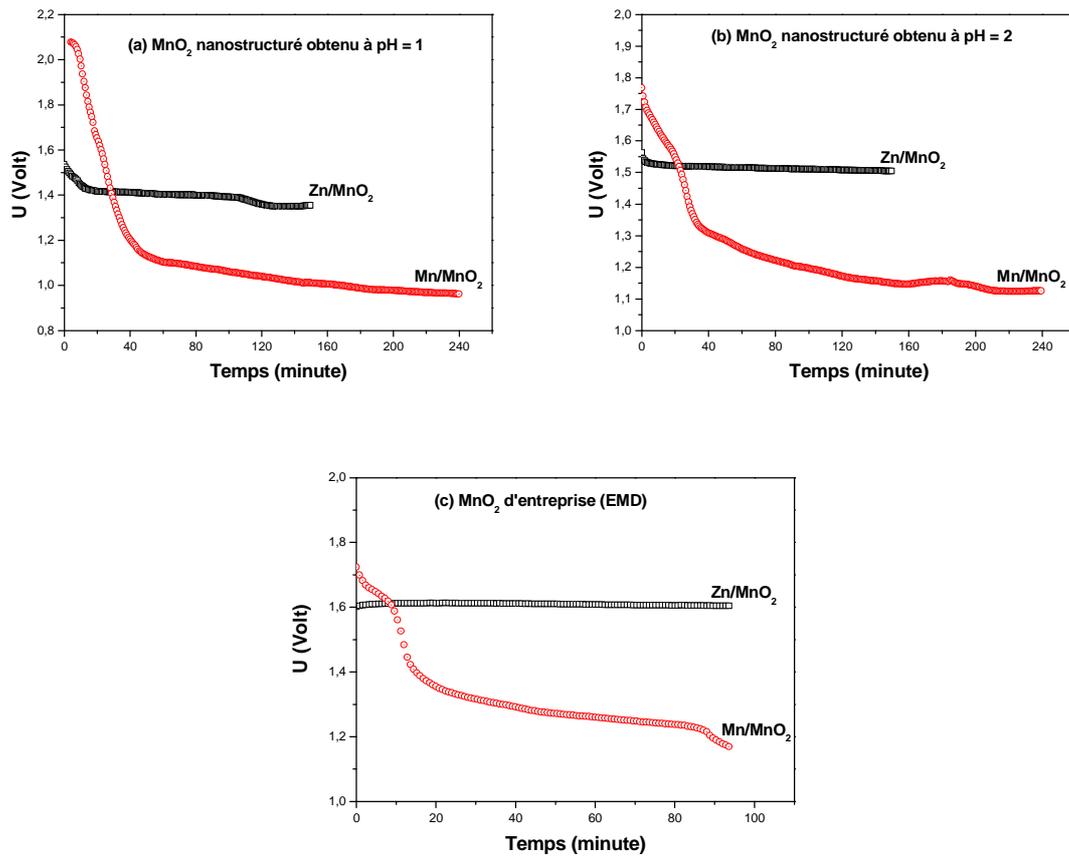


Figure IV.19 : Décharge de piles types Mn/MnO_2 et Zn/MnO_2 dans KOH 9M à intensité constante de 10 mA, (a) MnO_2 nanostructuré obtenu à $pH=1$, (b) MnO_2 nanostructuré obtenu à $pH=2$ et (c) MnO_2 d'Entreprise (EMD)

CONCLUSION

Ce travail a porté à la fois, sur l'étude du comportement anodique du manganèse en milieux utilisés dans les piles électrochimiques commercialisées types salin et alcalin (chlorure d'ammonium NH_4Cl et hydroxyde de potassium KOH), l'électrodéposition de MnO_2 nanostructuré sur une électrode de platine (Pt) à partir du sulfate de manganèse $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ainsi que sur le couplage en tant que générateur électrochimique primaire (pile) de Mn/MnO_2 massif et nanostructuré, suivi d'une comparaison avec le système Zn/MnO_2 massif et nanostructuré.

Le comportement anodique du manganèse en milieux acide NH_4Cl et alcalin KOH a été examiné moyennant les techniques électrochimiques. L'investigation consistait en : les tracés de perte de masse en fonction de temps d'immersion, le suivi du potentiel à l'abandon, l'enregistrement de courbes de courant – tension et de spectres d'impédance électrochimique. La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), la DRX et les observations au microscope électronique à balayage ont été nécessaires pour compléter l'étude.

L'étude du manganèse en milieu acide NH_4Cl a montré la prédominance de la dissolution en ions Mn^{2+} ; la cinétique de dissolution anodique est rapide, la vitesse de corrosion (état spontané) étant rapide également. On peut donc noter qu'il n'y a pas d'effet passivant lié à la présence de produits de corrosion (couche superficielle) sur la surface de l'électrode de Mn. Nos diagrammes d'impédance électrochimique montrent trois constantes de temps faradiques, sous forme capacitive et inductive, ce qui précise que le processus d'électrode de manganèse n'est pas régi par une seule réaction ou étape réactionnelle.

Les trois boucles, afférentes à ces constantes de temps, données par les spectres d'impédance auraient pour origine les relaxations de recouvrements d'espèces adsorbées sur la surface anodique de l'électrode [1, 9, 10]. Notre résultat et ceux de la littérature confirment que la prise en considération de trois recouvrements superficiels peut rendre compte de la complexité de la cinétique anodique quel que soit le système Mn/milieu acide. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la couche formée en surface confirme la présence d'oxyde de manganèse à deux et trois degrés d'oxydation, à savoir Mn_3O_4 et/ou Mn_2O_3 .

Les photos MEB montrent la nature poreuse de la couche formée. L'analyse EDS a permis de mettre en évidence la présence d'atomes de manganèse et d'oxygène, ce qui caractérise la formation d'oxydes de manganèse.

Pour utiliser le manganèse comme matériau d'anode dans une pile primaire ou secondaire en milieu NH_4Cl , il est nécessaire de rechercher un additif efficace pour rendre la vitesse de corrosion spontanée négligeable et ainsi minimiser l'autodécharge.

L'étude du manganèse en milieu alcalin KOH a montré que la cinétique d'électrode est relativement très lente par rapport au milieu acide, la vitesse de corrosion étant aussi très lente voire négligeable.

En milieu KOH de concentrations 1 et 5M, le Mn se recouvre spontanément d'une couche d'oxyde indiquée par un palier de pré-passivation. Durant cette période, les films de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et Mn_3O_4 sont formés progressivement, ce qui est en accord avec les travaux de thèse d'Etat de B. Messaoudi [1]. Par contre, pour des concentrations 9M et 12M, l'état de surface

demeure intact tel qu'à l'état initial, la surface présente un état brillant. Les valeurs des densités de courant augmentent dans l'ordre croissant des concentrations. Les courbes de voltamétrie cyclique mettent en évidence des pics de courant anodique et de courant cathodique, ces pics caractérisent le changement du degré d'oxydation du Mn lors des balayages « aller » (oxydation) et « retour » (réduction, oxydation dans le cas de vitesses de balayage lentes). Les pics de courant sont situés à des potentiels bien déterminés. Ils nous permettent, dans le cadre de perspectives de développement de ce travail, d'apporter une bonne contribution pour l'identification des différents oxydes formés à la surface de l'électrode, ce qui est important pour élaborer le processus réactionnel, le nombre d'électrons impliqués pouvant être en rapport avec l'oxyde formé.

Les diagrammes d'impédance électrochimique dans le cas d'électrode de manganèse immobile indiquent la prépondérance du processus de transfert de charges. Dans le cas d'électrode de Mn tournante, les arcs inductifs apparus après la boucle capacitive caractérisent un effet de dissolution.

La détection de produits de corrosion sur la surface de l'électrode de Mn dans ce milieu KOH 9M par des photos MEB n'a pas été évidente, par contre le spectre d'analyse EDS fait ressortir la présence d'atomes de manganèse et d'oxygène, ce qui laisse admettre l'existence d'oxyde de Mn, ne serait-ce négligeable.

Il est à mentionner que plus la concentration en KOH est élevée, moins la couche d'oxyde se forme, l'effet passivant diminue donc, ce qui avantage l'utilisation de solution alcaline de concentration élevée en KOH dans le système de pile type Leclanché.

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

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

Nous avons utilisé différentes méthodes physiques d'analyse telles que la Diffraction des rayons X (DRX), la Microscopie électronique à balayage (MEB), et la Microscopie électronique à transmission (MET) pour identifier la morphologie, la structure et les variétés de MnO_2 synthétisées.

La variété γMnO_2 a été confirmée par identification DRX.

Les images MEB et MET font bien ressortir la morphologie des dépôts. L'analyse par microscopie électronique à transmission a permis de mettre en évidence la structure nanométrique du MnO_2 , avec des dimensions de l'ordre de 5 à 15 nm.

Le MnO_2 a fait l'objet d'une caractérisation du comportement cinétique dans les milieux NH_4Cl et KOH par des techniques électrochimiques, la voltamétrie et la spectroscopie d'impédance. Des tracés voltamétriques de réduction cathodique ont été réalisés pour du MnO_2 (EMD massif) ramené d'une usine de piles et accumulateurs et du MnO_2 nanostructuré (électrodéposé sur électrode de Pt).

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

Enfin, nous avons procédé à une illustration pratique de couplage Mn/ MnO_2 nanostructuré, Mn/ MnO_2 massif, dans les milieux NH_4Cl et KOH ; autrement dit, nous avons constitué les piles Mn/ NH_4Cl / MnO_2 et Mn/KOH/ MnO_2 selon nos conditions de laboratoire, puis à une comparaison avec les systèmes Zn/ NH_4Cl / MnO_2 nanostructuré et massif et Zn/KOH/ MnO_2 nanostructuré et massif (le Zinc provenant d'une usine de piles). L'influence de plusieurs facteurs a été étudiée (type de MnO_2 , ajout ou non de carbone (noir d'acétylène)).

Les piles à cathode de MnO_2 synthétisé, de structure nanométrique, présentent une meilleure performance des facteurs force électromotrice et tension de débit plus élevées pendant la même durée de décharge, en comparaison avec celles à cathode au MnO_2 massif (d'Entreprise de piles). La taille nanométrique contribue donc mieux à l'amélioration de la performance. Par ailleurs, le MnO_2 nanostructuré synthétisé au laboratoire présente une meilleure réactivité ou conductibilité sans ajout de carbone. Le carbone (noir d'acétylène) étant ajouté au bioxyde de manganèse pour améliorer sa conductibilité, il ne paraît donc pas nécessaire dans le cas du MnO_2 nanostructuré, variété gamma (γ).

A titre comparatif des systèmes de piles Mn/MnO_2 et Zn/MnO_2 , la pile Mn/MnO_2 présente une meilleure performance de décharge en milieu acide NH_4Cl alors qu'en milieu alcalin KOH , la pile Zn/MnO_2 présente un meilleur avantage.

En milieu NH_4Cl , l'anode de Mn a été consommée totalement pendant les décharges, par contre en milieu KOH très concentré, l'électrode de Mn restait intacte. L'approfondissement de la recherche pour une amélioration de la cinétique d'électrode dans ce milieu alcalin concentré pourrait aboutir à un meilleur débit de courant en cours de fonctionnement du générateur, les conditions de stockage pour une meilleure durée de vie étant déjà favorables, en fait il s'agit de trouver un bon compromis à cet antagonisme décharge-stockage.

L'investigation menée a permis l'application de nombreuses méthodes expérimentales dont certaines n'ont pas été traitées dans les cursus des études de graduation et post-graduation, ce travail a donc été très enrichissant sur le plan complément de formation. S'agissant d'une initiation à la recherche, il est certain que ce travail demande des développements et approfondissements, dans le cadre de perspectives, aux fins d'optimisation des procédés et interprétations relatifs à la synthèse, à l'analyse et caractérisation, ceci d'une part, et d'autre part de contribuer davantage à l'élaboration de mécanismes réactionnels voire de modèles, ainsi qu'à l'amélioration des applications industrielles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1].B.Messaoudi ; « Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », Thèse de Doctorat d'état de l'université de Sétif, 2003.
- [2].B.Messaoudi,S.Joiret, M.Keddou, H.Takenouti ; « Anodic behavior of manganèse in alkaline medium », *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 2487-2498
- [3].F. Moulai, B. Messaoudi, Actes du 8^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Béjaïa, 2009.
- [4].L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni, H. Takenouti, *Matériaux & Techniques*, **95** (2007) 405.
- [5].L.Benhaddad,L.Makhloufi, B.Messaoudi, K.Rahmouni et H. Takenouti, Publications de l'Université de Saint-Etienne, France 2009.
- [6].L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni, and H. Takenouti ; « Reactivity of Nanostructured MnO₂ in Alkaline Medium Studied with a Micro-Cavity Electrode : Effect of Synthesizing Temperature », *ACS Applied Materials and Interfaces* Vol. 1*N°2 (2009) 424-432
- [7].N.Mimi, B.Messaoudi, H.Takenouti, F.Pillier ; « Synthèse de nouveaux matériaux de structure nanométrique pour électrodes de piles », *Annales de Chimie. Sciences des Matériaux*, 34 (3) (2009) 187-199
- [8] N. Cherchour, B. Messaoudi, C. Deslouis, A. Pailleret, H. Takenouti, V. Vivier, Actes du 8^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Béjaïa, 2009.
- [9].L.F.Kolzin,N.V.Maschkova, F.D.Manilivich ; « Kinetics and Mechanism of the discharge-Ionization of Manganèse in an Ammonium Chloride Solution », *Protection of Metals*, Vol. 43 N°6 (2007) 537-541
- [10]. L.F.Kolzin,N.V.Maschkova, F.D.Manilivich, B.I.Danil'tsev ; « Electrochemical Behavior of Manganèse in Chloride-Bromide-Ammonium Electrolytes », *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol 80 N° 5 (2007) 730-733
- [11].E.Chalmin ; « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », Thèse de Doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, Novembre 2003.
- [13].E.Jeffray ; « Manganese oxide minerals : crystal structures and economic and environmental significance », *Production of National Academy of Science USA* 96 (1999) 3447-3454.

- [14].G.Charlot ; « Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions », 7^{ème} édition, Masson, Paris (1983).
- [15].P.Delano ; Ind.eng.chem. 42 (1950) J23
- [16].R.Giovanoli ; « Proc.MnO₂ symp. »Tokyo (1980) 113
- [17].O.Glemser, G.Gattow, et H.Meiser ; Z.Anorg.chem. 309 (1961) 1
- [18].Fiche Toxicologique n° 52 INRS France (1997).
- [19].V.S.Kolosnitsyn, E.A.Minnikhanova, E.V.Karaseva, Y.K.Dmitriev, and M.M.Muratov ; « Effect of Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, and Al²⁺ Ions on the Deposition of Electrolytic Manganese Dioxide from Chloride Solutions » Russian Journal Applied Chemistry Vol.78 N°5(2005) 737-740
- [20]. « Dioxyde de manganèse » Fiche toxicologique N°52, Note établie par les services techniques de l'INRS, Edition 1997.
- [21].J.P.Brenet et A.Grund ; C.R.Acad. Sc. Paris 242 (1956a) 2343
- [22].L.Balewski, J.Brenet et G.Goeffier ; C.R.Acad.Sc. Paris 262 (1966) 172
- [23].R.Giovanoli et U.Lenenberger ; Helv. Chim.Acta 52 (1969) 2333
- [24].L.Pons et J.Brenet ; C.R.Acad.SC. Paris 260 (1965) 2483
- [25].R.M.Mc Kenzie ; Miner.Mag, 38 (1971) 493
- [26].K.M.Parida,S.B.Kanugo et B.R.Sant ; Electrochemica Acta, 26 (1981) 435
- [27].J.B.Fernandes,B.D.Desai et V.N.K.Dalal ; Electrochemica Acta, 28 (1983) 309
- [28]. J.B.Fernandes,B.D.Desai et V.N.K.Dalal ; J.Power Sources, 15 (1985) 209
- [29].K.J.Takahashi ; J.Metals, 22 (1971) 64
- [30]. K.J.Takahashi ; Electrochemica Acta, 26 (1981) 1467
- [31].M.Fleischmann et R.Thirsk ; J.Electrochem.Soc.Japan, 28 (1960) 175
- [32].T.Khan ; « Contribution à l'étude de la réactivité et des propriétés de surface des bioxydes de manganèse », Thèse de Doctorat de l'Université de Strasbourg, Mai 1967.
- [33].G.Maroi ; « Les nanomatériaux », Direction Générale de l'Industrie et des Technologies de l'Information, Paris, Juillet 2004.
- [34].D.Clarc'h, Y.Hemery ; « Etude prospective sur les nanomatériaux », Digitip, Mai 2004.
- [35].J.Pautrat, C.Reynaud ; « Développements en nanomatériaux », Nanotechnologie 9 (2003).

- [36].D.Feigenbaum, A.Nsamirizi, B.Sinclair ; « Les nanotechnologies : leurs bénéfices et leurs risques potentiels », CIRANO : Centre Interuniversitaire de Recherche en Analyse des Organisations, Montréal, Septembre 2004.
- [37].J.Legrand ; « Synthèse et organisation de nanocristaux à deux et trois dimensions », Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Janvier 2001.
- [38].M.Chaker ; « Les nanotechnologies : de la manipulation des atomes aux matériaux et aux machines nanostructurés », Conférence de l'Institut National de la Recherche Scientifique, Mai 2000.
- [39].E.Flahaut ; « Synthèse par voie catalytique et caractérisation de composites nanotubes de carbone-métal, oxydes, poudres et matériaux denses », Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, Décembre 1999.
- [40].N.Pinna ; « Nanomatériaux : Etude structurale et propriétés optiques », Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Novembre 2001.
- [41].B.Chaudret ; « Nanoparticules de métaux et d'oxydes », Lettre des sciences chimiques N° 67, Octobre 1998.
- [42].Cyrine Brahim ; « Conception et performances électrochimiques de matériaux nanostructurés pour piles à combustible à oxyde solide », Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Décembre 2006.
- [43].B.Baret ; « Composites nanotubes de carbone-nanoparticules de platine enrobées pour électrodes de pile à combustible », Thèse de Doctorat de l'Université Versailles-Saint-Quentin-en-yvelines, Janvier 2009.
- [44].S.H.Tolbert, R.M.Dickson, T.P.Hammod ; « Functional nanostructured materials through multiscale assembly and novel patterning techniques », Materials Research Society 728 (2002) 327-352.
- [45].J.F.Hochepeid, V.G.Ferréol ; « Cosmétique et nanomatériaux », Ecole des Mines de Paris, 2000.
- [46].T.Devers, I.Kanté, V.Fleury ; « Elaboration et caractérisation de nano agrégats métalliques par électrodéposition », Matériaux 2002.
- [47].JIE GONG, I. ZANA, G. ZANGARI ; « Electrochemical synthesis of crystalline and amorphous manganese coatings » Journal of Materials Science Letters 20 (2001) 1921 – 1923
- [48]. N. D. Ivanova, E. I. Boldyrev, G. V. Sokol'skii, and I. S. Makeeva ; « Composition, Properties, and Electrochemical Behavior of Nonstoichiometric Manganese Dioxide Obtained in Fluoride-Containing Electrolytes », Russian Journal of Electrochemistry, Vol. 38, N°9 (2002) 981–986.

- [49] Z. Rogulski, H. Siwek, I. Paleska, A. Czerwinski ; « Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode », *Journal of Electroanalytical Chemistry* 543 (2003) 175-185
- [50]. X. Hong, G. Zhang, Y. Zhu, H. Yang ; « Sol-gel synthesis and characterization of mesoporous manganese oxide », *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1695-1703
- [51].A. Ibarra-Palos, P. Strobel, C. Darie, M. Bacia, J.B. Soupart ; « Nanosized manganese oxide as cathode material for lithium batteries : Influence of carbon mixing and grinding on cyclability », *Journal of Power Sources* 146 (2005) 294-299
- [52].Shulei Chou, Fangyi Cheng, Jun Chen ; « Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ -MnO₂ films », *Journal of Power Sources* 162 (2006) 727-734
- [53].Ping Liu, Se-Hee Lee, Yanfa Yan, C. Edwin Tracy, JohnA.Turner ; « Nanostructured manganese oxides as lithium battery cathode materials », *Journal of Power Sources* 158 (2006) 659-662
- [54]. Guo-Qing Zhang, Xiao-Gang Zhang, Hu-Lin Li ; « Self-assembly preparation of mesoporous hollow nanospheric manganese dioxide and its application in zinc-air battery », *J Solid State Electrochem* 10 (2006) 995-1001
- [55]. Zhang Weixin, Ren Xiangbin, Y. Zeheng, W.Hua, W. Qiang, H.Fei ; « Hydrothermal synthesis of crystalline α -/ β -MnO₂ nanorods via γ -MnOOH nanorod precursors » *Front. Chem. Eng. China* 1(4) (2007)365-371
- [56]. En-Hui Liu, R. Ding,X.Y Meng, S. Tan, Ji-Cheng Zhou ; « Potentiodynamical deposition of nanosized manganese oxides as high capacitance electrochemical capacitors », *J. Mater Sci. : Mater Electron* 18 (2007) 1179-1182
- [57]. I. Roche, E. Chaînet, M. Chatenet, J. Vondra ; « Durability of carbon-supported manganese oxide nanoparticles for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium » *J Appl Electrochem* 38 (2008) 1195-1201
- [58]. Chin-Yi Chen, Chung-Kwei Lin, Ming-Hsiu Tsai, Chien-Yie Tsay, Pee-Yew Lee, Giin-Shan Chen ; « Characterization of nanocrystalline manganese oxide powder prepared by inert gas condensation » *Ceramics International* 34 (2008) 1661-1666
- [59].Yuqin Wang, A.Yuan and X.Wang ; « Pseudocapacitive behaviors of nanostructured manganese dioxide/carbon nanotubes composite electrodes in mild aqueous electrolytes: effects of electrolytes and current collectors », *J. Solid State Electrochem* 12 (2008) 1101-1107
- [60].J. Li, I. Zhitomirsky ; « Electrophoretic deposition of manganese oxide nanofibers », *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 525-530
- [61].G. Moses Jacob, I. Zhitomirsky ; « Microstructure and properties of manganese dioxide films prepared by electrodeposition », *Applied Surface Science* 254 (2008) 6671-6676

- [62]. Hadi Adelhkhani, Mehdi Ghaemi ; « Nano-structural tailoring of manganese dioxide by using pulse current electrodeposition », *Solid State Ionics* 179 (2008) 2278–2283
- [63]. H.Adelhkhani, M.Ghaemi and S.M.Jafari ; « Novel Nanostructured MnO₂ Prepared by Pulse Electrodeposition : Characterization and Electrokinetics », *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol.24(2008) N°.6
- [64]. Xiuhua Tang, Zong-huai Liua, C. Zhang, Zupei Yang, Z.Wang ; « Synthesis and capacitive property of hierarchical hollow manganese oxide nanospheres with large specific surface area », *Journal of Power Sources* 193 (2009) 939-943
- [65]. J. Li, I. Zhitomirsky ; « Electrophoretic deposition of manganese dioxide–carbon Nanotube composites », *journal of materials processing technology* 209 (2009) 3452–3459
- [66]. J.Shin, R. Md Anisur,Mi Kyeong Ko, G. Ho Im, J. Hee Lee, and In Su Lee ; « Hollow Manganese Oxide Nanoparticles as Multifunctional Agents for Magnetic Resonance Imaging and Drug Delivery », *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009)321-324
- [67].J. François Fauvarque ; « Les générateurs électrochimiques », *L'Actualité Chimique*, Janvier-Février 1992.
- [68].L. Baleveski, J.Brenet, G. Coffier, Plancon ; *C.R.Acad. Sci. Paris*, 260 (1965) 106.
- [69]. F.Tadjar. Thèse de doctorat de l'université de Grenoble (INPG) 1988.
- [70].M.V.Kkanovich, G.G.Novitski, L.V.Kobets, T.A.Kolvih, V.V.Kikorskil, D.S.Umereiko, *J.Coord, Chem.* 2 (1976° 253.
- [71].C. Deportes ; « Electrochimie des solides », *Presse universitaire de Grenoble*, (1994) 401-406.
- [72].H.H.Girault ; « Electrochimie physique et analytique », *Presses polytechniques et universitaires Romandes*, Lausanne (2001).
- [73].D. Landolt ; « Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux », *Presses polytechniques et universitaires Romandes*, Lausanne (1993).
- [74]. A.J.Bard, L.R. Faulkner ; « Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications », *Departement Of Chemistry and Biochemistry University Of Texas Austin, USA* (1976).
- [75].J. Baptiste Jorcin ; « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : Caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu », *Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE*, (mars 2007).
- [76].H. Pillière ; « L'analyse par diffraction de RX », *Mesures* 746 (Juin 2002).
- [77].G. Millot, M. Gérard ; « Analyses sur microéchantillons par diffraction des RX », *OSTROM, Pétrologie Minéralogie (OCT 1994)*.

- [78].E. Adam, P. Bouffandou, A. Darraspen, R. Fix, S. Jouve, O. Welker ; « Méthodes Spectrométriques d'analyse et de caractérisation : Diffraction X », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne (2000).
- [79].D.K. Smith, R. Jenkins ; « The Powder Diffraction File : past, present and future », The Rigaku Journal, VOL.6, N°2 (1989).
- [80].MIMI Nassiba ; « Les Nanomatériaux : Contribution à la synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré », Mémoire de Magister, Université de Béjaïa 2006.
- [81].H.Rétot, B.Viana ; « Elaboration et propriétés optiques de nanoparticules dopées Cérium », Matériaux 2006, (novembre2006) dijon, France.
- [82].S.Bodoardo, J.Brenet, M.Maja ; « Electrochemical behavior of MnO₂ electrodes in sulfuric acid solutions », Electrochimica Acta, Vol 39, N°13, pp 1999-2004 (1994).
- [83].G.Farnia, M.Maja, G.Sandona ; « Sur le mécanisme de réduction de MnO₂ en milieu acide », Article du forum sur les impédances électrochimiques, pp 87-95 (1995).
- [84].L.Benhaddad ; « Les nanomatériaux : Synthèse chimique et électrochimique du bioxyde de manganèse en présence du pyrrole », Mémoire de Magister, Université de Béjaïa, 2007.
- [85]. G.Faria, M.Maja, G.Sandona ; « Sur le mécanisme de réduction de MnO₂ en milieu acide », article du Forum sur les impédances électrochimique (1995) 87-95.
- [86].V.Vivier, S. Blair, C.Cachet-Vivier, J.-Y.Nedelec, L.T.Yu ; « A rapid evaluation of vanadium oxide and manganese oxide as battery materials with a micro-electrochemistry technique », J. Power sources 103 (2003) 61.
- [87].Y.L.Cao, H.X. Yang, X.P. Ai, L.F.Xiao, J. Electroanal. Chem. 557 (2003) 127.
- [88].M.Toupin, T.Brosse, D.Belenger ; « Chem.Mater », 16 (2004) 3184.

Abstract :

This work has focused both on the study of electrochemical behavior of manganese in the saline and alkaline medium (NH_4Cl and KOH) used in electrochemical cells types marketed, electrodeposition of nanostructured MnO_2 on a platinum electrode (Pt) to from $\text{MnSO}_4 \text{H}_2\text{O}$, as well as the coupling as a primary battery of Mn/MnO_2 massive and nanostructured, followed by a comparison with the Zn/MnO_2 massive and nanostructured system.

Cell with the cathode of MnO_2 synthesized nanoscale structure, have better performance factors f.e.m voltage and higher flow rates during the same period of discharge, compared with those in solid MnO_2 cathode (Enterprise batteries). The nanometer size contributes to better performance improvement.

For comparison of cell systems Mn/MnO_2 and Zn/MnO_2 , battery Mn/MnO_2 shows better discharge performance under acidic medium NH_4Cl whereas in alkaline medium KOH Zn/MnO_2 battery has a better advantage.

Keywords : Manganese, corrosion, nano-materials, Manganèse dioxyde, battery

Résumé :

Ce travail a porté à la fois, sur l'étude du comportement électrochimique du manganèse en milieux utilisés dans les piles électrochimiques commercialisées types salin et alcalin (NH_4Cl et KOH), l'électrodéposition de MnO_2 nanostructuré sur une électrode de platine (Pt) à partir du $\text{MnSO}_4 \text{H}_2\text{O}$, ainsi que sur le couplage en tant que générateur électrochimique primaire (pile) de Mn/MnO_2 massif et nanostructuré, suivi d'une comparaison avec le système Zn/MnO_2 massif et nanostructuré.

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

A titre comparatif des systèmes de piles Mn/MnO_2 et Zn/MnO_2 , la pile Mn/MnO_2 présente une meilleure performance de décharge en milieu acide NH_4Cl alors qu'en milieu alcalin KOH , la pile Zn/MnO_2 présente un meilleur avantage.

Mots clés : Manganèse, corrosion, nanomatériaux, dioxyde de manganèse, pile

ملخص :

هذا العمل ركز على حد سواء على دراسة السلوك الكهروكيميائي للمنغنيز في الوسائط الحمضية و القلوية (NH_4Cl و KOH) المستخدمة في أنواع الاعمدة الكهروكيميائية التي تم تسويقها، التموضع الكهروكيميائي ثاني اوكسيد المنغنيز MnO_2 ذات البنية النانومترية على البلاتين (Pt) من $\text{MnSO}_4 \text{H}_2\text{O}$ ، وكذلك اقتران كمولد الكهروكيميائي أولي (عمود) من Mn/MnO_2 ذات البنية النانومترية و الصلبة، تليها مقارنة مع نظام Zn/MnO_2 ذات البنية النانومترية و الصلبة.

العمود ذو القطب السالب المكون من ثاني اوكسيد المنغنيز MnO_2 ذات البنية النانومترية، قدم أفضل العوامل الجهد الأداء وارتفاع معدلات تدفق خلال نفس الفترة من التفريغ، مقارنة مع تلك الموجودة في القطب السالب المكون من MnO_2 ذات البنية الصلبة (مؤسسة البطاريات). حجم النانومتر يسهم في تحسين أداء أفضل. للمقارنة بين العمود Zn/MnO_2 و العمود Mn/MnO_2 ، العمود Mn/MnO_2 يظهر أفضل أداء تحت الحمض NH_4Cl في حين العمود Zn/MnO_2 ، لديه ميزة أفضل في الوسط القلوي (KOH).
كلمات فاتحة: منغنيز، تآكل، المواد النانوية، ثاني اوكسيد المنغنيز، عمود