

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université 8 mai 1945 Guelma



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Projet de Fin d'Etudes
Diplôme : Master

Intitulée

***Elaboration et Caractérisation d'une Cathode à Base
d'Oxyde de Manganèse pour Batteries Zn – MnO₂***

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Technologie des Procédés d'Hydrogène Vert

Présenté par :

AZOUZ Manal

MEZDOUDE Nesrine

Encadré par :

Dr. NABTI Zineb

Juin 2025

Remerciements :

*Tout d'abord, nous remercions **Dieu** qui nous aide et nous donne la force et l'aide afin de pouvoir accomplir ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer nos plus sincères remerciements à **Dr Nabti Zineb**, notre encadrante, pour sa disponibilité, sa patience et la qualité de son accompagnement tout au long de ce travail. Son soutien constant, sa bienveillance et ses conseils avisés ont été pour nous une véritable source de motivation et de confiance. Travailler sous sa direction a constitué une expérience enrichissante, tant sur le plan scientifique que personnel. Nous lui sommes profondément reconnaissantes pour son engagement et son encadrement attentif.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Pr AHCÈNE Lemzadmi**, Directeur du Laboratoire de Génie Électrique de l'Université du 8 Mai 1945 à Guelma (LGEG), ainsi qu'à **Pr Tarik Bodjiba**, Chef de l'Équipe des Énergies Renouvelables au sein du même laboratoire, pour leur accueil chaleureux et leur aimable autorisation qui nous a permis de réaliser nos travaux dans leur laboratoire.*

*Ces remerciements s'adressent également au chef du département **Pr Abderrafik Nemamcha**, ainsi qu'à l'ensemble du corps professoral et administratif du Département de Génie des Procédés. Leur enseignement de qualité, enrichi par un dévouement constant à offrir une formation actualisée et adaptée aux besoins des étudiants, mérite d'être salué.*

*J'aimerais exprimer ma gratitude au **Dr Radia Selaimia** et au **Pr Abderrezak Bezazi**, enseignants à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, ainsi qu'à **Mme Hannane**, ingénieure au laboratoire de la Faculté de Médecine de la même université, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée lors de la réalisation de certaines caractérisations.*

*Nous adressons nos vifs remerciements aux **membres du jury** pour avoir accepté d'évaluer notre travail, et pour l'intérêt qu'ils lui ont accordé.*

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail, nous adressons nos remerciements les plus sincères.

Merci à tous et à toutes.

Dédicace

Avec une immense gratitude et une profonde affection, je dédie ce travail modeste à ceux qui ont été ma source d'inspiration, de soutien et d'encouragement tout au long de mon parcours.

A Allah, pour m'avoir guidée, donné la force, la patience et la persévérance durant ces longues années d'étude.

A ma tendre mère Nadjeh, pilier de ma vie, pour son amour inconditionnel, ses sacrifices silencieux, son soutien sans faille et ses précieux conseils, celle qui m'a portée dans les moments de doute et encouragée à ne jamais baisser les bras.

A mon cher père Med El Hachemi que je le remercie énormément pour ses efforts, ses conseils, sa surveillance et les nombreux sacrifices qu'il a consentis pour m'offrir les meilleures conditions possibles.

A mes frères Mouslem et Abdou, et à mes sœurs Nouza et Foula, sources de joies et de motivation quotidienne.

A ma grand-mère Yamina, pour sa tendresse et ses prières qui m'ont accompagnée à chaque étape de ma vie. Je t'aime Mimia.

A toutes ma famille, pour leur réconfort dans les moments difficiles et leur présence bienveillante.

A mes amies, pour leur amitié sincère et leur soutien constant.

A mon binôme Nesrine, pour sa collaboration précieuse. Merci pour ton esprit d'équipe, et je te souhaite beaucoup de réussite dans ta vie.

A mes enseignants, votre savoir m'a guidée vers la lumière.

A vous tous, merci du fond du cœur.

Manal

Dédicace

Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU, le tout puissant qui m'a ouvert les portes du savoir et m'a permis de réaliser ce travail.

Je dédie ce travail :

A mon cher père NOUR EDDINE qui il y a Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A l'âme de ma mère FOULA qui représente la lumière de notre existence l'étoile brillante de notre réjouissance et ma vie, je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

Et une dédicace spéciale A ma belle-mère ZEINEB ma deuxième mère pour son amour, son tendresse, son soutien et son prière tout au long de mes études.

A mes chers frères, ACHREF, YAHIA et ZAKARIA pour leurs appuis, leurs amours et leurs encouragements.

A mes chères sœurs RYM et MANAR pour leurs encouragements permanents, et leurS soutien moral.

A ma grand famille paternelle et maternelle, la famille que je m'estime chanceuse, pour leurs soutiens tout au long de mon parcours universitaire.

A tous mes amis MANAL, SARA, OUMAIMA, LILYA, CHAIMA, RAYANE, MALEK, IMANE, BOUTHENA, DJIHAN et tous ceux qui proches de mon cœur.

A tout qui m'ont encouragé tout au long de mes études. Merci d'être toujours là pour moi.

Nesrine

Table des matières

REMERCIEMENTS	
DEDICACE	
DEDICACE	
LISTE DES FIGURES :	
LISTE DES TABLEAUX :	
LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES	
RÉSUMÉ :	
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I: REVUE DE LA LITTÉRATURE

I. 1. INTRODUCTION.....	4
I.2. STOCKAGE DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE	5
I.2.1. LES ÉNERGIES RENOUVELABLES EN ALGÉRIE.	5
I.2.2.STOCKAGE DE L'ÉLECTRICITÉ.....	6
I.2.3. CARACTÉRISTIQUES DES MOYENS DE STOCKAGE	7
I.2.3.1. CAPACITE DE STOCKAGE.....	7
I.2.3.2. ÉNERGIE DISPONIBLE.....	7
I.2.3.3. TAUX DE TRANSMISSION DE PUISSANCE	7
I.2.3.4. TEMPS DE DECHARGE.....	8
I.2.3.5. EFFICACITE.....	8
I.2.3.6. DURABILITE (CAPACITE DE CYCLE)	8
I.2.4. TECHNOLOGIES DE STOCKAGE D'ÉNERGIE POUR APPLICATIONS ÉLECTRIQUES.....	8
I.2.4.1. MÉCANISMES DU STOCKAGE	8
I.2.4.2. ÉLÉMENTS DE STOCKAGE.....	9
I.2.4.2.1. LE CONDENSATEUR.....	9
I.2.4.2.2. LE SUPERCONDENSATEUR.....	13
I.2.4.2.3. LES PILES A COMBUSTIBLE.....	14
I.2.4.2.4. LE BATTERIE.....	16

I.2.4.2.5. COMPARAISON DES DISPOSITIFS DE STOCKAGE D'ÉNERGIE.....	17
I.3. CONCLUSION.....	18
BIBLIOGRAPHIES	19

CHAPITRE II: REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

II. CLASSIFICATION ET PRINCIPAUX TYPES DE SYSTEMES DE BATTERIES.....	23
II.1. BATTERIES PRIMAIRES.....	23
II.1.1. BATTERIE AU ZINC.....	23
II.1.2. BATTERIES AU LITHIUM.....	25
II.2. BATTERIES SECONDAIRES.....	26
II.2.1. BATTERIES AU PLOMB.....	26
II.2.2. BATTERIES AU LITHIUM.....	27
II.2.3. BATTERIES AU NICKEL-ZINC.....	28
II.2.4. BATTERIES AU ZINC-ION (ZIB)	29
II.3. MATERIAUX DE CATHODE A BASE D'OXYDE MANGANESE	30
II.3.1. POLYMORPHES DE DIOXYDE DE MANGANESE	31
II.3.1.1. Les structures de type "tunnel"	33
II.3.1.2. Les phyllomanganates.....	33
II.3.1.3. Hollandite et sa série iso structurale.....	34
II.3.2. VOIES DE SYNTHÈSE DE L'OXYDE DE MANGANESE VERS LA METHODE D'ELECTRODEPOSITION.....	35
II.4. CONCLUSION.....	35
BIBLIOGRAPHIES	37

CHAPITRE III: TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE

III.1. GÉNÉRALITÉS SUR L'ELECTRODEPOSITION	41
III.1.1. AVANTAGES DE L'ÉLECTRODÉPOSITION.....	42
III.1.2. MECANISME D'ELECTRODEPOSITION	43
III.1.2.1. Transfert de masse.....	44
III.1.2.2. Transfert de charge.....	44

III.1.3. CRISTALLISATION.....	44
III.1.4. PRINCIPE D'ELECTRODEPOSITION.....	45
III.2. TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES.....	46
III.2.1. DONNEES ET VARIABLES ÉLECTROCHIMIQUES CLES	46
III.2.2. DISPOSITIFS ET SYSTÈMES DE MESURE ÉLECTROCHIMIQUE	47
III.2.2.1. ARCHITECTURE D'UNE CELLULE DE MESURE	47
III.2.2.2. POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT.....	48
III.2.3. TECHNIQUE D'ÉLECTRODEPOSITION.....	48
III.2.3.1. CHRONOAMPEROMETRIE.....	48
III.2.3.2. LES DIFFERENTS TYPES DE NUCLATION	49
III.2.3.3. LES MODÈLES DE NUCLÉATION ÉCTROCHIMIQUES.....	50
III.2.4. TECHNIQUE DES CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES.....	52
III.2.4.1. LA VOLTAMÉTRIE CYCLIQUE (VC).....	52
III.2.4.2. LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (SIE)	53
III.2.4.3. CHARGE-DECHARGE GALVANOSTATIQUE (CDG)	56
III.2.4.4. LA VOLTA METRIE À BALAYAGE LINÉAIRE (LSV)	57
III.3. TECHNIQUE DE CARACTERISATION MORPHOLOGIE	58
III.3.1. LE MICROSCOPE OPTIQUE.....	58
III.3.1.1. PRINCIPE DE MICROSCOPE OPTIQUE DE BASE	58
III.3.1.2. CONSTITUTION DU MICROSCOPE	59
III.3.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR).....	60
III.3.2.1. SPECTROMETRE DISPERSIF.....	60
III.3.2.2. SPECTROMETRES NON DISPERSIFS	61
III.3.2.3. DESCRIPTION D'UN SPECTROMETRE FT-IR	61
III.3.2.4. PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	62
III.4. CONCLUSION.....	63
BIBLIOGRAPHIES.....	64

CHAPITRE IV: PARTIE EXPÉRIMENTALE

IV. 1. INTRODUCTION	69
IV. 2. MATÉRIELS ET MÉTHODES	69
IV.2.1. PRODUITS CHIMIQUES.....	69

IV.2.2. PRINCIPES DES TECHNIQUES DE PRÉPARATION	70
IV.2.2.1. PRINCIPE D'ELECTRODEPOSITION DE MnO_2	70
IV.2.2.2. SYNTHÈSE DES ÉLECTRODES	70
IV.2.2.3. TRAITEMENT DU PLAQUE DE Zn	71
IV.2.2.4. DÉPÔT DE MnO_2	72
IV.2.3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION :	73
IV.2.3.1. CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE	73
IV.2.3.2. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE	78
IV.3. CONCLUSION	83
BIBLIOGRAPHIES	85

CHAPITRE V: RÉSULTATS ET DISCUSSION

V.1. INTRODUCTION.....	86
V.2. DETERMINATION DU POTENTIEL OPTIMAL D'ELECTRODEPOSITION DU DIOXYDE DE MANGANESE A PARTIR DU DIAGRAMME POTENTIEL-PH (E-PH) DU MANGANESE EN SOLUTION ACIDE.....	86
V.3. ÉLECTRODEPOSITION D'OXYDE DE MANGANESE SUR SUBSTRAT CARBONIQUE.....	87
V.4. EFFET DE TEMPS D'ELECTRODEPOSITION SUR LA MASSE D'OXYDE DE MANGANESE.....	91
V.5. CARACTÉRISATION DE L'ÉLECTRODES	93
V. 5. 1. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE.....	93
V. 5. 1. 1. MICROSCOPIE OPTIQUE	93
V. 5. 1. 2. SPECTROSCOPIE FTIR	95
V. 5. 2. CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES	96
V.5.2.1. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE EN TROIS ELECTRODES.....	97
V.5.2.2. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE EN DEUX ELECTRODES	104
V.6. CONCLUSION	112
BIBLIOGRAPHIES	113
CONCLUSION GÉNÉRALE	115

LISTE DES FIGURES :

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Fig. I. 1	Programme algérien des énergies renouvelables (Objectifs d'évolution par secteur)	6
Fig. I. 2	Structure de base du condensateur	10
Fig. I. 3	Principe du fonctionnement d'un condensateur	11
Fig. I. 4	Condensateur céramique	11
Fig. I. 5	Condensateur à film polyester	12
Fig. I. 6	Condensateur électrolytique	12
Fig. I. 7	Structure d'un supercondensateur (EDLC)	13
Fig. I. 8	Schéma de principe de conversion directe en électricité	14
Fig. I. 9	Principe de fonctionnement.	15
Fig. I. 10	Le diagramme de Ragone pour les différents dispositifs de stockage d'énergie	17

CHAPITRE II : REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

Fig. II. 1	Schéma montrant le principe de fonctionnement d'une batterie alcaline Zn-MnO ₂ pendant la décharge	24
Fig. II. 2	Schéma d'une batterie Zn-air en cours de décharge. (b) Vue en coupe éclatée de l'électrode à air. (Les deux images sont publiées par la Royal Society of Chemistry sous licence CC BY-NC3.0)	25
Fig. II. 3	Composants d'une batterie Li-ion.	27
Fig. II. 4	Schéma du fonctionnement d'une batterie zinc-ion rechargeable montrant les réactions électrochimiques pendant la décharge et la charge	30
Fig. II. 5	Diagramme de Pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de 1.10 – 6 mol L – 1	32
Fig. II. 6	Représentation des structures cristallines de : (a) la pyrolusite (E-MnO ₂) et (b) la hollandite (D-MnO ₂)	32
Fig. II. 7	(a) Structure cristallographique de la β-MnO ₂ et (b) sa morphologie	33
Fig. II. 8	(a) Structure cristallographique de la forme γ-MnO ₂ de type nsutite et (b) sa morphologie	34
Fig. II. 9	(a) Structure cristallographique de la α-MnO ₂ et (b) sa morphologie	34

CHAPITRE III : TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE

Fig. III. 1	Interphase métal-solution	42
Fig. III. 2	Quelque défauts simples trouvés sur une face d'un cristal : 1) Surface plane parfaite ; 2) Atome (impureté) adsorbé ; 3) Marche monoatomique dans la surface ; 4) Lacune dans le rebord ; 5) Coin et 6) Lacune dans la terrasse.	43
Fig. III. 3	Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse	44

Fig. III. 4 Illustration des différentes étapes de germination et de croissance d'un métal sur un substrat métallique.	45
Fig. III. 5 Représentation schématique d'une cellule électrochimique	47
Fig. III. 6 Allure générale d'une courbe transitoire "courant-temps" suite à l'imposition d'un échelon de potentiel	49
Fig. III. 7 Etat de surface du substrat suite à l'application d'un échelon de potentiel. (a) substrat, (b) nucléation instantanée, (c) nucléation progressive	50
Fig. III. 8 Courbes théoriques de nucléation 2D obtenues suivant le modèle (<i>BewickFleischmann-Thirsk</i>).	50
Fig. III. 9 Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle de <i>Scharifker</i> et <i>Hills</i> .	51
Fig. III. 10 L'allure générale du courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques	52
Fig. III. 11 Diagramme de <i>Nyquist</i> pour une cellule de <i>Randales</i>	54
Fig. III. 12 Représentation de l'impédance électrochimique de <i>Nyquist</i> (a) et de <i>Bode</i> (b)	55
Fig. III. 13 Circuit équivalent de <i>Randles</i> d'un transfert de charge	56
Fig. III. 14 Séquence de balayage de potentiel utilisée en LSV (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite)	57
Fig. III. 15 Principe d'un microscope simplifié	59
Fig. III. 16 Schéma d'un microscope optique	60
Fig. III. 17 Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge (classique)	61
Fig. III. 18 Principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	63

CHAPITRE IV : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Fig. IV. 1 Schéma du principe de fonctionnement du dépôt de MnO_2 sûr C par méthode de dépôt électrochimique par oxydation anodique	72
Fig. IV. 2 Potentiostat/ Galvanosation/ FRA Bio-Logic (SP-300)	74
Fig. IV. 3 Montage expérimental à trois électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques lors de ce travail de mémoire (analyse)	74
Fig. IV. 4 Montage expérimental à deux électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques lors de ce travail de mémoire (analyse)	75
Fig. IV. 5 Spectrophotomètre FT-IR	79
Fig. IV. 6 Accessoires nettoyés au chloroforme avant la préparation des échantillons FT-IR	80
Fig. IV. 7 Préparation du KBr dans le mortier avant incorporation de l'échantillon	80
Fig. IV. 8 Grattage de la surface de l'électrode de carbone pour extraire la matière active déposée.	81
Fig. IV. 9 Mélange homogène et légèrement humide de KBr et de la matière active après broyage manuel	81
Fig. IV. 10 Etape de compression du mélange homogène KBr + échantillon	82
Fig. IV. 11 Spectres FT-IR obtenus pour les deux échantillons analysés (carbone et MnO_2)	82

Fig. IV. 12 Microscope optique (<i>OPTICA Axiom 2000</i>), d'annexe de la faculté de médecine (medical faculty annex), université 8 Mai 1945 Guelma	83
--	----

CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Fig. V. 1 Diagramme de stabilité du manganèse en solution. Ligne bleue : le potentiel d'électrodéposition appliqué. Ligne rouge : le PH = 2	87
Fig. V. 2 Réponse chronoampérométrique d'échantillons de différents temps de dépôt. ...	89
Fig. V. 3 Comparaison des courbes chronoampérométriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanées selon le modèle théorique tridimensionnel	91
Fig. V. 4 Evaluation de la masse du dioxyde de manganèse en fonction du temps d'électrodéposition, courbe de tendance linéaire, courbe de tendance exponentielle, courbe de tendance puissance, courbe de tendance logarithmique	93
Fig. V. 5 Images de microscopie optique d'électrodes : (a) C, (b) C-MnO ₂ -30s, (c) C-MnO ₂ -1min, (d) C-MnO ₂ -3min, (e) C-MnO ₂ -10min, (f) C-MnO ₂ -20min a différents grossissements	94
Fig. V. 6 FTIR de : (a) C et (b) C-MnO ₂	96
Fig. V. 7 LSV C et C-MnO ₂ -1min, les mesures ont été effectuées dans 1M de KOH à une vitesse de balayage de 5 mVs ⁻¹	98
Fig. V. 8 Comparaison des courbes LSV des électrodes C, C-MnO ₂ -30s, C-MnO ₂ -1min, C-MnO ₂ -3min, C-MnO ₂ -10min et C-MnO ₂ -20min, les mesures ont été effectuées dans 1M de KOH à une vitesse de balayage de 5 mVs ⁻¹	99
Fig. V. 9 Voltamogrammes de C-MnO ₂ à 20mV/s dans l'électrolyte KOH 1M.	101
Fig. V. 10 Voltamogrammes de C vierge et C-MnO ₂ à 20mV/s dans l'électrolyte KOH 1M .	102
Fig. V. 11 Diagrammes de Nyquist de C-MnO ₂ dans l'électrolyte KOH 1M, enregistrés sur une gamme de fréquence 20 mHz et 0.2 Hz, au potentiel à ouvert par rapport à Ag/AgCl	103
Fig. V. 12 Diagrammes de Nyquist obtenus à partir des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des électrodes C et C-MnO ₂ -1min.	104
Fig. V. 13 Voltamogrammes de C vierge et C-MnO ₂ -1min à 10mV/s dans l'électrolyte KOH 1M	106
Fig. V. 14 Voltamogrammes cycliques de : (a) C vierge et (b) C-MnO ₂ -1min dans l'électrolyte de KOH 1M à des différentes vitesses de balayage	107
Fig. V. 15 Courbes de charge-décharge dans une solution aqueuse de KOH 1M des électrodes C et C-MnO ₂ -1min à un courant de 5 mA cm ⁻²	108
Fig. V. 16 Courbes de charge-décharge galvanostatiques de l'électrodes : (a) C et (b) C-MnO ₂ -1min à différentes densités de courant, cyclées entre 0.7 V et 2.1 V.	109
Fig. V. 17 La variation de la capacité spécifique de l'électrode C-MnO ₂ -1min en fonction du courant appliqué	110
Fig. V. 18 Diagrammes de Nyquist de l'électrodes C et C-MnO ₂ -1min dans l'électrolyte KOH 1M, enregistrés sur une gamme de fréquence 100 kHz et mHz, au potentiel à circuit ouvert par rapport à Ag/AgCl	111

LISTE DES TABLEAUX :

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Tableau. I. 1. Différentes technologies des piles à combustibles...	16
---	----

CHAPITRE II : REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

Tableau. II. 1. Caractérisatiques d'un élément accumulateurs Ni-Zn	29
--	----

CHAPITRE IV : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau. IV. 1. Différents types des molécules utilisés	70
---	----

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES :

Abréviation / Symbole	Définition / Signification	Unité / Remarque
<i>EnR</i>	Énergies renouvelables	—
<i>PV</i>	Photovoltaïque	—
<i>SC</i>	Supercondensateur	—
<i>FC</i>	Pile à combustible	—
<i>ZIB</i>	Zinc-Ion Battery (batterie zinc-ion)	—
<i>Zn–MnO₂</i>	Batterie zinc–dioxyde de manganèse	—
<i>MnO₂</i>	Dioxyde de manganèse	—
$\alpha - MnO_2, \beta - MnO_2, \gamma - MnO_2, \delta - MnO_2$	Polymorphes du dioxyde de manganèse	—
<i>C</i>	Capacité spécifique	<i>mAh/g</i>
<i>V</i>	Tension	<i>Volt (V)</i>
<i>I</i>	Courant	<i>Ampère (A)</i>
<i>t</i>	Temps	<i>s ou min</i>
<i>E</i>	Énergie	<i>Joule (J) ou Wh</i>
<i>Q</i>	Charge électrique	<i>C (coulomb)</i>
<i>j</i>	Densité de courant	<i>A/cm²</i>
<i>CE, RE, WE</i>	Contre-, Référence, Working Électrodes	—
<i>CV</i>	Voltamétrie cyclique	Méthode électrochimique
<i>LSV</i>	Linear Sweep Voltammetry	Voltamétrie à balayage linéaire
<i>GCD</i>	Galvanostatic Charge–Discharge	Charge–décharge galvanostatique
<i>EIS</i>	Electrochemical impedance spectroscopy	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<i>FTIR</i>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	—
<i>EDLC</i>	Electric double-layer capacitor	Condensateur à double couche électrique
<i>DoD</i>	Depth of Discharge	profondeur de décharge
<i>P_{max}</i>	puissance maximale	
<i>PEMFC</i>	La pile à membrane électrolyte polymérique	
<i>DMFC</i>	La pile à méthanol direct	
<i>AFC</i>	La pile à électrolyte alcalin	

<i>PAFC</i>	La pile à acide phosphorique
<i>SOFC</i>	La pile à oxyde solide
<i>MCFC</i>	La pile à carbonates fondus
<i>Zn</i>	Zinc
<i>KOH</i>	hydroxide de potassium
<i>LMO</i>	lithium dioxyde de manganèse
<i>redox</i>	oxydo-réduction
<i>MnO</i>	oxyde de manganèse
<i>pH</i>	Potentiel hydrogène

RÉSUMÉ

Dans le contexte actuel de transition énergétique, le stockage d'énergie devient essentiel pour pallier l'intermittence des sources renouvelables. Ce mémoire s'inscrit dans cette problématique en explorant le développement d'électrodes composites à base de dioxyde de manganèse (MnO_2) et de carbone synthétisé par électrodéposition potentiostatique à différents temps de dépôt : 30 secondes, 1 minute, 3 minutes, 10 minutes et 20 minutes.

Ces matériaux ont ensuite été étudiés comme matériaux d'électrodes de batteries $Zn - MnO_2$ fonctionnant en milieux aqueux (1M KOH). Les caractérisations physico-chimiques (microscopie optique et spectroscopie FTIR) et électrochimiques par deux configurations (voltamétrie cyclique CV, voltampérométrie linéaire LSV, spectroscopie d'impédance électrochimique EIS, charge/décharge galvanostatique CDG) ont été réalisées afin d'évaluer leurs performances et d'élucider la relation entre leurs structures-propriétés et leurs performances électrochimique.

Les analyses morphologiques et structurales (microscopie optique et spectroscopie FTIR) ont confirmé la formation homogène de la couche de MnO_2 et l'interaction chimique avec la surface carbonée. Les tests électrochimiques réalisés selon deux configurations ont révélé une amélioration significative des performances du matériau modifié par MnO_2 , comparé au carbone nu.

Les résultats obtenus par voltamétrie cyclique, charge/décharge galvanostatique et spectroscopie d'impédance mettent en évidence une capacité spécifique de 60 mAh/g à une densité de courant de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, un plateau de potentiel élevé (environ $1,4 \text{ V}$ par rapport au Zn) dans les batteries Zn/MnO_2 , une faible résistance au transfert de charge ainsi qu'une bonne réversibilité électrochimique pour l'électrode $C - MnO_2$ déposée pendant une minute $C - MnO_2 - 1 \text{ min}$. Ces résultats soulignent le potentiel d'application du MnO_2 dans les batteries à haute puissance et les supercondensateurs électrochimiques

في ظلّ تحوّل الطاقة الحالي، أصبح تخزين الطاقة ضروريًا للتغلب على مشكلة انقطاع مصادر الطاقة المتجددة. تتناول هذه الأطروحة هذه المسألة من خلال استكشاف تطوير أقطاب كهربائية مركّبة تعتمد على ثاني أكسيد المنغنيز (MnO_2) والكربون، مُصنّعة بواسطة الترسيب الكهربائي الجهدى الساكن في أزمنة ترسيب مختلفة: 30 ثانية، دقيقة واحدة، 3 دقائق، 10 دقائق، و20 دقيقة.

دُرست هذه المواد بعد ذلك كمواضع أقطاب كهربائية لبطاريات $Zn - MnO_2$ العاملة في أوساط مائية (1 مولار من هيدروكسيد البوتاسيوم). أُجريت توصيفات فيزيائية وكيميائية (باستخدام المجهر الضوئي وطيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه) وكهروكيميائية باستخدام طريقتين (الفولطامترية الدورية (CV)، الفولطامترية الخطية (LSV)، وطيف المعاوقة الكهروكيميائية (EIS)، واختبارات الشحن/التفريغ (CDG)) لتقييم أدائها وتوضيح العلاقة بين خصائصها البنيوية وأدائها الكهروكيميائي. أكدت التحاليل المورفولوجية والبنيوية (المجهر الضوئي وطيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه) التكوين المتجانس لطبقة أكسيد المنغنيز (MnO_2) والتفاعل الكيميائي مع سطح الكربون. وكشفت الاختبارات الكهروكيميائية التي أُجريت باستخدام تكوينين عن تحسن ملحوظ في أداء المادة المعدلة بأكسيد المنغنيز مقارنةً بالكربون الخام. وتُبرز النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام الفولتمتر الدوري، وطيف الشحنة/التفريغ الجلفاني، وطيف المعاوقة، سعة نوعية تبلغ 60 مللي أمبير/غرام عند كثافة تيار 5 ميلي أمبير/سم²، ومنصة جهد عالية (حوالي 1.4 فولت مقارنةً بالزنك) في بطاريات Zn/MnO_2 ، ومقاومة منخفضة لنقل الشحنة، بالإضافة إلى قابلية عكسية كهروكيميائية جيدة لقطب $C - MnO_2$ المُرسب لمدة دقيقة واحدة $C - MnO_2 - 1min$ وتُبرز هذه النتائج إمكانية تطبيق أكسيد المنغنيز في البطاريات عالية القدرة والمكثفات الفائقة الكهروكيميائية.

ABSTRACT

In the current context of energy transition, energy storage is becoming essential to overcome the intermittency of renewable sources. This thesis addresses this issue by exploring the development of composite electrodes based on manganese dioxide (MnO_2) and carbon synthesized by potentiostatic electrodeposition at different deposition times: 30 seconds, 1 minute, 3 minutes, 10 minutes, and 20 minutes.

These materials were then studied as electrode materials for $Zn - MnO_2$ batteries operating in aqueous media (1M KOH). Physicochemical (optical microscopy and FTIR spectroscopy) and electrochemical characterizations using two configurations (cyclic voltammetry (CV), linear voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), galvanostatic charge/discharge (CDG)) were performed to evaluate their performance and elucidate the relationship between their structure-properties and electrochemical performance.

Morphological and structural analyses (optical microscopy and FTIR spectroscopy) confirmed the homogeneous formation of the MnO_2 layer and the chemical interaction with the carbon surface. Electrochemical tests performed using two configurations revealed a significant improvement in the performance of the MnO_2 -modified material compared to bare carbon.

The results obtained by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge and impedance spectroscopy demonstrate a specific capacity of 60 mAh/g at a current density of 5 mA.cm⁻², a high potential plateau (about 1.4 V compared to Zn) in Zn/MnO_2 batteries, low charge transfer resistance as well as good electrochemical reversibility for the C- MnO_2 electrode deposited for one minute C- MnO_2 – 1min. These results highlight the application potential of MnO_2 in high-power batteries and electrochemical supercapacitors.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'actuelle transition énergétique nécessite une dépendance considérable aux énergies renouvelables, comme le solaire ou l'éolien. Cependant, leur caractère intermittent exige la mise au point de systèmes performants de stockage d'énergie. Les batteries rechargeables, en particulier celles composées de zinc, occupent une position privilégiée parmi les options prometteuses, grâce à leur sécurité, leur faible coût et leur caractère écologique.

Les batteries *zinc – ion*, se basant sur une anode en zinc métallique, un électrolyte à base d'eau et une cathode habituellement constituée d'oxydes métalliques, représentent une option d'avenir face aux systèmes lithium-ion conventionnels. Dans ce domaine, le dioxyde de manganèse (MnO_2) est parmi les matériaux de cathode les plus largement recherchés. Il se caractérise par une haute capacité spécifique, une disponibilité, l'absence de toxicité et une grande polyvalence structurelle.

En plus de son importance dans le stockage électrochimique, le MnO_2 est un matériau polyvalent utilisé dans divers secteurs : métallurgie, céramique, sidérurgie, catalyse, industrie chimique et naturellement, conversion et stockage de l'énergie. Ses caractéristiques physiques, chimiques, électrochimiques et optiques font de lui un matériau important pour l'industrie et la recherche.

Cette méthode présente plusieurs avantages : elle permet d'obtenir des couches minces de MnO_2 directement sur des substrats conducteurs, avec une morphologie contrôlable, une bonne adhérence et une structure cristalline ajustable. Cela est particulièrement important dans les dispositifs électrochimiques où l'électrode doit combiner conductivité, porosité, et stabilité chimique.

Ainsi, ce mémoire s'inscrit dans une démarche de développement d'électrodes composites à base de MnO_2 et carbone, synthétisées par électrodéposition, en vue de leur application dans des batteries zinc-ion rechargeables. Le travail comporte l'optimisation des conditions de dépôt, la caractérisation structurale et électrochimique des matériaux obtenus.

Dans ce travail de recherche, la synthèse du dioxyde de manganèse est effectuée par électrodéposition. Plusieurs techniques de caractérisations sont utilisées pour étudier les échantillons réalisés telles que : la microscopie optique, la spectroscopie infrarouge, la voltammétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la charge/décharge.

À la lumière des résultats obtenus, un mécanisme de croissance du dioxyde de manganèse sur le carbone est proposé.

En plus de l'introduction générale, ce manuscrit est réparti en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une revue approfondie de la littérature, où sont abordés les concepts fondamentaux liés au stockage de l'énergie, notamment les différentes technologies existantes (condensateurs, supercondensateurs, piles à combustible et batteries), leurs mécanismes de fonctionnement (faradiques et non-faradiques), ainsi que leurs caractéristiques techniques. Une attention particulière est portée au contexte algérien en matière d'énergies renouvelables et aux enjeux du stockage électrique associé.

Le deuxième chapitre concerne aux différents systèmes de batteries, une attention particulière est portée aux technologies de batteries à base de zinc. Ce chapitre propose un aperçu des différents types de batteries, qu'elles soient primaires ou secondaires, tout en mettant en évidence les avantages, inconvénients et perspectives d'avenir des batteries zinc-ion. Une étude approfondie est également consacrée aux matériaux de cathode à base de dioxyde de manganèse, mettant en lumière leur diversité structurale (polymorphes) et leurs propriétés électrochimiques.

Dans le troisième chapitre, on donne un aperçu sur la méthode de synthèse par voie électrochimique suivi par une revue sur la voltamétrie cyclique CV, voltampérométrie linéaire LSV, spectroscopie d'impédance électrochimique EIS, charge/décharge galvanostatique CDG et la microscopie optique et la spectroscopie infrarouge (FTIR).

Le quatrième chapitre comporte les procédures expérimentales utilisées dans ce travail de recherche. Après la présentation des détails de l'électrodéposition du dioxyde de manganèse, on évoque les conditions de caractérisation électrochimique des électrodes synthétisées.

Le cinquième chapitre est dédié à la présentation des résultats expérimentaux, accompagnée d'analyses critiques visant à interpréter les performances électrochimiques des électrodes élaborées. À partir des données recueillies, une proposition de mécanisme de croissance du MnO_2 sur le substrat carboné est formulée. La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude en configuration à deux électrodes, en utilisant les électrodes synthétisées et préalablement testées en configuration à trois électrodes dans un milieu aqueux de KOH 1

INTRODUCTION GENERALE

M. Cette étape permet une évaluation plus réaliste du comportement électrochimique des électrodes C-MnO₂ avant leur intégration dans un dispositif de type batterie Zn-MnO₂. La configuration à deux électrodes simule de manière plus fidèle les conditions de fonctionnement réelles d'une batterie, et permet d'estimer les performances globales du couple électrochimique Zn/MnO₂.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats et analyses étudiés.

I.1. INTRODUCTION

Depuis le début de la révolution industrielle au *XIXe* siècle, la demande en électricité n'a cessé d'augmenter en raison des avancées technologiques rapides, l'électricité étant devenue un moteur essentiel de la croissance industrielle [1]. Grâce à ses caractéristiques uniques, telles que la facilité de transport, le contrôle aisé et la conversion en d'autres formes d'énergie, elle est devenue un élément central pour améliorer la production industrielle, optimiser l'efficacité des moyens de transport et accroître le confort des bâtiments résidentiels [2]. Elle a également permis un développement sans précédent des technologies de l'information et de la communication, devenant ainsi un pilier fondamental de l'économie numérique contemporaine [3]. Ces usages variés et en constante évolution ont entraîné une hausse significative des besoins énergétiques, tant en termes de puissance instantanée que d'autonomie des systèmes et de durée de vie des équipements, ce qui a poussé les chercheurs à développer des solutions avancées dans les domaines du stockage d'énergie [4], de l'optimisation des réseaux et de l'intégration des sources renouvelables [5].

Les sources d'énergie renouvelable ont connu une croissance sans précédent au cours de la dernière décennie. En 2023, la capacité mondiale installée en énergies renouvelables a augmenté d'environ 50 %, atteignant près de 510 *GW* – un record absolu en termes de croissance annuelle [6]. Cette expansion rapide reflète l'engagement croissant des pays à travers le monde en faveur d'une transition énergétique propre et durable. Ces énergies vertes proviennent de ressources naturelles comme le soleil, le vent, l'eau, la biomasse et la chaleur géothermique, et se distinguent par leur capacité à se régénérer naturellement. À l'inverse, les combustibles fossiles sont des ressources limitées qui nécessitent des millions d'années pour se former et qui contribuent fortement aux émissions de gaz à effet de serre, représentant plus de 75 % des émissions mondiales totales [7]. Par ailleurs, le développement des énergies renouvelables contribue à la réduction de la pollution environnementale et à l'amélioration de la qualité de l'air, ce qui engendre des bénéfices tangibles sur les plans sanitaire et économique. Par exemple, aux États – Unis, l'expansion de l'usage des énergies renouvelables entre 2019 et 2022 a permis de réduire les émissions de CO_2 d'environ 900 millions de tonnes, ce qui équivaut au retrait de 71 millions de voitures de la circulation [7].

Ce chapitre vise à présenter et analyser les principales technologies de stockage de

CHAPITRE I
REVUE DE LA LITTÉRATURE

l'énergie électrique, en mettant particulièrement l'accent sur les batteries à base de zinc. Dans un premier temps, nous introduirons les concepts fondamentaux liés au stockage de l'électricité, les besoins croissants dans les secteurs électrifiés (transport, bâtiment, industrie), ainsi que les paramètres techniques essentiels tels que la capacité, la densité d'énergie, l'efficacité, ou encore la durabilité des systèmes. Ensuite, une attention particulière sera portée aux différents mécanismes de stockage (faradiques et non-faradiques), aux dispositifs tels que les condensateurs, supercondensateurs, piles à combustible, ainsi qu'aux batteries. Enfin, nous nous attacherons à évaluer la pertinence des technologies de stockage, en particulier celles à base de zinc, dans le contexte énergétique algérien, en tenant compte des ressources disponibles, des spécificités locales et des besoins nationaux. L'objectif est d'identifier des solutions technologiques viables et adaptées pour accompagner l'Algérie dans ses défis de transition énergétique durable.

I.2. STOCKAGE DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

I.2.1. LES ÉNERGIES RENOUVELABLES EN ALGÉRIE.

Les énergies renouvelables (*EnR*) désignent l'ensemble des technologies de production énergétique qui exploitent des ressources naturelles inépuisables à l'échelle humaine, telles que le soleil, le vent, la géothermie, la biomasse ou encore l'hydroélectricité. Contrairement aux énergies fossiles, leur utilisation n'entraîne ni l'épuisement de la ressource ni de rejets importants de gaz polluants, ce qui en fait une alternative durable pour la transition énergétique [8]. On parle ainsi d'énergies de « flux » en opposition aux énergies de « stock » comme le pétrole, le charbon ou le gaz naturel, dont les réserves sont limitées [9].

En Algérie, l'intégration des énergies renouvelables vise plusieurs objectifs stratégiques :

- Exploitation optimale du potentiel énergétique naturel,
- Réduction des émissions de CO_2 ,
- Diminution de la dépendance aux combustibles fossiles,
- Développement de l'industrie nationale,
- Création d'emplois locaux durables [10].

Grâce à son ensoleillement exceptionnel (*plus de 3 000 heures/an*), l'Algérie possède l'un des potentiels solaires les plus importants au monde. Le gouvernement algérien s'est ainsi engagé à développer 22 *GW* de capacités renouvelables d'ici 2030, dont environ 13,6 *GW* de solaire photovoltaïque et 5 *GW* d'éolien [11]. L'énergie solaire devrait ainsi représenter plus

de 37 % de la production électrique nationale à cet horizon, tandis que l'éolien contribuerait à hauteur de 3 % [12]. Ce programme s'inscrit dans une volonté de diversification du mix énergétique et de préservation des ressources fossiles pour les générations futures.

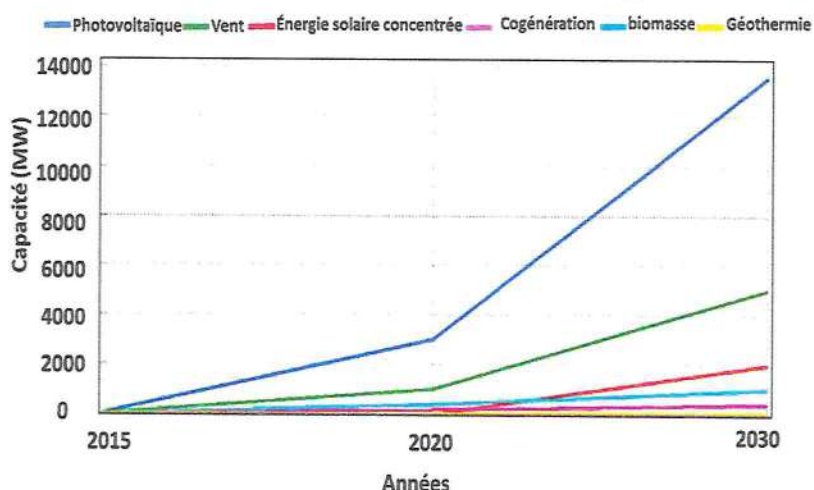


Fig. I. 1 Programme algérien des énergies renouvelables (Objectifs d'évolution par secteur) [13].

I.2.2. STOCKAGE DE L'ÉLECTRICITÉ

L'essor des énergies renouvelables constitue une avancée majeure vers un système énergétique plus durable, avec des avantages environnementaux indéniables, tels que la réduction des émissions de gaz à effet de serre et la diminution de la dépendance aux énergies fossiles [13]. Toutefois, ces sources d'énergie, notamment l'éolien et le solaire, sont intrinsèquement intermittentes et ne peuvent être contrôlées à la demande, bien que leur prévisibilité se soit nettement améliorée grâce aux avancées dans les technologies de prévision météorologique [14]. Face à cette variabilité, le stockage de l'électricité émerge comme une solution indispensable pour équilibrer l'offre et la demande, en absorbant les excédents de production et en restituant l'énergie lors des périodes de déficit, contribuant ainsi à la stabilité du réseau électrique [4]. Par ailleurs, l'électricité est aujourd'hui le vecteur énergétique dont la croissance de la demande est la plus rapide à l'échelle mondiale, portée par l'électrification massive des secteurs du transport, du bâtiment et de l'industrie [3]. Cette tendance s'accompagne d'une course technologique vers des dispositifs électroniques toujours plus compacts, rapides, multifonctionnels et autonomes. Ces exigences impliquent des besoins croissants en termes de puissance énergétique, de capacité de stockage et de durée de vie des systèmes [15]. Dans ce contexte, le développement de technologies de

stockage efficaces, sûres et durables reste l'un des défis majeurs de la transition énergétique. Depuis plus de deux siècles, cette problématique mobilise la recherche scientifique, en particulier autour des batteries électrochimiques, des supercondensateurs et des systèmes de stockage hybrides [16].

I.2.3. CARACTÉRISTIQUES DES MOYENS DE STOCKAGE

Les technologies de stockage de l'énergie jouent aujourd'hui un rôle fondamental dans de nombreuses applications pratiques, allant de l'électronique portable aux véhicules électriques, en passant par les applications militaires et les réseaux électriques intelligents [4]. Afin d'assurer une performance optimale, chaque dispositif de stockage doit répondre à des exigences spécifiques propres à son domaine d'utilisation. Plusieurs paramètres techniques permettent d'évaluer et de comparer ces technologies. Parmi les plus déterminants, on distingue : la capacité de stockage, l'énergie disponible, le taux de transmission de puissance, le temps de décharge, l'efficacité énergétique et la durabilité cyclique [15, 17].

I.2.3.1 CAPACITE DE STOCKAGE

La capacité de stockage désigne la quantité totale d'énergie qu'un système peut accumuler à la fin d'un cycle de charge complet. Cette capacité, notée, est généralement supérieure à l'énergie réellement utilisable E_{ut} , en raison des pertes intrinsèques au système et de la profondeur de décharge limitée [4]. Elle s'exprime en wattheures (Wh) ou joules (J) selon le contexte d'application.

I.2.3.2 ÉNERGIE DISPONIBLE

L'énergie disponible dépend des dimensions et de la configuration du système de conversion énergie-stockage. Elle est influencée par la puissance moyenne délivrée ainsi que par la puissance maximale P_{max} pouvant être atteinte lors des cycles de charge ou de décharge. Un indicateur essentiel ici est la profondeur de décharge (*Depth of harge_ DoD*), qui exprime le pourcentage de l'énergie stockée effectivement restituée. Un bon compromis entre *DoD* élevé et longévité du système est recherchée pour éviter la dégradation prématurée des cellules [18].

I.2.3.3 TAUX DE TRANSMISSION DE PUISSANCE

Le taux de transmission de puissance représente la capacité du système à fournir rapidement l'énergie stockée. Il définit le temps nécessaire pour extraire l'énergie, et

constitue une contrainte majeure dans les systèmes nécessitant une réponse rapide (ex. : stockage tampon dans les réseaux électriques). Un débit trop faible peut entraîner un déséquilibre entre l'offre et la demande lors des pics de consommation [16].

I.2.3.4 TEMPS DE DECHARGE

Le temps de décharge, noté $\tau = \frac{W_{st}}{P_{max}}$, correspond à la durée maximale pendant laquelle le dispositif peut délivrer de l'énergie à sa puissance maximale. Il est fonction de la capacité énergétique, de la puissance de sortie, et des conditions opérationnelles (charge constante ou variable) [17].

I.2.3.5 EFFICACITE

L'efficacité énergétique du stockage, notée $\eta = W_{ut}/W_{st}$, mesure le rapport entre l'énergie restituée et l'énergie stockée. Un système performant doit minimiser les pertes liées aux conversions, à l'autodécharge, et aux résistances internes [15]. Dans la pratique, l'efficacité est rarement constante, elle dépend fortement du profil de fonctionnement.

I.2.3.6 DURABILITE (CAPACITE DE CYCLE)

La durabilité fait référence au nombre de cycles de charge-décharge qu'un système peut supporter sans perte significative de performance. Elle est exprimée par le nombre de cycles N avant que la capacité ne chute en dessous d'un seuil critique (souvent 80 % de la capacité initiale). Cette caractéristique est primordiale pour les applications à long terme comme les véhicules électriques ou le stockage résidentiel [4, 18].

I.2.4. TECHNOLOGIES DE STOCKAGE D'ÉNERGIE POUR APPLICATIONS ÉLECTRIQUES

I.2.4.1 MÉCANISMES DU STOCKAGE

Le développement des technologies de stockage d'énergie repose sur une compréhension fine des mécanismes fondamentaux impliqués dans le transfert et la conservation des charges électriques. Au fil des années, des recherches approfondies ont permis d'identifier les processus physiques et électrochimiques à l'origine du stockage, ce qui a conduit à l'optimisation des performances des dispositifs modernes, notamment en termes de densité énergétique, de rapidité de réponse et de durabilité [19, 20].

D'un point de vue électrochimique, les mécanismes de stockage se divisent en deux grandes catégories : les processus non-faradiques et les processus faradiques [22]. Ces distinctions

conceptuelles permettent de classer les technologies de stockage en fonction de la nature des réactions impliquées à l'interface électrode/électrolyte.

a) Processus non-faradiques

Les processus non-faradiques sont basés sur l'adsorption électrostatique d'ions à la surface des électrodes, sans transformation chimique ni transfert d'électrons à travers la double couche électrique. Ce mécanisme, souvent observé dans les supercondensateurs à double couche électrique (EDLC), repose sur une séparation des charges entre l'électrode et l'électrolyte, entraînant une accumulation d'énergie purement physique [19, 20]. Ce type de stockage présente des avantages notables, notamment une grande rapidité de charge/décharge, une réversibilité élevée, et une durée de vie cyclique prolongée, mais il est limité par une faible densité énergétique.

b) Processus faradiques

Les processus faradiques, quant à eux, impliquent des réactions d'oxydoréduction réversibles dans lesquelles des électrons sont transférés entre les électrodes et les espèces chimiques présentes dans l'électrolyte. Ces mécanismes sont à la base du fonctionnement des batteries rechargeables telles que les batteries lithium-ion ou sodium-ion. Ici, l'énergie est stockée via des changements dans l'état d'oxydation d'un matériau actif, conformément à la loi de Faraday [15, 21]. Ces dispositifs se caractérisent par une densité énergétique élevée, mais peuvent être limités par la cinétique de transport des ions, la résistance au transfert électronique, ainsi que par la dégradation des matériaux d'électrode au cours des cycles de charge/décharge [17, 22].

En résumé, les technologies modernes de stockage exploitent soit des mécanismes purement physiques (non-faradiques), soit des processus électrochimiques plus complexes (faradiques), chacun présentant des compromis en matière de performance énergétique, de puissance délivrée et de longévité. Contrairement aux systèmes thermiques ou à combustion, ces procédés permettent d'atteindre des rendements supérieurs en raison de leur haut degré de réversibilité [4].

I.2.4.2 ÉLÉMENTS DE STOCKAGE

I.2.4.2.1 LE CONDENSATEUR

Le premier condensateur fut réalisé par le hollandais Pieter van Musschenbroek (1692 – 1761) qui en découvrit les propriétés presque par hasard en même temps que l'allemand

Georg von Kleist (1700 – 1748), au cours de ses expériences sur l'électricité [23, 24]. Un condensateur est constitué de deux armatures conductrices séparées par un matériau diélectrique et reliées par des connexions aux bornes du circuit extérieur [24, 25, 26]

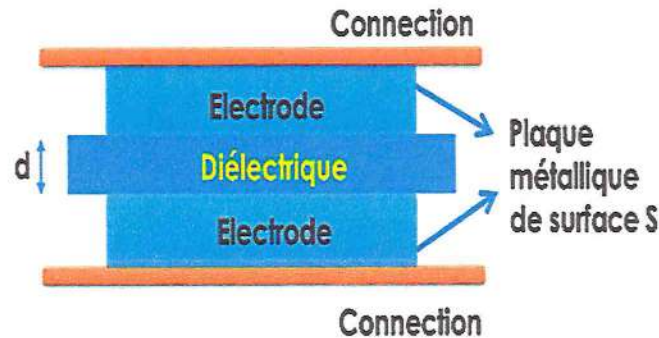


Fig. I. 2 Structure de base du condensateur [27].

✓ Grandeurs caractéristiques

Les condensateurs se caractérisent par de nombreuses grandeurs physiques qui définissent et limitent leurs domaines d'application. Par exemple [28] :

- La capacité électrique : Elle se détermine essentiellement en fonction de la géométrie des armatures et de la nature du ou des isolants ; sa valeur est souvent :

$$C(F) = \varepsilon S / d \quad (I.1)$$

Où S est la surface des armatures en regard (m^2), d est la distance entre les armatures (m), et ε la permittivité du diélectrique (Fm^{-1}).

- L'énergie stockée : qui est donnée par :

$$W_c(J) = CU^2 / 2 \quad (I.2)$$

Avec U est la tension aux bornes du condensateur.

✓ Charge et décharge du condensateur

Lorsqu'un condensateur est connecté à un circuit avec une source de courant continu, une charge positive s'accumule rapidement sur une plaque, tandis qu'une charge négative correspondante s'accumule sur l'autre plaque, et une différence de potentiel due à cette charge est établie entre les deux plaques (voir Fig. I.3). La charge réelle Q (Coulombs) sur les plaques du condensateur peut être calculée comme suit [29, 30] :

$$Q = C \times U \quad (I.3)$$

Où : C est la capacité (F) et U est la tension (V)

CHAPITRE I – REVUE DE LA LITTÉRATURE

La décharge du condensateur peut facilement être observée. Il suffit de retirer le condensateur et de le brancher par exemple, aux bornes d'une résistance [30].

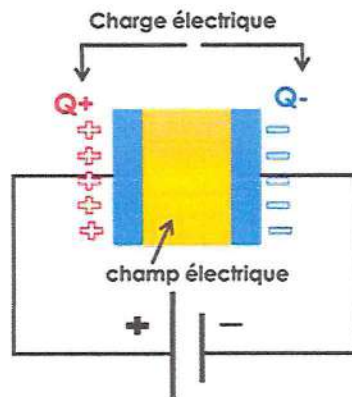


Fig. I. 3 Principe du fonctionnement d'un condensateur [27].

✓ TYPES DES CONDENSATEURS

Les performances électriques des condensateurs dépendent de la nature du diélectrique et de la structure électrode-isolant-électrode. Ces considérations permettent de les classer en trois grandes familles [27, 31] :

✎ Les condensateurs céramiques :

Ils sont des composants très répandus dans les appareils et dans tous les domaines. Ils sont constitués de couches alternées de métal et de céramique, le matériau céramique jouant le rôle de diélectrique. Conventionnellement, l'argent-Palladium ($Ag - Pd$) est utilisé comme matériau d'électrode et le titanate de baryum ($BaTiO_3$) est utilisé comme céramique diélectrique. Les autres matériaux céramiques identifiés et utilisés sont $CaZrO_3$, $MgTiO_3$, $SrTiO_3$ etc. [27, 31].



Fig. I. 4 Condensateur céramique [32].

✎ Les condensateurs à film (condensateurs en plastique) :

Ce sont les types de condensateurs les plus couramment disponibles, constitués d'une famille relativement grande de condensateurs, la différence étant dans les propriétés des diélectriques utilisés, tels que le polyester (*Mylar*), le polystyrène, le polypropylène, le polycarbonate, le papier métallisé, le téflon, etc. Les condensateurs à film sont disponibles dans des capacités allant de 5 pF à 100 μF . On atteint aujourd'hui, avec le polypropylène aluminisé environ 0,3 Wh/l [27].

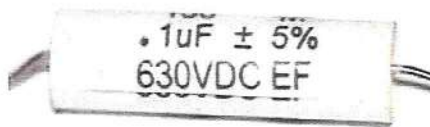


Fig. I. 5 Condensateur à film polyester [32].

Les condensateurs électrolytiques :

Ils sont les types de condensateurs qui utilisent un électrolyte (un électrolyte est une substance contenant des ions mobiles) [27]. Un électrolyte est un liquide ou un gel contenant une concentration élevée d'ions. Presque tous les condensateurs électrolytiques sont polarisés, ce qui signifie que la tension sur la borne positive doit toujours être supérieure à la tension sur la borne négative [27]. De nombreux chercheurs tentent d'améliorer les performances de ces condensateurs électrolytiques en modifiant l'électrode ou l'électrolyte.

La technologie électrolytique est limitée en tension (600 V), en énergie unitaire (600 J) ainsi qu'en puissance de décharge (10 mA/ μF à 40°C), l'énergie volumique maximale vaut environ 600 J/l.

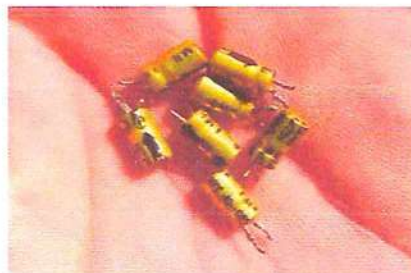


Fig. I. 6 Condensateur électrolytique [32].

I.2.4.2.2 LE SUPERCONDENSATEUR

Il est important de garder à l'esprit les différences fondamentales entre les condensateurs et les batteries, tant dans leurs matériaux et structures que dans les différents mécanismes physico-chimiques impliqués dans leur fonctionnement, ce qui affecte les performances en termes d'énergie et de puissance [20, 29, 33].

Depuis 1950, les chercheurs ont développé des condensateurs avec des électrodes en charbon actif afin de remplir le fossé entre les batteries et le condensateur conventionnel en permettant d'obtenir des densités de puissance ($\sim 10 - 20 \text{ kW/kg}$) et d'énergie ($\sim 5 \text{ Wh/kg}$) positionnées de façon intermédiaire entre ces deux technologies [20, 27, 33].

✓ Structure de base d'un supercondensateur

Un supercondensateur se compose de deux collecteurs de courant, deux électrodes carbonées poreuses, immergées dans un électrolyte qui relie ioniquement les deux électrodes. Un séparateur poreux est placé entre les deux électrodes (Fig. I. 7) [20, 26].

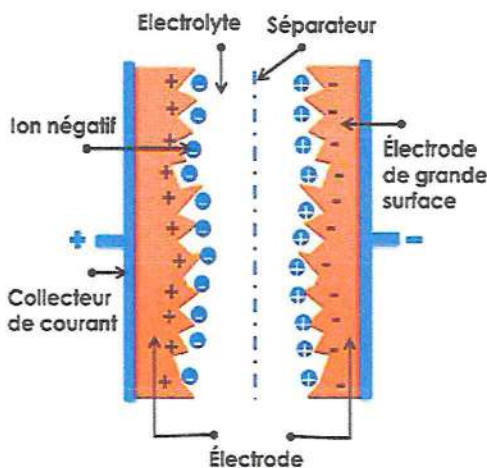


Fig. I. 7 Structure d'un supercondensateur (EDLC) [27].

✓ Types de supercondensateurs

Dans cette section, nous allons présenter brièvement les différents types de supercondensateurs. La structure, le mécanisme et les performances des types de supercondensateurs sont décrits en détail subséquent dans le prochain chapitre.

Les variations dans le mécanisme de stockage conduisent à trois catégories différentes pour les supercondensateurs [20, 24, 27] :

Il convient aussi de noter que le choix du matériau de l'électrode revêt une importance primordiale dans les supercondensateurs, car il en détermine les propriétés électriques. Il existe différentes technologies d'électrodes, elles peuvent être [24, 29, 31] :

- ✂ *Les matériaux au carbone* : Depuis le début de la fabrication des supercondensateurs, ils ont été utilisés en raison de leur grande surface.
- ✂ *Les oxydes métalliques* : qui offrent des options attrayantes en tant que matériau d'électrode en raison de leur capacité spécifique élevée et de leur faible résistance, facilitant la construction de supercondensateurs à haute énergie et de puissance.
- ✂ *Les polymères conducteurs* : Dans ce cas, le procédé de réduction-oxydation est utilisé pour stocker et libérer une charge.

I.2.4.2.3 LES PILES A COMBUSTIBLE

Une pile à combustible est un appareil qui convertit l'énergie chimique d'un combustible en électricité à travers une réaction chimique contrôlée avec l'oxygène ou d'un autre oxydant. Les piles à combustibles se distinguent des batteries et des piles en ce qu'elles nécessitent d'un apport constant de combustible pour fonctionner, mais que leur production d'électricité est constante tant que le combustible est approvisionné. La pile à combustible est un générateur de courant à haut rendement énergétique. Celui-ci est généralement proche de 50% [34, 35].



Fig. I. 8 Schéma de principe de conversion directe en électricité.

✓ Principe de fonctionnement :

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible est décrit comme l'inverse de l'électrolyse de l'eau. En effet, il s'agit d'une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon une réaction chimique globale :



Dans les piles dites « acide », l'hydrogène est oxydé à l'anode, c.-à-d. décomposé en Protons et électrons. Les protons traversent ensuite l'électrolyte et se retrouvent à la cathode. Le déséquilibre en électrons crée un pôle positif et un pôle négatif entre lesquels circulent les électrons produisant ainsi de l'électricité. Simultanément à la cathode, les protons réagissent avec les électrons et l'oxygène et donnent de l'eau, seule sous-produite de cette réaction chimique [36, 37]

🔍 Oxydation (anode) :



🔍 Réduction (cathode) :

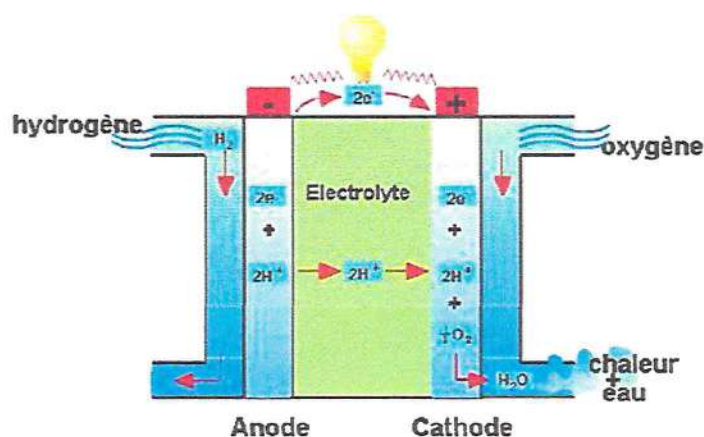


Fig. I. 9 Principe de fonctionnement.

✓ Différents types de piles à combustible :

Il existe différents types de piles à combustible qui se différencient essentiellement par la nature de l'électrolyte utilisé et par la température de fonctionnement [38] :

- La Pile à Membrane Electrolyte Polymérique (PEMFC)
- La Pile à Méthanol Direct (DMFC)
- La Pile à Electrolyte Alcalin (AFC)
- La Pile à Acide Phosphorique (PAFC)
- La Pile à Oxyde Solide (SOFC)
- La Pile à Carbonates Fondus (MCFC)

Tableau. I. 1. Différentes technologies des piles à combustibles [39].

Type de pile	<i>AFC</i>	<i>PEMFC</i>	<i>DMFC</i>	<i>PAFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
Électrolyte	Solution <i>KOH</i>	Membrane échangeuse de protons	Membrane échangeuse de protons	Acide phosphorique	Mélange de <i>Li₂CO₃</i> et de <i>KCO₃</i> fondu dans une matrice <i>LiAlO₂</i>	Oxyde de zircon stabilisé à l'yttrium
Ion utilisé	<i>OH⁻</i>	<i>H⁺</i>	<i>H⁺</i>	<i>H⁺</i>	<i>CO₃²⁻</i>	<i>O²⁻</i>
Température de fonctionnement (°C)	< 100	60 – 100	60 – 100	160 – 220	600 – 700	800 – 1100
Combustible	<i>H₂</i>	<i>H₂</i>	Méthanol	<i>H₂</i>	<i>H₂</i> produit à partir d'hydrocarbure	<i>H₂</i> et <i>CO</i> produits à partir d'hydrocarbure
Oxydant	<i>O₂</i>	Air / <i>O₂</i>	Air / <i>O₂</i>	Air / <i>O₂</i>	Air / <i>O₂</i>	Air / <i>O₂</i>

1.2.4.2.4 LA BATTERIE :

✓ STRUCTURE DE BASE DES BATTERIES

Les batteries sont destinées à emmagasiner de l'énergie pour la restituer ensuite à la demande en convertissant l'énergie chimique en énergie électrique grâce à des réactions d'oxydoréduction, une batterie simple est composée de plusieurs accumulateurs assemblés en série ou en parallèle [40].

- ✎ L'anode ou l'électrode négative qui fournit des électrons à la charge et est oxydée pendant la réaction électrochimique.
- ✎ La cathode ou l'électrode positive qui accepte les électrons et est réduite pendant la réaction.
- ✎ L'électrolyte qui fournit le support pour le transfert d'électrons entre l'anode et la cathode [41, 42].

La principale différence entre les différents systèmes de batteries est les matériaux utilisés comme électrodes et électrolytes, qui déterminent les caractéristiques spécifiques des batteries. Les séparateurs sont faits de matériaux polymères, de papier ou de carton [43]. Les

batteries peuvent être classées en deux catégories : primaires et secondaires, capables de stocker une quantité importante d'énergie. Elles sont considérablement utilisées dans les véhicules électriques, et les systèmes photovoltaïques autonomes [44]. Une batterie primaire peut être fabriquée à partir de divers matériaux, notamment le lithium, le zinc, le carbone et le mercure. Elle utilise souvent des électrolytes enfermés dans un matériau absorbant ou un séparateur qui ne sont généralement pas rechargeables. Les piles secondaires se rechargent en faisant passer le courant dans la direction opposée d'au cours du cycle de décharge [45].

I.2.4.2.5 COMPARAISON DES DISPOSITIFS DE STOCKAGE D'ÉNERGIE

Le supercondensateur possède une puissance instantanée plus importante que celle des batteries et une énergie plus grande que celle des condensateurs classiques. Sa durée de vie est plus élevée que celle des batteries (*environ 10 ans*) [46]. Le diagramme de Ragone (Fig. I.10) est une méthode standard pour visualiser les performances de stockage d'énergie de différents dispositifs [47]. Ce diagramme montre que les condensateurs électrochimiques ont une densité de puissance très élevée, mais une énergie relativement faible. Cela signifie qu'un condensateur classique peut être chargé ou déchargé très rapidement. Les batteries et les piles à combustible peuvent stocker plus d'énergie. En ce qui concerne la pile à combustible c'est un convertisseur d'énergie et non pas un élément de stockage. Entre les batteries et les condensateurs électrochimiques se trouvent les supercondensateurs qui sont utilisés pour stocker l'énergie avec une constante de temps inférieure à quelques dizaines de secondes [48, 49].

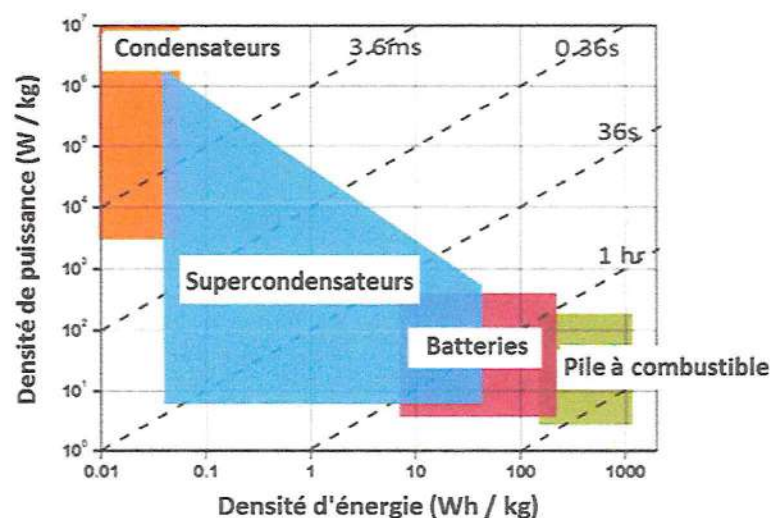


Fig. I. 10 Le diagramme de Ragone pour les différents dispositifs de stockage d'énergie [27].

I.3. CONCLUSION

Ce chapitre a mis en évidence le rôle fondamental du stockage de l'électricité dans le contexte de la transition énergétique, en particulier en Algérie, où le potentiel en énergies renouvelables — notamment solaire et éolien — est considérable. Le recours à des systèmes de stockage adaptés s'avère indispensable pour pallier l'intermittence de ces sources et garantir une alimentation électrique stable et fiable.

Dans cette optique, une partie du chapitre a permis de présenter un aperçu des différentes technologies de stockage, en distinguant les dispositifs à mécanismes non-faradiques (tels que les condensateurs et supercondensateurs) et ceux à mécanismes faradiques (tels que les piles à combustible et les batteries). Ces dernières, en particulier les batteries, se distinguent par leur capacité à fournir une densité énergétique élevée, ce qui les rend particulièrement adaptées aux applications nécessitant des cycles de charge/décharge fréquents ainsi qu'une autonomie prolongée.

BIBLIOGRAPHIES

- [1] C. Pérez, "Technological Revolutions and Financial Capital: The Dynamics of Bubbles and Golden Ages", Edward Elgar Publishing, 2002.
- [2] M. Ghamami, N. Sadeghianpourhamami, M. Strobbe, "A review of electricity consumption prediction in smart homes", *Applied Energy*, vol. 259, 114287, 2020.
- [3] IEA, "World Energy Outlook 2023", International Energy Agency, 2023.
- [4] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, J. Clarke, "Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation", *Applied Energy*, vol. 137, pp. 511–536, 2015.
- [5] H. Lund, J. Lindgren, J. Mikkola, G. Salgi, "Review of energy system flexibility measures to enable high levels of variable renewable electricity", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, pp. 785–807, 2015.
- [6] R. Guchhait, B. Sarkar, "Increasing Growth of Renewable Energy: A State of Art", *Energies*, vol. 16, no. 6, 2665, 2023.
- [7] M. N. Adu-Gyamfi, A. Raj, P. Golding, L. Perez, D. Golding, "Moving Towards Renewable Energy to Mitigate Carbon Emissions from Fossil Fuel", *American Journal of Environmental Science and Engineering*, vol. 6, no. 2, pp. 91–100, 2022.
- [8] M. Koussa, M. Haddadi, A. Malek, "Prospects of Renewable Energy in Algeria: Future Opportunities and Challenges", *Energy Procedia*, vol. 119, pp. 69–78, 2017.
- [9] I. Mansouri, S. Bouaouiche, F. Touati, "Assessment of Algeria's Renewable Energy Program and its Role in Reducing Carbon Emissions", *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 13, 100514, 2023.
- [10] Energy Capital & Power, "Algeria's Strategic Energy Vision", 2023. Disponible sur : <https://energycapitalpower.com/algerias-strategic-energy-vision-a-roadmap-for-modernization-and-diversification>
- [11] Statista, "Renewable energy in Algeria - statistics & facts", 2023. Disponible sur : <https://www.statista.com/topics/10656/renewable-energy-in-algeria>
- [12] X. Jian, H. Tang, L. Yin, "Carbon-Based Electrode Materials for Supercapacitor: Progress".
- [13] O. Ellabban, H. Abu-Rub, F. Blaabjerg, "Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39, pp. 748–764, 2014.

- [14] H. Lund, P. A. Østergaard, D. Connolly, B. V. Mathiesen, "Smart energy and smart energy systems", *Energy*, vol. 137, pp. 556–565, 2015.
- [15] J.-M. Tarascon, M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 359–367, 2001.
- [16] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, "Electrical energy storage for the grid: A battery of choices", *Science*, vol. 334, no. 6058, pp. 928–935, 2011.
- [17] D. Larcher, J.-M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage", *Nature Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 19–29, 2015.
- [18] O. Schmidt, S. Melchior, A. Hawkes, I. Staffell, "Projecting the Future Levelized Cost of Electricity Storage Technologies", *Joule*, vol. 3, no. 1, pp. 81–100, 2019.
- [19] B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications", Springer, 1999.
- [20] P. Simon, Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors", *Nature Materials*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, 2008.
- [21] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, "Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications", *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, 2012.
- [22] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, "Electrochemical energy storage: The future beyond lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 448, 227403, 2020.
- [23] F. Kermezli et M. Hennab, "Etude et Optimisation des Performances d'un Condensateur Plan à Base des Réseaux de Neurones", *Mémoire de Master, Université de Médéa*, 2019.
- [24] J. R. Miller, "Capacitors Overview", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 587–599, 2009.
- [25] R. Fournié, "Diélectriques, Bases théoriques", *Techniques de l'Ingénieur*, D2 I, D213.
- [26] M. Jayalakshmi, K. Balasubramanian, "Simple Capacitors to Supercapacitors – An Overview", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 3, pp. 1196–1217, 2008.
- [27] Nabti Zineb, "Synthèse et Caractérisation des Nanocomposites à Base de Graphène et Oxyde de Manganèse pour Application en Supercondensateur", *Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma*, 2020.
- [28] U. Jeong et al., "Flexible Ceramic Film Capacitors for High-Temperature Power Electronics", *Microelectronics Reliability, Materials Science for Energy Technologies*, vol. 2, pp. 96–103, 2019.

- [29] U. Jeong et al., "Charging – Discharging Characteristics of a Wound Aluminum Polymer Capacitor", *Microelectronics Reliability*, pp. 447–452, 2016.
- [30] L. Guan, L. Yu, G. Chen, "Capacitive and non-Capacitive Faradaic Charge Storage", *Electrochimica Acta*, vol. 206, pp. 464–478, 2016.
- [31] N. Njomo, "Synthesis of Sulphonated and Transition Metal Oxide Doped Polymeric Nanocomposites for Application in Design of Supercapacitors", PhD thesis, University of the Western Cape, 2011.
- [32] Z. Salameh, "Energy Storage", in *Renewable Energy System Design*, Academic Press, New York, pp. 201–298, 2014.
- [33] Méziane Boudellal, "La pile à combustible : structure, fonctionnement, applications", Dunod, 2007.
- [34] S. Guercha, "Généralités sur les piles à combustible", Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah – Ouargla, Algérie, 2022.
- [35] D. Candusso, "Contribution à l'expérimentation de générateurs à piles à combustible de type PEM pour les systèmes de transport", Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan, 2013.
- [36] W. Vielstich, "Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications", *Fuel Cell Handbook*, EG&G Technical Services, Inc., 6th ed., Nov. 2002.
- [37] K. Kordesch, G. Simader, "Fuel Cells and Their Applications", VCH, *Fuel Cell Handbook* (5th ed.), EG&G services, Parson, Inc., 1996.
- [38] W. Mabrouk, "Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques. Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons", Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Tunis, 2012.
- [39] W. Friede, "Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible de type PEM", Thèse INPL, Nancy, 2003.
- [40] Texas A&M University, "Batteries rechargeable vs non-rechargeable batteries", College Station, TX77843.
- [41] S. Pay, Y. Baghzouz, "Effectiveness of battery-supercapacitor combination in electric vehicles", *Proc. IEEE Power Tech Conf.*, 2003, pp. 1–6.
- [42] C. H. Li et al., "Dynamic modeling and sizing optimization of standalone photovoltaic power systems using hybrid energy storage technologies", *Journal of Renewable Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 815–826, 2009.

- [43] J. Lia, Y. Chen, Y. Liu, "Research on a Stand-alone Photovoltaic System with a Supercapacitor as the Energy Storage Device", Proc. Int. Conf. on Future Energy, Environment, and Materials, 2012, pp. 1693–1700.
- [44] A. Charef, "Étude et dimensionnement d'un système photovoltaïque avec stockage pour site isolé", Université de Biskra, 2021.
- [45] M. S. Guney, Y. Tepe, "Classification and assessment of energy storage systems", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 75, pp. 1187–1197, 2017.
- [46] G. Sartorelli, A. Schneuwly, J. Auer, "Technologies et applications des supercondensateurs", Colloque Énergie électrique: besoins, enjeux, technologies et applications, UTBM, Belfort, 18 juin 2004.
- [47] R. Kotz, M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors", Electrochimica Acta, vol. 45, pp. 2483–2498, 1999.
- [48] W. Henson, "Optimal battery/ultracapacitor storage combination", Journal of Power Sources, vol. 179, pp. 417–423, 2008.
- [49] P. Bubna, S. G. Advani, A. K. Prasad, "Integration of batteries with ultracapacitors for a fuel cell hybrid transit bus", Journal of Power Sources, vol. 199, pp. 360–366, 2012.

CHAPITRE II

REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET
DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE
DE DIOXYDE DE MANGANESE

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

Après avoir présenté la structure de base d'une batterie et ses composants essentiels, il est pertinent d'approfondir l'étude en examinant les différents systèmes de batteries existants. En effet, les performances, la durée de vie, la sécurité ainsi que le coût des batteries dépendent fortement des matériaux utilisés pour les électrodes, en particulier les matériaux de la cathode. Parmi les nombreuses technologies disponibles, certaines se distinguent par leur usage spécifique (véhicules électriques, stockage stationnaire, électronique portable), leur chimie interne (*Li-ion*, *NiMH*, *plomb-acide*, etc.), ainsi que par leur densité énergétique et leur efficacité en cyclage. Cette section propose une revue des principaux types de batteries électrochimiques, avec un accent particulier sur les systèmes mettant en œuvre des matériaux de cathode à base de dioxyde de manganèse (MnO_2), reconnus pour leur abondance, leur faible coût et leurs bonnes propriétés électrochimiques.

II. CLASSIFICATION ET PRINCIPAUX TYPES DE SYSTÈMES DE BATTERIES

II.1. BATTERIES PRIMAIRES :

II.1.1 BATTERIE AU ZINC :

a. Pile Leclanché :

Elle a été inventée par le chimiste français Georges Leclanché en 1867 fonctionne par l'oxydoréduction entre le zinc (Zn) et le dioxyde de manganèse (MnO_2) avec un électrolyte constitué de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium. Également appelée pile saline ou pile sèche, la pile Leclanché délivre une tension de 1,5 V [1].

b. Pile alcaline :

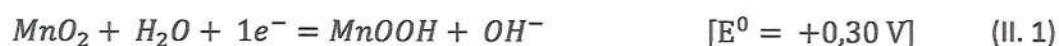
Les piles alcalines classiques sont comparables aux piles salines, mais la différence tient à ce que les piles alcalines utilisent de l'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte au lieu du chlorure d'ammonium [2]. Les piles $Zn - MnO_2$ ont été introduites pour la première fois en tant que piles sèches primaires en 1952 et brevetées par Marsal, *Kordesch* et *Urry* en 1960 [3]. Depuis, elles sont devenues l'une des technologies de piles les plus performantes sur le plan commercial et sont omniprésentes dans l'électronique de tous les jours.

Les piles $Zn - MnO_2$ disponibles dans le commerce ont une densité énergétique pouvant atteindre 150 Wh/kg ou 400 Wh/L [4, 5].

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

✓ Réactions chimiques :

✎ Cathode:



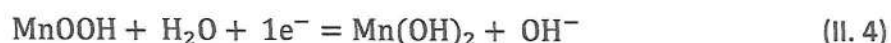
✎ Anode:



✎ Voici la réaction complète :



Une étape supplémentaire de réduction en $\text{Mn}(\text{OH})_2$ est possible à la cathode lors d'une décharge plus profonde :



Ce système est illustré schématiquement dans la Fig. II. 1 [6].

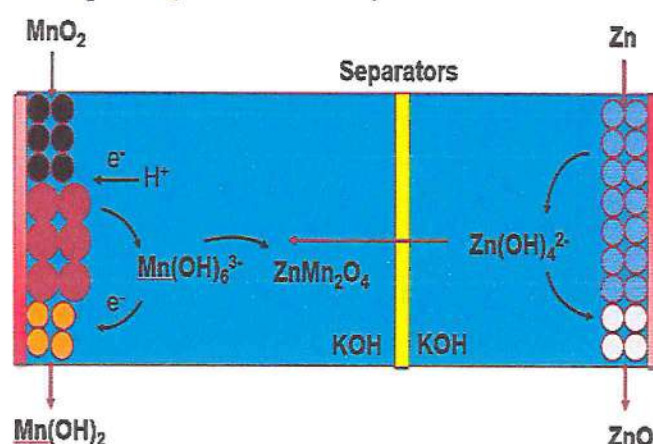


Fig. II. 11 Schéma montrant le principe de fonctionnement d'une batterie alcaline Zn-MnO₂ pendant la décharge [7].

c. Pile à l'oxyde d'argent :

Ces piles, comme les autres piles à anode de zinc sont connues depuis plus d'une certaine d'années, la cathode est constituée par un mélange d'oxyde d'argent, avec une anode zinc amalgamé ou de poudre de zinc gélifiée [8].

d. Pile alcaline zinc-air :

C'est encore une variante de la pile alcaline, dans laquelle la cathode est constituée par l'oxygène de l'air, l'électrolyte est de la potasse. Un des grands avantages des piles zinc-air est que le composé réactif cathodique, l'oxygène n'est pas contenu dans la pile mais dans l'air environnant, libérant de la place et de la masse pour mettre une plus grande quantité de

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

composé anodique et aboutir à des énergies massiques élevées [8]. En tant que piles primaires, elles sont encore largement utilisées comme « piles boutons » dans les montres, les appareils auditifs et les caméras en raison de leur densité énergétique exceptionnelle jusqu'à 440 Wh/kg (ou 1670 Wh/L), de leur profil de décharge plat et de leur longue durée de conservation lorsqu'elles sont scellées jusqu'à (3 ans) [9,10].

✓ Réactions chimiques :

Comme les batteries $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ et $\text{Zn} - \text{Ni}$, les batteries commerciales $\text{Zn} - \text{air}$ ont une anode en pâte de zinc et un électrolyte KOH avec la même réaction anodique sous-jacente. Cependant, dans ce cas, les espèces réagissant à la cathode sont l'oxygène atmosphérique et l'eau de l'électrolyte pour former des ions hydroxyles qui migrent dans la pâte [11] :

✎ Cathode:



✎ Anode:



✎ Voici la réaction complète:



Ce système est illustré schématiquement à la Fig.II.2.

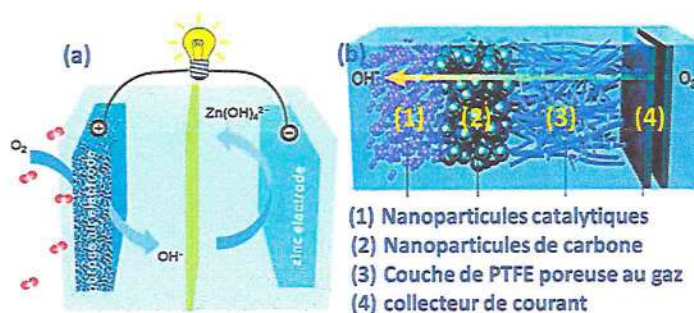


Fig. II. 12 (a) Schéma d'une batterie Zn-air en cours de décharge [12]. (b) Vue en coupe éclatée de l'électrode à air [13]. (Les deux images sont publiées par la Royal Society of Chemistry sous licence CC BY-NC3.0).

II.1.2 BATTERIES AU LITHIUM :

a. Piles lithium-dioxyde de soufre :

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

La matière active cathodique est constituée par le dioxyde de soufre qui associé à l'acétonurile, et sert en même temps de solvant de l'électrolyte, la masse active anodique est constituée d'un feuillard de lithium métallique d'environ 50 μm utilisé tel quel, ou plaqué sur un micro déployé métallique servant de collecteur électronique. Le milieu électrolytique utilise le dioxyde de soufre comme solvant [14].

b. Piles lithium dioxyde de manganèse :

La pile à lithium dioxyde de manganèse (Li/MnO_2) est l'une des premiers systèmes lithium/cathode-solide qui a été utilisé commercialement et elle est la plus utilisée des piles primaires à lithium. La pile utilise le lithium dans l'anode et l'électrolyte qui contient des sels de lithium qui sont mélangées dans un solvant organique comme carbonate de propylène et 1,2 – diméthoxyéthane, et une forme spéciale de MnO_2 qui a été traité thermiquement pour les matières de la cathode active. Le voltage total de la pile est environ 3.5V [15].

La structure tunnel du spinelle est basée sur le $\lambda - MnO_2$ et dans le spinelle, le lithium remplit un huitième des sites tétraédriques dans la structure $\lambda - MnO_2$ et l'oxygène octaédrique centré sur le Mn remplit la moitié des sites octaédriques [16].

✓ Les principaux avantages de LMO sont :

Le faible coût du manganèse en raison de son abondance dans la nature et sa faible toxicité pour l'environnement. C'est pourquoi LMO est également utilisé commercialement, en particulier dans les applications sensibles au coût ou exigeant une stabilité exceptionnelle en cas d'utilisation abusive. Les batteries lithium-ion disponibles, fabriquées par *EnerDel* et *NEC*, ont été montées dans les véhicules électriques *Think* et *Nissan Leaf EVs*, respectivement [17].

Bien qu'il présente une bonne capacité de débit et une excellente durée de vie à température ambiante, le LMO a une capacité plus faible, de 100 à 120 mAh/g , et une perte de capacité plus importante lors du stockage ou du cyclage en raison de la dissolution considérable du manganèse dans l'électrolyte à température élevée [18].

II.2. BATTERIES SECONDAIRES :

II.2.1 BATTERIES AU PLOMB :

En 1881, le luxembourgeois Henri Tudor fonde la société éponyme et industrialise les accumulateurs de Faure en introduisant des plaques de plomb coulé, enduites d'une pâte

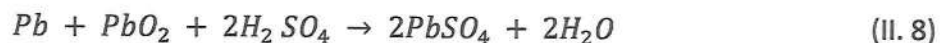
CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

active. C'est ainsi qu'est né l'accumulateur ouvert tel que nous le connaissons aujourd'hui [19]. Dans un accumulateur au plomb chargé, l'électrode positive est formée d'une couche d'oxyde de plomb solide PbO_2 déposée sur une grille d'alliage de plomb et l'électrode négative est formée d'une couche de plomb Pb déposée sur une grille d'alliage de plomb. La tension nominale d'une batterie au plomb étant d'environ 12.6 V [20].

✓ Fonctionnement :

Lorsque les bornes de la batterie sont reliées par un circuit, il y a transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Lors de cette décharge, le dioxyde de plomb (pôle positif) et le plomb (pôle négatif) se transforment progressivement en sulfate de plomb. Ainsi les matières actives des plaques positives et négatives se sulfatent par l'intermédiaire de l'électrolyte, dont la densité de l'électrolyte et son niveau diminuent [21].

✓ Réaction électrochimique [22] :



II.2.2 BATTERIES AU LITHIUM :

a. Batterie aux ions lithium :

La batterie aux ions lithium (ou Li-ion) est composée de lithium, élément le plus petit et le plus léger de tous les métaux. C'est un élément solide métallique et alcalin, il présente des propriétés électrochimiques excellentes par rapport à son poids [23].

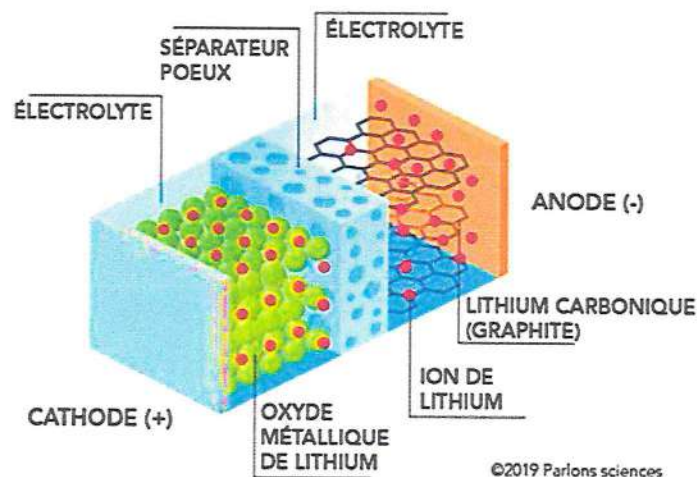


Fig. II. 13 Composants d'une batterie Li-ion [24].

✓ Fonctionnement :

Les batteries lithium utilisent des réactions chimiques contrôlées à travers l'inversion

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

des charges de leur électrode, un échange d'ions s'effectue de cette manière dans l'électrolyte entre l'électrode positive (la cathode) et l'électrode négative (l'anode), au cours de ce déplacement de charges, une libération d'énergie électrique se produit (électron) [25].

✓ Réactions chimiques :

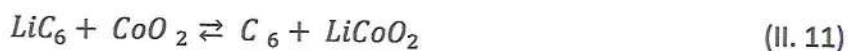
Des réactions d'oxydo-réduction (*redox*) ont lieu à l'intérieur d'une batterie *Li – ion*. La réduction a lieu du côté de la cathode. Là, l'oxyde de cobalt se combine aux ions de lithium pour former de l'oxyde de lithium et de cobalt ($LiCoO_2$). Cela donne la demi-réaction suivante [26] :



L'oxydation a lieu du côté de l'anode. Là, le composé d'intercalation de graphite (LiC_6) forme du graphite (C_6) et des ions de lithium. Cela donne la demi-réaction suivante :



Voici la réaction complète (de gauche à droite = décharge, de droite à gauche = charge) :



b. Batteries lithium polymères :

Depuis 1999 est apparue une nouvelle génération d'accumulateurs *Li – Ion* : le lithium ion polymère (*Li – Po*). L'électrolyte est un polymère gélifié qui permet d'obtenir des éléments très fins et plats pouvant prendre toutes les formes possibles. Cette technologie, bien que coûteuse aujourd'hui, est récente et prometteuse [27].

II.2.3 BATTERIES AU NICKEL-ZINC (Ni-Zn) :

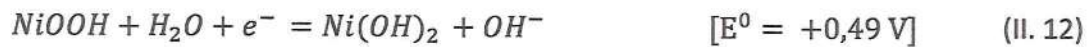
Les batteries *Zn – Ni* ont été développées pour la première fois dans les années 1920 et ont fait l'objet d'études approfondies dans les années 1970 et 1980 en tant que système rechargeable, devenant un candidat de premier plan pour les applications de véhicules électriques avec des centaines de cycles de décharge profonde démontrés [28, 29]. La technologie actuelle a une densité énergétique pratique allant jusqu'à 140 Wh/kg ou 300 Wh/L avec une durée de vie allant jusqu'à 500 cycles de charge – décharge.

Comme les piles *Zn – MnO₂*, les piles *Zn – Ni* utilisent une solution aqueuse de *KOH* comme électrolyte et le zinc comme matériau d'anode, avec la même réaction anodique fondamentale lors de la décharge (équation II.13). Cependant, la cathode dans ce cas est de

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

l'oxyhydroxyde de nickel ($NiOOH$), qui se transforme en hydroxyde de nickel $[Ni(OH)_2]$ pendant la décharge :

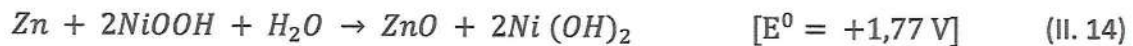
✎ Cathode :



Anode :



✎ Réaction globale :



Les réactions inverses se produisent lorsque la cellule est rechargée [30, 31].

Tableau. II. 1. Caractéristiques d'un élément accumulateur Ni-Zn [32].

Propriété	Valeur
Tension à vide	$E_+^0 + E_-^0 = 1,7 \text{ V}$
Capacité spécifique théorique	$215 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$
Capacité spécifique pratique	$45 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$
Densité énergétique massique	$60-70 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$
Densité énergétique volumique	$120 \text{ Wh} \cdot \text{dm}^{-3}$
Durée de vie	<i>Nombre de cycles entre 600 et 1000 cycles</i>
Températures d'utilisation	<i>de -20°C à $+60^\circ\text{C}$</i>

✓ Les avantages de Ni-Zn sont :

- Son coût : moins cher que $Ni - Cd$
- Une tension d'utilisation 25 % supérieure à celle de l'accumulateur $Ni - Cd$
- Sa robustesse et sa fiabilité (parfaitement sûre, sans maintenance, facilement recyclable)

Son principal inconvénient est sa durée de vie : il présente une mauvaise résistance au cyclage due à la solubilité du zinc dans l'électrolyte alcaline qui provoque des dendrites de zinc pouvant générer des courts-circuits entre les deux électrodes. [33].

II.2.4 BATTERIES AU ZINC-ION (ZIB) :

Les batteries rechargeables au *zinc – ion* (ZIB, pour *zinc – ion* batteries) se présentent comme une option durable par rapport aux batteries lithium-ion. Elles emploient

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

des ions Zn^{2+} comme vecteurs de charge, qui se déplacent entre l'anode en zinc pur et la cathode au cours des cycles de recharge et de décharge [34].

✓ La configuration d'une batterie ZIB comprend :

- ✎ L'anode qui est composée de zinc métallique pur.
- ✎ La cathode à base d'oxydes de métaux de transition, tels que le dioxyde de manganèse (MnO_2), ou d'autres matériaux intercalants.
- ✎ Un électrolyte aqueux (par exemple, $ZnSO_4$), qui rend la batterie plus sûre et moins inflammable que les électrolytes organiques [35].
- ✎ Un séparateur qui empêche le court-circuit entre les électrodes tout en permettant le passage des ions.

Les ZIB offrent plusieurs avantages, notamment une sécurité accrue, un faible coût des matériaux, une bonne compatibilité environnementale et une facilité de fabrication. Cependant, les performances électrochimiques (capacité, cyclabilité) restent encore limitées à cause de la dissolution des matériaux de cathode et de la formation de dendrites sur l'anode [36].

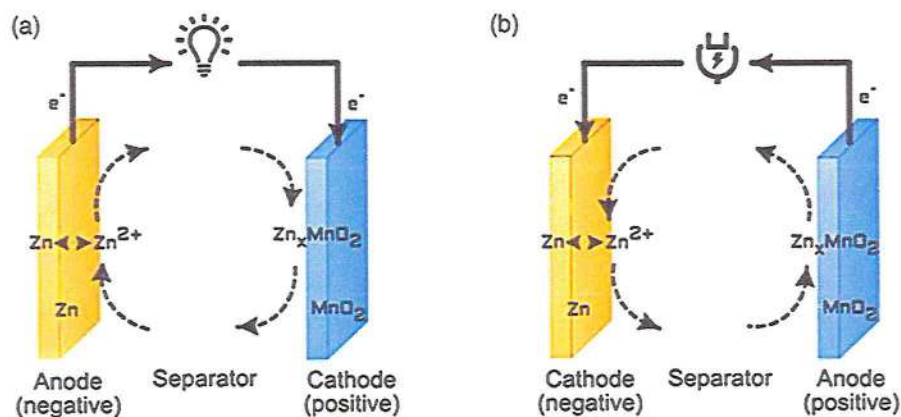


Fig. II. 14 Schéma du fonctionnement d'une batterie zinc-ion rechargeable montrant les réactions électrochimiques pendant la décharge et la charge [37].

II.3. MATERIAUX DE CATHODE A BASE D'OXYDE MANGANESE

Le manganèse (symbole Mn) est le 12^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre et l'un des éléments chimiques les plus polyvalents. Le nom de "manganèse" proviendrait du fait que certains de ses dérivés chimiques présentent des propriétés magnétiques. Bien qu'il s'agisse d'un métal, il est rarement utilisé en tant que tel, mais

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

constitue une matière première essentielle dans de nombreuses applications industrielles, en particulier sidérurgiques : plus de 90 % du manganèse produit est utilisé sous forme de ferroalliages. C'est le 4ème métal le plus utilisé dans le monde après le fer, l'aluminium et le cuivre et avant le zinc [38]. L'oxyde de manganèse MnO est obtenu par décomposition thermique des sels manganoux ou par la réduction des oxydes supérieurs [39]. Les multiples méthodes permettent ainsi de préparer le MnO_2 . Cependant, ces méthodes conduisent à une trentaine de phases naturelles ou synthétiques [40]. La différence entre ces variétés réside dans le rapport oxygène/manganèse, la présence des cations et la présence d'hydroxydes et de molécules d'eau. Ces caractéristiques rendent une classification systématique presque impossible [41].

Ainsi, grâce à ses nombreux avantages, le MnO_2 reste l'un des matériaux de cathode les plus prometteurs pour les technologies de stockage durables.

II.3.1 POLYMORPHES DE DIOXYDE DE MANGANESE

La classification regroupe les polymorphes en quatre grandes familles : *Pyrolusite*, *Cryptomelane*, *birnessite*, *ramsdellite*.

La grande confusion est surtout faite sur la variété gamma et en particulier sur les critères d'appartenance à ce groupe. La variété gamma autrefois était utilisée pour décrire la matrice *ramsdellite*, mais depuis le premier symposium de 1975 sur le MnO_2 , la variété gamma a été attribuée à toutes les modifications isomorphes de la nsutite [42].

Dans la nature, le manganèse possède de nombreux états d'oxydation : $+II$, $+III$, $+IV$ et $+VII$. L'état d'oxydation le plus stable en solution est $+II$. Quant à l'état d'oxydation $+III$, il n'est pas stable en solution aqueuse et ne se rencontre que sous la forme d'hydroxydes à pH élevés. Le $Mn + IV$ existe essentiellement sous la forme d'oxydes de manganèse (Fig. II. 5) [43].

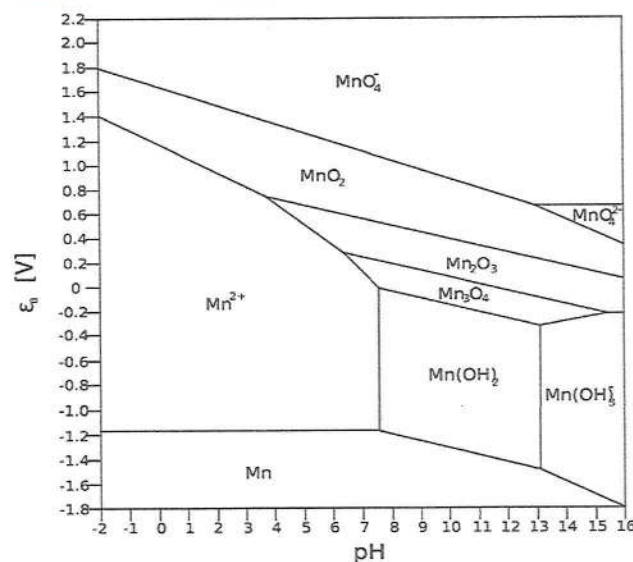


Fig. II. 15 Diagramme de Pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de $1.10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ [44].

▪ À l'état solide : MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnOOH

MnO_2 ($\text{Mn} + \text{IV}$), existe sous plusieurs formes cristallographiques : α , β , γ , χ , δ et λ . Elles sont constituées d'empilement d'octaèdres où chaque atome de Mn est entouré par 6 atomes d'oxygène (MnO_6). Il existe deux grandes familles, des structures tunnels et des structures en feuillets. Dans les structures tunnels, des chaînes formées par des octaèdres partageant des bords sont liées par des coins. Dans les structures en feuillets, les empilements de feuilles sont constitués d'octaèdres partageant des bords. La structure avec la plus petite taille de tunnel, la pyrolusite est la forme la plus stable thermodynamiquement (Fig.II.6) [45].

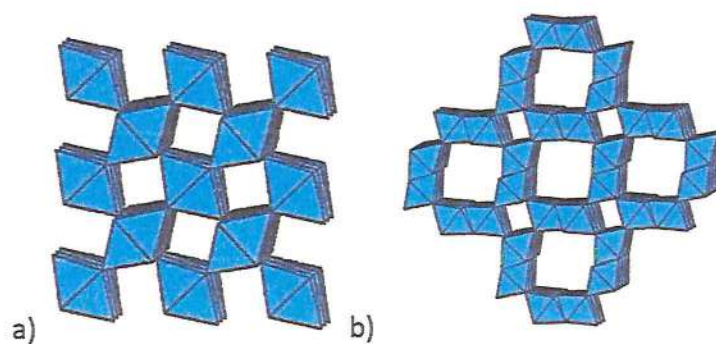


Fig. II. 16 Représentation des structures cristallines de : (a) la pyrolusite (E- MnO_2) et (b) la hollandite (D- MnO_2) [45].

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

II.3.1.1 Les structures de type "tunnel" :

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

Etymologie : du grec "*pyros*" = feu et "*ludios*" = qui lave, le minéral décolore les verres (savon des verriers)

Structure : structure de type rutile, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes parallèles à l'axe c . Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (1×1) , un octaèdre $(2,2\text{\AA})$ de côté. Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance $\text{Mn} - \text{O}$ est de $1,88\text{\AA}$. Le paramètre de maille c ($2,87\text{\AA}$) représente la distance interatomique $\text{Mn} - \text{Mn}$ [46].

La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes. Degré d'oxydation du Mn : $4+$

Système cristallin : quadratique.

La pyrolusite est aussi nommée polianite, celle-ci désigne la pyrolusite primaire, à distinguer de la pyrolusite secondaire ou pseudomorphe [47]. La *ramsdellite* $\beta - \text{MnO}_2$ est un composé polymorphe de la pyrolusite, cet oxyde possède des tunnels de section (1×2) .

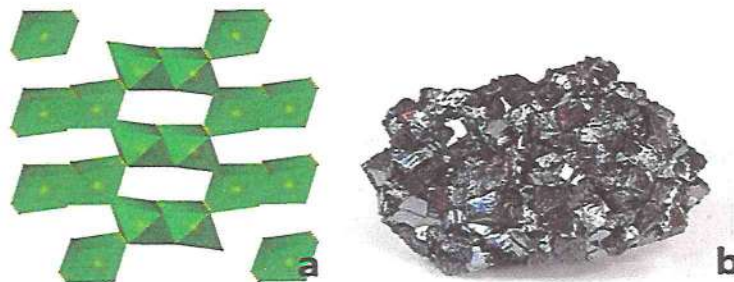


Fig. II. 17 (a) Structure cristallographique de la $\beta - \text{MnO}_2$ et (b) sa morphologie [48].

II.3.1.2 Les phyllomanganates :

Les *phyllomanganates* sont des oxydes mixtes également nommés $\delta - \text{MnO}_2$ et sont constitués d'une alternance de couches d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$ bien structurées et de couches de nature variable selon le minéral mais plutôt désordonnées. Les différences de formule chimique proviennent de la nature du cation *intercouche*, du nombre de molécules d'eau, du taux de lacunes de Mn *intracouche* et de la valence du Mn . La distance intercouche est comprise entre $7\text{\AA}$ et $10\text{\AA}$. Composés non stoechiométriques, ils sont de composition très variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (IV , III , II) et souvent en mélange.

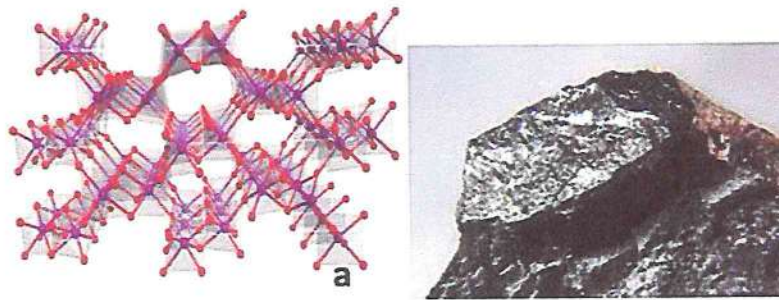


Fig. II. 18 (a) Structure cristallographique de la forme γ - MnO_2 de type nsutite et (b) sa morphologie [48].

II.3.1.3 Hollandite et sa série iso structurale :

Formule : $A_{1-2}Mn_8O_{16}, xH_2O$

Avec $A = Ba$ pour la hollandite

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

$A = K$, pour la cryptomélane

Etymologie : du grec « *Kruptos* » = caché et « *mélas* » = noir, en allusion à la difficulté d'identification du minéral.

$A = Na, K$, pour la manjiroite

$A = Pb$, pour la coronadite

Structure : les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes doubles ou triples parallèles à l'axe b . Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (2×2) , soit $4,4\text{\AA}$ de côté.

Degré d'oxydation du Mn : $4+$, substitué par $3+$ et $2+$ pour compenser les charges dues aux cations et parfois substitué par d'autres cations de type $Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}$, etc...

Système cristallin : monoclinique (hollandite, cryptomélane) ou quadratique [49].

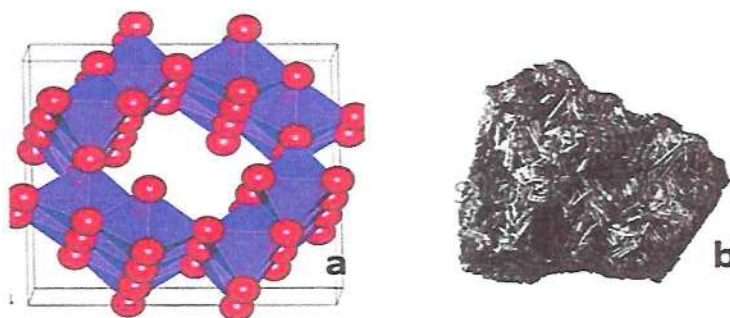


Fig. II. 19 (a) Structure cristallographique de la α - MnO_2 et (b) sa morphologie [48].

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

II.3.2. VOIES DE SYNTHÈSE DE L'OXYDE DE MANGANESE VERS LA METHODE D'ELECTRODEPOSITION

L'utilisation de dioxyde de manganèse (MnO_2) comme matériau de cathode dans divers systèmes de stockage d'énergie s'explique par sa grande capacité théorique, son abondance naturelle et sa stabilité chimique. Cependant, ses propriétés électrochimiques finales dépendent de la méthode de synthèse employée, qui influence directement la structure cristalline, la porosité et la conductivité du matériau [50].

Parmi les principales voies de synthèse du MnO_2 , on peut citer les méthodes chimiques classiques (redox), les procédés hydrothermaux, la méthode sol-gel, ou encore la combustion assistée par solution. Ces techniques permettent d'avoir de différents polymorphes de MnO_2 (α , β , γ , δ ...), chacun ayant ses propres caractéristiques structurales et performances électrochimiques [51, 52]. Toutefois, elles nécessitent souvent des conditions expérimentales complexes, des durées de traitement longues ou l'utilisation de précurseurs coûteux.

Face à ces limitations, la méthode d'électrodéposition apparaît comme une alternative attrayante. Elle permet la formation directe de couches minces de MnO_2 sur des substrats conducteurs, dans des conditions douces (température modérée, solution aqueuse), avec un excellent contrôle sur l'épaisseur et la morphologie du dépôt [53, 54]. Cette technique présente également l'avantage d'être peu coûteuse, reproductible et facilement intégrable dans des dispositifs de stockage d'énergie de nouvelle génération.

Au cours de ce travail, l'électrodéposition a été choisie comme voie de synthèse principale pour l'élaboration des électrodes à base de MnO_2 . Le chapitre suivant sera donc consacré à la description de cette méthode, aux conditions expérimentales mises en œuvre, ainsi qu'aux techniques de caractérisation utilisées pour évaluer les propriétés des électrodes obtenues.

II.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit les diverses technologies de stockage d'énergie, en nous concentrant principalement sur les systèmes qui emploient le zinc comme anode, spécialement les batteries zinc-ion (ZIB). Ces dispositifs montrent un grand potentiel du fait de la sécurité qu'assure le zinc, sa disponibilité et son faible coût. Nous avons aussi analysé les

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

diverses sortes de batteries à base de zinc ($Zn - Ni$, $Zn - air$, $Zn - MnO_2$) en mettant en évidence leurs mécanismes de fonctionnement et leurs limitations respectives.

Nous avons particulièrement insisté sur les matériaux de cathode à base de dioxyde de manganèse (MnO_2), largement étudiés pour leur richesse en polymorphes cristallins (α , β , γ , δ ...) et leurs bonnes propriétés électrochimiques. Ces polymorphes influencent directement la capacité, la stabilité cyclique et la cinétique des réactions de charge/décharge, c'est ce qui explique pourquoi ils ont été choisis comme matière active dans cette étude. Les caractéristiques structurales et électrochimiques de ces matériaux ont été discutées, en tenant compte de leur pertinence dans le cadre des batteries rechargeables zinc-ion.

En conclusion, nous avons détaillé les principales techniques de synthèse de l'oxyde de manganèse, en assurant l'importance du choix de la méthode de préparation pour les propriétés finales du matériau. Parmi ces méthodes, l'électrodéposition a été préférée en raison de ses avantages liés à la facilité de contrôle morphologique et à la reproductibilité. Par conséquent, le chapitre suivant sera appliqué sur l'application expérimentale de cette méthode et sur la caractérisation des électrodes produites.

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

BIBLIOGRAPHIES

- [1] R. M. Dell and D. A. J. Rand, "Understanding Batteries", Cambridge UK: Royal Society of Chemistry, 2001.
- [2] D. Linden and T. B. Reddy, "Handbook of Batteries", 3rd ed., New York NY USA: McGraw-Hill Education, 2002.
- [3] P. A. Marsal, K. Kordesch and L. F. Urry, "Dry Cell", U.S. Patent 2,960,558, Nov. 15, 1960.
- [4] S. Licht, "Chemistry of the Fe⁶⁺/B²⁻ Super-iron Boride Battery: An Overview of Primary Alkaline Fe⁶⁺ Cathodic Charge Storage Including the New B²⁻ Anode", ECS Trans., vol. 11, no. 32, pp. 187–214, 2008.
- [5] G. G. Yadav, X. Wei, J. Huang, D. Turney, M. Nyce and S. Banerjee, "Accessing the second electron capacity of MnO₂ by exploring complexation and intercalation reactions in energy dense alkaline batteries", Int. J. Hydrogen Energy, vol. 43, no. 17, pp. 8480–8487, 2018.
- [6] G. G. Yadav, D. Turney, J. Huang, X. Wei and S. Banerjee, "Breaking the 2 V Barrier in Aqueous Zinc Chemistry: Creating 2.45 and 2.8 V MnO₂–Zn Aqueous Batteries", ACS Energy Lett., vol. 4, no. 9, pp. 2144–2146, 2019.
- [7] S. Banerjee, "Progress on the Development of the Zn-MnO₂ Rechargeable Battery", presented at the U.S. Department of Energy Office of Electricity Peer Review, Albuquerque NM, 2019.
- [8] Techniques de l'Ingénieur, "Piles salines (Zn/MnO₂)", [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/accumulateurs-d-energie-42243210/piles-electriques-d3321/piles-salines-zn-mno2-d3321niv10001.html>.
- [9] J. Yi et al., "Challenges, mitigation strategies and perspectives in development of zinc-electrode materials and fabrication for rechargeable zinc–air batteries", Energy Environ. Sci., vol. 11, no. 11, pp. 3075–3095, 2018.
- [10] Duracell, "Technical Bulletin: Zinc Air", 2004.
- [11] Y. Li and J. Lu, "Metal–Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice?", ACS Energy Lett., vol. 2, no. 6, pp. 1370–1377, 2017.
- [12] Y. Li and H. Dai, "Recent advances in zinc-air batteries", Chem. Soc. Rev., vol. 43, no. 15, pp. 5257–5275, 2014.

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

- [13] J. Zhang et al., "Zinc-air batteries: are they ready for prime time?", *Chem. Sci.*, vol. 10, no. 39, pp. 8924–8929, 2019.
- [14] S. Driai and K. Belkhiri, "Mémoire de fin d'études : stockage de l'énergie dans les piles et accumulateurs", Univ. Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou Arreridj, 2013.
- [15] D. Linden and T. B. Reddy, "Handbook of Batteries", 3rd ed., New York NY USA: McGraw-Hill Professional, 2001.
- [16] B. Kennedy, D. Patterson and S. Camilleri, "Use of lithium batteries in electric vehicles", *J. Power Sources*, vol. 90, pp. 156–162, 2000.
- [17] G. Nagasubramanian et al., "Electrical and electrochemical performance characteristics of large capacity lithium-ion cells", *J. Power Sources*, vol. 80, pp. 116–118, 1999.
- [18] J. M. Tarascon et al., "Hunting for better Li-based electrode materials via low temperature inorganic synthesis", *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 724–739, 2010.
- [19] Batterie-Solaire.com, "Expert en batteries & équipements d'énergie solaire", [Online]. Available: <https://www.batterie-solaire.com>
- [20] P. Mayé, "Générateurs électrochimiques : Piles, accumulateurs et piles à combustibles", Paris France: Dunod, 2010.
- [21] INRS, "ED 6120 – Aide-mémoire technique : Charge des batteries d'accumulateurs au plomb", 2018.
- [22] G. Caillon, "Accumulateurs portables", *Techniques de l'Ingénieur, Traité d'Électronique*, vol. E2140, p. 34, 2001.
- [23] AMPERes, "Mobilité Électrique Responsable", [n.d.].
- [24] K.V.G. Raghavendra et al., "A Comprehensive Review of DC–DC Converter Topologies and Modulation Strategies with Recent Advances in Solar Photovoltaic Systems", *Electronics (Basel)*, 9(1), 31, 2020.
- [25] Watteo, "Le meilleur de l'énergie nomade", [n.d.]. Récupéré de : <https://www.watteo.fr>
- [26] Planète Énergies, "Les énergies renouvelables", [n.d.]. Récupéré de : <https://www.planete-energies.com/fr/media/article/energies-renouvelables>
- [27] J. Lia, Y. Chenb and Y. Liub, "Research on a Stand-alone Photovoltaic System with a Supercapacitor as the Energy Storage Device", in *Proc. 2012 Int. Conf. Future Energy, Environment, and Materials*, pp. 1693–1700.

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

- [28] F.R. McLarnon and E.J. Cairns, "The Secondary Alkaline Zinc Electrode", J. Electrochem. Soc., 138(2), pp. 645–656, 1991.
- [29] W.J. Walsh, "Advanced batteries for electric vehicles—a look at the future", Physics Today, 33(6), p. 34, 1980.
- [30] J.F. Parker et al., "Rechargeable nickel–3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion", Science, 356(6336), p. 415, 2017.
- [31] J.F. Parker et al., "Minimizing Shape Change at Zn Sponge Anodes in Rechargeable Ni–Zn Cells: Impact of Electrolyte Formulation", J. Electrochem. Soc., 163(3), A351–A355, 2016.
- [32] PowerGenix, "Nickel-Zinc Rechargeable Batteries", 2010.
- [33] P. Van den Bossche et al., "SUBAT: an assessment of sustainable battery technology", J. Power Sources, vol. 162, pp. 913–919, 2006.
- [34] H. Boumaza, "Étude des batteries Zinc-Ion pour le stockage stationnaire d'énergie", Mémoire de Master, Université de Tizi-Ouzou, 2021.
- [35] N. Zhang et al., "Rechargeable aqueous zinc-ion battery: Progress and challenges", Adv. Funct. Mater., 30(21), 1908298, 2020.
- [36] M.H. Alfaruqi et al., "Electrochemical zinc ion storage in MnO₂ cathodes: Progress and prospects", Electrochim. Acta, vol. 161, pp. 213–223, 2015.
- [37] X. Zhao et al., "Zinc-Ion Batteries: Fundamentals, Developments and Perspectives", Adv. Energy Mater., 2021.
- [38] CCMRE, "Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada", Groupe de travail, Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement, 1987.
- [39] Goldsztaub, "Thèse Paris, Tables annuelles des constantes et données numériques", Gauthier-Villars, Paris, 1932.
- [40] G.R. Carnot, "Bulletin de la Société Chimique de France", vol. 9, p. 613, 1893.
- [41] P. Pascal, "Traité de chimie minérale", vol. 9, p. 460, Masson, Paris, 1931.
- [42] P. Pascal, "Traité de chimie minérale", vol. 9, pp. 460, 507, Masson, Paris, 1931.
- [43] N.N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", 2^e éd., pp. 1042–1046, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
- [44] R.M. Boren and C.F. Hammel, "Oxides of manganese processed in continuous flow reactors", Google Patents, 2008.

CHAPITRE II – REVUE DES SYSTEMES DE BATTERIES ET DES MATERIAUX DE CATHODE A BASE DE DIOXYDE DE MANGANESE

- [45] J.E. Post, "Manganese oxide minerals", Proc. Natl. Acad. Sci. USA, vol. 96, pp. 3447–3454, 1999.
- [46] J.E. Post, "Crystal structures of Manganese oxide minerals", Catena Supplement, vol. 21, pp. 51–73, 1992.
- [47] R.G. Burns and V.M. Burns, "Manganese oxides", Mineralogical Soc. of America Short Course, vol. 6, pp. 1–46, 1979.
- [48] M. Adrien, "Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de super condensateurs", Thèse de doctorat, Univ. François-Rabelais de Tours, 2016.
- [49] A. Byström and A.M. Byström, "The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α - MnO_2 ", Acta Crystallogr., vol. 3, pp. 146–154, 1950.
- [50] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib and H. Groult, "Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries", Inorganics, 2(1), 2014.
- [51] Z. Wang et al., "Recent Advances in Manganese Oxide Nanostructures for Electrochemical Energy Storage Applications", Adv. Sci., 2017.
- [52] P. Cai et al., "Structural evolution of manganese dioxide during charge/discharge cycles for Zn– MnO_2 batteries", Nano Energy, 2020.
- [53] A.T. Tuan et al., "Electrochemical synthesis of manganese oxide thin films and their application in supercapacitors", Electrochim. Acta, 2013.
- [54] J.H. Zhan et al., "Facile electrochemical deposition of MnO_2 nanosheets and their capacitive properties", J. Power Sources, 2010.

CHAPITRE III

TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET
METHODE DE CARACTERISATION
ELECTROCHIMIQUE.

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

Ce chapitre sera consacré aux méthodes d'élaboration de l'oxyde de manganèse par électrodéposition, en présentant leurs principes, leurs avantages et leurs domaines d'application. Les différentes techniques que nous avons utilisées pour les caractérisations seront abordées à la fin de ce chapitre.

III.1. GÉNÉRALITÉS SUR L'ELECTRODEPOSITION

L'électrodéposition est une technique électrochimique permettant de déposer une couche métallique ou composite sur un substrat conducteur [1]. Cette technique est idéale pour la synthèse de films minces. En agissant sur les paramètres de dépôt (potentiel ou densité de courant, temps, pH, température, et concentration de la solution en sels, etc.) la croissance d'une couche mince et adhérente au substrat est favorisée. La composition des films est modulée principalement par la composition des sels dissous en solution aqueuse [2].

L'électrodéposition est une méthode de production de films minces qui relève du domaine de l'électrochimie. Elle favorise, grâce à l'utilisation d'un courant électrique (servant de motricité) circulant dans un fluide conducteur (électrolyte), la réalisation d'une réaction chimique. Celle-ci est directement liée à la composition des sels métalliques présents dans le bain électrolytique. Le métal à déposer est présent sous une forme ionique avec une réduction, pour créer un dépôt métallique solide sur la cathode.

Lors de l'électrodéposition, il est principal que la concentration d'ions métalliques à réduire soit adéquate dans l'électrolyte. L'équation ci-après régit le phénomène :



Où M est le métal considéré

Pour que la réaction de réduction ait lieu, il est nécessaire que le potentiel soit plus négatif que le potentiel réversible de la réaction considérée [3].

L'électrodéposition du métal peut s'effectuer suivant quatre types principaux de structure :

- Cristaux simples ou agrégats cristallins, isolés, bien développés et souvent orientés suivant les lignes de courant.
- Dépôts orientés à partir de la base, faisant suite aux cristaux du support.
- Dépôts orientés par le champ électrique sous forme de fibres fines parallèles aux lignes de courant.
- Dépôts non orientés à structure désorganisée.

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ÉLECTRODÉPOSITION ET MÉTHODE DE CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE.

La région de l'interphase métal-électrolyte, définie par la zone qui sépare les deux phases solide (la cathode) et liquide (l'électrolyte), peut se présenter selon le schéma de la Fig. III. 1 [4].

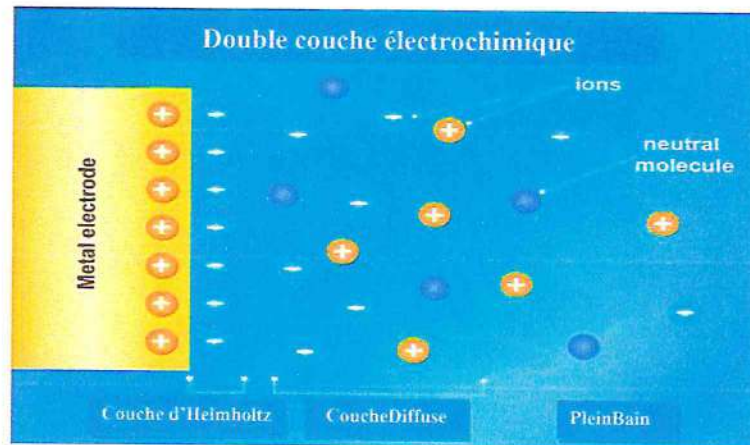


Fig. III. 1 Interphase métal-solution

III.1.1 AVANTAGES DE L'ÉLECTRODÉPOSITION :

La technique de dépôt électrochimique présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes de dépôt [5, 6] :

- Elle permet la fabrication en une seule étape de pièces aux formes complexes, tout en respectant des normes précises.
- Cette méthode est adaptée aussi bien aux applications industrielles qu'artisanales [7].
- La voie électrolytique est de plus en plus privilégiée. Elle se distingue par son coût réduit, son caractère non destructif et sa capacité à contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en ajustant différents paramètres, tels que la densité de courant, le potentiel appliqué, le temps de dépôt et la composition du bain électrolytique. De plus, elle s'effectue à température ambiante, ce qui simplifie le processus [8].
- Pour la fabrication de certaines nanostructures, l'électrodéposition constitue une alternative plus économique et plus adaptée que les techniques physico-chimiques nécessitant des conditions de vide poussé. Par ailleurs, elle peut être automatisée et contrôlée par ordinateur, facilitant ainsi la gestion du temps de dépôt et du potentiel appliqué. Enfin, cette méthode permet également la fabrication de multicouches présentant une qualité structurale élevée [9].

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

III.1.2 MECANISME D'ELECTRODEPOSITION :

Le mécanisme d'électrodéposition peut être décrit par les étapes suivantes : un cation présent en solution est réduit à la surface de l'électrode en raison de l'application d'un potentiel (force électromotrice) et l'injection d'un électron de l'électrode dans le cation. Après quoi ce dernier devient un ad-atome et migre sur la surface de l'électrode vers un site énergétiquement favorable où il se loge. Des sites énergétiquement favorables incluent des dislocations, des marches, des coins et d'autres défauts de surface (Fig. III. 2) [4].

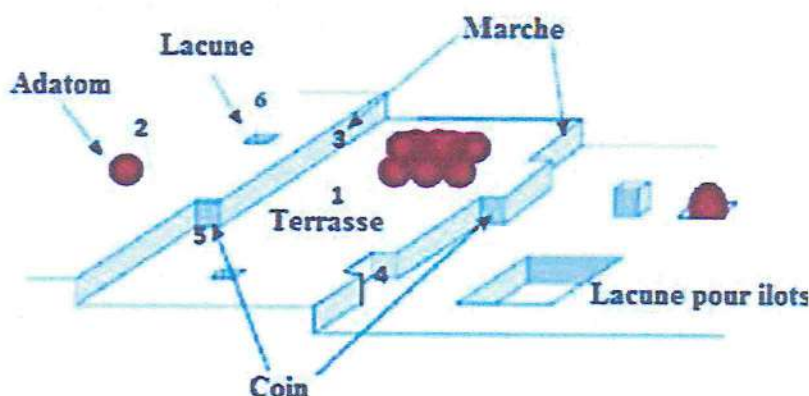


Fig. III. 2 Quelques défauts simples trouvés sur une face d'un cristal : 1) Surface plane parfaite ; 2) Atome (impureté) adsorbé ; 3) Marche monoatomique dans la surface ; 4) Lacune dans le rebord ; 5) Coin et 6) Lacune dans la terrasse [4].

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés à la surface de la cathode à travers plusieurs étapes intermédiaires [10, 11] :

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode
- Déshydratation partielle de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- Transfert de charge avec la formation d'ad-atomes (ou ad-ions) à la surface de la cathode
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des ad-atomes à la surface de l'électrode.
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

Il se décompose en plusieurs étapes successives, comprenant le transfert de masse et le transfert de charge [12].

III.1.2.1 Transfert de masse :

Les ions métalliques hydratés ou complexés dans l'électrolyte migrent vers la cathode [13]. Cette étape est assurée par des phénomènes tels que la migration, la diffusion ou la convection [14].

- Si la force motrice du transport des éléments est le gradient de concentration, alors le processus de transport est la diffusion.
- Si la force motrice du transport des éléments est le gradient d'un champ électrique, alors ce processus est appelé électromigration.
- Si les molécules se déplacent sous l'influence de mouvements environnementaux (agitations mécaniques, thermiques...), ce processus est appelé convection [14].

III.1.2.2 Transfert de charge :

Le transfert de charge est un processus qui se produit à l'interface électrode /solution dans une zone très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation.
- Diffusion et fixation de l'ion solvate et adsorbé sur un défaut de site de la surface de l'électrode (Fig. III. 3) [15].

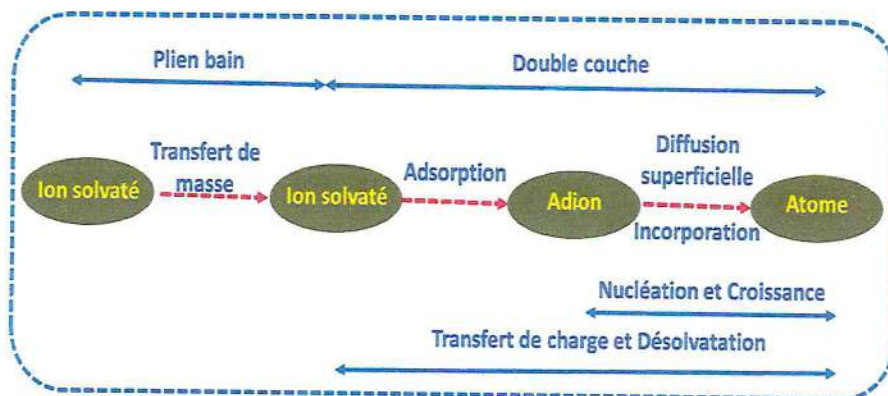


Fig. III. 3 Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse.

III.1.3 CRISTALLISATION :

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

Au cours de cette phase de cristallisation, les adatoms peuvent soit renforcer l'édifice cristallin en construction, ce qui favorise la formation de grands cristaux, soit initier la formation de nouveaux cristallites.

Cristallites la figure ci-dessous illustre les diverses phases de formation d'un dépôt électrochimique [16].

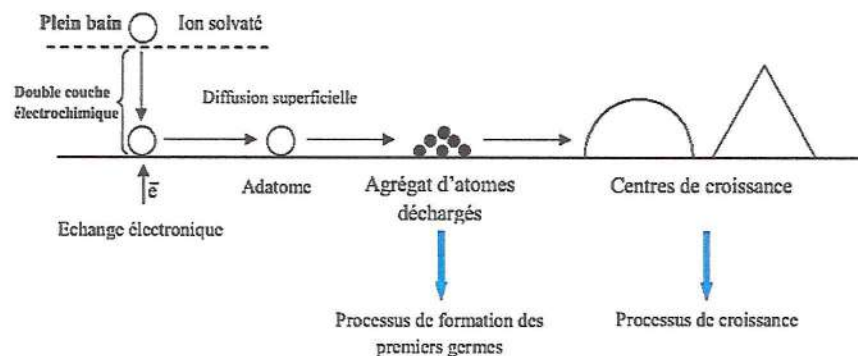


Fig. III. 4 Illustration des différentes étapes de germination et de croissance d'un métal sur un substrat métallique [16].

III.1.4 PRINCIPE D'ELECTRODEPOSITION :

L'électrodéposition est une méthode de dépôt de couches minces en phase liquide, fondée sur des réactions électrochimiques initiées par une source de courant externe. Ce procédé repose sur la réduction électrochimique des ions métalliques dissous dans un électrolyte [17, 18].

Il nécessite au minimum deux électrodes : l'électrode de travail, qui sert de support au dépôt, et la contre électrode, chargée de conduire le courant. Un montage à trois électrodes, avec une électrode de référence, est typiquement utilisé, de façon à contrôler le potentiel appliqué au substrat. Un dépôt est réalisé à potentiel constant (dépôt potentiostatique) ou à courant constant (dépôt galvanostatique) [19, 20]. Des dépôts par impulsions de courant ou de tension peuvent également être réalisés. L'électrodéposition dépend de nombreux paramètres parmi lesquels on cite les suivants :

- Nature du substrat et son état de surface.

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

- Les caractéristiques du bain d'électrodéposition (concentrations des précurseurs, additifs, pH , support électrolytique, température).
- Potentiel appliqué ou la densité de courant imposée.
- Temps de dépôt.

III.2. TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES

Dans le cadre de l'étude et de l'élaboration des matériaux par électrodéposition, les techniques électrochimiques jouent un rôle fondamental tant dans la formation des dépôts que dans la compréhension des mécanismes réactionnels qui les gouvernent. Ces méthodes permettent de suivre en temps réel l'évolution des paramètres électriques associés aux réactions d'oxydoréduction, et offrent un aperçu précieux des phénomènes de transport de matière, de cinétique de nucléation et de croissance cristalline.

Dans cette section, nous présenterons un ensemble de techniques électrochimiques largement utilisées dans le domaine de la caractérisation et du dépôt de matériaux : la chronoampérométrie, la voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et les cycles de charge/décharge. Ces outils analytiques, combinés à des dispositifs de mesure modernes tels que les potentiostats/galvanostats, permettent une analyse fine des performances électrochimiques et morphologiques des matériaux synthétisés.

III.2.1 DONNÉES ET VARIABLES ÉLECTROCHIMIQUES CLÉS

Les techniques fondamentales de caractérisation électrochimique sont couramment mobilisées pour étudier les propriétés des matériaux à l'échelle microscopique [21]. Quatre grandeurs physiques sont généralement suivies lors des expériences :

- ✓ **Potentiel électrique (E)** : Exprimé en volts (V), il traduit l'énergie électrochimique disponible pour initier une réaction redox. Une augmentation du potentiel reflète une plus grande capacité d'activation du processus électrochimique.
- ✓ **Intensité du courant (I)** : Mesure le flux d'électrons dans le système, en ampères (A). Elle est directement liée à la vitesse de la réaction.
- ✓ **Quantité de charge (Q)** : Exprimée en coulombs (C), elle indique le nombre total d'électrons échangés au cours de l'expérience, calculée par la relation suivante :

$$Q = I \times t \quad (III.2)$$

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

- ✓ **Durée d'expérimentation (t)** : Elle représente le temps total pendant lequel la cellule est soumise à une sollicitation électrochimique, mesurée en secondes (s).

III.2.2 DISPOSITIFS ET SYSTÈMES DE MESURE ÉLECTROCHIMIQUE

L'ensemble des mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un système d'analyse complet constitué d'un poste de travail électrochimique automatisé. Ce dernier intègre un *potentiostat/galvanostat*, une cellule électrochimique et une interface informatique afin de contrôler des paramètres et l'acquisition des données [22, 23].

III.2.2.1 ARCHITECTURE D'UNE CELLULE DE MESURE

La cellule électrochimique typique est constituée de trois électrodes — de travail, de référence et contre-électrode — immergées dans une solution électrolytique. Cette dernière assure le transport ionique nécessaire aux réactions d'oxydoréduction. Un schéma de principe est donné à la Fig. III. 5 [24,25].

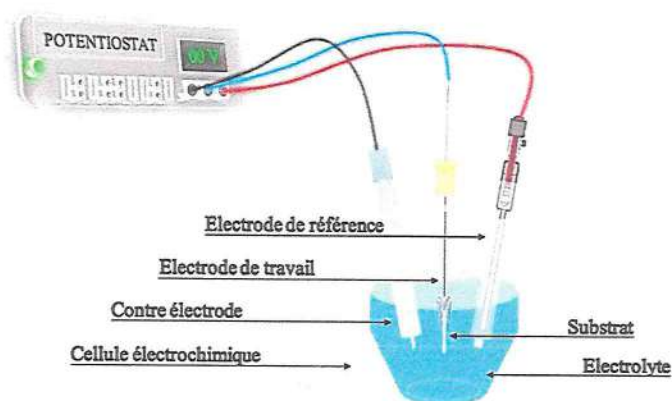


Fig. III. 5 Représentation schématique d'une cellule électrochimique.

Le choix des matériaux constituant la cellule (verre, téflon, polyéthylène) vise à éviter toute interaction parasite avec l'échantillon. Pour garantir une mesure précise, l'électrode de référence est positionnée à proximité immédiate de l'électrode de travail ; dans certains cas, elle est isolée pour éviter les contaminations croisées [26].

- ✓ **Électrode de travail** : C'est l'électrode où se déroulent les réactions électrochimiques étudiées. Elle peut être en platine, or, carbone vitreux ou mercure, selon la nature de l'analyse [25, 27].
- ✓ **Électrode de référence** : Fournit un potentiel stable et reproductible ($Ag/AgCl$ ou calomel saturé), essentiel pour le contrôle du potentiel appliqué [23, 26].

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ÉLECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

- ✓ **Contre-électrode** : Ferme le circuit électrique et permet de compenser le courant imposé à l'électrode de travail. Elle est généralement constituée de matériaux inertes [25].
- ✓ **Solution électrolytique** : Mélange d'un solvant et d'un électrolyte support (ex. : KCl , Na_2SO_4), elle réduit la résistance ohmique de la cellule. Le solvant doit présenter une bonne conductivité, une inertie chimique et une large fenêtre électrochimique [25].

III.2.2.2 POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT

Le potentiostat est un dispositif de régulation électronique qui contrôle la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tout en mesurant le courant circulant entre la contre-électrode et l'électrode de travail. Il est indispensable pour toutes les mesures de type voltampérométrie [23, 27]. En mode galvanostatique, l'appareil impose un courant précis et mesure la réponse potentielle du système. Les instruments actuels, issus de fabricants spécialisés, permettent d'effectuer des analyses sophistiquées avec une grande fiabilité et une interface logicielle avancée [23].

III.2.3 TECHNIQUE D'ÉLECTRODEPOSITION

III.2.3.1 CHRONOAMPEROMETRIE

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui fixe un potentiel spécifique et modifie le courant en fonction du temps écoulé. Cette méthode est particulièrement efficace pour les processus qui nécessitent la création d'une nouvelle phase, en particulier dans le cadre des dépôts de métaux, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide de modèles théoriques) les phénomènes transitoires de nucléation, puis de croissance cristalline [28].

Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de *Cottrell* comme suit :

$$i = n.F.C (D/\pi t)^{1/2} \quad (III.3)$$

Où :

i : Densité du courant appliquée.

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday : 96500 c.

D : Coefficient de diffusion.

C : Concentration.

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

t : Temps [29].

Le schéma théorique (Fig. III. 6) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

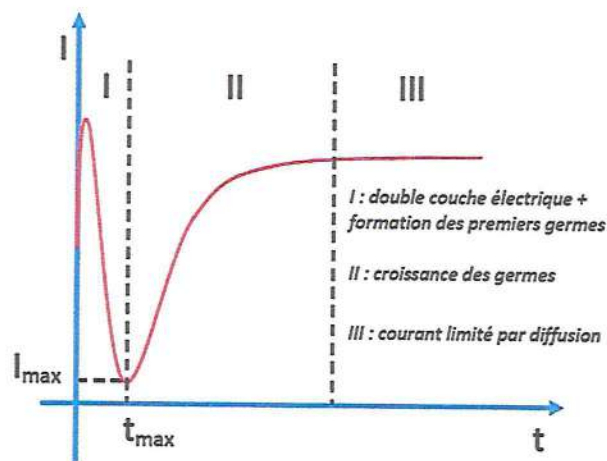


Fig. III. 6 Allure générale d'une courbe transitoire "courant-temps" suite à l'imposition d'un échelon de potentiel [30].

- ✎ **Zone I :** Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.
- ✎ **Zone II :** Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- ✎ **Zone III :** Traduit que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé.

III.2.3.2 LES DIFFERENTS TYPES DE NUCLÉATION

Le processus de germination s'effectue habituellement sur des zones précises du substrat, nommés sites de nucléation ou communément sites actifs (zone du substrat capable d'accueillir un germe). Cette formation peut se dérouler de manière instantanée ou graduelle.

Dans le cas d'une nucléation instantanée, tous les sites actifs sont immédiatement remplis par les germes dès les premiers moments du dépôt Fig. III. 7. Dans le second type de nucléation (progressive), les sites actifs sont progressivement occupés au fil du temps ; autrement dit, le nombre de germes créés sur la surface n'est pas limité et de nouveaux germes surgissent progressivement pendant que les autres se développent [16].

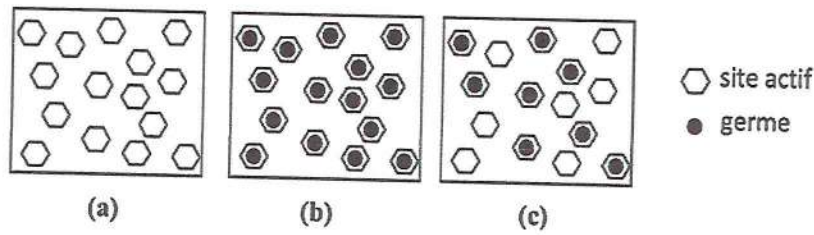


Fig. III. 7 Etat de surface du substrat suite à l'application d'un échelon de potentiel. (a) Substrat, (b) Nucléation instantanée, (c) Nucléation progressive.

III.2.3.3 LES MODÈLES DE NUCLÉATION ÉCTROCHIMIQUES

III.2.3.3.1 Modèle de Bewick (nucléation 2D)

Dans ce modèle, *Bewick* [31] a essayé d'expliquer la nucléation bidimensionnelle (2D) par l'adsorption, des adatoms en périphérie des centres de nucléation. Ce modèle distingue deux types de nucléation : nucléation 2D instantanée et 2D progressive.

Les courants $I(t)$ exprimés dans les équations ci-dessus peuvent être exprimés sous une forme non-dimensionnelle en écrivant (I/I_{max}) en fonction de (t/t_{max}) , on obtient alors les équations ci-dessous :

✓ Nucléation instantanée :

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 - 1 \right) \right] \quad (III.4)$$

✓ Nucléation progressive :

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 \exp \left[-\frac{3}{2} \left(\left(\frac{t}{t_{max}} \right)^3 - 1 \right) \right] \quad (III.5)$$

Avec :

I_{max} : Courant maximum relevé sur la courbe $i = f(t)$

t_{max} : Temps auquel est relevé i_{max} sur la courbe $i = f(t)$

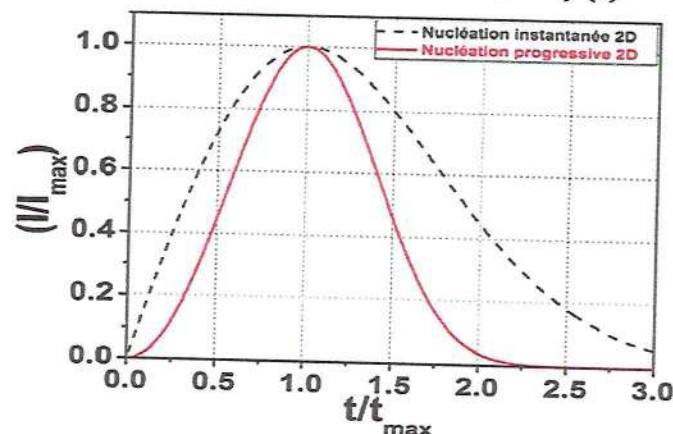


Fig. III. 8 Courbes théoriques de nucléation 2D obtenues suivant le modèle (*BewickFleischmann-Thirsk*) [31].

III.2.3.3.2 Modèle de *Scharifker et Hills* (nucléation 3D)

Le modèle proposé par *Scharifker et Hills* (*S – H*) [32] pour interpréter les courbes potentiostatiques, dans le cas d'une nucléation multiple avec une croissance sous contrôle diffusionnel est basé sur le concept de la zone plane de diffusion.

D'après le modèle de *S – H*, aux premiers instants du dépôt la croissance est en 2D et pour des temps plus longs, il y a compétition entre les croissances 2D et 3D.

Comme dans le modèle précédent (*Bewick et.al*), les courants de transition peuvent être représentés sous une forme non dimensionnelle en traçant $(I/I_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) ce qui nous donne les expressions non dimensionnelles suivantes :

✓ Nucléation instantanée :

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(\frac{t}{t_{max}}\right)} \left[1 - \exp(-1.2564) \left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2 \quad (III.6)$$

✓ Nucléation progressive :

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(\frac{t}{t_{max}}\right)} \left[1 - \exp(-2.3367) \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right]^2 \quad (III.7)$$

L'allure des courbes théoriques de nucléation (3D) est représentée dans la Figure suivante :

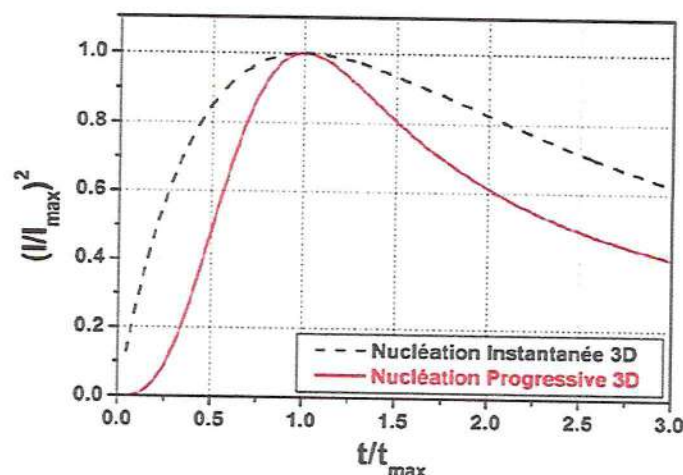


Fig. III. 9 Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle de *Scharifker et Hills* [32].

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

III.2.4 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE

III.2.4.1 LA VOLTAMÉTRIE CYCLIQUE (VC)

III.2.4.1.1 Définition

La voltamétrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [33, 44].

La voltamétrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérogramme les courbes d'oxydation et de réduction [34].

L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la Fig. III. 10.

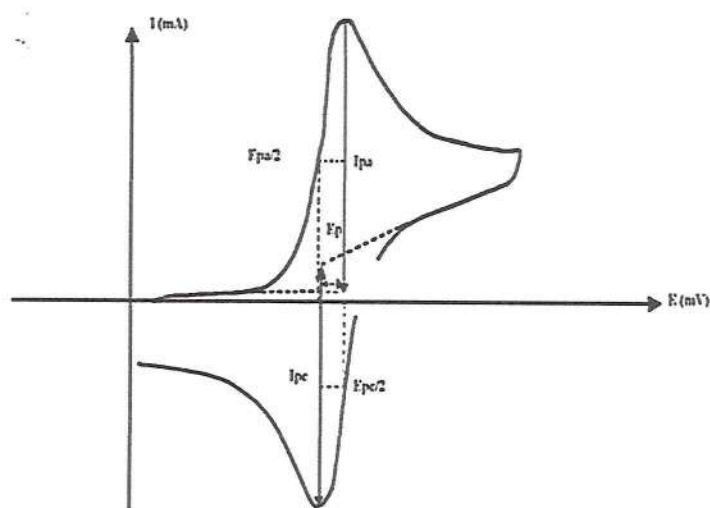


Fig. III. 10 L'allure générale du courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques [35].

Où :

I_{pa} : Courants de pic anodique.

I_{pc} : Courants de pic cathodique.

E_p : Potentiels de pic anodique

E_{pc} : Potentiels de pic cathodique.

$E_{pa} / 2$: Potentiels à mi-hauteur de pic anodique.

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

$E_{pc}/2$: Potentiels à mi-hauteur de pic cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} [36].

III.2.4.1.2 Principe de la voltamétrie cyclique

Le principe de la voltamétrie cyclique consiste à appliquer, entre une électrode de travail et une électrode de référence, une tension triangulaire qui varie entre deux valeurs limites de potentiel E_i et E_f et à enregistrer le courant résultant. Le signal électrochimique obtenu est appelé voltammogramme [37].

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes. La cellule électrochimique est constituée de :

- ❖ **Une électrode de travail** : qui est le siège des réactions électrochimiques. Notons que pour un système à trois électrodes l'électrode de travail se comporte tantôt comme une cathode, tantôt comme une anode suivant le sens de variation du potentiel.
- ❖ **Une électrode de référence** : de potentiel constant et connu, par rapport à laquelle un potentiel est imposé à l'électrode de travail et les résultats des mesures électrochimiques sont donnés par rapport à cette électrode.
- ❖ **Une électrode auxiliaire** : également appelée contre-électrode, elle permet le passage du courant vers le circuit extérieur et permet aussi de quantifier le courant électrique généré par la réaction électrochimique [38, 44].

III.2.4.1.3 Avantages de la voltamétrie cyclique

Parmi les principaux avantages de la voltamétrie cyclique on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- L'étude de la réoxydation des produits formés sur les électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier les réactions inverses ou secondaires [39, 40].

III.2.4.2 LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est l'une des techniques les plus puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, elle

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode solution qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Ces « circuits » ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. À partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents [41, 44].

III.2.4.2.1 Principe de la méthode

Cette technique permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le graphe représentant la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisé afin d'extraire la résistance de transfert de charge comme présenté à la (Fig.II.11) [42].

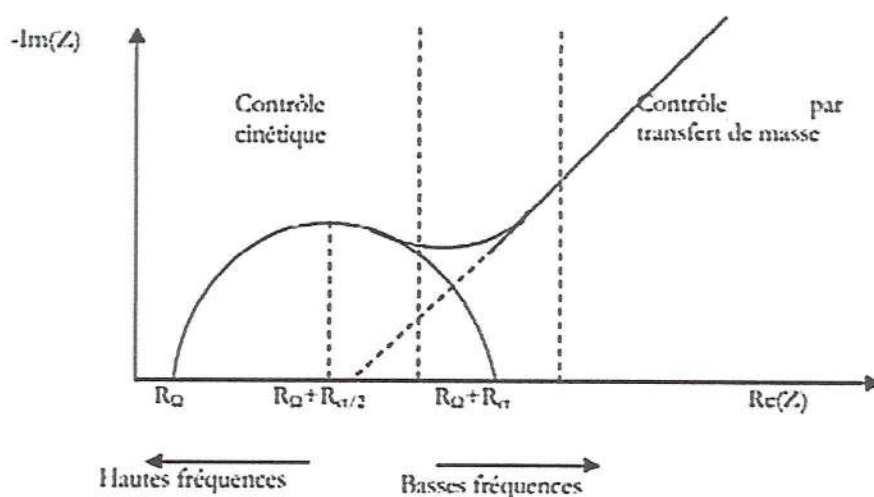


Fig. III. 11 Diagramme de *Nyquist* pour une cellule de *Randles* [44].

III.2.4.2.2 Avantages de la méthode

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer :

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyennée sur une longue période du temps.

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celles liées à l'électrode [43].

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique [45] :

- Premier mode correspond à la représentation graphique de la partie imaginaire de l'impédance ($-Im Z(\omega)$) en fonction de sa partie réelle ($Re Z(\omega)$) dans le plan complexe. Cette représentation est connue sous le nom de diagramme de Nyquist.
- Le deuxième mode, qui est constitué de deux graphiques présentant respectivement le module $|Z|$ et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Cette représentation est connue sous le nom de diagramme de Bode.

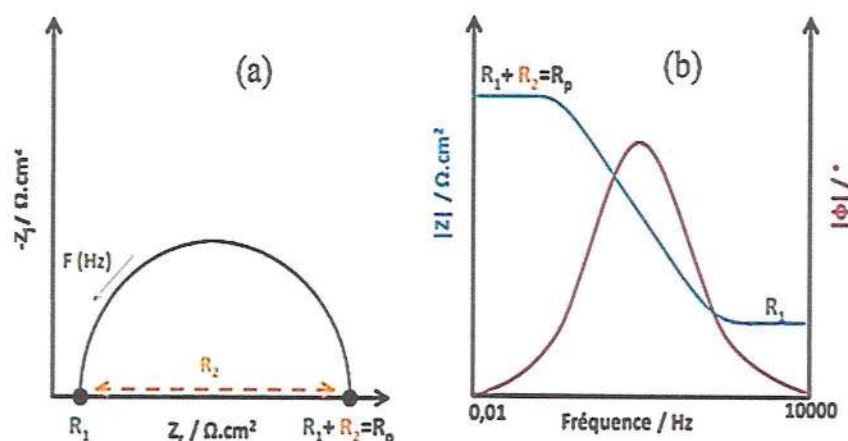


Fig. III. 12 Représentation de l'impédance électrochimique de *Nyquist* (a) et de *Bode* (b).

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés à l'aide de circuits électriques équivalents. Chacun des composants utilisés, connectés en série ou en parallèle, doivent alors représenter un phénomène physique particulier, dont les principaux sont les transferts de charges électriques et les transferts de masse ou les phénomènes de diffusion. Ces modèles sont ensuite utilisés afin d'ajuster les diagrammes d'impédance expérimentaux et d'extraire les valeurs des paramètres. Pour un système électrochimique le circuit électrique équivalent le plus souvent utilisé est le circuit de *Randles*. Ce circuit comprend une capacité C_{dc} appelée capacité de double couche et une résistance R_{tc} appelée résistance au transfert de charge. La résistance R_{el} caractérise le comportement résistif de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [46]. La forme générale du circuit équivalent est présentée sur la Fig. III. 13.

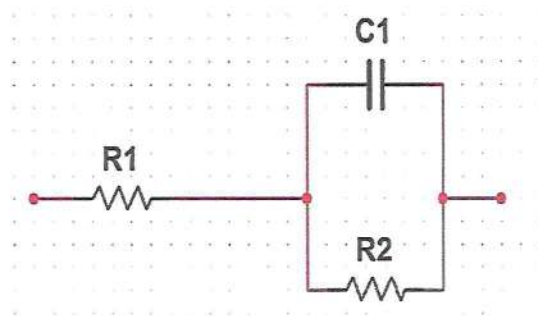


Fig. III. 13 Circuit équivalent de *Randles* d'un transfert de charge.

III.2.4.3 CHARGE-DECHARGE GALVANOSTATIQUE (CDG) :

III.2.4.3.1 Définition :

La charge-décharge galvanostatique (CDG) est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un courant constant entre deux électrodes et à mesurer la variation de potentiel entre elles. Cette technique est souvent utilisée pour caractériser les performances des dispositifs de stockage d'énergie comme les batteries et les supercondensateurs [47].

III.2.4.3.2 Principe de Charge-décharge galvanostatique (GCD) :

Le test CDG consiste à répéter plusieurs fois le même procédé : nous appliquons des courants constants en mode galvanostatique pendant une durée fixée, en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail entre deux valeurs prédéfinies [48]. Quand une limite de potentiel est atteinte, on change le sens du courant jusqu'à atteindre l'autre limite, et ainsi de suite. On fait cela dans une plage de potentiel déterminée pour plusieurs cycles (un cycle est une séquence *charge / décharge*). Le test CDG permet de visualiser la stabilité des cycles [49]. Le taux de charge et de décharge (vitesse à laquelle un supercondensateur se charge ou se décharge à une intensité donnée), influe sur plusieurs paramètres et en particulier sur la capacité. Ainsi, le taux de charge et de décharge a une importance capitale dans la performance des matériaux à double couche électrochimique. Des taux de charge élevés entraînent une diminution de la capacité de l'appareil ainsi que sa densité d'énergie.

La capacité de charge de chaque cycle est mesurée et la capacité C , en farads F est calculée par (Équation III. 8) :

$$C = Q/V \quad (\text{III.8})$$

Où : Q est la charge en coulombs et V la fenêtre de tension. Les deux sont tracées en fonction du numéro de cycle. Cette courbe s'appelle la courbe de capacité [47].

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

III.2.4.4 LA VOLTAMÉTRIE À BALAYAGE LINÉAIRE (LSV) :

III.2.4.4.1 Définition :

La voltampérométrie à balayage linéaire est la plus simple des techniques voltampérométriques. Elle est généralement mise en œuvre dans une solution agitée ou avec une électrode tournante, ce qui permet d'obtenir un régime de diffusion stationnaire convectif [50].

III.2.4.4.2 Principe LSV :

Le principe est de faire varier le potentiel linéairement en fonction du temps à partir d'un potentiel où aucune réaction n'a lieu (généralement le potentiel de circuit ouvert) jusqu'au mur d'oxydation ou de réduction du milieu [51]. Expérimentalement, le potentiostat n'applique pas un balayage linéaire de potentiel mais une série d'incréments de potentiel ΔE qui constitue une rampe de potentiel en forme d'escalier (Fig. III. 14.). Le courant est échantillonné sur chaque marche de potentiel, permettant de tracer la courbe du courant en fonction du potentiel. Le courant capacitif augmentant proportionnellement avec la vitesse de balayage, celle-ci est généralement faible en LSV, de l'ordre de 1 à 20 mV/s. La Fig. III. 14 montre un voltampérogramme typique obtenu en LSV [52].

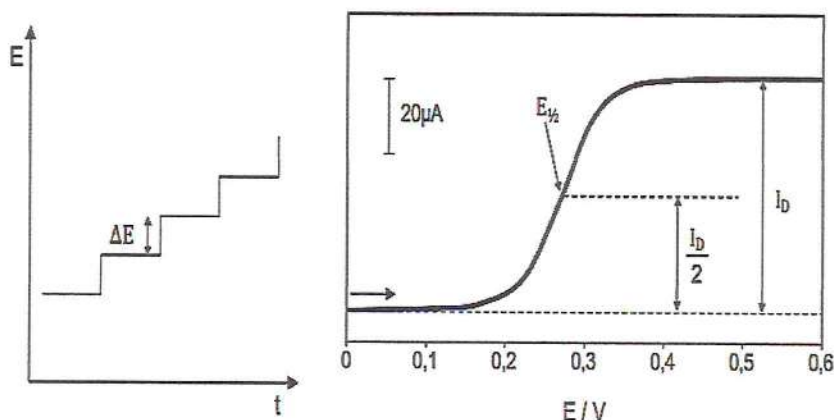


Fig. III. 14 Séquence de balayage de potentiel utilisée en LSV (gauche) et exemple de courbe courant-potential obtenue (droite).

- Avant le potentiel d'oxydation, seul un courant résiduel est présent, le courant augmente donc légèrement avec le potentiel.
- À partir du potentiel d'oxydation, le courant augmente de façon exponentielle suivant la relation de *Butler – Volmer*, car il n'est pas encore limité par le transport de matière, la concentration en ferrocyanure à l'électrode étant encore proche de celle en solution.

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

- Au fur et à mesure que le ferrocyanure est consommé à l'électrode, le phénomène de transport de matière par diffusion limite l'augmentation de courant jusqu'à obtenir le courant limite de diffusion défini par le régime de diffusion stationnaire [50, 53]

III.3. TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE :

L'observation des dépôts obtenus par électrodéposition, Ces dépôts sont ensuite caractérisés par des techniques morphologiques (le microscope optique et la spectroscopie infrarouge)

III.3.1 LE MICROSCOPE OPTIQUE :

La « microscopie » désigne étymologiquement un instrument d'optique permettant de voir (-scopie) le tout petit (micro) (du grec *mikros*, petit, et *skopein*, examiner). La microscopie « optique » désigne l'ensemble des instruments utilisant la lumière visible à l'exclusion d'autres types de microscopie : « électronique » (par transmission, à balayage ou en réflexion de haute énergie) et « à sonde » (effet tunnel, force atomique etc.). L'étude historique de ce domaine est inséparable de l'histoire des sciences optiques. Cette évolution suit pas à pas celle de l'édification des concepts « géométrique », puis « ondulatoire », électromagnétique, calculatoire de Fourier, quantique photonique et suivants [54, 55].

III.3.1.1 PRINCIPE DE MICROSCOPE OPTIQUE DE BASE :

Le microscope optique est un système optique à lentilles dont le but est d'obtenir une image agrandie de l'objet observé. L'objet à observer est placé devant le premier groupe optique appelé « objectif ». Si l'objet est au-delà de la distance focale, cela forme une image réelle renversée de taille différente ; l'image est plus grande que l'objet si celui-ci est situé à une distance inférieure au double de la distance focale de l'objectif.

Le deuxième groupe optique du côté de l'observateur est l'oculaire : il est positionné de sorte que l'image soit dans son plan focal. Ainsi, l'œil observe une image « à l'infini » (pour un observateur standard), donc en relâchant les muscles chargés de l'accommodation, offrant un meilleur confort visuel [56].

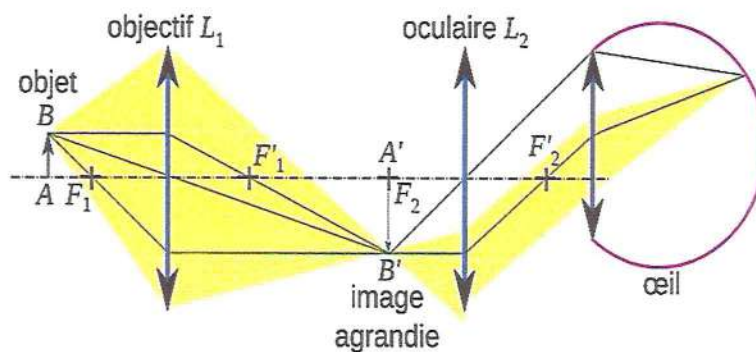


Fig.III.15 Principe d'un microscope simplifié.

III.3.1.2 CONSTITUTION DU MICROSCOPE :

De bas en haut :

- a) **Miroir** : sert à réfléchir la lumière ambiante pour éclairer l'échantillon par en dessous, dans le cas d'un échantillon transparent (par exemple une lame mince en biologie ou en géologie, ou un liquide) ;
- b) **Source de lumière** : artificielle de meilleure température de couleur et de stabilité et par l'usage d'un condenseur qui permet à cette lumière de remplir d'une façon homogène et régulière le champ observé, et surtout de ne pas faire voir, par son réglage adéquat, les détails mécaniques de la source de lumière (spires du filament de l'ampoule). La source d'éclairage peut être plus élaborée et comporter un boîtier indépendant, éventuellement en lumière polarisée ou ultraviolet, pour faire ressortir certaines propriétés chimiques de la matière, ou éclairer l'échantillon par-dessus (notamment en métallurgie) ;
- c) **Diaphragme** : ouverture de diamètre variable permettant de restreindre la quantité de lumière qui éclaire l'échantillon. Comme pour un appareil photo, le diaphragme permet principalement de faire varier la profondeur de champ (ouvert à fond pour des coupes histologiques et plus fermé pour des recherches d'œufs de parasites digestifs) ;
- d) **Platine porte-échantillon** : où l'on pose l'échantillon ; les « valets » servent à tenir l'échantillon lorsque celui-ci est mince (par exemple une lame). La platine peut être mobile (gauche-droite et avant-arrière), ce qui permet de balayer l'échantillon et de sélectionner la partie observée ;
- e) **Objectifs** : lentille ou ensemble de lentilles réalisant le grossissement. Il y a en général plusieurs objectifs, correspondant à plusieurs grossissements, montés sur un barillet.

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

Certains objectifs sont dits à immersion car leur puissance ne peut être atteinte qu'en éliminant la lame d'air entre l'échantillon couvert par la lamelle et la frontale de l'objectif. On utilise pour cela de l'huile de cèdre ou des huiles de synthèse dont l'indice de réfraction est proche de celui du verre ; mise au point rapide et micrométrique ; pour que l'image soit nette, il faut que l'objet soit dans le plan focal de l'objectif ; ces molettes font monter et descendre l'ensemble objectif-oculaire avec un système de crémaillère, afin d'amener le plan focal sur la zone de l'échantillon à observer ;

- f) *Oculaire* : lentille ou ensemble de lentilles formant l'image d'une manière reposante pour l'œil ; les rayons arrivent parallèles, comme s'ils venaient de très loin, ce qui permet un relâchement des muscles contrôlant le cristallin ; deux oculaires placés sur une tête dite binoculaire rendent plus confortable l'observation (même si elle n'apporte pas de vision *stéréoscopique*). L'oculaire peut être remplacé par un appareil *photographique*, ou — dans le cas de la *vidéomicroscopie* — par une caméra vidéo ou une caméra *CCD* pour faire une acquisition numérique. Ceci permet de faire l'observation sur un moniteur vidéo (écran de type télévision) et de faciliter l'utilisation et le traitement des images (impression, traitement informatique, télé médecine, etc.) [57].

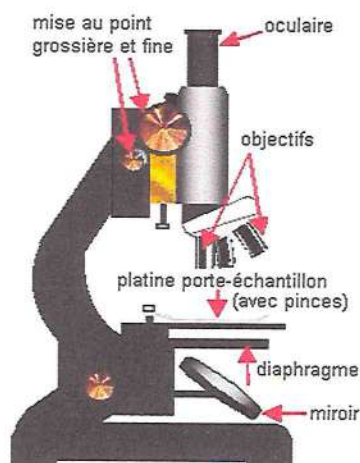


Fig. III. 16 Schéma d'un microscope optique [57].

III.3.2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR)

III.3.2.1 SPECTROMETRE DISPERSIF

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur Fig. III. 17 :

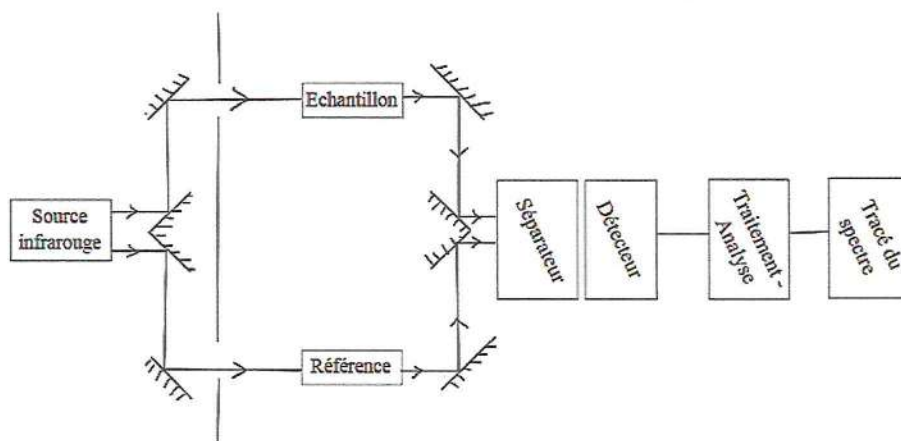


Fig. III. 17 Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge (classique).

Dans un spectromètre infrarouge « classique » (il existe des montages spéciaux dépendants des activités poursuivies), un rayon de lumière infrarouge est produit et séparé en deux faisceaux. L'un passe à travers de l'échantillon, l'autre au travers d'une référence qui est parfois le composé dans lequel l'échantillon a été dissous. Les faisceaux sont ensuite réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant successivement dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu sera tracé [58].

L'utilisation d'une référence permet :

- ❖ D'éviter les fluctuations de sortie de source qui peuvent affecter les données. Ces fluctuations ont des origines diverses, comme le vieillissement.
- ❖ D'éviter la prise en compte des effets de solvant (la référence est habituellement le solvant pur correspondant à celui dans lequel l'échantillon est dissous).

III.3.2.2 SPECTROMETRES NON DISPERSIFS :

Les spectromètres *FT – IR* ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre.

III.3.2.3 DESCRIPTION D'UN SPECTROMETRE FT-IR :

Un spectrophotomètre comporte quatre parties essentielles [59, 60] :

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

- Une source lumineuse : dans notre cas, le *Globar* est utilisé pour le l'infrarouge moyen *IR*. Il est constitué d'un bâtonnet en carbure de silicium (*SiC*) et fonctionne à des températures de l'ordre de 1500°C.
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre de Michelson pour l'*IRTF*.
- Un système de présentation de l'échantillon : ce système dépend de la technique spectroscopique employée. Pour l'étude, des accessoires de transmission et de réflexion totale atténuée (*ATR*) ont été utilisés.
- Un ou plusieurs capteurs photosensibles : le spectromètre utilisé comporte un détecteur *MCT* (Mercure Cadmium Tellure). Il est constitué d'un monocristal en alliage de mercure cadmium tellure déposé sur un support inerte. Pour une plus grande sensibilité, ce détecteur est maintenu à la température de l'azote liquide (77 K).

III.3.2.4 PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*IRTF*) permet d'obtenir entre autres les spectres d'émission et d'absorption d'un échantillon à l'état solide, liquide ou gazeux dans le domaine de l'infrarouge. Le but de la spectroscopie d'absorption en général, est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon à une longueur d'onde donnée. Dans le cas de la spectroscopie *IRTF*, un faisceau contenant de multiples fréquences de la lumière (dans le domaine de l'infrarouge) est envoyé sur l'échantillon à analyser et l'absorption est mesurée. La lumière passe par un interféromètre de Michelson (constitué de miroirs réfléchissants ou semi réfléchissants). L'un des miroirs est déplacé par un moteur de sorte qu'il modifie le trajet parcouru par la lumière. Lors du déplacement du miroir, l'absorption de la lumière par l'échantillon est mesurée de multiples fois (pour de multiples longueurs d'ondes). Une fois les données enregistrées, un ordinateur reprend toutes ces dernières et calcule l'absorption pour chaque longueur d'onde grâce à un algorithme mathématique : la transformation de Fourier. Un spectre d'absorption est obtenu sur toute la gamme de fréquences étudiée. Les spectres *IR* présents dans ce manuscrit ont été obtenus par un spectromètre de marque *PerkinElmer*. Le logiciel ayant permis d'obtenir les spectres d'absorption et de les traiter est le logiciel *Spectrum* [61, 62]

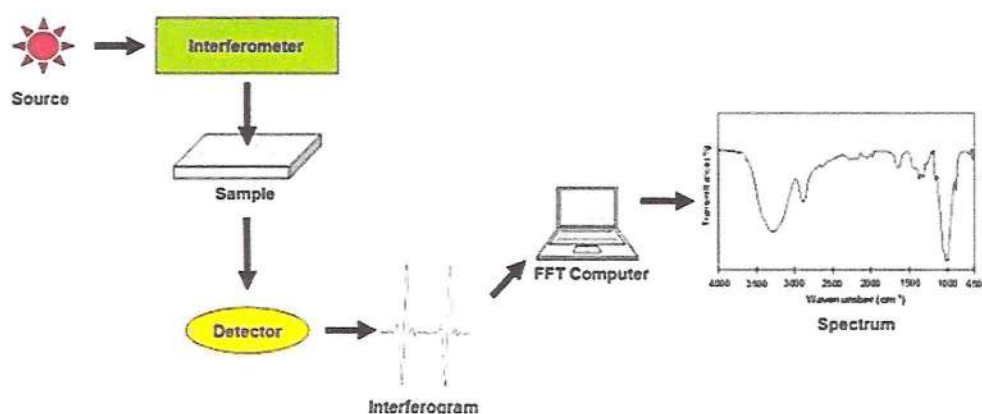


Fig. III. 18 Principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) [63].

III.4. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons présenté de manière détaillée la méthode d'électrodéposition, qui constitue une technique électrochimique efficace, économique et largement utilisée pour la synthèse de couches minces d'oxydes métalliques, notamment le dioxyde de manganèse (MnO_2) par électrodéposition potentiostatique sur un substrat en carbone, et permet d'obtenir des dépôts bien adhérents dont la morphologie et la structure peuvent être contrôlées. L'étude chronoampérométrique de la technique de dépôt a mis en évidence un comportement de nucléation conforme au modèle tridimensionnel progressif.

Nous avons également mis en évidence l'effet de différents paramètres expérimentaux, notamment la durée de dépôt, sur la morphologie des films de MnO_2 obtenus, comme l'a révélé l'observation par microscopie optique. Cela nous a conduit à comprendre que la croissance du MnO_2 dans nos conditions suit un processus de nucléation graduelle. Par la suite, nous avons détaillé diverses méthodes de caractérisation électrochimique (*CV*, *EIS*, *charge – décharge*), qui ont été introduites en tant qu'instruments de caractérisation pour juger les performances des électrodes mises au point.

Les conclusions de ce chapitre seront utilisées comme fondement pour examiner les caractéristiques électrochimiques des matériaux dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIES

- [1] A. Allemand, "Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre", Thèse de doctorat, Institut National de la Recherche Scientifique, 2011
- [2] V.D. Jović, B.M. Jović et M.G. Pavlović, "Electrodeposition of Ni, Co and Ni-Co alloy powders", "Electrochimica Acta", vol. 51, pp. 5468, 2006
- [3] H. C. Benabdellah, "Etude de l'évolution de la texture cristallographique des couches minces de cuivre et de tellure de bismuth en fonction des conditions d'électrodeposition", Thèse de doctorat, Université de Metz, 1995
- [4] M. Paunovic, M. Schlesinger, "Fundamentals of Electrochemical Deposition", Wiley, USA, p. 41, 1998
- [5] L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamaraskchan, K. Rajeshwar, M. Taoc, "Thin Solid Film", vol. 515, pp. 3090-3095, 2007
- [6] M.R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, B. Hafezi, "Electrochimica Acta", vol. 54, pp. 1119-1126, 2009
- [7] H. Kheraz, "Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre", Mémoire de Master, Université de Bejaia (Algérie), 2010
- [8] H. Wendt, G. Kreysa, "Génie électrochimie. Principe et procédés", T1, Ed. Dunod, Paris, 2001
- [9] M. Benaïcha, "Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation physico-chimique et électrique", Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, 2010
- [10] J. Amblard, "Electrocristallisation - Aspects fondamentaux", Techniques de l'Ingénieur D906 , p. 906, 1976
- [11] N. Kanani, "Electroplating - Basic Principles, Processes and Practice", Elsevier, p. 353, 2004
- [12] A. Godon, "Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique", Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2010
- [13] M. Schlesinger, M. Paunovic, "Modern Electroplating", vol. 52, John Wiley & Sons, 2014
- [14] W. Plieth, "Electrochemistry for Materials Science", Elsevier, 2008

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

- [15] A. Rahma, Z.F. Zohra, "Influence des substances organiques sur l'électrodéposition du zinc", Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma, Faculté des Sciences et de la Technologies, Département de Génie des Procédés, 2021
- [16] S. Khati, "Étude des mécanismes de germination-croissance du manganèse sur un substrat métallique par voie électrochimique", Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Faculté des Sciences, Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux, 2016
- [17] Z. Zainal, M.Z. Hussein, A. Ghazali, "Sol. Energy. Mater. Sol. Cells", vol. 40, pp. 347-357, 1996
- [18] G.H. Yue, W. Wang, L.S. Wang, X. Wang, P.X. Yan, Y. Chen, D.L. Peng, "J. Alloys. Compd", vol. 474, pp. 445-449, 2009
- [19] L. Ribeaucourt, "Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires", Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, 2011
- [20] H. Kafashan, M. Azizieh, H. Nasiri Vatan, "J. Alloys. Compd", vol. 686, pp. 962-968, 2016
- [21] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", 2nd ed., Wiley, 2001
- [22] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, 1996
- [23] J. Wang, "Analytical Electrochemistry", 3rd ed., Wiley-VCH, 2006
- [24] F. Scholz, "Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications", Springer, 2010
- [25] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, "Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications", Oxford University Press, 1993
- [26] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, "Standard Potentials in Aqueous Solution", Marcel Dekker, 1985
- [27] R.G. Compton, C.E. Banks, "Understanding Voltammetry", World Scientific, 2011
- [28] B. Trémillon, "Electrochimie Analytique et Réaction en Solution", Tome 2, Éditions Masson, Paris, 1993
- [29] P.T. Eak, "Thèse de doctorat d'État", INP de Grenoble, France, 1981

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

- [30] S. Boudinar, "Électrodéposition de système manganèse-bismuth : cinétique de dépôt", Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2015
- [31] C. Han, Q. Liu, D.G. Ivey, "Electrochim. Acta", vol. 54, pp. 3419-3429, 2009
- [32] B. Benfedda, N. Benbrahim, S. Boudinar, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, Y. Dahmane, L. Hamadou, "Electrochim. Acta", vol. 161, pp. 80-91, 2016
- [33] A.H. Mahan, J. Carapella, B.P. Nelson, R.S. Crandall, I. Balberg, "J. Appl. Phys.", vol. 69, pp. 6728-6730, 1991
- [34] B. Bouzidi, "Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces", Mémoire de magister, Université de Ferhat Abbas – Sétif 1
- [35] D.L. Staebler, C.R. Wronski, "Appl. Phys. Lett.", vol. 31, pp. 292-294, 1997
- [36] M. Bouaoud, "Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn-Sn sur acier inoxydable", Mémoire de magister, Université de Ferhat Abbas – Sétif 1, 2014
- [37] M.R. Meena, V. Sethi, "Antimicrobial activity of essential oils from spices", Journal of Food Science Technology, vol. 31, pp. 68-70, 1994
- [38] S. Lankiang, "Synthèse, caractérisation et évaluation électrocatalytique de catalyseurs pluri-métalliques pour la cathode de la pile à combustible", Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2016
- [39] M.A. Ela, N.S. El-Shaer, N.B. Ghanem, "Antimicrobial evaluation and chromatographic analysis of some essential and fixed oils", Pharmazie, vol. 51, pp. 993-995
- [40] L. Lamiri, "Synthèse, caractérisation et analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de copolymères issus du : bi-thiophène et méthyle 2-furanne", Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas – Sétif 1, 2017
- [41] A. Djebbar Bentrria, A. Hakim Djedidi, "Élaboration d'un matériau d'électrode à base de silicium/polymère/métal", Mémoire de master, Université Kasdi Merbah - Ouargla, 2018, p. 30
- [42] E. Sabatini, I. Rubinstein, "Journal of Physical Chemistry", vol. 91, pp. 6663, 1987
- [43] S. Larfaillou, "Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide", Thèse de doctorat, Université de Paris-Saclay, 2015, p. 193

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

- [44] L. Kavan, J. Koryta, J. Dvůrák, "Principles of Electrochemistry", 2ème éd., J. Wiley and Sons, 1993
- [45] B. Rihane, "Étude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation", Université Badji Mokhtar – Annaba
- [46] S. Hollner, "Développement de nouveaux traitements de protection à base d'acide carboxylique pour la conservation d'objets en fer du patrimoine culturel", Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré – Nancy, 2009
- [47] K. Bade, V. Tsakova, J.W. Schultze, "Nucleation, growth and branching of polyaniline from microelectrode experiments", *Electrochimica Acta*, vol. 37, no. 12, pp. 2255–2261, Sep. 1992, doi: 10.1016/0013-4686(92)85120-A
- [48] X. Xu et al., "Chemical Engineering Journal", vol. 226, pp. 1–6, 2013
- [49] G.G.V. Kumar, R.S. Kannan, T.C.-K. Yang, J. Rajesh, G. Sivaraman, "Analytical Methods", vol. 11, pp. 901–916, 2019
- [50] S. Delile, "Développement d'un prototype de détection électrochimique du nitrométhane", Thèse de doctorat, Université François Rabelais de Tours, 2013
- [51] V. Colic, "The Impact of the Electrode/Electrolyte Interface Status on the Activity, Stability, and Selectivity of Electrocatalytic Centers", Doctoral dissertation, Technische Universität München, 2016
- [52] T. Kim, W. Choi, H.C. Shin, J.Y. Choi, J.M. Kim, M.S. Park, W.S. Yoon, "Applications of voltammetry in lithium ion battery research", *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 14-25, 2020
- [53] I. Atek, "Simulation et modélisation de la voltampérométrie à balayage linéaire pour l'électrodéposition de métaux", Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2020
- [54] C. Jacker, "Window on the Unknown: A History of the Microscope", New York, Charles Scribner's Sons, 1966, 187 p.
- [55] J. Bechhoefer, "What is superresolution microscopy?", *Physics & Optics*, vol. 79, 2014, arXiv:1405.1118
- [56] O. Salmi, A. Allele, "Électrodéposition de l'oxyde de zinc sur des substrats de carbone : synthèse, caractérisation et mécanisme de croissance", Université 8 Mai 1945 Guelma, Juin 2017

CHAPITRE III – TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION ET METHODE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.

- [57] Wikipédia, "Microscope optique", [En ligne]. Disponible sur : https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope_optique
- [58] R.H. Wilson, "Spectroscopic Techniques for Food Analysis", New York: VCH, 1994, 246 p.
- [59] V. Bellon-Maurel, "Application de la spectroscopie proche infrarouge au contrôle en ligne de la qualité des fruits", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1992
- [60] D. Helm, H. Labischinski, G. Schallehn, D. Naumann, "Classification and identification of bacteria by Fourier-transform infrared spectroscopy", *Journal of General Microbiology* , vol. 137, pp. 69–79, 1991
- [61] A. Mery, "Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de supercondensateurs", Thèse de doctorat, Laboratoire Physicochimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie (PCM2E), Université François-Rabelais de Tours, 19 Octobre 2016
- [62] M. Borella, "Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PEVCD à partir d'un composé organosilicé cyclique", Thèse de doctorat, École doctorale EMMA, 24 Novembre 2006
- [63] G. Ramaiah, R.K.P.D. Bhatia, "Structural analysis of Merino wool, Pashmina and Angora fibers using analytical instruments like scanning electron microscope and infra-red spectroscopy", *International Journal of Engineering Technology Science and Research* , vol. 4, 2017, pp. 112–125

CHAPITRE IV

PARTIE EXPÉRIMENTALE

IV. 1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la description des différentes étapes expérimentales entreprises dans le cadre de cette étude. L'objectif principal est l'élaboration et la caractérisation d'électrodes de carbone et de dioxyde de manganèse (MnO_2), en vue d'une application dans les dispositifs de stockage d'énergie, notamment les batteries zinc-ion.

Dans un premier temps, les matériaux utilisés, notamment les produits chimiques, les substrats et les équipements, seront présentés. Par la suite, les différentes techniques de préparation mises en œuvre pour le dépôt de la matière active seront décrites, avec un accent particulier sur la méthode d'électrodéposition. Enfin, les procédures de caractérisation seront brièvement exposées, afin de mettre en évidence les performances électrochimiques des électrodes obtenues.

IV. 2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Notre étude expérimentale a été réalisée au sein du Laboratoire de Génie Électrique de Guelma (*LGEG*) de l'Université 8 Mai 1945 Guelma.

Cette partie présente successivement les produits chimiques utilisés, les électrodes, la cellule et les différents matériels utilisés. Nous décrirons aussi les différentes méthodes mises en place au cours de notre étude.

IV.2.1. PRODUITS CHIMIQUES :

La plupart des produits chimiques utilisés dans cette étude ont été achetés chez *SIGMA – Aldrich* et ont été utilisés sans purification supplémentaire. L'acétone C_3H_6O ($\geq 99.8\%$) a été utilisé pour le nettoyage des plaques de zinc afin d'éliminer les impuretés organiques.

L'hydroxyde de potassium KOH ($\geq 99.0\%$ *Fluka*) a également été utilisé comme électrolyte dans les tests de caractérisation électrochimique (*CV, EIS, Charge – décharge, LSV*).

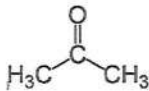
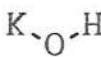
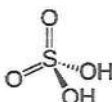
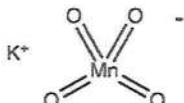
L'acide sulfurique concentré H_2SO_4 , utilisé pour ajuster l'acidité de l'électrolyte et améliorer la cinétique du dépôt.

Le permanganate de potassium $KMnO_4$ (*Aldrich*, 95 – 97 % et 97%) ont été utilisés pour la synthèse du MnO_2 . Le carbone (C) utilisé comme substrat d'électrode et l'eau distillée de 18 $M\Omega$ a été utilisée pour toutes les préparations de solutions. La plaque de zinc a été

CHAPITRE IV - PARTIE EXPÉRIMENTALE

utilisée comme cathode dans la batterie $Zn-MnO_2$. Les différents types des molécules utilisés sont répertoriés dans le tableau. IV. 1.

Tableau. IV. 1. Différents types des molécules utilisés.

Molécule	Formule de molécule	
L'acétone	C_3H_6O	
L'hydroxyde de potassium	KOH	
L'acide sulfurique	H_2SO_4	
Le permanganate de potassium	$KMnO_4$	

IV.2.2. PRINCIPES DES TECHNIQUES DE PRÉPARATION

Nous venons de présenter, dans cette section, les différentes techniques de préparation utilisées au cours des études.

IV.2.2.1 PRINCIPE D'ELECTRODEPOSITION DE MnO_2

Pour déposer notre matière active, nous avons utilisé une méthode simple dite du dépôt électrochimique, qui présente une facilité de mise en place et un matériel peu coûteux.

IV.2.2.2 SYNTHÈSE DES ÉLECTRODES

Ces dernières années, le MnO_2 est également considéré comme un matériau d'électrode potentiellement intéressant pour les batteries $Zn - MnO_2$, en raison de son faible coût, sa morphologie stable, sa microstructure contrôlable, sa compatibilité environnementale et de sa grande capacité intrinsèque. Bien que ce matériau actif présente des propriétés de pseudocapacitance améliorées, sa faible conductivité électronique et un contact à l'interface insuffisant peuvent réduire considérablement la capacité spécifique expérimentale et entraver leur vaste application commerciale. Pour résoudre ces problèmes, nombreux chercheurs ont étudié, ces dernières années, les matériaux composites d'électrode MnO_2 avec le carbone.

Par conséquent, une approche simple et peu coûteuse a été étudiée dans cette partie de notre travail. Cette stratégie est basée sur le dépôt des films de MnO_2 sur le carbone (C) qui est l'un des matériaux les plus prometteurs en tant que support électrode. Il est largement utilisé comme additif conducteur pour les batteries au lithium et les matériaux d'électrode dans la batterie $Zn - MnO_2$. Le choix du C est motivé par :

- ✓ Une vaste fenêtre de potentiel, les électrodes en carbone présentent une remarquable stabilité chimique et électrochimique.
- ✓ Les électrodes en carbone présentent une conductivité élevée.
- ✓ La déposition du dioxyde de manganèse sur les substrats de carbone est séduisante pour l'industrie grâce au coût modique des électrodes en carbone.
- ✓ La nature poreuse de l'électrode de carbone [1].

IV.2.2.3. TRAITEMENT DE LA PLAQUE DE Zn :

Au cours de notre processus, la plaque de zinc a traversé plusieurs étapes préliminaires cruciales avant la caractérisation électrochimique. Ces procédures ont pour but d'assurer une surface propre, uniforme et propice à l'adhésion du dépôt :

✓ Dégraissage initial à l'acétone :

Dans un premier temps, la plaque de zinc a été immergée dans un bain d'acétone afin d'éliminer les huiles, graisses et résidus organiques présents à sa surface. Cette étape est cruciale, car la présence d'impuretés est susceptible d'influencer les réactions électrochimiques et d'altérer la fiabilité des mesures.

✓ Polissage mécanique :

Le polissage permet d'obtenir une surface plus régulière et exempte de défauts superficiels, ce qui favorise une distribution homogène du courant et une meilleure reproductibilité des essais électrochimiques [2]. Après séchage à l'air libre, la plaque a été polie manuellement à l'aide de papiers abrasifs de type « papier vert » selon une séquence de granulométries décroissantes :

- ✓ D'abord un papier à gros grain pour éliminer les irrégularités,
- ✓ Ensuite un grain moyen pour lisser la surface,
- ✓ Enfin un grain fin pour affiner l'état de surface.

CHAPITRE IV - PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ce traitement permet de maîtriser la rugosité, paramètre important dans les phénomènes d'oxydation à l'anode.

✓ Rinçage à l'eau distillée :

Enfin, la plaque a été soigneusement rincée à l'eau distillée afin d'éliminer toute particule abrasive ou résidu de polissage susceptible d'interférer avec les mesures électrochimiques.

Après chaque manipulation, le substrat a été soigneusement rincé, séché et conservé à l'abri de l'air

IV.2.2.4. DÉPÔT DE MnO_2

Le processus de préparation est illustré à la Fig. IV. 1. Le dépôt de MnO_2 a été synthétisé en employant un mode potentiostatique, qui consiste à imposer un potentiel (1V) pendant une durée de 30s, 1min, 3min, 10min, 20min, en utilisant du $KMnO_4$ comme source de manganèse. Pour cela, une solution a été préparée par dissolution du permanganate de potassium dans l'eau distillée et ajustement de l'acidité par ajout de 0,5 M H_2SO_4 pour obtenir une solution finale de 0,25 M $KMnO_4$ avec 0,5 M H_2SO_4 ajustée à $PH = 2$. Le bain d'électrodéposition a été maintenu à une température constante de 75 °C durant toute la durée de la synthèse.

Après homogénéisation de la solution à la température ambiante en l'agitant pendant quelques minutes, le dépôt s'effectue sur la moitié de la surface totale de C (estimée à 1 cm^2). Les échantillons obtenus ont été désignés selon le temps d'électrodéposition appliqué, à savoir : C – MnO_2 – 30s, C – MnO_2 – 1min, C- MnO_2 – 3min, C – MnO_2 – 10min et C – MnO_2 – 20min.

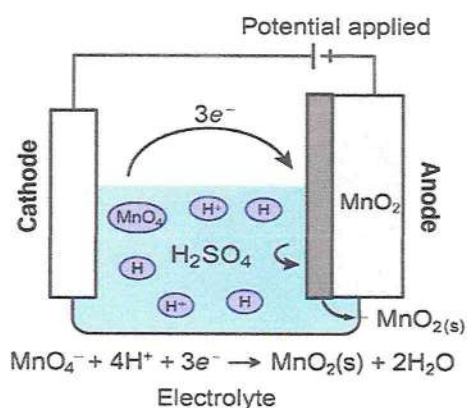
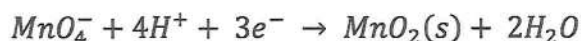


Fig. IV. 1 Schéma du principe de fonctionnement du dépôt de MnO_2 sur C par méthode de dépôt électrochimique par oxydation anodique [3].

CHAPITRE IV - PARTIE EXPÉRIMENTALE

Cette méthode repose sur la réduction des ions permanganate (MnO_4^-) en présence d'un milieu acide, tel que l'acide sulfurique (H_2SO_4). La réaction électrochimique principale s'exprime comme suit :



Sous l'effet d'un potentiel appliqué, les ions MnO_4^- présents dans la solution sont réduits à la surface de l'anode (carbone), formant un dépôt mince et adhérent de MnO_2 . Ce processus permet de contrôler finement la morphologie et l'épaisseur du film déposé en jouant sur les paramètres électrochimiques tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt et la composition de l'électrolyte.

Le reste de la surface de C est utilisé pour assurer le contact électrique hors de l'électrolyte pour les traitements électrochimiques. Le $C - MnO_2$ obtenu a été rincé abondamment à l'eau distillée jusqu'à disparition complète de la couleur brune. Finalement, Le $C - MnO_2$ séché dans l'étuve à $100^\circ C$ pendant au moins 24 heures afin de retirer les traces d'eau

IV.2.3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION :

Les compositions, morphologies et performances électrochimiques des électrodes obtenues ont été étudiées à l'aide des caractérisations suivantes :

IV.2.3.1. CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE

Le dispositif utilisé pour effectuer les mesures électrochimiques est représenté sur Fig. IV. 2. Les techniques électrochimiques utilisées sont : la chronoampérométrie, la voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) (Linear Sweep Voltammetry), la voltampérométrie cyclique (CV), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), et les tests de charge/décharge galvanostatiques (GCD), sont réalisées dans notre travail à partir d'un *Potentiostat/ Galvanostat/ FRA Bio – logic (SP – 300)*. Il est contrôlé depuis un ordinateur sous *Windows* en utilisant le logiciel *EC – Lab®* qui permet de sélectionner la technique électrochimique, les paramètres désirés et le traitement des données.

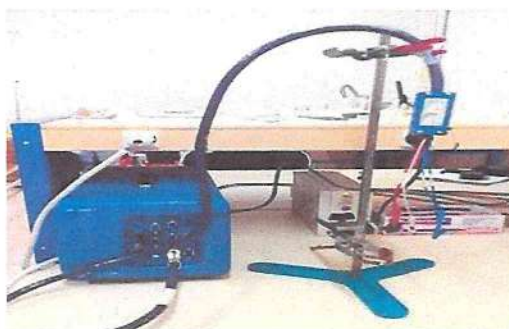


Fig. IV. 2 Potentiostat/ Galvanosation/ FRA Bio-Logic (SP-300).

L'étude électrochimique des électrodes à base de MnO_2 déposées sur un substrat en carbone a été réalisée en deux étapes complémentaires. Dans un premier temps, les tests ont été effectués en configuration à trois électrodes, afin d'évaluer l'activité électrochimique intrinsèque du matériau. Ensuite, une configuration à deux électrodes, simulant une cellule type batterie, a été utilisée pour estimer les performances globales du dispositif. Cette approche permet une analyse approfondie du comportement électrochimique du MnO_2 électrodéposé.

L'ensemble des mesures électrochimiques en configuration à trois électrodes a été réalisé dans une même cellule électrochimique en verre, contenant une solution aqueuse de KOH à 1 M. L'électrode de travail correspond à l'électrode de carbone nue (C) ou modifiée par électrodéposition de MnO_2 : $C - MnO_2 - 30s$, $C - MnO_2 - 1min$, $C - MnO_2 - 3min$, $C - MnO_2 - 10min$ et $C - MnO_2 - 20min$. L'électrode de référence est une électrode $Ag/AgCl$, pré-remplie avec une solution de KCl à $3 mol \cdot L^{-1}$ servant à la fois d'électrolyte de référence et de pont salin. La contre-électrode (ou électrode auxiliaire) est constituée d'un fil de platine. Tous les potentiels mesurés sont rapportés à cette électrode de référence. Un schéma et une photographie illustrant le montage expérimental sont présentés à la Fig. IV.3. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique.



Fig. IV. 3 Montage expérimental à trois électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques lors de ce travail de mémoire (analyse).

CHAPITRE IV - PARTIE EXPÉRIMENTALE

En configuration à deux électrodes (Fig. IV. 4), les mesures électrochimiques ont également été effectuées dans la même cellule électrochimique en verre contenant l'électrolyte 1 M KOH. Dans ce cas, l'électrode positive (cathode) est constituée du carbone nu (C) ou modifié par MnO_2 selon les mêmes temps de dépôt, tandis que l'électrode négative (anode) est une plaque de zinc immergée dans l'électrolyte. Ce dispositif constitue une cellule $Zn-MnO_2$, représentative d'une batterie alcaline rechargeable.

Toutes les caractérisations électrochimiques ont été effectuées à température ambiante et sous pression atmosphérique.



Fig. IV. 4 Montage expérimental à deux électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques lors de ce travail de mémoire (analyse).

IV.2.3.1.1. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES A TROIS ELECTRODES :

Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques électrochimiques, à savoir la voltamétrie cyclique (CV), la voltamétrie à balayage linéaire (LSV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

A. CELLULE ELECTROCHIMIQUE :

La cellule utilisée pour ces analyses est une cellule électrochimique en verre configurée en trois électrodes :

- ✓ **Électrode de travail** : Il s'agit des échantillons à base de carbone nu ou modifié par électrodéposition de MnO_2 : $C - MnO_2 - 30s$, $C - MnO_2 - 1min$, $C-MnO_2 - 3min$, $C - MnO_2 - 10min$ et $C - MnO_2 - 20min$.
- ✓ **Électrode de référence** : Une électrode $Ag / AgCl$ remplie d'une solution de KCl à $3 mol \cdot L^{-1}$.
- ✓ **Contre-électrode** : Un fil de platine servant d'électrode auxiliaire.

B. CARACTERISATIONS PAR VOLTAMETRIE A BALAYAGE LINEAIRE :

La voltamétrie linéaire (*LSV*) est une méthode d'analyse électrochimique qui permet de voir à quel moment le matériau commence à s'oxyder ou à se réduire, c'est-à-dire à participer à des réactions électrochimiques. Le but de l'analyse a déterminé la fenêtre de stabilité électrochimique du dépôt de MnO_2 , évaluer le courant d'oxydation ou de réduction maximal, identifier la tension de fonctionnement optimale du matériau actif. L'échantillon a été caractérisé à l'aide de La volta métrie linéaire, sur une gamme de potentiel allant de 0,6 à 1,8 par rapport à *RHE*.

C. CARACTERISATIONS PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE :

Le voltamètre cyclique est une technique d'électroanalyse qui repose sur l'évaluation du courant produit par la réduction ou l'oxydation des substances testées en solution, sous l'influence d'un changement maîtrisé de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle offre la possibilité de détecter et d'évaluer quantitativement une vaste gamme de composés (cations, certains anions, composés organiques), y compris certains en même temps, et aussi d'observer les réactions chimiques impliquant ces composés. L'évaluation des échantillons a été réalisée par voltamétrie cyclique, dans une plage de potentiel allant de 0.467 à -0.733 vs *Ag/AgCl*. Dans cette étude, on a employé une variété de vitesses de balayage allant de 20 mV/s .

D. CARACTERISATIONS PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (*EIS*) est une technique puissante permettant d'étudier les propriétés électrochimiques d'un matériau ou d'un dispositif, notamment la résistance de charge, la capacité interfaciale et les phénomènes de diffusion ionique. L'impédance, grandeur physique définie comme le rapport entre une excitation appliquée (généralement une tension alternative) et la réponse du système (le courant résultant), est mesurée en fonction de la fréquence.

Dans cette étude, les mesures ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes, en balayant une gamme de fréquences allant de 20 mHz à $0,2\text{ Hz}$. L'amplitude de la tension appliquée a été fixée à 10 mV autour de la valeur du potentiel à circuit ouvert (*OCP*). Cette méthode permet d'évaluer les performances dynamiques du système électrochimique, notamment la résistance série équivalente (*ESR*), la résistance de transfert de charge (*R_{ct}*), et les constantes de temps associées aux processus de charge/décharge.

CHAPITRE IV - PARTIE EXPÉRIMENTALE

IV.2.3.1.2. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES A DEUX ELECTRODES :

Les échantillons MnO_2 électrodéposés ont également été étudiés dans une configuration à deux électrodes, simulant une cellule complète de type batterie ($Zn - MnO_2$), afin d'évaluer leurs performances globales. Trois techniques électrochimiques ont été employées : la voltamétrie cyclique (CV), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la charge-décharge galvanostatique (GCD).

A. CELLULE ELECTROCHIMIQUE A DEUX ELECTRODES

La cellule électrochimique utilisée pour les caractérisations en configuration à deux électrodes est similaire à celle utilisée pour les mesures à trois électrodes, à la différence qu'elle ne comporte que deux électrodes immergées dans une solution électrolytique de KOH à $1\text{ mol} \cdot L^{-1}$.

- ✓ **Cathode (électrode positive) :** Il s'agit de l'électrode de carbone nue (C) ou modifiée par électrodéposition de MnO_2 avec différents temps de dépôt : $C - MnO_2 - 30s$, $C - MnO_2 - 1min$, $C - MnO_2 - 3min$, $C - MnO_2 - 10min$, et $C - MnO_2 - 20min$.
- ✓ **Anode (électrode négative) :** Une plaque de zinc (Zn) pur est utilisée comme anode.

Cette configuration permet de simuler une cellule de type $Zn//MnO_2$, représentative d'une architecture de batterie ou supercondensateur hybride. Toutes les mesures ont été effectuées dans la même cellule en verre, à température ambiante et sous pression atmosphérique.

B. CARACTERISATIONS PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE

La voltamétrie cyclique en configuration deux électrodes permet d'évaluer la réversibilité des processus redox, la capacité spécifique, et le comportement capacitif ou faradique du système $MnO_2 // Zn$. Les mesures ont été réalisées dans une plage de potentiel allant de $0,7\text{ V}$ à $-2,1\text{ V}$ vs Zn , avec des vitesses de balayage variées : $5, 10, 20, 50$ et 100 mV/s .

C. CARACTERISATIONS PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour analyser les propriétés de transfert de charge et la résistance interne de la cellule complète. Les mesures ont été effectuées sur une gamme de fréquences allant de 20 mHz à $0,2\text{ Hz}$, en référence à l'électrode de zinc. Cette analyse permet de modéliser les éléments de la cellule à l'aide d'un

circuit équivalent (résistance série, résistance de charge, capacité double couche, etc.).

D. CARACTERISATIONS PAR CHARGE-DECHARGE GALVANOSTATIQUE *GCD*

La charge-décharge galvanostatique (*GCD*—*Galvanostatic Charge – Discharge*) est une technique électrochimique essentielle pour évaluer les performances réelles des matériaux électrodes dans des dispositifs de stockage d'énergie, tels que les batteries. Cette méthode consiste à appliquer un courant constant à la cellule (configuration deux électrodes : $MnO_2 // Zn$) et à enregistrer la variation de la tension en fonction du temps, d'abord pendant la phase de charge, puis durant la phase de décharge. Dans cette étude, on a employé différent courant de 5, 10, 15 *mA*.

IV.2.3.2. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE

Différentes techniques ont été utilisées afin de caractériser les matériaux synthétisés durant ces travaux de de recherche. Ainsi, des informations sur les morphologies, structures ou encore les porosités et surfaces spécifiques développées par les différentes électrodes ont pu être obtenues grâce à ces analyses.

IV.2.3.2.1. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique d'analyse permettant d'identifier les liaisons chimiques présentes dans un matériau à travers l'absorption des rayonnements infrarouges caractéristiques de chaque fonction chimique. Dans le cadre de ce travail, cette méthode a été utilisée pour étudier la nature chimique des dépôts formés sur les électrodes de carbone après électrodéposition de MnO_2 .

A. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (*IR*)

La machine que nous avons utilisée pour nos analyses est le spectromètre Agilent Cary 630 de type FT-IR (Fourier Transform Infrared spectroscopy) illustrée dans la Fig. IV. 5 de l'Université 8 Mai 1945 Guelma.

Il fournit des informations quantitatives et qualitatives de qualité supérieure pour l'analyse de routine des solides, des liquides et des gaz. Il est, également, doté d'optiques alignées en permanence pour simplifier la disponibilité.

Deux modes d'analyse sont possibles sur cette machine, ainsi nous avons le mode de

CHAPITRE IV - PARTIE EXPÉRIMENTALE

transmission et le mode de réflexion. Dans notre cas, nous avons utilisé le mode de réflexion ATR (Attenuated Total Reflection) pour obtenir nos spectres infrarouges.



Fig. IV. 5 Spectrophotomètre FT-IR.

Un accessoire *ATR* fonctionne en mesurant les changements qui se produisent dans un faisceau *IR* réfléchi de manière interne lorsque le faisceau entre en contact avec un échantillon. Un faisceau infrarouge est dirigé sur un cristal optiquement dense avec un indice de réfraction élevé à un certain angle. Cette réflectance interne crée une onde évanescente qui s'étend au-delà de la surface du cristal dans l'échantillon maintenu en contact avec le cristal.

B. PROCEDURE EXPERIMENTALE

La préparation des échantillons pour l'analyse FT-IR a été menée en plusieurs étapes successives, que nous détaillons ci-après :

✓ Nettoyage du matériel

Tous les accessoires en contact avec les échantillons ont été soigneusement nettoyés à l'aide de chloroforme. Il s'agit notamment du mortier, du pilon, des cuves et des cuillères de pesée. Ce nettoyage rigoureux vise à éviter toute contamination organique susceptible d'interférer avec le spectre infrarouge Comme illustré sur la Fig.VI. 6:



Fig. IV. 6 Accessoires nettoyés au chloroforme avant la préparation des échantillons FT-IR.

✓ Préparation du KBr

Une quantité appropriée de bromure de potassium (KBr), poudre blanche fine, a été déposée dans le mortier propre. Le KBr est utilisé comme matrice transparente dans la région infrarouge afin de ne pas interférer avec le spectre de l'échantillon Comme illustré sur la Fig. IV.7.



Fig. IV. 7 Préparation du KBr dans le mortier avant incorporation de l'échantillon.

✓ Extraction de la couche active (MnO_2 ou carbone) depuis l'électrode par grattage

Ensuite, l'électrode de carbone a été soigneusement grattée à l'aide d'une lame fine ou d'une spatule propre afin de détacher le dépôt superficiel. Ce dépôt peut être soit du carbone nu, soit du MnO_2 électrodéposé, selon le cas. Une petite quantité de cette poudre a

CHAPITRE IV - PARTIE EXPÉRIMENTALE

été récupérée pour la suite Comme illustré sur la Fig. IV. 8.

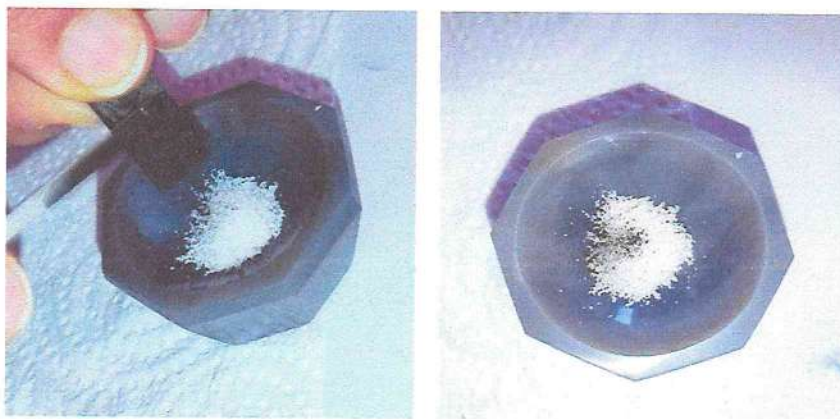


Fig. IV. 8 Grattage de la surface de l'électrode de carbone pour extraire la matière active déposée.

✓ *Mélange avec le KBr*

La poudre extraite a été ajoutée au KBr dans le mortier, puis broyée manuellement à l'aide du pilon pendant plusieurs minutes. Le broyage vise à homogénéiser parfaitement le mélange et à obtenir une pâte légèrement humide, condition essentielle pour une pastille compacte Comme illustré sur la Fig. IV. 9.



Fig. IV. 9 Mélange homogène et légèrement humide de KBr et de la matière active après broyage manuel.

✓ *Compression*

Le mélange homogène KBr + échantillon a ensuite été placé dans une cuve métallique cylindrique adaptée, puis introduit dans une presse manuelle. Une force mécanique a été appliquée afin de former une pastille solide, fine et translucide Comme illustré sur la Fig. IV. 10.



Fig. IV. 10 Etape de compression du mélange homogène KBr + échantillon.

✓ Analyse FT-IR

La pastille obtenue a été placée sur le cristal du capteur dans le compartiment de mesure du spectrophotomètre FT-IR. L'analyse a été lancée à l'aide du logiciel dédié, connecté à l'ordinateur. Le faisceau infrarouge est réfléchi dans la pastille, générant un spectre caractéristique en fonction des liaisons chimiques présentes Comme illustré sur la Fig. IV. 11.



Fig. IV. 11 Spectres FT-IR obtenus pour les deux échantillons analysés (carbone et MnO_2).

L'analyse FT-IR a permis de détecter les bandes d'absorption caractéristiques du dioxyde de manganèse, confirmant ainsi la réussite du dépôt par électrochimie. La comparaison entre les spectres obtenus pour le carbone nu et le MnO_2 déposé montre clairement l'apparition de bandes spécifiques attribuées aux liaisons $Mn-O$.

IV.2.3.2.2. SPECTROSCOPIE OPTIQUE

La microscopie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments

CHAPITRE IV - PARTIE EXPÉRIMENTALE

constitutifs des microstructures telles que la texture, la dimension des grains et les différentes phases présentes. L'examen morphologique des électrodes est une étape essentielle pour évaluer la qualité du dépôt obtenu après une électrodéposition. Elle permet de visualiser la répartition du matériau actif sur le substrat et de détecter d'éventuels défauts de surface. Dans notre travail, nous avons utilisé la microscopie optique comme technique de caractérisation de première approche, en raison de sa simplicité et de sa rapidité d'exécution. Les dépôts de dioxyde de manganèse (MnO_2), réalisés par électrodéposition sur un substrat de carbone préparés lors de cette étude, a été effectué au niveau du Laboratoire d'annexe de la faculté de médecine (medical faculty annex), université 8 Mai 1945 Guelma. Cet examen a été effectué à l'aide d'un microscope optique *OPTICA Axiom 2000* (Fig. IV. 12) ; L'objectif était d'observer la continuité du dépôt, sa répartition sur la surface de l'électrode, ainsi que d'éventuelles anomalies morphologiques.

Le microscope utilisé permet un grossissement allant de $40\times$ à $1000\times$, ce qui est suffisant pour observer les caractéristiques macroscopiques et mésoscopiques de la surface. Lors de nos observations :

- Les électrodes ayant subi un dépôt court (30 secondes à 1 minute) présentaient une couche mince, parfois discontinue, avec des zones partiellement couvertes.
- Pour les durées de dépôt plus longues (3, 10 et 20 minutes), on observe des couches plus épaisses, mais qui peuvent devenir moins homogènes, avec parfois des accumulations localisées de matière, ou l'apparition de microfissures, probablement dues aux contraintes internes pendant la croissance du dépôt.



Fig. IV. 12 Microscope optique (*OPTICA Axiom 2000*), d'annexe de la faculté de médecine (medical faculty annex), université 8 Mai 1945 Guelma.

IV.3. CONCLUSION

Ce chapitre a présenté de manière détaillée l'ensemble des étapes expérimentales entreprises pour la mise en œuvre des électrodes à base de dioxyde de manganèse (MnO_2) déposées sur des substrats de carbone. L'électrodéposition a été choisie comme technique de synthèse en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa capacité à contrôler la morphologie des dépôts. Les conditions expérimentales, notamment le traitement des substrats, les paramètres de dépôt et les produits chimiques utilisés, ont été optimisés afin de garantir une bonne adhérence et une performance électrochimique adéquate des électrodes. Ce travail expérimental constitue une base solide pour les investigations de caractérisation électrochimique et structurale présentées dans le chapitre suivant, dans le but d'évaluer l'efficacité de ces matériaux pour des applications en stockage d'énergie, notamment dans les batteries zinc-ion.

BIBLIOGRAPHIES

- [1] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, "Charge storage mechanism of MnO_2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 16, pp. 3184–3190, 2004.
- [2] M. Saida, "Comportement à la corrosion des revêtements à base de Nickel et de Chrome sur des substrats de cuivre", Ph.D. dissertation, Univ. Mohamed Khider-Biskra, Algeria, 2017.
- [3] O. Salmi and A. Allele, "Électrodéposition de l'oxyde de Zinc sur des Substrats de Carbone : Synthèse, Caractérisation et Mécanisme de Croissance", Master's thesis, Univ. 8 Mai 1945 Guelma, Algeria, June 2017.

CHAPITRE V

RÉSULTATS ET DISCUSSION

V.1. INTRODUCTION

Les résultats présentés dans ce chapitre ont pour but d'explorer le comportement des différents matériaux synthétisés au cours de notre travail en tant que matériaux d'électrode pour les batteries $Zn - MnO_2$ et d'étudier leurs performances électrochimiques et morphologiques. Pour cela, plusieurs techniques de caractérisation morphologique et électrochimique, citées aux chapitres précédents, sont exploitées.

La plupart des caractérisations ont été réalisées au Laboratoire de Génie Électrique de Guelma (LGEG). Seules les analyses de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) ont été effectuées au Laboratoire D'analyse Industrielle et De Génie Des Matériaux (LAIGM) et la spectroscopie optique au Laboratoire d'Annexe de la faculté de médecine (*medical faculty annex*).

V.2. DETERMINATION DU POTENTIEL OPTIMAL D'ELECTRODEPOSITION DU DIOXYDE DE MANGANESE A PARTIR DU DIAGRAMME POTENTIEL-PH (E-PH) DU MANGANESE EN SOLUTION ACIDE

On peut déterminer le potentiel d'électrodéposition de l'oxyde de manganèse sur des substrats de carbone (C) à l'aide du diagramme de stabilité du manganèse (diagramme potentiel-pH, ou $E-pH$), illustré dans la Fig. V. 1. Le manganèse présente une chimie redox complexe, avec plusieurs états d'oxydation stables (Mn^{2+} , $^{3+}$, Mn^{4+} , etc.) pouvant donner lieu à une grande variété de composés en fonction du pH et du potentiel appliqué.

Dans ce travail, un bain d'électrodéposition constitué de 0,5 M $KMnO_4$ et 0,25 M H_2SO_4 , porté à une température de 75 °C, est utilisé. Les conditions expérimentales adoptées pour l'électrodéposition sont les suivantes :

- ✓ *pH du bain* : 2
- ✓ *Potentiel appliqué* : 1 V *vs* Ag/AgCl, équivalent à 1,119 V *vs* NHE (potentiel normal à l'hydrogène), ce qui facilite la lecture sur le diagramme de Pourbaix.

Ce choix de potentiel est motivé par le fait qu'il permet l'oxydation des ions MnO_4^- en $MnO_2(s)$ tout en générant une quantité suffisante d'ions H^+ et de radicaux oxydants intermédiaires nécessaires à la précipitation de l'oxyde de manganèse. En d'autres termes, il est préférable d'appliquer un potentiel suffisamment oxydant pour favoriser la conversion de $Mn(VII)$ en $Mn(IV)$, sans toutefois atteindre le potentiel de décomposition de l'eau (environ 1,23 V *vs* NHE à $pH = 0$), ce qui éviterait l'évolution d'oxygène gazeux (OER). Ainsi, selon le diagramme de stabilité du manganèse ($E-pH$) et les conditions opératoires choisies, la

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

zone de stabilité du dioxyde de manganèse (MnO_2) se trouve bien dans le domaine délimité par le potentiel appliqué et le pH acide. Cela confirme la possibilité d'une électrodéposition sélective du MnO_2 sur le substrat conducteur en carbone sous forme de couche dense ou nanostructurée.

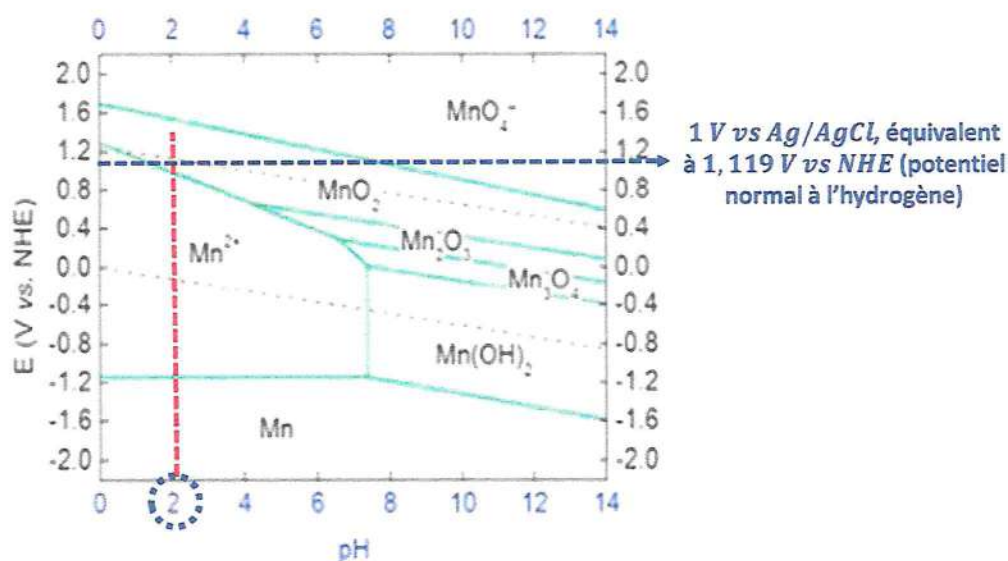


Fig. V. 1 Diagramme de stabilité du manganèse en solution [1]. Ligne bleue : le potentiel d'électrodéposition appliqué. Ligne rouge : le $pH = 2$.

V.3. ÉLECTRODEPOSITION D'OXYDE DE MANGANESE SUR SUBSTRAT CARBONIQUE

L'électrodéposition du MnO_2 sur des substrats conducteurs, tels que le carbone, est une méthode largement utilisée pour la fabrication d'électrodes destinées aux batteries, en raison de la haute capacité spécifique et de la stabilité chimique du MnO_2 . Le temps de dépôt est un paramètre crucial influençant la morphologie, l'épaisseur et les propriétés électrochimiques du film déposé. Une compréhension approfondie de l'évolution du courant en fonction du temps permet d'optimiser les conditions de dépôt pour obtenir des performances électrochimiques maximales.

Le comportement électrochimique de l'oxyde de manganèse a été étudié par la technique de chronoampérométrie, en utilisant une électrode de carbone de surface géométrique égale à 1 cm^2 . Les expériences ont été réalisées dans une solution aqueuse contenant $0,25\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de permanganate de potassium ($KMnO_4$) et $0,5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique (H_2SO_4), servant d'électrolyte support. Ces conditions expérimentales favorisent la réduction électrochimique des ions permanganate (MnO_4^-) en bioxyde de manganèse

(MnO_2) à la surface de l'électrode.

Le dépôt de MnO_2 a été effectué en appliquant un potentiel constant de 1 V par rapport à l'électrode de référence $Ag/AgCl$. Ce potentiel a été choisi afin d'assurer une réduction efficace des espèces du manganèse tout en contrôlant la formation du film mince de MnO_2 sur l'électrode de travail. La croissance du film a été suivie en enregistrant la densité de courant en fonction du temps, ce qui permet d'analyser les mécanismes de nucléation et de croissance du dépôt électrochimique.

La Fig. V. 2 présente les courbes chronoampérométriques obtenues pour différentes durées d'électrodéposition, à savoir : 30 secondes, 1 minute, 3 minutes, 10 minutes et 20 minutes. Ces temps ont été sélectionnés afin d'évaluer l'influence de la durée d'application du potentiel sur l'épaisseur, la structure et la morphologie du film de MnO_2 déposé. On observe, à travers ces résultats, une évolution caractéristique du courant transitoire, traduisant les différentes phases de dépôt : adsorption initiale, nucléation, puis croissance progressive du film.

Pour la courbe correspondant à $C - MnO_2 - 30s$ (Fig. V. 2. a), on observe une chute rapide du courant initial, suivie d'une stabilisation. Ce comportement traduit une nucléation rapide du MnO_2 sur le substrat, avec une croissance très limitée du film. Cela suggère qu'un temps de dépôt très court favorise la formation de structures nanométriques à surface spécifique élevée, mais dont la stabilité électrochimique reste faible. En comparaison, la courbe de $C - MnO_2 - 1min$ (Fig. V. 2. b), montre une chute initiale du courant suivie d'une augmentation modérée, indiquant la formation d'un film plus homogène et continu, avec une amélioration notable de la conductivité électronique et de la capacité spécifique.

Pour le dépôt de 3 minutes ($C - MnO_2 - 3min$) (Fig. V. 2. c), on note une chute plus prononcée du courant, suivie d'une remontée lente. Le film devient alors plus épais et dense, ce qui peut augmenter la capacité spécifique, mais réduit la porosité et freine la diffusion ionique.

La courbe de $C - MnO_2 - 10min$ présente un courant initial intense (Fig. V. 2. d), qui décroît lentement, indiquant un film très épais, susceptible de provoquer une densification excessive, réduisant ainsi la surface active et donc les performances électrochimiques. Ce phénomène est encore plus marqué pour $C - MnO_2 - 20min$ (Fig. V. 2. e), où l'on observe un courant initial très élevé, suivi d'une décroissance lente et d'une stabilisation, traduisant

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

un film extrêmement épais, avec une porosité réduite et une capacité spécifique diminuée.

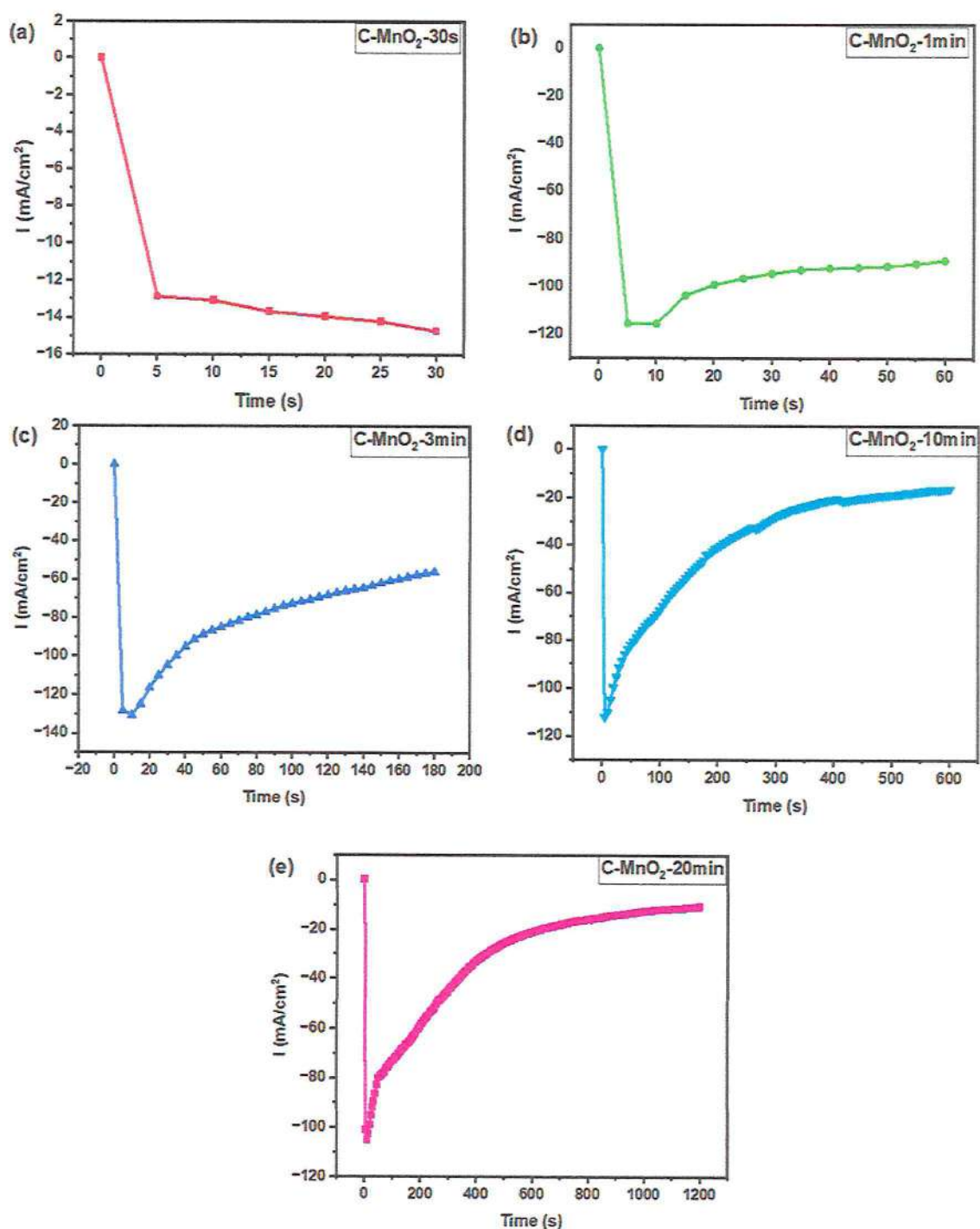


Fig. V. 2 Réponse chronoampérométrique d'échantillons de différents temps de dépôt.

L'analyse des courbes chronoampérométriques révèle que le temps d'électrodéposition influence significativement la morphologie et les propriétés électrochimiques du film de MnO_2 . Un temps de dépôt court favorise une nucléation rapide mais limite la croissance du film, tandis qu'un temps de dépôt prolongé entraîne une densification excessive, réduisant la

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

porosité et la capacité spécifique. Un compromis optimal est atteint à un temps de dépôt intermédiaire (environ 1 minutes), où le film présente une épaisseur et une porosité équilibrées, offrant ainsi une capacité spécifique élevée et une bonne stabilité électrochimique.

Afin de déterminer le mode de germination et de croissance électrochimique d'oxyde de manganèse sur un substrat de carbone au cours des premiers instants de dépôt, nous avons utilisé le modèle tridimensionnel (3D) développé par Scharifker et Hills. La Fig. V. 3 montre les courbes expérimentales normalisées comparées aux modèles théoriques tridimensionnel (3D) de croissance électrochimique. Dans les deux modèles précédents deux types de nucléation peuvent être distingués : instantanée ou progressive. En confrontant les courbes expérimentales aux courbes théoriques normalisées, on peut noter une correspondance plus précise dans les conditions expérimentales mises en œuvre (potentiel constant, $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$) concernant le dépôt de MnO_2 avec le modèle tridimensionnel de nucléation instantanée.

On note Pour un temps de dépôt de 30 secondes (Fig. V. 3. a), la courbe expérimentale se rapproche clairement du modèle de nucléation instantanée, ce qui suggère que la majorité des sites de nucléation sont activés très rapidement dès le début du dépôt.

À 1 minute de dépôt (Fig. V. 3. b), on observe toujours une forme proche du modèle instantané, mais avec une décroissance du courant un peu plus lente, Cela montre que le mécanisme reste principalement instantané.

À 3 minutes de dépôt (Fig. V. 3. c), la courbe expérimentale présente une montée rapide du courant suivie d'un pic net, puis d'une décroissance marquée. Ce profil correspond au modèle théorique de nucléation instantanée tridimensionnelle, indiquant que la majorité des sites de nucléation ont été activés simultanément dès les premières secondes. Cela suggère un mécanisme de croissance rapide.

Pour les durées plus longues comme 10 minutes et 20 minutes (Fig. V. 3. d et Fig. V. 3. e), la courbe expérimentale diverge du modèle instantané et suit davantage la courbe progressive. Le courant diminue plus lentement, signe que de nouveaux centres de nucléation continuent à se former progressivement pendant les dépôts théoriques correspondants.

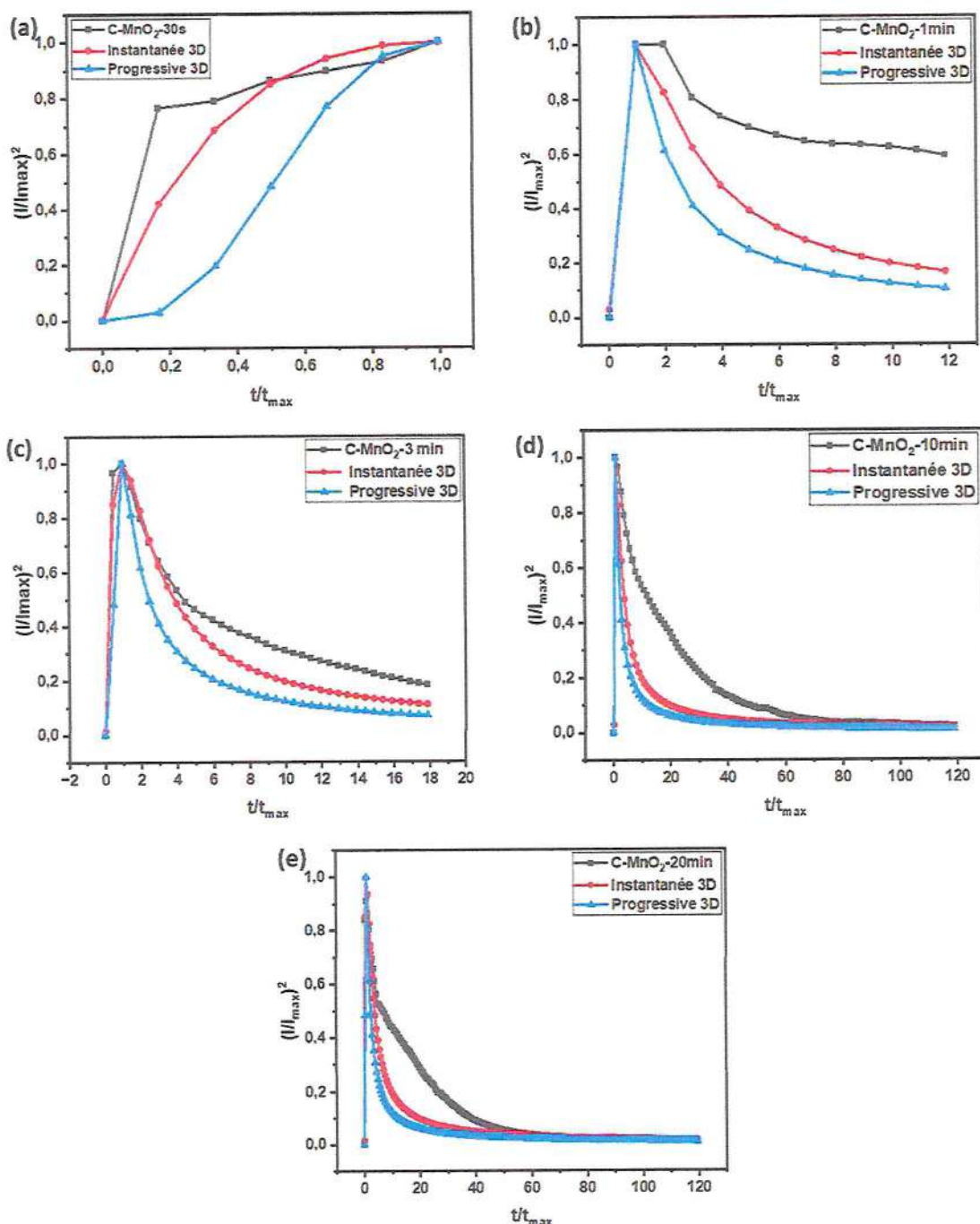


Fig. V. 3 Comparaison des courbes chronoampérométriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanées selon le modèle théorique tridimensionnel.

V.4. EFFET DE TEMPS D'ELECTRODEPOSITION SUR LA MASSE D'OXYDE DE MANGANESE

Dans la Fig. V. 4, on présente l'évolution de la masse du dioxyde de manganèse synthétisé en fonction du temps d'électrodeposition. On remarque que la masse augmente

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

progressivement avec la durée de dépôt. Plusieurs courbes de tendance sont proposées pour illustrer l'effet du temps d'électrodéposition sur la masse obtenue :

✓ *Modèle linéaire (courbe en bleu)*

L'équation obtenue est :

$$m(\text{mg}/\text{cm}^2) = 1,6916t(\text{min}) - 2,4712 \text{ avec } R^2 = 0,922$$

Ce modèle suggère une croissance constante de la masse en fonction du temps. Le coefficient $R^2 = 0,922$ indique un bon ajustement aux données, bien que ce ne soit pas le meilleur parmi les modèles étudiés

✓ *Modèle exponentiel (courbe en vert)*

L'équation est :

$$m(\text{mg}/\text{cm}^2) = 0,5208 \cdot e^{0,3237t(\text{min})} \text{ avec } R^2 = 0,9716$$

Ce modèle représente une croissance exponentielle de la masse, ce qui est cohérent avec un phénomène d'accélération du dépôt au cours du temps. Le très bon coefficient de détermination montre que ce modèle est le plus adapté aux données expérimentales.

✓ *Modèle puissance (courbe en violet)*

L'équation est :

$$m(\text{mg}/\text{cm}^2) = 0,582 \cdot t^{1,31} (\text{min}) \text{ avec } R^2 = 0,9601$$

Ce modèle traduit une croissance sublinéaire de la masse, légèrement plus rapide qu'un modèle linéaire. Il présente un bon ajustement également, bien qu'un peu inférieur au modèle exponentiel.

✓ *Modèle logarithmique (courbe en rouge)*

L'équation est :

$$m(\text{mg}/\text{cm}^2) = 5,9877 \cdot \ln(t(\text{min})) - 0,7882 \text{ avec } R^2 = 0,6969$$

Ce modèle suppose une forte augmentation initiale suivie d'un ralentissement, mais il s'ajuste beaucoup moins bien aux données expérimentales. Le faible R^2 traduit une faible représentativité.

Parmi les différents ajustements réalisés, le modèle exponentiel (courbe marron) se révèle le plus pertinent pour décrire la relation entre le temps d'électrodéposition et la masse du dépôt de MnO_2 , avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9716$. Cela suggère que le processus d'électrodéposition devient de plus en plus efficace au cours du temps, probablement en raison de l'augmentation de la surface active ou d'une cinétique favorable.

Toutefois, pour valider rigoureusement cette interprétation, il serait nécessaire

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

d'approfondir l'étude en multipliant les expériences, et en intégrant des paramètres cinétiques et thermodynamiques, accompagnés de calculs théoriques plus détaillés. Ces investigations dépassent toutefois le cadre du présent travail [2].

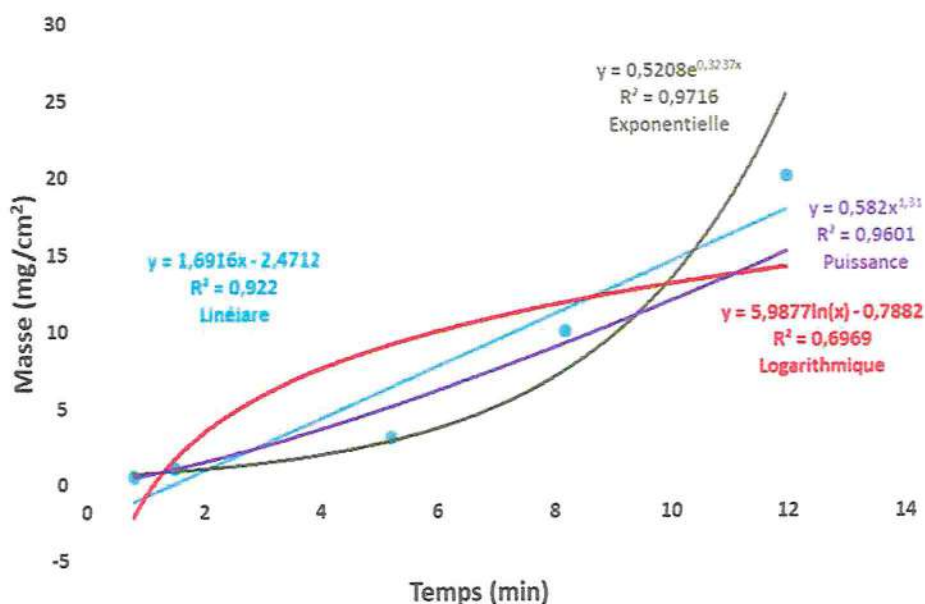


Fig. V. 4 Evaluation de la masse du dioxyde de manganèse en fonction du temps d'électrodéposition, courbe de tendance linéaire, courbe de tendance exponentielle, courbe de tendance puissance, courbe de tendance logarithmique.

V.5. CARACTÉRISATION DE L'ÉLECTRODES

V. 5. 1. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE

Nous avons utilisé différentes techniques des caractérisations :

V. 5. 1. 1. MICROSCOPIE OPTIQUE :

Une comparaison entre les caractéristiques structurales du papier C et de $C - MnO_2$ a été effectuée en utilisant la microscopie optique afin de confirmer que le MnO_2 est déposé sur le substrat carbonique C .

Avant d'étudier les dépôts de MnO_2 , une observation préliminaire du substrat carbonique seul a été réalisée par microscopie optique à différents grossissements (80, 300 et 600) (Fig. V. 5. a). Les images obtenues révèlent une structure fibreuse caractéristique, avec une surface relativement homogène, exempte de dépôts ou de particules étrangères. Cette observation confirme que le substrat C constitue une base propre et structurée, favorable à l'ancrage ultérieur du matériau actif.

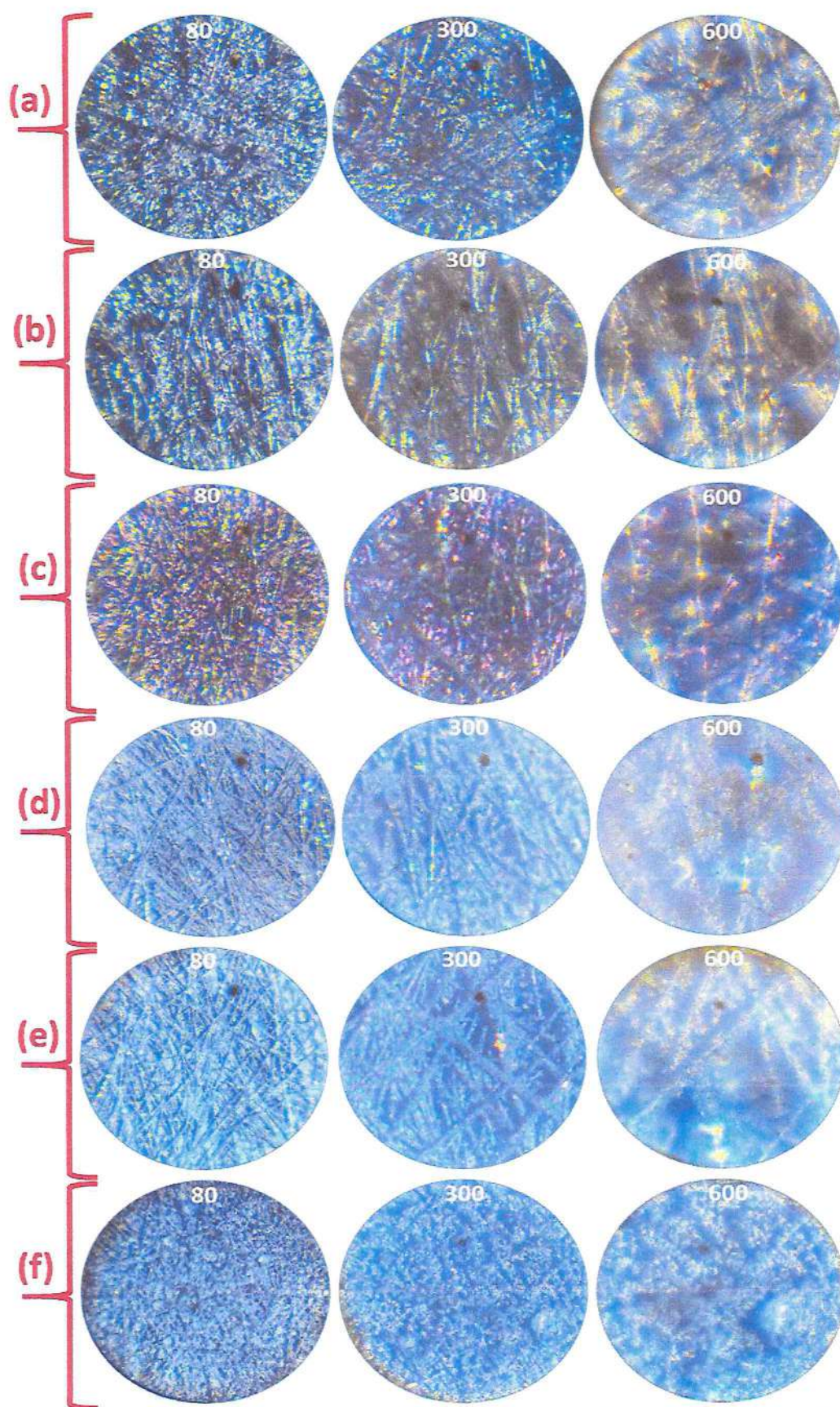


Fig. V. 5 Images de microscopie optique d'électrodes : (a) C, (b) C-MnO₂-30s, (c) C-MnO₂-1min, (d) C-MnO₂-3min, (e) C-MnO₂-10min, (f) C-MnO₂-20min a différents grossissements.

Afin d'analyser l'évolution morphologique des électrodes en fonction du temps de dépôt, des images de microscopie optique ont été prises à différents grossissements (80, 300 et 600) pour cinq échantillons : 30 secondes, 1 minute, 3 minutes, 10 minutes et 20 minutes. Les images de l'échantillon après un dépôt de 30 secondes (Fig. V. 5. b) montrent l'apparition de petites particules blanches éparses à la surface du substrat carbonique. À ce stade, le dépôt de MnO_2 est en phase initiale, marquée par une nucléation localisée.

Après 1 minute de dépôt (Fig. V. 5. d), les particules deviennent plus nombreuses et plus denses. La surface présente une couverture plus étendue par rapport à l'échantillon précédent, ce qui indique une croissance progressive et l'expansion des zones de dépôt.

À 3 minutes, une couche plus homogène se forme (Fig. V. 5. d). La distribution des particules est plus uniforme, couvrant la majeure partie de la surface. Cela montre une évolution significative par rapport aux échantillons précédents, marquant une étape intermédiaire de croissance.

Après 10 minutes de dépôt, un film quasi-continu de MnO_2 recouvre le substrat (Fig. V. 5. e). La surface apparaît plus lisse et dense, reflétant un dépôt avancé et une bonne adhésion du matériau actif.

Enfin, pour un dépôt de 20 minutes (Fig. V. 5. f), l'électrode présente une épaisseur importante, avec une morphologie granulaire bien marquée. Le dépôt est dense, indiquant une accumulation importante du matériau sur le substrat.

V. 5. 1. 2. SPECTROSCOPIE FTIR :

Les électrodes C et $C - MnO_2$ ont été analysées par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), une méthode simple et efficace permettant d'indiquer la présence de MnO_2 . Les spectres FTIR des C et MnO_2 déposés sur C dans la gamme comprise entre 4000 cm^{-1} et 500 cm^{-1} sont représentés sur la Fig. V. 6.

Le spectre FTIR du carbone nu présente plusieurs bandes caractéristiques, Une faible bande autour de 3430 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation $-OH$, traduisant la présence de groupes hydroxyles en surface [3]. Des bandes faibles entre $2920-2850\text{ cm}^{-1}$ suggèrent la présence de liaisons $C-H$ aliphatiques, souvent associées à des impuretés organiques [4]. Une bande intense observée vers $1580-1620\text{ cm}^{-1}$ peut être associée aux vibrations de type $C=C$ dans des structures aromatiques ou graphitiques [5]. La bande située autour de $1050-1150\text{ cm}^{-1}$ est généralement attribuée aux vibrations $C-O$ ou $C-OH$

[6]. Ces résultats indiquent que la surface du carbone contient divers groupes fonctionnels oxygénés, ce qui est favorable à l'ancrage du MnO_2 lors de l'électrodéposition. Après dépôt du MnO_2 sur C par l'électrodéposition, le spectre *FTIR* du matériau $C-MnO_2$ révèle plusieurs changements notables. L'intensification de la bande à 3430 cm^{-1} suggère une augmentation des groupes hydroxyles en surface, probablement en lien avec les interactions entre MnO_2 et les groupes fonctionnels du carbone [7, 8]. Une bande dans la région $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ sont également modifiées, correspond à l'adsorption d'humidité à la surface de l'échantillon [6]. Une large bande intense dans la région $500\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ apparaît nettement, correspondant aux vibrations d'élongation $Mn-O$ caractéristiques du MnO_2 [9]. La présence de ces nouvelles bandes confirme l'introduction réussie de MnO_2 sur le substrat carboné et montre que l'électrodéposition a modifié la structure chimique de surface du matériau. Ces résultats confirment la bonne fonctionnalisation du carbone par le MnO_2 , ce qui peut améliorer la conductivité et la capacité spécifique de l'électrode, des caractéristiques recherchées pour les applications dans les batteries zinc – MnO_2 .

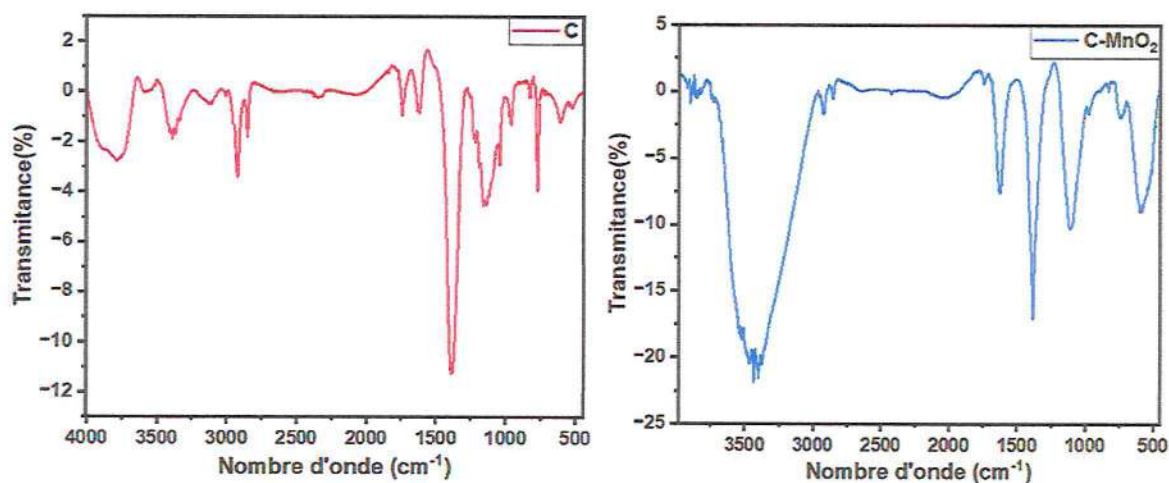


Fig. V. 6 FTIR de : (a) C et (b) $C-MnO_2$.

V. 5. 2. CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

Après avoir terminé l'analyse des propriétés morphologiques des électrodes C et $C-MnO_2$ à différents temps de dépôt, nous abordons dans cette section l'étude de leurs performances électrochimiques. Cette analyse est réalisée à l'aide de deux configurations complémentaires : la configuration à trois électrodes, puis la configuration à deux électrodes.

Nous commençons par la caractérisation électrochimique en trois électrodes,

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

permettant une évaluation précise du comportement électrochimique des électrodes $C-MnO_2$, notamment en termes de potentiel d'apparition, de densité de courant, de stabilité et de capacité spécifique. Cette configuration met en œuvre une électrode de travail ($C-MnO_2$), une contre-électrode (Pt) et une électrode de référence ($Ag/AgCl$), le tout immergé dans une solution de KOH 1 M.

Nous poursuivons ensuite avec la caractérisation électrochimique en deux électrodes, dans le cadre d'un dispositif de type batterie $Zn-MnO_2$. Dans ce montage, une plaque de zinc métallique est utilisée comme électrode négative, tandis que l'électrode positive est constituée de carbone recouvert d'oxyde de manganèse ($C-MnO_2$). Les deux électrodes sont immergées dans un électrolyte aqueux de KOH 1 M. Cette configuration permet de simuler plus fidèlement les conditions de fonctionnement réelles d'une batterie, et d'évaluer les performances globales du couple électrochimique Zn/MnO_2 , en particulier la tension de cellule, la densité d'énergie et la stabilité cyclique.

V.5.2.1 CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE EN TROIS ELECTRODES

A. VOLTAMPEROMETRIE A BALAYAGE LINEAIRE (LSV)

Dans cette étude, les courbes de voltampérométrie linéaire (LSV) obtenues en configuration à trois électrodes ont permis de comparer l'activité électrochimique d'un substrat de carbone pur C et d'un substrat de carbone modifié par dépôt d'oxyde de manganèse $C-MnO_2$ (Fig. V. 7). Le carbone seul présente un courant quasi nul dans toute la gamme de potentiel testée de 0,6–1,8 V *vs RHE*, ce qui indique une faible réactivité électrochimique et un comportement essentiellement capacitif, conforme à ce qui est attendu pour un matériau carboné neutre électrochimiquement. En revanche, le substrat $C-MnO_2$ montre une densité de courant cathodique significative dès ~0,8 V *vs RHE*, atteignant environ -50 mA/cm^2 à 0,6 V, ce qui traduit une activité catalytique marquée pour des réactions électrochimiques de réduction. L'apparition de cette activité peut être attribuée à la capacité de MnO_2 à catalyser efficacement des réactions telles que la réduction de l'oxygène (*ORR*) ou la réduction de Zn^{2+} en contexte batterie, comme l'ont démontré plusieurs études sur les propriétés électrochimiques de MnO_2 . De plus, À des potentiels plus élevés ($> 1,0\text{ V}$), le courant devient positif et augmente progressivement, traduisant une activité notable pour la réaction d'oxydation de l'eau (*OER*). Ces observations confirment que le dépôt de MnO_2 améliore significativement la conductivité et la réactivité électrochimique

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

du substrat, ce qui rend le matériau $C-MnO_2$ particulièrement prometteur pour les applications en électrocatalyse et en stockage d'énergie. La faible surpotential (overpotential) observé pour $C-MnO_2$ confirme son rôle de catalyseur actif, en accord avec les travaux antérieurs où MnO_2 a été identifié comme un matériau prometteur pour les électrodes de batteries rechargeables $Zn - air$ et $Zn - MnO_2$. Cette amélioration de performance par rapport au carbone nu illustre bien l'impact du dépôt de MnO_2 sur l'activité électrochimique, notamment grâce à ses propriétés intrinsèques de transfert d'électrons et sa capacité à faciliter les réactions redox multiélectrons.

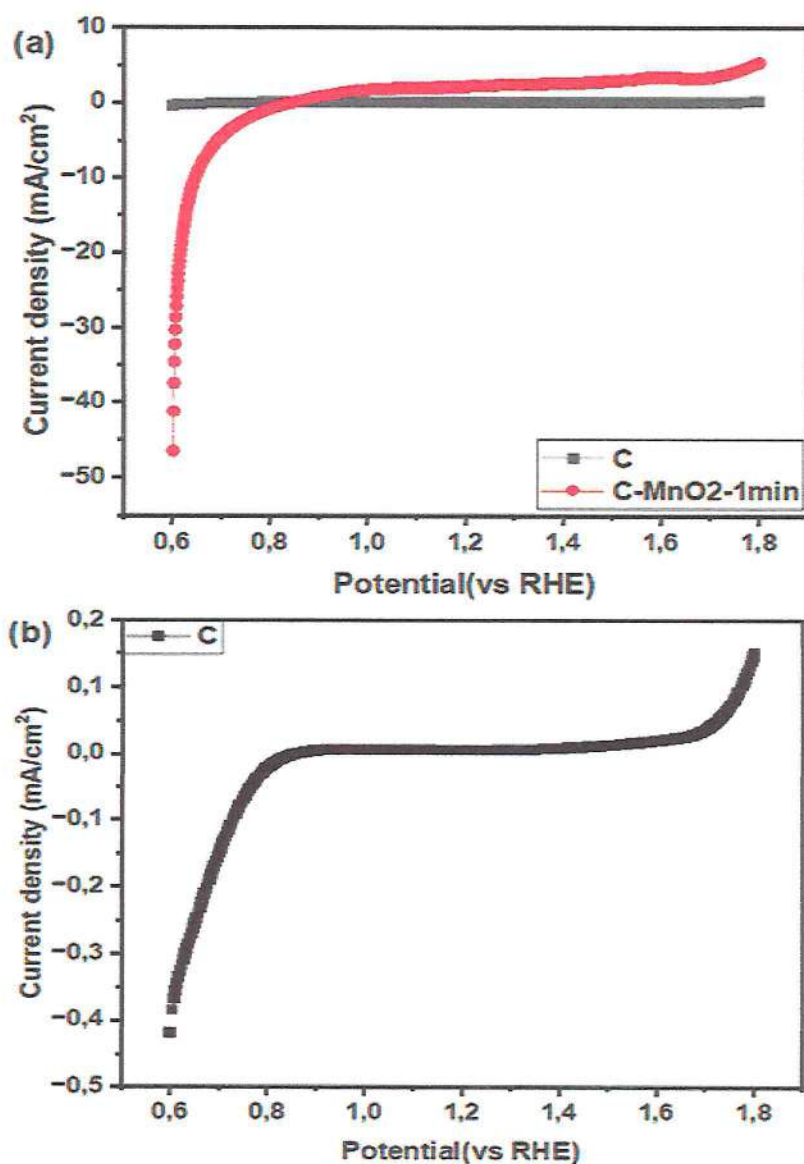


Fig. V. 7 LSV C et C-MnO₂-1min, les mesures ont effectuées dans 1M de KOH à une vitesse de balayage de 5 mVs⁻¹.

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le graphe LSV montre l'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel pour des électrodes $C - MnO_2$ préparées par électrodéposition durant différentes durées : 30 secondes, 1 minute, 3 minutes, 10 minutes et 20 minutes (Fig. V. 8).

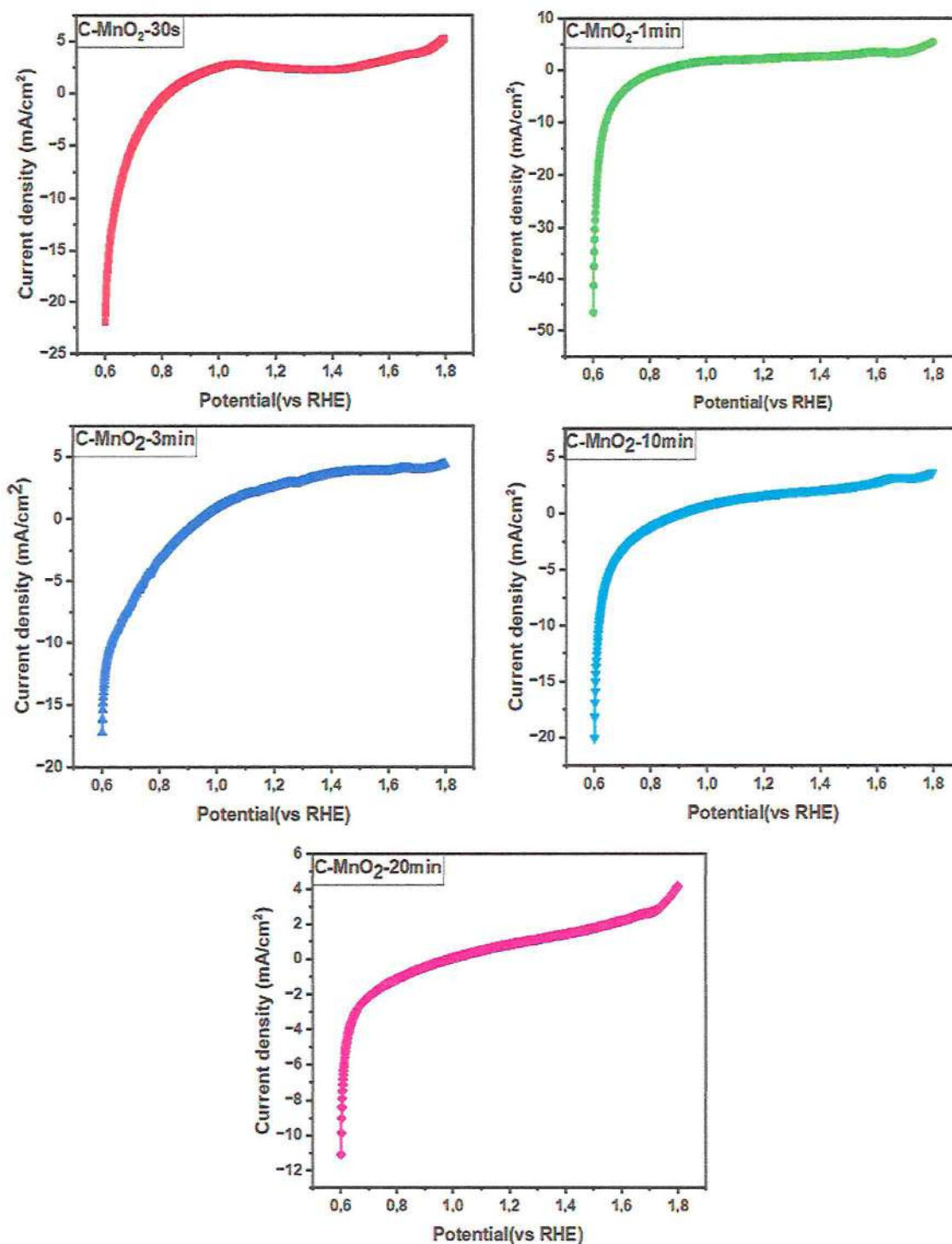


Fig. V. 8 Comparaison des courbes LSV des électrodes C, C-MnO₂-30s, C-MnO₂-1min, C-MnO₂-3min, C-MnO₂-10min et C-MnO₂-20min, les mesures ont été effectuées dans 1M de KOH à une vitesse de balayage de 5 mVs⁻¹.

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

On observe que : Toutes les électrodes présentent un comportement cathodique marqué (courant négatif) dès $\sim 0,7 \text{ V vs RHE}$, ce qui est caractéristique d'une activité pour la réaction de réduction électrochimique, typiquement l'ORR (réduction de l'oxygène) ou la réduction de protons. L'électrode déposée pendant 1 minutes ($C-MnO_2-1 \text{ min}$) semble afficher la densité de courant cathodique la plus élevée et la pente la plus abrupte, indiquant une meilleure activité électrocatalytique. Les durées très courtes (30s) ou très longues (10–20 min) entraînent des performances moindres : À 30 secondes, la faible quantité de MnO_2 déposé limite la création de sites actifs. À 10 et 20 minutes, une électrodéposition prolongée peut conduire à une accumulation excessive de MnO_2 , créant des couches épaisses qui augmentent la résistance interne et limitent le transfert de charges.

B. VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE (CV) :

Les mesures électrochimiques des électrodes de carbone C et $C - MnO_2$ sont effectuées dans un électrolyte aqueux neutre 1 M KOH à la température ambiante. Les voltamogrammes ont été enregistrés à travers une fenêtre de potentiel allant du 0,6 à 1,8 V par rapport RHE.

La Fig. V. 9 montre l'effet des temps de dépôt (30 secondes, 1 minute, 3 minutes, 10 minutes et 20 minutes) sur la réponse de voltammétrie cyclique de l'électrode $C - MnO_2$. Des mesures de voltampérométrie cyclique (CV) ont été réalisées à une vitesse de balayage de 20 mV/s pour des électrodes $C-MnO_2$ synthétisées par électrodéposition pendant différentes durées (30 s, 1 min, 3 min, 10 min et 20 min). L'objectif est d'optimiser les conditions de dépôt pour une application dans une batterie aqueuse $Zn - MnO_2$.

Les résultats montrent que l'électrode $C - MnO_2$ déposée pendant 1 minute présente une densité de courant nettement plus élevée par rapport aux autres, indiquant un meilleur comportement électrochimique. Cela peut être attribué à une couche de MnO_2 suffisamment développée, offrant une bonne conductivité et un accès facilité aux ions électrolytiques. À l'inverse, un temps de dépôt trop court (30 s) mène à une quantité insuffisante de matériau actif, tandis qu'un dépôt prolongé ($\geq 10 \text{ min}$) engendre une couche trop épaisse, limitant le transport ionique et électronique.

Le temps de dépôt joue un rôle crucial dans l'optimisation des performances de l'électrode $C - MnO_2$. Un dépôt de 1 minute offre le meilleur compromis entre quantité de

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

matériau actif et accessibilité ionique, rendant cette électrode particulièrement adaptée à une application dans les batteries aqueuses $Zn - MnO_2$ grâce à sa haute réversibilité et sa stabilité électrochimique.

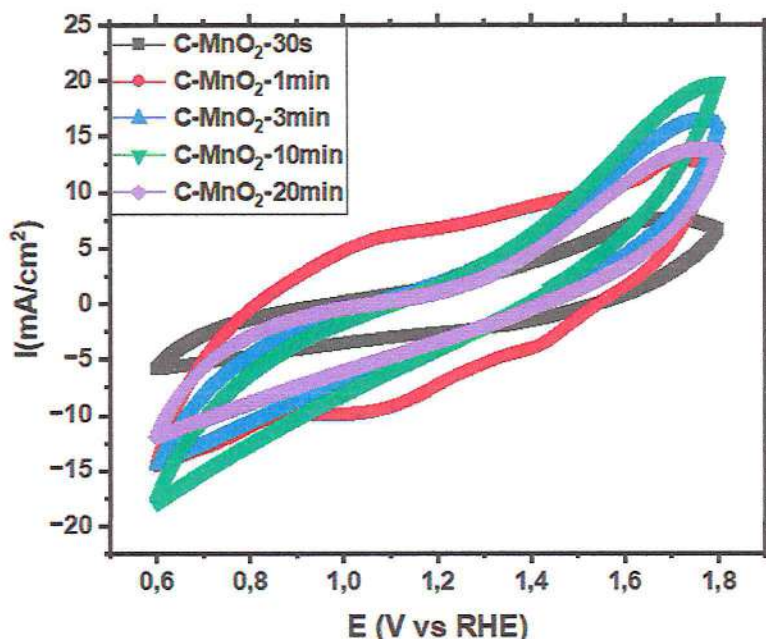


Fig. V. 9 Voltammogrammes de C-MnO₂ à 20mV/s dans l'électrolyte KOH 1M.

La Fig. V. 10 présente une comparaison entre les voltammogrammes cycliques des électrodes C et $C-MnO_2-1min$, enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats montrent que l'électrode en carbone seul (C) présente une quasi-ligne plate, typique d'un comportement capacitif très faible (courant extrêmement faible), tandis que l'électrode modifiée par dépôt de MnO_2 pendant 1 minute ($C-MnO_2-1min$) affiche des courants anodiques et cathodiques nettement plus élevés. Cette amélioration significative des performances électrochimiques après le dépôt témoigne d'une capacité de charge/décharge accrue, essentielle pour les électrodes de batteries rechargeables.

Le comportement observé est caractéristique d'un mécanisme pseudo-capacitif, attribué aux réactions redox réversibles du couple Mn^{4+}/Mn^{3+} . Ce phénomène est particulièrement favorable pour une application dans les batteries $Zn-MnO_2$, où le MnO_2 agit comme matériau actif de cathode [10].

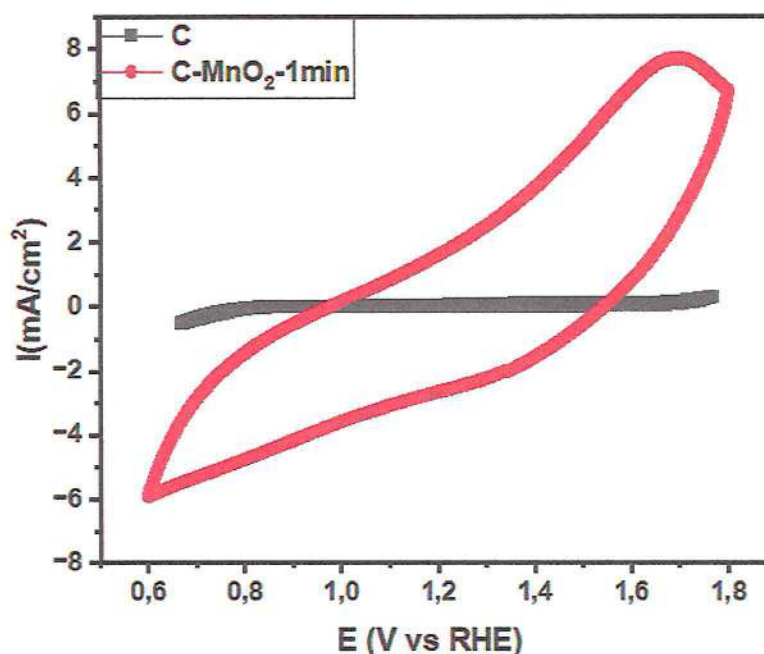


Fig. V. 10 Voltammogrammes de C vierge et C-MnO₂ à 20mV/s dans l'électrolyte KOH 1M.

C. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (EIS) :

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée pour caractériser et mieux comprendre les propriétés électrochimiques d'électrode $C - MnO_2$ préparées par électrodéposition durant différentes durées. Le diagramme d'impédance a été enregistré sur une gamme de fréquences comprise entre 20 mHz et 0,2 Hz. Les spectres d'impédances de MnO_2 déposé sur le substrat carbonique C , qui représentent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la partie réelle (Z'), a été exposé sur la Fig. V. 11. On note que l'électrode déposée pendant 1 minutes ($C - MnO_2 - 1 \text{ min}$) présente un arc de Nyquist de faible diamètre, traduisant une résistance de charge plus faible (R_{ct}). À l'inverse, l'électrode déposée pendant 20 minutes montre un arc plus large, indiquant une résistance de transfert d'électrons plus élevée, probablement à cause de la formation d'une couche MnO_2 plus dense et moins conductrice. Les électrodes avec de très courts temps d'électrodéposition (30s) montrent également une certaine résistance élevée, suggérant un revêtement incomplet ou des défauts dans la couche de MnO_2 . Un petit diamètre de boucle de Nyquist est généralement associé à une meilleure cinétique de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte, confirmant ici que le dépôt de 1 minutes offre un compromis optimal entre épaisseur et conductivité.

En combinant les résultats obtenus par voltampérométrie linéaire (LSV) et

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), il a été déterminé que le temps de dépôt optimal est de 1 minute. À cette durée, le matériau présente une forte activité électrochimique, mise en évidence par une grande densité de courant cathodique, ainsi qu'une faible résistance au transfert de charge, illustrée par un arc réduit dans le spectre EIS. Un temps de dépôt trop court (30s) ou trop long (20min) altère les performances électrochimiques, respectivement en raison d'un déficit ou d'un excès de matériau actif.

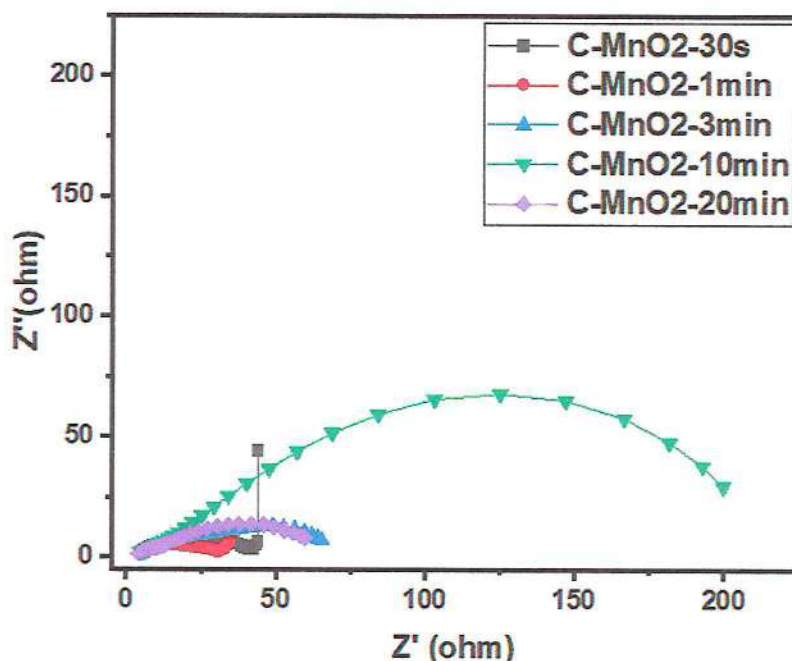


Fig. V. 11 Diagrammes de Nyquist de C-MnO₂ dans l'électrolyte KOH 1M, enregistrés sur une gamme de fréquence 20 mHz et 0,2 Hz, au potentiel à ouvert par rapport à Ag/AgCl.

La Fig. V. 12 présente une comparaison entre Les diagrammes d'impédances des électrodes *C* et de *C – MnO₂– 1min* enregistrées dans les mêmes conditions expérimentales. On constate que l'électrode *C* (carbone seul) a une impédance extrêmement élevée (> 20 000 *ohms*) ce qui indique que le carbone seul n'est pas électriquement favorable à faible potentiel pour la réaction étudiée. Le *C – MnO₂– 1min* réduit fortement cette impédance, montrant que l'ajout de *MnO₂* améliore énormément le transfert de charge. Cela confirme que le dépôt de *MnO₂* joue un rôle clé dans la réduction de la résistance d'interface.

D'après l'agrandissement de la région des hautes et moyennes fréquences (Fig. V. 12.b), On observe que *C – MnO₂– 1min* présente un arc de Nyquist petit et aplati, typique d'une faible résistance de charge et son diamètre réduit est dû aux phénomènes

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

pseudocapacitifs du MnO_2 qui favorise le comportement capacitif de l'électrode. On note que le voltammogramme cyclique de cette électrode a montré un comportement capacitif qui se traduit par la valeur élevée du courant électrique enregistré. Tandis que C présente un arc abrupt vers des valeurs de Z' élevées, signe de mauvais comportement électrochimique. Le dépôt de MnO_2 améliore significativement la conductivité électrochimique. Un temps de dépôt optimal (1 minutes) est crucial pour minimiser la résistance de transfert et maximiser l'efficacité du système.

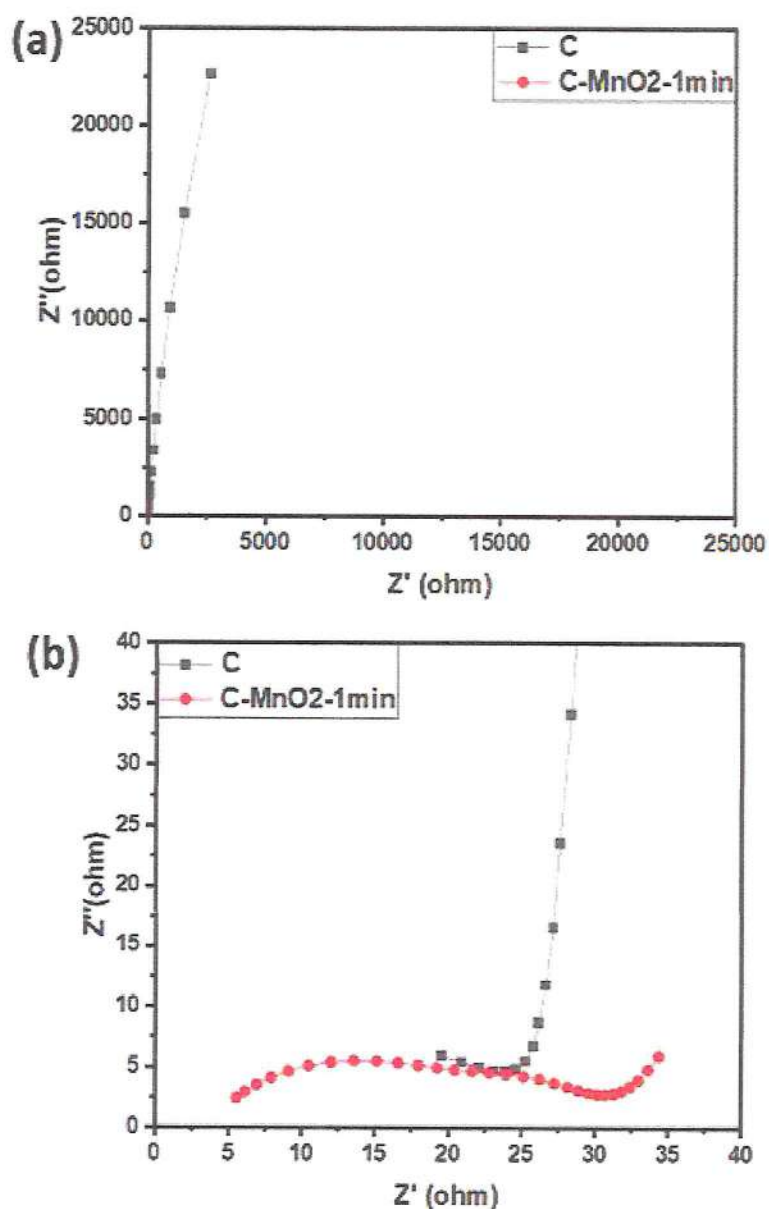


Fig. V. 12 Diagrammes de Nyquist obtenus à partir des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des électrodes C et C-MnO₂-1min.

V.5.2.2 CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE EN DEUX ELECTRODES

Dans cette étude, les performances électrochimiques de deux matériaux cathodiques : (i) le carbone nu (*C*) et le carbone modifié par dépôt de MnO_2 pendant 1 minute ($C - MnO_2 - 1min$), (ii) ont été comparées en configuration à deux électrodes, avec une anode en zinc immergée dans une solution de KOH 1 *M*.

A. VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE (CV) :

L'analyse des courbes de voltammétrie cyclique des électrodes *C* (carbone nu) et $C - MnO_2 - 1min$ dans une configuration à deux électrodes à 10 mV/s (Fig. V. 13) met en évidence une nette différence de comportement électrochimique entre le carbone nu (*C*) et le carbone modifié par dépôt de MnO_2 pendant 1 minute ($C - MnO_2 - 1min$). La courbe du carbone nu (*C*) présente une forme quasi linéaire et symétrique, caractéristique d'un comportement capacitif de double couche, avec une très faible activité faradique. Aucun pic redox marqué n'est observé, ce qui témoigne de l'absence de réactions d'oxydoréduction significatives dans la plage de potentiel explorée, et donc d'une faible capacité spécifique. En revanche, la courbe du matériau $C - MnO_2 - 1min$ révèle la présence de pics redox bien définis, illustrant un comportement pseudo-capacitif bien développé. Le dépôt de MnO_2 améliore considérablement les performances électrochimiques en introduisant des réactions d'oxydoréduction réversibles, ce qui se traduit par un courant spécifique nettement plus élevé. Plus précisément, on observe un pic d'oxydation (courant positif) autour de 1,5 à 1,6 *V vs Zn/Zn²⁺*, et un pic de réduction (courant négatif) vers 0,8 à 0,9 *V vs Zn/Zn²⁺*. Ces pics peuvent être correspondent aux transitions redox du manganèse dans les oxydes, notamment entre les états *Mn(IV)* et *Mn(III)*. Dans un électrolyte basique KOH 1 *M*, ces réactions peuvent être représentées comme suit : la réduction de MnO_2 en $MnOOH$ ($MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnOOH + OH^-$) et son oxydation inverse ($MnOOH + OH^- \rightarrow MnO_2 + H_2O + e^-$). Ces transitions réversibles *Mn(IV)/Mn(III)* (Mn^{4+}/Mn^{3+}) permettent un stockage d'énergie efficace, rendant le matériau $C - MnO_2 - 1min$ bien plus performant que le carbone nu pour des applications en batteries zinc – ion.

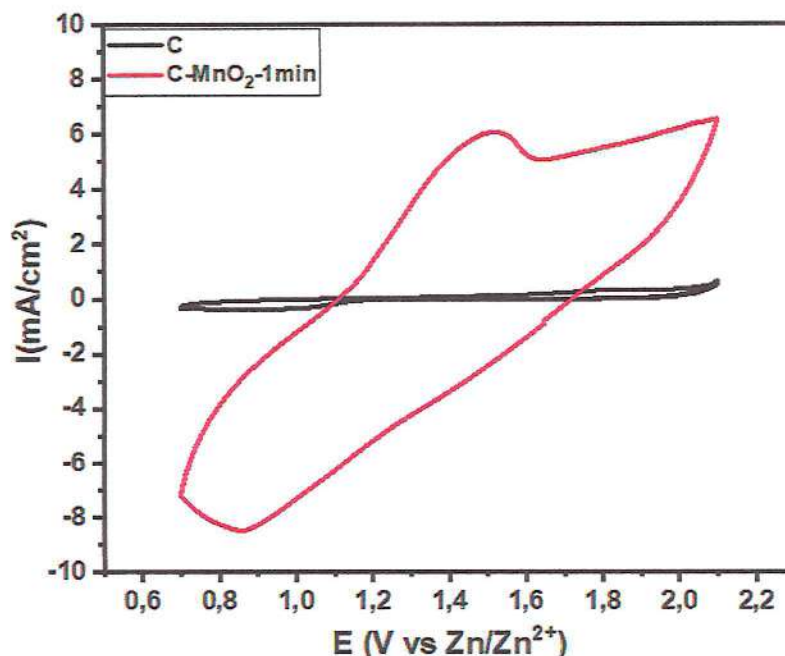


Fig. V. 13 Voltamogrammes de C vierge et C-MnO₂-1min à 10mV/s dans l'électrolyte KOH 1M.

Les courbes de voltammétrie cyclique (CV) du matériau $C - MnO_2 - 1min$, enregistrées à différentes vitesses de balayage (5, 10, 20, 50 et 100 mV/s) dans une configuration à deux électrodes (Fig. V. 14) montre que les courants augmentent proportionnellement à la vitesse, ce qui reflète une bonne cinétique des processus électrochimiques et un comportement typique de pseudo-capacité. La forme stable des courbes, même à 100 mV/s, suggère une excellente réversibilité et une bonne stabilité du matériau à haute vitesse. La présence de pics redox bien définis sur l'ensemble des courbes indique des réactions d'oxydoréduction réversibles entre les états $Mn(IV)$ et $Mn(III)$ au sein du MnO_2 . L'augmentation de l'intensité des courants avec la vitesse de balayage traduit une bonne conductivité électronique et une cinétique rapide des processus électrochimiques. On remarque également un élargissement et un décalage des pics à haute vitesse, témoignant de limitations diffusives et de phénomènes de polarisation. L'ensemble de ces résultats confirme que le dépôt de MnO_2 confère au matériau un comportement électrochimique supérieur, avec un stockage de charge basé sur des mécanismes de type pseudo-capacitif, ce qui le rend prometteur pour des applications en batteries Zn-ion.

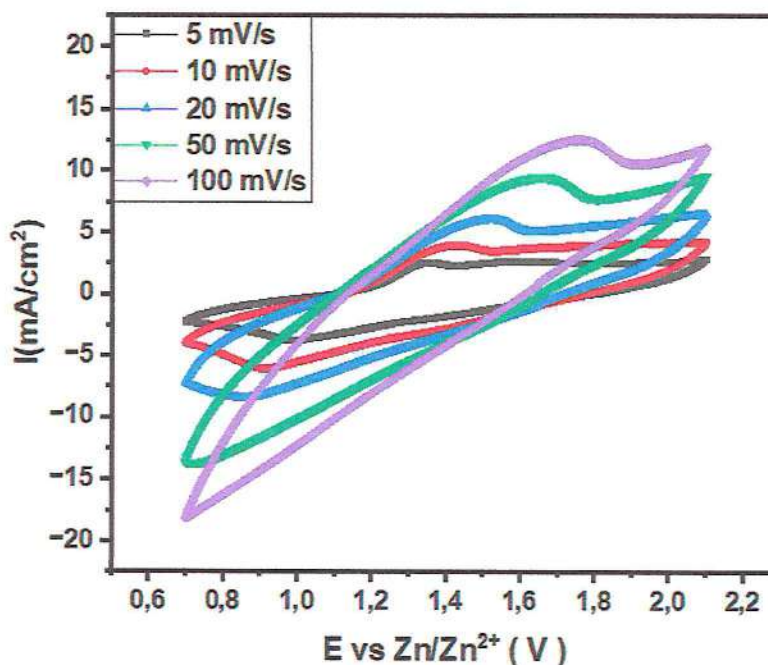


Fig. V. 14 Voltamogrammes cycliques de : (a) C vierge et (b) C-MnO₂-1min dans l'électrolyte de KOH 1M à des différentes vitesses de balayage.

B. CHARGE/DÉCHARGE GALVANOSTATIQUE (CDG) :

Par ailleurs, les résultats de charge-décharge galvanostatique (CDG) confirment les observations issues des courbes de voltammétrie cyclique. Comme illustré dans la Fig. V. 15, l'électrode modifiée *C – MnO₂ – 1min* présente des temps de décharge nettement plus longs que le carbone nu à une même densité de courant de 5 mA/cm², ce qui traduit une capacité spécifique bien plus élevée. La forme quasi linéaire et symétrique des courbes de charge et de décharge suggère un comportement pseudo-capacitif stable, caractérisé par des réactions d'oxydoréduction réversibles *Mn(IV)/Mn(III)*. En revanche, le carbone nu montre une réponse électrochimique très limitée avec une décharge rapide et une chute abrupte de tension, confirmant l'absence d'activité faradique notable et une faible capacité de stockage. Ces résultats soulignent une fois de plus l'apport significatif du dépôt de *MnO₂* sur les performances électrochimiques, en permettant une meilleure réversibilité, une capacité accrue et une meilleure stabilité lors du cyclage. Cela renforce l'intérêt du matériau *C – MnO₂ – 1min* pour des applications en supercondensateurs ou batteries *zinc – ion*.

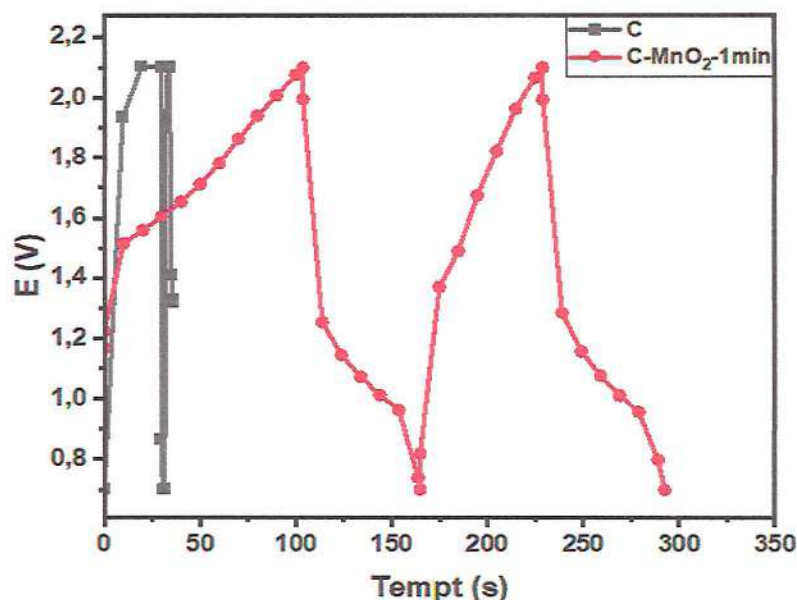


Fig. V. 15 Courbes de charge-décharge dans une solution aqueuse de KOH 1M des électrodes C et C-MnO₂-1min à un courant de 5 mA cm⁻².

Les courbes de charge-décharge galvanostatiques (GCD) (Fig. V. 16) confirment également l'avantage de $C - MnO_2 - 1min$. Ce dernier présente des temps de décharge nettement plus longs que le carbone nu à courant équivalent 5 mA, ce qui témoigne d'une capacité spécifique plus élevée. Les profils de décharge sont quasi linéaires, suggérant un comportement capacitif stable sans chute brutale de potentiel, même à fort courant. Par ailleurs, le matériau $C - MnO_2$ conserve une forme de courbe régulière, même à 15 mA, contrairement au carbone pur qui montre des pertes de capacité et des distorsions à courant élevé, traduisant une moindre stabilité. L'ensemble de ces résultats confirme que le dépôt de MnO_2 améliore significativement les performances électrochimiques du carbone, aussi bien en termes de conductivité, de capacité spécifique, que de stabilité à différents régimes de fonctionnement. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature [11, 12], qui ont montré que le dopage ou la modification de surfaces carbonées par des oxydes métalliques permet d'obtenir des matériaux prometteurs pour les dispositifs de stockage d'énergie tels que les supercondensateurs ou les batteries zinc-ion. Une configuration à trois électrodes, utilisant une électrode de référence ($Ag/AgCl$), permettrait d'isoler plus finement le comportement électrochimique de la cathode seule, sans l'influence du zinc, et d'étudier plus précisément les potentiels redox caractéristiques du MnO_2 .

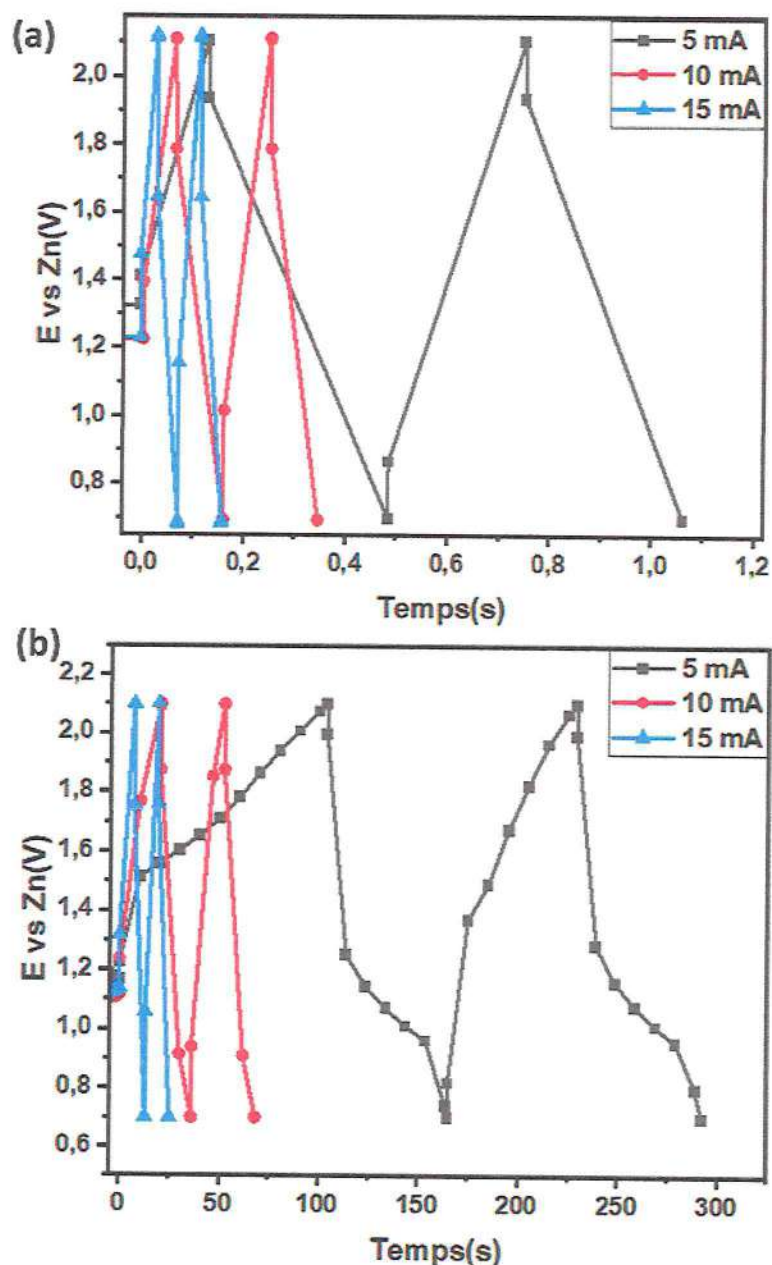


Fig. V. 16 Courbes de charge-décharge galvanostatiques de l'électrodes : (a) C et (b) C-MnO₂-1min à différentes densités de courant, cyclées entre 0.7 V et 2.1 V.

La capacité spécifique obtenue à partir des courbes de décharge est calculée selon l'équation suivante [13] :

$$C = \frac{I * \Delta t}{m}$$

Où I (mA) est le courant appliqué, Δt (h) est le temps de décharge, et m (g) est la matière active de l'électrode.

Comme le montre la Fig. V. 17, la capacité spécifique de C – MnO₂ – 1min diminue

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

nettement au fur et à mesure que la densité de courant augmente, pour une densité de courant faible de $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ($56,62 \text{ mAh/g}$) à $15 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ($22,25 \text{ mAh/g}$). Alors que la densité de courant continue d'augmenter jusqu'à $3 \text{ mA} / \text{cm}^2$, la capacité spécifique chute très peu et reste stable. Il convient de noter que l'électrode a maintenu une rétention de 40 % de sa capacité spécifique initiale mesurée à un taux élevé de $15 \text{ mA} / \text{cm}^2$.

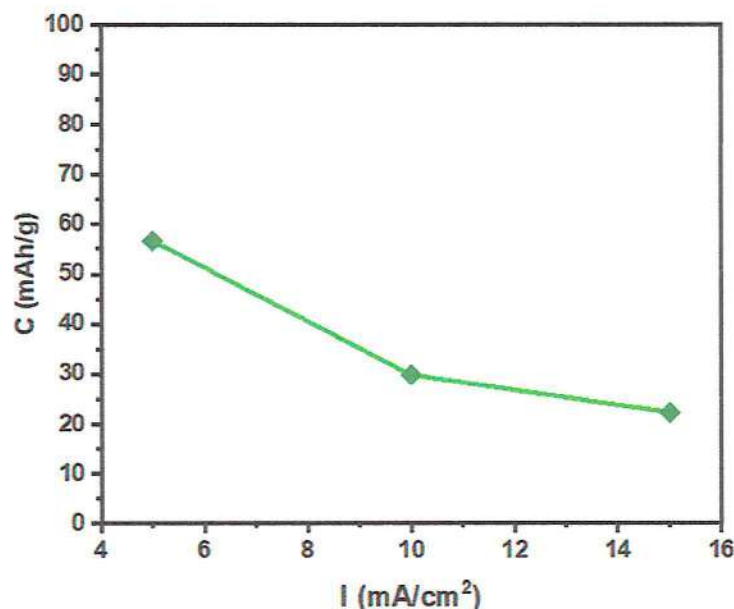


Fig. V. 17 La variation de la capacité spécifique de l'électrode C-MnO₂-1min en fonction du courant appliqué.

C. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (EIS) :

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée pour caractériser et mieux comprendre les propriétés électrochimiques d'électrode $C - \text{MnO}_2$. Le diagramme d'impédance a été enregistré sur une gamme de fréquences comprise entre $0,2 \text{ Hz}$ et 20 mHz . Les spectres d'impédances de MnO_2 déposé sur la C , qui représentent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ($-(Z)$) en fonction de la partie réelle ($\text{Re}(Z)$), a été exposé sur la Fig. V. 18. Ils peuvent être divisés le diagramme de Nyquist en : (i) Un demi-cercle dans la région des hautes et moyennes fréquences attribuées à la résistance de transfert de charge, (ii) Une ligne droite avec une pente de 45° définissant à l'impédance semi-infinie de Warburg qui traduit la pénétration des ions dans l'épaisseur de la structure poreuse de l'électrode et (iii) Une ligne verticale aux très basses fréquences due à l'accumulation d'ions au bas des pores de l'électrode

CHAPITRE V – RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) (Fig. V. 18) montre une nette diminution de la résistance de charge (R_{ct}) pour $C - MnO_2 - 1min$ par rapport au carbone nu. Le demi-cercle observé dans la région haute fréquence est significativement plus petit pour $C - MnO_2 - 1min$, traduisant une interface électrolyte-électrode plus favorable et une meilleure conductivité électronique. Cette amélioration est attribuée à la structure de MnO_2 qui facilite le transfert d'électrons et d'ions. On note que le voltammogramme cyclique de cette électrode a montré un comportement capacitif et la valeur élevée du courant électrique enregistré (Fig. V. 13).

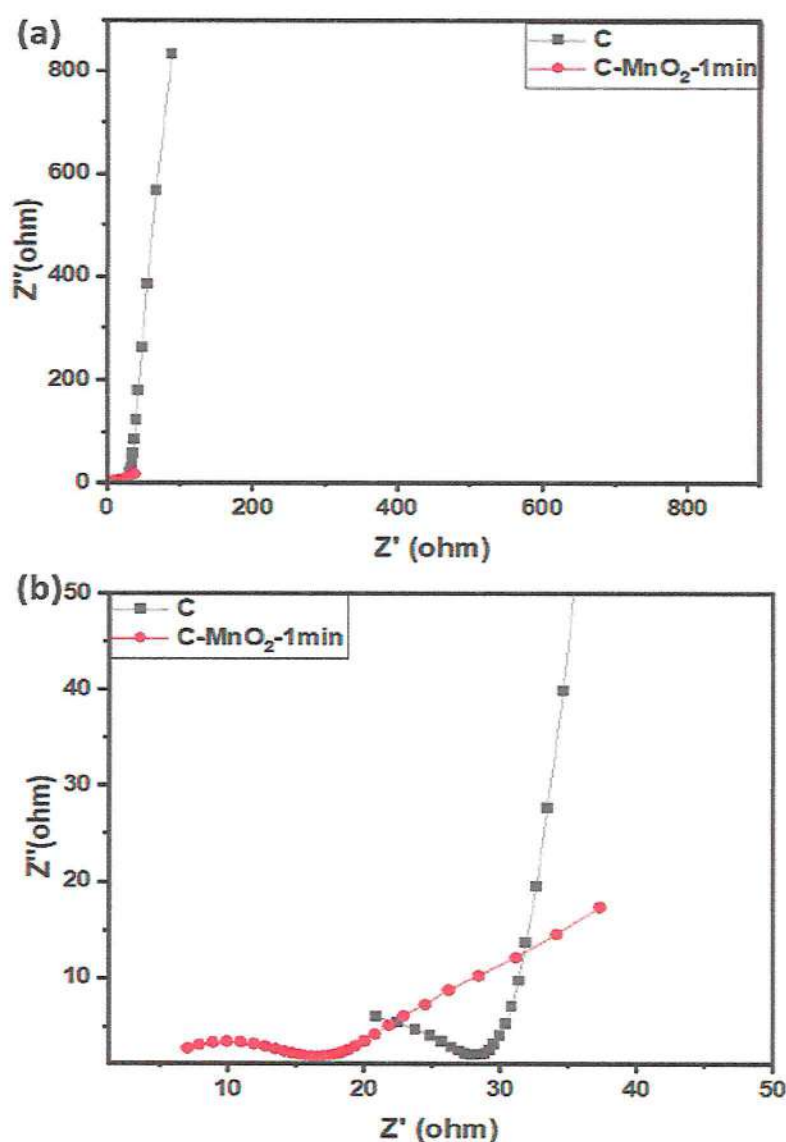


Fig. V. 18 Diagrammes de Nyquist de l'électrodes C et C-MnO₂-1min dans l'électrolyte KOH 1M, enregistrés sur une gamme de fréquence 100 kHz et mHz, au potentiel à circuit ouvert par rapport à Ag/AgCl.

V.6. CONCLUSION :

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux les plus significatifs issus de notre travail de recherche. On premier lieu, l'électrodéposition du dioxyde de manganèse (MnO_2) sur un substrat de carbone a été effectuée, une série d'images obtenues par microscopie optique montre clairement une évolution progressive de la morphologie, en lien avec les conditions expérimentales appliquées. Une croissance progressive de la couche de MnO_2 observée avec l'augmentation du temps de dépôt, présentent un recouvrement entre 10 et 20 *minutes*. La spectroscopie infrarouge (FTIR) confirme la présence de l'oxyde de manganèse à travers l'identification des bandes caractéristiques liées aux vibrations $Mn-O$, ce qui valide la réussite du processus de dépôt. Les tests de voltamétrie cyclique ont une amélioration des performances électrochimiques pour les électrodes déposées pendant 1 *minute*, un comportement pseudo-capacitif marqué avec des pics redox bien définis. Ce temps de dépôt particulièrement adapté, permettant de concilier une bonne conductivité électrique, une accessibilité ionique satisfaisante, ainsi qu'une stabilité remarquable lors des cycles successifs.

Les mesures galvanostatiques ont révélé que l'électrode $C - MnO_2 - 1min$ possède un temps de décharge plus long et une capacité spécifique plus élevée que le carbone nu. Cette électrode démontre une bonne stabilité électrochimique même sous des densités de courant élevées.

En fin de chapitre, les mesures d'impédance électrochimique (EIS), les résultats ont confirmé une diminution de la résistance de charge et une meilleure réponse capacitive pour l'électrode modifiée, en accord avec les autres résultats obtenus. Confirmant la qualité du dépôt et son efficacité pour des applications de stockage d'énergie.

Ces résultats confirment l'efficacité de la méthode d'électrodéposition pour la synthèse d'électrodes à base de MnO_2 et l'importance de l'optimisation des paramètres de dépôt pour obtenir de bonnes performances électrochimiques dans les batteries $Zn - MnO_2$.

BIBLIOGRAPHIES :

- [1] Jiajian Gao, Huabing Tao, Bin Liu, "Progress of Nonprecious-Metal-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution in Acidic Media", *Advanced Materials*, vol. 33, no. 31, June 2021. DOI: 10.1002/adma.202003786.
- [2] I. Saidia et S. Bezzazi, "Électrodéposition et Caractérisation du Dioxyde de Manganèse", Mémoire de fin d'études, Master 2, Génie des Procédés des Matériaux, Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie, sous la direction de Dr. Tarik Bordjiba, juin 2018.
- [3] L. Jothi et al., "Synthesis and Characterization of MnO₂ Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Method", *International Journal of Science, Environment and Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 1176–1182, 2019.
- [4] "FTIR Analysis of the Functional Group Composition of Coal Tar Extracts", MDPI, DOI: 10.3390/app13085162. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/370192771_FTIR_Analysis_of_the_Functional_Group_Composition_of_Coal_Tar_Residue_Extracts_and_Extractive_Residues.
- [5] V. Kumari et al., "Beta Phase Manganese Dioxide Nanorods: Synthesis and Characterization for Supercapacitor Applications", arXiv, 2015. arXiv:1510.00802.
- [6] L. Shen et al., "FTIR Studies of MnO₂ Composites for Energy Storage", *Journal of Electrochemical Energy*, vol. 6, no. 3, pp. 45–51, 2015.
- [7] Y. Wang, "Manganese Dioxide Based Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors", Thèse de doctorat, McMaster University, 2014. Disponible sur: <https://macsphere.mcmaster.ca/bitstream/11375/12561/1/fulltext>.
- [8] M. Rana et al., "High Rate Hybrid MnO₂@CNT Fabric Anode for Li-Ion Batteries", arXiv, 2020. arXiv:2008.05169. Disponible sur: <https://arxiv.org/abs/2008.05169>.
- [9] A. Rodriguez et al., "Effect of co-precipitation and solid-state reaction synthesis methods on lithium-rich cathodes", ResearchGate, 2022. Disponible sur: https://www.researchgate.net/figure/FT-IR-spectra-of-MnO-2-and-Co-doped-MnO-2-NWs_fig3_261440412.
- [10] Y. Li, H. Dai, "Recent advances in zinc–manganese dioxide secondary batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 264, pp. 1–8, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.044>.
- [11] Hui Wang et al., Green Mass Synthesis of Graphene Oxide and Its MnO₂ Composite for

- High Performance Supercapacitor, *Electrochimica Acta*, vol. 312, pp. 11-21, 20 July 2019. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.178>
- [12] Zineb Nabti et al, Free-standing and binder-free electrochemical capacitor electrode based on hierarchical microfibrous carbon–graphene–Mn₃O₄ nanocomposites materials, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 29, PP. 14813-14826, 2018.
- [13] Z. Wang, Y. Wu, L. Zeng et al., "Supplementary Information for: MOF-derived porous Ni@C composites as high-performance electrodes for hybrid supercapacitors", The Royal Society of Chemistry, 2020. Disponible sur: <https://www.rsc.org/suppdata/d0/na/d0na00440e/d0na00440e1>.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans un contexte mondial où la transition énergétique vers des sources renouvelables impose le développement de solutions efficaces de stockage d'énergie, les batteries à base de zinc et dioxyde de manganèse ($Zn-MnO_2$) se présentent comme des alternatives prometteuses, grâce à leur faible coût, leur sécurité et la disponibilité des matériaux utilisés.

Ce travail de fin d'études s'est focalisé sur la synthèse et la caractérisation électrochimique des électrodes cathodiques obtenues par électrodéposition contrôlée de MnO_2 sur un substrat carboné, dans le but d'optimiser leurs performances pour des applications dans les systèmes de stockage d'énergie, notamment les batteries $Zn-MnO_2$.

Après avoir déterminé, à partir du diagramme potentiel-pH du manganèse, les conditions thermodynamiques optimales favorisant la formation de MnO_2 , l'électrodéposition a été réalisée dans un bain acide à base de $KMnO_4$ et H_2SO_4 , en choisissant un potentiel adapté pour éviter les réactions secondaires indésirables telles que l'évolution d'oxygène. L'acide sulfurique joue un rôle d'électrolyte support, augmente la conductivité ionique et préserve le pH du bain, par contre le permanganate de potassium est à la fois une source d'ion de Mn et d'oxygène. Le dépôt électrochimique a été effectué sur un substrat de carbone poreux afin d'obtenir les films de qualité. L'électrodéposition a été réalisée en mode potentiostatique et à une température de $75^\circ C$.

La synthèse de films du dioxyde de manganèse sur un substrat de carbone poreux a été effectuée par électrodéposition en mode potentiostatique avec succès. Cette technique a été choisie pour ses multiples avantages tels que la stabilité chimique et électrochimique des dépôts, le faible coût, la simplicité et la possibilité de l'utilisation de cette technique sur une échelle industrielle.

Le modèle tridimensionnel de Scharifker et Hills a été utilisé pour analyser la cinétique de nucléation et de croissance. Les résultats montrent une nucléation instantanée durant les 3 premières minutes, traduisant une activation simultanée des sites de dépôt. Au-delà (10 à 20 minutes), le mécanisme évolue vers une nucléation progressive, témoignant de la formation continue de nouveaux sites actifs, et traduisant un ralentissement du processus de croissance.

Les analyses morphologiques et structurales (microscopie optique et spectroscopie FTIR) ont confirmé la formation homogène de la couche de MnO_2 et l'interaction chimique avec la surface carbonée.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Après avoir terminé l'analyse des propriétés morphologiques des électrodes C et $C-MnO_2$ à différents temps de dépôt, nous passons à l'étude de leurs performances électrochimiques. Cette analyse est menée à l'aide de deux configurations complémentaires : la configuration à trois électrodes, puis la configuration à deux électrodes.

La voltammétrie linéaire (LSV) révèle que l'électrode $C-MnO_2-1\ min$ présente la densité de courant cathodique la plus élevée, accompagnée de la pente la plus abrupte, ce qui traduit une activité électrocatalytique supérieure par rapport aux autres électrodes. On observe notamment une forte activité catalytique pour la réduction de l'oxygène (ORR), soulignant la nature électrochimiquement active du MnO_2 déposé.

Le voltammogramme cyclique (CV) de l'électrode de carbone nu (C) est caractérisé par une quasi-linéarité et une faible densité de courant, sans apparition de pics d'oxydoréduction, ce qui confirme un comportement capacitif dominé par la double couche, sans activité faradique notable. En revanche, les électrodes modifiées par MnO_2 (30 s, 1 min, 3 min, 10 min et 20 min) montrent toutes une signature voltammétrique nettement différente, avec des pics redox bien visibles, témoins d'un comportement pseudo-capacitif reposant sur les transitions réversibles $Mn(IV)/Mn(III)$. L'électrode $C-MnO_2-1\ min$ se distingue particulièrement par la netteté de ses pics, traduisant une capacité spécifique élevée et un comportement électrochimique stable.

L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) montre également que l'électrode $C-MnO_2-1\ min$ présente la plus faible résistance de transfert de charge (R_{ct}), comme l'indique la plus petite boucle de Nyquist observée. Ainsi, l'ensemble des analyses en configuration à trois électrodes (LSV , CV et EIS) confirme que le temps de dépôt optimal pour obtenir les meilleures performances électrochimiques est de 1 minute.

En configuration à deux électrodes (avec une anode en zinc et un électrolyte de $KOH\ 1\ M$), les courbes de charge-décharge galvanostatiques (GCD) renforcent ces résultats. À une densité de courant de $5\ mA/cm^2$, l'électrode $C-MnO_2-1\ min$ présente un temps de décharge nettement supérieur à celui du carbone nu, ce qui indique une capacité spécifique bien plus élevée. Plus précisément, cette électrode atteint une capacité spécifique de $60\ mAh/g$, avec un plateau de potentiel élevé d'environ $1,4\ V$ (par rapport au Zn), ce qui la rend prometteuse pour des applications dans les batteries Zn/MnO_2 .

Les résultats obtenus par CV et EIS mettent en évidence :

CONCLUSION GÉNÉRALE

- ✓ La présence de pics redox bien définis, illustrant un comportement pseudo-capacitif prononcé. Le dépôt de MnO_2 améliore fortement les performances électrochimiques en introduisant des réactions d'oxydoréduction réversibles, ce qui se traduit par une densité de courant nettement accrue. Ces transitions réversibles $Mn(IV)/Mn(III)$ (Mn^{4+}/Mn^{3+}) permettent un stockage d'énergie efficace, rendant l'électrode $C-MnO_2-1\ min$ nettement plus performante que le carbone nu dans les batteries zinc-ion ;
- ✓ Une faible résistance au transfert de charge et une bonne réversibilité électrochimique pour l'électrode $C-MnO_2-1\ min$.

Ces résultats valident ainsi la supériorité de l'électrode $C-MnO_2-1\ min$, aussi bien en configuration à trois qu'à deux électrodes, pour des applications dans les batteries Zn/MnO_2 et les supercondensateurs à haute puissance.