

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



**Mémoire de projet de Fin d'étude**  
**2<sup>ème</sup> Année master**

---

---

**Electrodéposition et Caractérisation du Dioxyde  
de Manganèse**

---

---

**Filière:** Génie des Procédés

**Spécialité:** Génie des Procédés des matériaux

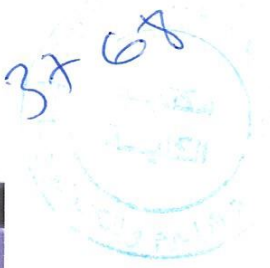
**Présenté par:**

**Saidia Imane  
Bezzazi Sara**

**Sous la direction de :**  
Dr. Bordjiba Tarik

**Juin 2018**

Merci



*En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude. Nous souhaitant adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.*

*Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la Département **Génie des procédés, des Sciences et Technologie**, Juridiques et sociales, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.*

*Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur **Dr. Bordjiba Tarik** pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoigné tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.*

*Je remercie très chaleureusement **Mme : Nabti Zainab** pour son amitié, et l'aide précieuse qu'elle nous a apporté tout au long de ce travail.*

*Je n'oublie pas mes parents sont la source de ma réussite et de ma fierté.*

*Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour ! Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*Merci à tous et à toutes.*



## **DÉDICACE**

*Je dédie ce mémoire*

*À mes chers parents Fatiha et Tayeb.*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur encouragement.*

*À mes frères : Islem et Siradje.*

*À mon petite unge . Djana.*

*À mon chéi : Amine.*

*À les petites : Roja, Rahmoni, Azo, Haytoma, Anos, Harone, Doha, Jawad, Jad*

*À tout ma famille Saidia et Chaoui.*

*À mon bénomme dans mémoire : Sara et ma à souhaite beaucoup réussite dans*

*Son vie.*

*À mes camarades sur tout : Ikram, Dalila, Radia, Loubna.*

*À tous les étudiants 2 eme master Gp.*

*Sans oublier tout les professeurs que ce soit du primaire, du moyen,*

*Du secondaire ou de l'enseignement superirur.*

**IMANE.**



## **DÉDICACE**

*'C'est avec toute l'ardeur de mes  
'Sentiments que je dédie ce modeste travail qui est le  
Fruit de mes études de cinq ans à :  
'Ma chère mère Bariza et mon père Mohamed etayeb je vous offre  
'Ce modeste travail en témoignage de tous les sacrifices et l'immense  
'Tendresse dont vous m'avez toujours su me combler.  
A mes sœurs : Lamie Rima Assia et Selma  
A mes frères : Kamel et Koussai  
A mes beaux frères : Messaoude et Sasi  
Qui m'a toujours donné le courage et l'esprit pour continuer mes études.  
Aux petits, Rahim Hanine Djana et Zaid  
A mon binôme : IMANE pour la sœur agréable qu'elle était et qu'elle restera  
Pour moi. A mes chers amis : Loubna Ikram Dalila Radia Hadjer et Zineb  
Qui sans leur encouragement ce travail n'aurai jamais vu le jour.  
Et à toute ma famille et à tous ceux que j'aime.*

**SARA**

# ***TABLEAU DES MATIÈRES***

Listes Des Figures.....	IX
Listes Des Tableaux.....	XIV
Introduction générale.....	1

## Chapitre I : Généralité sur le dioxyde de manganèse

Introduction.....	4
I.1 Source et origines du dioxyde de manganèse .....	4
I.2 Dioxyde de manganèse naturel (DMN) .....	4
I.3 Dioxyde de manganèse de synthèse .....	5
I.3.1 Dioxyde de manganèse activé (DMA).....	5
I.3.2 Dioxyde de manganèse électrochimique (DME) .....	5
I.3.3 Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (DMC) .....	6
I.4 Propriétés du dioxyde de manganèse .....	6
I.4.1 Propriétés chimiques .....	6
I.4.2 Propriétés électrochimiques .....	6
I.4.3 Propriété électriques.....	7
I.4.4 Couleur / pouvoir colorant .....	7
I.4.5 Propriétés physiques .....	9
I.5 Application du dioxyde de manganèse.....	9
I.6 Structure cristallographique du dioxydes de manganèse.....	10
I.6.1 Les structures tunnel .....	11
I.6.1.1 Pyrolusite.....	11
I.6.1.2 Manganite.....	12
I.6.1.3 Romanechite .....	13
I.6.1.4 Hollandite et Sa Serie Isostructurale .....	14
I.6.1.5 Todorokite motrant de larges tunnels.....	15
I.6.2 Les phyllomanganates.....	16
I.6.3 Les structures compactes.....	18
I.6.3.1 Bixbyite .....	18

I.6.3.2 Hausmannite $Mn_3O_4$ .....	19
I.6.3.3 Hausmannite $MnFe_2O_4$ .....	20
I.6.3.4 Pyrochroïte .....	20
I.6.3.5 Manganosite .....	20
I.6.3.6 Le wad .....	20
I.7 Les Synthèses du dioxyde de manganèse.....	22
1.7.1 Synthèse du $MnO_2$ par décomposition thermique des nitrates de manganèse $Mn(NO_3)_2$ .....	22
1.7.2 synthèse de $MnO_2$ par oxydation des hydroxyde manganoux $Mn(OH)_2$ .....	22
1.7.3 Synthèse du $MnO_2$ par oxydation des carbonates de manganèse.....	24
1.7.4 Synthèse de $MnO_2$ par oxydation des sels manganoux.....	24
1.7.5 Synthèse de $MnO_2$ par réduction de permanganates.....	25
1.7.6 Procédé sol-gel : réduction de $Mn^{7+}$ par un sucre ou un acide organique.....	25
1.7.7 Synthèse en conditions hydrothermales douces .....	26
1.7.8 Synthèse du dioxyde de manganèse par électrodéposition.....	25

## Chapitre II : Electrodéposition du dioxyde de manganèse

II.1. Généralités sur l'électrodéposition.....	27
II.2. Avantage d'électrodéposition.....	26
II.3. Mécanismes de l'électrodéposition.....	28
II.4. Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday .....	31
II.5. Anode et cathode métalliques .....	32
II.6. Etapes d'une réaction électrochimique.....	33
a) Le transfert de masse.....	33
b) Les réactions chimiques.....	34
c) Les réactions de surface .....	34
d) Le transfert de charges .....	34
II.7. Electrodéposition du dioxyde de manganèse.....	35
II.7.1 Concentration de l'électrolyte .....	35
II.7.2 Température.....	35
II.7.3 Nature de l'électrode.....	36

II.7.3.1 Anode en graphite .....	36
II.7.3.2 Anode en plomb .....	36
II.7.3.3 Anode en titane .....	36
II.7.4 Densité de courant anodique.....	37

### **Chapitre III : Les méthodes de Caractérisations du dioxyde de manganèse**

III. Méthodes de caractérisation.....	39
III.1 Méthodes de caractérisation Morphologie.....	39
III.1.1 Le microscope optique .....	39
a) Constitution du microscope.....	40
b) Limites du microscope optique.....	42
III.1.2 Spectroscopie infrarouge.....	43
III.1.2.1 Définition.....	43
III.1.2.2 Principe.....	44
III.1.2.3 Avantages de la spectroscopie FT-IR .....	44
III.2 Méthodes de caractérisation électrochimique .....	45
III.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC).....	45
III.2.1.1 Avantage de la voltampérométrie.....	47
III.2.1.2 Mécanisme de la méthode.....	48
III.2.1.3 Critère des processus réversible, irréversible et quasi réversible.....	49
a) Cas d'un système rapide (réversible).....	49
b) Cas d'un système lent (irréversible).....	50
c) Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible).....	51
d) Transfert et transport de matière.....	52
e) Composants des techniques voltampérométriques.....	52
III.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	53
III.2.2.1 Principe.....	53
III.2.2.2 Avantages de la méthode (Représentations graphiques) .....	54



III.2.2.3.Circuits équivalents .....	55
III.2.2.4 Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques.....	56
a) Adsorption à l'électrode.....	56
b) Diffusion.....	57
III.3 Conclusion.....	58

## Chapitre VI : Les Méthodes expérimentales

VI.1 Synthèses du dioxyde de manganèse .....	59
VI.1.1 Produit chimique .....	59
VI.1.2 Dispositif expérimentale .....	59
VI.1.3 Electrodeposition.....	60
VI.1.3.1 Substrat.....	60
VI.1.3.2 Bain d'électrodeposition .....	61
VI.1.3.3 Cellule d'électrodeposition .....	61
VI.1.3.4 Conditions d'électrodeposition .....	62
VI.1.3.5 Lavages et séchage des films du dioxyde de manganèse électrodeposition.....	63
VI.1.3.6 Détermination de la masse du dioxyde de manganèse électro-déposé.....	63
VI.1.3.7 Famille d'échantillons.....	63
VI.2 Caractérisation morphologie .....	64
VI.2.1 Microscopie optique .....	64
VI.2.2 Spectroscopie infrarouge .....	64
VI.3 Caractérisations électrochimiques .....	65
VI.3.1 Cellule électrochimique.....	65
VI.3.2 Electrolyte et conduction de caractérisation.....	65
VI.3.3 Caractérisation par voltammété cyclyce .....	65
VI.3.4 Spectroscopie d'impédance .....	66
VI.5 Conclusion .....	66

## Chapitre V : Résultats et discussions

V.1 Electrodeposition du dioxyde de manganèse sur carbone.....	67
V.2 Caractérisation par microscopie optique.....	70
V.3 Le Spectroscopie Infrarouge.....	74
V.4 Confirmation de l'électrodeposition du dioxyde de manganèse par le diagramme de la stabilité du manganèse en solution.....	75
V.5 Effet de temps d'électrodeposition sur la masse du dioxyde de manganèse.....	76
V.6 Les mécanismes de croissance.....	78
V.7 Caractérisation par voltammétrie cyclique.....	81
V.8 Spectroscopies d'impédance électrochimique.....	94
V.9 Conclusion.....	99
Conclusion générale.....	101

## Liste des figures

### Figure du chapitre I

- Figure I.1 :** Structure de la pyrolusite (a) projection selon l'axe (001), atome en position  $z = 0$ , atome en position  $z = \frac{1}{2} c$ , (b) Simple chaîne d'octaèdres  $[\text{MnO}_6]$  parallèle à l'axe  $c$ . D'après Burns et Burns, 1.....11
- Figure I.2 :** Structure en tunnel du manganite. Les petits cercles représentent les positions atomiques des atomes d'hydrogène. D'après Post, 1992 .....12
- Figure I.3 :** Structure de la romanéchite en tunnel de section (2x3) contenant des Cations de Ba et des molécules d'eau.....13
- Figure I.4 :** Structure de la hollandite et de sa série isostructurale en tunnel de section (2x2) .....14
- Figure I.5 :** Structure de la todorokite montrant de larges tunnels de section (3x3).....15
- Figure I.6 :** Structure en couche de la birnessite, orientée approximativement selon L'axe  $c$ .....17
- Figure I.7 :** Structure de la bixbyite, observée approximativement selon l'axe [110].....18
- Figure I.8:** Structure de l'hausmannite orientée selon l'axe [001].....18
- Figure I.9 :** Etapes de la synthèse de la birnessite selon le procédé Sol-gel.....25

## Figure du chapitre II

<b>Figure II.1 :</b> Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation .....	29
<b>Figure II.2 :</b> Processus de germination / croissance et coalescence des grains.....	30
<b>Figure II.3 :</b> Mécanisme mettant en évidence l'influence des espèces adsorbées .....	30
<b>Figure II. 4 :</b> Réactions d'oxydation et du réduction.....	33
<b>Figure II.5:</b> Schéma d'une réaction électrochimique.....	35
<b>Figure II.6 :</b> Diagramme de Pourbaix (E-pH) du manganèse.....	38

## Figures chapitre III

<b>Figure III.1:</b> Principe d'un microscope simplifié.....	39
<b>Figure III.2 :</b> schéma descriptif d'une spectroscopie optique.....	41
<b>Figure III.3:</b> Spectrophotomètre FT-IR .....	43
<b>Figure III.4 :</b> Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques.....	47
<b>Figure III.5:</b> Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide.....	49
<b>Figure III.6:</b> Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent.....	50

<b>Figure III.7:</b> Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide.....	51
<b>Figure III.8:</b> Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.....	53
<b>Figure III.9:</b> Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	54
<b>Figure III.10:</b> Circuit équivalent (b) et trace dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique.....	56
<b>Figure III.11:</b> Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption.....	57
<b>Figure III.12:</b> Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie.....	57
<b>Figure III.13:</b> Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal.....	58

#### Figure du chapitre VI

<b>Figure VI.1 :</b> potentiostat / Galvanosation / FRA.....	60
<b>Figure VI.2 :</b> Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat).....	62

#### Figure du chapitre V

<b>Figure V.1 :</b> courbes de l'électrodéposition du $MnO_2$ à un potentiel de 0.9 à -0.1 V/Ag AgCl sur l'électrode (a : C- $MnO_2$ -10, b : C- $MnO_2$ -20, c : C- $MnO_2$ -60, d : C- $MnO_2$ -300, e : C- $MnO_2$ -600, f : C- $MnO_2$ -1200).....	69
<b>Figure V.2:</b> Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C (a: grossissement 80, b: grossissement 300).....	70
<b>Figure V.3:</b> Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C- $MnO_2$ -20 (a: grossissement 80, b: grossissement 300).....	71

<b>Figure V.4 :</b> Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -60 (a: grossissement 80, b: grossissement 300).....	72
<b>Figure V.5 :</b> Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -300 (a: grossissement 80, grossissement 300).....	72
<b>Figure V.6 :</b> Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -600 (a: grossissement 80, grossissement 300).....	73
<b>Figure V.7 :</b> Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -1200 (a: grossissement 80, grossissement 300).....	73
<b>Figure V.8 :</b> Spectroscopie infrarouge (a: de carbone, b: de C-MnO <sub>2</sub> -20).....	74
<b>Figure V.9 :</b> diagramme de stabilité du manganèse en solution.....	75
<b>Figure V.10:</b> évolution 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.....	77
<b>Figure V.11:</b> Processus de croissance du dioxyde de manganèse sur un substrat de carbone (A) croissance instantanée ; (B) croissance progressive.....	79
<b>Figure V.12:</b> l'allure de croissance du dioxyde de manganèse.....	80
<b>Figure V.13:</b> Voltamogramme cyclique de l'électrode de C, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	82
<b>Figure V.14:</b> Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -10, la vitesse de balayage utilisé est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	83
<b>Figure V.15:</b> Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -20, la vitesse de balayage utilisé est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	83

<b>Figure V.16:</b> Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -60, la vitesse de balayage utilisé est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	84
<b>Figure V.17:</b> Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -300, la vitesse de balayage utilisé est 20 mV/s dans électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	85
<b>Figure V.18:</b> Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -600, la vitesse de balayage utilisé est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	85
<b>Figure V.19:</b> voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -1200, la vitesse da balayage utilisé est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	86
<b>Figure V.20:</b> Voltamogramme cyclique des l'électrode C, C-MnO <sub>2</sub> -20 enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	87
<b>Figure V.21 :</b> Voltammogramme cyclique des électrodes C, C-MnO <sub>2</sub> -10, C-MnO <sub>2</sub> -20, C-MnO <sub>2</sub> -60, C-MnO <sub>2</sub> -300, C-MnO <sub>2</sub> -600, C-MnO <sub>2</sub> -1200 enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	88
<b>Figure V.22:</b> Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -10, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	90
<b>Figure V.23:</b> Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -20, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	91
<b>Figure V.24:</b> Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -60, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	92
<b>Figure V.25:</b> voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO <sub>2</sub> -300, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	92

**Figure V.26:** Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-600, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....93

**Figure V.27:** Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-1200, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....93

**Figure V.28 :** Diagramme de Nyquist pour les électrodes C et C-MnO<sub>2</sub>-20, dioxyde de manganèse électrodéposé sur le carbone (temps d'électrodéposition 20s), dans un 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gamme de fréquences analysées: 100KHz à 10 mHz.....96

**Figure V.29:** Circuit d'équivalent de C-MnO<sub>2</sub>-20.....97

**Figure V.30 :** Diagramme de Nyquist pour l'électrode C, C-MnO<sub>2</sub>-20, dioxyde de manganèse électrodéposé sur le carbone (temps d'électrodéposition 20s), dans un 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. .....98

**Figure V.31 :** Grossissement de diagramme de Nyquist pour l'électrode C, C-MnO<sub>2</sub>-20 dans les régions des hautes fréquences .....99



## Liste des tableaux

### Tableau de chapitre I

**Tableau I.1** : Liste exhaustive et données cristallographiques des dioxydes de Manganèse naturels.....8

**Tableau I.2** : Récapitulatifs des propriétés des dioxydes de manganèse les plus Courants ou étudiés (\*désigne les dioxydes rencontrés en tant que pigment Préhistorique).....21

# ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

Le dioxyde de manganèse  $MnO_2$  est un matériau polyvalent possédant des propriétés physiques et chimiques, électrochimiques, électriques, couleur / pouvoir colorant intéressantes qui le place parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines d'applications tels que : sidérurgie, céramique, métallurgie, catalyseurs en industrie chimique et stockage et conversion d'énergie.

Ces dernières années, plusieurs méthodes de synthèse du dioxyde de manganèse se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer: les méthodes de synthèses par décomposition thermique des nitrates de manganèse et par oxydation de l'hydroxyde de manganèse, par oxydation des carbonates de manganèse, par oxydation des sels manganèse et par réduction de permanganates et la synthèse en condition hydrothermale et finalement par la synthèse voie d'électrodéposition. Multiples applications du dioxyde de manganèse nécessitent la synthèse du dioxyde sur des substrats conducteurs et poreux.

Le développement du dioxyde sur des substrats conducteurs et poreux tel que le carbone est un réel challenge scientifique et technologique et c'est une problématique de recherche qui a suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques lors des dernières années.

L'objectif principal de cette étude est le développement du dioxyde de manganèse sur des substrats de carbone par électrodéposition. Cette technique est une méthode alternative simple, peu coûteuse et facile à mettre en œuvre en milieu industriel. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation aussi bien pour le dépôt en couche mince que pour la réalisation de nanostructures. En plus, l'électrodéposition conduit à la formation des matériaux de haute qualité et une bonne adhérence avec le substrat.

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 et la spectroscopie

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

Ce manuscrit est réparti en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude théorique du dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ). Plusieurs aspects de ce matériau sont évoqués tels que : les différentes structures cristallographiques, les propriétés physiques et chimiques, électrochimiques, électriques, couleur / pouvoir colorant, les applications et les différentes méthodes de synthèse.

Le deuxième chapitre concerne les différents aspects de l'électrodéposition du dioxyde de manganèse tel que : le principe de l'électrodéposition, le mécanisme et les différentes étapes de ces réactions électrochimiques.

Dans le troisième chapitre, on donne un aperçu sur les méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail comme la microscopie optique, la spectroscopie infrarouge, la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

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

Dans le cinquième chapitre, on expose les résultats et on présente des analyses et discussions. Ce chapitre est articulé en huit parties. La première partie de ce chapitre comporte l'électrodéposition du  $\text{MnO}_2$  sur carbone. Dans la deuxième partie, on expose les caractérisations des échantillons synthétisés par microscopie optique. La troisième partie est consacrée aux résultats des analyses par la spectroscopie infrarouge. Une confirmation de l'électrodéposition du dioxyde de manganèse par le diagramme de stabilité du manganèse en solution est exposée dans la quatrième partie. Dans la cinquième partie, on expose les résultats de l'effet de temps d'électrodéposition sur la masse des dépôts. Un mécanisme de croissance du dioxyde de manganèse sur un substrat de carbone poreux est

proposé dans la sixième partie. La septième partie comporte les résultats des caractérisations des matériaux développés par la technique de la voltammétrie cyclique. Dans la huitième partie on illustre les résultats de la spectroscopie d'impédance

électrochimique et on modélise l'interface électrode électrolyte du système étudié par un circuit équivalent validé.

Ce manuscrit est achevé par conclusion générale résumant les principaux résultats, analyses étudiées élaborés.

# **CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LE DIOXYDE DE MANGANÈSE**

### I – Introduction

Le premier chapitre est consacré aux descriptions de la source et origines du dioxyde de manganèse, ses propriétés. Électriques ; physiques ; chimiques et thermique, les applications ou une recherche bibliographique touchant les différents types du dioxyde de manganèse. Ainsi, que les différentes méthodes de synthèse de cet oxyde métallique.

#### I.1 Source et origines du dioxyde de manganèse

Les dioxydes de manganèse utilisés soit d'origine naturelle soit d'origine synthétique. La production mondiale est de l'ordre de 400.000 tonnes de dioxyde/an. Actuellement il y a quatre sources d'approvisionnement principales qui sont:

- Minerais naturels (DMN).
- Produits obtenus par oxydation électrochimique (DME) ou chimique (DMC) des sels manganés.
- Produit activé obtenu par traitement de minerai naturel (DMA).

#### I.2 Dioxyde de manganèse naturel (DMN)

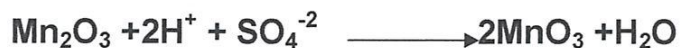
Malgré que les gisements de manganèse sont relativement importants (0,3% de l'écorce terrestre), ceux qui contiennent la variété  $\gamma$  et appelé Nsutite, en référence à un minerai de gisement N'suta (GHANA), ce minerai a permis à Glemser de mettre en évidence pour la première fois en 1939, la variété  $\gamma$  ; des gisements analogues existent au Caucase (Russie), en Grèce (mine de Skalistiri), au Gabon (Moanda); au Maroc (gisement d'Imini et Bouarfa) et au Mexique (Peidra Negra) , ces minerais sont caractérisés par une teneur en  $MnO_2$  élevée (jusqu'à 80% pour le Moanda) avec la présence des raies caractéristiques [2], L'inconvénient majeur de ce matériau est sa faible pureté chimique.

### I.3 Dioxyde de Manganèse de synthèse

Ce n'est qu'après la deuxième guerre mondiale que le dioxyde de manganèse synthétisé par précipitation chimique (DMC) et par électrolyse (DME) était développés et ont commencé à être utilisés à cause de leurs meilleures performances. Ces dioxyde de manganèse est obtenu soit par méthode chimique, électrolytiques ou par traitement chimique des minerais naturels (activé).

#### I.3.1 Dioxyde de manganèse activé (DMA)

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



#### I.3.2 Dioxyde de manganèse électrochimique (DME)

La synthèse de l'oxyde de manganèse par voie électrochimique repose sur un changement de degré d'oxydation du manganèse; ce changement est provoqué par imposition d'un potentiel à une électrode plongeant dans une solution contenant des ions  $Mn(II)$ . Cette oxydation conduit à la production d'espèces contenant du manganèse à des degrés d'oxydation supérieurs (III et/ou IV) qui précipitent à l'électrode.



### I.3.3 Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (DMC)

Un très grand nombre d'auteur à synthétisé des dioxydes de manganèse par différent réaction chimique.

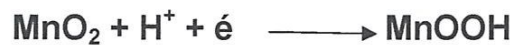
## I .4 Propriété du dioxyde de manganèse

### I.4.1 Propriétés chimiques

Le dioxyde de manganèse possède une fonction basique très faible car il forme des sels de manganèse trivalentes, une fonction acide en se combinant avec les alcalinoterreux il donne des manganites.

### I.4.2 Propriété électrochimique

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme matériau d'électrode, ainsi le meilleur est celui qui réunit la tension la plus élevée et la durée de décharge la plus longue. Coleman a été le premier à caractériser la réaction de réduction de  $MnO_2$  selon [3]:



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

$$E=E^0 + RT/F \ln [MnO_2] [H^+] / [MnOOH] = 1.014 - 0.06 \text{ pH}$$

### I.4.3 Propriété électriques (semi-conducteur)

Il est connu que le dioxyde de manganèse est semi conducteur avec une conductivité qui varie d'une espèce et d'une autre de  $10^{-6}$  à  $10^{+3}$   $\text{Cm}^{-1}$ . La résistance électrique de  $\text{MnO}_2$  dépend de la composition et de la forme cristalline de ce dernier [3].

### I.4.4 Couleur / pouvoir colorant

De manière générale, les dioxydes de manganèse sont dits noirs, mais il existe une grande gamme de teintes variant du brun au gris en passant par le noir. Ils sont tous opaques. Le **Tableau I.2** présente les variations de couleur possibles pour chacun des oxydes, celles-ci étant définies par les minéralogistes. Ils ont souvent un aspect métallique ou semi-métallique surtout pour les phases bien cristallisées, sinon ils sont mats [3].

Voici la liste d'un certain nombre de qualificatifs de couleur de ces oxydes cités dans le **Tableau I.1**

Minéral	Formule	Couleur	Dureté	Densité	Trace	Autres
Pyrolusite*	MnO <sub>2</sub>	Gris acier, noir	6 à 6,5 (7 pour la polianite)	5	Noir, noir bleuâtre	Fragile, cassant Clivage parfait (110, 010)
Manganite	MnOOH	Gris noir, gris acier, brun foncé, noir	4	4,33	Gris, noir, brun rougeâtre, brun	Fragile, cassant Clivage
Romanéchite*	Ba <sub>2</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>10</sub> , xH <sub>2</sub> O	Noir, gris acier, noir gris	5 à 5,5	6,45	Noir, brunâtre, noir brunâtre	Fragile, non clivable, cassure inégale
Hollandite*	(Ba) <sub>1-2</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>15</sub> , xH <sub>2</sub> O	Noir, noir grisâtre, gris argent	6	4,95	Noir	Fragile, cassant Clivage
Cryptomélane <sup>4</sup>	(K) <sub>1-2</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>15</sub> , xH <sub>2</sub> O	Gris acier, gris brunâtre, noir, noir grisâtre, gris bleu	6 à 6,5	4,36	Noir brunâtre	
Coronadite	(Pb) <sub>1-2</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>15</sub> , xH <sub>2</sub> O	Noir grisâtre, gris foncé, noir	4,5-5	5,44	Noir brunâtre	
Jacobsite	(MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Noir	5,5-6	4,75		
Bravnite	(Mn <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> ) <sub>4</sub> SiO <sub>12</sub>	Noir, noir brunâtre, gris acier	6-6,5	4,72-4,83	Noir brunâtre, noir	Clivage
Pyrochrate	Mn(OH) <sub>2</sub>	Vert pale, bleu, brun foncé	2,5-3	3,26		Translucide, clivage parfait
Manganosite	MnO	Vert, noir vert	5-6	5,18		Transparent, opaque, translucide clivage parfait
Manjiroite	(Na, K) <sub>1-2</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>14</sub> , xH <sub>2</sub> O	Noir grisâtre, gris foncé, gris brun foncé	7	4,29	Noir brunâtre	
Todorokite*	(Ca, Na, K)(Mg, Mn <sup>2+</sup> )Mn <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , xH <sub>2</sub> O	Gris pourpre, brun foncé, noir brunâtre, noir, noir gris	1,5	3,49 à 3,82	Noir brunâtre, brun foncé	Clivage
Birnessite	Na <sub>4</sub> Mn <sub>14</sub> O <sub>27</sub> , 9H <sub>2</sub> O	Noir, brun, gris foncé	1,5	3		
Bixbyte	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn <sub>2</sub> Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Noir, bronze foncé	6 à 6,5	4,94 à 4,95	Noir	Fragile cassant, clivage imparfait

Tableau I.1: Récapitulatif des propriétés des oxydes de manganèse les plus courantes ou étudiées [3].

### I.4.5 Propriétés physiques

Le dioxyde de manganèse - de masse molaire 86,94 g/mol - existe sous au moins 6 variétés allotropiques distinctes, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents.

La variété la plus courante ( $\beta$ ), présente dans la pyrolusite naturelle, se caractérise par un haut degré de cristallinité (structure tétragonale), la composition la plus proche de la constitution stœchiométrique et une faible réactivité. Sa coloration est gris acier pour les produits massifs, noir pour les poudres. Sa densité est de 5,026.

Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore [4].

### I.5 Application du dioxyde de manganèse

Le manganèse est un élément chimique réactif, présent majoritairement sous forme ionique  $Mn^{2+}$  très mobile, ou sous forme oxydée (trivalent et tétravalent, mais les degrés pentavalent, hexavalent et heptavalent existent aussi). La teneur moyenne de l'écorce terrestre en manganèse est de 0,12% (en masse). Dans les minerais, il est souvent associé au fer. Ces deux éléments ayant une structure électronique très proche dans les géomatériaux (essentiellement divalent et trivalent), ils ont des propriétés chimiques similaires. Les oxydes de manganèse, composés stables, sont des minéraux noirs assez communs sur terre.

Le manganèse se présente sous différents minerais : sous forme d'oxyde ou oxyhydroxyde (pyrolusite  $MnO_2$ , hausmannite  $Mn_3O_4$ , manganite  $MnOOH$ ,...), sous forme de carbonate (rhodocrosite,  $MnCO_3$ ) ou encore de silicate (rhodonite  $MnSiO_3$ , braunite  $Mn_7SiO_{12}$ ). Tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique. Des oxydes naturels, est tiré le métal très employé de nos jours, il est le 4<sup>ème</sup> métal le plus utilisé dans le monde après le cuivre mais avant

le zinc. Le principal secteur d'activité dans le monde est la sidérurgie (90%), puis vient la chimie (10%). Le manganèse est également utilisé dans la métallurgie non ferreuse, pour les piles, les catalyseurs, dans les céramiques et dans la Pharmacie. Dans les piles alcalines, le dioxyde de manganèse doit être actif électrochimiquement, c'est-à-dire constitué d'une structure  $\alpha$  ou  $\gamma$ , contenant du manganèse à l'état de valence III et IV, des groupements hydroxyles et de l'eau, il s'agit de phyllo-manganates. Le manganèse est également utilisé pour l'élaboration du permanganate de potassium par un procédé électrochimique [5]. Plusieurs études s'intéressent à dioxyde de manganèse pour ses propriétés d'adsorption de métaux lourds pour le stockage des déchets nucléaires et pour le traitement des eaux. La hollandite synthétique, par exemple, est utilisée pour immobiliser des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires.

Les utilisations du manganèse sous forme d'oxyde sont variées et correspondent à divers secteurs d'activités industrielles. On peut citer quelques exemples : la purification des verres, le traitement des eaux, les fibres isolantes, la céramique, la pyrotechnie et l'agriculture. D'un emploi assez courant, dioxyde de manganèse est utilisé pour teinter les glaçures et les vitraux, il s'agit cependant de la seule utilisation qui se rapporte aux propriétés colorantes du dioxyde de manganèse. On utilise aussi le manganèse pour décolorer des verres silicatés qui contiendraient trop d'impuretés en fer (entre autres) et ceci depuis les temps antiques (Romains) ou médiévaux (vitraux). Malheureusement, l'action des UV favorise la formation de Mn(III) qui colore les verres en violet [6].

### 1.6 Structure cristallographique des dioxydes de manganèse

Il existe de nombreuses variétés minéralogiques des oxydes et d'hydroxydes de manganèse, une trentaine environ a été identifiée par les minéralogistes et les chimistes. La difficulté de distinguer les différentes variétés allotropiques de  $\text{MnO}_2$  est due aux possibilités d'inter croissance entre structures voisines, à la faible cristallinité des minéraux et aux Compositions chimiques souvent variables. Une caractérisation minutieuse de ces oxydes est donc primordiale

Afin de distinguer ces phases les unes des autres et de les identifier. D'autres peuvent être obtenus par voie chimique. Nombre de ces oxydes sont communs dans le milieu naturel. La famille des dioxydes de manganèse se divise en trois groupes : les structures tunnel (tectomanganates), les structures lamellaires (phylломanganates et les structures compactes). La plupart d'entre eux Apparaissent à l'état finement divisé, ce qui rend difficile leur étude cristallographique.

### I.6.1 Les structure de type "tunnel"

#### I.6.1.1 Pyrolusite

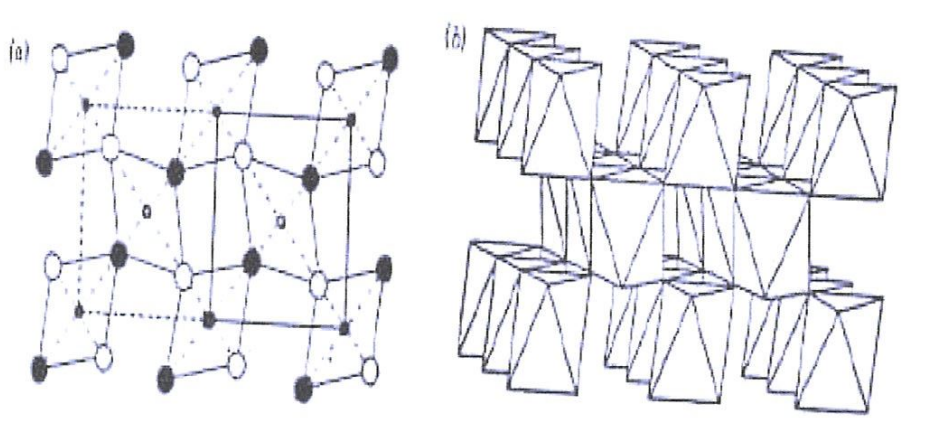
**Formule** :  $\beta\text{-MnO}_2$

**Etymologie** : du grec "pyros" = feu et "lusios" = 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 (1x1), un octaèdre (2,2Å) de côté (Figure I.1). Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance Mn-O est de 1,88Å. Le paramètre de maille  $c$  (2,87Å) représente la distance interatomique Mn-Mn. La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes.

**Degré d'oxydation du Mn** : 4+

**Système cristallin** : quadratique



**Figure I.1 : Structure de la pyrolusite (a) projection selon l'axe (001), atome en position  $z=0$ , atome en position  $z=1/2 c$ , (b) simple chaîne d'octaédres  $[MnO_6]$  parallèle à l'axe  $c$ . D'après Burns et Burns, 1979.**

La pyrolusite est aussi nommée polianite, celle-ci désigne la pyrolusite primaire, à distinguer de la pyrolusite secondaire ou pseudo morphe. La ramsdellite  $b\text{-MnO}_2$  est un composé polymorphe de la pyrolusite, cet oxyde possède des tunnels de section (1x2) et une symétrie orthorhombique. Ces deux minéraux sont considérés comme rares mais peuvent se trouver en mélange avec la pyrolusite ou d'autres oxydes.

### I.6.1.2 Manganite

**Formule :**  $\gamma\text{-MnOOH}$ , oxyhydroxyde

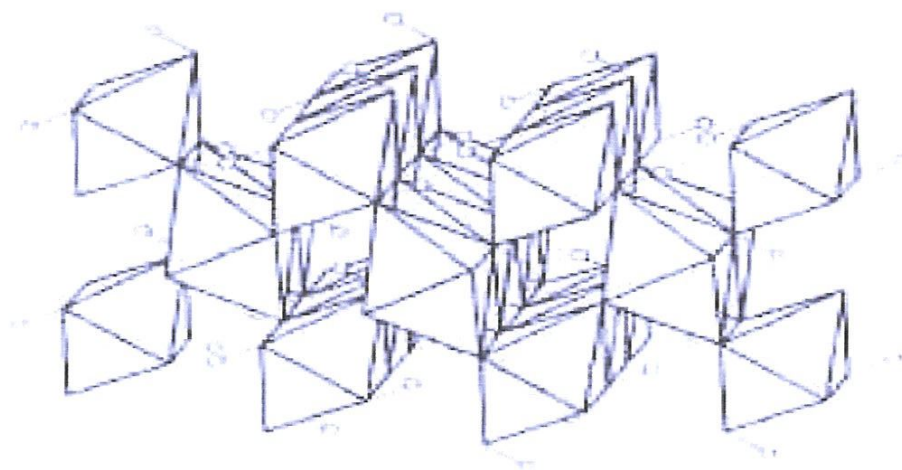
**Étymologie:** d'après sa composition chimique

**Structure:** de type pyrolusite et considérée comme de type marcassite, les monochânes d'octaédres  $[Mn^{III}(O, OH)_6]$  déformées par l'effet Jahn-Teller sont reliées entre elles par les sommets pour former des tunnels de section (1x1), soit environ 2,2 Å de côté.

Cette structure est représentée sur la **Figure I.2**.

**Degré d'oxydation du Mn :** 3+

**Système cristallin :** monoclinique, pseudo-orthorhombique.



**Figure I.2 : Structure en tunnel du manganite. Les petits cercles représentent les positions atomiques des atomes d'hydrogène. D'après Post, 1992.**

Il existe plusieurs polymorphes d'oxyhydroxyde à structure en tunnel. Parmi eux, le manganite est la plus abondante. Les deux autres, plus rares, sont la groutite  $\alpha$   $\text{MnOOH}$ , iso structurale de la ramsdellite (tunnel de section  $(1 \times 2)$ ) et la feitsknechtite  $\beta$ - $\text{MnOOH}$  de structure encore mal comprise.

### I.6.1.3 Romanechite

**Formule:**  $\text{Ba}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

**Étymologie :** inspiré du nom de la localité d'origine, Romanèche-Thorins, Mâcon (Saône et Loire, France).

**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 2 par 3 octaèdres de côté, soit environ  $7 \times 4,4 \text{ \AA}$  (**Figure I.3**). Les tunnels contiennent des cations de Ba et des molécules d'eau et dans quelques cas des traces de K, Na, Ca et Sr.

**Degré d'oxydation du Mn :**  $4+$ , et substitué  $3+$  et  $2+$  pour compenser les charges apportées par les cations de  $\text{Ba}^{2+}$ . D'autres cations de valence inférieure peuvent également venir substituer le  $\text{Mn}^{4+}$ , tels que  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ...

**Système cristallin :** monoclinique



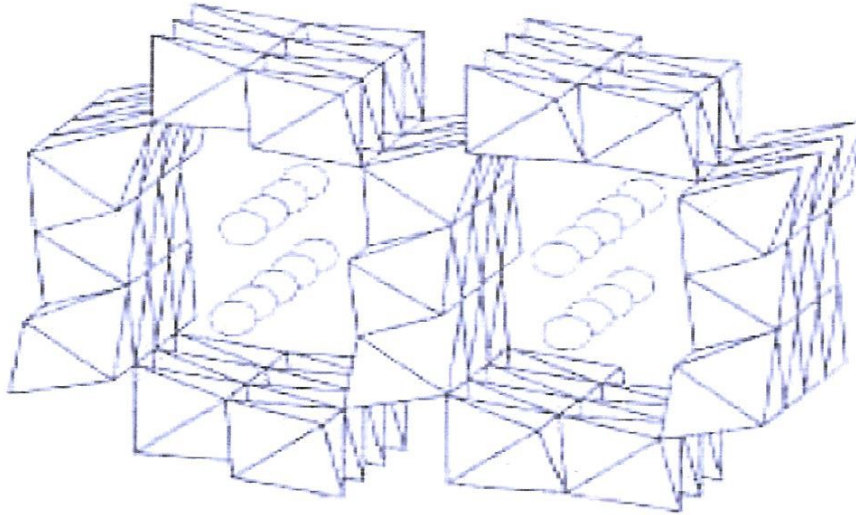


Figure I.3: Structure de la romanéchtite en tunnel de section (2×3) contenant des cations de Ba et des molécules d'eau.

#### I.6.1.4 Hollandite et sa série iso structurale

**Formule** :  $A_{1-2}Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$

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 parallèle à l'axe *b*. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (2x2), soit 4,4Å de côté (**Figure I.4**).

**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.

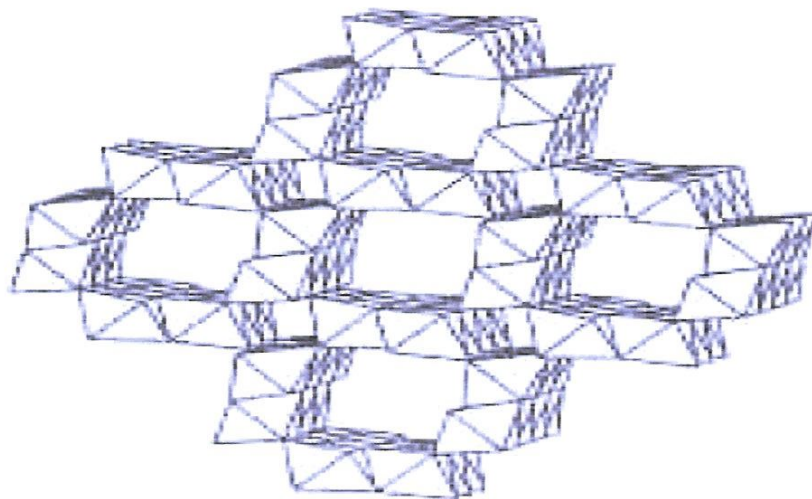


Figure I.4: Structure de la hollandite et de sa série isostructurale en tunnel de section (2×2).

#### 1.6.1.5 Todorokite montrant de larges tunnels

**Formule :**  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}) (\text{Mn}, \text{Mg}^{2+})_6\text{O}_{12}, x \text{H}_2\text{O}$

**Etymologie :** inspiré du nom de la localité d'origine Todoroki, Hokkaido, Japon.

**Structure :** les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes triples parallèles à l'axe *b*. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de trois octaèdres de côté (**Figure I.5**). Les tunnels peuvent se remplir de cations de type Ca, K ou Na et de molécules d'eau.

**Degré d'oxydation du Mn :** 4+, et substitué par 3+ et  $\text{Mg}^{2+}$

**Système cristallin :** monoclinique

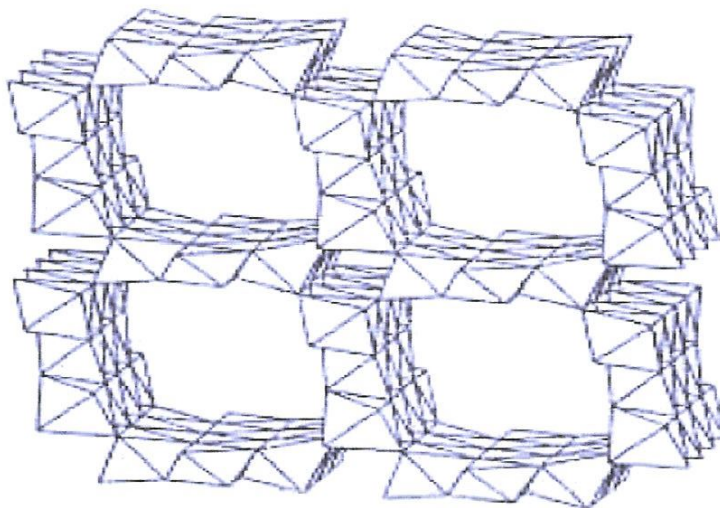


Figure I.5: Structure de la todorokite montrant de larges tunnels de section (3x3).

## I.6.2 Les phyllomanganates

Les phyllomanganates sont des oxydes mixtes également nommés  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> et sont constitués d'une alternance de couches d'octaèdres [MnO<sub>6</sub>] bien structurées et de couches de nature variable selon le minéral mais plutôt désordonnées (**Figure I.6**). Les différences de formule chimique proviennent de la nature du Cation inter couche, du nombre de molécules d'eau, du taux de lacunes de Mn inter couche et de la valence du Mn. La distance inter couche est comprise entre 7Å et 10Å. Composés non stœchiométriques, ils sont de composition très variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (IV, III, II) et souvent en mélange.

Dans le cas de la lithiophorite (Al<sub>2</sub>LiMn<sup>4+</sup> 2Mn<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>), l'inter couche est constituée d'octaèdres de [(Al, Li)(OH)<sub>6</sub>] ordonnés.

Dans la chalcophanite (ZnMn<sup>4+</sup> 3O<sub>7</sub>, 3H<sub>2</sub>O) triclinique, les cations de Zn occupent les positions de part et d'autres des lacunes de la couche d'octaèdres de Mn et sont reliés à trois molécules d'eau dans l'inter couche et trois atomes d'oxygène dans la couche structurée.

Il existe aussi la ranciéite (vient de Rancié, en Ariège), hexagonale de formule  $(Ca,Mn)Mn_4O_9 \cdot 3H_2O$ , assez rare et de structure mal connue. La vernadite, symbolisée  $\delta$ - $MnO_2$ , est un oxyde peu cristallin et naturellement finement divisé de structure non déterminée. Cette phase naturelle contient de petites quantités de K, Na, Mg, Ca, Ba et Fe et de 15 à 20% d'eau.

Le groupe birnessite représente la majeure partie des phyllomanganates et apparaît dans une large variété d'environnement géologique. Il s'agit de l'un des composants majoritaires des vernis du désert et des nodules marins. Les birnessites (monoclinique) sont souvent faiblement cristallines ou possèdent des cristaux de très petite taille, ce qui rend leur détermination difficile. Leur composition chimique peut être très variable. Les couches d'octaèdres de Mn alternent avec des couches désordonnées contenant des cations de type Ca, K, Na, Mg, Co, etc. et des molécules d'eau. Les paramètres de maille dépendent du type de cation présent dans les couches désordonnées.

Un certain nombre de ces phyllomanganates est obtenu de manière synthétique et n'existe pas à l'état naturel. On peut citer, entre autres, différents types birnessite : la buserite, dite birnessite au Na ou encore le manganate à  $10\text{\AA}$  et des phases telles que  $\epsilon$ - $MnO_2$  ou  $\lambda$ - $MnO_2$ .

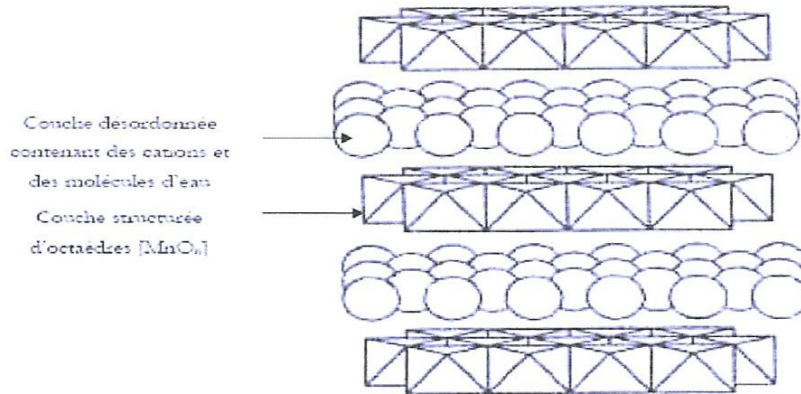


Figure I.6: Structure en couche de la birnessite, orientée approximativement selon L'axe c.

### I.6.3 Les structures compactes

On dénombre cinq oxydes de manganèse à structure compacte (Table1). Parmi eux, la hausmannite  $Mn_3O_4$  (spinelle compacte) et la bixbyite  $Mn_2O_3$  sont généralement observées comme étant les produits de décomposition des oxydes de manganèses lamellaires à haute température.

#### I.6.3.1 Bixbyite

**Formule** :  $Mn_2O_3$  ou  $(Fe, Mn)_2O_3$ .

**Etymologie** : dédié à Maynard Bixby, minéralogiste américain.

**Structure** : Deux types d'octaèdres de  $Mn^{3+}$  (distingués par la distance Mn-O) sont reliés par les sommets, pour former une structure complexe (Figure I.7).

**Degré d'oxydation du Mn** : 3+

**Degré d'oxydation du Fe** : 3+

**Système cristallin** : orthorhombique ou cubique

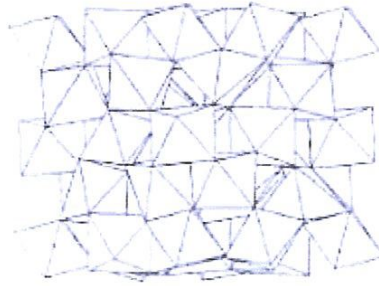


Figure I.7: Structure de bixbyte, observée approximativement selon l'axe [110].

### I.6.3.2 Hausmannite $Mn_3O_4$

**Formule** :  $Mn_3O_4$

**Etymologie** : dédié à Frédéric-Louis Hausmann, minéralogiste allemand.

**Structure** : Structure de type spinelle contenant des octaèdres de  $Mn^{3+}$  et des tétraèdres de  $Mn^{2+}$ . La distorsion des octaèdres  $Mn^{3+}$  entraîne une diminution de la symétrie cubique dans le cas idéal d'une structure spinelle en une symétrie quadratique (Figure I.8).

**Degré d'oxydation du Mn** : 2+ et 3+

**Système cristallin** : quadratique

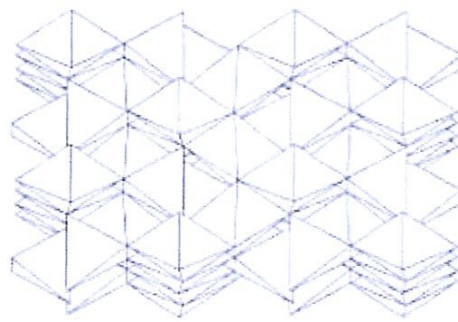


Figure I.8: Structure de l'hausmannite orientée selon l'axe [001].

### I.6.3.3 Hausmannite $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

**Formule** :  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

La jacobsite est un oxyde mixte Mn-Fe contenant un fort pourcentage de Fe et possédant une structure de type spinelle, d'où une symétrie cubique. Elle est formée par chauffage à haute température de nodules ferromanganifères ou en présence conjointe de pyrolusite et d'oxyde de fer. Ce n'est pas une phase très courante.

### I.6.3.4 Pyrochroïte

**Formule** :  $\text{Mn}(\text{OH})_2$

Cet hydroxyde de manganèse est rare dans la nature, il apparaît principalement dans les veines hydrothermales de basse température dans les gisements de manganèse.

Sa structure consiste en un empilement de monocouche d'octaèdres  $[\text{Mn}^{2+}(\text{OH})]$  et est similaire de la brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Sa couleur (vert pâle, bleu, brun, ...) et son opacité sont très variables.

### I.6.3.5 Manganosite

**Formule** :  $\text{MnO}$

**Structure** : de type NaCl

Il s'agit de dioxyde le plus réduit, qui est constitué de tétraèdres reliés entre eux, formant des cristaux octaédriques ou cubiques dans les gisements hydrothermaux de basse température [7].

### I.6.3.6 Le wad

Le terme "wad" pour les dioxydes de manganèse est équivalent au terme "limonite" pour les oxydes de fer. Il s'agit d'un dioxyde de manganèse complexe mal individualisé, semi amorphe, pouvant désigner un minéral d'aspect cotonneux et caractérisé par une faible densité. La dénomination de wad n'est pas considérée par les minéralogistes comme un minéral de structure définie. Il s'agit d'un ancien terme surtout utilisé par les mineurs et de manière abusive dans les premières études des dioxydes de manganèse comme pigment archéologique.



Groupe	Minéral	Formule	Classe cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Z
B-MnO <sub>2</sub>	Pyrolusite Ou Polinité	MnO <sub>2</sub>	Quadratique	P <sup>4</sup> /mnm	a=4,39λ c=2,87λ	2
B-MnO <sub>2</sub>	Ramadellite	MnO <sub>2</sub>	Orthorhombique	P	a=4,53λ b=9,27λ c=2,87λ	4
γ-MnO <sub>2</sub>	Nsutite	MnO <sub>2</sub>	Hexagonal	-	a=9,65λ c=4,43λ	1 2
γ-MnOOH	Manganite	MnOOH	Monoclinique	B2/d	a=8,88λ b=5,25λ c=5,71λ β=90°	
β-MnOOH	perthnachte	MnOOH	Hexagonale	P	a=3,32λ c=4,71λ	1
α-MnOOH	Grourite	MnOOH	Orthorhombique	P	a=4,56λ b=10,70λ c=2,87λ	4
Pulomaléne	Romanéchte	B2 Mn <sub>2</sub> O <sub>n</sub> xH <sub>2</sub> O	Monoclinique	C2/m	a=13,93λ b=2,84λ c=9,68λ β=92° 39'	2
Hollandite	hollandite	(Ba)Mn <sub>2</sub> O <sub>n</sub> xH <sub>2</sub> O	Quadratique	I4 /m	a=9,96λ c=2 ;86λ	1
Todorokite	todorokite	(Ca ,Na)(Mg,Mn)Mn <sub>2</sub> O <sub>n</sub> 5H <sub>2</sub> O	Monoclinique		a=9,789 λ b=2,843 λ c=9,551 λ β=100,7 6°	

Tableau I.2: Liste exhaustive et données cristallographiques des dioxydes de manganèse naturels [3].

## 1.7 Synthèses du dioxyde de manganèse

Il ya plusieurs méthodes et techniques de synthèse du dioxyde de manganèse. Dans cette section on cité les méthodes les plus répondues.

### 1.7.1 Synthèse du dioxyde par décomposition thermique des nitrates de manganèse $Mn(NO_3)_2$

La synthèse de la variété  $\beta$ - $MnO_2$  ou pyrolusite se fait par décomposition thermique des nitrates de manganèse. La méthode générale consiste à chauffer du  $Mn(NO_3)_2$  dan un four à  $180^\circ C$  pendent 48 heures.

Faber [8], a synthétisé du  $\gamma$ - $MnO_2$  par décomposition du  $Mn(NO_3)_2$  dan un courant d'air chauffé à une température située entre  $150$ - $200^\circ C$ .

Récemment le  $MnO_2$  à été obtenu par décomposition thermique de  $Mn(NO_3)_2$  dan un four à micro onde ,le  $MnO_2$  dopé par des cation tels que  $Li^+$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Th^{+4}$ ,  $V^{+5}$ , est obtenu par décomposition thermique des nitrates de manganèse en présence de petites quantités des nitrates de Li, Cr, Th, V .

### 1.7.2 synthèse de $MnO_2$ par oxydation des hydroxyde manganeux $Mn(OH)_2$

Plusieurs chercheurs ont synthétisé du  $MnO_2$  par oxydation de  $Mn(OH)_2$  dans l'air, en présence de  $Cl_2$  ou l'oxygène gazeux.

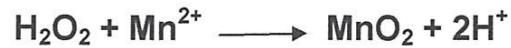
Kenzie [9] a obtenu du  $MnO_2$  en barbotant avec l'oxygène. 2 L de solution contenant 0.4 mol de  $MnSO_4$  et 5.5 mol de KOH pendant 5 h à  $5^\circ C$ . Bely et Brenet [10] ont aussi obtenu de  $MnO_2$  actif en mélangeant 1mol de  $MnSO_4$  aqueux avec 3l du NaOCl à 8%.

Faber et Cool [11] ont produit du  $\gamma$ - $MnO_2$  par addition du  $HClO_4$  (20% à  $40^\circ C$ ) au  $MnO_3$ , le mélange est chauffé dans un four à  $90^\circ C$  pendant 1 heure.

Le bilan suivant correspond à l'oxydation de l'hydroxyde manganeux par l'oxygène gazeux en milieu basique.



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

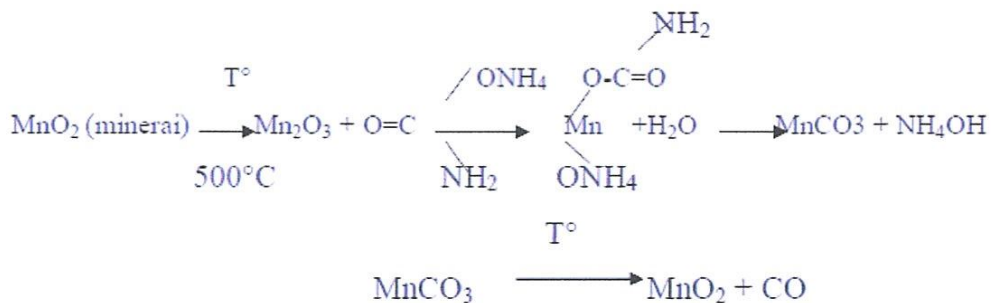


### 1.7.3 Synthèse du MnO<sub>2</sub> par oxydation des carbonates de manganèse

Le MnO<sub>2</sub> obtenu par la décomposition thermique du MnCO<sub>3</sub> et oxydé en MnO<sub>2</sub> en utilisant une solution d'hypochlorite de sodium NaO Cl à 10%.

Un nouveau type de MnO<sub>2</sub> appelé Faradiser "M" de la firme sedema est obtenu par oxydation thermique de MnCO<sub>3</sub>. Le MnCO<sub>3</sub> est obtenu d'abord par la décomposition du carbamate ammonium de manganèse.

Les réactions chimiques du procédé d'obtention du MnO<sub>2</sub> Faradiser sont données par Takahashi [12] selon le processus suivant:



### 1.7.4 synthèse du MnO<sub>2</sub> par oxydation des sels manganeux

Les dioxydes de manganèse actifs peuvent être synthétisés par oxydation des sels de mangané en utilisant des agents oxydants tels que les chlorates de sodium, des bromates, des persulfates

Giovanoli et coll [13] ont synthétisé le  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  par oxydation du  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (100g de  $\text{MnSO}_4$  dans 4L d'eau et 2l de  $\text{HNO}_3$  2N), en ajoutant par petites quantité 225 g de persulfates d'ammonium, le mélange est porté à la température de  $60^\circ\text{C}$  un procédé industriel de synthèse chimique est basé sur la décomposition thermique du carbonate de manganèse  $\text{MnCO}_3$ . La réaction est réalisée à l'air à des températures voisines de  $300^\circ\text{C}$ . Récemment Desai [14] à Déterminé les conditions optimales nécessaires pou l'oxydation des sels de manganèse par les chlorates de potassium.

### I.7.5 Synthèse de $\text{MnO}_2$ par réduction de permanganates

Un grand nombre de réducteur agit sur les permanganates pour former des oxydes. Glemser [15] et Giovanili et ses colloborateur [16,17] ont utilisé des sels manganeux comme agent réducteurs, Glemser et ses colloborateur [18] et Gattow [19 ,20] ont employé le peroxyde d'hydrogène alors que Gruner[21], MC. Murdie et Golvato [22], Maxwelle[23], Glemser et al [18] et MC. Kenzie [9] ont entre autre préféré l'acide chlorhydrique.

Cette revue, loin d'être exhaustive, laisse têt de même apparaître le nombre considérable des méthodes de synthèse chimique disponible.

Sachant que chaque méthode de synthèse conduit à un dioxyde de manganèse "légèrement différent". Un très grand nombre de DMC ( dioxyde de manganèse chimique) et donc disponible, leurs caractéristique tant structure que physico-chimiques sont différents, rendent leur classification très ardue.

### I.7.6 Procédé sol-gel : réduction de $\text{Mn}^{7+}$ par un sucre ou un acide organique

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse particulière. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont moins intuitifs. Le permanganate de sodium ou potassium est réduit en milieu très basique. Deux réducteurs ont été proposés : le glucose ou l'acide fumarique ou maléique  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . La synthèse selon le procédé sol - gel a lieu en quatre étapes (Figure I.9).

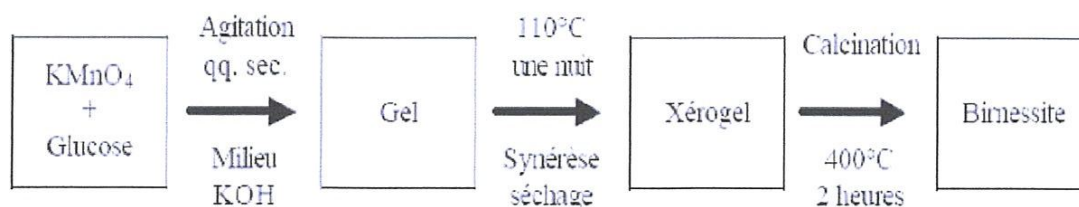


Figure I.9 : Etapes de la synthèse de la birnessite selon le procédé sol-gel.

Pour une synthèse à partir du permanganate de potassium, rapportent l'importance du rapport des concentrations glucose /  $\text{KMnO}_4$ . Seul un rapport de concentration élevé assure la formation d'une phase lamellaire, mais pas toujours pure. La réduction par l'acide fumarique conduit à un gel flocculant qui, après l'étape de séchage, donne un matériau noir extrêmement dur.

### I.7.7 Synthèse en conditions hydrothermales douces

La birnessite peut être synthétisée selon le protocole de par décomposition d'une solution de permanganate de sodium ou de potassium (50 mL – 0.5M) en milieu acide (5 gouttes de  $\text{HNO}_3$  4M), en conditions hydrothermales douces. La solution est placée dans un réacteur, à l'étuve à 170°C pendant 4 jours. La faible quantité de matière obtenue (< 1g) est limitée par la capacité des réacteurs.

### I.7.8 Synthèse du dioxyde de manganèse par électrodéposition

L'électrodéposition est un processus qui exploite la création de matériaux solides directement à partir de réactions électrochimiques dans des compositions liquides avec sur un substrat conducteur. L'électrodéposition est une méthode dotée de plusieurs avantages tels que

1. la stabilité chimique et électrochimique des dépôts.
2. Le faible cout.
3. La simplicité et la possibilité de l'utilisation de cette technique sur une échelle industrielle.

La synthèse du dioxyde de manganèse par électrodéposition sera traitée en détails dans les chapitres.

## Référence de chapitre I :

- [1] LkedaJ.Saito,HTamuru, manganèse dioxyde symposium,Cleviand, p384,(1975)
- [2] V.M. Burns, W.K.Zwickr, Manganèse dioxyde symposium, Voll, p288, (1975).
- [3] Ouafia Belgherbi, Obtention du dioxyde de manganèse Electrochimiquement actif par methode Sol-gel, Universite ferhat abbas-setif.
- [4] Piere Dubois, Ann, chem, 5, 431, (1936).
- [5] Ching, S, Petrovay, D.J, Jorgensen, M.L, et Suib, S.L. Sol-Gel Synthesis of layered Birnessite-Type Manganèse Oxides. Inorganic Chemistry, 36 (5), 883-890, 1997.
- [6] Nistor, L.C., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. Defects and phase transition in monoclinic natural hollandite:  $BaxMnsOie$  Journal of solid state chennistry, Vol 109, p 152-165, 1994.
- [7] Emilie chalmin.caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noires au paleolithique superieur.thése pour obtenir le grande de docteur de l'université de marne-la-vallée.Le 14 novembre 2003.
- [8] A.Kozawa Batteries, Vol 1, Marcel Dekker, inc.New York, 1974.
- [9] M.w.Raphael,T.A.Bibawy,L.B.Khlil et M.A Malati, chemical industry, p9, 1979 .
- [10] A.R. Nichois et J.H. Walton, J.Am.Chem.Soc, p64, 1942.
- [11] R. Meckenzei,Minerale magazine, p38, 1971.
- [12] Faber et J.P Brenet ,German. Offen. Patent 2, p419-490, 30 Oct 1975.
- [13] K. Takahashi, Electrochimical acta, p26, 1981.
- [14] R.Giovanoli.W.Feithnecht et P.George chimia, p30, 1976.
- [15] K.J Takahashi ,J.Metals, p22, 1971.
- [16] K.J Takahashi, electrochem.Acta, p26, 1981.

- [17] B. Desai thèse de ph. D, université de Bombay, India, 1980.
- [18] V.o.Glemser, Ber.Disch.Chem.Ges, p72, 1939.
- [19] R.Giovanoli et E.stahli, chimia, p29, 1970.
- [20] R.Giovanoli, E.stahli et W Feitknecht, Helv.Chim.Acta, p53, 1970.
- [21] V.O. Glemser, G. Gattow, Z.Anorg. Chemie, p309, 1961.
- [22] G.Gattow et O.Glemser, Z.Anorg.Allg.Chem, p309, 1961.
- [23] G.Gattow et O.Glemser, Z.Anorg.Allg.Chem, p309, 1961.
- [24] H.F.Mc.Murdie et E.Golvato, J.Research NBS, Gel Synthesis of Birnessite from  $KMnO_4$  and Simple Sugars. Chemistry of Materials, p7, 1604-1606.



***CHAPITRE II :***  
***ÉLECTRODÉPOSITION DU***  
***DIOXYDE DE MANGANÈSE***

### II.1. Généralités sur l'électrodéposition

La déposition des films métalliques ou oxydes métalliques sur des substrats étrangers joue un rôle très important dans beaucoup de technologies modernes, telles que la microélectronique, l'enregistrement magnétique à haute densité, les microsystèmes pour la fabrication des sondes (MEMS) et les dispositifs de conversion d'énergie. Afin de progresser dans le processus de la miniaturisation, l'élaboration des films minces avec une microstructure contrôlée et précise, une orientation cristalline, et des propriétés aux échelles très faibles sont exigées. Par exemple, l'épaisseur de film devrait être moins de 1 nanomètre dans les multicouches présentant un phénomène de magnétorésistance géant (GMR) pour la fabrication des sondes de champ magnétique [1].

### II.2. Avantages d'électrodéposition

Dans la technique d'électrodéposition, il y a plusieurs avantages en comparaison à d'autre technique de dépôt :

- La texture de matérielle électrodéposition dépend de la composition de l'électrolyte.
- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la possibilité de contrôler la composition et la morphologie du film de l'électrodéposé en changeant les paramètres d'électrodéposition telle que potentiel courant, composition du bain d'électrodéposition, température et le temps d'électrodéposition.
- Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité de résultats.
- C'est une technique utilisées, pour sa simplicité et peu couteuse.

### II.3. Mécanismes de l'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci dessous [2,3].

- ✓ Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
- ✓ Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- ✓ Transfert de charge avec la formation d'adatome (ou adions) à la surface de la cathode.
- ✓ Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode.
- ✓ Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la **Figure II.1** dans le cas d'une surface idéale. Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, ...)

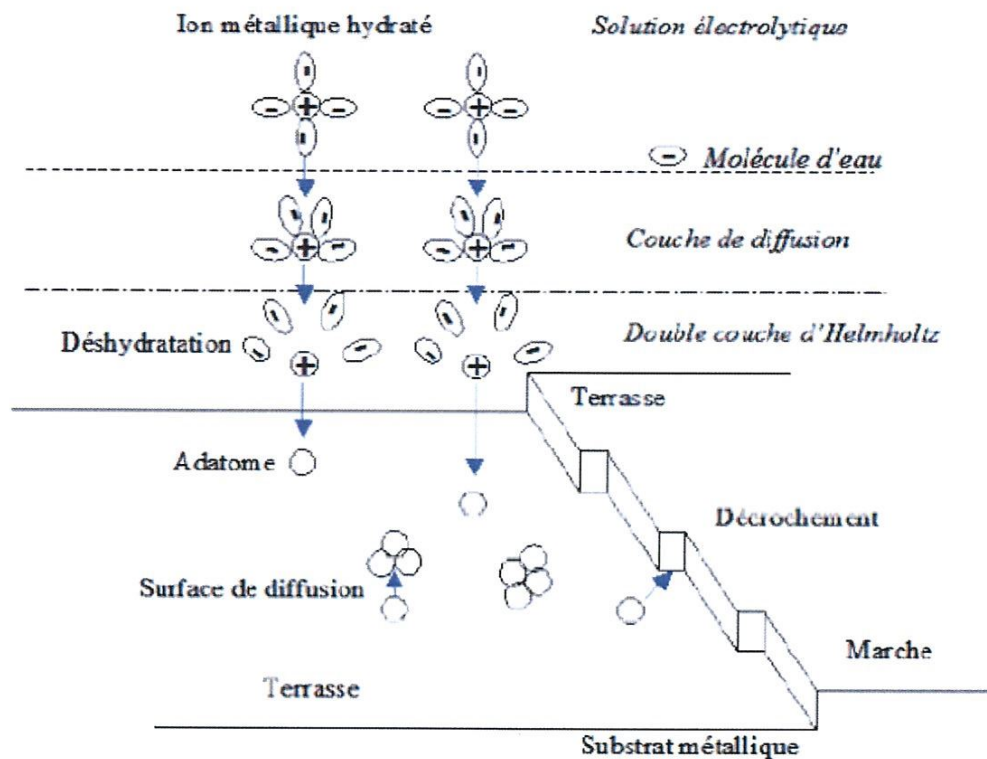


Figure II.1: Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation.

Dans certaines conditions, la formation de l'édifice cristallin se fait par un processus de germination/croissance, (Figure II.2). La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent alors principalement de la compétition de ces deux mécanismes mais aussi des phénomènes de Coalescence. Les adatoms formés à la surface se regroupent sous forme de clusters. Ces clusters vont alors croître perpendiculairement par rapport au substrat mais aussi parallèlement, afin de former des grains. Cependant la croissance de certains grains peut être bloquée par la croissance plus rapide des grains environnants ou des phénomènes de coalescence peuvent se produire [2].

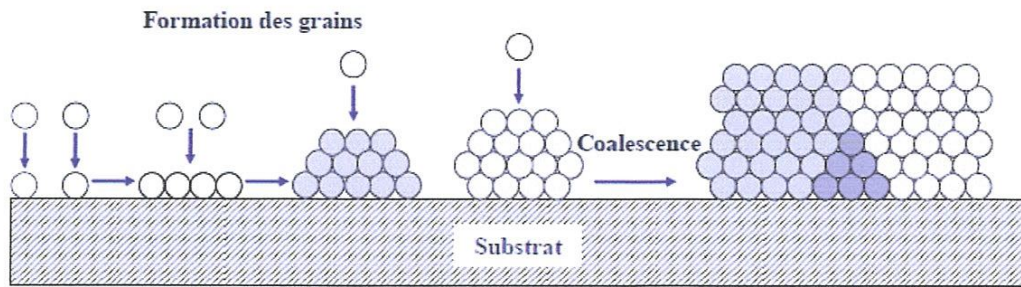


Figure II.2: Processus de germination/ croissance et coalescence des grains.

Toutefois, la présence d'espèces adsorbées à la surface de la cathode peut fortement perturber les mécanismes de croissance. Par exemple dans le cas où l'additif bloque la croissance perpendiculairement à la surface, une croissance par couche peut être favorisée, illustrée Figure II.3 conduisant à l'élimination des facettes.

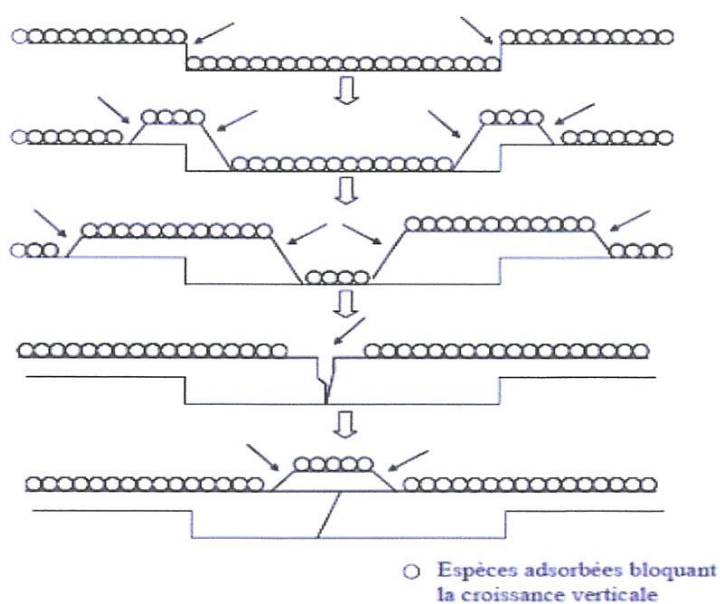


Figure II.3: Mécanisme mettant en évidence l'influence des espèces adsorbées.

Les différents mécanismes impliqués suivant les systèmes considérés et les conditions expérimentales expliquent la diversité des microstructures obtenues en électrodéposition. Il n'y a pas pour le moment de théorie de l'électrodéposition permettant de prévoir et d'expliquer les liens entre les conditions et les propriétés des dépôts élaborés. Les approches « électrochimiques » visent à corrélérer la microstructure à un paramètre électrique (en général, la surtension qui est reliée à la densité de courant), et aux paramètres de l'électrolyte (concentration en ions métalliques, pH, température, ...). Cependant, en raison de la complexité des phénomènes et sachant que seul un paramètre électrique est mesuré ( $I$  ou  $E$ ), cette théorie ne permet pas d'expliquer de façon satisfaisante tous les faits expérimentaux observés. Plus récemment, des approches « métallurgiques » ont été développées, en essayant de prendre en compte des paramètres tels que la température de fusion du métal, la structure cristallographique ou la présence d'impuretés. Ces paramètres pourraient expliquer la présence de certains défauts et la formation de microstructures particulières [Merchant95, Watanabe04] [4].

### II.4.Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire  $M$  par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation  $n$ , la valeur de la masse  $m$  déposée pendant le temps  $t$  peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M. I. t /n. F$$

Où  $I$  est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisé pour déposer le métal et  $F$  la constante de Faraday.

La masse  $m$  peut être exprimée en fonction de la masse volumique  $\rho$  du métal et de la surface  $S$  du substrat

$$m = \rho. S. \varepsilon$$

En utilisant la relation entre  $I$  et la densité de courant  $i$  ( $I=iS$ ), les équations 1 et 2 permettent de déterminer la vitesse de déposition selon la relation suivante.

$$v = \varepsilon / t = M. i / n. F. \rho$$

$\varepsilon$  étant l'épaisseur de métal déposée pendant un temps  $t$  qui est déduite de cette dernière relation [5].

### II.5. Anode et cathode métalliques

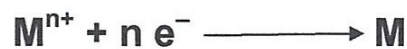
Lorsqu'un métal  $M$  est en contact avec une solution de ses ions  $M^{n+}$ , deux phénomènes peuvent se produire (**Figure II.4**)

- a) Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun  $n$  électrons :



Les ions  $M^{n+}$  partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un courant électrique peut en être extrait. Le métal constitue dans ce cas une électrode. Par définition, une électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée **anode**.

- b) Des électrons provenant du métal réduisent des ions  $M^{n+}$  en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes  $M$ :



Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction et l'électrode est appelée **cathode** [5].

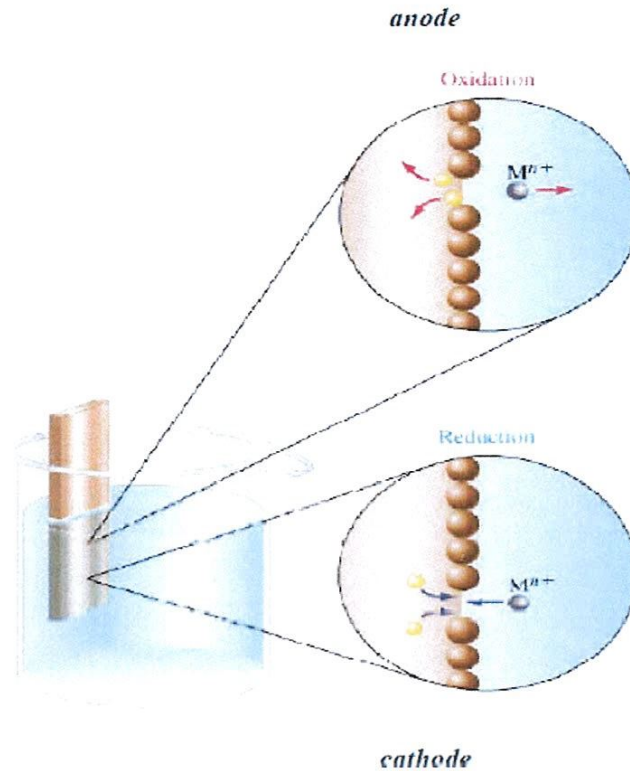


Figure II.4: Réactions d'oxydation et de réduction.

## II.6. Etapes d'une réaction électrochimique

### a) Le transfert de masse

C'est le transfert de matière du cœur de la solution à la surface de l'électrode et vice versa. Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents :

- ❖ **Le transport par migration** : concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$ .
- ❖ **Le transport par diffusion** : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées.



❖ **Le transport par convection** : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique.

### **b) Les réactions chimiques**

Il peut s'agir de réaction acido-basiques, de complexations et de déshydratation. Ces réactions se déroulent avant ou après les réactions d'électrode décrites ci-dessous.

### **c) Les réactions de surface**

Il s'agit des phénomènes d'adsorption, de désorption ou de croissance des germes cristallins.

### **d) Le transfert de charges**

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double-couche [1-3] (la zone d'interface contenant la séparation de charges). La vitesse d'une réaction électrochimique dépend donc de la vitesse des étapes réactionnelles. L'étape qui limite le courant par sa lenteur et crée une polarisation de l'électrode est appelée «étape cinétiquement limitant». C'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction (dans certains cas, plusieurs étapes participent à la limitation du courant). Les différentes étapes de la réaction électrochimique sont illustrées sur la **Figure II.5** [6].

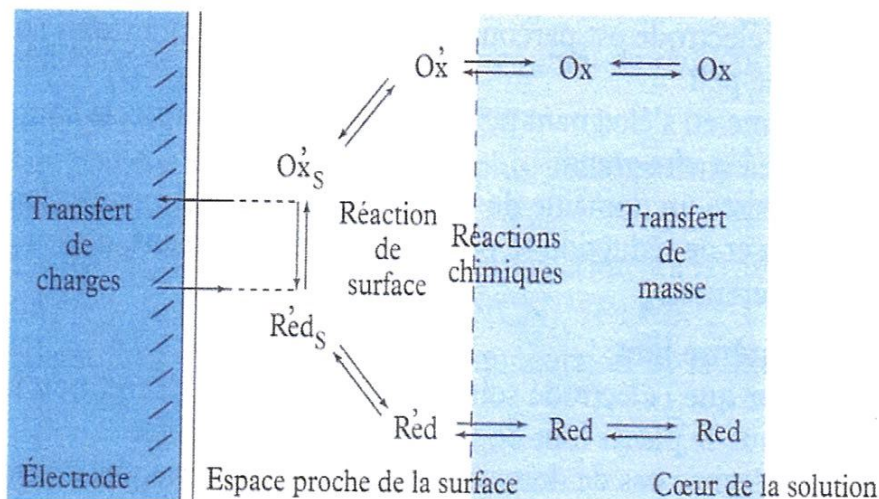


Figure II.5: Schéma d'une réaction électrochimique.

## II.7. Electrodeposition de dioxyde de manganèse

L'électrodéposition de  $MnO_2$  par voie électrochimique s'effectue par oxydation anodique de sels de manganèse divalents en milieu acide, présentée de cette façon la méthode de synthèse peut paraître d'une extrême simplicité, plusieurs paramètres expérimentaux peuvent influencer la qualité au dépôt tels que [7]

### II.7.1 Concentration de l'électrolyte

Une augmentation de la concentration de l'acide (sulfurique, nitrique, Perchlorique) utilisé entraîne une augmentation de la teneur en  $Mn^{+3}$  du dioxyde synthétisé, cette concentration peut varier de 0,5 à 1,2 moles/l [8].

### II.7.2 Température

Une diminution de la température conduit à un dioxyde de teneur en eau plus élevée est un écart à la stœchiométrie plus importante, cette température peut varier de 88 °C à 98 °C.

### II.7.3 Nature de l'électrode

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

#### II.7.3.1 Anode en graphite

Les anodes en graphite sont fabriquées à partir de graphite résistant à la cassure. L'avantage de ces anodes est que ces dernières sont opérationnelles même aux hautes densités de courant sans être passivées. L'adhérence et la pureté du produit pour ces anodes sont généralement bonnes.

#### II.7.3.2 Anode en plomb

Les anodes en plomb ou plomb antimoniaux sont fabriquées par injection. Le  $MnO_2$  obtenu sur ces anodes contient des impuretés. Ces dernières provoquent des réactions d'autodécharge une fois utilisées comme cathodes dans les piles. Vu la différence des potentiels d'abondance des ions métalliques Pb et Mn.

#### II.7.3.3 Anode en titane

Les anodes en titanes sont résistantes à la corrosion, elles sont utilisées sous forme de feuilles fines. Leurs inconvénients sont d'une part la faible adhérence de produit synthétisé et d'autre part la formation d'une couche passivante  $TiO_2$  [8]. La couche de  $TiO_2$  provoquera par la suite une augmentation de la tension aux bornes de l'électrolyseur. Dans le but d'améliorer le  $MnO_2$  synthétisés tout en conservant les caractéristiques technico-économiques du procédé électrochimique de synthèse.

### II.7.4 Densité de courant anodique

La densité de courant est de l'ordre de 0,7 à 1,2 A/C<sup>2</sup>, ce paramètre est d'une importance cruciale car il conditionne en partie la durée de vie de l'anode et influence très fortement les propriétés électrochimique des dépôts obtenues .En effet, les dioxydes électrochimiques sont de qualité moindre, en particulier l'écart à la stœchiométrie est plus important lorsque la densité de courant utilisée est plus élevée. Les réactions globales généralement admis dan la synthèse électrochimique du MnO<sub>2</sub> sont:

Réaction anodique:



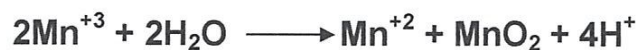
Réaction cathodique



Réaction globale:



En fait, la réaction anodique est bien complexe que celle énoncée ci-dessus FLEICHMANN et COLL [9] ont montré que la réaction d'oxydation conduit seulement à Mn<sup>+3</sup> et c'est la dismutation de cet ion qui conduit à la précipitation de MnO<sub>2</sub> selon :



Le diagramme de Pourbaix (E-pH) de la **Figure II.6**, le manganèse présente une chimie complexe due à de nombreux degrés d'oxydation avec la possibilité de former de multiples composés en fonction du pH. Une faible variation du potentiel

Et/ou du pH peut entraîner la formation d'un composé plutôt qu'un autre ; aussi les conditions expérimentales doivent être bien maîtrisées pour obtenir de dioxyde de manganèse pur [10].

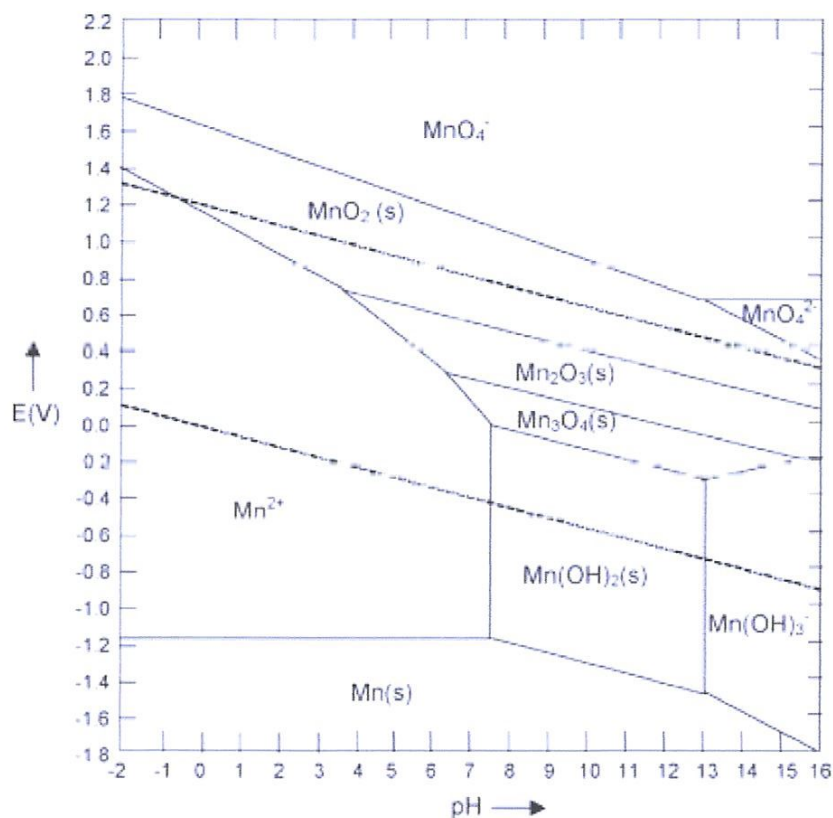


Figure II.6: Diagramme de Pourbaix (E-Ph) du manganèse T=25°C.

***CHAPITRE III :***  
***MÉTHODES DE***  
***CARACTÉRISATION***

### III. Technique de caractérisation

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

#### III.1 Méthodes de caractérisation Morphologie

##### III.1.1 Le microscope optique

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 [11,12].

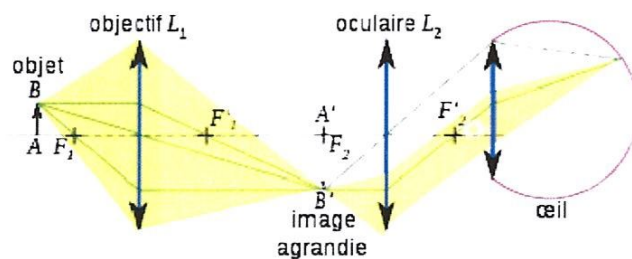


Figure III.1: Principe d'un microscope simplifié.

### a) Constitution du microscope

- ❖ 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) ;
- ❖ 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)
- ❖ 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) ;
- ❖ 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 ;
- ❖ objectifs : lentille ou ensemble de lentilles réalisant le grossissement. Il y a en général plusieurs objectifs, correspondant à plusieurs grossissements, montés sur un barillet. 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 ;

- ❖ 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 rend 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 vidéo microscopie - 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.)[12].

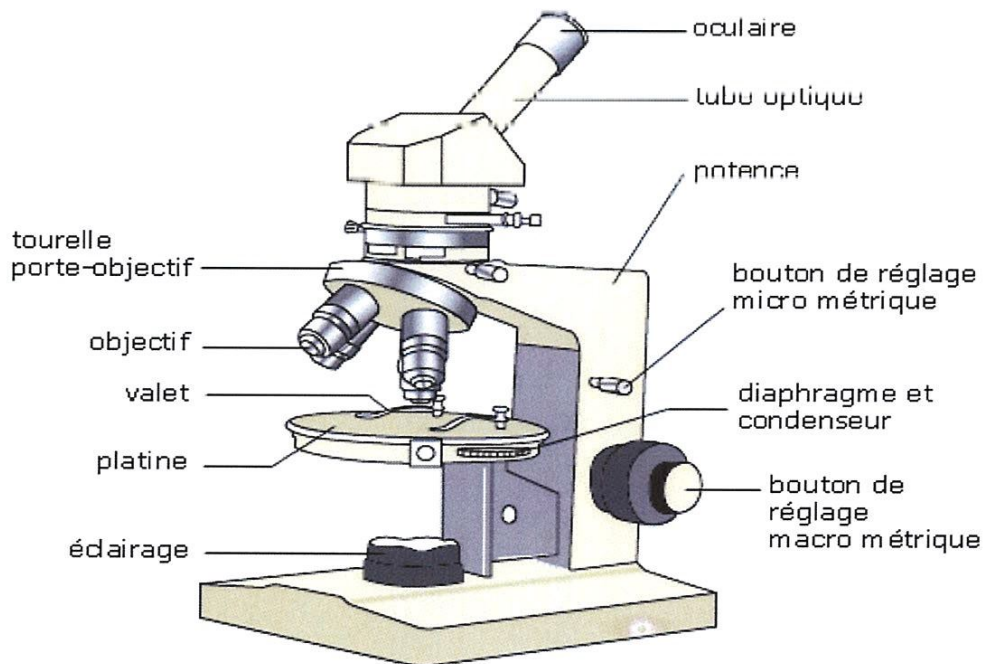


Figure III.2: Schéma descriptifs d'un microscopie optique.

### b) Limites du microscope optique

La résolution d'un microscope désigne sa capacité à séparer des détails très voisins. Indépendamment du capteur utilisé et des aberrations ou imperfections des lentilles, la résolution du microscope optique est fondamentalement limitée par la diffraction de la lumière. En effet, du fait de la diffraction, l'image d'un point n'est pas un point, mais une tache (la tache d'Airy ou plus Généralement la fonction d'étalement du point - PSF). Ainsi, deux points distincts mais voisins auront pour images deux taches dont le recouvrement peut empêcher de distinguer les deux points images : les détails ne sont alors plus résolus. Selon la théorie d'Abbe, la limite de résolution (transverse)  $d$  d'un microscope, c'est-à-dire la plus petite distance en dessous de laquelle deux points voisins ne seront plus distingués, peut être exprimée simplement à l'aide de la longueur d'onde d'illumination  $\lambda$ , de l'indice de réfraction  $n$  en sortie d'objectif, et du demi angle du cône de lumière maximum accessible  $\alpha$ .

$$d = \frac{\lambda}{2 n \sin \alpha} = \frac{\lambda}{2 NA}$$

Où  $NA$  désigne le produit  $2 \sin \alpha$  ou ouverture numérique de l'objectif. On peut donc augmenter la résolution de deux manières :

- en augmentant l'indice de réfraction. Ceci peut être réalisé en utilisant un objectif à immersion : on immerge la frontale de l'objectif dans un liquide dont l'indice de réfraction est proche du maximum de 1,5 - celui du verre ;
- en diminuant la longueur d'onde. Toutefois, si on reste dans la lumière visible, il n'est pas possible de descendre en dessous de 400 nm.

La limite de résolution d'un microscope photonique classique est d'environ 0,2  $\mu\text{m}$ . Le microscope électronique en transmission atteindra, lui, une limite 100 fois plus petite [11,12].

## III.1.2 Spectroscopie infrarouge

### III.1.2.1 Définition

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique [13].

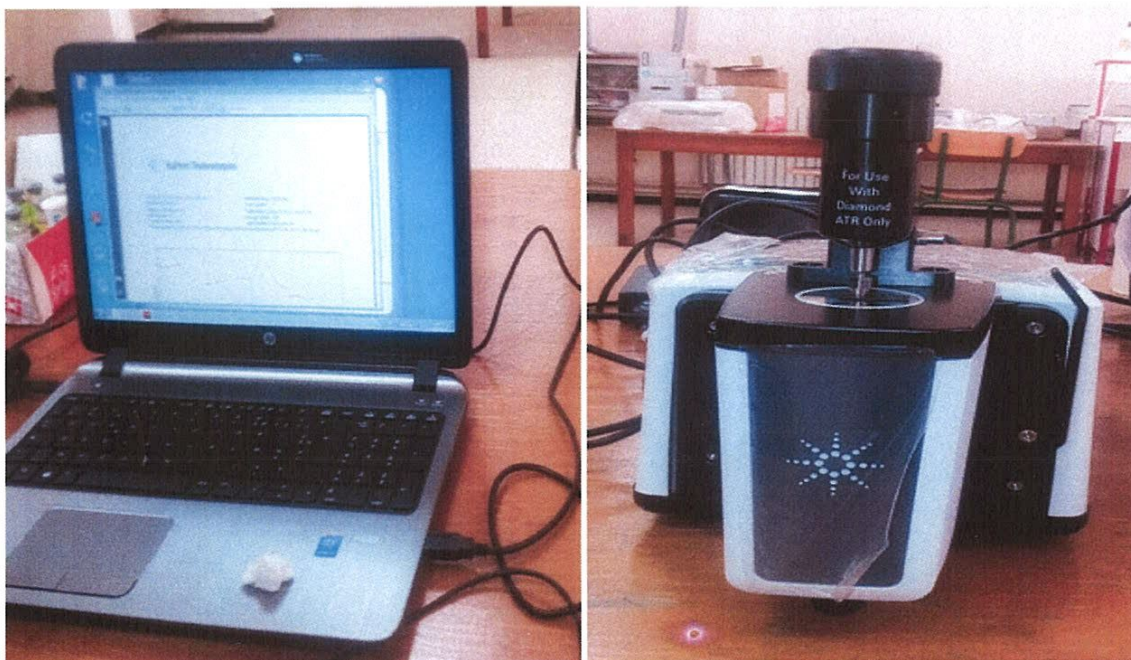


Figure III.3: Spectrophotomètre FT-IR.

### III.1.2.2 Principe

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré [14,15].

### III.1.2.3 Avantages de la spectroscopie FT-IR

- ❖ Rapidité: du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de  $800\text{-}8000 \text{ cm}^{-1}$  de résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.
- ❖ Reproductibilité et fiabilité
- ❖ Haute résolution spectrale
- ❖ Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- ❖ Calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.

- ❖ Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs. La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit. La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité (identification de contaminants par exemple). Il est en outre possible d'effectuer des analyses quantitatives de grande précision avec ce type de spectromètre [16].

### III.2 Méthodes de caractérisation électrochimique

Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie), ou par l'impédance électrochimique. Dans ce paragraphe, nous allons présenter le principe de fonctionnement de ces deux techniques [1].

#### III.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La Voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée pour acquérir de l'information à propos des réactions électrochimiques. La puissance de cette technique provient du fait qu'elle permet, par exemple, d'obtenir rapidement de l'information sur la thermodynamique des processus redox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques [12,17]. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi le tracé des courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction d'un composé.

On procède par application d'un balayage cyclique de potentiel, c'est-à-dire un potentiel variant linéairement avec le temps de façon positive de  $t_0$  à  $t_1$  et variant de façon inverse après  $t_1$  jusqu'à revenir à  $E_i$ . En même temps, on enregistre la réponse du système par une courbe  $i = f(E)$  caractéristique de l'espèce

électroactive. Sur la courbe de la **Figure III.4**, il est possible de mesurer plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu. Au potentiel du pic d'oxydation  $E_{pa}$ , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation  $I_{pa}$ . Au potentiel du pic de réduction  $E_{pc}$ , on mesure le courant faradique  $i_{pc}$ . Le courant faradique est relié à la quantité d'espèce redox mesurée.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (\text{III.1})$$

$$E_{1/2} = 1/2 (E_{pa} + E_{pc}) \quad (\text{III.2})$$

Pour déterminer la nature d'une espèce redox, on mesure le potentiel  $E_{1/2}$  (équation III.2) car il est caractéristique de chaque espèce redox. En mesurant la différence de potentiel,  $\Delta E_p$  (équation III.1), il est possible de déterminer la réversibilité du système électronique étudié.

Pour un système redox réversible,  $\Delta E_p = 0,058/n$  (n étant le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique mise en jeu). En étudiant la réversibilité du système électrochimique utilisé, on a accès à la cinétique de transfert d'électrons et de transport de matière (diffusion). Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction redox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode. Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum ( $E_{pa}$ ) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant [1].

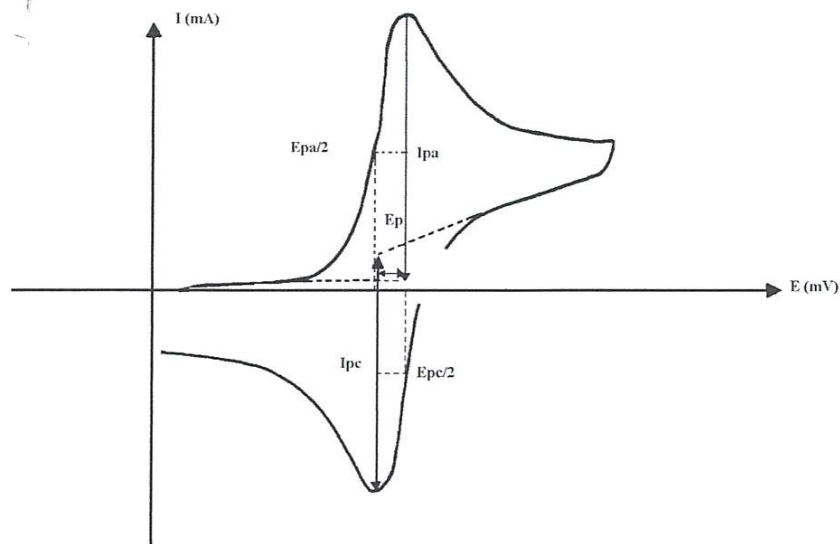


Figure III.4: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Avec :

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : Courants de pics anodiques et cathodiques

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : Potentiels de pics anodiques et cathodiques

$E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

$\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

### III.2.1.1 Avantages de la voltampérométrie

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

- La rapidité de mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses [18].

### III.2.1.2 Mécanisme de la méthode

Si l'on considère une espèce Red présente en solution au départ, le pic de courant obtenu au balayage allé traduit l'oxydation de Red en Ox avec  $I > 0$ , c'est le courant anodique ( $I_{pa}$ ).

Quant au balayage retour, il traduit la réduction de l'espèce Ox en Red avec  $I < 0$ , c'est le courant cathodique ( $I_{pc}$ ).

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion Red  $\rightarrow$  Ox se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

L'observation d'un maximum trouve son origine dans l'établissement d'une couche de diffusion pénétrant ensuite dans le volume de la solution. En effet, arrivée à une valeur de potentiel  $E_p$ , pour laquelle le transfert de masse est maximal, l'intensité du courant évolue selon  $t^{-1/2}$  car le transfert de masse ne parvient plus à compenser la consommation de substance électroactive à la surface de l'électrode. Cette méthode permet d'observer des phénomènes électrochimiques transitoires.

L'allure et la forme du voltampérogramme cyclique dépendent, donc, de la nature et de la rapidité du système électrochimique considéré. Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes. Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer.

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage allé par Randels et Sevcik pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les



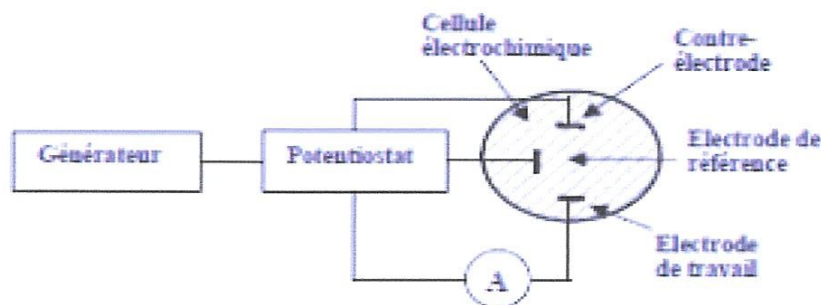


Figure III.8: Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.

### III.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

#### III.2.2.1 Principe :

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la Figure III.9 afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire.

Le mode de perturbation (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier de la forme de la courbe  $I = f(E)$  au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera préféré lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent entraîner une dégradation de l'électrode de travail.

Dans l'ensemble de l'étude, les mesures d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique autour du point de polarisation, avec une perturbation sinusoïdale. Égale à 5 mV, sachant que les fréquences balayées lors des mesures d'impédance sont comprises entre 100 kHz et 10 mHz [20].

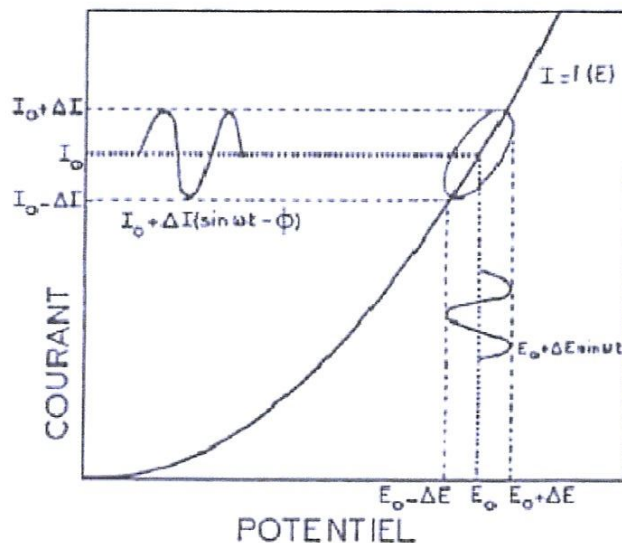


Figure III.9: Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

### III.2.2.2 Avantages de la méthode (Représentations graphiques)

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique.

- La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle  $Z_{re}(\omega)$  pour les différentes fréquences.
- La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le module  $|Z|$  et la phase  $\varphi$  de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

### III.2.2.3.Circuits équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique passif (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance **R**, capacité **C**, inductance **L**) associés aux phénomènes physico-chimiques [21]. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps. L'ajustement des données expérimentales a été effectué grâce au **EC-lab**, ce logiciel permet de déterminer les paramètres des différents éléments constituant le circuit utilisé qui ajustent au mieux la courbe expérimentale. Des composants spécifiques aux processus électrochimiques ont été développés dans le but de faciliter l'ajustement des spectres. Par exemple, l'impédance de Warburg (**W**) décrit les phénomènes de diffusion. L'élément de phase constant (CPE) a été introduit pour prendre en compte la non-idéalité des capacités. Il faut préciser que plusieurs représentations existent dans la littérature pour décrire l'impédance d'un CPE [22].

### III.2.2.4 Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques

Le circuit de la **Figure III.10** comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte **R<sub>e</sub>**, de la capacité de la double couche **C<sub>d</sub>** et de la résistance de transfert de charge **R<sub>t</sub>**.

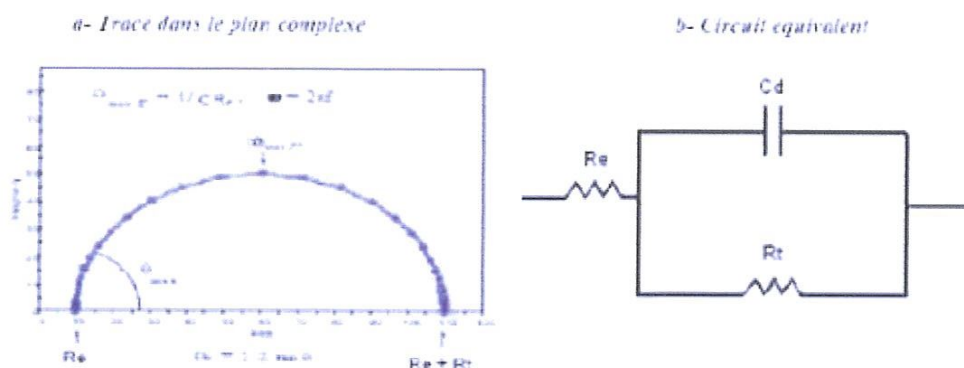


Figure III.10: Circuit équivalent (b) et trace dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique.

### a) Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Figure III.11).

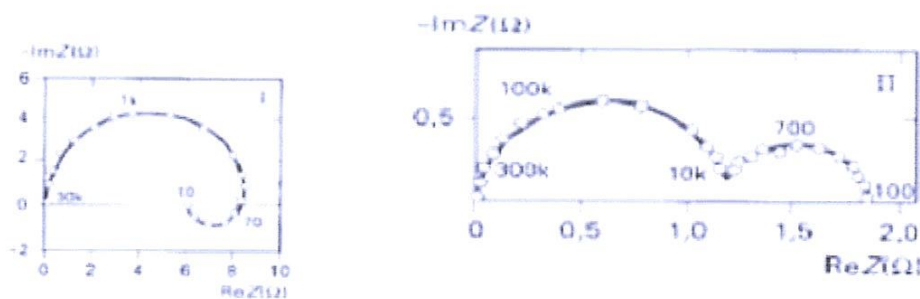


Figure III.11: Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption [22].

b) Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse (Figure III.12).

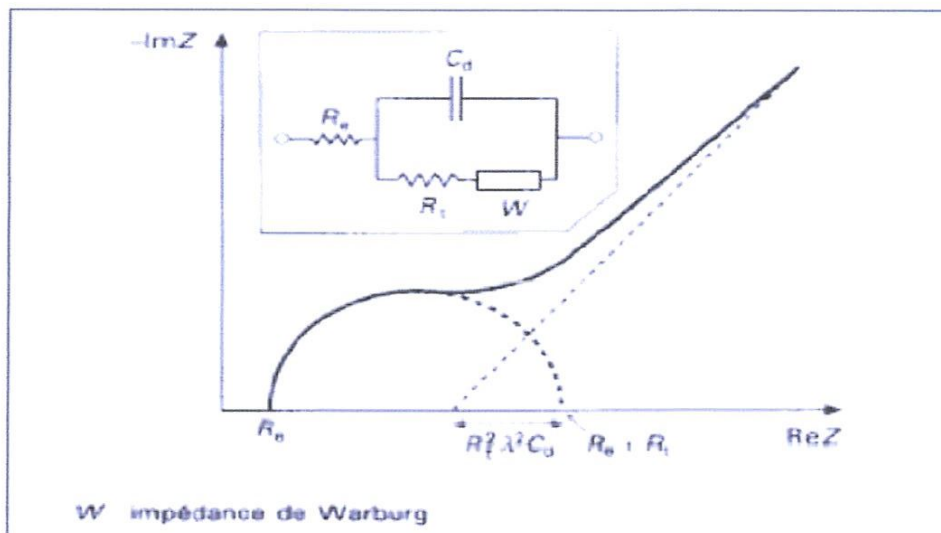


Figure III.12: Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie.

Dans le cas des films avec une adhérence inhomogène, l'électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal, et une nouvelle interface apparaît. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit  $R_c$  parallèle placé en série avec la résistance d'électrolyte,  $R_e$ . La Figure III.13 représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film. On notera  $C_{dc}$  la capacité de la double couche formée, et  $R_p$  la résistance de polarisation ayant lieu au niveau de cette interface [22].

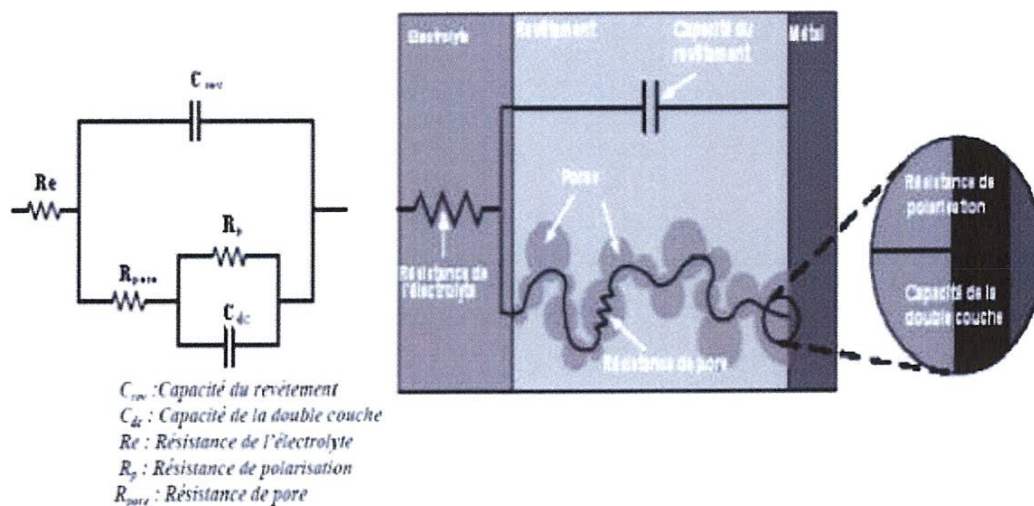


Figure III.13: Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal.

### III.3 Conclusion

Ce chapitre, on a traité la méthode de déposition électrochimique. L'électrodéposition est une méthode simple et rapide et peu coûteuse. Une partie de ce chapitre a été consacrée à un aperçu sur deux techniques de caractérisations morphologies « microscope optique et spectroscopie infrarouge » et électrochimiques « la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ».

## Référence de chapitre II et III :

- [1]- BOUAOUD Moufida, Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable, Université Ferhat ABBAS - Sétif 1. 2014.
- [2]- Sameh Athmani, Mémoire magistère, Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion, 2012-2013.
- [3] Y. HAMPLAOUI, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de revêtements D'oxyde de cérium sur acier et acier électro zingué. Univ Badji mokhtar-ANNABA(2008).
- [4]- Aurélie Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Université de La Rochelle, 2010.
- [5]- Bouzidi Badreddine, Mémoire magistère, Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie.
- [6]- <https://thesis.univ-biskra.dz/2388/2/chapitre%20.pdf>.
- [7] Claire Hazotte, traitement de la matière active d'accumulateurs ni-cd en fin de vie par couplage électrolixiviation/électrodéposition, université de lorraine, le 05 décembre 2014.
- [8] J.P.Brenet et A.Grund, C.R Academy. Science 242 (1956) .
- [9] K.J Takahashi et A.Kazawa ,J.Metals 22 (1970) .
- [10]- Marthe Ndjeri-Ndjouhou, Synthèse et Caractérisation de la birnessite électrodéposée : Application à la dégradation du glyphosate, 05 mars 2012.
- [11]- Salmi Ouahida, Allele Asma, Electrodeposition de l'oxyde de Zinc sur des Substrats de Carbone Synthèse, Caractérisation et Mécanisme de Croissance, Université 8 Mai 1945 Guelma, Juin 2017.
- [12]- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope\\_optique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope_optique).

- [13]- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_infrarouge](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge).
- [14]- Adrien Mery, Oxydes de Manganèse et ses composites à base de nanotubes de Carbone ou de Graphène pour la réalisation de supercondensateurs, Laboratoire physicochimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E)-Université François-Rabelois de Tours, le 19 Octobre 2016.
- [15]- Mathias Borella, Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PEVCD à partir d'un composé organosilicic cyclique, Ecole doctorale EMMA, le 24 Novembre 2006.
- [16]<http://fsr.um5.ac.ma/cours/chimie/GUEDIRA/Master%20de%20Sciences%20Analytiques-M9%20Spectr.%20UV-visible/Word/Master%20Sc%20Anal%20Cours%20IR.pdf>.
- [17]- Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages 17, Rue Hamelin ; 75016 PARIS.
- [18]- Leila I AMIRI, Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne), Université ferhat abbas-setif, 14 / 06 / 2011.
- [19]- REGUIG ABDELLATIF, Etude Electrochimique des Complexes de Quelques Métaux de Transitions Dérivés des Ligands Hydrazides et Hydrazones, Université abou bekr belkaid-Tlemcen, 04 / 07 / 2013.
- [20]- Mina BOULKROUNE, INHIBITION DE LA CORROSION DU ZINC EN MILIEU ACIDE, Université de constantine 1, 04/ 02 / 2014.
- [21]- Jean-baptiste Jorcin, spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, le 14 mars 2007.
- [22]- Oulabbas Amel, nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, 2012 – 2013.



***CHAPITRE VI : MÉTHODES  
EXPÉRIMENTALES***

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. La technique électrochimique est présente, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude. Les méthodes d'analyses physico-chimiques permettent d'identifier le produit synthétisé et d'apporter des informations sur sa structure.

### VI.1 Synthèses du dioxyde de manganèse

#### VI.1.1 Produit chimique

Dans la synthèse du dioxyde de manganèse on utilise les produits chimiques suivants :

- 1- Permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$ .
- 2- Ethanol (99 %).
- 3- Sulfate de potassium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- 4- Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### VI.1.2 Dispositif expérimentale

Le dispositif utilisé dans les expériences consiste en:

- 1- Potentiostat / Galvanostat / FRA Bio-logic piloté par ordinateur (**Figure VI.1**).
- 2- Une plaque chauffante dotée d'un agitateur.
- 3- Becher (50-100 ml).
- 4- Verre de montre.
- 5- Pipette de montre.
- 6- Spatule.
- 7- Balance analytique.
- 8- Fiole jaugée.

9- Sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

10- Etuve.

11- Un thermomètre pour suivre l'évolution de la température.

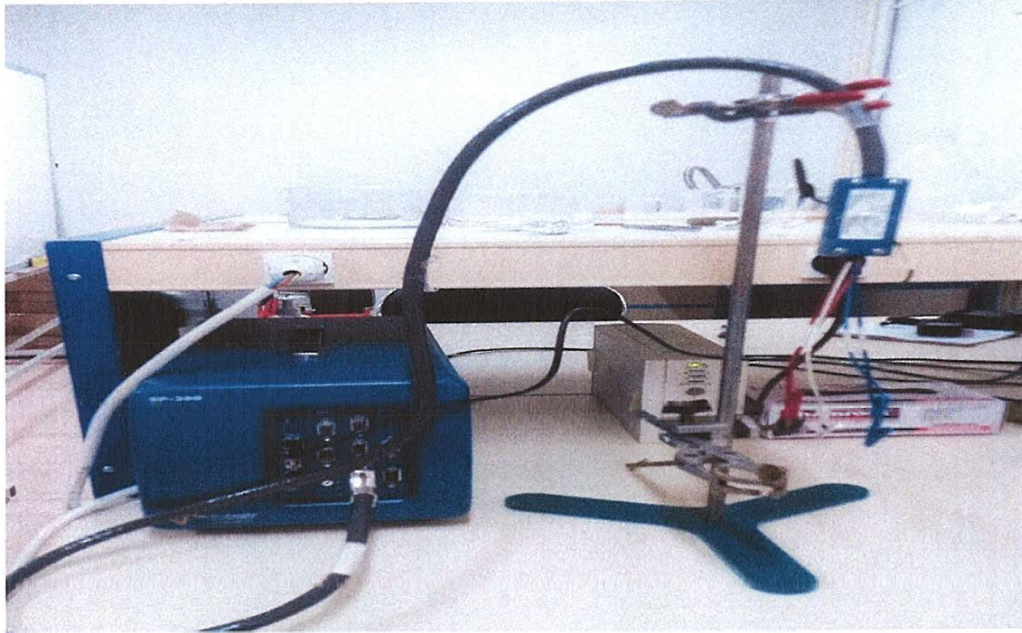


Figure VI.1: Potentiostat / Galvanosation/ FRA

### VI.1.3 Electrodeposition

#### VI.1.3.1 substrat

Concernant le matériau utilisé comme substrat, plusieurs choix s'offrent comme le carbone, l'argent, le silicium doré, le cuivre, l'or et également l'acier inoxydable.....

Nous avons choisi le carbone comme substrat pour ce procédé .Ce choix est motive par :

- 1- L'excellente stabilité chimique et électrochimique des électrodes carbone à travers une large fenêtre de potentiel.
- 2- La conductivité des élevée des électrodes carbone.

- 3- Le faible cout des électrodes de carbone, ce qui rend la déposition du dioxyde de manganèse sur les substrats de carbone attrayant pour l'industrie.
- 4- La nature poreuse de l'électrode de carbone [1].

### VI.1.3.2 Bain d'électrodéposition

La synthèse du dioxyde de manganèse a été effectuée par déposition électrochimique en utilisant un bain d'électrodéposition contenant :

- 1- 0,25 M  $\text{KMnO}_4$  : Ce produit a l'avantage d'être à la fois source d'ion de manganèse et d'oxygène et de potassium.
- 2- 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : Par améliorer la conductivité électrique au bain d'électrodéposition.

### VI.1.3.3 cellule d'électrodéposition

L'électrodéposition a été effectuée dans une cellule à trois électrodes (**Figure VI.2**)

- 1- **Electrode de travail** : C'est le substrat du carbone.
- 2- **Electrode auxiliaire (contre électrode)**: est un fil de platine.
- 3- **Electrode de référence**: L'électrode de référence (ER) est Ag/AgCl.

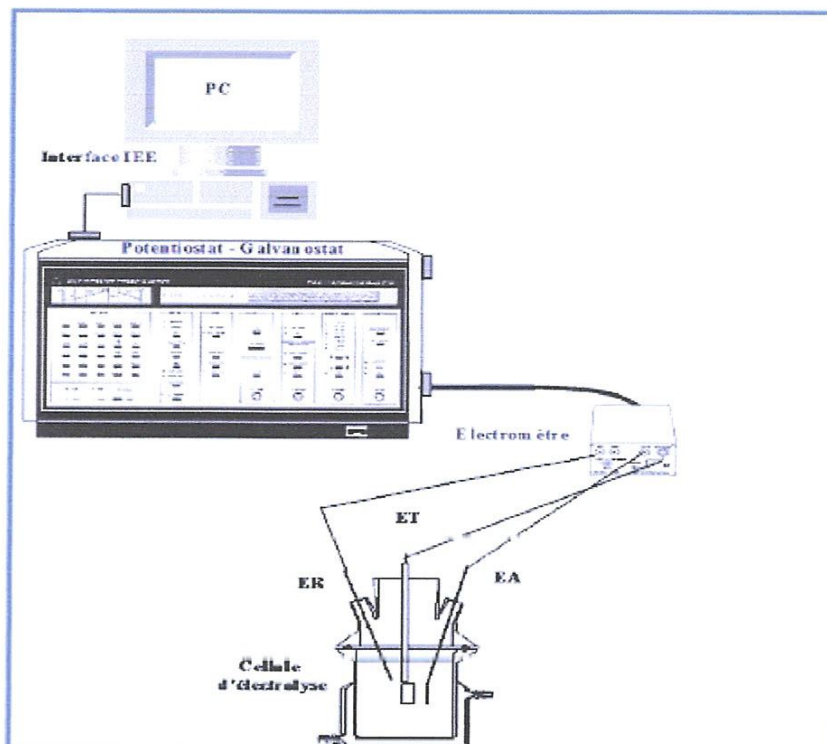


Figure VI.2 : Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat).

### VI.1.3.4 conditions d'électrodéposition

Le bain d'électrodéposition est composé comme suit :

- 1- Le bain d'électrodéposition a été porté à une température de 80 °C qui a été conservée le temps de la synthèse.
- 2- L'électrodéposition a été effectuée en mode potentiostatique en appliquant un potentiel de 1V vs Ag/AgCl.
- 3- En utilise plusieurs temps d'électrodéposition sont : 10, 20, 60, 300, 600 et 1200 second.

### **VI.1.3.5 lavages et séchage des films du dioxyde de manganèse électrodéposition**

Les films du dioxyde de manganèse électrodéposition ont été lavés avec de l'eau distillée, ensuite ont été séchage dans l'étuve à une température de 100 °C pendant une nuit.

### **VI .1.3.6 Détermination de la masse du dioxyde de manganèse électrodéposés**

La masse du dioxyde de manganèse a été déterminée en pesant le substrat de carbone nu et le filme du dioxyde de manganèse électro déposé sur le substrat de carbone après nettoyage et séchage selon l'équation suivante :

$$\text{Masse (MnO}_2\text{)} = \text{masse (C + MnO}_2\text{)} - \text{masse C}$$

On a utilisé la balance analytique de précision 0,0001g pour déterminer les masses.

### **VI .1.3.7 Famille d'échantillons**

Les deux familles d'échantillons ont été préparées :

- 1- Famille 1 : Substrat de carbone nommée C.
- 2- Famille 2 : Dioxyde de manganèse électro dépose sur carbone avec déférant temps d'électrodéposition C-MnO<sub>2</sub>-10s, C-MnO<sub>2</sub>-20s, C-MnO<sub>2</sub>-60s, C-MnO<sub>2</sub>-100s, C-MnO<sub>2</sub>-200s, C-MnO<sub>2</sub>-500s.

### VI.2 Caractérisation morphologie

Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par le microscope optique, spectroscopie infrarouge.

#### VI.2.1 Spectroscopie optique

On prend plusieurs photos des échantillons à partir d'un déférente grossément (80 et 300).

#### VI.2.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une des méthodes utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Afin d'étudier les échenillas par la spectroscopie infrarouge, nous nettoyons d'aborde le dispositif avec l'acétone, Puis nous mettons le substrat et ses installé et on exécute le programme sur l'ordinateur et finalement nous montre le spectre.

## VI .3 Caractérisations électrochimiques

Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par voltamètre cyclique, la spectroscopie d'impédance.

### VI.3.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée pour les caractérisations électrochimiques est constituée de trois électrodes :

- 1- Electrode de travail : C'est les échantillons objet de la caractérisation soit :  
Substrat de Carbone nu nommé: C, C-MnO<sub>2</sub>-10s, C-MnO<sub>2</sub>-20s, C-MnO<sub>2</sub>-60s, C-MnO<sub>2</sub>-300s, C-MnO<sub>2</sub>-600s, C-MnO<sub>2</sub>-1200s
- 2- Electrode secondaire : est un fil de platine.
- 3- Electrode de référence : électrode Ag/AgCl.

### VI.3.2 électrolyte et condition de caractérisation

La caractérisation électrochimique ont été effectuées dans un électrolyte de 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .Les mesures ont été effectuée à la température ambiante.

### VI.3.3 Caractérisation par Voltampérométrie cyclique

La voltamètre cyclique est une méthode d'électro-analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. Les échantillons ont été caractérisés en utilisant la voltammétrie cyclique dans une fenêtre de potentiel, allant de 0,9



à -0,1 vs Ag/AgCl. Dans ce travail on été utilisées une différente vitesse de balayage de 1 à 100 mV/S.

### VI.3.4 Spectroscopie d'impédance

L'impédance est une caractéristique physique d'un système définie comme le rapport d'une grandeur caractérisant une excitation à laquelle il est soumis à celui d'une grandeur caractérisant sa réponse. Le plus souvent, cette notion s'applique à des grandeurs variables, dont l'évolution peut s'étudier selon les méthodes de l'analyse harmonique. L'impédance a été définie d'abord dans le domaine de l'électricité par Oliver Heaviside, puis généralisée à d'autres domaines, où elle permet, en présence d'un phénomène périodique, de reprendre les mêmes calculs. L'échantillon a été caractérisé en utilisant la spectroscopie d'impédance dans une fenêtre de potentiel, allant de 0,9 à -0,1 vs Ag/AgCl. Dans ce travail en utilise une différente vitesse de balayage de 20 mV a été appliqué a une gamme de fréquence 100 kHz à 10 mHz, et la constante phase élément (OCP) de 10 mV.

### VI.4 conclusion

Ce chapitre a traite les procédés expérimentaux effectués dans ce travail de recherche. On a présenté les produite chimique, les équipements et les instruments utilisées dans le procèdes d'électrodéposition a en détail. Une section a été allouée aux conditions expérimentales des méthodes de caractérisation morphologique : microscope optique, spectroscopie infrarouge, et les méthodes de caractérisation électrochimiques appliquées : La voltammétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance. Dans le prochain chapitre, on exposera les résultats et discussion.

## Référence de chapitre VI :

[1] Salmi Ouahida, Allele Asma, Electrodéposition de l'oxyde de Zinc sur des Substrats de Carbone Synthèse, Caractérisation et Mécanisme de Croissance, Université 8 Mai 1945 Guelma, Juin 2017.

***CHAPITRE V:***  
***RÉSULTATS ET DISCUSSION***

noyaux sont formés sur tous les sites de croissance possible durant un temps très court et la nucléation est considérée comme instantanée. Cependant, si le taux de nucléation est lent, la nucléation prend place à la surface de l'électrode tandis que les centres de nucléation précédente continuent à croître et la nucléation est considérée comme progressive.

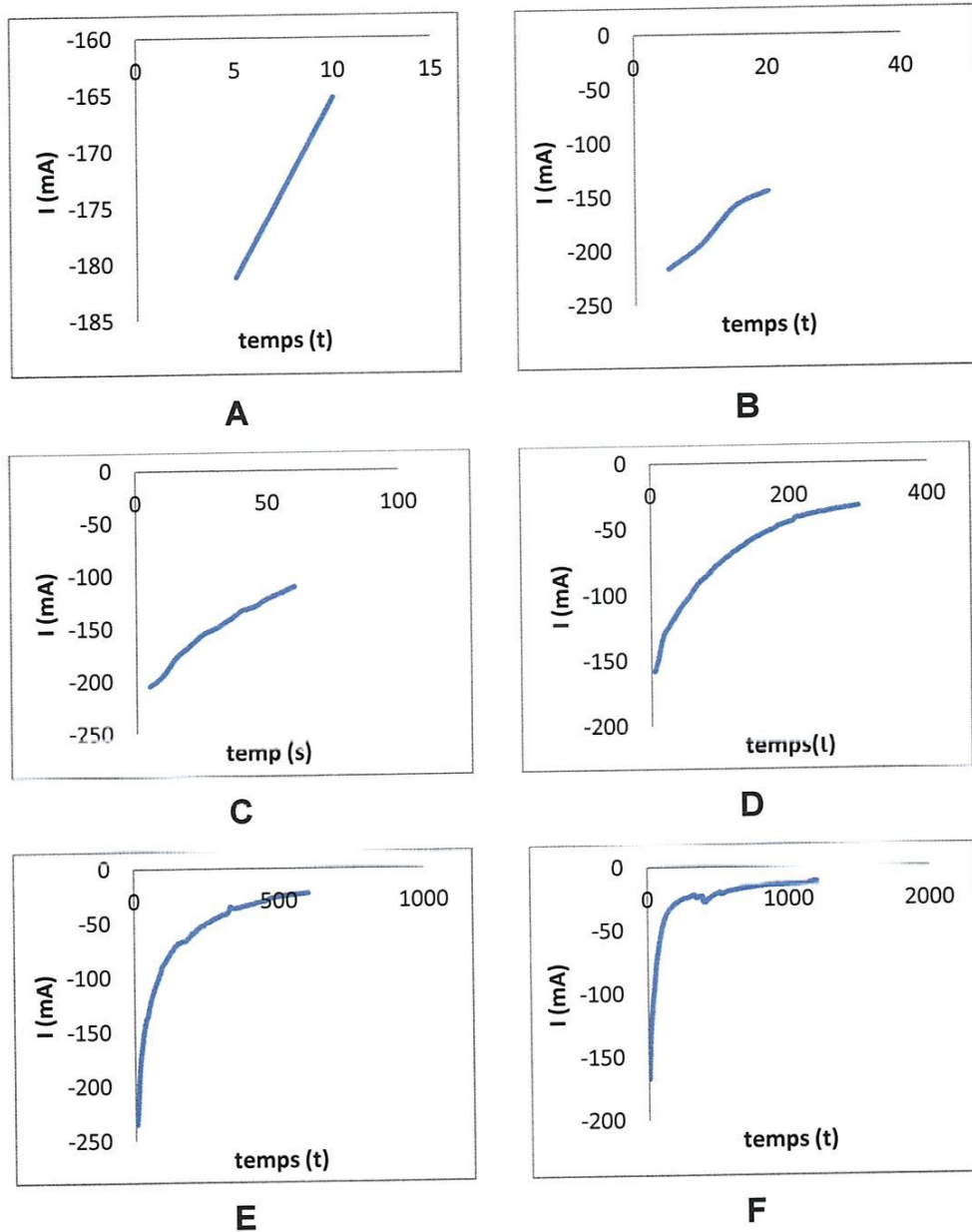
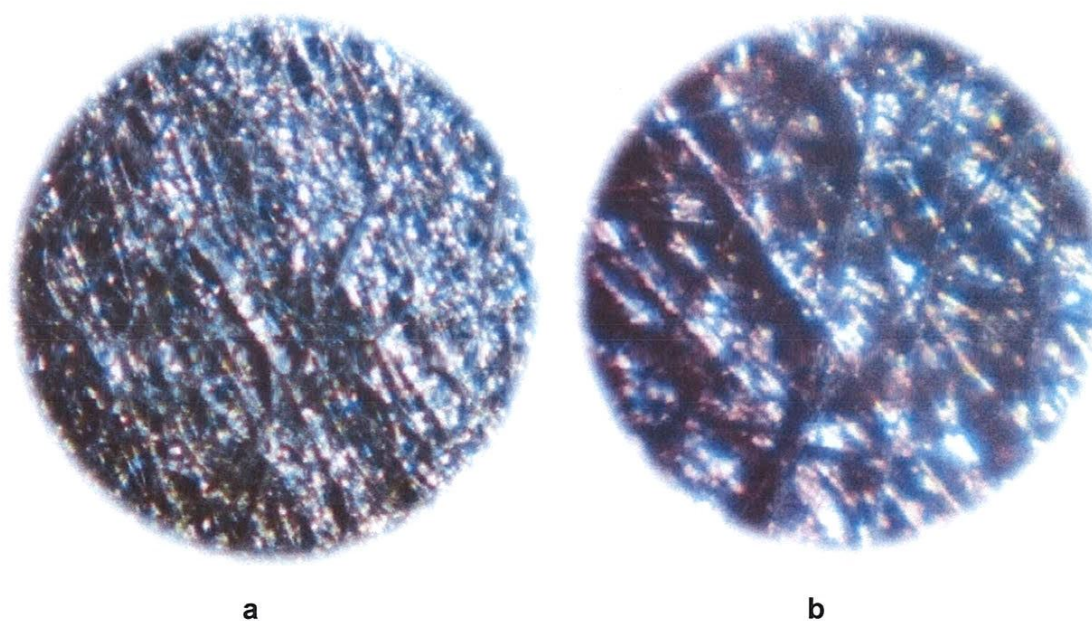


Figure V.1 : Courbes de l'électrodéposition du  $MnO_2$  à un potentiel de 0.9 à -0.1 V/Ag AgCl sur l'électrode (a : C- $MnO_2$ -10, b : C- $MnO_2$ -20, c : C- $MnO_2$ -60, d : C- $MnO_2$ -300, e : C- $MnO_2$ -600, f : C- $MnO_2$ -1200).

## V.2 Caractérisation par microscopie optique

Le substrat de carbone C a été caractérisé par microscopie optique.

Les images à un grossissement de 80 et 300 sont présentent dans **la Figure V.2**. Le substrat de carbone C et caractérisé par une structure fibreuse poreuse et on n'observe aucun dépôt.



**Figure V.2: Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C (a: grossissement 80, b: grossissement 300).**

Suite à l'électrodéposition du dioxyde de manganèse sur les électrodes de carbone C, les échantillons ont été caractérisés par un microscope optique. Les **Figures V.3, V.4, V.5, V.6, V.7** montrent les images des électrodes C-MnO<sub>2</sub>-20, C-MnO<sub>2</sub>-60, C-MnO<sub>2</sub>-300, C-MnO<sub>2</sub>-600, C-MnO<sub>2</sub>-1200 à un grossissement de 80 et 300. Le substrat C montre une structure fibreuse poreuse vacante de toute forme de dépôts. Cependant la surface des l'électrode C-MnO<sub>2</sub>-20, C-MnO<sub>2</sub>-60, C-MnO<sub>2</sub>-300,

C-MnO<sub>2</sub>-600, C-MnO<sub>2</sub>-1200 est caractérisée par la présence de particules blanches de différentes tailles déposées sur la surface du substrat de carbone C.

On note que la couverture du substrat de carbone C augmente avec l'augmentation du temps d'électrodéposition. (i) Dans le cas de temps d'électrodéposition court (20, 60s), on observe une couverture partielle du substrat de carbone par des particules de MnO<sub>2</sub> de petite taille. (ii) Dans le cas de temps d'électrodéposition lent (300, 600 1200s), on observe une couverture totale du substrat par des particules de MnO<sub>2</sub> de taille élevée.

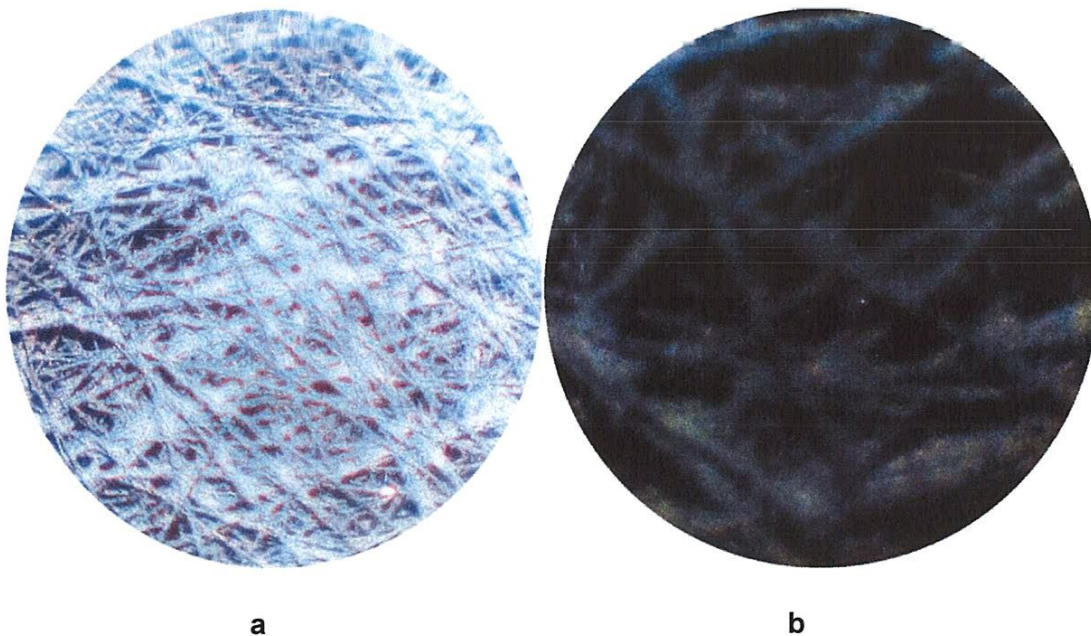


Figure V.3: Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-20 (a: grossissement 80, b: grossissement 300).

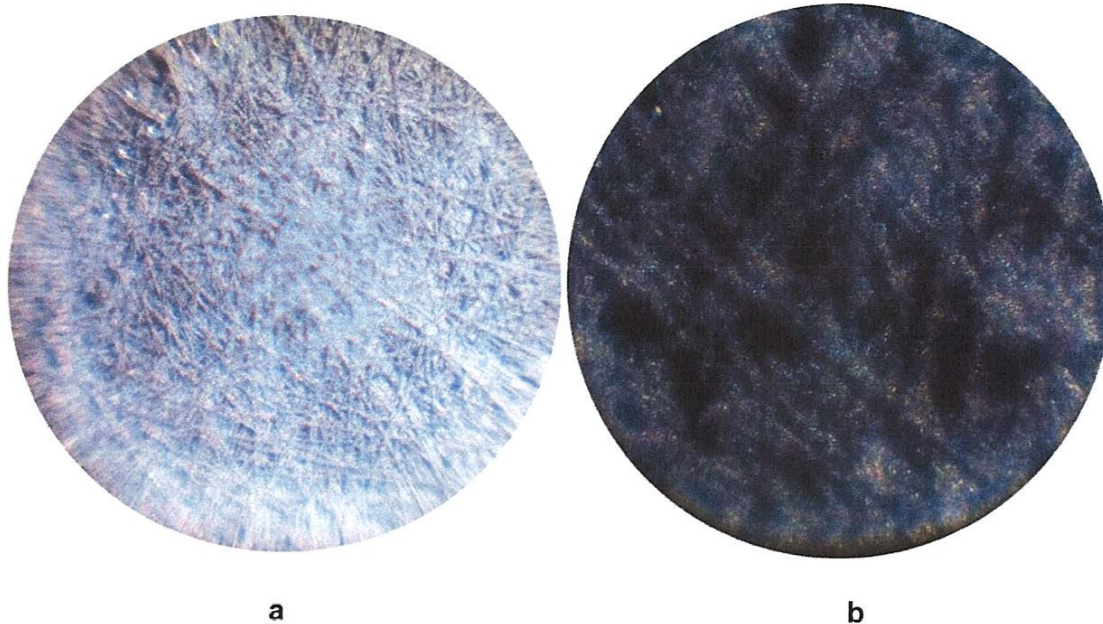


Figure V.4 : Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-60 (a: grossissement 80, b: grossissement 300).

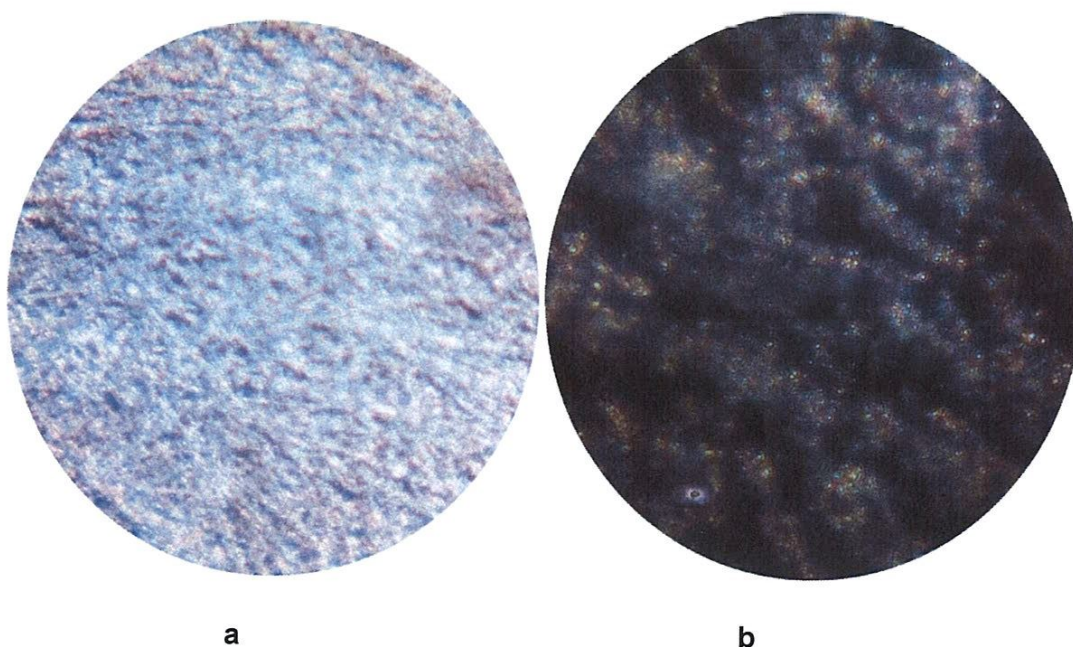


Figure V.5 : Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-300 (a: grossissement 80, grossissement 300).



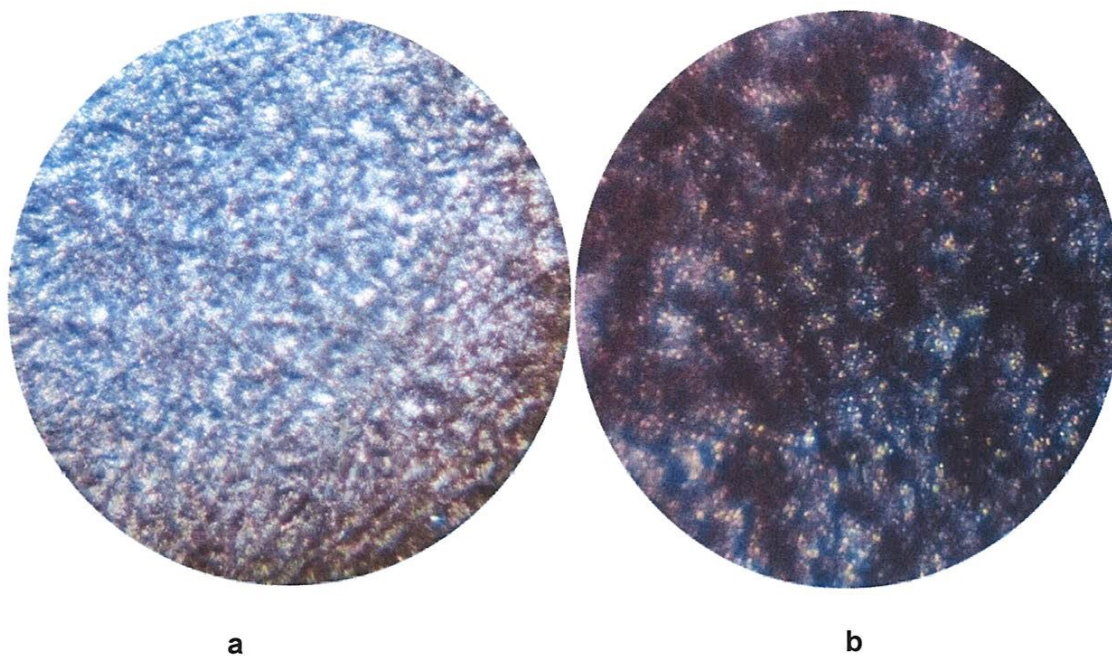


Figure V.6 : Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-600 (a: grossissement 80, grossissement 300).

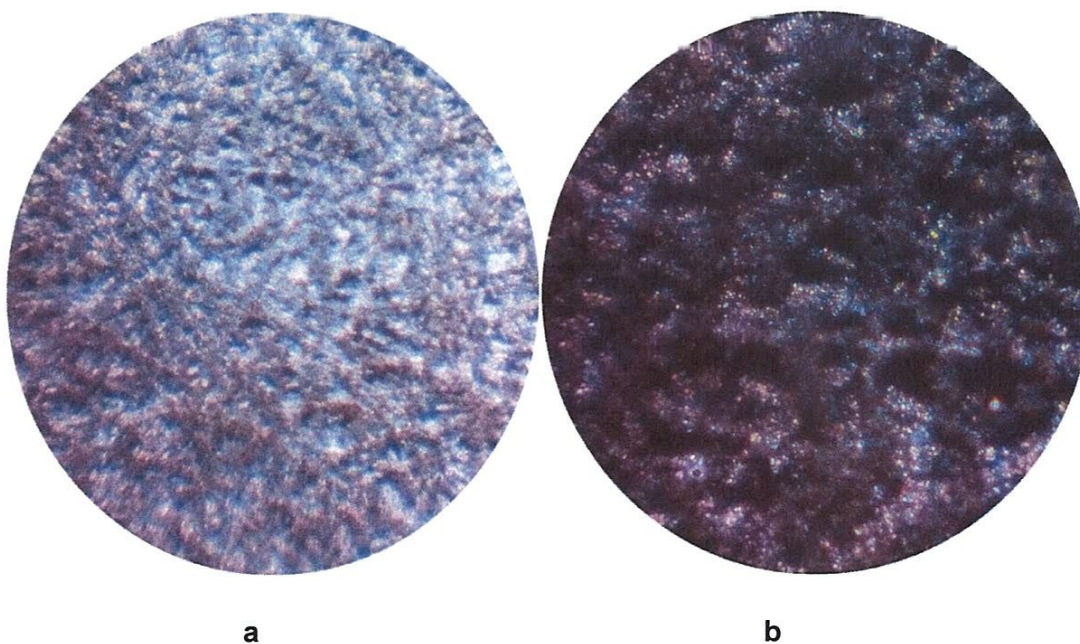


Figure V.7 : Image par microscopie optique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-1200 (a: grossissement 80, grossissement 300).

### V.3 Spectroscopie infrarouge

La **Figure V.8** présente spectroscopie infrarouge des électrodes de carbone C et C-MnO<sub>2</sub>-20. Dans le **spectre a** (l'électrode de carbone) on observe trois bandes à 2300, 2050 et 1950 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées aux groupes fonctionnels -CH-CH<sub>2</sub> et -CH<sub>3</sub>. Le **spectre b** (l'électrode C-MnO<sub>2</sub>-20) inclus les mêmes bandes du spectre a en plus de 3 bandes d'absorption observer.

- Le large typique l'absorption dans la gamme de longueurs d'onde entre 4000 et 3500 cm<sup>-1</sup> sont attribués à la fois la collision d'étirement de H-O-H et l'absorption d'hydroxyle.
- Le pic détecté à 1650 cm<sup>-1</sup> symbolisé la collision de flexion d'adsorbée eau. La présence simultanée de ces deux pics indique l'existence de la molécule adsorbée H<sub>2</sub>O pour cet échantillon [3].
- Un pic à 600 cm<sup>-1</sup> correspond à la caractéristique collision d'étirement d'O-Mn-O. Il est a noté que dans la littérature la bande à 600 et 475 cm<sup>-1</sup> est attribuée O-Mn-O [4], cela confirme le succès de l'électrodéposition du MnO<sub>2</sub> sur le carbone.

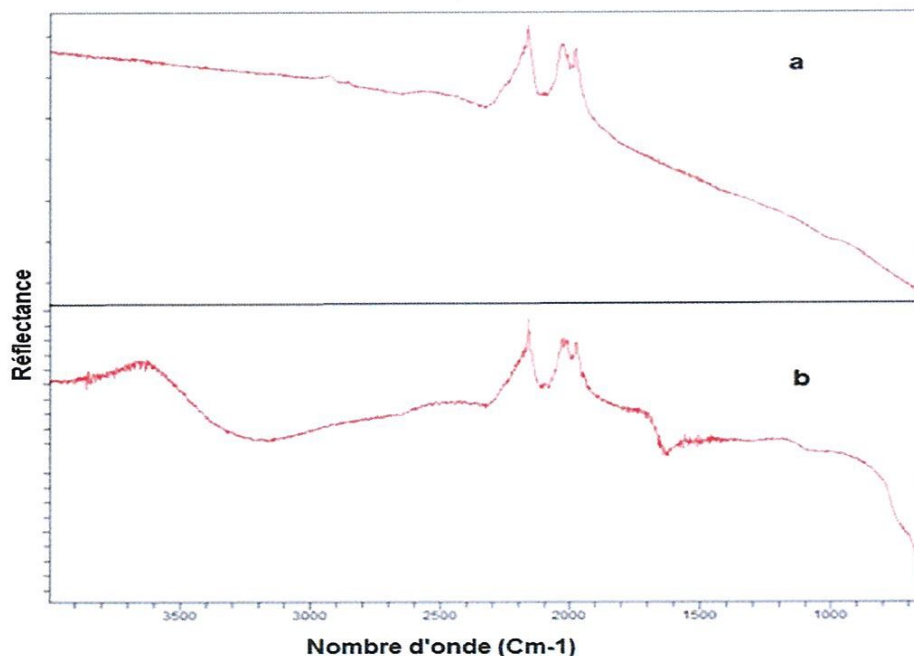


Figure V.8 : Spectroscopie infrarouge (a) de carbone (b): de C-MnO<sub>2</sub>-20).

#### V.4 Confirmation de l'électrodéposition du dioxyde de manganèse par le diagramme de stabilité du manganèse en solution

Le diagramme de stabilité du manganèse (E-pH) est exposé dans la Figure V.9. Le manganèse présente une chimie complexe due à de nombreux degrés d'oxydation avec la possibilité de former de multiples composés en fonction du pH. Dans les procédures d'électrodéposition effectuée dans le cadre de ce travail de recherche les conditions suivantes sont utilisées :

- pH du bain d'électrodéposition = 2
- Le potentiel d'électrodéposition appliqué est de 1 V/Ag AgCl qui est équivalent à 1,119 V/NHE (pour faciliter la lecture sur le diagramme).

Selon le diagramme de stabilité du manganèse (E-pH) et les conditions d'électrodéposition appliquées, la confirmation de l'électrodéposition du dioxyde de manganèse est assurée.

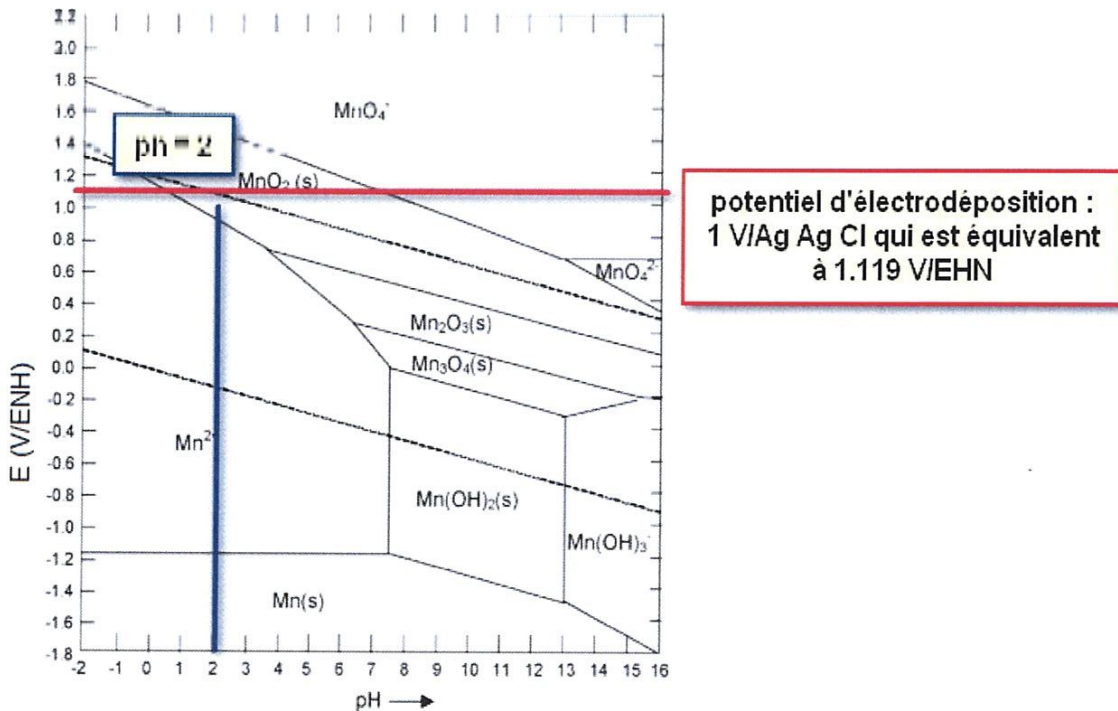


Figure V.9 : Diagramme de stabilité du manganèse en solution [14]. Ligne rouge : le potentiel d'électrodéposition appliqué. Ligne bleue : le PH=2.

## V.5 Effet de temps d'électrodéposition sur la masse d'oxyde de manganèse

Dans la **Figure V.10** on présente l'évolution de la masse du dioxyde de manganèse synthétisé en fonction de temps électrodéposition. Il est clair que la masse est proportionnelle au temps d'électrodéposition. Plusieurs courbes de tendance sont proposées pour décrire l'effet de temps d'électrodéposition sur la masse du dioxyde de manganèse :

- ❖ Courbe de tendance linéaire (courbe en Rouge) avec un coefficient de détermination  $R^2=0.910$ . À partir de cette courbe on peut définir la relation suivante entre la masse électrodéposée et le temps d'électrodéposition:

$$m \text{ (mg)} = 0.010 t \text{ (s)} + 2.130.$$

- ❖ Courbe de tendance Puissance (courbe en Violet) avec un coefficient de détermination  $R^2=0.977$ . À partir de cette courbe on peut définir la relation suivante entre la masse électrodéposée et le temps d'électrodéposition :

$$m \text{ (mg)} = 0.191 t \text{ (s)}^{0.618}.$$

- ❖ Courbe de tendance logarithmique (courbe en vert) avec un coefficient de détermination  $R^2=0.956$ . À partir de cette courbe on peut définir la relation suivante entre la masse électrodéposée et le temps d'électrodéposition :

$$m \text{ (mg)} = 2.568 \ln(t \text{ (s)}) - 6.336.$$

- ❖ Courbe de tendance exponentielle (courbe en noir) avec un coefficient de détermination  $R^2=0.661$ . À partir de cette courbe on peut définir la relation suivante entre la masse électrodéposée et le temps d'électrodéposition :

$$m \text{ (mg)} = 1.701 e^{0.002 t \text{ (s)}}.$$

A ce stade de recherche et en tenant en compte uniquement du coefficient de détermination  $R^2$ , il nous semble que la tendance puissance est plus convenable.

Pour confirmer cette hypothèse, on doit effectuer d'autres expériences et introduire des données cinétiques et thermodynamiques tout en effectuant des calculs théoriques. Cela est une tâche qui dépasse le cadre du présent travail.

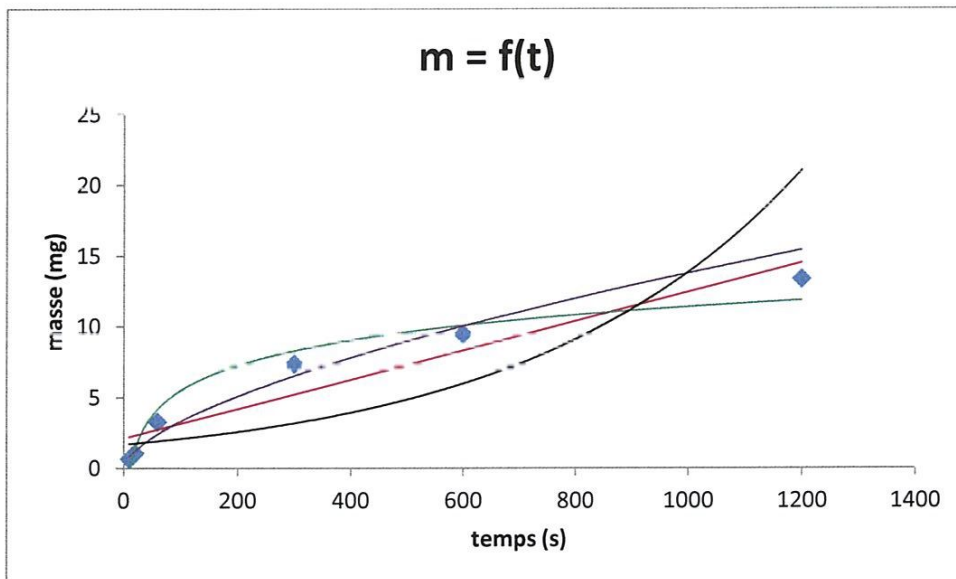


Figure V.10 : évolution de la masse du dioxyde de manganèse en fonction du temps d'électrodéposition, courbe de tendance linéaire (courbe en rouge), courbe de tendance exponentielle (courbe en noir), courbe de tendance puissance (courbe en Violet), Courbe de tendance logarithmique (courbe en vert).

## V.6 mécanismes de croissance

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocristallisation est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique [6].

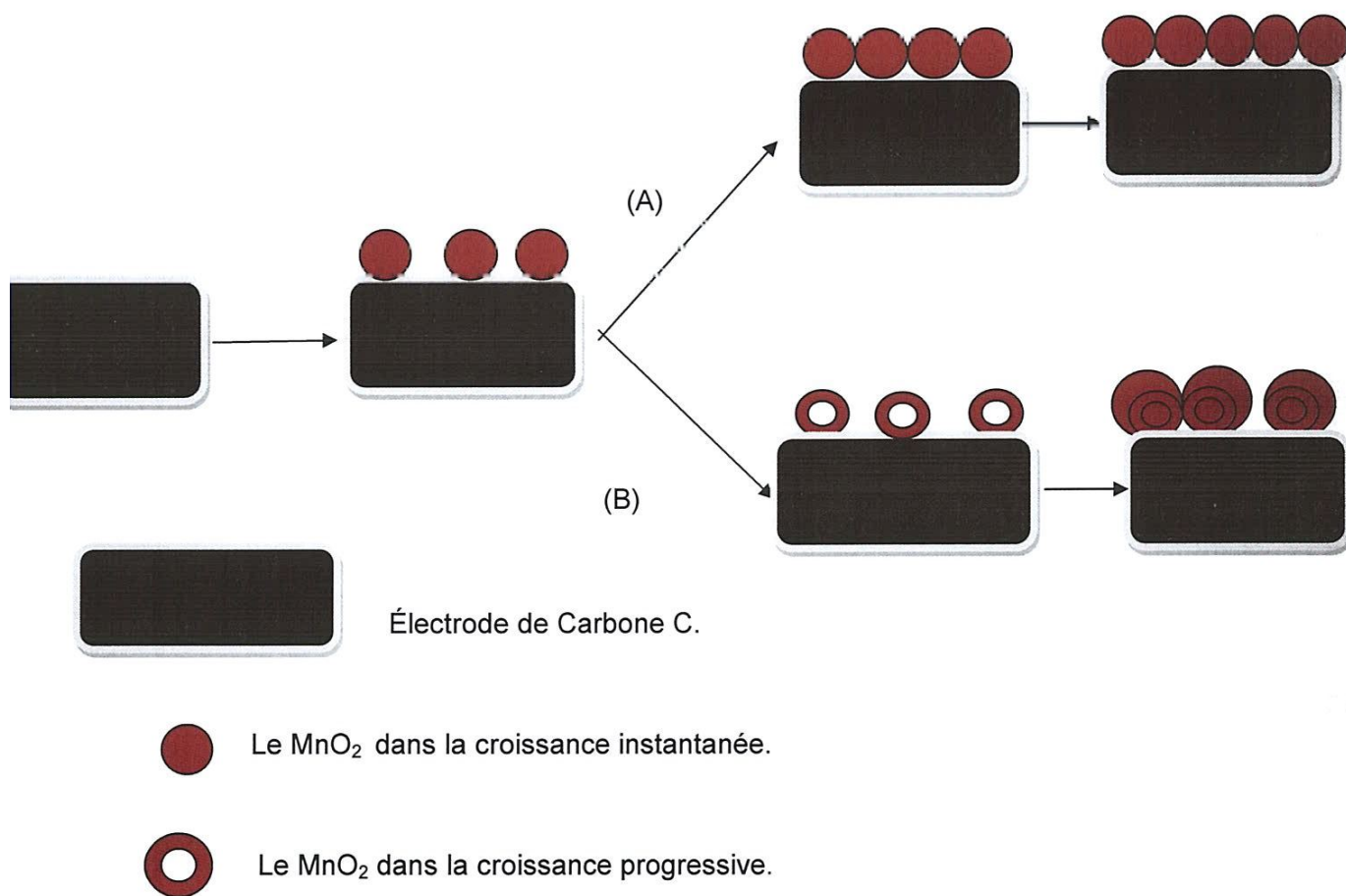
Les deux processus (nucléation et croissance) sont en compétition, ils dépendent des paramètres chimiques et électrochimiques et ils influent essentiellement sur la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts. Pour prévoir l'aspect morphologique des films électrodéposés, il est donc nécessaire d'identifier les mécanismes de nucléation intervenant dans une synthèse électrochimique ainsi que l'influence des différents paramètres sur cette nucléation. Pour cela des méthodes théoriques ont été proposées pour mettre en évidence le mode de nucléation lors d'un processus d'électrodéposition.

La première interprétation de la croissance électrochimique en termes de modèle atomique considérait le substrat comme un monocristal exempt d'imperfections. Cette surface parfaite n'a pas de sites de croissance et la nucléation est la première étape du processus de déposition. Ces modèles ont été décrits en 1930 par Erder-Gruz et Volmer. Par la suite, Frank en 1949 a considéré que la surface du substrat est caractérisée par une multitude d'imperfections et de sites de croissance. Ce qui a engendré par la suite un changement majeur dans l'interprétation théorique des processus de déposition avec la proposition de nouveaux modèles de croissance cristalline. À titre d'exemple, dans le cas de la croissance d'une multicouche ou l'électrodéposition de couches minces, il existe deux modèles de nucléation : la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D), et pour chaque modèle de nucléation on peut distinguer deux types de nucléation [7].

1. **La nucléation instantanée** : dans ce type de nucléation, tous les sites de réaction à la surface de substrat sont activés simultanément et le nombre des nucléi est saturé dès les premiers instants de dépôt.

2. **La nucléation progressive** : dans ce cas, le nombre de nucléi formé à la surface n'est pas saturé et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de l'électrodéposition.

Selon les observations microscopiques et les cours chronoampèrètrie, les deux types de croissance (instantanée ou progressive) peuvent avoir lieu selon le temps d'électrodépositions appliqué. Dans la **Figure V.11**, on présente les deux modèles de croissance envisables (instantanée ou progressive). Un temps d'électrodépositions favorise la nucléation instantanée tandis qu'un temps d'électrodéposition long peut provoquer une nucléation progressive.



**Figure V.11 : Processus de croissance du dioxyde de manganèse sur un substrat de carbone (A) croissance instantanée ; (B) croissance progressive.**

La Figure V.12 a montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation du dioxyde de manganèse intervenant dans une électrodéposition d'une multicouche [8].

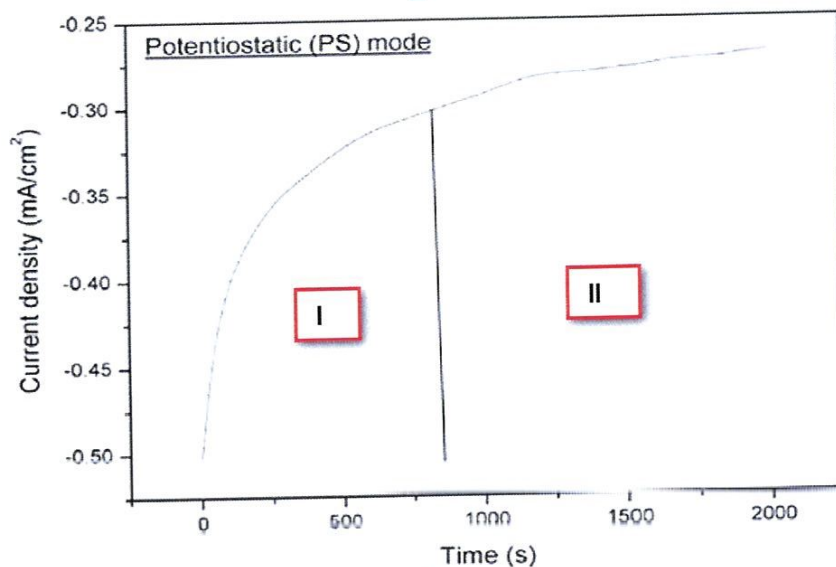


Figure V.12: l'allure de croissance du dioxyde de manganèse

Sur la courbe précédente, on peut distinguer deux zones principales :

1. L'augmentation de la densité de courant dans la **zone I** est la conséquence d'une croissance de premiers germes de dépôt. Dans cette zone, la croissance des germes se fait d'une façon aléatoire (croissance instantanée) [7].
2. Dans la **zone II**, la croissance des nuclei n'est plus indépendante, elle se fait par conséquent sur les premiers germes déjà déposés (une croissance progressive), d'où une baisse de la densité de courant. Cette diminution de courant est due à une baisse de la surface active de l'électrode de travail, mais également à une baisse de la concentration en espèces électroactives dans la zone interfaciale [7].

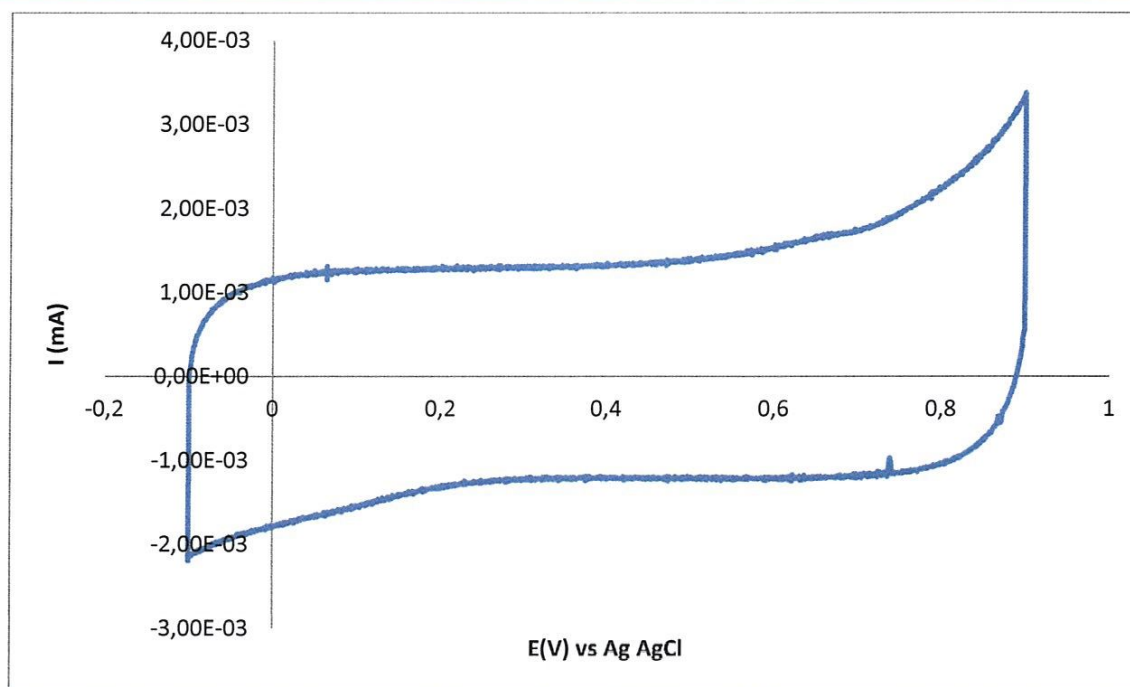


## V.6 Caractérisation par voltammétrie cyclique

En électrochimie, la voltammétrie cyclique est une technique d'électro analyse, cette méthode est basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Le potentiostat permet d'appliquer un potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Le potentiel  $V$ , varie avec une vitesse de balayage  $v$  constante. Le courant passe de l'électrode de travail à la contre-électrode. Un montage à trois électrodes est utilisé. Lors des mesures, l'électrode de travail est masquée par un scotch de façon à laisser  $1 \text{ cm}^2$  pour la surface active. Ensuite les courbes courant-potentiel sont normalisées par rapport à cette surface. Quand nous travaillons en mode potentiostatique, l'électrode de travail est maintenue à un potentiel contrôlé par rapport à l'électrode de référence. Le passage du courant se fait entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Nous utilisons dans ce cas un système à trois électrodes.

Dans cette étude, les mesures électrochimiques de l'électrode de carbone C est effectuée dans un électrolyte aqueux  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  à la température ambiante. Les voltammogrammes ont été enregistrés à travers une fenêtre de potentiel allant de  $0.9$  à  $-0.1 \text{ V/Ag AgCl}$  avec une vitesse de balayage  $20 \text{ mV/s}$  [9].

La **Figure V.13** présente le voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C (le substrat nu). La réponse électrochimique de cette électrode est caractérisée par une absence totale des pics d'oxydoréduction à travers la fenêtre de potentiel étudiée, cela rend cette électrode idéale pour l'électrodéposition. Ce voltamogramme montre un faible courant électrique [5].



**Figure V.13.** Voltamogramme cyclique de l'électrode de C, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV dans un électrolyte aqueux 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

La réponse électrochimique de l'électrode C- $\text{MnO}_2$ -10 ( $\text{MnO}_2$  électrodéposé sur le carbone pendant 10 s) est présentée dans La Figure V.14. Le voltamogramme de cette électrode est caractérisé par une forme quasi rectangulaire qui est une indication du comportement capacitive de cette électrode. Au deux bord du voltamogramme, on constat une augmentation significative du courant électrique qui est dû à l'évolution de l'oxygène et l'hydrogène [5].

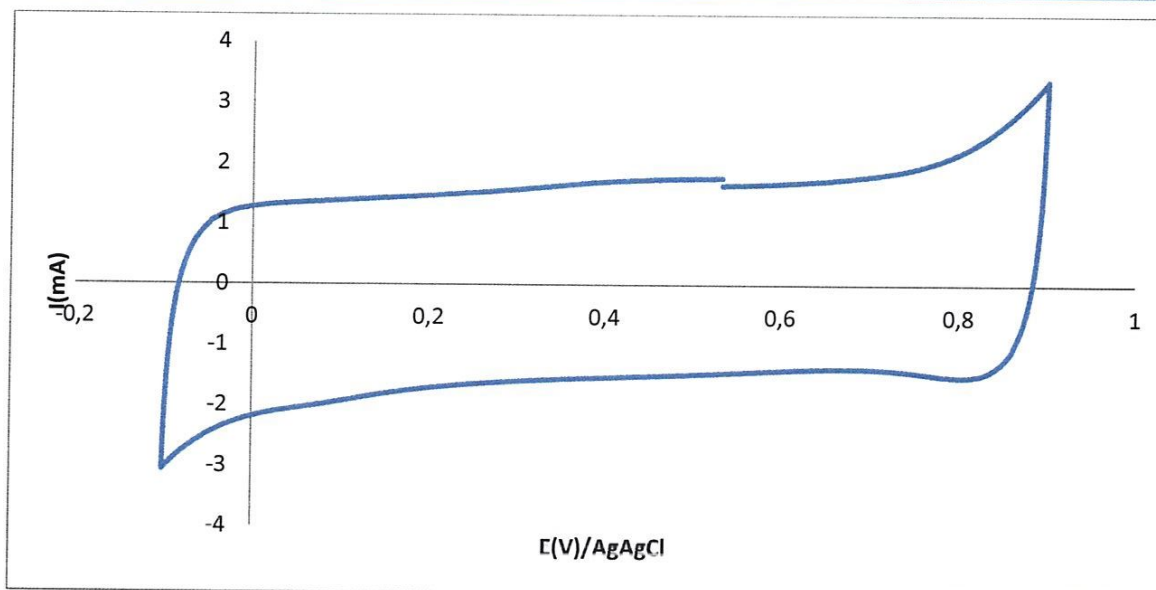


Figure V.14: Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-10, la vitesse de balayage utilisé est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Dans la Figure V.15, on présente le voltamogramme de l'électrode C-MnO<sub>2</sub>-20 (MnO<sub>2</sub> électrodéposé sur le carbone pendant 20s). Ce voltamogramme a une forme rectangulaire et un courant électrique relativement élevé en comparaisant avec les réponses des électrodes C et C-MnO<sub>2</sub>-10 [5].

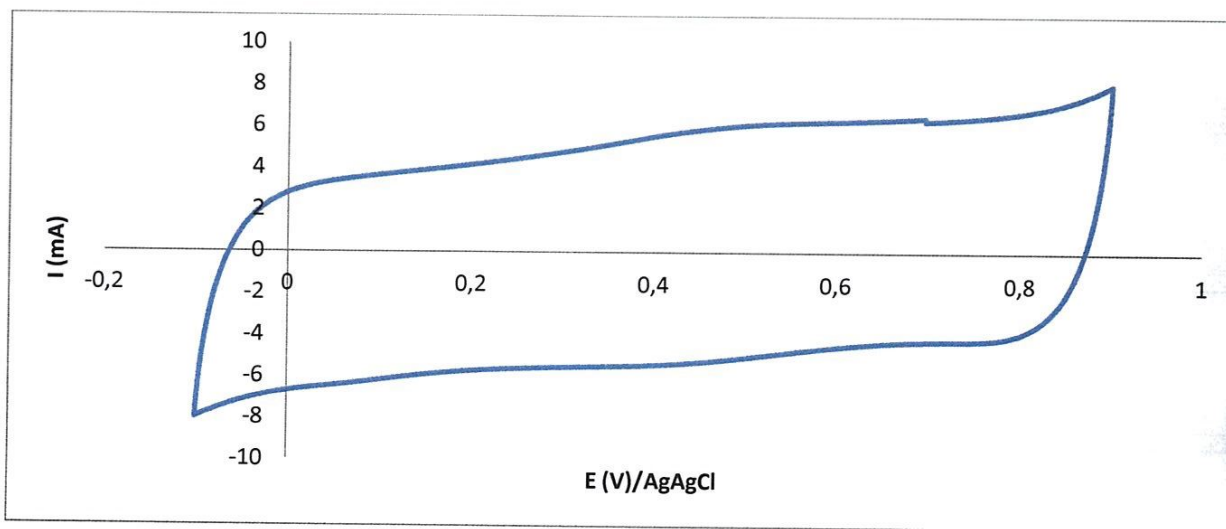
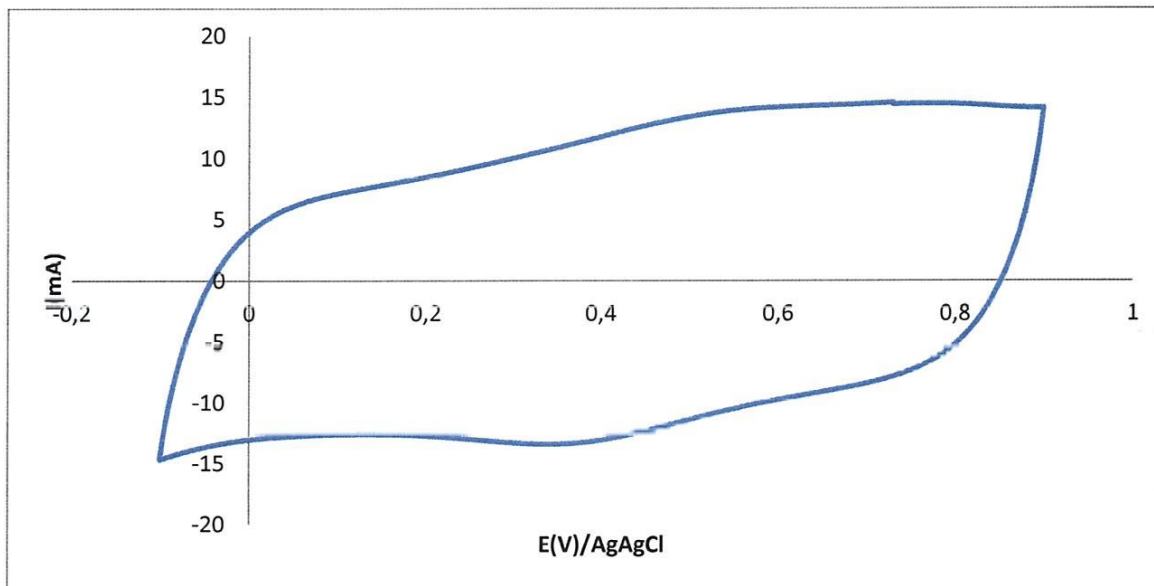


Figure V.15: Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-20, la vitesse de balayage utilisé est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Le voltamogramme cyclique de l'électrode C-MnO<sub>2</sub>-60 (MnO<sub>2</sub> électrodéposé sur le carbone pendant 60 s) est exposé dans La **Figure V.16**. La réponse électrochimique de cette électrode est caractérisée par signal totalement différent de celui de l'électrode C (le substrat nu), ce qui confirme la réalisation du dépôt électrochimique. Le courant électrique relativement élevé en comparaisant avec les réponses des électrodes C, C-MnO<sub>2</sub>-10 et C-MnO<sub>2</sub>-20 [5].



**Figure V.16:** Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-60, la vitesse de balayage utilisé est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Les **Figures V.17, V.18, V.19**, on présente le voltamogramme de l'électrode C-MnO<sub>2</sub>-300 et C-MnO<sub>2</sub>-600 et C-MnO<sub>2</sub>-1200 (MnO<sub>2</sub> électrodéposé sur le carbone pendant 300, 600,1200 s). Ce voltamogramme a une forme non rectangulaire en comparaisant avec les réponses des autres électrodes. Cela est dû a la quantité élevée déposée du MnO<sub>2</sub>, il bien comme que le MnO<sub>2</sub> est caractérisé par une faible conductivité électrique ce qui influe sur le comportement capacitif de l'électrode et par la suite la réponse non rectangulaire sur le voltammogramme cyclique [10].

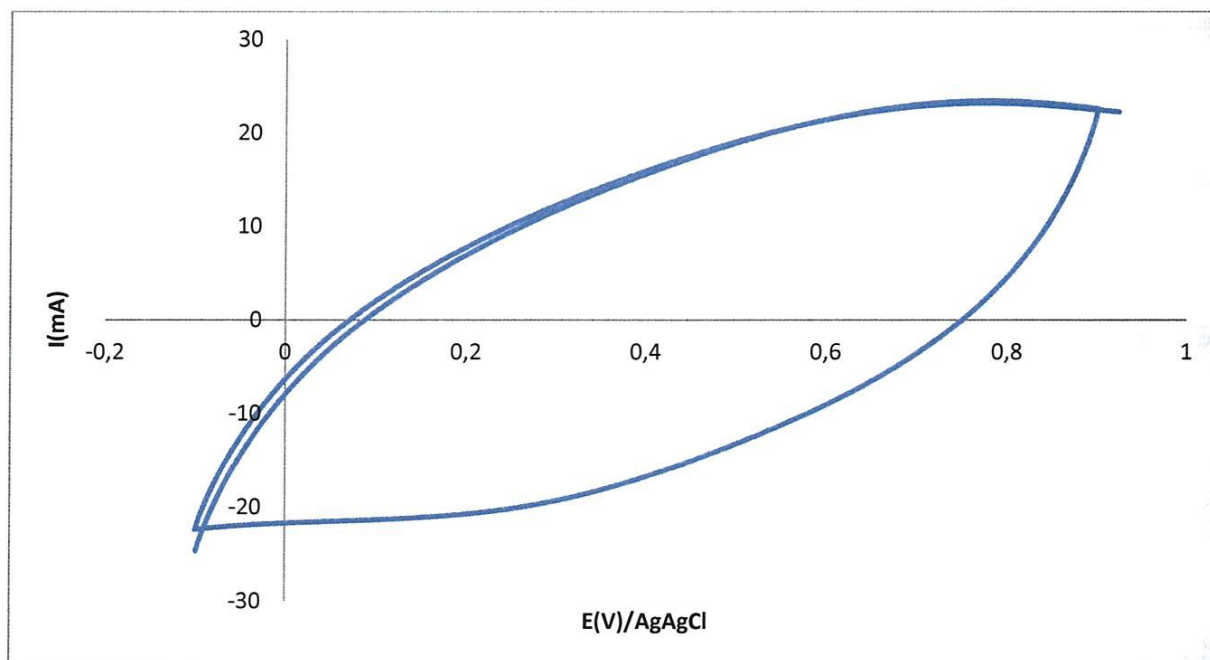


Figure V.17: Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-300, la vitesse de balayage utilisé est 20mV/s dans électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

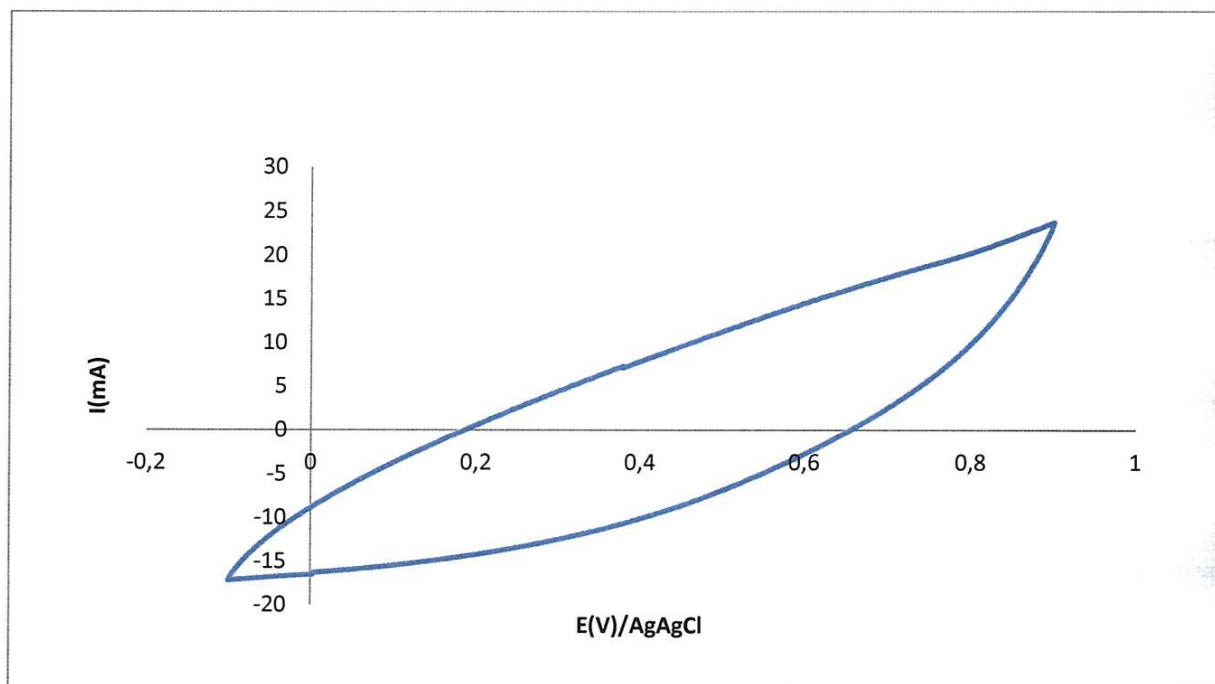
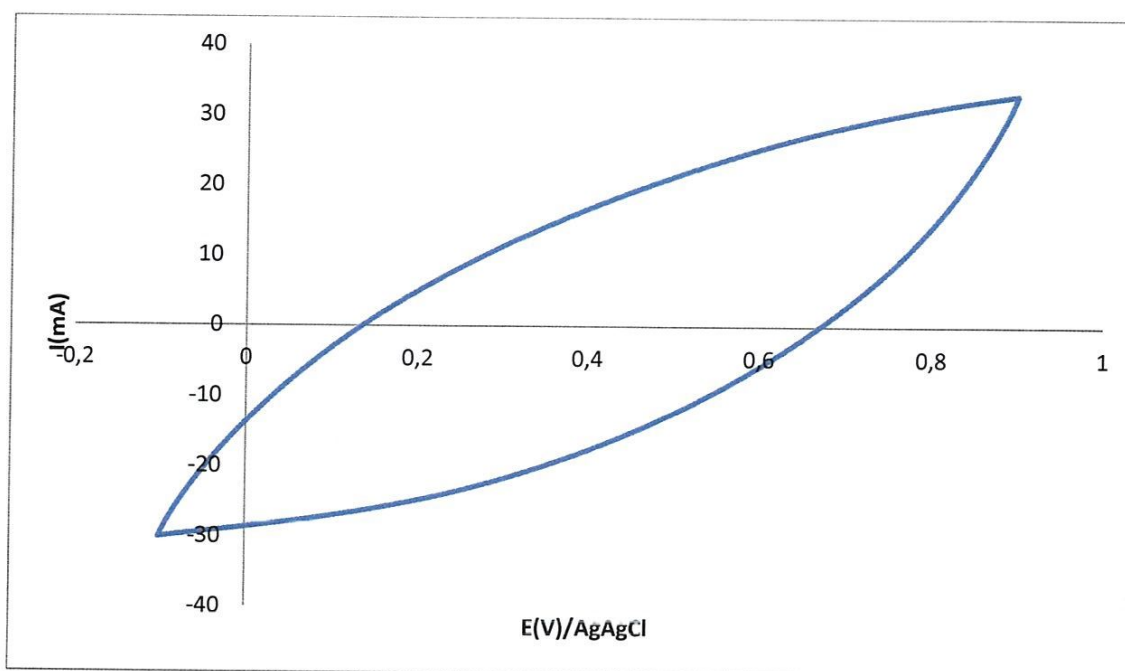


Figure V.18: Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-600, la vitesse de balayage utilisé est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure V.19:** voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-1200, la vitesse de balayage utilisé est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Afin de comparer les réponses de deux électrodes objet de l'étude, on superpose les deux voltamogramme sur le même diagramme (**Figure V.20**), qui montre un aspect rectangulaire à travers de fenêtre de potentiel étudiée avec l'absence de pics d'oxydoréduction. L'absence de pics d'oxydoréduction à travers la fenêtre de voltage étudiée est synonyme d'absence de réactions chimiques et électrochimiques dans l'électrolyte 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ce qui rend l'électrode de carbone comme substrat pour l'électrodéposition et étudiée électrochimique.

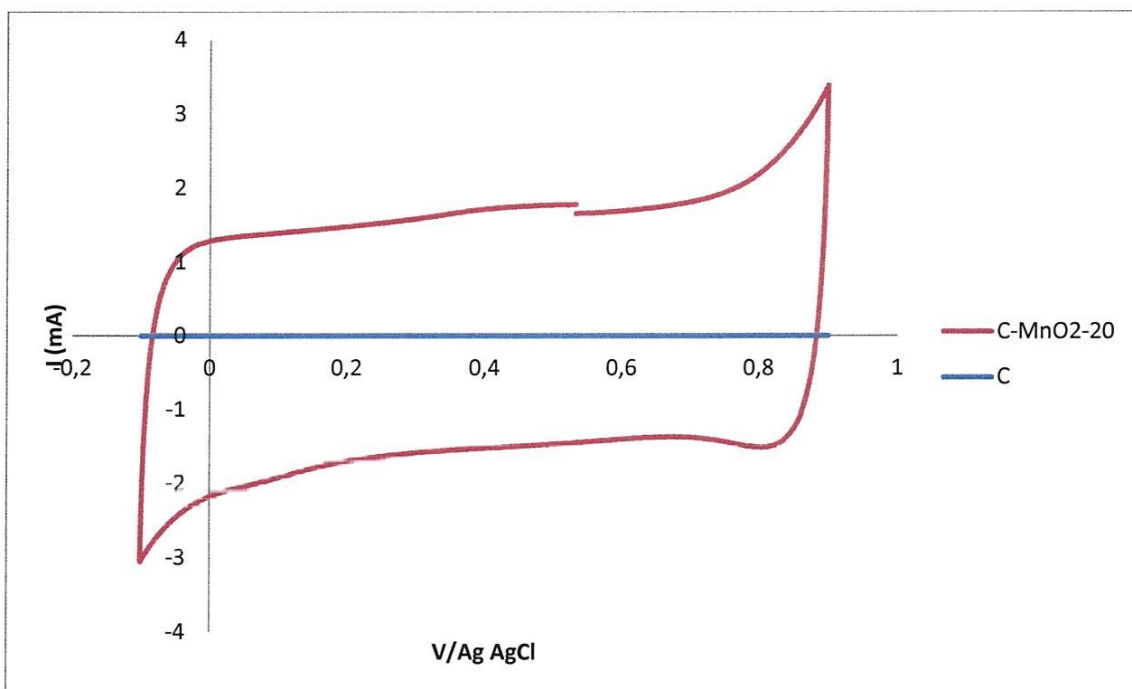


Figure V.20: Voltamogramme cyclique des l'électrode C, C-MnO<sub>2</sub>-20 enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Le courant capacitif du voltamogramme de l'électrode C-MnO<sub>2</sub>-20 est très élevé par rapport a celui du voltamogramme de l'électrode C qui est faible, cela est une indication que la surface électrochimiquement active du C-MnO<sub>2</sub>-20 est plus élevé que celle du C. ceci est du ç la structure très poreuse de l'électrode de C-MnO<sub>2</sub>-20, ce résultat est une confirmation des observations microscopiques (Figure V.21).

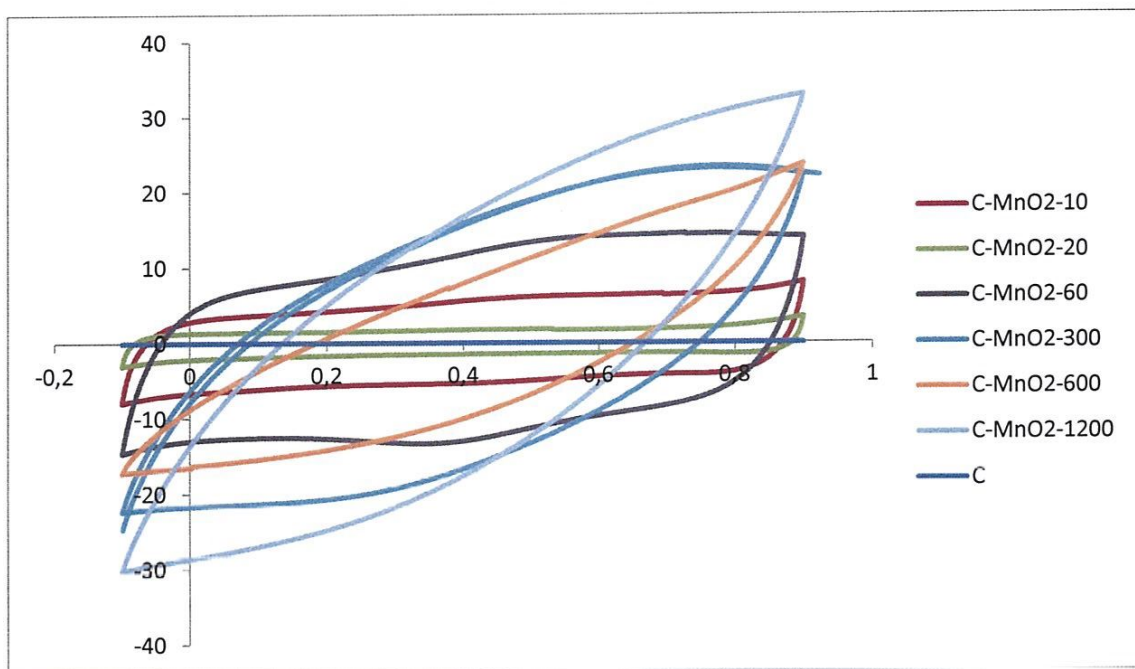


Figure V.21 : Voltammogramme cyclique des électrodes C,C-MnO<sub>2</sub>-10,C-MnO<sub>2</sub>-20,C-MnO<sub>2</sub>-60,C-MnO<sub>2</sub>-300,C-MnO<sub>2</sub>-600,C-MnO<sub>2</sub>-1200 enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Un voltammogramme de forme rectangulaire informe l'expérimentateur de la réaction et du caractère capacitif du composé. Dans le cas contraire, une distorsion aux limites de potentiel de balayage indique que des processus de polarisation parasitent le processus électrochimique. Il est important de mentionner que la réaction entre l'oxyde de manganèse électrodéposé et l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est de nature pseudo capacitive.

Dans un électrolyte aqueux, deux mécanismes sont envisagés pour expliquer le transfert de charges du composé pseudo capacitif. En premier lieu est supposé qu'un mécanisme d'adsorption/désorption par chimisorption de cations (Na<sup>+</sup>) se produise à la surface de l'électrode (équation 1).





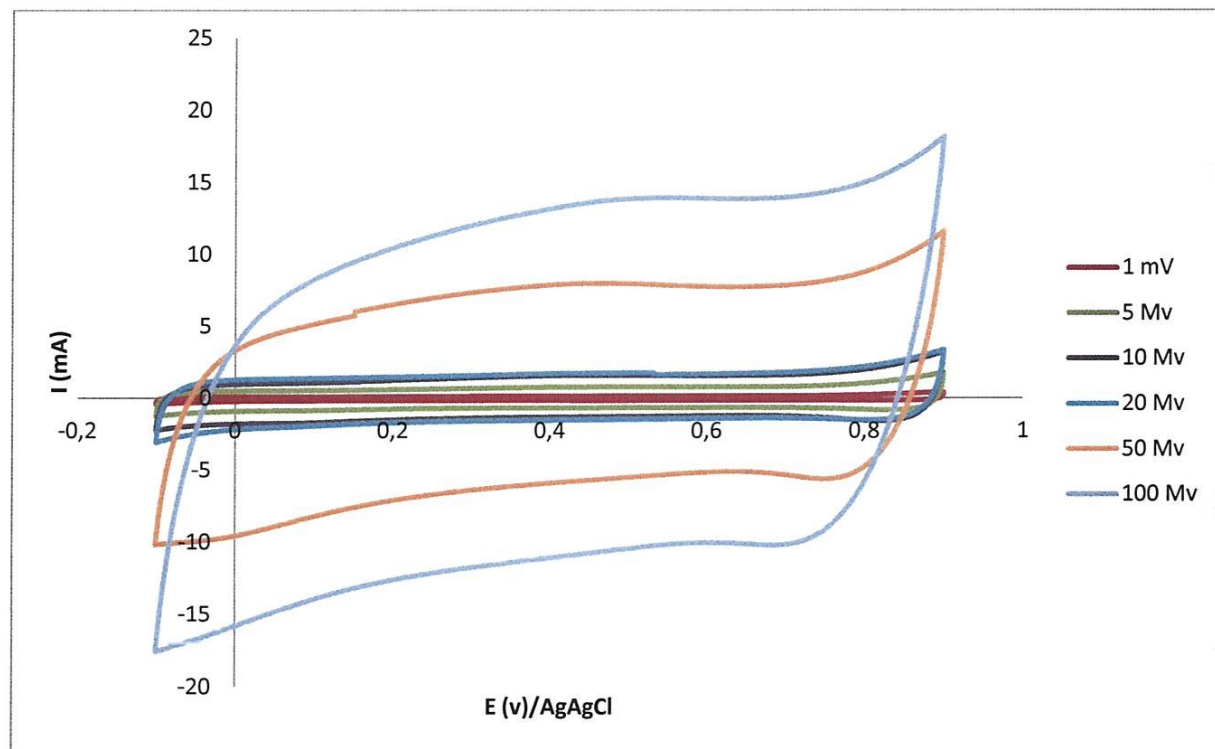
D'un autre coté, la possibilité d'intercalation/des intercalations des ions  $\text{Na}^+$  produise ai sein du  $\text{MnO}_2$  (équation 2).



Il est possible que les deux mécanismes proposés se produisent simultanément, les rections (1) et (2) sont réversible ; ainsi elle permet la charge et la décharge et l'électrode au fil des cycles d'utilisation du système de stockage d'énergie.

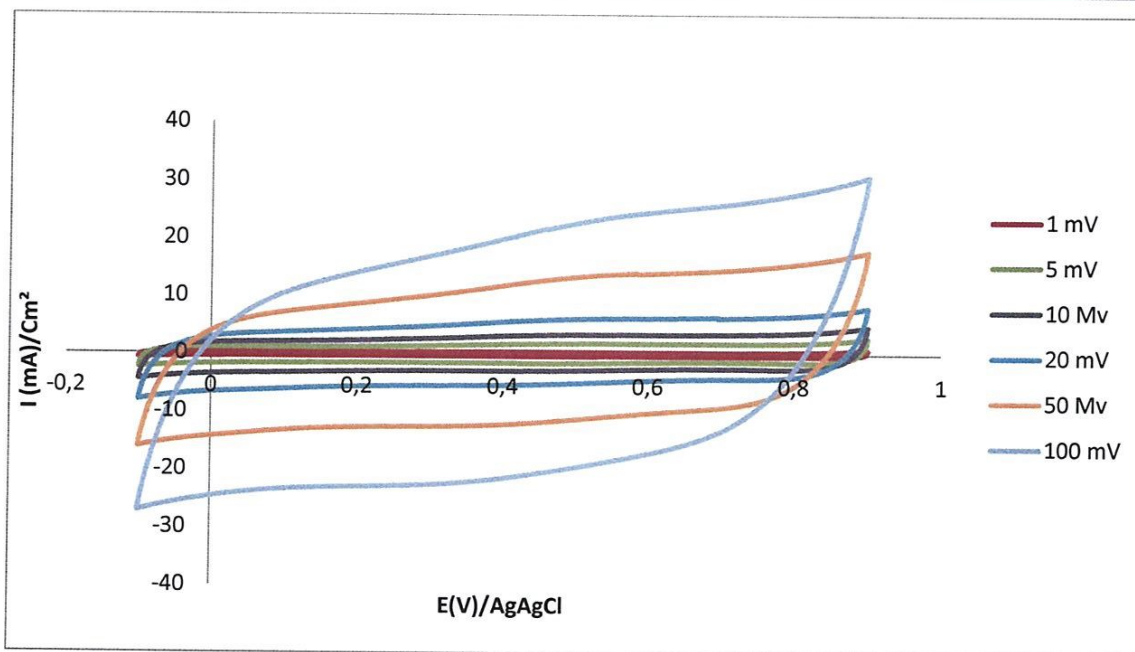
En effet, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est observé dans le cas des électrodes C- $\text{MnO}_2$ -10, C- $\text{MnO}_2$ -20, C- $\text{MnO}_2$ -60, C- $\text{MnO}_2$ -300, C- $\text{MnO}_2$ -600, C- $\text{MnO}_2$ -1200 ce qui indique que l'électrode se charge et se décharge à un rythme constant sur toute les fenêtres de potentiels. De ce fait, la constante de temps de diffusion des ions de l'électrolyte permettant la chimisorption/désorption dans le film de l'oxyde de manganèse qui est uniforme. Cette uniformité du film est due principalement à l'utilisation d'un substrat de carbone poreux .dans le cas de l'électrode C- $\text{MnO}_2$ -20, il y a l'apparition d'une vague d'oxydoréduction due principalement au a l'inhomogénéité de l'oxyde de manganèse électrodéposé.il semble que la durée d'électrodéposition de 20 second ne permet pas une couverture totale et homogène du substrat poreux de carbone. Afin de pousser l'analyse et la discussion, il est nécessaire d'effectuer des caractérisations structurelles en microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, diffraction des rays X et analyses des surfaces.

Dans la **Figure V.22** en utilisant des vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s et C- $\text{MnO}_2$ -10 dans un électrolyte aqueux 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ces voltammogrammes sont caractérisés par une forme rectangulaire et un courant capacitif faible [11].



**Figure V.22:** Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-10, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Dans la **Figure V.23** on présente le voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C1, les vitesses de balayage étaient variées de 1 à 100 mV/s et C-MnO<sub>2</sub>-20 dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ces voltamogramme est caractérisé par une forme rectangulaire et un courant capacitif très faible même a des vitesses de balayage très élevées [11].



**Figure V.23:** Voltammogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-20, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Dans les **Figures V.24, V.25, V.26, V.27**, on présente le voltammogramme cyclique de l'électrode de carbone, les vitesses de balayage étaient variées de 1 à 100 mV dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et dans différents temps « C-MnO<sub>2</sub>-60, C-MnO<sub>2</sub>-300, C-MnO<sub>2</sub>-600, C-MnO<sub>2</sub>-1200 ».

Ces voltammogrammes est caractérisés par une forme quasi rectangulaire et un courant capacitif faible même a des vitesses de balayage très élevées [9].

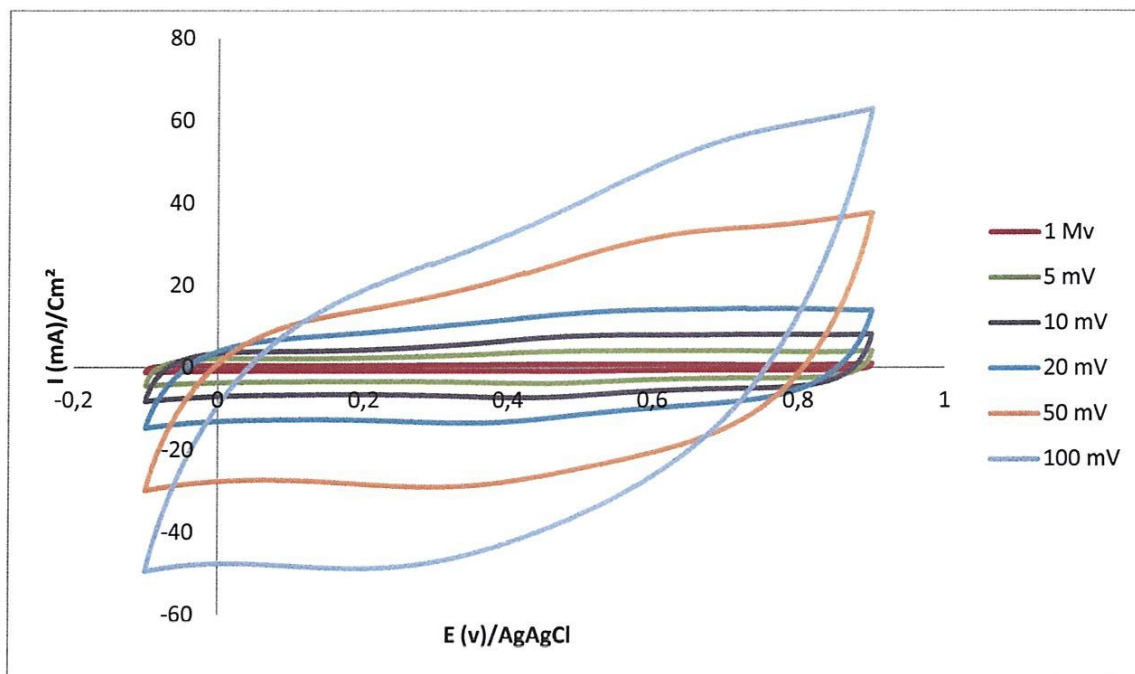


Figure V.24: Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-60, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

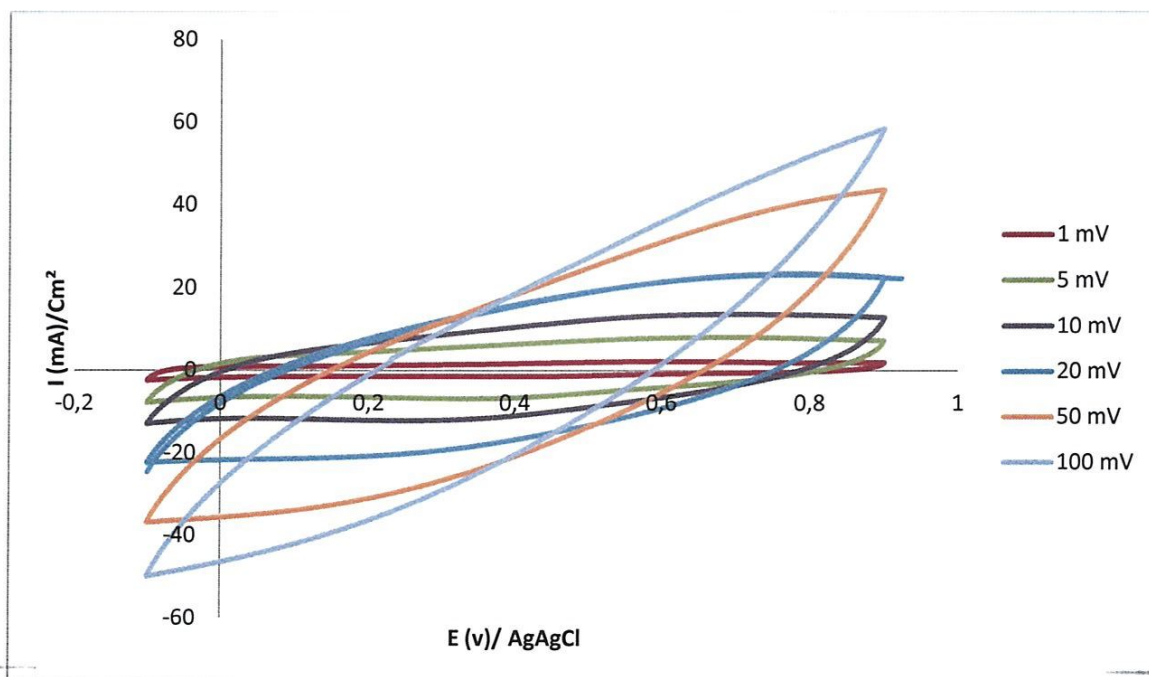


Figure V.25: voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-300, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

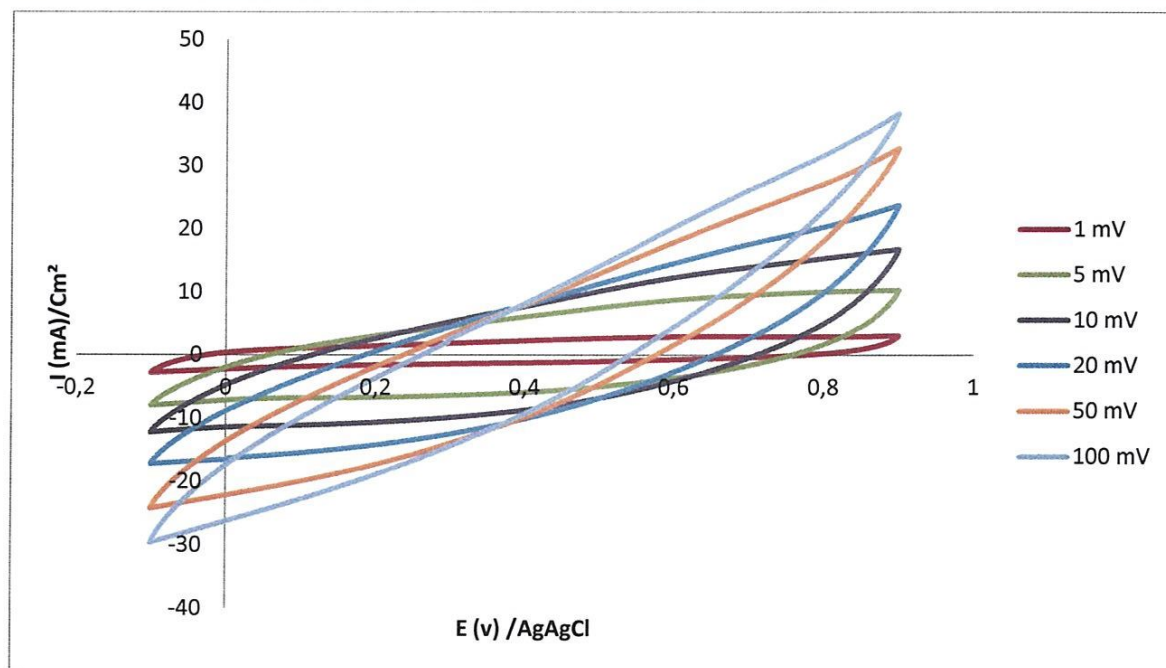


Figure V.26: Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-600, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

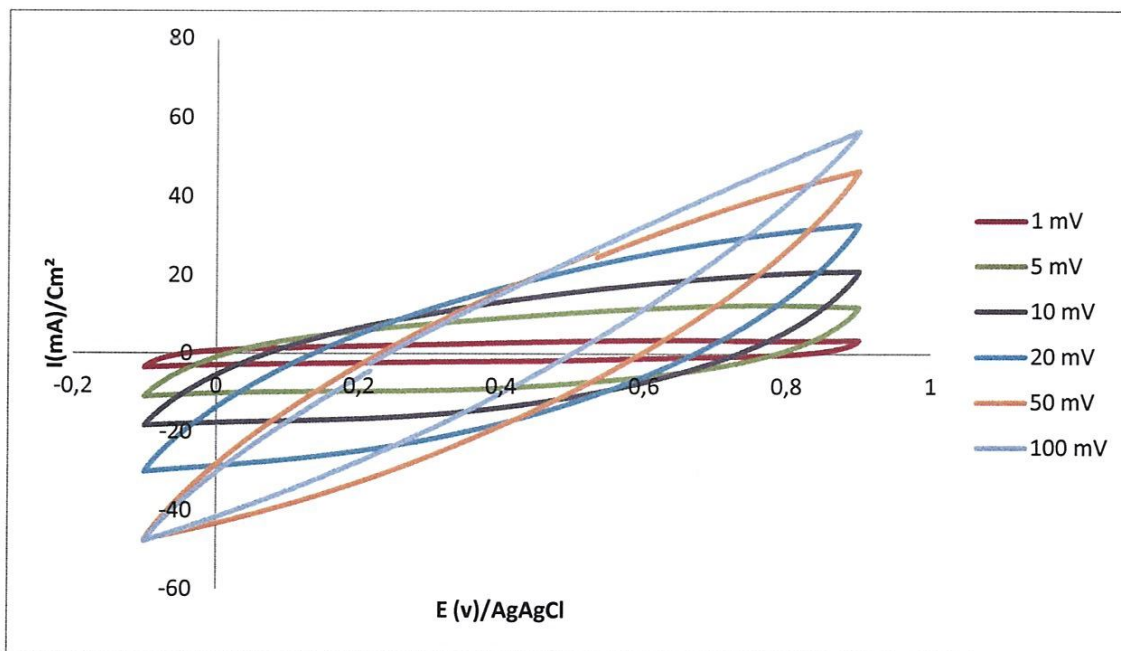


Figure V.27: Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C-MnO<sub>2</sub>-1200, les vitesses de balayage de 1 à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## V.7 Spectroscopies d'impédance électrochimique

Le diagramme de Nyquist d'un système est une représentation de la réponse harmonique du système dans un repère orthonormé. La partie imaginaire est représentée en ordonnée, et la partie réelle en abscisse. En électrochimie, la convention considère comme positif le vecteur imaginaire. De ce fait, les réactances capacitives sont portées positivement en ordonnées, contrairement à la convention utilisée en électrochimie. Rappelons qu'un processus électrochimique fait intervenir deux grands phénomènes :

- La réaction électrochimique (transfert de charges) qui se produit à la surface de l'électrode, résultat de transfert de charge électrique il travers l'interface électrode/électrolyte.
- Le transport de la matière (transfert de masse) participant à cette réaction, soit vers l'interface lorsqu'il s'agit d'espèces chimiques consommées par la réaction, soit à partir de l'interface dans le cas d'espèces produites par la réaction [12].

La **Figure V.28** présente le diagramme de Nyquist des électrodes : de carbone C et C-MnO<sub>2</sub> (dioxyde de manganèse électrodéposé sur le carbone (temps d'électrodéposition 20 s)). Les mesures ont été effectuées dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La gamme de fréquences analysée : 100 kHz à 10 mHz.

Le diagramme de Nyquist de l'électrodéposition de carbone C montre un demi-cercle à haute fréquence et une droite d'une pente 45°. Le demi-cercle peut être attribué à l'un des deux phénomènes suivants ou à leurs combinaisons : (i) Résistances de transfert de charge reliée au pseudo capacité, provenant des réactions faradiques des groupes fonctionnels en surface de l'électrode de carbones, on rappelle que le substrat de carbone poreux est un support très attractif pour les groupes fonctionnels qui s'attachent lors des processus de fabrication ou de nettoyages. (ii) la résistance de contact entre l'électrode et le collecteur de courant électrique. Et la droite d'une pente de 45° définissant le domaine de

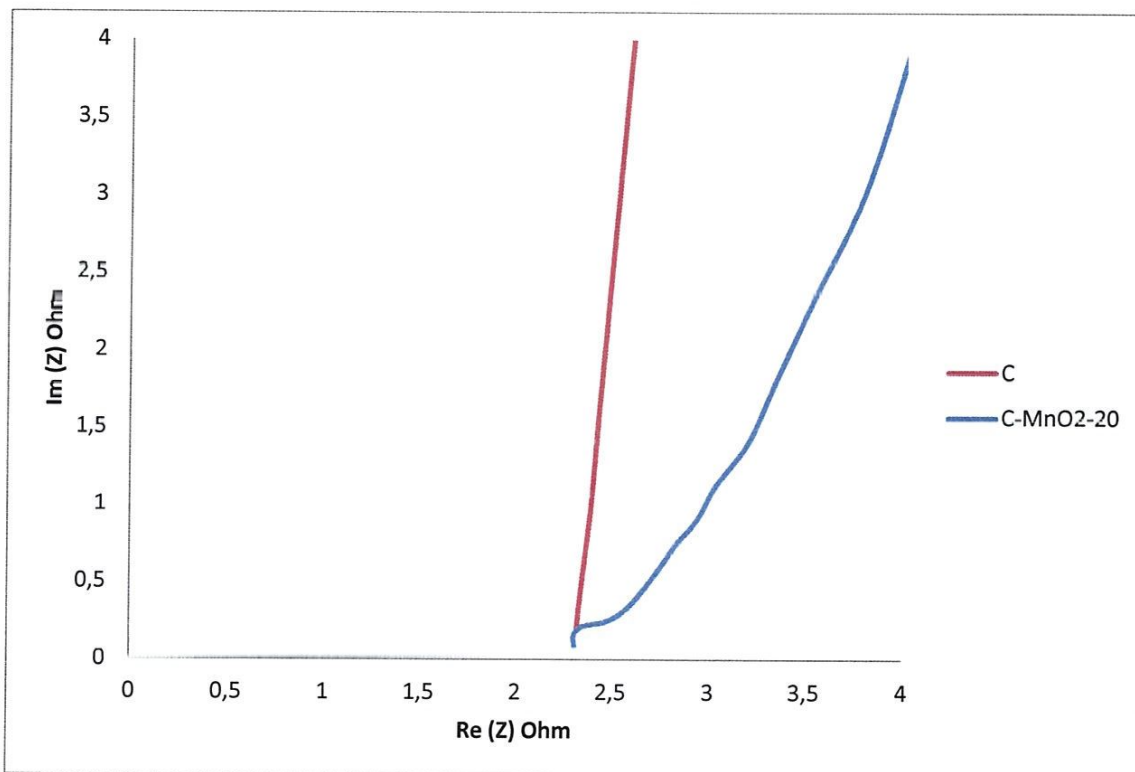
Warburg qui présente la diffusion ou la migration des ions dans les pores du matériau d'électrode.

Cette électrode est caractérisée par un faible comportement capacitif, ce qui confirme les résultats obtenus au voltammogramme cyclique (**Figure V.11**).

L'allure de la courbe de la réponse l'électrode C-MnO<sub>2</sub>-20 est différente de celle de l'électrode de carbone C (le substrat), ce qui représente une autre confirmation du déroulement de l'électrodéposition. Le diagramme de Nyquist de l'électrode C-MnO<sub>2</sub>-20 est formé de trois régions distinctes :

- ✓ Régions des hautes fréquences où on constate un demi-cercle de grand diamètre par rapport à celui de l'électrode de carbone C. dans le cas du dioxyde de manganèse, le demi-cercle est attribué à la résistance de transfert de charge et son diamètre réduit est dû aux phénomènes pseudo capacitif du MnO<sub>2</sub> qui favorise le comportement capacitif de l'électrode. On note que le voltammogramme cyclique de cette électrode a montré un comportement hautement capacitif qui se traduit par la forme rectangulaire et la valeur élevée du courant électrique enregistré (**Figure V.13**).
- ✓ Région des fréquences intermédiaires où on trouve une droite d'une pente de 45° définissant le domaine de Warburg qui représente la diffusion ou la migration des ions dans les pores du matériau d'électrodes.
- ✓ La région des basses fréquences qui manifeste par une droite relativement verticale. La remontée capacitive, soit la montée brusque de l'impédance imaginaire à basse fréquence, est observée, car le système est en comportement capacitif, ce qui confirme les résultats de la voltammétrie cyclique de cette électrode. Dans le cas idéal et suivant des calculs théoriques la remontée capacitive devrait être une droite 90° par rapport à l'axe des abscisses, mais elle est déviée pour tous les résultats expérimentaux obtenus. Cette observation s'explique par la nature poreuse du dépôt qui engendre un coefficient

De pénétration du signal alternatif différent dépendamment de la taille des pores pour une même fréquence.



**Figure V.28: Diagramme de Nyquist pour les électrodes C et C-MnO<sub>2</sub>-20, dioxyde de manganèse électrodéposé sur le carbone (temps d'électrodéposition 20s), dans un 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gamme de fréquences analysées: 100 KHz à 10 mHz.**

Nous observons des différences au niveau de la boucle d'impédance. En effet le diamètre du demi-cercle (résistance au transfert de charges,  $R_{tc}$ , à l'interface électrolyte/électrode) est bien plus faible pour le carbone que pour le MnO<sub>2</sub>. La structure de carbone faciliterait donc la pénétration des ions de l'électrolyte au sein de l'électrode. Des études confirment cette tendance indiquant que la  $R_{tc}$  diminue et que le transfert de charges est amélioré pour les composites par rapport au MnO<sub>2</sub> (à cause de sa faible conductivité électronique) [13].

Ces diagrammes d'impédance peuvent être représentés par le circuit équivalent suivant (Figure V.29) :



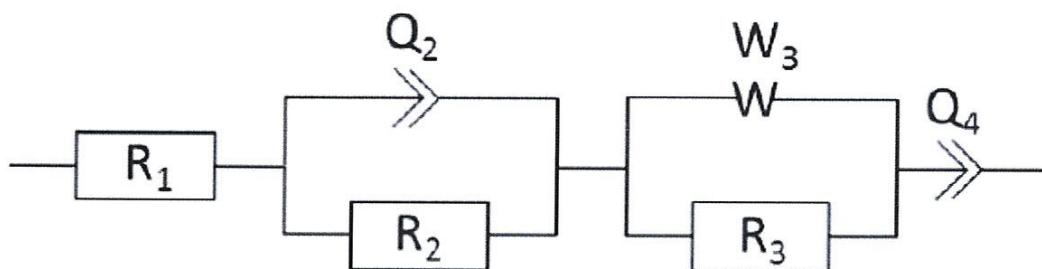


Figure V.29 : circuit d'équivalent du C-MnO<sub>2</sub>-20 s.

Circuit équivalent:

$$R_1 + C_2/R_2 + W_3/R_3 + Q_4$$

Paramètre	Value	Unit
R1	$1e^3$	Ohm
Q2	$1e^{-6}$	$F.s^{(\alpha-1)}$
a2	0,7	
R2	100	Ohm
s3	1	$Ohm.s^{-1/2}$
R3	10	Ohm
Q4	$10e^{-9}$	$F.s^{(\alpha-1)}$
a4	0.5	

Définissons à présent les composantes de ce circuit équivalent.

$R_1$  ( $R_1 = 1e^3 \text{ Ohm}$ ) correspond essentiellement à la résistance de l'électrolyte.  $Q$  ( $Q_2 = 1e^{-6}$ ,  $Q_4 = 10e^{-9} [F.S^{(\alpha-1)}]$ ) correspond à une fonction complexe appelée « constante phase élément » (CPE). Le CPE est utilisé afin de modéliser des phénomènes non-linéaires notamment des processus électrochimiques inhomogènes par exemple le cas d'une large distribution de taille de pores ou de la rugosité au sein de l'électrode.  $Q$  peut prendre alors plusieurs sens physiques suivant la valeur du coefficient  $\alpha$ . Ce coefficient est compris entre 0 et 1 ( $\alpha_2 = 0.7$ ,  $\alpha_4 = 0.5$ ), il prend la valeur de 1 pour un phénomène purement capacitif, une valeur 0

Pour une résistance pure, et des valeurs intermédiaires indiqueraient une diffusion limitée. Dans le cas particulier où  $\alpha$  est égal à 0.45, l'élément correspond à un comportement de type Warburg, qui traduit l'impédance due à la diffusion à la surface et dans le matériau.

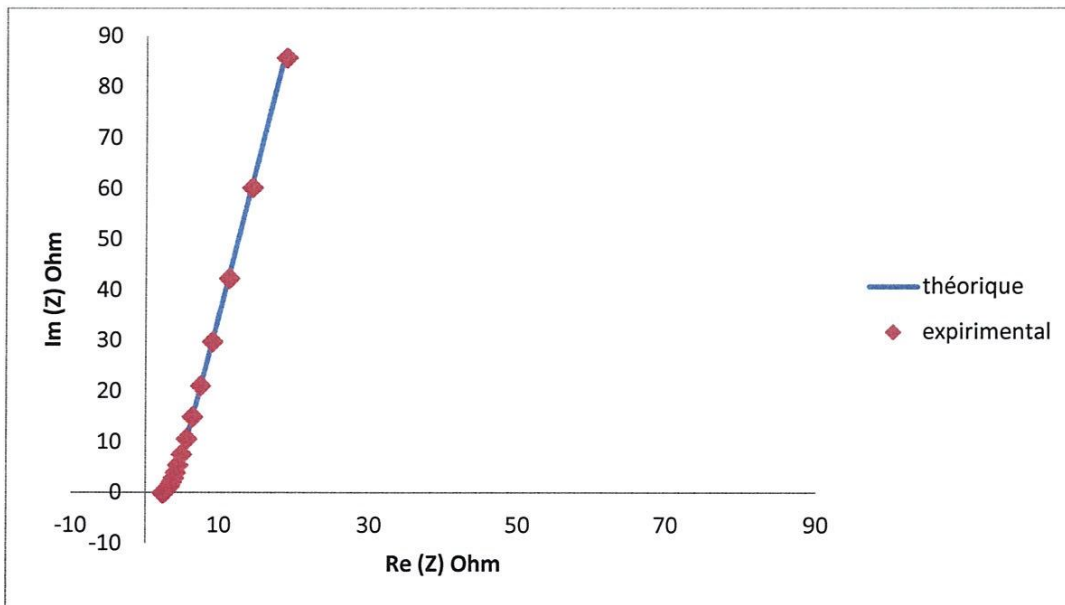
$R_2$  ( $R_2=100$  Ohm) est la résistance de transfert de charge et  $R_3$  ( $R_3=10$ Ohm) est la résistance à la diffusion.

L'expression de l'impédance de l'élément  $Q$  est donnée par l'équation suivante :

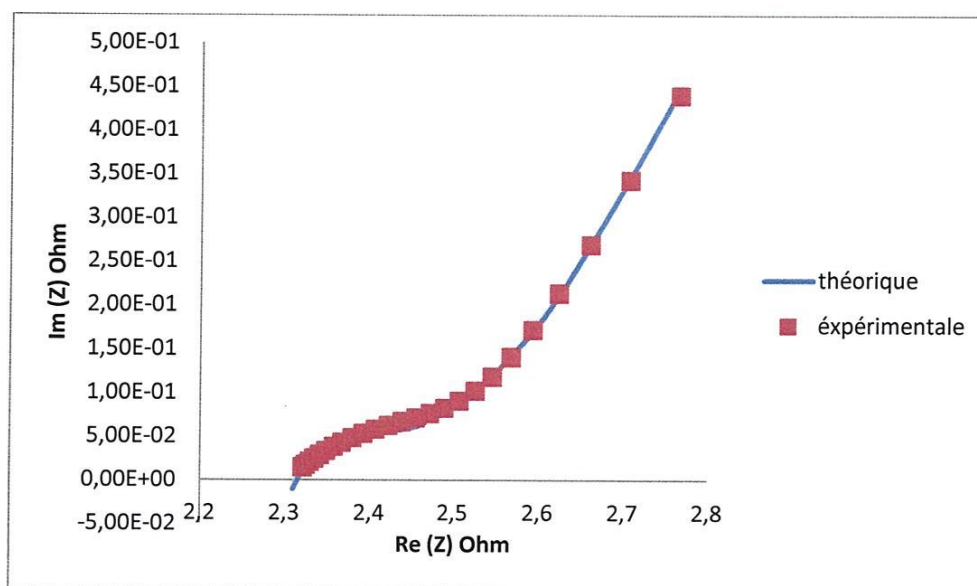
$$Z = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha}Q}$$

Où  $Z$  est l'impédance complexe,  $j$  est un nombre complexe,  $\omega$  est l'amplitude ( $2\pi f$ ) [13].

Dans la **Figure V.30**, on présente le digramme expérimental et le digramme théorique issu du circuit équivalent proposé. La similitude entre les deux diagrammes confirme la validité du circuit équivalent proposé.



**Figure V.30: Diagramme de Nyquist pour les électrodes C et C-MnO<sub>2</sub>-20, dioxyde de manganèse électrodéposé sur le carbone (temps d'électrodeposition 20s), dans un 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (la courbe bleue : graphe théorique, la courbe rouge : graphe expérimental).**



**Figure V.31: Grossissement de diagramme de Nyquist pour les électrodes C et C-MnO<sub>2</sub>-20 dans les régions des hautes fréquences (la courbe bleue : graphe théorique, la courbe rouge: grapho expérimental).**

## V.8 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les résultats les plus concluants de cette étude avec analyse et discussion. En premier lieu, on a présenté l'électrodéposition du dioxyde de manganèse et on a présenté les résultats de microscope optique et de la spectroscopie infrarouge qui confirmé l'existence du dioxyde de manganèse. Ensuite, on a exposé l'effet du temps d'électrodéposition sur la masse de la matière active déposée. Dans ce cadre, les équations reliant la masse déposée au temps de l'électrodéposition ont été proposées. On a proposé un mécanisme de croissance du dioxyde de manganèse sur l'électrode de carbone poreux. Ce processus mit en jeu deux étapes distinctes. Une étape de l'augmentation de la densité de courant, et d'une dernière étape sur la croissance des nucléis. Les résultats de la voltammetrie cyclique ont été exposés en détail dans cette section. Cette technique a confirmé le déroulement du dépôt électrochimique et a montré que la déposition en 20 seconds permet d'avoir une réponse électrochimique de tendance capacitive. À la fin de ce chapitre, on a présenté les résultats des Mesures de la spectroscopie électrochimique et on a proposé un circuit équivalent modélisant le comportement

électrochimique du système étudié. Ces résultats donnent une confirmation supplémentaire de l'électrodéposition de l'oxyde de manganèse sur le substrat de carbone et réaffirment le comportement capacitif de l'électrode C-MnO<sub>2</sub>-20.

## Référence de chapitre V :

- [1] Scharifker B, Hills G. *Electrochem Acta*, p879, 1983.
- [2] Gunawardena G, Hills G, Montengro I, Scharifker B. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, p225, 1982.
- [3] <http://lmspn.uqam.ca/fichiers/tablesir.pdf>
- [4] Ouafia Belgherbi, Obtention du dioxyde de manganèse Electrochimiquement actif par méthode Sol-gel, Université Ferhat Abbas-Setif.
- [5] Bouguerne Bilel, synthèse et caractérisation de l'oxyde de zinc par méthodes électrochimique, université de 08 mai 1945 de Guelma, 21 juin 2015.
- [6] DERBAL Sabrine, Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn, Université Ferhat ABBAS- Setif1, le 10 / 11 /2014.
- [7] Benfedda Baya, thèse de doctorat, préparation de films poreux d'aluminium anodisé et élaboration de nanofils de bi et de mn-bi par voie électrochimique, université mouloud Mammeri de tizi ousou, 18 /12 / 2011.
- [8] <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.224>.
- [9] Carlos Alberto Castro Ruiz, évaluation de nouveaux électrolytes a base de liquides ioniques protiques en supercapacités asymétriques de type mno2/carbone, université de Montréal, décembre2012.
- [10] T. Bordjiba, D. Bélanger / *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3428–3433 3429.
- [11] Salmi Ouahida, Allele Asma, électrodeposition de l'oxyde de zinc sur des substrats de carbone synthèse, caractérisation et mécanisme de croissance, université 8 mai 1945 Guelma, juin 2017.
- [12] Maude Hélène Lechasseur, développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (mnO<sub>2</sub>) pour application dans une supercapacité électrochimique, université du Québec à Montréal, juillet 2010.
- [13] Adrien Mery, oxydes de manganèse et ses composites a base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de supercondensateurs, laboratoire

physicochimie des matériaux et des électrolytes pour l'énergie (pcm2e)-université  
François-rabelois de tours, le 19 octobre 2016.

[14][https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix\\_diagram\\_for\\_Manganese.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix_diagram_for_Manganese.svg).

## ***CONCLUSION GÉNÉRALE***

Les objectifs principaux de ce projet de recherche sont la croissance des films du dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) sur des substrats de carbone poreux et l'étude de ces propriétés électrochimiques. Les principales conclusions qui peuvent être tirées de ce travail de recherche sont :

- La synthèse de films du dioxyde de manganèse par déposition électrochimique a été effectuée 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 bain d'électrodéposition utilisé est constitué de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ). 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 des films de qualité. L'électrodéposition a été réalisée en mode potentiostatique et à une température de  $80^\circ\text{C}$ .
- Les caractérisations morphologiques par le microscope optique et le spectre infrarouge ont été réalisées. À partir des résultats de la microscopie optique, on note que la couverture du substrat de carbone C augmente avec l'augmentation du temps d'électrodéposition. (i) Dans le cas de temps d'électrodéposition court (20, 60s), on observe une couverture partielle du substrat de carbone par des particules de  $\text{MnO}_2$  de petite taille. (ii) Dans le cas de temps d'électrodéposition lent (300, 600, 1200s), on observe une couverture totale du substrat par des particules de  $\text{MnO}_2$  de taille élevée. Les résultats de la spectroscopie infrarouge confirment le succès de l'électrodéposition du  $\text{MnO}_2$  sur le carbone.
- L'augmentation de la masse des électrodes après la déposition est une indication sur le bon déroulement du processus d'électrodéposition. l'effet du temps d'électrodéposition sur la masse de dépôt a été déterminé. On a constaté que la masse du  $\text{MnO}_2$  synthétisé est proportionnelle au temps d'électrodéposition. Quatre courbes de tendance ont été proposées.



- Un mécanisme de croissance du dioxyde de manganèse sur un substrat de carbone poreux a été proposé. Si le temps de nucléation est rapide en comparaison avec le temps de croissance, les noyaux sont formés sur tous les sites de croissance possible durant un temps très court et la nucléation est considérée comme instantanée. Cependant, si le taux de nucléation est lent, la nucléation prend place à la surface de l'électrode tandis que les centres de nucléation précédente continuent à croître et la nucléation est considérée comme progressive.
- Les caractérisations électrochimiques par voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées. Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans un électrolyte aqueux 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à la température ambiante. Le voltammogramme de l'électrode de carbone C (substrat nu) est caractérisé par une absence totale des pics d'oxydoréduction à travers la fenêtre de potentiel étudiée et une faible densité de courant électrique, cela rend cette électrode idéale pour l'électrodéposition. Les voltammogrammes des électrodes C- $\text{MnO}_2$ -10, C- $\text{MnO}_2$ -20, C- $\text{MnO}_2$ -60, C- $\text{MnO}_2$ -300 et C- $\text{MnO}_2$ -600 et C- $\text{MnO}_2$ -1200 sont totalement différents de celui de l'électrode C (substrat nu) en termes de forme et de densité de courant électrique, cela est une confirmation du déroulement de l'électrodéposition. Le voltammogramme de l'électrode C- $\text{MnO}_2$ -20 est de forme rectangulaire et d'une densité de courant électrique élevée ce qui est une confirmation de la déposition de film homogène qui couvre totalement le substrat. En effet, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est observé dans le cas des électrodes C- $\text{MnO}_2$ -10, C- $\text{MnO}_2$ -60, C- $\text{MnO}_2$ -300 et C- $\text{MnO}_2$ -600 et C- $\text{MnO}_2$ -1200, ce qui indique que l'électrode se charge et se décharge à un rythme constant sur toute la fenêtre de potentiels. De ce fait, la constante de temps de diffusion des ions de l'électrolyte permettant la chimisorption/désorption dans un film du dioxyde de manganèse qui est uniforme. Cette uniformité du film est due principalement à l'utilisation d'un substrat de carbone poreux et la bonne couverture par le dioxyde de manganèse.
- La réaction entre dioxyde de manganèse électrodéposé et l'électrolyte 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est de nature pseudo capacitive. Dans un électrolyte aqueux 1 M

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  et une électrode en  $\text{MnO}_2$ , deux mécanismes sont envisagés pour expliquer le transfert de charges du composé pseudo capacitif. En premier lieu, il est supposé qu'un mécanisme d'adsorption/désorption par chimisorption des cations ( $\text{Na}^+$ ) se produit à la surface de l'électrode et d'un autre côté, la possibilité d'intercalation/désintercalation des ions  $\text{Na}^+$  qui se déroule au sein du  $\text{MnO}_2$ . Il est possible que les deux mécanismes proposés se produisent simultanément.

- Afin de mieux comprendre le comportement de l'oxyde de manganèse déposé en 20 seconds (l'électrode C- $\text{MnO}_2$ -20), des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimiques ont été effectuées sur le substrat nu C et l'électrode C- $\text{MnO}_2$ -20. Le diagramme de Nyquist de l'électrode de carbone C et C- $\text{MnO}_2$ -20 montre trois régions différentes : (i) Régions des hautes fréquences où on constate un demi-cercle de grand diamètre par rapport à celui de l'électrode de carbone C. dans le cas de l'oxyde de manganèse, le demi-cercle est attribué à la résistance de transfert de charge et son diamètre réduit est dû aux phénomènes pseudo capacitif du  $\text{MnO}_2$  qui favorise le comportement capacitif de l'électrode. On note que le voltammogramme cyclique de cette électrode a montré un comportement hautement capacitif qui se traduit par la forme rectangulaire et la valeur élevée du courant électrique enregistré. (ii) Région des fréquences intermédiaires où on trouve une droite d'une pente de  $45^\circ$  définissant le domaine de Warburg qui représente la diffusion ou la migration des ions dans les pores du matériau d'électrodes. (iii) La région des basses fréquences qui manifeste par une droite relativement verticale. La remontée capacitive, soit la montée brusque de l'impédance imaginaire à basse fréquence, est observée, car le système est en comportement capacitif (plus particulièrement pour l'électrode C- $\text{MnO}_2$ -20), ce qui confirme les résultats de la voltammétrie cyclique de cette électrode.
- Un circuit équivalent a été proposé pour modéliser le comportement électrochimique du système étudié (électrodes C- $\text{MnO}_2$ -20 et électrolyte 1 M

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). La similitude entre le diagramme de Nyquist expérimental et celui résultant du circuit équivalent confirme la validité du circuit préposé.

- D'après cette étude, le temps de position de 20 seconds est plus convenable à l'électrodéposition des films homogène sur le substrat de carbone poreux.
- Compte tenu des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche, il est noté que l'électrode C-MnO<sub>2</sub>-20 peut être un excellent candidat pour des applications en stockage électrochimique de l'énergie. Pour finaliser l'étude, il est nécessaire d'effectuer des caractérisations structurales en microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, diffraction des rayons x.