

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université –Bordj Bou Arreridj
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



جامعة « برج بوعريريج »
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم علوم المادة

Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLOME DE : Master

Filière : Chimie Analytique

Option : Analyse et Contrôle

THÈME :

**ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES
REACTIVITES ELECTROCHIMIQUE
DE BIOXYDE DE MANGANESE**

Préparé par :

KHELIFA Naima

Soutenu le : 15/06/2015

Devant le jury :

Président : Dr H. FERKOUS

Rapporteur : Pr. N. CHELELI

Examineur: M^{me}. N.MAGHRAOUI

Examineur: M^{me} S. TABTI.

Année Universitaire : 2014/2015

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche de l'université Bordj Bou Arreridj.

Je remercie sincèrement Pr. N. CHELALI qui a été une présence permanente avec moi et me conseille toujours à le remercier pour tout son travail avec moi et encourager et soutenir le moral et de document et pour sa patience avec moi et leur précieux temps pour lire et commenter ce manuscrit.

J'adresse mes plus vifs et sincères remerciements au M^{me} H. FERKOUS qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont apporté à ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Je remercie le chef de laboratoire SNV et tous les ingénieurs.

Je remercie les techniciennes de laboratoire Environnement.

DEDICACE

Tout l'amour et la vénération de tous les souffles de fréquence cardiaque et du pouls consacré mes fruits :

Pour le nectar de fleurs en fleurs, ce qui m'a donné le droit à la vie, qui me combla la nuit et la journée a été utile pour moi dans le cours de ma vie «ma mère» ;

A mon père ;

Mes frères, mes sœurs ;

A FATEH ;

A la technicienne de laboratoire «Mounira» qui m'a donnée le courage et l'ambiance et me prit la main dans les positions les plus difficiles ;

A Imene ABADA qui a été toujours avec moi dans laboratoire ;

A Mouna ZIOUCHE ;

Pour tous mes amis et mes collègues ;

Que ceux qui ne sont pas nommés ici me pardonnent, 'ils ont été oubliés, ce n'est pas l'écrit.

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Exemple d'une première cellule de Leclanché .	2
Figure I.3 : Comparaison entre une pile saline et une pile alcaline.	4
Figure I.4 : Schéma de fabrication des piles Leclanché.	6
Figure I.5 : Représentation schématique du grain du MnO ₂ entouré de grains de noir d'acétylène.	7
Figure I.6 : Structure cristallographique de β -MnO ₂ .	10
Figure I.7 : Structure cristallographique de δ -MnO ₂ .	10
Figure I.8 : Structure cristallographique de γ -MnO ₂ .	11
Figure I.9 : Structure cristallographique de α -MnO ₂ : hollandite (a), romanéchite (b) et todorokite (c).	12
Figure I.10 : Diagramme de Pourbaix du manganèse.	13
Figure I.11 : Diagramme schématique du mécanisme de réduction de MnO ₂ en solution alcaline.	14
Figure I.12 a : Une pile saline neuve. b : Une pile saline usagée (gros plan).	16
Figure I-13 : Les différents produits utilisés dans une pile.	16
Aucune entrée de table des matières n'a été trouvée. Figure III.1 : Courbes de décharges relatives à MnO ₂ en présence et en absence de noir d'acétylène.	27
Figure III.2 : Courbes de décharges relatives à différents pourcentages de MnO ₂ .	28
Figure III.3 : Courbes de décharge relatives à MnO ₂ des piles neuves à différents courant cathodique.	28
Figure III.4 : Courbes de décharge relatives à MnO ₂ des piles usagées à différents courants cathodiques.	29
Figure III.5 : Courbes de décharge relatives à MnO ₂ électrolytique à différents courants cathodiques.	30
Figure III.6 : Courbes de décharge relatives à MnO ₂ commerciale à différents courants cathodiques.	31
Figure III.7 : Courbe de décharge intermittente de MnO ₂ des piles neuves de marque ZAIBA à courant cathodique égale à 0.1mV.	34
Figure III.8 : Courbes (a) $E = f(X)$ et (b) $E = f(t^{1/2})$ pour MnO ₂ des piles neuves de marque ZAIBA.	35
Figure III.9 : Courbe de décharge intermittente de MnO ₂ des piles usagées de marque ZAIBA à courant cathodique égale à 0.1mV.	36

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure III.10 : Courbes (a) $E = f(X)$ et (b) $E = f(t^{1/2})$ pour MnO_2 des piles usagées de marque ZAIBA.....	37
Figure III.11 : Courbe de décharge intermittente de MnO_2 Electrolytique à courant cathodique égale à 0.1mV.	37
Figure III.12 : Courbes (a) $E = f(X)$ et (b) $E = f(t^{1/2})$ pour MnO_2 Electrolytique.....	38
Figure III.13 : Courbe de décharge intermittente de MnO_2 Commercial.....	38
Figure III.15 : Diagrammes d'impédances des différentes variétés étudiées.....	42
Figure III-16: Courbes représentant la variation de la partie réelle en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pulsation.	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1: proportions de MnO_2 et de noir d'acétylène dans l'électrode composite.....	27
Tableau III.2 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés Erreur ! Signet non défini.	
Tableaux III.3 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés.....	30
Tableaux III.4 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés Erreur ! Signet non défini.	
Tableau III.5 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés Erreur ! Signet non défini.	
Tableau III.6 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés.....	32
Tableau III.7 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés.....	32
Tableau III.8 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés Erreur ! Signet non défini.	
Tableau III.9 : Valeurs des surfaces et des coefficients de diffusion obtenus par la GITT de chaque échantillon relatives à chaque rayon.	32
Tableau III.10 : Constantes relatives aux différents échantillons.	42
Tableau III.11 : valeurs des surfaces et des coefficients de diffusion obtenus par spectroscopie d'impédance de chaque échantillon relatives à chaque rayon.....	43

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. La pile saline	2
1.1 Historique :.....	2
1.2 Définition d'une pile saline :.....	3
1.3 Composition d'une pile saline :.....	3
1.4 Utilisations :	4
1.5 Avantages et désavantages des piles Leclanché :.....	4
1.6 Comparaison entre une pile saline et une pile alcaline :	5
1.7 Les procédés de fabrication des piles au niveau industrielle :	5
1.8 Noir d'acétylène	7
2. Bioxyde de Manganèse (MnO ₂).....	8
2.1 Le Manganèse (Mn)	8
2.2 Bioxyde de manganèse	10
3. La pile usée :	15
3.1 Définition	15
3.2 Comparaison entre une pile neuve et une pile usagée.....	15

CHAPITRE II: METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II- METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES :.....	17
II.1 La chronopotentiométrie	17
II.2 GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technic)	19
II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	19
II.3 Partie expérimentale	22
II.3.1 produits chimiques utilisées	22

II.4.2 Appareilles et matériels utilisés	22
II.4.3 Procédure de récupération de MnO ₂ des piles neuves et usagées de marque ZAIBA	25

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. ETUDE COMPARATIVE DE L'ELECTROACTIVITE DES VARIETES DE MnO ₂	27
III.1 Influence de la valeur du courant de décharge imposée sur la réactivité des différents échantillons de bioxyde	29
III.2 Estimation du coefficient de diffusion	33
III.2.1 Technique de titration différentielle	33
III.2.2 Spectroscopie d'impédance	40
CONCLUSION GENERALE.....	44

INTRODUCTION GENERALE

Le bioxyde de manganèse existe sous plusieurs formes allotropiques. Il est le constituant principal du pôle positif des piles Leclanché salines, des piles alcalines et des piles aux Lithium.

L'objet de notre présente étude est la comparaison entre les réactivités électrochimiques de quatre échantillons à savoir :

- MnO_2 commerciale de l'ENPEC (Entreprise Nationale des Produits de l'Electrochimie) ;
- MnO_2 électrolytique de l'ENPEC ;
- MnO_2 des piles usagée de marque ZAIBA ;
- MnO_2 des piles neuves de marque ZAIBA.

Dans le premier chapitre, nous tenterons de présenter une synthèse bibliographique sur les piles, le noir d'acétylène et le bioxyde de manganèse.

Dans le deuxième chapitre, seront présentés les méthodes et techniques expérimentales.

Dans le troisième chapitre, seront présentés les résultats, discussions et conclusion.

CHAPITRE I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

1. La pile saline :**1.1 Historique :**

Les piles à anode de zinc, cathode de dioxyde de manganèse et électrolyte salin (encore appelées piles salines, piles Leclanché ou piles sèches) ont représenté pendant longtemps la plus grande partie des fabrications industrielles à travers le monde, pour l'alimentation de petits équipements électriques et électroniques autonomes ou portables. Ce type de pile est connu depuis plus d'une centaine d'années et reste encore fabriqué aujourd'hui en très grande quantité du fait de son très faible coût.

1796 : Volta interprète le phénomène précédent et réalise la première pile. Elle est constituée par un empilement (d'où le nom de pile) alterné de plaquettes de deux métaux différents entre lesquelles est intercalé un papier imprégné d'eau salée. Les deux extrémités de cette colonne sont connectées à l'aide d'un fil métallique afin que le "fluide électrique circule sans interruption" de pôle à pôle.

1800 : Volta présente sa pile à Napoléon Bonaparte.

1805 : Wilhem Ritter améliore la pile en permettant sa recharge.

1812 : Zamboni construit une pile sèche constituée d'un disque de papier recouvert d'un côté d'étain, de l'autre de dioxyde de Manganèse.

1866-1868 : Georges Leclanché invente une pile électrique [1]; pour satisfaire le besoin urgent d'obtenir une source d'énergie pour les télégraphes ; portant son nom mais actuellement plus connue sous le nom de pile saline [2, 3]. Cette pile est principalement constituée d'une tige de carbone, d'une coque en zinc, d'oxyde de manganèse et d'une pâte de chlorure d'ammonium [4].



Figure I.1 : Exemple d'une première cellule de Leclanché [5].

1.2 Définition d'une pile saline :

C'est une pile sèche, c'est la plus ancienne et la moins chère, mais aussi la moins performante [5, 7]. Les piles et accumulateurs sont des générateurs électrochimiques (non rechargeable) utilisés comme source d'énergie électrique à partir des réactions mettant en jeu des espèces chimiques et des électrons [3, 8]. La pile a une importance particulière dans l'activité humaine, en ce sens qu'elle permet l'utilisation autonome des moyens et d'équipements électriques ou électroniques. [9, 10].

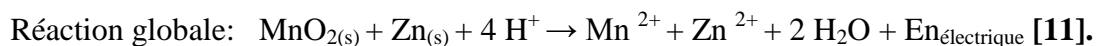
1.3 Composition d'une pile saline :

Cette pile est constituée :

- d'une électrode de zinc $Zn_{(s)}$ qui sert en même temps de réducteur et de boîtier, lui-même généralement recouvert partiellement d'une couche de plastique, [11]
- le récipient de zinc est séparé du mélange par une couche de papier poreux. Lors de la décharge, la réaction chimique consomme le zinc, à un taux d'environ une gamme par ampère-heure. Cette pile contient une énergie d'environ 540 J/cm^3 . [12]
- d'une électrode de carbone graphite entourée de $MnO_2 (s)$ mélangé à du graphite (l'électrode de carbone ne sert que de conducteur électrique et MnO_2 joue le rôle d'oxydant)

Cette électrode de carbone graphite entourée de MnO_2 [1, 13] plonge dans un gel constitué d'un mélange de NH_4Cl , $ZnCl_2$, H_2O et d'une matière inerte (agar-agar, amidon ou papier spécial), ce gel joue le rôle d'électrolyte permettant le passage du courant ionique [14, 15].

Quand la pile débite du courant, un modèle des réactions qui s'y produisent est :



La pile saline se représente :



Les ions H^+ intervenant dans cette dernière réaction proviennent de NH_4^+ , un acide selon Bronsted [17, 18, 19].

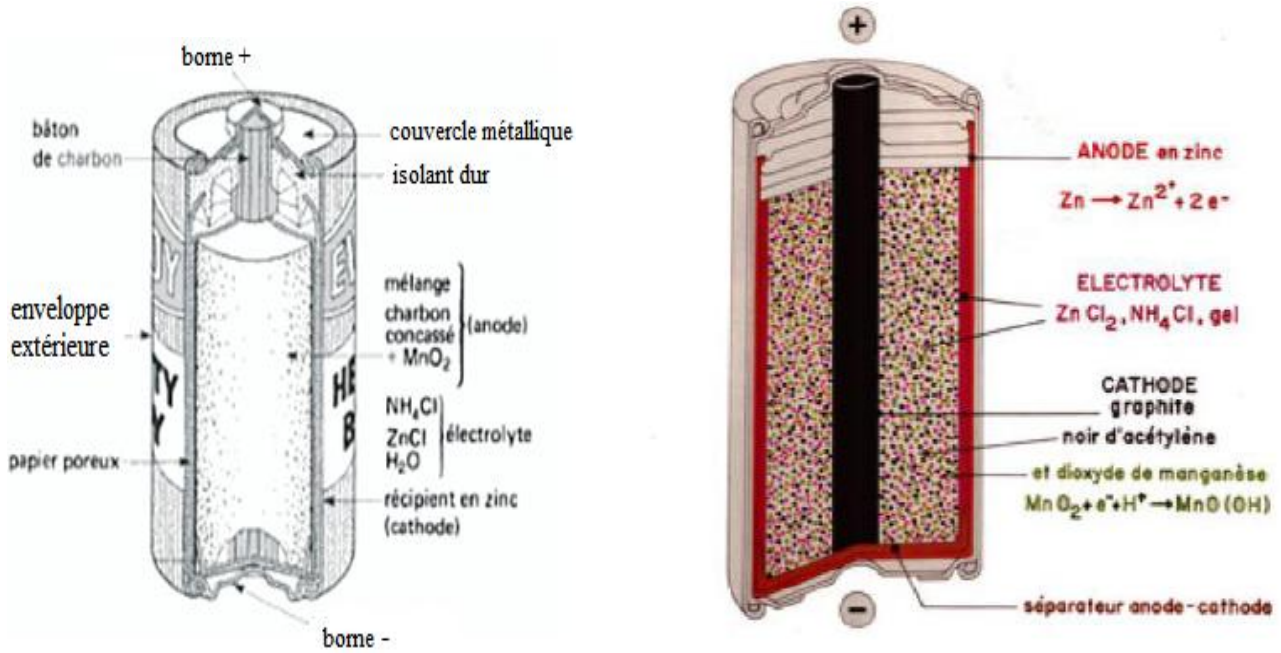


Figure I.2 : Vue en coupe d'une pile carbone-zinc (Leclanché) et les réactions électrochimiques essentielles [1, 12].

Selon le procédé chimique, les piles carbone-zinc comprennent 25% de manganèse, 20% de zinc, 20% de fer, 5% de chlorure de zinc/chlorure d'ammonium, 10% d'eau et 20% d'autres matériaux non métalliques [4].

La tension obtenue est d'environ 1.5 V [20].

Une électrode de zinc $Zn(s)$ sert d'électrode négative et en même temps de boîtier.

Elle est recouverte d'une couche extérieure isolante en plastique.

La cathode est constituée de carbone graphite, qui sert de conducteur électrique, et d'oxyde de manganèse $MnO_2(s)$ qui joue le rôle d'oxydant.

Le tout est placé dans un gel contenant des électrolytes, par exemple NH_4Cl . Cet électrolyte possède un caractère acide [16].

1.4 Utilisations :

- Application à faible débit (ex : lampes de poche, jouets, radios, horloges, rasoirs et calculatrices) ;
- Appareils électroniques portables à utilisation limitée nécessitant un débit élevé [7].

1.5 Avantages et désavantages des piles Leclanché :

Commentaires généraux :

- Bonne durée de vie si elle est réfrigérée ;
- La décharge doit être constante pour une meilleure capacité ;
- Baisse constante de la tension est utile pour connaître la fin de vie de la pile.

Avantages :

- Faible cout de la cellule ;
- Faible cout par Watt/heure ;
- Large variété de formes, dimensions, voltages et capacités ;
- Diverses formulations ;
- Grande distribution et disponibilité ;
- Longue tradition de fiabilité.

Désavantages :

- Faible densité énergétique ;
- Mauvais service à basse température ;
- Faible résistance aux fuites lors de conditions abusives ;
- Faible efficacité sous hautes conditions de drainage ;
- Mauvais durée de conservation ;
- Tension descend régulièrement durant la décharge [4, 19].

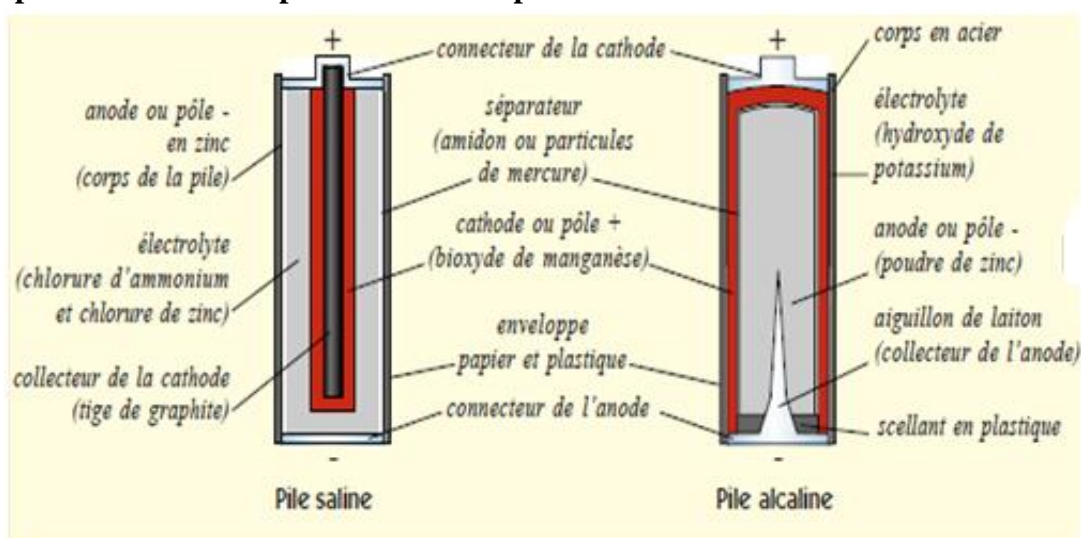
1.6 Comparaison entre une pile saline et une pile alcaline :

Figure I.3 : Comparaison entre une pile saline et une pile alcaline [21].

1.7 Les procédés de fabrication des piles au niveau industrielle :

Les piles sèches sont fabriquées selon le schéma de la figure 4. Le mélange formant l'électrode positive, ou cathode, comprend 60 à 70% de dioxyde de manganèse, le reste étant composé de graphite, de noir d'acétylène, de sels d'ammonium, de chlorure de zinc et d'eau.

Le dioxyde de manganèse, le graphite et le noir d'acétylène secs et finement broyés sont pesés et introduits dans un broyeur-malaxeur. On ajoute un électrolyte composé d'eau, de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium, et le mélange préparé est introduit à la main dans une presse de pastillage ou d'agglomération.

Ces pastilles agglomérées sont ensuite déposées sur des plateaux et plongées dans l'électrolyte ; elles sont alors prêtes pour l'assemblage.

L'anode est constituée d'un boîtier de zinc, fabriqué à partir de flans de zinc sur une presse à chaud, ou fait de tôles de zinc pliées et soudées au boîtier. Une pate organique gélatineuse composée d'amidons de blé imprégnés d'électrolyte est mélangée dans de grands bacs. Les ingrédients en sacs sont généralement déversés sont pesés. Le mélange ensuite est purifié avec de la limaille de zinc et du dioxyde de manganèse. C'est cette pate qui constituera le milieu conducteur ou électrolyte.

Lors de l'assemblage des éléments, la quantité voulue de pate gélifiée est dosée et versée automatiquement dans les boîtiers de zinc pour y former un revêtement intérieur. La cathode agglomérée est ensuite mise en place au centre du boîtier. Une tige de charbon est placée au centre de la cathode fait office de collecteur de courant.

L'élément de zinc est alors scellé à la cire à la paraffine, puis chauffé à la flamme pour renfoncer l'étanchéité. Les éléments sont ensuite soudés entre eux s'il y en a plusieurs. La réaction au sein d'une pile est la suivante :

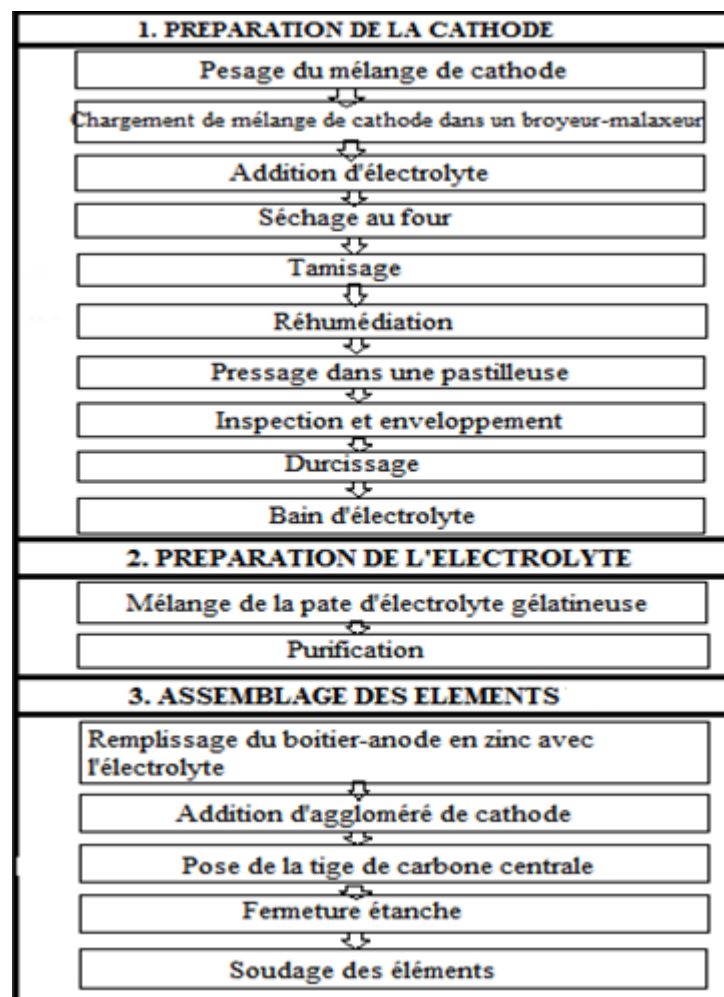
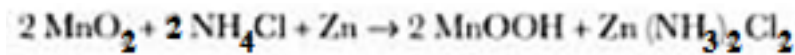


Figure I.4 : Schéma de fabrication des piles Leclanché [22].

Les métaux lourds dans les piles saline (en g/kg) :

	Mercuré	Zinc	Cadmium	Manganèse	Nickel	Lithium
Salines	0.1	175	0.1	200		

[23].

1.8 Noir d'acétylène :

1.8.a-Définition :

Le noir d'acétylène est dérivé à partir de précurseurs organiques riches en carbone suite à un traitement thermique sous atmosphère inerte. La capacité de double couche du carbone dans un liquide en général varie entre 5 et 20 F/g, dépendamment de l'électrolyte. Il est jusqu'à maintenant le carbone le plus utilisé dans les études scientifiques dues à sa grande stabilité et sa bonne conductivité. Cependant, d'autres alternatives sont envisagées en vue d'optimiser les performances électrodes composites.

Procédé de fabrication de noir d'acétylène :

Dans le procédé à l'acétylène, le noir de carbone est produit par décomposition thermique en absence d'oxygène selon :



L'acétylène est thermodynamiquement instable. Il se décompose en hydrogène et en carbone au cours d'une réaction très exothermique. Après un bref préchauffage du réacteur par la combustion de l'acétylène, l'arrivée d'air est arrêtée, permettant la formation de noir de carbone [24].

1.8.b Propriétés caractéristiques du noir d'acétylène :

Le noir d'acétylène est différent dans autres noirs de carbone du point de vue formation. Son obtention à une température très élevée par une réaction exothermique lui donne des propriétés particulières.

Le noir d'acétylène fraîchement préparé a une masse volumique de l'ordre de 20 g/l, avec cette masse il est impossible de le transporter, donc une compression et un dégazage sont généralement utilisés à la fin du processus de fabrication afin d'obtenir un volume de transport acceptable.

Le noir d'acétylène est caractérisé par sa grande capacité à absorber l'hydrogène et l'ammoniac. Il est considéré comme électrochimiquement inerte. Le noir d'acétylène contient des fonctions organiques du type : CO, -CHO, -COOH, -OH.

Le noir d'acétylène présente une absorption élevée vis-à-vis des liquides ceci fait sa préférence aux autres types des noirs de carbone dans l'industrie des piles [23].

Diamètre Moyen μm	Surface M^2/g	C (%)	H (%)	O (%)	S (%)	Humidité (%)	Densité apparente
40	65	99.7	0.1	0.2	0.02	0.06	0.015

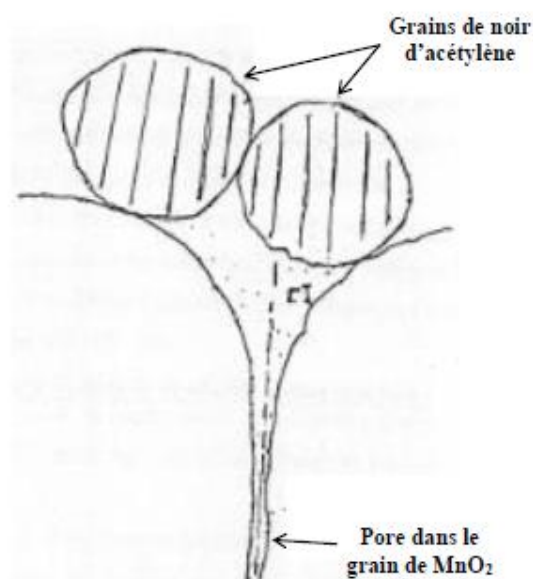
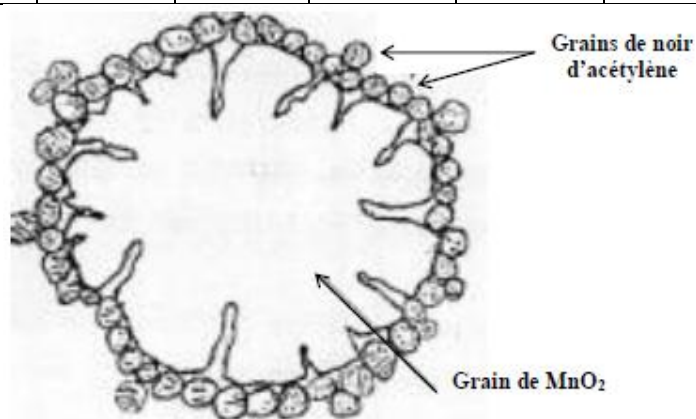


Figure I.5 : Représentation schématique du grain du MnO_2 entouré de grains de noir d'acétylène [23].

2. Dioxyde de Manganèse (MnO_2)

2.1 Le Manganèse (Mn)

a. Généralités et sources

Le manganèse est un élément chimique, de symbole Mn et de numéro atomique 25. Ce nom découle des propriétés magnétiques de la pyrolusite, un minéral qui était déjà connu dans l'Antiquité [25, 26]. Le manganèse est un métal de transition gris-blanc qui ressemble au fer. C'est un métal dur et fragile, il fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé [26].

Le manganèse n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques. Les états d'oxydation les plus communs sont +2, +3, +4, +6 et +7, bien que tous les états entre +1 et +7 soient observés. Mn^{2+} est souvent en compétition avec

Mg²⁺ dans les systèmes biologiques. Les composés de manganèse où celui-ci est en état +7 sont de puissants agents oxydants (par exemple, le permanganate de potassium KMnO₄, à la couleur violet sombre bien connue) [25].

Le manganèse, présent dans l'écorce terrestre à hauteur de 0,1%, est un métal aux multiples propriétés. Les minerais les plus abondants sont la pyrolusite MnO₂, la psilomelane (Ba,H₂O)2Mn₅O₁₀ et la rhodochrosite MnCO₃.

Le manganèse est un oligo-élément nécessaire à l'homme pour survivre mais devient toxique lorsque la consommation est trop importante. Les besoins journaliers pour un adulte sont de 2 à 3mg [26].

b. Caractérisation physico-chimique de Mn :

- Le manganèse peut présenter les degrés d'oxydation 7, 4, 3 et 2. Il est obtenu par réduction des oxydes (sodium, magnésium, l'aluminium) ou par électrolyse.

- Le manganèse métallique n'est pas particulièrement réactif à l'air. Cependant, une fois réduit en poudre, il peut brûler pour former l'oxyde Mn₃O₄ et être la cause d'incendies.

- Dans l'eau et dans les conditions normales, le manganèse ne réagit pas. Toutefois en milieu acide, notamment sulfurique, le manganèse se dissout sous forme de Mn(II) en produisant de l'hydrogène selon la réaction.



- Le Mn(II) est soluble à pH neutre (relativement soluble, sous la forme de MnSO_{4(aq)} jusqu'à pH 8) et modérément alcalin tandis que le Mn(IV) est insoluble.

- La solubilité du Mn(II) est 7 à 6 fois inférieure à la solubilité du Fe(II) quel que soit le potentiel redox en milieu acide.

- Le manganèse est extrêmement soluble aux pH inférieurs à 7 (excepté MnO₂, K_s= 10⁻⁵⁶). Le manganèse contribue à l'acidification des eaux au cours de son oxydation.

- Le manganèse (II) peut aussi former à faible concentration de CO₂, des hydroxydes Mn(OH)₂ et des carbonates hautement insolubles (MnCO₃, rhodochrosite) à des pH supérieurs à 8. Mais la formation de ce minéral nécessite la présence de carbonate dissout et implique donc des eaux neutres à alcalines.

- Sous des conditions oxydantes, le manganèse, dans les états d'oxydation 3+ et 4+ est relativement insoluble sous les formes MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ et d'autres composés similaires [27].

c. Utilisation

Le manganèse est essentiel à la production d'acier (90 % de la production) grâce à sa capacité à fixer le soufre, sa propriété anti-oxydante et son aptitude à la formation d'alliages. Le manganèse intervient dans de nombreux aciers spéciaux (teneur pouvant atteindre 1,2%) dont il améliore la solidité, la dureté, la rigidité et la résistance à l'usure, mais également, sous sa forme oxydée, comme composant de batterie.

Le manganèse est utilisé pour la fabrication d'alliages ferromagnétiques avec l'aluminium, l'antimoine et spécialement avec le cuivre. Il peut aussi entrer dans la composition d'additifs de peintures, d'engrais, d'aliments pour animaux et de colorants pour les matériaux de construction (briques).

Le dioxyde de manganèse, la pyrolusite, est utilisée pour décolorer les verres contenant des impuretés de fer et intervient dans la préparation de l'oxygène et du chlore. Le permanganate est un agent oxydant utilisé en chimie.

Le manganèse entre aussi dans la composition de pesticides (methylcyclopentadienyl manganèse tyricarbonyl - MMT) et d'additifs de certaines essences [27].

d. Les pays producteurs :

Les pays producteurs sont essentiellement l'Afrique du Sud (régions de Postmasburg et de Kuruman-Kalahari), le Brésil (Carajas, en Amazonie), le Gabon (Moanda), l'Australie (Groote Eylandt), le Ghana, l'Inde, le Mexique, la Chine et certains pays de la Communauté des Etats Indépendants, CEI (notamment l'Ukraine et le Kazakhstan) [26].

2.2 Bioxyde de manganèse :

a. Généralité sur le bioxyde de manganèse (MnO_2)

Le bioxyde de manganèse est très utilisé comme matériau d'électrode dans les piles sèches comme les piles alcalines et les piles Zn-Cd. En 1976, le bioxyde de manganèse est aussi utilisé comme matériau d'électrode de super condensateur. MnO_2 est utilisé comme catalyseur pour la préparation du dioxygène à partir de chlorate de potassium. Il est aussi utilisé dans la production de permanganates comme $KMnO_4$ [28, 29].

Il est abondant et bon marché, dense, légèrement conducteur électronique, insoluble sur une gamme de pH très étendue, et dans un premier temps, son produit de réduction $MnOOH$, résultant de l'insertion simultanée d'un proton et d'un électron, est insoluble (et réversiblement oxydable). 3 variétés de MnO_2 sont utilisées : le dioxyde naturel, débarrassé de ses impuretés, le dioxyde chimique et le dioxyde électrochimique, le plus performant [19].

b. Variétés allotropiques de MnO_2

Les oxydes de manganèse existent sous plusieurs formes allotropiques

b.1) β - MnO_2 (pyrolusite)

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

manganèse β - MnO_2 est présentée sur la Figure I.6. Les valeurs des paramètres structuraux sont [28]: $a = b = 4,404 \text{ \AA}$, $c = 2,873 \text{ \AA}$ [30, 31].

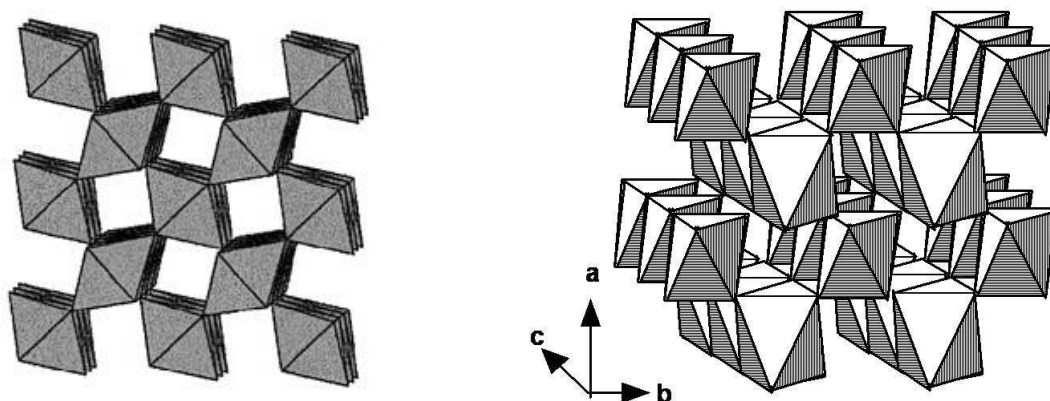


Figure I.6 : Structure cristallographique de β - MnO_2 [32].

b.2) δ - MnO_2 (ramsdellite)

La ramsdellite se cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $Pnma$. Les paramètres cristallographiques de cette phase sont : $a = 4,462 \text{ \AA}$, $b = 9,342 \text{ \AA}$, $c = 2,858 \text{ \AA}$. La ramsdellite est caractérisée par des doubles rangées d'octaédres MnO_6 , reliées entre elles par des arêtes communes [28].

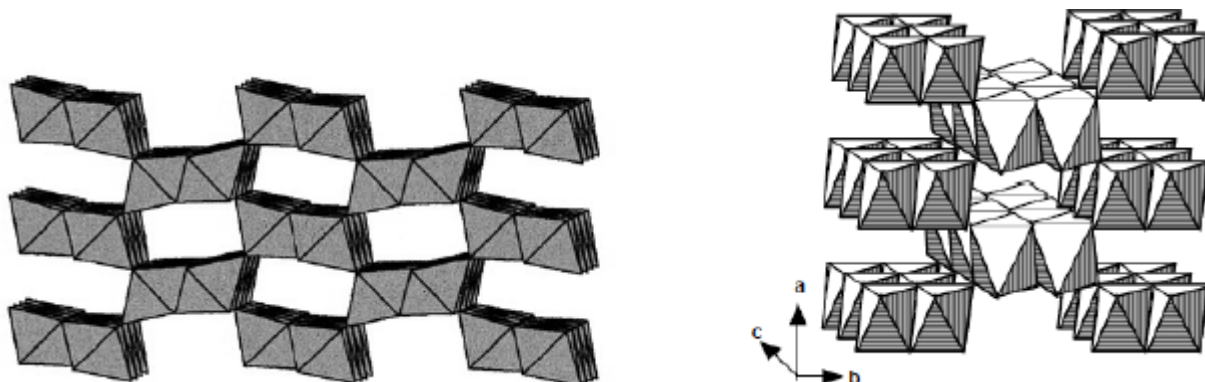


Figure I.7 : Structure cristallographique de δ - MnO_2 [32].

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

b.3) γ - MnO_2 (nsutite) :

La nsutite ou NMD « Natural Manganese Dioxide », est un minéral très répandu à travers le monde. Il se caractérise par une intercroissance aléatoire de pyrolusite et de ramsdellite. Dans tous les cas, les intercroissances sont telles qu'elles induisent une phase non stoechiométrique MnO_{2-x} . La proportion de l'une et l'autre phase est variable suivant la provenance du minéral. De ce fait, on constate des valeurs de x très variable ($0 < x < 0,1$). Ce matériau est le plus étudié du fait de son abondance et de ses propriétés électrochimiques. Pour augmenter les performances

électrochimiques des NMD, un nombre important de procédés industriels chimiques ou électrochimiques ont été brevetés permettant la synthèse de matériaux appelés CMD « Chemical Manganese Dioxide » ou EMD « Electrochemical Manganese Dioxide ». Ces matériaux possèdent une symétrie hexagonale, mais ils sont en général peu cristallisés, et ils sont toujours la résultante d'une intercroissance pyrolusite-ramsdellite (Figure I.8). Une proportion importante de pyrolusite fait chuter les performances de ces matériaux [28].

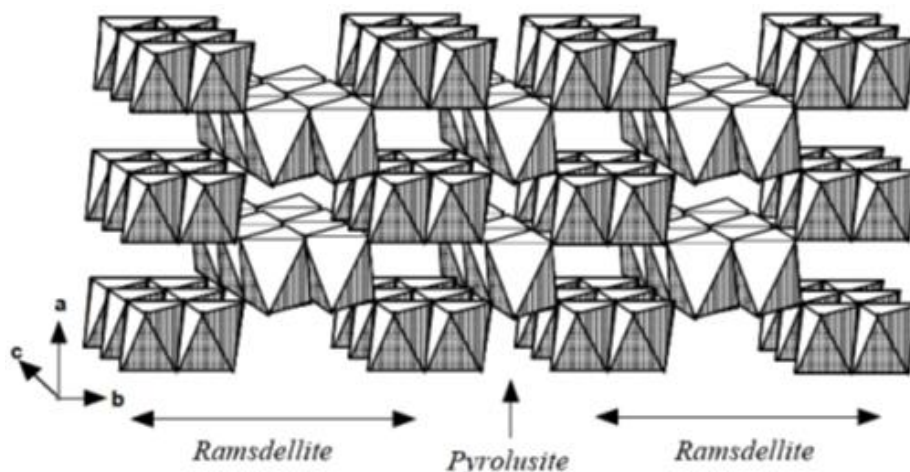


Figure I.8 : Structure cristallographique de $\gamma\text{-MnO}_2$ [33, 34].

b.4) $\alpha\text{-MnO}_2$

La variété $\alpha\text{-MnO}_2$ est un terme générique retenu pour décrire les phases $A_x\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ avec A: Ba^{2+} pour l'hollandite, K^+ pour la cryptomélane, Pb^{2+} pour la coronadite, NH_4^+

Ces matériaux possèdent de larges tunnels de sites vacants de section quatre fois plus grande que ceux de la pyrolusite, où s'insèrent les cations A^{n+} (Figure I.9). Plusieurs auteurs ont décrit ces phases comme des bons matériaux d'électrode pour les batteries au lithium. Selon la nature du cation A^{n+} , l'activité électrochimique de ces composés souvent importante à la première décharge, évolue entre 120 et 170 mAh/g à faible densité de courant, après stabilisation structurale.

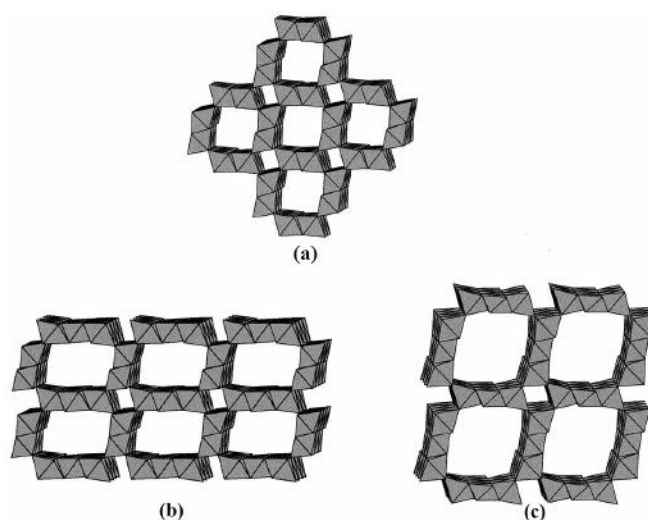


Figure I.9 : Structure cristallographique de $\alpha\text{-MnO}_2$: hollandite (a), romanéchite (b) et todorokite (c)

[35].

b.5) Réduction de bioxyde de manganèse en milieu alcalin :

D'après le diagramme de Pourbaix du métal de manganèse (Figure I.10), l'activité électrochimique des oxydes de manganèse est liée aux phénomènes d'insertion/désinsertion protonique.

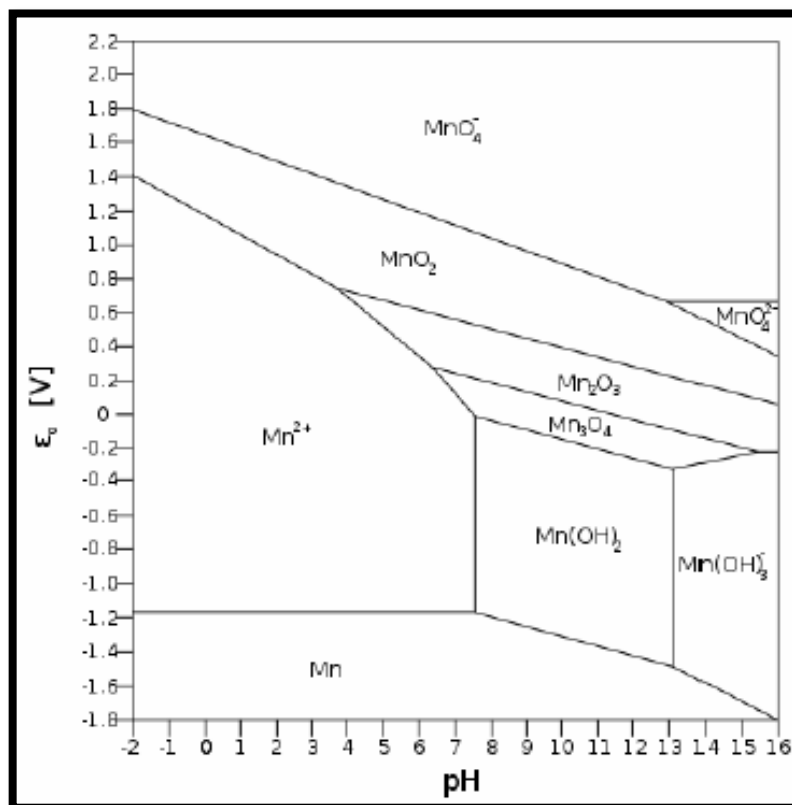
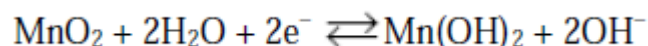


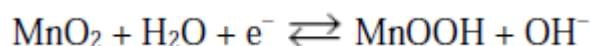
Figure I.10 : Diagramme de Pourbaix du manganèse.

Les variétés de bioxyde de manganèse sont très utilisées comme matériaux d'insertion pour la charge et la décharge des générateurs de courant particulièrement pour les piles alcalines.

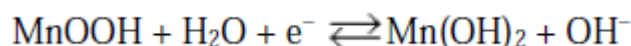
La réaction globale de décharge du bioxyde de manganèse en solution alcaline peut s'écrire selon l'équation suivante :



Selon les courbes de décharge galvanostatique réalisées par Kozawa et al., le potentiel décroît de façon continue entre environ +0,34 et -0,36 V/ E_{NH} (KOH 9M, 25°C). Kozawa et al. attribuent cette évolution à une insertion des protons, apportés par l'eau de l'électrolyte aqueux, dans la maille ionique de MnO_2 selon la réaction de réduction à un électron :



Le potentiel s'aplatit alors, à partir de 0,36 V/ E_{NH} (KOH 9M, 25°C), la décharge se produit selon une autre réaction proposée comme étant la réduction à un électron de manganite :



L'augmentation de la température et celle de la concentration en OH⁻ accélèrent les vitesses de réaction de ces deux étapes, surtout dans le cas de la seconde.

La première réaction de réduction à un électron est appelée communément mécanisme proton-électron ou encore insertion protonique. L'oxyde peut être décrit par un mélange d'ions Mn⁴⁺, Mn³⁺, O₂⁻ et OH⁻. Le déplacement des protons est assuré par les interactions avec les ions oxydes, celui des électrons par des ions Mn⁴⁺ (Figure I.11). Le diamètre de l'atome d'hydrogène est assez petit ($r_{H^+} = 0,86 \cdot 10^{-15} \text{ m}$) pour ne pas conduire à une modification des structures ($r_{O^{2-}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}$) et ($r_{OH^-} = 1,53 \cdot 10^{-9} \text{ m}$) lors de l'insertion. La réaction d'insertion a lieu en phase homogène, elle est alors réversible. Le potentiel d'électrode peut être déterminé pour tout état d'équilibre dans la phase homogène à partir du rapport $[Mn^{3+}]/[Mn^{4+}]$.

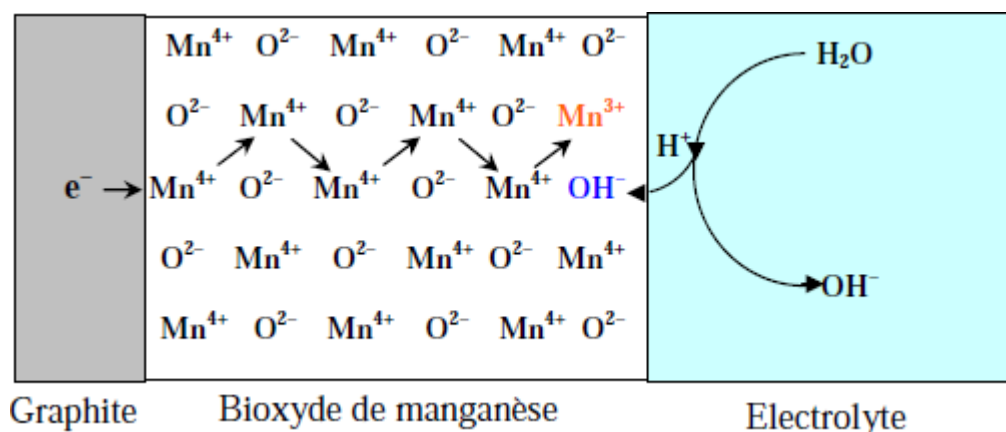
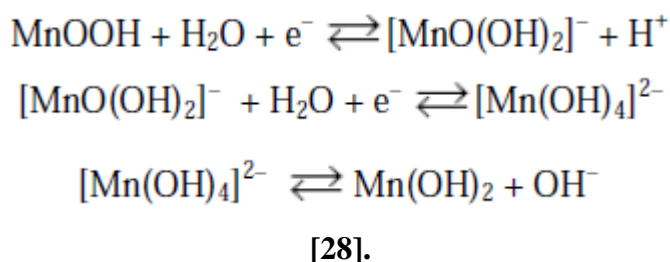


Figure I.11 : Diagramme schématique du mécanisme de réduction de MnO₂ en solution alcaline.

La seconde étape de réduction de MnO₂ est un processus hétérogène où deux phases solides distinctes MnOOH et Mn(OH)₂ coexistent. Il s'agit d'un mécanisme de dissolution précipitation durant lequel les ions Mn³⁺ partent en solution et le Mn(OH)₂ se précipite. Le mécanisme proposé pour cette deuxième étape est le suivant :



c. Différentes propriétés de MnO₂ :

- Propriétés chimiques :**

Chauffé lentement en présence d'air, le dioxyde de manganèse se décompose vers 535 °C avec dégagement d'oxygène et formation de Mn₂O₃.

C'est un composé très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant. Il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures... Il joue également un rôle d'oxydant vis-à-vis de certains acides.

Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide permono-sulfurique peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse [36, 37].

- **Propriétés physico-chimique de MnO_2 :**

- Aspect physique : Matière solide
- Couleur : Gris à brun-noir
- Solubilité : l'eau ; insoluble
- Densité relative : 4.09 ; 20 °C [38].
- Température de décomposition : 535 °C

- **Informations sur les voies d'exposition probables :**

Ingestion : Nocif en cas d'ingestion.

Inhalation : Nocif par inhalation. La poussière peut irriter l'appareil respiratoire.

Contact avec la peau : Les poussières peuvent irriter la peau.

Contact avec les yeux : Les poussières peuvent irriter les yeux.

Symptômes : Les poussières ou la poudre peuvent irriter l'appareil respiratoire, la peau **et les yeux**.
Toux [39].

3. La pile usée :

3.1 Définition :

Une pile débite est un système hors équilibre. Le sens de déplacement des porteurs de charges est celui qui correspond au sens d'évaluation spontanée de la réaction d'oxydoréduction régissant le fonctionnement de la pile, c-à-d : la valeur du quotient de la réaction de fonctionnement tend vers la constante d'équilibre de cette réaction [40]. Les substances chimiques qu'elle contient sont extrêmement toxiques pour l'environnement : plomb, cadmium, zinc, lithium, nickel... Ce sont des métaux lourds, nocifs pour la santé des êtres vivants et les écosystèmes [41].

3.2 Comparaison entre une pile neuve et une pile usagée

La figure I.12.a montré une pile cylindrique saline neuve et la figure I.12.b montre une pile cylindrique saline usagée.



Figure I.12 a : Une pile saline neuve. **b** : Une pile saline usagée (gros plan).

On observe que le zinc est piqueté par endroits d'une sorte de poudre blanche, et qu'il est percé d'un trou.

D'où provient l'énergie électrique fournie par une pile ?

On vient de voir que dans une pile usagée le zinc est très abîmé. Une substance blanche s'est formée : les chimistes ont montré que cette substance contient des ions zinc, de formule chimique Zn^{2+} . Il s'est produit dans la pile une **réaction chimique**, au cours de laquelle des atomes de zinc Zn se sont transformés en ions zinc Zn^{2+} .

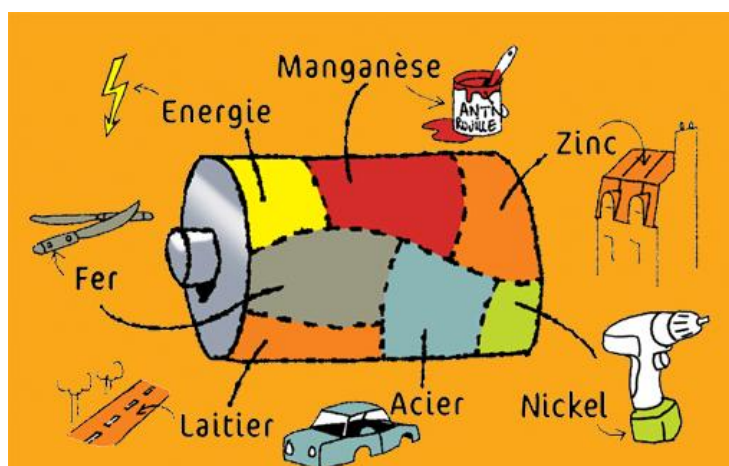
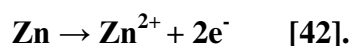


Figure I-13 : Les différents produits utilisés dans une pile [43].

CHAPITRE II :
Méthodes et Techniques
Expérimentale

CHAPITRE II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II- METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES :

L'étude de la réactivité électrochimique de nos échantillons de bioxyde de manganèse a été étudiée par l'utilisation des techniques suivantes :

- La chronopotentiométrie ;
- La technique de titration galvanostatique intermittente ;
- La spectroscopie d'impédance.

II.1. La chronopotentiométrie :

a. Définition :

La chronopotentiométrie est une méthode de caractérisation électrochimique qui mesure le potentiel électrique réponse d'un système lorsqu'un courant est imposé. Comparé à d'autres méthodes dynamiques de caractérisation comme la spectroscopie électrique d'impédance et ampérométrie cyclique ou voltamétrie, elle nous permet de corréler les états passagers avec le potentiel électrique mesuré. Les différences dans des potentiels électriques indiquent des différences de conditions de transport.

b. Principe de chronopotentiométrie

Dans des mesures chronopotentiométriques, une constante de courant est commuté en marche et en arrêt à l'époque t_0 et t_1 respectivement. L'évolution du saut de potentiel électrique est enregistrée. [44]

Cette technique consiste à réaliser une électrolyse à courant constant et à suivre la variation de potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. Cette variation de potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode. Un temps de transition τ est déterminé, il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode. Cette méthode permet d'évaluer le nombre de réaction se produisant à l'électrode de travail. En effet, chaque plateau observé correspond à une réaction. Si la diffusion des ions est linéaire et si le temps pendant lequel l'intensité est imposée est suffisamment court pour négliger la diffusion des ions du sein de la solution vers la couche de diffusion, le temps de transition τ est relié à la densité de courant par la loi de Sand :

$$\frac{i\sqrt{\tau}}{C} = 0,5 \times \pi^{0,5} nFD^{0,5}$$

Avec : i la densité de courant ($A\ m^{-2}$) et τ le temps de transition (s).

Lorsque cette relation est vérifiée, la limitation de la réaction par la diffusion est démontrée et permet le calcul du coefficient de diffusion.

Conformément à la théorie de Berzins et Delahay pour des espèces réduites solubles, si le sens du courant est inversé au bout d'un temps ($\tau < t < 1,2 \tau$), le temps de transition en retour τ_r vaut:

$$\tau_r = 0,33 \times \tau$$

En revanche, si l'espèce réduite est insoluble, le temps de transition retour vaut alors:

$$\tau = \tau_r$$

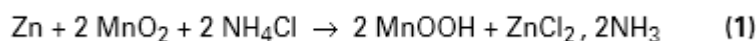
Il est donc également possible de déterminer par la chronopotentiométrie à inversion de courant la nature de l'espèce réduite à l'électrode [23].

c. La Réaction globale de décharge

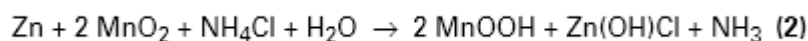
Selon l'électrolyte utilisé et les conditions de décharge, la réaction globale qui se produit dans la pile peut varier et a fait l'objet de nombreuses études. Ces études ont montré notamment que la nature des produits de la réaction et leur composition varient (sels de zinc formés).

L'utilisation d'un électrolyte à base de chlorure d'ammonium, principalement pour les applications ayant des demandes intermittentes de courant, ou fonctionnant avec un faible courant de décharge, conduirait aux réactions globales de décharge suivantes :

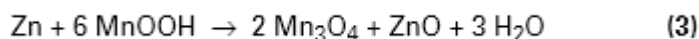
— en décharge lente :



— en décharge rapide, s'ajoute la réaction :

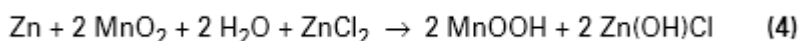


— et en prolongeant la décharge :



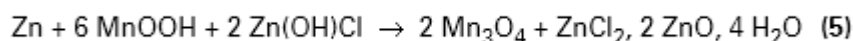
Dans les cas de l'utilisation d'un électrolyte à base de chlorure de zinc, électrolyte principalement utilisé pour les applications demandant plus de puissance et d'énergie (meilleur rendement), la réaction globale de la pile serait alors la suivante :

— en décharge lente et rapide :



(le groupe NH_3 présent dans le chlorure d'ammonium n'intervient plus dans la réaction globale et celle-ci est donc plus simple) ;

— en prolongeant la décharge :



La réaction de décharge des piles sèches dépend en fait de conditions comme la concentration de l'électrolyte, la géométrie de la pile, la vitesse de décharge, la profondeur de décharge et le type de MnO_2 utilisé. De plus, les oxydes de manganèse sont des oxydes non stœchiométriques dont les compositions peuvent varier en fonction de la provenance et de leur mode de préparation [3].

II.2 GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technic) :

La technique de titration galvanostatique intermittente consiste à imposer une succession de signaux rectangulaires (créneaux) en courant de faible intensités durant quelques à centaines de secondes, séparés par des périodes de relaxation à courant nul de plus longue durée, typiquement de l'ordre de l'heure. Pendant ce temps, on suit l'évolution du potentiel en fonction du temps (chronopotentiométrie).

Cette technique permet d'accéder par l'utilisation de la loi de Faraday à la courbe de titration de l'électrode étudiée, c'est-à-dire à l'évolution du potentiel d'équilibre en fonction du taux d'insertion (isotherme d'insertion).

La méthode GITT a été utilisée pour la première fois par Yazami et Touzain pour déterminer le coefficient de diffusion du lithium dans le graphite [23].

II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

a. PRINCIPE :

La méthode d'impédance consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé ou au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance les mesures d'impédance présentées en fonction de la fréquence de modulation [45, 46, 47].

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté Z ($2\pi f$), qui dépend de la pulsation $2\pi f$ (figure II.1).

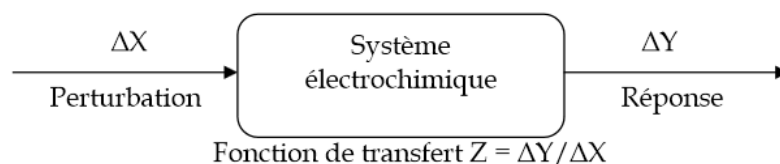


Figure II.1 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal (figure II.2).

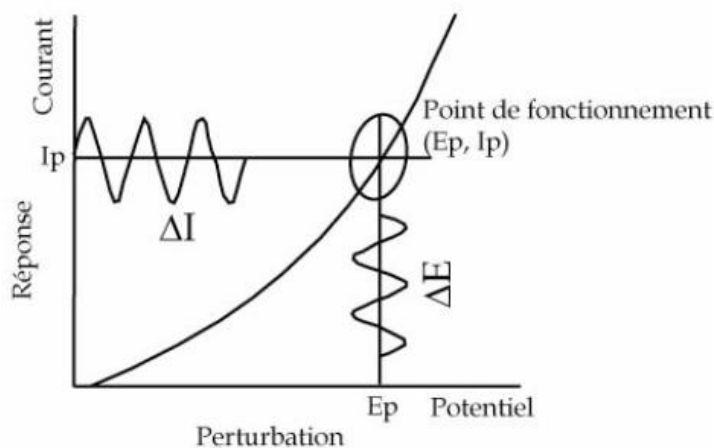


Figure II.2 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées :

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $\text{Im } Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $\text{Re } Z(2\pi f)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.

- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln [Z(2\pi f)]$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$.

Seule la représentation dans le plan de Nyquist a ici été utilisée. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent [48].

b. INTERPRETATION DES DIAGRAMMES DE NYQUIST

Diagramme de Nyquist :

La fonction de transfert dans le domaine de fréquence étant un nombre complexe, il est utile de la représentation en traçant la partie imaginaire $-\text{Im}H(\omega)$ en fonction de la partie réelle $\text{Re}H(\omega)$.

$$H(\omega) = \text{Re}H(\omega) + j\text{Im}H(\omega)$$

Le graphe ainsi obtenu s'appelle un diagramme de Nyquist. Le diagramme donne un demi-cercle allant du point de coordonnées (K, 0) lorsque la fréquence tend vers zéro et finissant sur l'origine lorsque la fréquence tend vers l'infini [49].

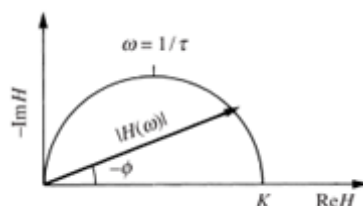


Figure II.3 : Diagramme de Nyquist [49].

Impédance de Warburg

Afin de compléter la description des phénomènes faradiques relatifs aux systèmes électrochimiques, il est nécessaire d'introduire l'impédance de Warburg. L'impédance faradique est en fait la somme de trois impédances, le premier est la résistance de transfert de charges vue précédemment et liée à la cinétique de la réaction de transfert de charges. Les deux autres sont des impédances de concentration liées au transport de masse et à la cinétique de la réaction de transfert de charges, plus communément appelées impédance de Warburg. Elle modélise la variation des concentrations ioniques autour des électrodes et est donnée par l'équation suivante :

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - j)$$

Avec, σ le coefficient de Warburg donnée par l'équation (1.10) et $\omega = 2\pi f$ la vitesse angulaire.

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 S \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_r \sqrt{D_r}} + \frac{1}{C_o \sqrt{D_o}} \right]$$

S est la surface de l'électrode, D_o et D_r les coefficients de diffusion des oxydants et réducteurs relatifs aux réactions d'oxydoréductions et n le nombre d'électrons échangés durant la réaction [50].

II.3 Partie expérimentale :

Les méthodes électrochimiques utilisées sont des méthodes transitoires qui consistent à faire varier un paramètre électrique pendant un temps et à mesurer la réponse d'un système soumis à la perturbation.

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un potentiostat/galvanostat Voltalab 40 PGZ 301 équipé par un ordinateur piloté à un logiciel VoltaMaster4 (figureII-5.).



Figure II.4 : Image du dispositif expérimental.

II.3.1 produits chimiques utilisées :

Produit	Formule chimique	Marque	Masse molaire (g/mol)	densité
Hydroxyde de potassium	KOH	SIGMA-ALDRICH	56.11	2.04
Noir d'acétylène	C	ENPEC	12.01	1.8-2.1

II.3.2 Appareilles et matériels utilisés :

- agitateur magnétique de marque (AGIMATIC-N).
- Balance électronique de marque (KERN ABS).
- Crayon de graphite de l'ENPEC.
- Voltalab PGZ 301 de marque (Radiometer analytical) piloté à un logiciel VoltaMaster4 :

Il permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assigne une intensité, potentiel ou encore un balayage de tension en fonction de temps. Lors de mesures électrochimiques, il est important de pouvoir tout à la fois contrôler la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode

de référence et mesurer le courant qui traverse le circuit. Cette double fonction ne peut être réalisée à l'aide d'une simple alimentation stabilisée ou générateur de tension continue. D'autre part, il est souvent utile, en plus de simplement contrôler le potentiel de l'électrode de mesure (par rapport à la référence), de pouvoir y imposer un signal variable au cours du temps : rampe, créneaux, impulsions, sinusoïde...[51].

Cellule électrochimique : une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constitue une cellule électrochimique. [23]

La cellule électrochimique utilisée est représentée sur la figureII-12. Elle comporte une électrode de travail W, une électrode de référence Réf et une contre électrode ou électrode auxiliaire. [52]

Le collecteur électronique est un crayon de graphite de l'usine de l'ENPEC et l'électrolyte utilisé est une solution de KOH 1M.

- ✓ Electrode de travail : est un mélange de MnO_2 en poudre et du noir d'acétylène ;
- ✓ Contre électrode: de platine (XM120): permet le passage de courant dans la pile et sa mesure. Elle possède une large surface par rapport à l'électrode de travail [53].

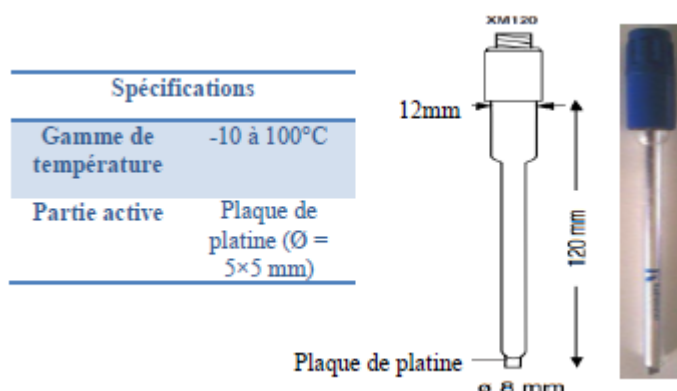


Figure II.5 : Electrode de platine (XM120) (Radiomètre analytical).

- ✓ Electrode de référence : Hg/HgO (XR400): est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Permet de lire la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte. Son rôle est de maintenir le potentiel de référence constant. Elle est représentée sur la figure II-6. [23]

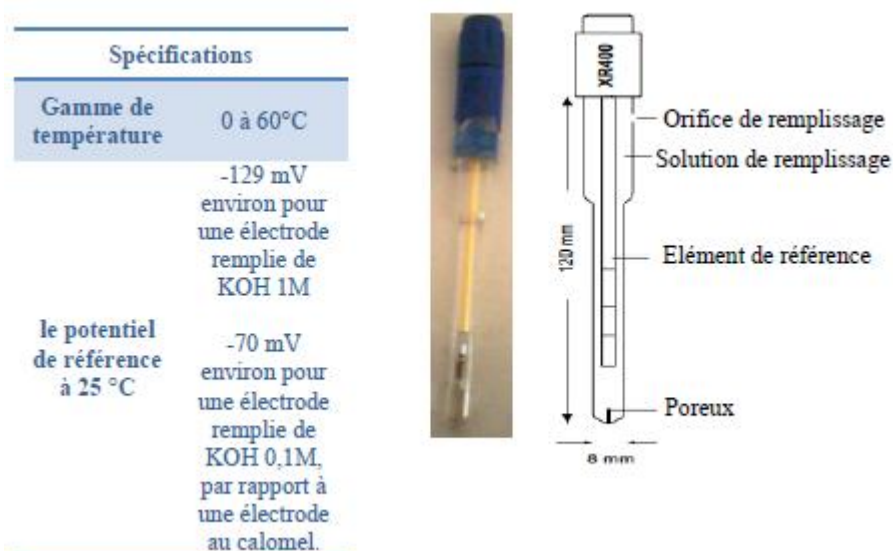


Figure II-7 : Electrode de référence Hg/HgO (XR400) (Radiomètre analytical).

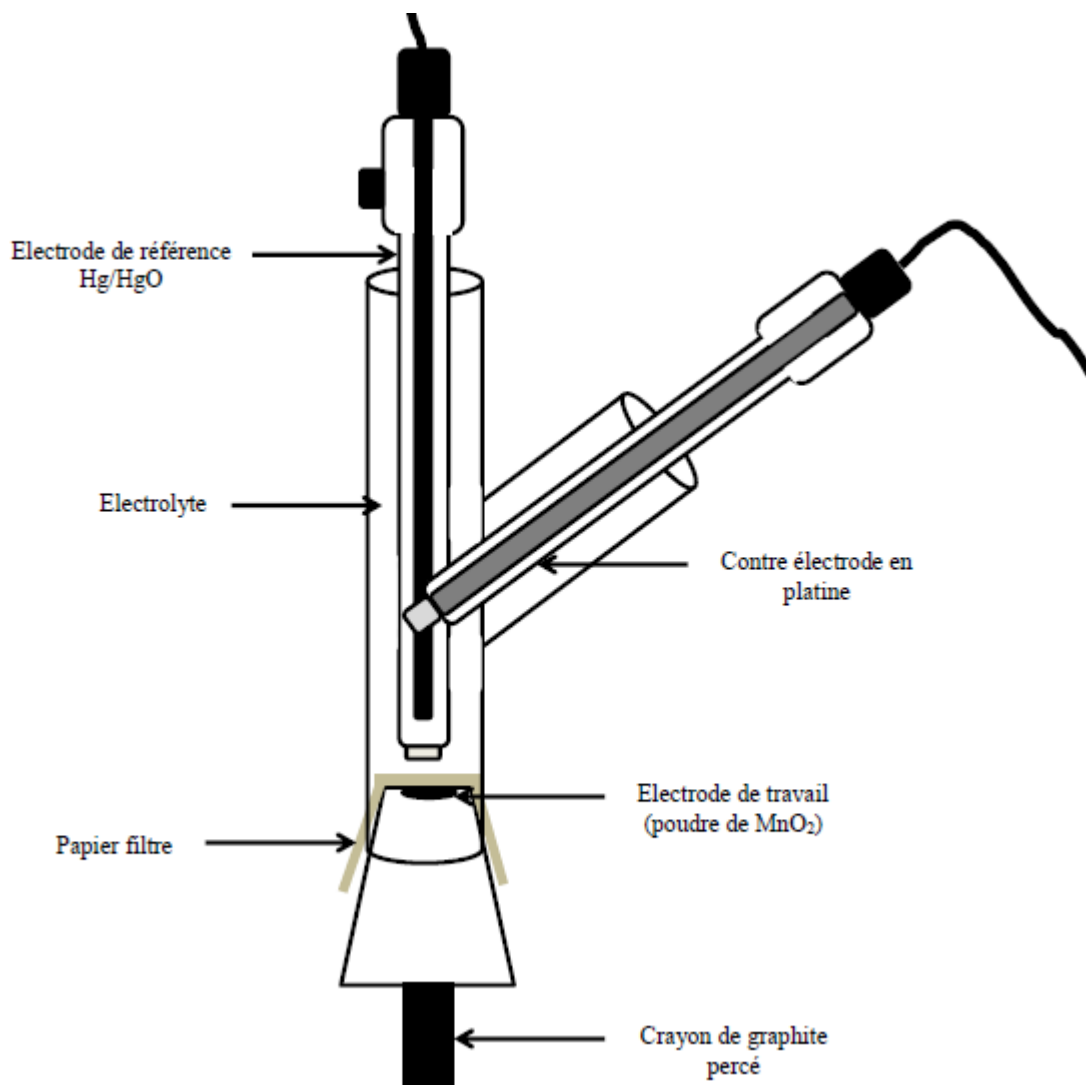


Figure II-8 : Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée. [23]

II.3.3 Procédure de récupération de MnO₂ des piles neuves et usagées de marque ZAIBA :

Nous avons récupéré des piles neuves et des piles usagées de marque ZAIBA. Nous avons ensuite démonté les piles séparément pour récupérer la masse active. Cette dernière est lavé

abondement à l'eau distillée. Au cours des lavages nous avons procédé à la mesure du pH des eaux de lavage. Le pH varie dans une gamme allant de 5-6.7, la dernière valeur est celle de l'eau distillée. Au cours du lavage, il y a une dissolution de l'électrolyte contenu dans la masse noire (NH_4Cl , ZnCl_2) et le noir d'acétylène surnageant est éliminé par raclage. Les bioxydes de manganèse sont ensuite séchés à 120°C pendant 24h puis broyées.

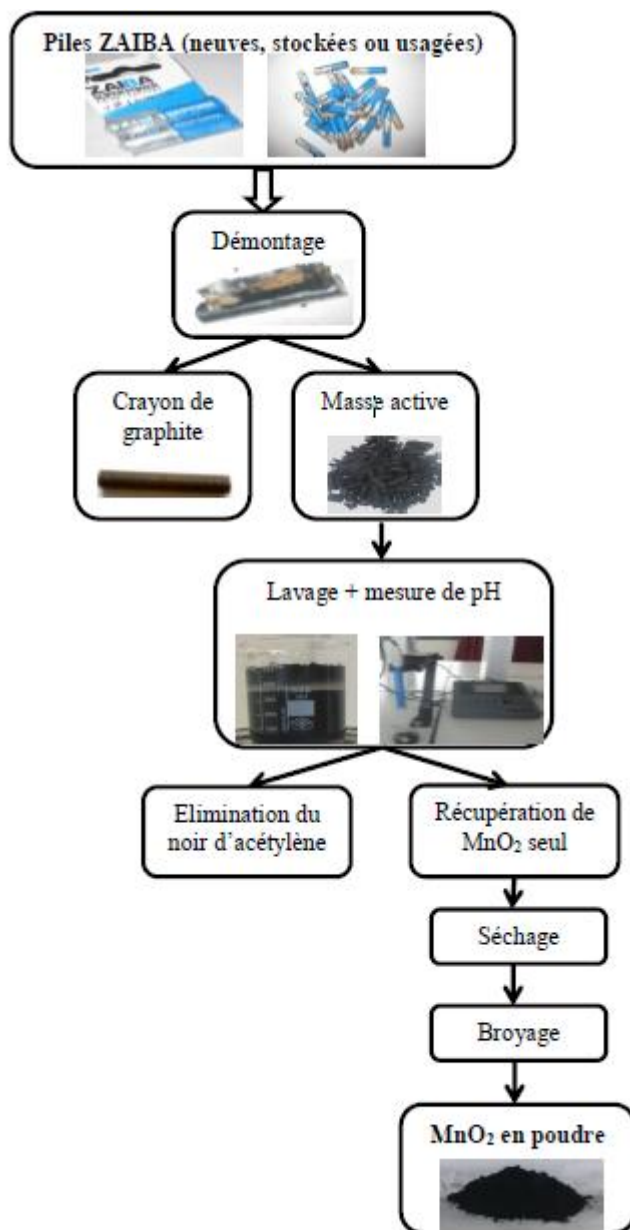


Figure II-9 : Procédé de récupération de MnO_2 des piles de marque ZAIBA. [23]

CHAPITRE III :
Résultats et Discussions

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réactivité électrochimique des différentes variétés de MnO_2 dont la provenance est l'entreprise des produits de l'électrochimie de Sétif (ENPEC) et celui des piles neuves et usagées de marque ZAIBA.

III- ETUDE COMPARATIVE DE L'ELECTROACTIVITE DES VARIETES DE MnO_2

L'objet de notre étude consiste à comparer le comportement électrochimique des différentes variétés de MnO_2 . Nous avons choisi quatre échantillons :

- MnO_2 commerciale de l'ENPEC (Enteprise Nationale des Produits de l'Electrochimie) ;
- MnO_2 électrolytique de l'ENPEC ;
- MnO_2 des piles usagée de marque ZAIBA ;
- MnO_2 des piles neuves de marque ZAIBA.

Pour plus de commodités d'appellation, nous désignerons les échantillons par ce qui suit :

- Le MnO_2 commerciale par la lettre (C) ;
- Le MnO_2 électrolytique par la lettre (E) ;
- Le MnO_2 des piles usagée ZAIBA par la lettre (U)_Z ;
- Le MnO_2 des piles neuves ZAIBA par la lettre (N)_Z.

Dans un premier temps, nous avons jugé utile d'étudier l'influence de l'ajout d'une quantité de noir d'acétylène avec le bioxyde de manganèse pour faciliter la conduction électronique entre les grains du bioxyde vu que ce dernier est un semi-conducteur. Pour ce faire, nous avons effectué des décharges intensiostatiques en présence et en absence du noir.

En présence du noir, les proportions utilisées sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: proportions de MnO_2 et de noir d'acétylène dans l'électrode composite.

Echantillon	Masse (g)	% en volume	% en poids
MnO_2	0.009	2.6	90
NA	0.001	97.4	10

Les courbes obtenues pour un courant cathodique égale à 0.1 mA sont représentés sur la figure III.1.

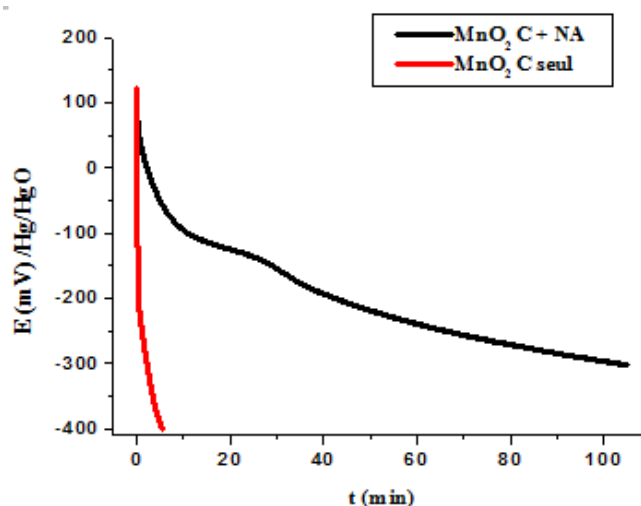


Figure III.1 : Courbes de décharges relatives à MnO_2 en présence et en absence de noir d'acétylène.

Pour une tension de coupure égale à $-300\text{mV}/\text{Hg}/\text{HgO}$, les temps de décharge sont respectivement égaux à 2min en absence du noir et de 103min en présence du noir. On remarque ainsi que le temps de décharge en présence du noir est nettement plus élevé que celui obtenu en son absence. Il s'avère que l'ajout du noir avec le bioxyde influe sur le temps de décharge donc sur la réactivité électrochimique du bioxyde. Ce résultat nous incite à étudier l'influence de la proportion du noir à rajouter dans le mélange.

L'étude a donc été faite en fonction de deux proportions égale à 50% et 90% de bioxyde. Les décharges intensiostatiques sont effectuées avec la même valeur de courant que précédemment. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III.2.

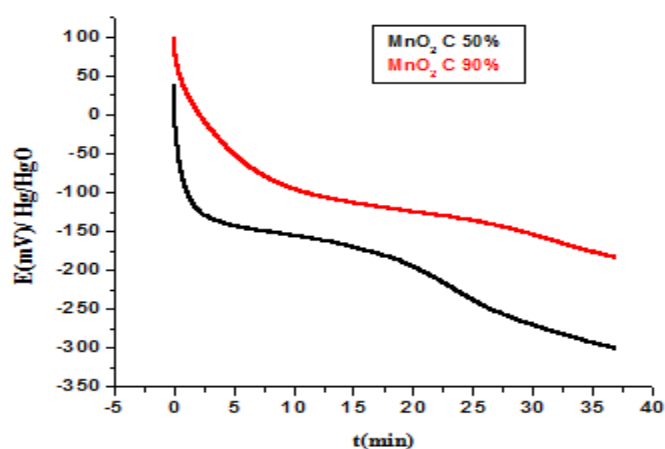


Figure III.2 : Courbes de décharges relatives à différents pourcentages de MnO_2 .

On observe que la courbe relative à 90% du bioxyde se situe au-dessus de celle relative à 50% de bioxyde. Ce résultat sera exploité pour poursuivre notre étude en menant toutes les expériences

avec la proportion de 90% du bioxyde et 10% du noir. Dans le paragraphe qui suit, nous nous proposons d'étudier l'influence de la valeur du courant de décharge.

III.1 Influence de la valeur du courant de décharge imposée sur la réactivité des différents échantillons de bioxyde :

L'étude de l'influence du courant sur le temps de décharge a été effectuée en imposant des valeurs de courants cathodiques respectivement égales à 50, 100 et 150 μA .

a. Cas de l'échantillon N_Z (MnO_2 des piles neuves ZAIBA) :

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III.3.

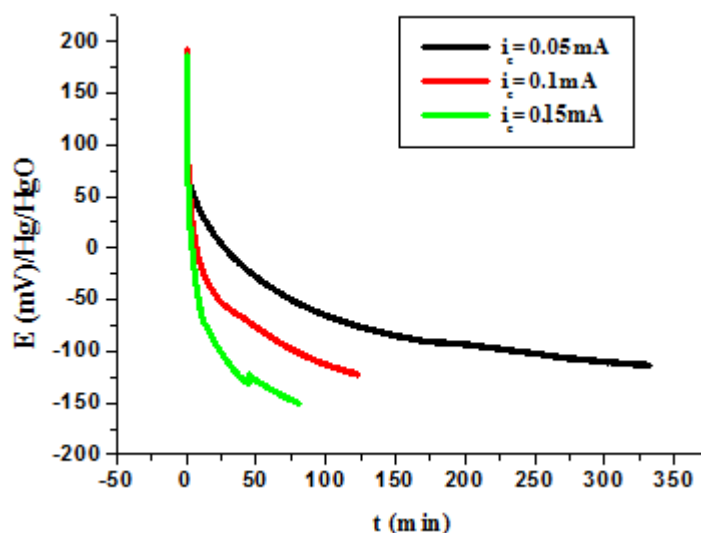


Figure III.3 : Courbes de décharge relatives à MnO_2 des piles neuves à différents courant cathodique.

Les temps de décharges obtenues pour les trois valeurs de courant cathodique imposé pour une tension de coupure de -100 mV/Hg/HgO sont représentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés

Courant imposé (mA)	0.05	0.1	0.15
Temps de décharge (min)	237	80	25

b. Cas de l'échantillon U_Z (MnO_2 des piles usagées ZAIBA) :

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III.4.

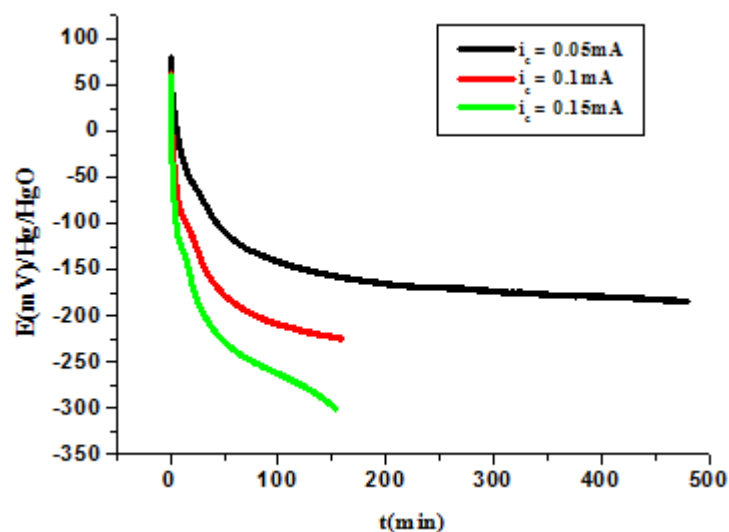


Figure III.4 : Courbes de décharge relatives à MnO_2 des piles usagées à différents courants cathodiques.

Les temps de décharge obtenus pour les trois valeurs de courant cathodique imposé pour une tension de coupure de $-150\text{mV}/\text{Hg}/\text{HgO}$ sont représentés dans le tableau III.3.

Tableaux III.3 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés

Courant imposé (mA)	0.05	0.1	0.15
Temps de décharge (min)	126	33	18

c. Cas de l'échantillon E (MnO_2 électrolytique) :

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III.5

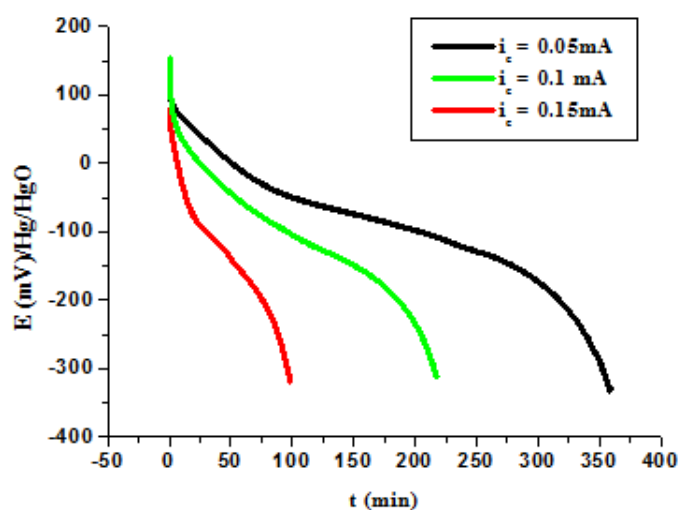


Figure III.5 : Courbes de décharge relatives à MnO_2 électrolytique à différents courants cathodiques.

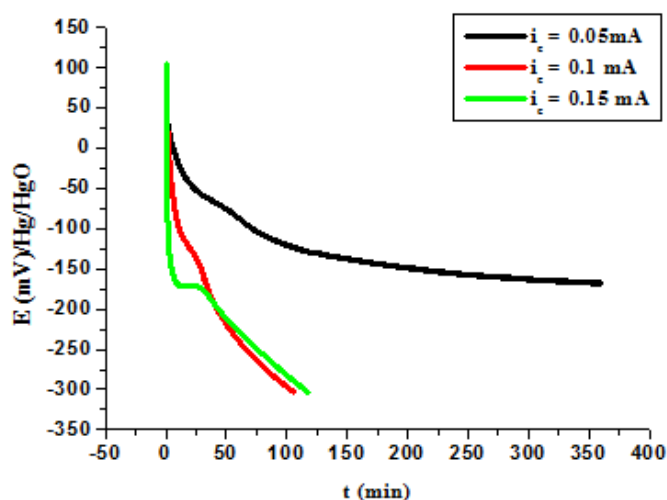
Les temps de décharge obtenus pour les trois valeurs de courant cathodique imposé pour une tension de coupure de $-250\text{mV}/\text{Hg}/\text{HgO}$ sont représentés dans le tableau III.4.

Tableaux III.4 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés

Courant imposé (mA)	0.05	0.1	0.15
Temps de décharge (min)	338	205	89

d. Cas de l'échantillon C (MnO₂ commercial) :

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III.6.

**Figure III.6 :** Courbes de décharge relatives à MnO₂ commerciale à différents courants cathodiques.

On observe que pour une tension de coupure de -167mV/Hg/HgO, le temps de décharge obtenu pour -0.05mA (348min) est nettement plus élevé que ceux obtenues pour les autres valeurs respectivement -0.1mA (32min) et -0.15mA (9min). On observe aussi que pour -0.1 et -0.15mA, les courbes obtenues sont presque superposables.

Pour pouvoir comparer entre les quatre échantillons, nous avons proposé de présenter les résultats des temps de décharge pour une même tension de coupure. Les tableaux III.5, III.7 résument ces résultats.

- Cas de la tension de coupure E= -50 mV :**

Tableau III.5 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés

Echantillon	MnO₂ C	MnO₂ E	MnO₂ U	MnO₂ N
t_{déch} i=-50μA (min)	72	205	44	238
t_{déch} i=-100 μA (min)	11	96	15	78
t_{déch} i=-150 μA (min)	2	30	6	24

Tableau III.6 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés

Echantillon	MnO ₂ C	MnO ₂ E	MnO ₂ U	MnO ₂ N
$t_{\text{déch } i=-50\mu\text{A}} / t_{\text{déch } i=-100\mu\text{A}}$ (min)	6,5	2,13	2,9	3
$t_{\text{déch } i=-100\mu\text{A}} / t_{\text{déch } i=-150\mu\text{A}}$ μA (min)	1.5	3.2	2.5	3.2
$t_{\text{déch } i=-50\mu\text{A}} / t_{\text{déch } i=-150\mu\text{A}}$ (min)	36	6.8	7.3	9.92

Les rapports obtenus permettent de dire que les faibles valeurs de courants permettent de donner une réactivité meilleure dans le temps. Ce constat est meilleur dans le cas de MnO₂ C pour -50 μA .

- Cas de la tension de coupure $E = -100\text{ mV}$

Tableau III.7 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés

Echantillon	MnO ₂ C	MnO ₂ E	MnO ₂ U	MnO ₂ N
$t_{\text{déch } i=-50\mu\text{A}}$ (min)	24	101	65	76
$t_{\text{déch } i=-100\mu\text{A}}$ (min)	6	54	18	24
$t_{\text{déch } i=-150\mu\text{A}}$ (min)	1	14	2	9

Tableau III.8 : Temps de décharge relatifs aux différents courants imposés

Echantillon	MnO ₂ C	MnO ₂ E	MnO ₂ U	MnO ₂ N
$t_{\text{déch } i=-50\mu\text{A}} / t_{\text{déch } i=-100\mu\text{A}}$ (min)	4	1,87	3,6	3,17
$t_{\text{déch } i=-100\mu\text{A}} / t_{\text{déch } i=-150\mu\text{A}}$ μA (min)	6	3.9	9	2.7
$t_{\text{déch } i=-50\mu\text{A}} / t_{\text{déch } i=-150\mu\text{A}}$ (min)	24	7.2	32.5	8.4

Les rapports obtenus permettent de dire que les faibles valeurs de courants permettent de donner une réactivité meilleure dans le temps. Ce constat est meilleur dans le cas de MnO₂ U pour -50 μA .

Pour mieux expliquer les résultats obtenus, il nous a été nécessaire d'estimer les valeurs des coefficients de diffusion pour chaque échantillon. Ceci fera l'objet du paragraphe suivant.

III.2 Estimation du coefficient de diffusion :

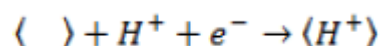
Nous avons estimé la valeur du coefficient de diffusion du proton dans MnO_2 , par la technique de titration différentielle (GITT) et par spectroscopie d'impédance.

III.2.1 Technique de titration différentielle :

La technique consiste à imposer à l'électrode des cycles de courant-repos. Le courant cathodique de $100\mu A$ est imposé durant une minute, puis un repos d'une minute est laissé à l'électrode pour se réhomogénéiser.

• Mode de calcul de D_{H^+} :

Si on considère la réaction d'ATLUNG, elle revient à une occupation des sites libres de la structure hôte selon l'équation suivante:



L'application du courant I provoque une variation de la concentration selon l'équation:

$$[H^+] = [H^+]_0 + \frac{2I\sqrt{t}}{SF\sqrt{\pi D}}$$

$[H^+]_0$ Étant la concentration initiale en protons dans la variété de MnO_2 étudiée.

L'équation différentielle est la suivante :

$$d[H^+] = \frac{2I d\sqrt{t}}{SF\sqrt{\pi D}}$$

La décharge sous courant (I) pendant un temps (t) d'une masse (m) de MnO_2 et de masse molaire (M) provoque une variation de profondeur de décharge selon l'équation suivante:

$$dX = \frac{2I}{F} \cdot \frac{M}{m}$$

Cette variation liée à la variation de la concentration interfaciale en proton par :

$$dX = V_m \cdot d[H^+]$$

V_m étant le volume molaire de MnO_2 .

Donc :

$$\frac{dX}{d\sqrt{t}} = \frac{2IV_m}{SF\sqrt{\pi D}}$$

La variation de la tension d'électrode sous courant est :

$$\frac{dE_{i=0}}{d\sqrt{t}} = \left(\frac{dE_{i=0}}{dX} \right) \cdot \left(\frac{dX}{d\sqrt{t}} \right)$$

Les valeurs de $(dE_{i=0}/d\sqrt{t})$ et de $(dE_{i=0}/dX)$ sont déterminées à partir de la courbe de décharge $E=f(t)$ et de la courbe de titrage intermittent $E_{i=0}=f(X)$ respectivement.

Ces deux déterminations conduisent à celle du coefficient de diffusion de H^+ dans le réseau de MnO_2 étudié selon:

$$S\sqrt{D} = \frac{\left(\frac{2IV_m}{F\sqrt{\pi}} \right) \cdot \left(\frac{dE_{i=0}}{dX} \right)}{\left(\frac{dE_{i=0}}{d\sqrt{t}} \right)}$$

$$D = \frac{4I^2V_m^2}{n^2F^2\pi S^2} \cdot \frac{\left(\frac{dE}{dX} \right)^2}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)^2}$$

I : courant (courant de décharge) (A)

t : Temps du passage du courant (S)

S : surface de l'électrode composite (cm²)

D : coefficient de diffusion (cm²/S) [23].

a. Cas de MnO_2 des piles neuves (ZAIBA) :

La courbe de titrage différentielle obtenue est représentée sur la figure III.7. L'exploitation de cette courbe nous permet de tracer celle relative à la variation du potentiel en fonction de la profondeur de décharge. Celle-ci est calculée de la manière suivante :

La réduction d'une mole de MnO_2 (87g) nécessite un électron donc $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou 26,8 Ah. Pour la masse utilisée dans notre expérience (9mg), il faut :

$$C_{thé} = \frac{9 \times 10^{-3} \times 26,8}{87} = 2,77 \text{ mAh}$$

Cette valeur constitue la capacité théorique de l'électrode. La profondeur de décharge représente le rapport de la capacité expérimentale ($I_{exp} \cdot t_{exp}$) sur la capacité théorique. La courbe obtenue est représentée sur la figure III.8.a. C'est une droite dont la pente négative a une valeur de $-3 \cdot 10^4 \text{ mV/unité de X}$.

Nous avons aussi tracé la courbe $E=f(t^{1/2})$ à partir de la courbe $E=f(t)$. Elle est représentée sur la figure III.8.b. C'est une droite de pente négative égale à $-9,47\text{mV}/(\text{min})^{1/2}$.

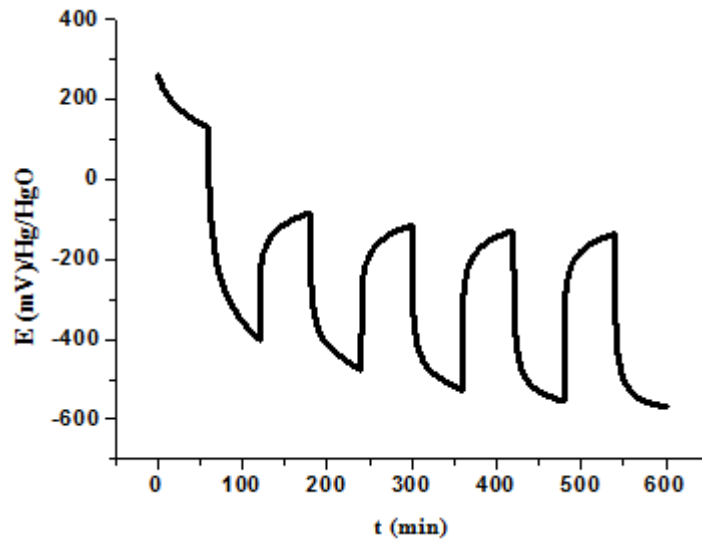


Figure III.7 : Courbe de décharge intermittente de MnO_2 des piles neuves de marque ZAIBA à courant cathodique égale à 0.1mA .

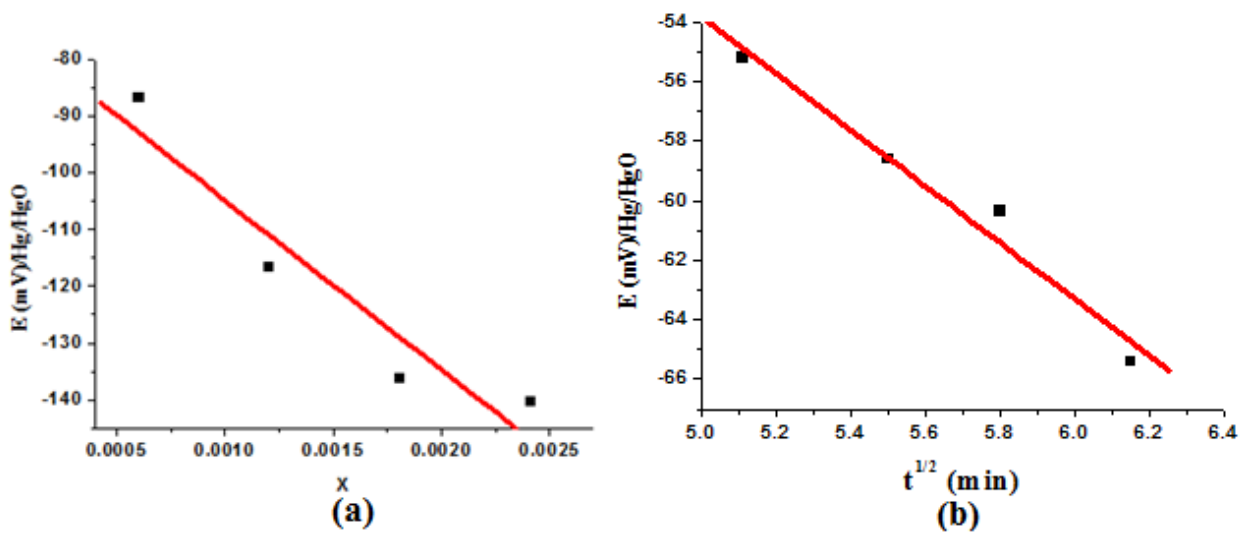


Figure III.8 : Courbes (a) $E = f(x)$ et (b) $E = f(t^{1/2})$ pour MnO_2 des piles neuves de marque ZAIBA.

b. Cas de MnO_2 des piles usagées (ZAIBA) :

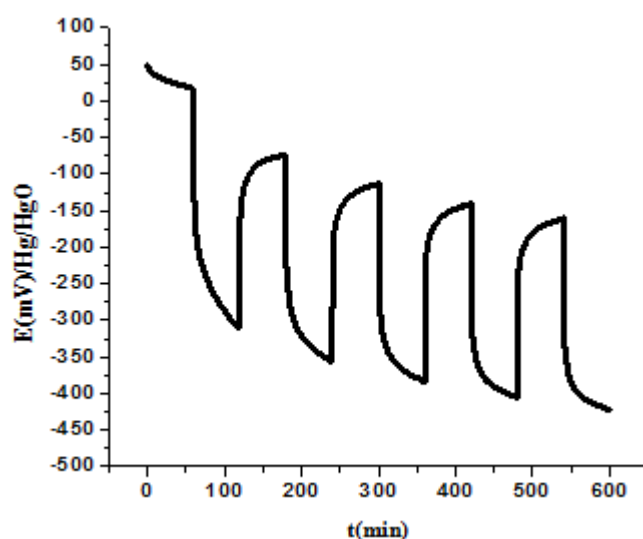


Figure III.9 : Courbe de décharge intermittente de MnO_2 des piles usagées de marque ZAIBA à courant cathodique égale à 0.1mA .

La courbe $E = f(X)$ est représentée sur la figure III.10.a. C'est une droite dont la pente négative a une valeur de $-5.10^4\text{mV/unité de } X$. Le tracé de la courbe $E=f(t^{1/2})$ à partir de la courbe $E=f(t)$ est représentée sur la figure III.10.b. C'est une droite de pente négative égale à $-17.2\text{mV}/(\text{min})^{1/2}$.

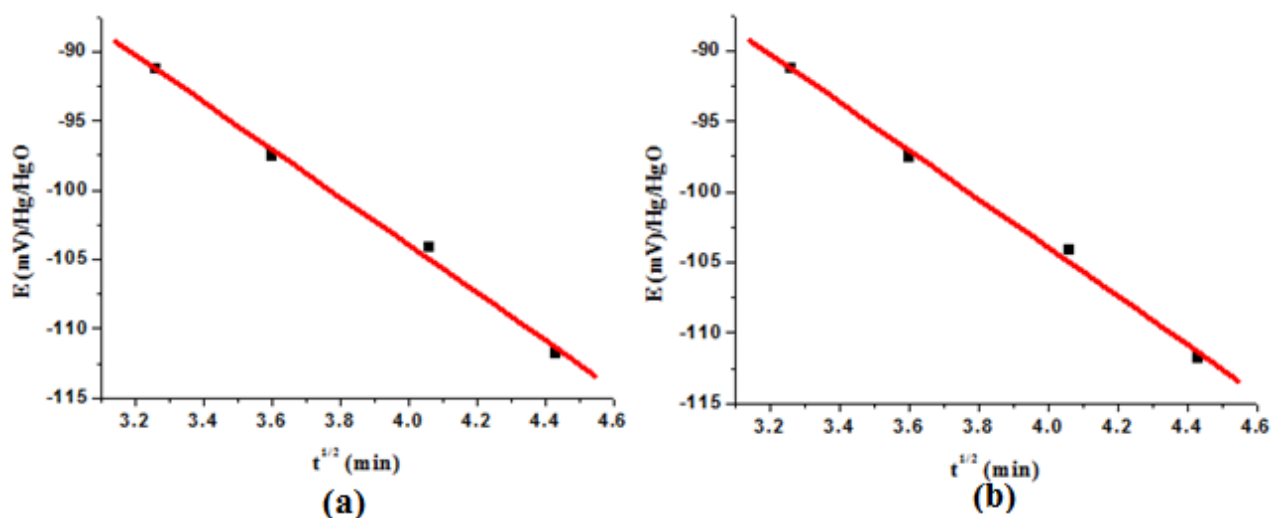


Figure III.10 : Courbes (a) $E = f(X)$ et (b) $E = f(t^{1/2})$ pour MnO_2 des piles usagées de marque ZAIBA.

c. Cas de MnO_2 électrolytique:

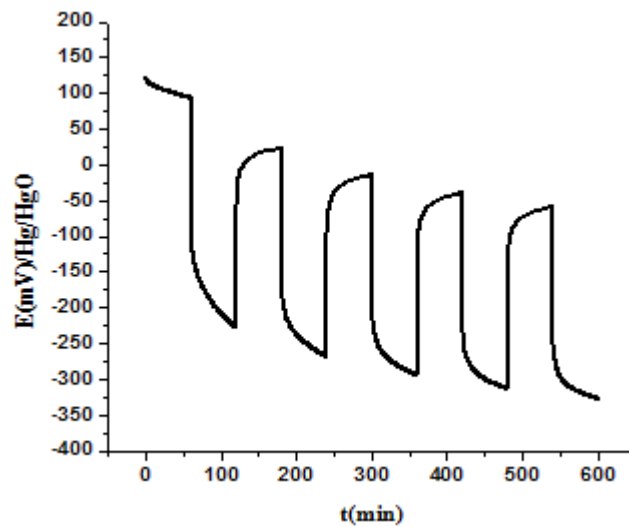


Figure III.11 : Courbe de décharge intermittente de MnO_2 Electrolytique à courant cathodique égale à 0.1mA .

La courbe $E = f(X)$ est représentée sur la figure III.12.a. C'est une droite dont la pente négative a une valeur de $-4,58 \cdot 10^4 \text{mV/unité de } X$. Le tracé de la courbe $E=f(t^{1/2})$ à partir de la courbe $E=f(t)$ est représentée sur la figure III.12.b. C'est une droite de pente négative égale à $-20,07\text{mV}/(\text{min})^{1/2}$.

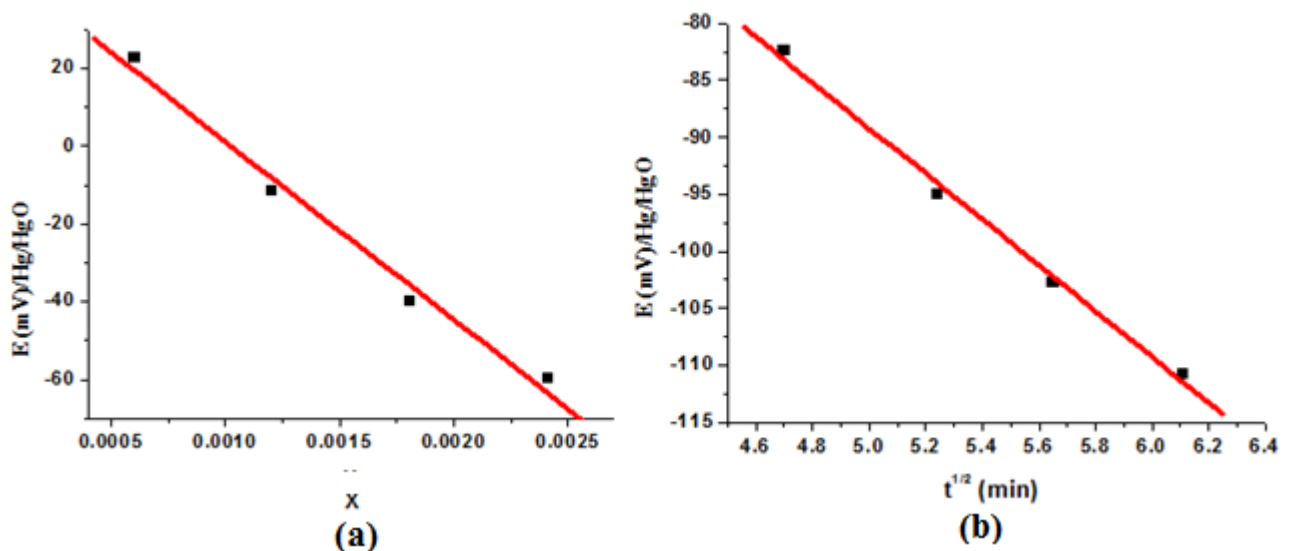


Figure III.12 : Courbes (a) $E = f(X)$ et (b) $E = f(t^{1/2})$ pour MnO_2 Electrolytique.

d. Cas de MnO_2 Commercial:

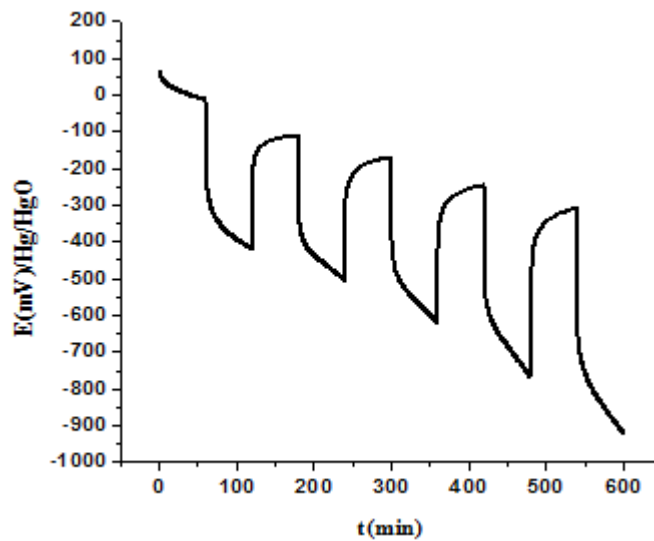


Figure III.13 : Courbe de décharge intermittente de MnO₂ Commercial.

La courbe $E = f(X)$ est représentée sur la figure III.14.a. C'est une droite dont la pente négative a une valeur de $-1,25 \cdot 10^5 \text{ mV/unité de } X$. Le tracé de la courbe $E=f(t^{1/2})$ à partir de la courbe $E=f(t)$ est représentée sur la figure III.14.b. C'est une droite de pente négative égale à $-15,33 \text{ mV}/(\text{min})^{1/2}$.

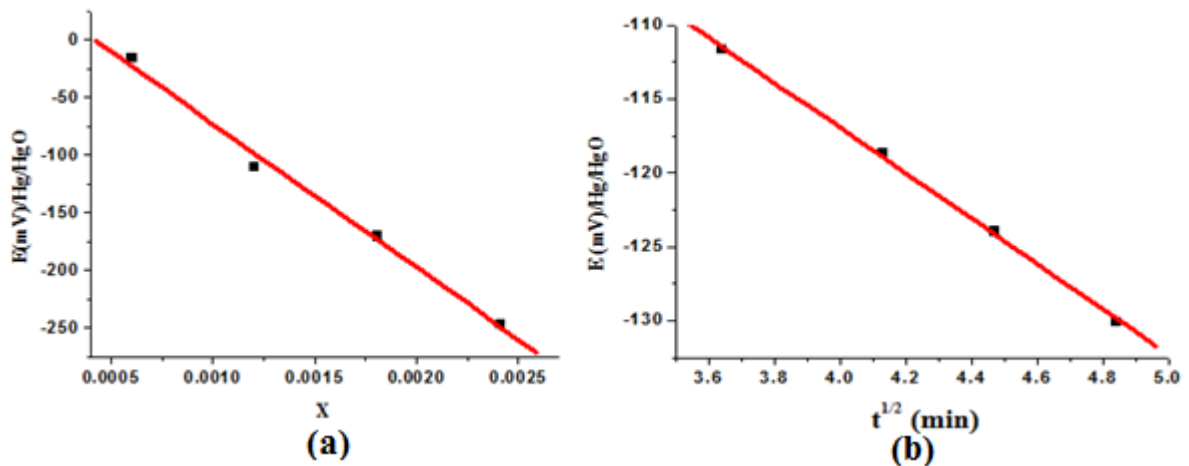


Figure III.14 : Courbes (a) $E = f(X)$ et (b) $E = f(t^{1/2})$ pour MnO₂ Commercial.

L'équation suivante est utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion D_{H^+} , il reste à déterminer les paramètres que sont le volume molaire et la surface:

$$D = \frac{4I^2V_m^2}{n^2F^2\pi S^2} \cdot \frac{\left(\frac{dE}{dX}\right)^2}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}}\right)^2}$$

- Cas du volume molaire :

Comme la masse volumique de MnO₂ égal à 5g/cm³, 9mg de MnO₂ occupe un volume molaire de :

$$87/5 = 17,4 \text{ cm}^3.$$

- **Cas de la surface de l'électrode :**

La détermination de la valeur de la surface active a toujours été un paramètre difficile à calculer. Pour notre cas, nous avons raisonné de la manière suivante. Nous avons supposé que les grains de la poudre de MnO_2 avaient une géométrie sphérique. Nous avons considéré que les grains ne présentaient pas de défauts en surface et seule l'enveloppe extérieure était réactive. Le calcul de la surface a été effectué sur la base de ces hypothèses de la manière suivante:

Pour un grain de géométrie sphérique :

- Le volume géométrique d'un grain en cm^3 :

$$V_{1\text{grain}} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

- La surface géométrique d'un grain en cm^2 :

$$S_{1\text{grain}} = 4\pi r^2$$

- Le volume total :

$$V_T = \text{nombre de grain} \times V_{1\text{grain}}$$

- Le nombre de grain :

$$n_{\text{grain}} = \frac{V_T}{V_{1\text{grain}}} = \frac{m}{\rho} \cdot \frac{3}{4\pi r^3}$$

- La surface totale en cm^2 :

$$S_T = n_{\text{grain}} \cdot S_{1\text{grain}}$$

Si on suppose que le grain de MnO_2 a un rayon variant de 40 à 100 μm , on détermine les valeurs de la surface totale S_T ainsi que les coefficients de diffusion correspondants présentées dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Valeurs des surfaces et des coefficients de diffusion obtenus par la GITT de chaque échantillon relatives à chaque rayon.

r (μm)	40	60	80	100
S_T (cm^2)	1.35	0.9	0.68	0.54
D_1 (cm^2/s) $\cdot 10^9$	1.92	4.32	7.55	12
D_2 (cm^2/s) $\cdot 10^9$	1.18	2.66	4.66	7.4
D_3 (cm^2/s) $\cdot 10^9$	15.1	34	59.4	94.5
D_4 (cm^2/s) $\cdot 10^9$	2.27	5.13	8.97	14.3

Avec :

D₁ relatif à MnO₂ des piles neuves (ZAIBA)

D₂ relatif à MnO₂ Electrolytique de l'ENPEC.

D₃ relatif à MnO₂ Commercial de l'ENPEC.

D₄ relatif à MnO₂ des piles usagées (ZAIBA)

Les résultats des valeurs des coefficients de diffusion nous permettent de dire que la variété commerciale dispose d'une réactivité électrochimique meilleure que tous les autres échantillons.

III.2.2 Spectroscopie d'impédance :

Nous avons tracé des courbes d'impédances en utilisant la même cellule d'étude avec les différents échantillons. Une tension alternative de 10mV est imposée autour du potentiel d'équilibre après avoir fait subir une réduction à l'électrode. La plage de fréquence balayée se situe entre 50mHz et 50KHz. Les diagrammes obtenus sont représentés sur la figure III-15.

Ils présentent un arc de cercle vers les hautes fréquences suivi d'une droite située vers les basses fréquences pour certains échantillons. L'exploitation de ces courbes aux hautes fréquences permet de déterminer la résistance de l'électrolyte et de transfert de charge. La droite de Warburg obtenue aux basses fréquences nous permet de tracer la variation de la partie réelle en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pulsation. Les courbes obtenues pour chaque phase sont représentées sur la figure III-16. Les pentes de ces courbes nous permettent d'estimer les valeurs de coefficient de diffusion correspondantes. Selon l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2} D C^*}$$

A : l'aire de la surface de l'électrode (cm²)

D : représente le coefficient de diffusion (cm²/S)

C* : est la concentration dans la solution (mol/cm³)

R : la constante des gaz parfait = 8,32 (J/mol.K)

T : la température absolue (K)

F : est la constante de Faraday = 96500 (C/mol)

n : Le nombre d'électrons échangés.

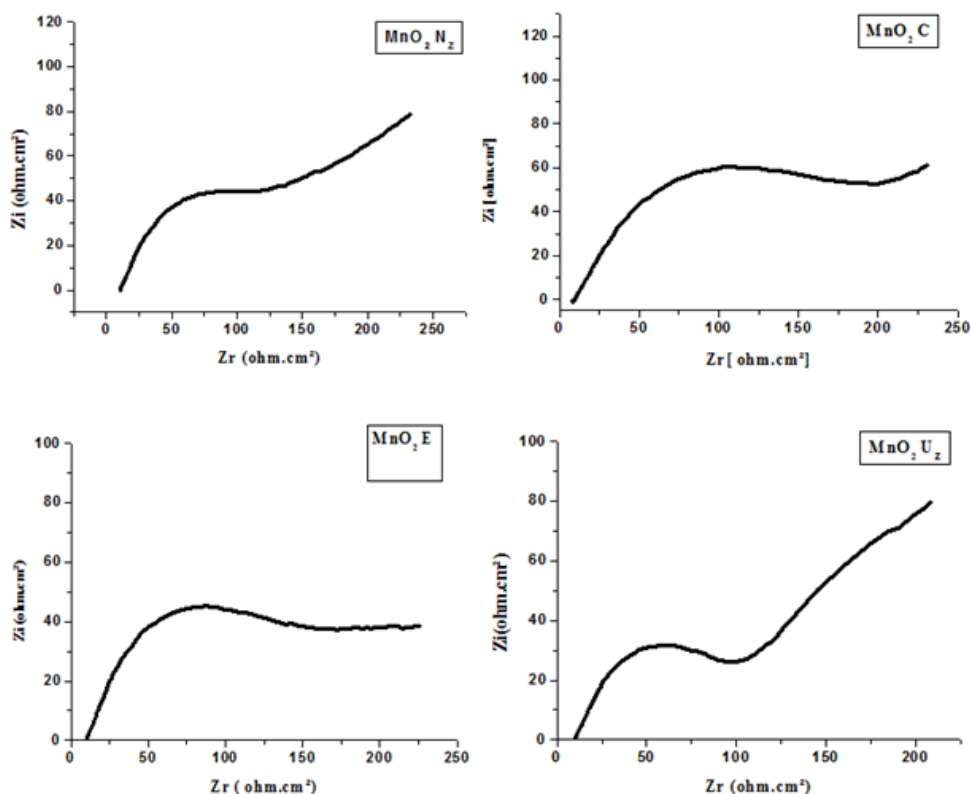


Figure III.15 : Diagrammes d'impédances des différentes variétés étudiées.

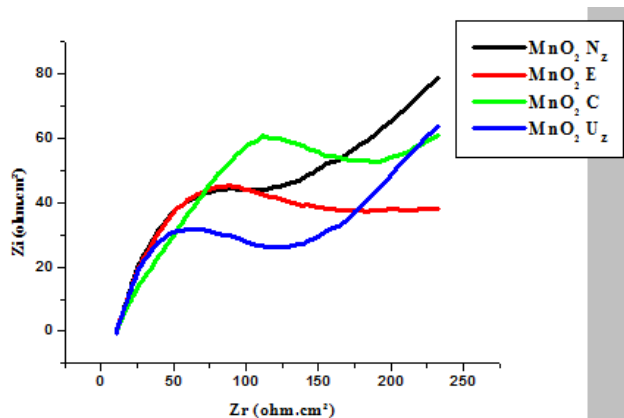


Figure III.16 : Superposition des diagrammes d'impédances des différentes variétés étudiées.

A partir des courbes ci-dessus, nous avons tiré les valeurs de la résistance de l'électrolyte R_1 , celle du transfert de charge électronique R_2 et la capacité de la double couche C (tableau III.10).

Tableau III.10 : Constantes relatives aux différents échantillons.

Echantillons	R_1 (ohm.cm ²)	R_2 (ohm.cm ²)	C (μF/cm ²)
MnO_2 (C)	9,838	207,5	242,3
MnO_2 (E)	10,84	169,8	262,3
MnO_2 (U_z)	10,27	103,1	172,7
MnO_2 (N_z)	10,92	147,1	216,3

On observe que la résistance R_1 est presque constante. Celle du transfert de charge R_2 diffère d'un échantillon à un autre. L'échantillon C présente la valeur la plus élevée. L'échantillon U présente la valeur la plus faible. Les autres échantillons présentent des valeurs intermédiaires.

L'exploitation de la droite de Warburg par le tracé de la courbe $Z_r=f(W^{-1/2})$ nous a permis d'estimer la valeur de D_{H^+} .

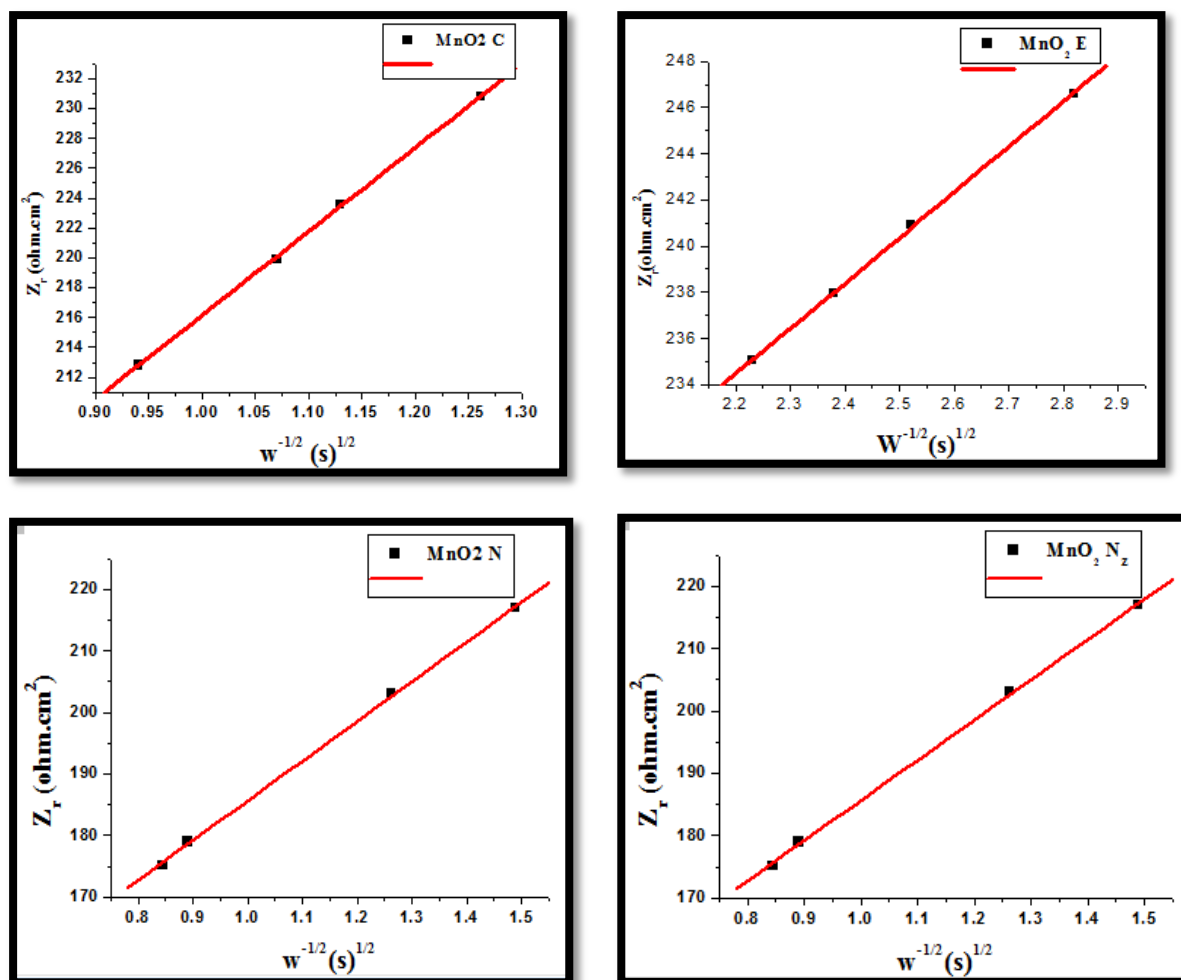


Figure III-17: Courbes représentant la variation de la partie réelle en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pulsation.

Les valeurs de D_{H^+} calculées pour les différents rayons de grain sont résumées dans le tableau III.11

Tableau III.11 : valeurs des surfaces et des coefficients de diffusion obtenus par spectroscopie d'impédance de chaque échantillon relatives à chaque rayon.

r (µm)	40	60	80	100
S_T (cm²)	1.35	0.9	0.68	0.54
D₁ (cm²/s) .10⁶	2.16	3.24	4.29	5.4
D₂ (cm²/s) .10⁶	7.11	10.66	14.11	17.76
D₃ (cm²/s) .10⁶	2.48	3.73	4.93	6.21
D₄ (cm²/s) .10⁶	5.12	7.68	10.17	12.8

Avec :

D₁ relatif à MnO₂ des piles neuves (ZAIBA)

D₂ relatif à MnO₂ Electrolytique de l'ENPEC.

D₃ relatif à MnO₂ Commercial de l'ENPEC.

D₄ relatif à MnO₂ des piles usagées (ZAIBA)

Ces valeurs nous permettent de dire que la valeur la plus élevée correspond à l'échantillon E.

Il faut noter que les valeurs de D_{H+} ne sont pas du même ordre de grandeur que celles obtenues par la méthode de titrage différentielle. Nous pensons que cet écart dans la mesure est du à l'appareillage et mérite d'être vérifié.

Conclusion

L'étude électrochimique a permis de comparer entre les performances électrochimiques des différents échantillons de bioxyde de manganèse. Cette performance varie selon la nature de l'échantillon et croit dans l'ordre suivant :

- MnO₂ commerciale de l'ENPEC (Entreprise Nationale des Produits de l'Electrochimie) ;
- MnO₂ des piles usagée de marque ZAIBA ;
- MnO₂ des piles neuves de marque ZAIBA.
- MnO₂ électrolytique de l'ENPEC ;

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le but essentiel de notre étude est la comparaison entre les différents échantillons de bioxyde de manganèse. Les bioxydes de manganèses étudiés sont :

- MnO_2 commerciale de l'ENPEC (Entreprise Nationale des Produits de l'Electrochimie) ;
- MnO_2 électrolytique de l'ENPEC ;
- MnO_2 des piles usagée de marque ZAIBA ;
- MnO_2 des piles neuves de marque ZAIBA.

L'étude de la réactivité électrochimique a été effectuée par le tracé des courbes de décharges à courant constant pour comparer leurs cinétiques électrochimiques.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique concernant les piles, le noir d'acétylène et le bioxyde de manganèse. Pour ce dernier nous avons présenté les différentes variétés allotropiques ($\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, $\delta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$), leurs structures cristallographiques, le diagramme de Pourbaix et leurs différentes propriétés physico-chimiques

Dans le deuxième chapitre, nous avons résumé dans un premier temps les méthodes et techniques expérimentales électrochimiques utilisés dans notre étude. Il s'agit de la chronopotentiométrie, la méthode de titrage galvanostatique intermittente et la spectroscopie d'impédance. Dans un second temps, nous avons présenté le dispositif expérimental utilisé potentiostat/galvanostat, les produits chimiques (KOH, NA), les électrodes et la cellule électrochimique d'étude.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus. Il s'agit des courbes intensiostatiques à différentes valeurs de courant de décharge, les courbes de titrage différentielles et les diagrammes d'impédances obtenus.

Leurs interprétations nous a permis de comparer la réactivité électrochimique de chaque échantillon, l'estimation de la valeur de D_{H^+} , la comparaison entre les résistances de transfert de charge et la capacité de double couche. La discussion nous a permis de classer les échantillons dans l'ordre de performance croissant.

En perspective, nous proposons qu'une caractérisation physico-chimique est nécessaire pour confirmer les résultats obtenus.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

[1] Pierre Hautier ; Jacques Koplwicz.

Les Piles. Centre de Documentation pour l'Enseignement Secondaire et Supérieur (CDESS).
(25/02/2015).

Disponible sur : www.cdess.org.

[2] Sylvain Logerot.

19e.org ; Georges LECLANCHE. Parmain, 1839 - Paris, 14 septembre 1882.

[3] Sarrazin C.

Piles électriques ; Piles au zinc. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique ; D 3321, 1996.

[4] Sébastien Lachapelle Charrette.

Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement et développement durable en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M.Env.). Récupération et traitement des piles grand public au QUEBEC pour mettre en œuvre la responsabilité élargie des producteurs. Mars 2014.

[5] William B. Jensen.

The Leclanché Cell ; Notes from the Oesper Collections. Department of Chemistry, University of Cincinnati Cincinnati, OH 45221-0172 ; Museum Notes, January/February 2014.

[6] Laurence Anciaux.

Concentré de CHIMIE. Presses universitaires de Namur ; Belgique 2014.

[7] Y. VERBIST ; A. BRIBOSIA ; P. MATERNE ; L. NACHTERGAELE ; M. VANDERPERREN.

PHYSIQUE 5^e ; Option de Base. De Boeck & Lacier s.a. ; Belgique, 1998.

[8] Blogger.

Pile et énergie ; Histoire des sciences : l'origine de la pile. Vendredi 19 décembre 2008.

[9] AGIR.

Les produits et déchets dangereux. Peintures, piles, produits de bricolage... : les réduire ou s'en passer, les faire recycler, les éliminer. ADEME, Novembre 2013.

Disponible sur : www.reduisonsnosdechets.fr et www.ademe.fr et www.ademe.fr/dechets-solutions.

[10] DGCIS (Direction Générale de la Compétitivité de l'Industrie et de Services).

PILES ET ACCUMULATEURS. Réglementation harmonisée au niveau européen ; janvier 2013.

[11] P. PIRSON ; A. BRIBOSIA ; C. MARTIN ; A. TADINO ; R. VAN ELSUWE.

Chimie 5^e /6^e Sciences de base. De Boeck and Larcier s.a. ,2004.

[12] Théodore WILDI.

ELECTROTECHNIQUE, 3^e édition. De Boeck & Larcier s.a. Bruxelles, 2003.

[13] Claude Lahache.

Piles Accumulateurs. 02/12/2014 à 11 :45.

Disponible sur : claude.lahache.free.fr/mapage2/piles-et-accus.pdf.

[14] Claude Lebas.

Quel est le rôle du carbone dans une pile Leclanché. 19/12/2001.

[15] Akiya Kozawa.

Primary Batteries—Leclanché Systems. Comprehensive Treatise of Electrochemistry ; , pp 207-218, 1981

[16] Laurence Anciaux.

Concentré de CHIMIE. Presses universitaires de Namur ; Belgique 2014.

[17] E. CADIAT ; L. DUBOST.

Traité pratique d'électricité industrielle ; Unités et mesures. Librairie polytechnique, BAUDRY, éditeurs, 1889.

[18] Priscilla PAREUIL.

Etude du comportement à la lixiviation d'un laitier manganifère issu de la valorisation des piles alcalines & salines. THESE Pour obtenir le grade de DOCTEUR. Université de LIMOGES. Le 23 octobre 2009.

[19] Jean-François FAUVARQUE.

Les générateurs électrochimiques. Constitution, les piles. Laboratoire d'Electrochimie Industrielle, Conservatoire National des Arts et Métiers. REE ; N° 10 ; Novembre 2006.

[20] Claude K.W. Friedli. Chimie générale pour ingénieur. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.

[21] A. Dudouble.

Piles : les gestes écocitoyens. AREHN, mai 2003.

Disponible sur : <http://ww.arehn.asso.fr>.

[22] Jeanne Mager Stellman.

Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. Organisation Internationale du Travail, vol III, 2002.

[23] ABADA Imene.

Contribution à l'étude de la valorisation de MnO₂ des piles usagées. Mémoire de fin d'études. Université de Bordj Bou Arreridj, 18/06/2013

[24] Maryline Moreno.

Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre. Thèse pour obtenir le grade de Docteur. Ecole des Mines de Paris, 15 décembre 2006

[25] Matías Miguel Salvarredy Aranguren. Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Thèse de DOCTORAT de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 29 avril 2008.

[26] Delphine Clozel – Justine Derrien – Jennifer Riffault. Evolution des risques liés à l'exposition aux poussières de manganèse. ASE de l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique – Mars 2008.

[27] J.F. Brunet.

Synthèse bibliographique sur l'élimination du manganèse dans les eaux d'origine minière. Rapport final. BRGM/RP-54479-FR. mars 2006.

[28] BAHLOUL AHMED.

Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂. Thèse de DOCTORAT en sciences. Université Ferhat Abbas Sétif, 03/11/2011

[29] GNM-ST

MANGANESE – Mn ; Bioxyde de manganèse - MnO₂. 7/06/2012.

[30] K. P. Staudhammer ; L. E. Murr.

Characterization of natural pyrolusite by electron microscopy. Contributions to Mineralogy and Petrology ; Volume 45, Issue 3, pp 251-256; March 26, 1974.

[31] M. Askar ; H. Abbas

Chemically activated manganese dioxide for dry batteries. Journal of Power Sources ; Volume 51, Issue 3, Elsevier B.V ; Pages 319–330, October 1994.

[32] S.T. Oyama ; A.M. Gaffney ; J.E. yons; R.K. Grasseli.

3rd World Congress on Oxidation Catalysis, studies in surface science and catalysis, 110. Elsevier Science B.V, 1997.

[33] Jeffrey E. Post.

Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. Proceedings of the National Academy of Sciences USA; Colloquium Paper ; 96(7): 3447–3454., Mar 30 1999.

[34] L. Benhaddad ; L. Makhloufi ; B. Messaoudi ; K. Rahmouni ; H. Takenouti.

Reactivity of Nanostructured MnO₂ in Alkaline Medium Studied with a Microcavity Electrode: Effect of Oxidizing Agent. Nanomaterials and Nanotechnology ; J Mater Sci Technol , Vol. 27 ; Issue (7): 585-593, 2011.

[35] Generalic ; Eni.

"Manganèse" EniG. Tableau périodique des éléments. KTF-Split, 26 Sep. 2014. Web. 2 Feb. 2015. Disponible sur : <http://www.perodni.com/fr/mn.html>.

[36] KiRK-OTHMEB.

Encyclopedia of Chemical Technology, 3^e ed, vol 14. New York, John Wiley & sons, pp. 844-895, 1981.

[37] Dioxyde de manganèse. Fiche toxicologique. Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS, n° 52, 1997.

[38] Nyrstart.

Dioxyde de manganèse. FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ. 07-05- 2013.

[39] TRONOX.

Manganese Dioxide. FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ. SDS France. N° 2722. 26-janvier-2011. (4/12/2014).

[40] Séverine Bagard.

Chimie, Tle S : obligatoire. 2^e édition TECHNIP, 2003.

[41] Debby.

Le recyclage des piles et des batteries avec Corepile. Mercredi, 03 Juillet 2013 à 08:23.

[42] CNED.

Séquence 6, Les piles électriques et l'énergie chimique. Physique - Chimie 3^e, 2001.

[43] COPEPILE. Les procédés de recyclage des piles et accumulateurs usagés. (18/11/2014).

Disponible sur : http://www.corepile.fr/education/pdf/dossier_information.pdf. de collecte et de recyclage réussie pour l'éco-organisme. 2003-2013.

[44] F.G. Wilhelm ; N.F.A. van der Vegt ; M. Wessling ; H. Strathmann.

Chronopotentiometry for the advanced current–voltage characterisation of bipolar membranes. Journal of Electroanalytical Chemistry. ELSEVIER ; 502, pp 152–166, 12 January 2001.

[45] LANDOLT.

Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechnique et universitaires romandes ; 1^e édition, Lausanne, 1993.

[46] M. Chemla, F. Lantelme.

Les méthodes électrochimiques. Technique de l'ingénieur, p 2175 (1980).

[47] Latri Nouari. Effet de l'ajout des additifs sur l'amélioration des performances d'un accumulateur au plomb. Université Ferhat ABBAS Sétif 1 ; Mémoire de master. 23/06/2014.

[48] J. MULLER.

Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences de l'Université Paris Est – Créteil. 2 avril 2010.

[49] H. H. GIRAULT.

Electrochimie physique et analytique. 2^e édition ; Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes ; Italie, 2007.

[50] GUILLAUME LESBROS.

Étude et validation expérimentale de l'évolution du contact électrode-tissu nerveux. Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise des sciences appliquées. Université de Montréal; Décembre 2006.

[51] Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert, Rachel Méallet-Renault.

Électrochimie. Des concepts aux applications. 2^{ème} édition, DUNOD, Paris, 2011.

[52] C. Vargel.

Corrosion de l'aluminium. Édition Dunod, paris, 1999.

[53] Mendham, Denney, Brnes, Thomas. Analyse chimique quantitative de VOGEL, 6^{ème} édition, De Boeck. 2003.