

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

Hamidou Slimane
Chebab Saloua

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

L'apport de l'électrochimie dans le développement de stockage de l'énergie

A déposer le 03 /01 / 2020

Encadré par :

Mr **Belkacemi samir** M.A.A Univ. de Bouira Encadreur

Devant le jury composé de :

Mr **Abderrahim Azzedine** M.C.B Univ. de Bouira Examinateur

Mme **Bettayeb Souhila** M.A.A Univ. de Bouira Examinatrice

Dédicace

Nous dédions ce modeste mémoire à nos parents qui nous ont soutenus tout au long de nos études, et nous ont réconfortés dans les moments difficiles, et qui sans eux n'aurions pu effectuer ce travail.

Nous dédions ce modeste travail

A tous nos fidèles amis

A toute la promotion 2020

Remerciement

Avant tout, nous remercions notre dieu le tout puissant de nous avoir donné la force d'atteindre notre but et d'accomplir notre travail.

Nos remerciements les plus sincères s'adressent à notre encadreur monsieur Belkacemi Samir, ainsi que tous les membres du jury et nos enseignants de département de Génie des Procédés.

Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui nous ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Résumé :

Le stockage de l'énergie consiste à préserver une quantité d'énergie pour une utilisation ultérieure. Plusieurs disciplines comme l'électrochimie s'intéressent au développement de moyens de stockage, d'où la naissance des générateurs électrochimiques (pile, batterie) présentent des solutions prometteuses dans les domaines des transports et L'autonomie et constituent une solution privilégiée qui doit conduire à des développements nouveaux.

Mot Clés : Energie, stockage d'énergie, accumulateurs, piles, batteries

Abstract:

Energy storage is about saving a quantity of energy for later use. Several disciplines such as electrochemistry are interested in the development of storage means, hence the birth of electrochemical generators (cell, battery) present promising solutions in the fields of transport and Autonomy and constitute a preferred solution which should lead to new developments.

Key words: Energy, energy storage, accumulators, cells, batteries.

ملخص:

يتعلق تخزين الطاقة بتوفير كمية من الطاقة لاستخدامها لاحقاً. تهتم العديد من التخصصات مثل الكيمياء الكهربائية بتطوير وسائل التخزين، ومن ثم فإن ولادة المولدات الكهروكيميائية (الخلية والبطارية) تقدم حلاً واعدة في مجالات جديدة. النقل والاستقلالية وتشكل حلاً متميزاً يقود لتطورات جديدة.
الكلمات المفتاحية : الطاقة، تخزين الطاقة، المراكم، الخلايا، البطاريات

TABLE DES MATIERES

	Page
Introduction générale.....	01
Chapitre I : Stockage d'énergie	
I.1. Introduction.....	02
I.2. Contexte énergétique actuel et futur	02
I.3. Stockage d'énergie	05
I.4. Principe de stockage d'énergie.....	06
I.5. Classification des moyens de stockage.....	06
I.6. Présentation des technologies de stockage d'énergie.....	06
I.4.1. Stockage gravitaire hydraulique (STEP).....	07
I.4.2. Stockage à air comprimé (CAES).....	07
I.4.3. Stockage d'énergie grâce à l'hydrogène.....	08
I.4.4. Stockage inertiel.....	09
I.4.5. Stockage électrostatique.....	10
I.4.6. Stockage par les Batteries à circulation (redox).....	11
I.4.7. Stockage par les Batteries à lithium-ion.....	12
I.7. Caractéristiques des moyens de stockages.....	13
I.8. Comparaison entre les différentes techniques de stockage.....	13
I.8.1. Comparaison selon l'autonomie et la puissance.....	14
I.6.2. Comparaison selon les coûts.....	15
I.9. Conclusion.....	16

Chapitre II : L'accumulateur définition et caractéristiques

II.1. Introduction.....	17
II.2. Accumulateur.....	17
II.3. La réaction d'oxydoréduction.....	17
II.4. Cellule électrochimique.....	17
II.4.1. Cathode.....	18
II.4.2. Anode.....	18
II.4.3. L'électrolyte.....	18
II.4.4. Exemple de cellule électrochimique.....	18
II.4.5. Le séparateur.....	18
II.5. Processus de décharge.....	19
II.6. Processus de charge.....	19
II.7. Caractéristiques d'une cellule électrochimique.....	20
II.7.1. Tension nominale.....	20
II.7.2. Tension à vide.....	20
II.7.3. Tension de fin de décharge.....	20
II.7.4. Résistance interne.....	21
II.7.5. Capacité d'une batterie d'accumulateurs.....	21
II.7.6. Taux-C.....	21
II.7.7. Energie.....	22
II.8. Classification des générateurs électrochimiques.....	22
II.9. Différents types d'accumulateur.....	22
II.9.1. Accumulateur au plomb.....	23
II.9.2. Accumulateur Nickel_ Cadmium.....	23
II.9.3. Accumulateur Lithium Métal Polymère.....	24
II.10. Conclusion.....	25

Chapitre III : Application d'oxyde de Manganèse comme électrode d'une pile

III.1. Introduction.....	26
III.2. Généralité sur le Dioxyde de manganèse.....	26
III.2.1. Propriétés physico-chimiques du dioxyde de manganèse	26
III.2.2. Synthèse électrochimique de Dioxyde de manganèse	28
III.2.2.1. Concentration d'électrolyte	29
III.2.2.2. Température de l'électrolyte.....	29
III.2.2.3. PH de l'électrolyte.....	29
III.2.2.4. Nature de l'électrode.....	29
III.2.2.5. Densité de courant anodique.....	29
III.3. Mécanisme de stockage d'énergie du MnO ₂	30
III.4. Piles à base de dioxyde de manganèse Zn/MnO ₂	31
III.4.1. Masse cathodique (pôle positif)	32
III.4.2. Tension de l'électrode de MnO ₂	32
III.4.3. Electrolyte	33
III.4.4. Anode (pôle négatif)	33
III.4.5. Séparateur	34
III.5. Caractéristiques d'une pile (performances)	34
III.5.1. Capacité	35
III.5.2. Tension et courbes caractéristiques	36
III.5.3. Puissance	36
III.5.4. Energie	36
III.5.5. Influence de la température	36
III.5.6. Conservation et autodécharge.....	37
III.5.7. Prix	37
III.6. Piles à base de dioxyde de manganèse (Piles salines au Chlorure d'Ammonium)	37
III.7. Condition et étude expérimentale	40
III.7.1 Synthèse électrochimique de MnO ₂	40
III.7.2. Mode opératoire	40
III.7.3. Cellule de mesure électrochimique.....	41
III .7.3.1. Electrodes de travail	41

III .7.3.2 Electrode du MnO ₂	42
III.7.3.3 Electrodes de Zinc	42
III.7.3.4 Electrode de référence.....	43
III.7.3.5 Contre électrode	43
III.7.4. Décharge de piles à intensité constante	43
III.8. Décharge de la pile Zn/MnO ₂	44
III.9. Capacité et énergie de décharge	47
III.10. Conclusion.....	48
Conclusion générale	49

Liste des tableaux

Tableau I. 1	Forme d'énergie de stockage intermédiaire.....	06
Tableau I. 2	Avantages et les inconvénients de STEP.....	07
Tableau I. 3	Avantages et les inconvénients de CAES.....	08
Tableau I. 4	Avantages et les inconvénients de stockage par l'hydrogène.....	09
Tableau I. 5	Avantages et les inconvénients de volant d'inertie.....	10
Tableau I. 6	Avantages et les inconvénients des supercondensateurs.....	10
Tableau I. 7	Principales technologies de stockage.....	14
Tableau II. 1	Avantages et les inconvénients des Accumulateurs au plomb.....	23
Tableau II. 2	Avantages et les inconvénients des Accumulateurs Nickel_ Cadmium.....	24
Tableau II. 3	Avantages et les inconvénients des Accumulateurs Lithium Métal Polymère....	25
Tableau III.1	Décharge des différentes piles selon les capacités et les énergies massiques....	48

Listes des figures

Figure I.1	Différentes découvertes de 19 ^{ème} siècle.....	02
Figure I.2	Répartition des sources d'énergies primaires utilisées dans le monde en 2010...	03
Figure I.3	Écart grandissant entre la demande en énergie de notre planète et les réserves en énergies fossiles.....	04
Figure I.4	Installation de stockage hydraulique gravitaire.....	07
Figure I.5	Stockage mécanique par air comprimé.....	08
Figure I.6	Production de l'hydrogène par l'électrolyse.....	09
Figure I.7	Principe du Volant d'inertie.....	10
Figure I.8	Schéma d'un supercondensateur.....	11
Figure I.9	Schéma d'une batterie à circulation.....	12
Figure I.10	Schéma d'une batterie Lithium-ion.....	12
Figure I.11	Autonomie des technologies de stockage.....	15
Figure I.12	Comparaison entre les coûts d'investissements.....	15
Figure II.1	Cellule électrochimique (décharge).....	19
Figure II.2	Cellule électrochimique (charge).....	20
Figure III.1	Diagramme de Pourbaix du système Mn-H ₂ O, à 25°C.....	28
Figure III.2	Schéma d'une pile saline au Chlorure d'Ammonium.....	38
Figure III.3	Diagramme potentiel-pH du système Zn-MnO ₂ . D'après Brodd.....	39
Figure III.4	Cellule utilisée pour décharge de piles.....	41
Figure III.5	Tension aux bornes d'une pile Leclanché en fonction de temps de décharge avec le courant (température 20 °C, 2 h de décharge par jour).....	44
Figure III.6	Décharge d'une pile Zn/NH ₄ Cl (0.1M) /MnO ₂ à intensité constante 1mA pour les deux types de MnO ₂ (m=30 mg), anode en zinc plaque.....	45
Figure III.7	Décharge d'une pile Zn/NH ₄ Cl (0.1M) /MnO ₂ à intensité constante 1mA pour les deux types de MnO ₂ (m=30 mg), zinc poudre <100µm (m=50mg).....	46
Figure III.8	Décharge d'une pile Zn/NH ₄ Cl (0.1M) /MnO ₂ à intensité constante 1mA pour les différents types de MnO ₂ (30 mg), zinc en poussière type analytique (50 mg)..	47

Liste des abréviations, sigles et acronymes

<i>Li – ion</i>	Accumulateur aux ions de lithium.
<i>Ni – Cd</i>	Accumulateur au nickel cadmium.
<i>Pb</i>	Accumulateur au plomb.
<i>STEP</i>	Station de Transfert d'énergie par pompage.
<i>CAES</i>	De l'anglais Compressed Air Energy Storage.
<i>Redox</i>	Oxydoréduction.
<i>Fcfa</i>	Franc de la Communauté financière africaine.
V_6O_{13}	l'oxyde de vanadium

Liste des symboles et unités de mesure

<i>A</i>	Ampère.
----------	---------

Ah	Ampères-heures.
C	Taux de décharge.
E	L'énergie de l'accumulateur ou batterie d'accumulateurs.
h	Heure.
$I_b(t)$	Courant de l'accumulateur ou de la batterie d'accumulateurs.
mAh	Milliampères-heures.
ne^-	Nombre d'électrons.
Q	Capacité de l'accumulateur ou la batterie d'accumulateurs en (Ah).
R_i	Résistance interne en (ohm).
$SOC(t)$	État de charge (state of charge).
$DOD(t)$	Profondeur de décharger.
$V_t(t)$	Tension terminale de l'accumulateur.
Ω	ohm.
$I_b(t)$	Courant de l'accumulateur.

Introduction

L'électrochimie peut être définie comme la science des transformations chimiques provoquées par (ou qui provoquent) du courant électrique. Depuis la pile Volta l'électrochimie s'est énormément développée, tant sur le plan fondamental que celui des applications dans divers secteurs : l'énergie (production et stockage) l'électro-synthèse, la préparation de métaux ou non métaux réactifs, l'analyse, ou encore le monde du vivant. L'électrochimie a donné lieu à une grande diversité d'applications industrielles. Ces applications font toujours l'objet de recherches actives, en particulier lorsqu'elles s'inscrivent dans des objectifs de développement durable et d'une meilleure gestion de la matière et de l'énergie. En effet, le couplage de l'électricité avec les changements de la matière sont actuellement au cœur des procédés les plus crédibles de stockage des énergies renouvelables intermittentes [1].

Le stockage de quantités massives d'énergie est une exigence inhérente aux technologies modernes, mais tous les types de stockage ne sont pas égaux en termes de coût, d'efficacité ou de commodité. Une sélection entre les technologies de stockage est opportune. Des interconnexions avec plusieurs moyens de stockage sont nécessaires car il n'existe pas de système pratique connu qui puisse stocker l'électricité en tant que telle. Pour que l'électricité soit stockée en plus grandes quantités, elle doit d'abord être convertie en une autre forme d'énergie, puis stockée et enfin reconvertie. Ce processus plutôt compliqué est accepté parce que l'électricité est la forme d'énergie la plus pratique et la plus universellement utile disponible pour l'humanité [2].

Dans ce manuscrit, on aborde l'importance et l'apport de l'électrochimie dans le stockage de l'énergie électrique. Principalement, les dispositifs électrochimiques capables d'effectuer une telle conversion, et qui sont connus sous les noms de piles à combustibles, supercondensateurs et batteries.

Pour cela, notre travail est subdivisé en trois grands chapitres. Le premier traite le contexte actuel et futur de domaine de l'énergie ainsi que les moyens de stockage. Le deuxième chapitre illustre l'impact de l'électrochimie dans le développement des accumulateurs électrochimiques pour le stockage de l'énergie. En fin, dans le dernier chapitre on enrichit notre travail par l'étude d'une pile à base d'oxyde de Manganèse.

Chapitre I : Contexte énergétique et moyen de stockage

I.1. Introduction

Dans ce chapitre on donne tout d'abord les éléments tangibles permettant d'appréhender la situation énergétique actuelle, son évolution et les conséquences pour notre planète si on applique une politique du « laisser-faire ». Ensuite, on abordera plus longuement la problématique du stockage de l'énergie en décrivant les avancées et les différentes perspectives.

I.2. Contexte énergétique actuel et futur

Notre dépendance grandissante vis-à-vis de l'énergie est liée à des découvertes du XVIII^e siècle et aux technologies qui en ont découlé (fig. I.1).

À l'origine, L'être humain avait recours à la biomasse pour seule source d'énergie, sans que cela ait d'impact sur l'environnement car le CO₂ libéré était réabsorbé par les plantes via la photosynthèse. Cette situation a perduré jusqu'à la fin du XVIII^e siècle, avec l'invention par James Watt du moteur à vapeur : la première machine capable de transformer de l'énergie thermique en énergie mécanique, qui marque l'origine de la première révolution industrielle, avec entre autres l'apparition des locomotives à vapeur [3].

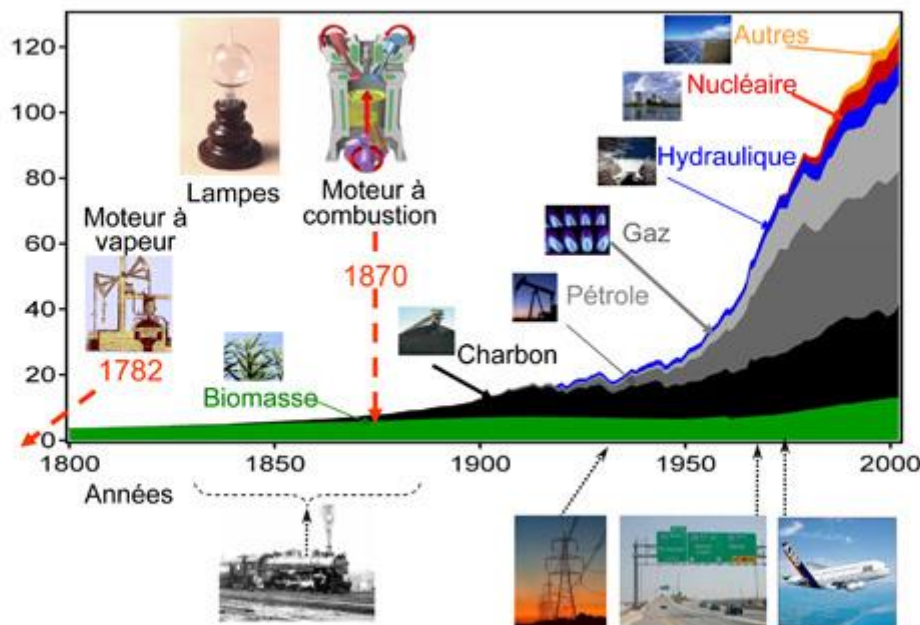


Figure I. 1 : Différentes découvertes de 19^eme siècle.

Cette industrialisation a redoublé d'intensité à la fin du XIX^e siècle, avec notamment les découvertes du moteur à combustion interne (par Etienne Lenoir) et de l'électricité, qui ont

conduit à notre dépendance croissante aux énergies fossiles. L'arrivée de nouvelles technologies de transport et les autres avancées du XIX^e siècle n'ont fait qu'augmenter notre consommation totale en énergie, qui est devenue gigantesque, dépassant les $1,2 \cdot 10^{14}$ kWh/an, ce qui correspond à une puissance installée de l'ordre de 14 Tera-Watts ($14 \cdot 10^{12}$ W).

L'efficacité énergétique, qui est souvent très faible dans nombre d'utilisations, est un paramètre à prendre en considération. À titre d'exemple, pour 2 joules d'énergie lumineuse fournis par une lampe à incandescence, nous avons besoin de 100 joules d'énergie primaire, 98 joules étant consommés de la conversion thermique-électrique et de la distribution. D'où l'importance d'éviter, autant que faire se peut, de passer par des transformations de type thermique-électrique, vu la limitation qu'impose le principe de Carnot [3].

L'énergie primaire utilisée dans le monde provient à 82 % d'énergies fossiles (charbon, gaz et pétrole), le reste provenant des énergies renouvelables (soleil, vent, mer et autres) et du nucléaire aux hauteurs respectives de 11 % et 7 % ; ces chiffres varient selon les pays, puisque 34 % de l'énergie primaire provient en France du nucléaire alors que pour la Chine 64 % provient du charbon (fig. I.2).

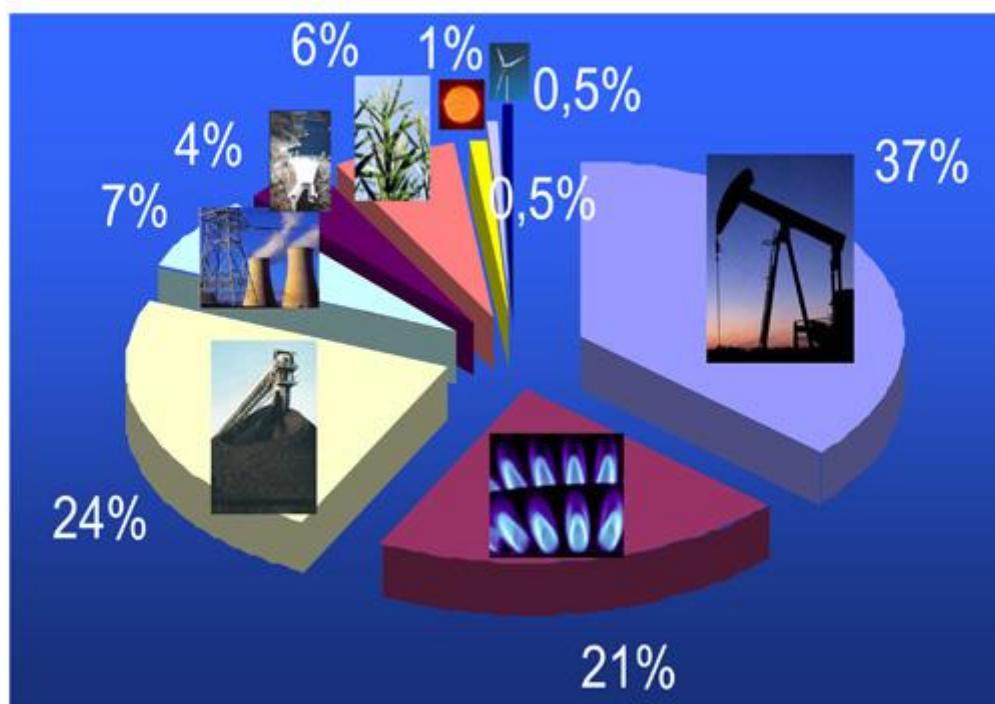


Figure I. 2 : Répartition des sources d'énergies primaires utilisées dans le monde en 2010

Ces énergies fossiles ne sont pas inépuisables et plusieurs modèles, basés sur des estimations de la croissance de consommation actuelle et de la diminution des réserves découvertes,

prédisent que les réserves restantes en pétrole, gaz, uranium et charbon ne sont respectivement que de 41, 62, 64 et 230 ans (fig. I.3). Quand bien même ces estimations seraient inexactes, on notera qu'une erreur de 100 milliards de tonnes en réserves de pétrole ne ferait que décaler l'échéance de ± 10 ans. On aura donc utilisé en un ou deux siècles les réserves fossiles qui ont mis des millions d'années à s'accumuler sur notre planète [4].

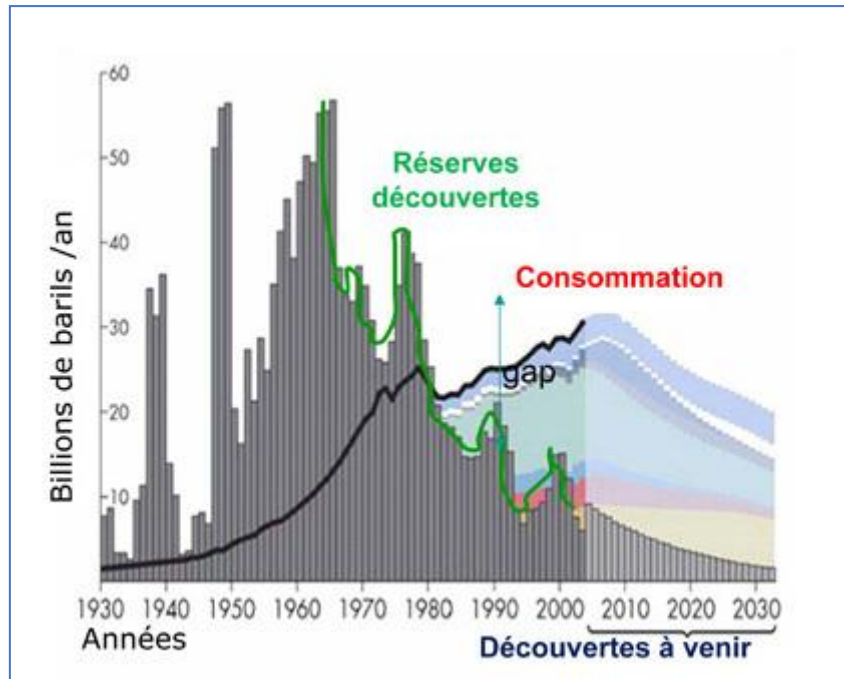


Figure I. 3 : Écart grandissant entre la demande en énergie de notre planète et les réserves en énergies fossiles.

Les secteurs de consommation des énergies primaires sont les transports, l'industrie et l'habitat, aux hauteurs respectives de 23, 24 et 42 %, 11 % étant perdus dans la distribution. Sachant qu'un litre d'essence libère 2,5 kilos ou 1 200 litres de CO₂, le domaine du transport est responsable de 30 % des 26 Gt/an de CO₂ actuellement émis et qui ont contribué à l'augmentation de la teneur atmosphérique en CO₂ de 250 ppm en 1950 à 370 ppm en 2010.

Ces fortes émissions de CO₂ – même si se superposent à elles d'autres facteurs, comme l'activité solaire – ont une influence indéniable sur l'évolution de la planète tant au niveau du réchauffement climatique que de l'augmentation du niveau de la mer, les deux étant corrélés par simple effet de dilatation.

Il importe donc de trouver une solution pour enrayer cette situation préoccupante, c'est-à-dire faire en sorte qu'en 2050 le taux de CO₂ soit le même que le taux actuel. Cela implique que, comme le décrit le triangle de stabilisation de Socolow [5], l'on devra disposer de 14 TW en sources d'énergie décarbonnée pour éviter l'émission de 28 GT/an de CO₂.

Il est donc important de nous tourner vers l'utilisation efficace des énergies renouvelables à faible empreinte CO₂ – solaire, éolienne, géothermique, de la biomasse, etc. –, qui sont des énergies propres et inépuisables.

Différentes pistes de recherche prometteuses sur la conversion de l'énergie solaire sont actuellement poursuivies, mais leur temps de maturation reste très incertain. Elles consistent, entre autres, à transformer l'énergie solaire en différents vecteurs que sont (1) l'électricité, par la conversion photovoltaïque, (2) l'hydrogène, par des réactions de photo-catalyse/électrolyse, mettant à profit les propriétés de jonctions semi-conducteur/liquides pour dissocier l'eau en H₂ et O₂, et, enfin, (3) les bio-combustibles obtenus par la photosynthèse naturelle ou par la photosynthèse artificielle, laquelle repose sur la mise au point de dispositifs tentant de mimer le rôle des hydrogénases. Cependant, les rendements énergétiques sont faibles, respectivement de l'ordre de 10 %, 5 % et 0,3 % pour les trois cas considérés.

Enfin, une difficulté, inhérente aux énergies renouvelables (solaire, éolienne ou autres), repose sur leur intermittence, qui entraîne de larges fluctuations d'énergie délivrée, car, bien évidemment, ni le vent ne souffle ni le soleil ne brille sur commande. Il est donc impératif d'inventer de nouvelles technologies de stockage de l'énergie pouvant s'adapter aux applications réseaux afin de mieux gérer les ressources en énergies renouvelables de notre planète, c'est-à-dire capables de délivrer de l'énergie quand on en a besoin. De façon similaire, le passage du véhicule thermique au véhicule électrique, en vue de diminuer les émissions de CO₂, nécessite une énergie embarquée pour assurer l'autonomie du véhicule ; cette dernière requiert, là encore, des systèmes de stockage performants.

I.3. Stockage d'énergie

Stocker de l'énergie quand on en a trop pour l'utiliser quand on en a besoin est une nécessité. Le stockage permet de différer une utilisation de l'énergie par rapport à sa production en évitant ainsi qu'à chaque instant la demande et l'offre soient égales [6].

On peut stocker de l'électricité ou de la chaleur. Il existe de nombreuses technologies de stockage et nous allons en décrire quelques-unes dans ce chapitre et faire une comparaison entre eux, mais il faut pour qu'elles soient applicables, qu'elles soient rentables économiquement. Il faut de plus qu'elles soient fiables, sûres, flexibles, etc.

I.4. Principe

Le stockage de l'énergie est l'action qui consiste à placer une quantité d'énergie en un lieu donné pour permettre son utilisation ultérieure. L'opération de stockage d'énergie est toujours associée à l'opération inverse consistant à récupérer l'énergie stockée (le déstockage) [7].

Le procédé de stockage se déroule en trois étapes :

- La charge, durant laquelle l'énergie est convertie et puis emmagasinée.
- Le stockage, de durée plus ou moins longue selon les besoins et/ou le procédé de mise en œuvre.
- La décharge qui correspond à la phase de restitution de l'énergie.

I.5. Classification des moyens de stockage

Le stockage de l'électricité passe le plus souvent par une forme d'énergie intermédiaire (gravitaire, compression, chimique, cinétique, thermique...) que l'on accumule, puis transforme à nouveau en électricité ou en chaleur. Seules les énergies électrostatiques (supercondensateur) font quelque peu exception en stockant des charges électriques statiques ou en mouvement.

Le tableau I.1 suivant présente les différentes formes d'énergies intermédiaires.

Tableau I.1. Forme d'énergie de stockage intermédiaire [8].

Énergie intermédiaire	Systèmes de stockage
Gravitaire	Pompage hydraulique.
De pression	Compression d'air.
Chimique	Accumulateurs électrochimiques et Stockage H ₂ par électrolyse.
Cinétique	Volant d'inertie.
Electrostatique	Supercondensateur.

I.6. Présentation des technologies de stockage d'énergie

Les techniques utilisées pour le stockage de l'énergie sont très nombreuses. Selon la nature du stockage on cite quelques techniques :

I.6.1. Stockage gravitaire hydraulique (STEP)

Une installation de stockage hydraulique gravitaire. Elle comprend nécessairement un lac supérieur et une retenue d'eau inférieure, entre lesquels est placée l'usine hydroélectrique réversible de turbinage/pompage [9].

Le principe de fonctionnement des STEP est simple : pendant les heures creuses (surproduction) on remonte l'eau par pompage pour la turbiner aux heures de pointe (fig. I. 4).

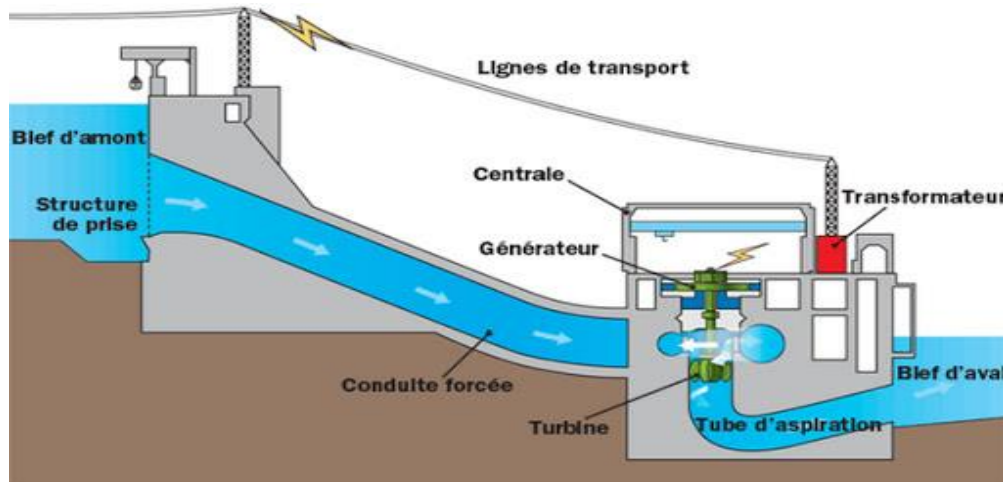


Figure I. 4 : Installation de stockage hydraulique gravitaire [9].

Tableau I. 2 : Avantages et inconvénients de STEP

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ● Bon rendement. ● Durée de vie très importante. ● Flexibilité. ● Délai de réaction rapide. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Envasement des barrages. ● Inondations. ● Coûts d'investissement croissants avec la raréfaction des sites éligibles. ● Longue durée de développement des projets.

I.6.2. Stockage à air comprimé (CAES)

Le stockage par air comprimé permet de stocker de l'énergie en utilisant l'énergie électrique pour comprimer de l'air et en stockant cet air comprimé dans un réservoir pressurisé pendant les heures creuses de demande d'électricité (fig. I. 5).

Pendant les heures de pointe ou selon les besoins du réseau électrique, on détend l'air comprimé dans une turbine pour produire de l'électricité [9].

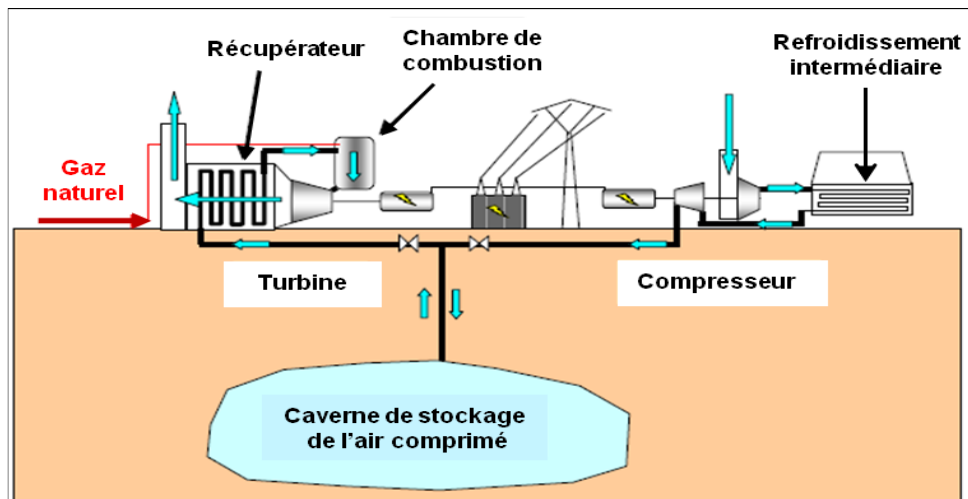


Figure I. 5 : Stockage mécanique par air comprimé [9].

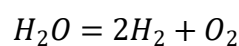
Tableau I. 3 : Avantages et inconvénients de CAES

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ● Pas d'émission de CO₂ (CAES adiabatique). ● Grandes puissance, et très grandes capacités. ● Temps de réponse rapide. ● Longue durée de vie. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Site de stockage géologique adapté. ● Pertes thermiques en fonction du temps de stockage. ● Cout d'investissement. ● Complexité technique due aux hauts niveaux de pression.

I.6.3. Stockage d'énergie grâce à l'hydrogène

La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est une technologie de stockage d'électricité par conversion, l'électricité à stocker est convertie en hydrogène, l'hydrogène produit est injecté directement dans le réseau gazier (fig. I. 6) [10].

L'électrolyse décompose la molécule de l'eau selon l'équation :



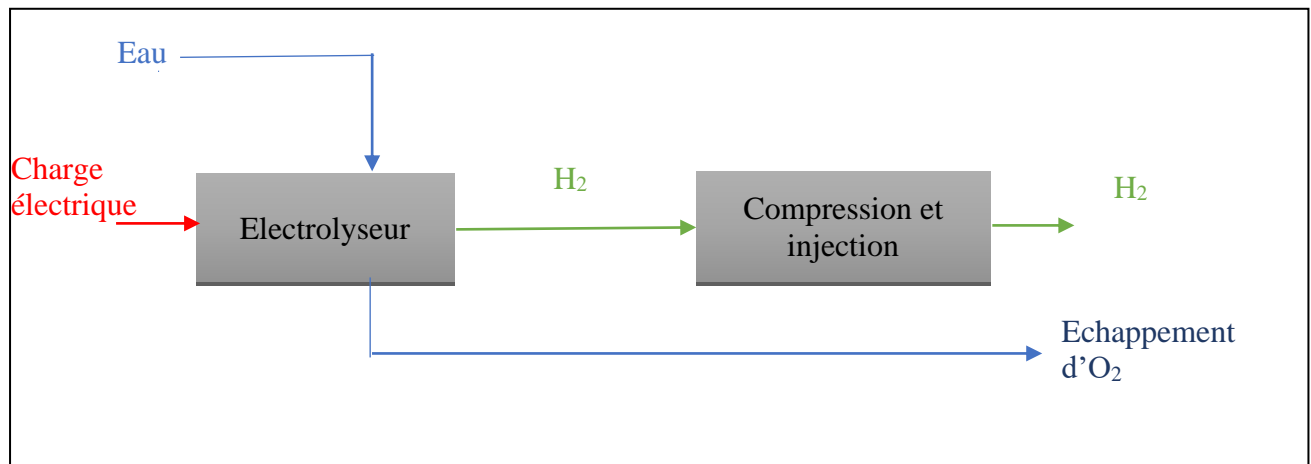


Figure I. 6 : Production de l'hydrogène par l'électrolyse [10].

Tableau I. 4 : Avantages et inconvénients de stockage par l'hydrogène.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ● Utilisation de la flexibilité du réseau gaz. ● Technologies matures. ● Conversion d'électricité en un gaz (vert). ● Conversion directe d'électricité en un produit directement utilisable. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Coûts d'investissement élevés. ● Présence du réseau de gaz nécessaire. ● Rendement limité. ● Sécurité.

I.6.4. Stockage inertiel

Le volant d'inertie permet de stocker temporairement l'énergie sous forme de rotation mécanique. Il est constitué d'une masse (anneau ou tube) en fibre de carbone entraînée par un moteur électrique (fig. I. 7) [11].

L'apport d'énergie électrique permet de faire tourner la masse à des vitesses très élevées (entre 8 000 et 16 000 tour/min) en quelques minutes. Une fois lancée, la masse continue à tourner, même si plus aucun courant ne l'alimente [11].

L'électricité est donc stockée dans le volant d'inertie sous forme d'énergie cinétique. Elle pourra être restituée en utilisant un moteur comme génératrice électrique, entraînant la baisse progressive de la vitesse de rotation du volant d'inertie.

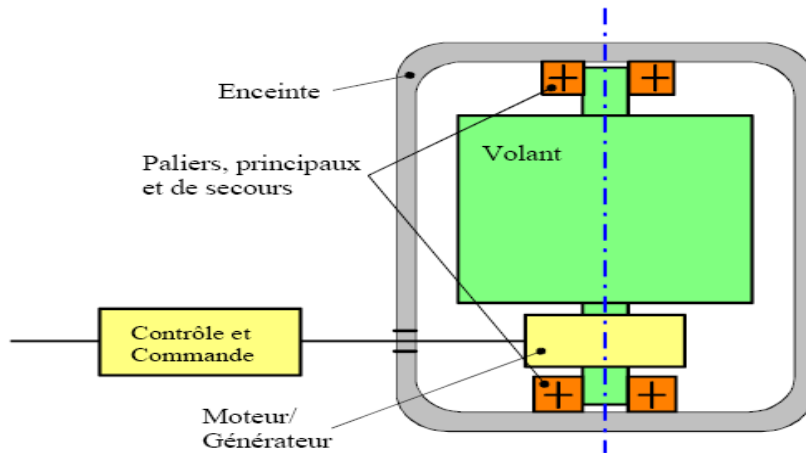


Figure I. 7 : Principe du Volant d’inertie [12].

Tableau I. 5 : Avantages et inconvénients de volant d’inertie.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ● Excellent temps de réponse. ● Longue durée de vie. ● Rendement élevé. ● Connaissance de l’état de charge aisée. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Potentiels problèmes de sécurité. ● Bruit. ● Coût d’investissement élevé. ● Fort d’autodécharge.

I.6.5. Stockage électrostatique

Le supercondensateur est un moyen de stocker l’énergie sous forme électrostatique. Il est constitué de deux électrodes poreuses, généralement en carbone activé, plongées dans un électrolyte liquide et séparées par un séparateur laissant circuler les ions mais pas les électrons (fig. I. 8).

L’interaction des électrodes et de l’électrolyte entraîne l’apparition spontanée d’une accumulation de charges aux interfaces, on parle de formation d’une double couche électrochimique : une couche de charges positives et une couche de charge négatives, l’ensemble étant électriquement neutre [13].

Tableau I. 6 : Avantages et inconvénients des supercondensateurs.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ● Excellente réactivité. ● Puissance spécifique élevée. ● Longue durée de vie. ● Pas d’utilisation de produits polluants. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Faible énergie spécifique. ● Coût important. ● Problèmes de sécurité. ● Forte baisse de tension en phase de décharge.

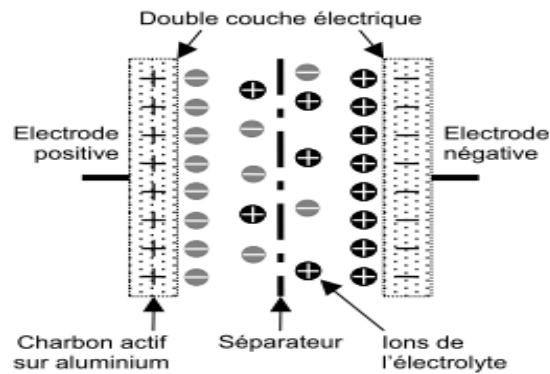


Figure I. 8 : Schéma d'un supercondensateur [13].

I.6.6. Stockage par les Batteries à circulation (redox)

Ces batteries permettent le stockage de l'énergie dans des liquides. Des couples électrochimiques sont solubilisés dans des électrolytes qui circulent à travers une cellule électrochimique séparée en deux compartiments par une membrane échangeuse d'ions. Le principe repose sur une réaction d'oxydation et une réaction de réduction au niveau de chacune des électrodes. La spécificité de la batterie redox-flow vient du fait que les réactifs sont en solution dans un électrolyte différent pour l'anode et la cathode, ils sont donc stockés dans deux réservoirs séparés et circulent dans deux demi-cellules.

Ces dernières sont séparées par une membrane semi-perméable qui autorise le passage des ions communs aux deux électrolytes. Des pompes assurent la circulation des électrolytes afin de renouveler chaque réactif à la surface de l'électrode correspondante (fig. I. 9).

Un avantage de cette technologie réside dans le fait que les électrodes n'interviennent pas en tant que tel dans les réactions chimiques. Il en résulte donc une détérioration très limitée du matériel [14].

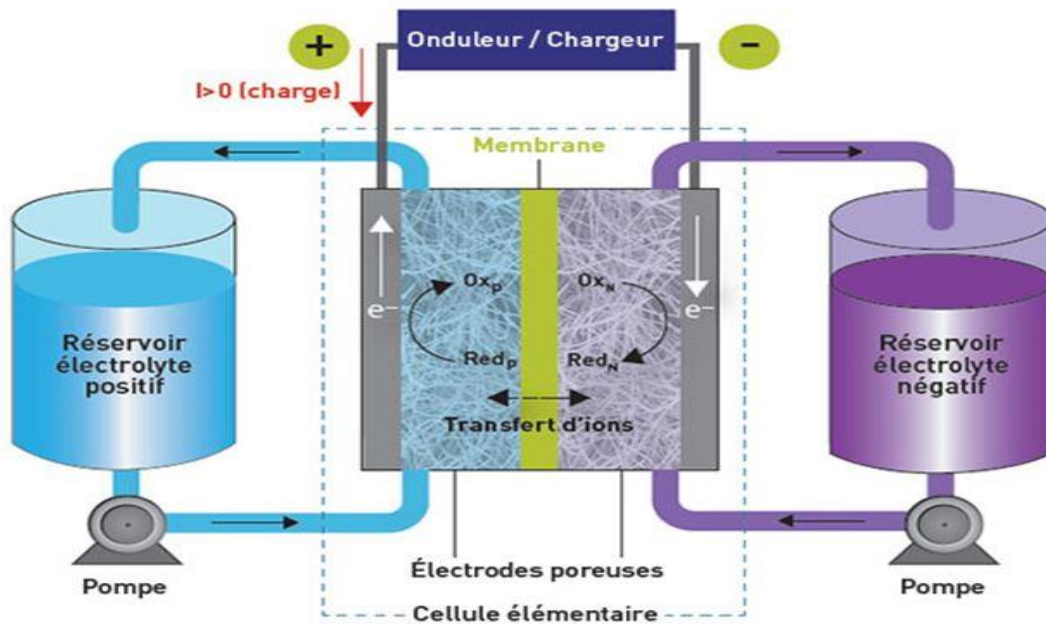


Figure I. 9 : Schéma d'une batterie à circulation [14].

I.6.7. Stockage par les Batteries à lithium-ion

Dans le cas des batteries Lithium-ion, l'état de charge consiste en une réaction d'oxydation dans l'électrode positive (cathode) qui va libérer des ions Li^+ dans l'électrolyte. Une réaction de réduction va ensuite avoir lieu au niveau de l'électrode négative (anode), recombinant les ions Li^+ avec les électrons qui ont traversé le circuit extérieur. En mode décharge, c'est la réaction inverse qui a lieu. Cette réaction est réversible et donc reproductible sur un nombre limité de cycles (fig. I. 10) [15].

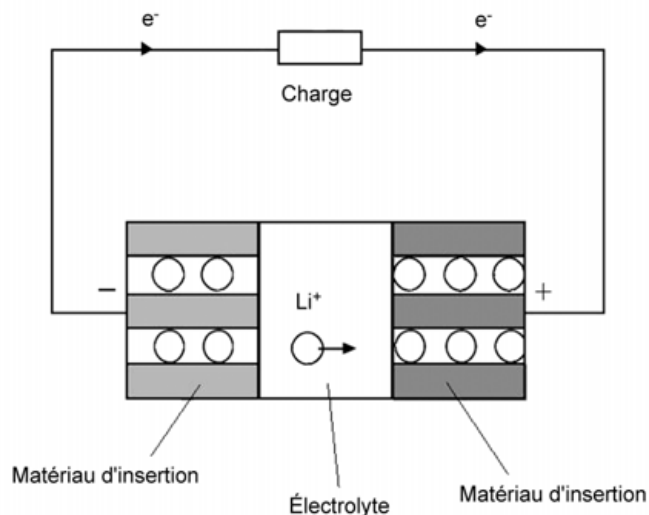


Figure I. 10 : Schéma d'une batterie Lithium-ion [15].

I.7. Caractéristiques des moyens de stockages

Ces caractéristiques sont utilisées pour établir des comparaisons entre les différentes technologies de stockage [15] :

- La densité énergétique fait référence soit à la densité d'énergie massique en (Wh/kg), soit à la densité d'énergie volumique (Wh/l). Plus la densité d'énergie est élevée, plus il y a d'énergie pouvant être stockée ou transportée pour un volume ou une masse donnée.
 - Cyclabilité, exprimée en nombre de cycle (un cycle correspond à une charge et une décharge), caractérise la durée de vie de l'appareil, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer le même niveau d'énergie après chaque nouvelle recharge.
 - Le rendement énergétique (%), est le rapport entre la quantité d'énergie obtenu (énergie utile) par une machine, un appareil ou un matériau et la quantité d'énergie de départ consommée (énergie absorbée).
 - La capacité énergétique en (Wh), est l'énergie totale stockée dans un appareil ou un matériau [15].
 - Les coûts d'investissement (achat : le coût le plus marquant...) et de fonctionnement (maintenance, énergie perdue lors des cycles, remplacement des accumulateurs en fin de vie).
 - Puissance spécifique, correspond à la puissance maximale rapporté à la masse de matériau ou d'un appareil en (W/kg). De la même manière P_{\max} peut être rapportée au volume (W/kg).
 - L'état de charge (SOC) en (%), est le rapport entre la capacité résiduelle et la capacité nominale de l'appareil (l'énergie restant de l'appareil) [15].
 - La profondeur de décharger (DOD) en (%), est le rapport entre la capacité déjà déchargé et la capacité nominale de l'appareil (l'énergie consommée dans l'appareil).
- $$(\text{SOC}) + (\text{DOD}) = 100\%$$
- Auto-décharge, est une réaction électrochimique provoquant une réduction progressive du niveau de charger d'un appareil électrique (pile, accumulateur, batterie), en l'absence d'un appareil consommateur de courant lorsqu'il n'est pas sollicité pendant une période donnée.

I.8. Comparaison entre les différentes techniques de stockage

La sélection d'un système de stockage dépend de plusieurs critères de choix :

- Quantité et nature d'énergie disponible.
- Puissances disponibles.

- Densité de stockage en énergie et puissance, qui conditionne le volume et le poids du système.
- Coût et maintenance.
- Nombre de cycles et profondeur de décharge.
- Sécurité.

Le Tableau I.2 suivant présente quelques données technico-économiques chiffrées pour les principales technologies de stockage d'énergie.

Tableau I. 7 : Données technico-économiques pour les principales technologies de stockage [14].

Technologies	Densité d'énergie (Wh/kg) ou (Wh/m ³)	Puissance	Capacité	Autonomie	Rendement (%)	Durée de vie	Coût (Fcf/kwh)
STEP	1kWh/m ³	0.1-1GW	100GWh	Qlq jours	65-80	>40 ans	>47500
CAES	12kWh/m ³	>100MW	10MWh	Qlq jours	50	>30ans	>32500
Volant d'inertie	5kWh/kg	40MW	10MWh	Qlq mn-1h	80-90	>10000 Cycle	>98250
Supercondensateur	10kWh/kg	10kW-5MW	1-5kWh	Qlq mn	90-95	500000 Cycle	10480000
Accumulateurs électrochimiques	120kWh/kg	1000MW	1000MWh	10mn-10h	70-80	4000 Cycle	>32750
Batteries (redox)	33kWh/m ³	1-10MW	100MWh	>1mois	70	<12000 Cycle	<196500
Hydrogène	600Wh/kg	1kw-10Mw	10GWh	1h-qlq jours	30-50	5-10ans	975000

I.8.1. Comparaison selon l'autonomie et la puissance

L'autonomie et la puissance représentent des paramètres importants dans un système de stockage. En effet, chaque technologie de stockage doit avoir :

- une autonomie assez élevée pour pallier entièrement au déficit énergétique.
- une forte puissance adaptée à la demande.

La Figure I.11 montre que les technologies permettant la gestion de fortes puissances sur des longues périodes concernent principalement les STEP, les CAES, et le stockage sous forme thermique.

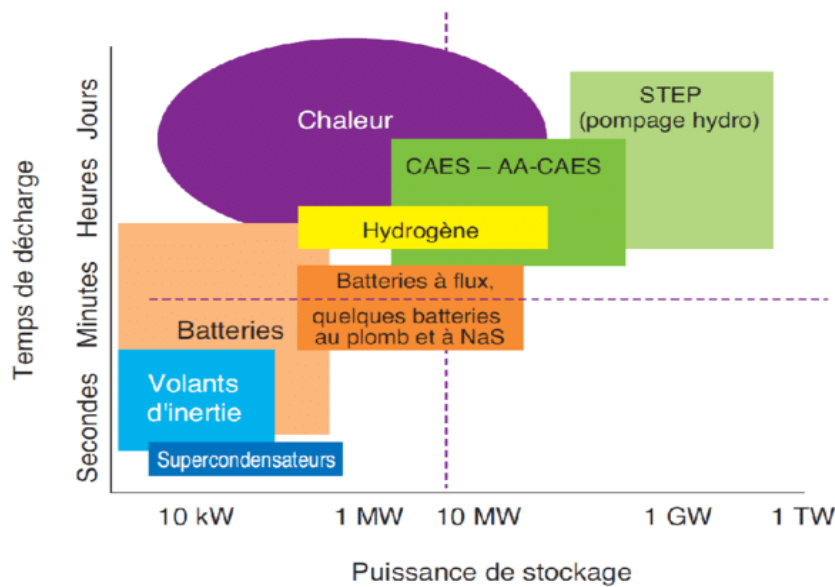


Figure I. 11 : Autonomie des technologies de stockage en fonction de leur puissance [16].

I.8.2. Comparaison selon les coûts

Les coûts d’investissements représentent un paramètre économique très important car ils conditionnent le coût global de la production énergétique. La figure I.12 nous montre que le CAES, la STEP et les accumulateurs au plomb ont un coût d’investissement par unité de puissance et d’énergie faible. Cependant, ceux des accumulateurs au nickel-cadmium, au lithium-ion et redox-flow sont élevés. L’intégration de ces derniers comme technologie de stockage va augmenter le coût global des énergies renouvelables [17].

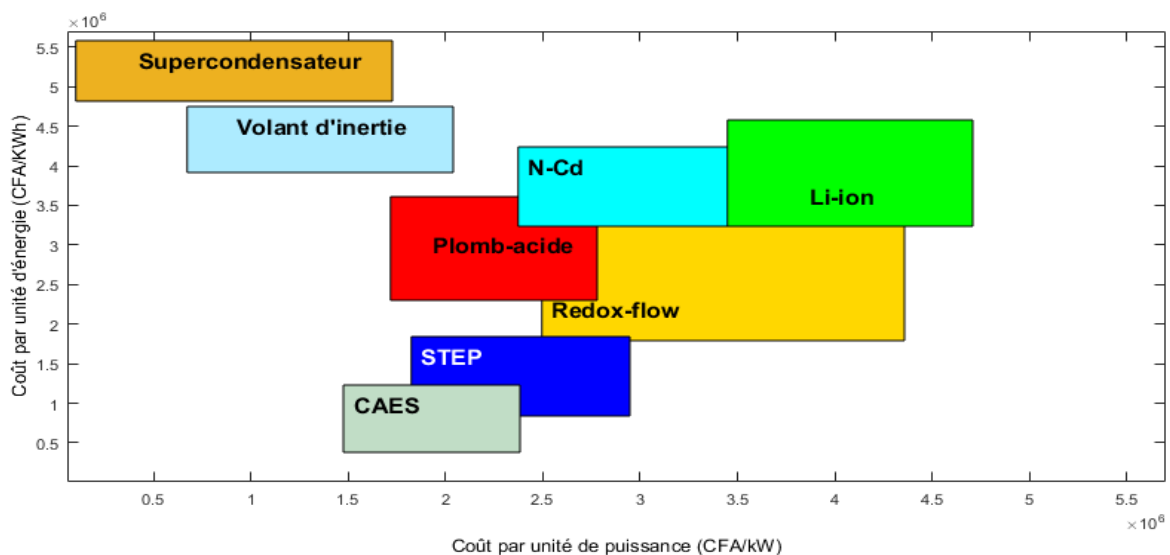


Figure I. 12 : Comparaison entre les coûts d’investissements par unité de puissance et par unité d’énergie [16].

I.9. Conclusion

Le stockage reste le point faible de la filière énergétique car il a beaucoup de contraintes qui sont, pour la plupart, partiellement résolues et nécessitent des améliorations constantes.

Ce domaine évolue lentement mais de manière continue. Le stockage d'énergie c'est répondre à deux besoins essentiels :

- Le besoin d'autonomie pour se déplacer avec sa propre source d'énergie, C'est également la difficulté pour tous les appareils électriques portatifs autonomes (téléphones, etc.).
- Le besoin de compenser le décalage temporel entre la demande en énergie et la possibilité de production. C'est le problème lorsqu'on utilise des énergies renouvelables qui ne produisent jamais en quantité suffisante au moment où on en a besoin.

Chapitre II : Les accumulateurs électrochimiques

II.1. Introduction

Dans notre nouvelle aire, le stockage et la conversion de l'énergie constituent un défi majeur dû au fait que les réserves pétrolières de la planète ne pourront pas subvenir aux besoins de l'humanité pour une longue période. D'où l'intérêt de faire des recherches pour trouver de nouvelles sources d'énergie moins polluantes et qui respectent notre environnement qui change actuellement d'une façon assez rapide [18].

Les accumulateurs électrochimiques (batteries) peuvent répondre à la condition de réduire les émissions des gaz par exemple : les véhicules électriques ou hybride. Répondre à la condition de stockage et conversion d'énergie.

Dans ce chapitre, on va présenter les notions de base de l'accumulateur ainsi que quelques types d'accumulateurs rechargeables qui sont utilisées de plus en plus.

II.2. Accumulateur

L'accumulateur est un dispositif physique qui transforme l'énergie chimique stockée en une énergie électrique par le biais d'une réaction chimique appelée oxydoréduction [15]. Dans ce type de réactions les électrons se déplacent d'un matériau à un autre à travers un circuit électrique simple. Une batterie accumulateurs peut être composée d'une ou plusieurs éléments appelés cellule électrochimique. Par opposition aux batteries, on distingue les piles, pour lesquelles la réaction chimique n'est pas réversible [19].

II.3. La réaction d'oxydoréduction

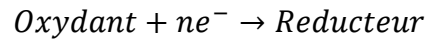
La réaction d'oxydoréduction se divise en deux parties : une oxydation et une réduction. La combinaison d'un corps chimique avec un ou plusieurs atomes d'oxygène est appelée oxydation. Donc, l'oxydation est le gain d'oxygène. Par contre la réaction de réduction est la perte d'oxygène. En général dans une réaction oxydoréduction, le réducteur est l'élément qui perd un ou plusieurs électrons. L'oxydant est l'élément qui gagne un ou plusieurs électrons [19].

II.4. Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est l'élément de base de la batterie d'accumulateurs. Elle est constituée des éléments suivants : deux électrodes, un électrolyte et un séparateur [19].

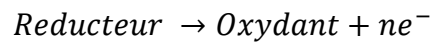
II.4.1. Cathode

La cathode, appelée aussi l'électrode (ou plaque) positive, est le siège de la réaction de réduction qui consomme des électrons. Elle est constituée d'un corps oxydant, qui a la possibilité d'attirer des électrons [19].



II.4.2. Anode

L'anode, appelée aussi l'électrode (ou plaque) négative, est le lieu de la réaction d'oxydation. Elle est constituée d'un corps réducteur qui a la possibilité de céder des électrons [19].



II.4.3. Electrolyte

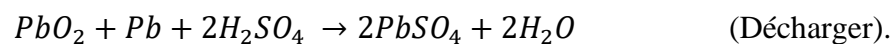
L'électrolyte est le milieu ionique conducteur dans lequel la cathode et l'anode baignent. La réaction entre la solution et les deux électrodes est à l'origine du déplacement des électrons et des ions dans le milieu ionique. Le déplacement de la charge électrique dans l'électrolyte est assuré par les ions. Les ions négatifs se déplacent en sens inverse du courant, et les ions positifs circulent dans le sens du courant [19].

II.4.4. Exemple de cellule électrochimique

Dans le cas d'un accumulateur au plomb, le couple oxydoréduction est le plomb-acide. Et la matière active présente au sein des deux électrodes est :

- Électrode positive : l'oxydant est le dioxyde de plomb (PbO_2).
- Électrode négative : le réducteur est le plomb (Pb).
- Electrolyte : mélange d'eau et acide sulfurique (H_2SO_4).

Les réactions chimiques produites pendant la charge et la décharge au sein des deux électrodes sont les suivantes [19] :



II.4.5. Séparateur

Le séparateur est un isolant qui permet de séparer les deux électrodes pour éviter un court-circuit et le risque de surchauffe, tout en laissant le passage des ions positifs et négatifs dans le milieu ionique [19].

II.5. Processus de décharge

Un générateur électrochimique en fonctionnement délivre une énergie électrique à une charge extérieure (fig. II.1). Un courant sort du générateur par son pôle positif (qui est alors la cathode), traverse la charge puis entre dans le générateur par son pôle négatif (qui est alors l'anode). Les porteurs de charge dans cette partie du circuit sont des électrons qui se déplacent en sens inverse du courant puisque ce sont des charges négatives. À l'intérieur du générateur, le circuit se referme par l'électrolyte grâce à des ions qui se déplacent de l'anode vers la cathode s'ils portent une charge positive (cations) ou dans le sens contraire s'ils portent une charge négative (anions) [20].

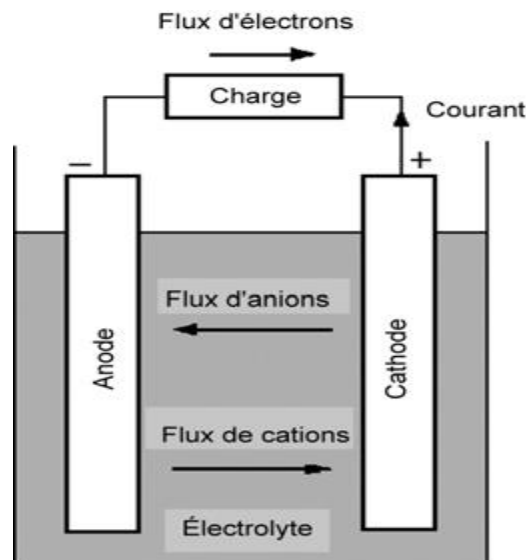


Figure II. 1 : Cellule électrochimique (décharger) [20].

II.6. Processus de charge

Si les piles et les piles à combustible ne peuvent fonctionner qu'en décharge, les accumulateurs peuvent par contre se recharger en recevant une énergie électrique d'une source extérieure (fig. II. 2). Le sens du courant est alors inversé. Celui-ci sort de la source externe, entre dans le générateur électrochimique par son pôle positif (qui est devenu l'anode), le traverse puis sort par le pôle négatif (qui est alors la cathode). Le sens de déplacement des électrons et des ions est évidemment également inversé [20].

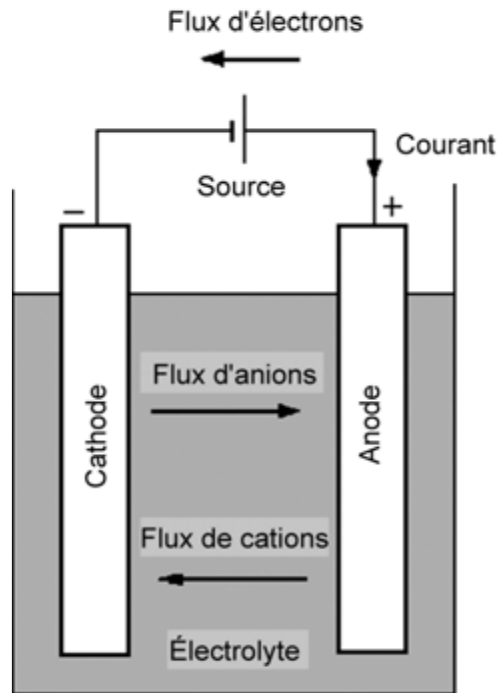


Figure II. 2 : Cellule électrochimique (charge) [20].

II.7. Caractéristiques d'une cellule électrochimique

II.7.1. Tension nominale

La tension nominale, exprimée en volt, est fixée par le potentiel de la réaction chimique de chaque élément du couple d'oxydoréduction utilisé. Par exemple, dans le cas d'un accumulateur au plomb la tension nominale (tension opérationnelle) par cellule est de 2,1 volts [21].

II.7.2. Tension à vide

C'est la tension mesurée sans charge et elle est presque égale à la tension théorique quand l'accumulateur est complètement chargé [21].

II.7.3. Tension de fin de décharge

A cette tension, l'accumulateur est considéré comme étant déchargé. Généralement, on ne doit pas descendre en dessous de cette tension pour éviter la détérioration de l'accumulateur. Si on prend le cas d'une cellule au plomb (2,1 Volt) la tension de fin de décharge est environ 1,75 volt [21].

II.7.4. Résistance interne

L'impédance interne de l'accumulateur est reliée à l'ensemble des éléments qui constituent l'accumulateur, elle comprend alors [21] :

- la résistance de l'électrolyte.
- la résistance des matériaux actifs de chaque électrode.
- la résistance de contact entre les électrodes et les cellules.

II.7.5. Capacité d'une batterie d'accumulateurs

La tension de la batterie est déterminée par sa chimie, mais sa capacité représente la quantité maximale d'électricité qu'elle peut fournir. Comme le courant est le nombre d'électrons par unité de temps, la capacité d'une cellule est l'intégral du courant $I_b(t)$ fournie par la batterie. La capacité est mesurée en ampères-heures (Ah) et elle exprimée par l'équation suivante [22] :

$$Q = \int_{t_0}^t I_b(t) dt$$

La capacité est généralement en fonction des matériaux actifs qui constituent la batterie. La grandeur de la capacité d'une batterie varie entre des milliampères heures à des milliers d'ampères-heures. D'autre part, la capacité est proportionnelle au volume de la batterie.

A titre d'indication :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1Ah = 1000 mAh = 3600 coulomb \\ 1 Coulomb = \frac{1 Ah}{3600} = 0.278 mAh \end{array} \right.$$

II.7.6. Taux-C

Le courant de charge ou de décharge de la batterie d'accumulateurs est mesuré à un taux noté « C ». C'est-à-dire, une batterie d'accumulateurs de capacité 1 Ah peut fournir un courant de 1 A pendant une heure de décharge à un taux 1 C. La même batterie d'accumulateurs déchargée à un taux de 0,5 C fournira un courant de 0.5 A pour deux heures. A un taux de 2 C, la batterie va délivrer 2 A pendant 30 minutes. Donc, un taux de 1 C implique une décharge (ou charge) pendant une heure, 0,5 C correspond à 2 heures et 0,1 C à 10 heures de décharge (ou charge) [22].

II.7.7.Énergie

L'énergie chimique dégagée pendant le processus de décharge est transformée en énergie électrique. Elle dépend de la tension et de la charge stockée. L'unité de mesure est généralement exprimée en joule ou en wattheure (Wh) et elle est définie par l'équation suivante [22] :

$$E = \int_{t_0}^t V_t(t) I_b(t) dt$$

$V_t(t)$ représente la tension terminale aux bornes de l'accumulateur et $I_b(t)$ le courant de l'accumulateur.

II.8. Classification des générateurs électrochimiques

On distingue trois grandes catégories de générateurs électrochimiques : les piles, les accumulateurs et les piles à combustibles [23].

Une pile est un générateur électrochimique qui n'est pas conçu pour être rechargé. Elle fournit l'électricité provenant de son potentiel chimique par construction (il n'y a pas de première charge à établir à la fabrication). Quand l'un des réactifs est épuisé, la pile est usée et il faut la jeter et la remplacer.

Un accumulateur est un générateur électrochimique conçu pour être rechargé. Il peut servir à stocker de l'énergie. L'énergie électrique provient de l'énergie chimique des réactifs, mais lorsque la quantité de réactifs atteint un certain seuil, il faut recharger l'accumulateur, c'est-à-dire le brancher sur une source de tension continue pour inverser le sens de la transformation chimique et reconstituer les réactifs de départ.

Une pile à combustible est un générateur électrochimique qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique à partir de réactifs renouvelés continuellement.

II.9. Différents types d'accumulateur

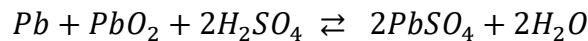
Parmi les accumulateurs les plus utilisées dans les différents domaines (transport, portable, ...etc.) :

II.9.1. Accumulateur au plomb

L'accumulateur Plomb-acide a été inventé par Gaston Planté en 1859 [24].

Composition électrochimique

- Electrode négative : Pb
- Electrode positive : PbO₂
- Electrolyte : H₂SO₄ (l'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique)
- Réaction électrochimique [25] :



Généralement pour les accumulateurs au plomb, on n'autorise pas une profondeur de décharge supérieure à 80% pour éviter le phénomène de sulfatation de l'accumulateur [26]. En effet, la concentration d'acide sulfurique varie pendant la charge et la décharge. Dans le cas d'une décharge profonde, elle peut être telle que les électrodes sont attaquées, donnant du sulfate de plomb. On dit alors que l'accumulateur se sulfate. Il devient inutilisable car le phénomène n'est pas réversible.

Tableau II. 1 : Avantages et inconvénients des Accumulateurs au plomb.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ● L'avantage de l'accumulateur au plomb est son faible coût. 	<ul style="list-style-type: none"> ● une faible densité énergétique massique car sa masse est élevée. ● un faible courant de charge. ● l'utilisation d'un liquide corrosif (pour l'électrolyte). ● la toxicité due au plomb (recyclage).

II.9.2. Accumulateur Nickel_ Cadmium

L'accumulateur Nickel-Cadmium (Ni-Cd) a été découvert par Waldemar Jungner en 1900.

Composition électrochimique

- Electrode négative : Cd (solide).

Potentiel standard du couple Cd(OH)₂ / Cd : $E^0 = -0.809 V$

- Electrode positive : NiO(OH) (solide).

L'oxyhydroxyde de nickel est réduit en hydroxyde de nickel au cours de la décharge.

Potentiel standard du couple NiOOH / Ni(OH)₂ : $E^0 = +0.45 V$

- Electrolyte : KOH (solution alcaline, aqueuse composée de potasse KOH, ou de soude NaOH et additionnée ou non de lithine LiOH) [25].
- Réaction électrochimique [27] :

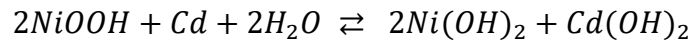


Tableau II. 2 : Avantages et inconvénients des Accumulateurs Nickel_ Cadmium.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • une grande capacité. • de bonnes performances à faible température. • un bon niveau de fiabilité. • une durée de vie élevée et un faible entretien. • la possibilité de charge complète rapide, de l'ordre de 15min [28]. 	<ul style="list-style-type: none"> • coût : environ 1,5 fois plus chère que batterie Pb. • toxicité due au cadmium. • effet mémoire (L'effet mémoire est un phénomène qui affecte les performances et la durée de vie des batteries lorsque celles-ci sont rechargées avant d'être totalement déchargées).

II.9.3. Accumulateur Lithium Métal Polymère

Composition électrochimique :

- Electrode négative : Li (sous forme de films fins métalliques) [29].
- Electrode positive : composée d'insertion réversible (tel que l'oxyde de vanadium V₆O₁₃, ou LiV₃O₈ ou TiS₂).
- Electrolyte : membrane polymère POE-LiX (poly-oxyde d'éthylène chargé en ions lithium). L'électrolyte devrait être maintenu à la température de 80-100°C pour un fonctionnement optimal de l'accumulateur [29].

Tableau II. 3 : Avantages et inconvénients des Accumulateurs Lithium Métal Polymère.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ● facilement modulable. ● masse : léger. ● performances spécifiques élevées. ● pas d'effet mémoire. ● autodécharge : 10% par mois. ● durée de vie : de l'ordre de 10 ans. ● sécurité. 	<ul style="list-style-type: none"> ● un risque de dendrites associé à l'électrode de lithium. (Les dendrites présentent un risque d'incendie car elle crée un court-circuit alors que le liquide contenu dans l'accumulateur est inflammable).

II.10. Conclusion

Les générateurs électrochimiques (pile, batterie) présentent des solutions prometteuses dans les domaines des transports et l'autonomie, et constituent une solution privilégiée qui doit conduire à des développements nouveaux.

Chapitre III : Application d'oxyde de Manganèse comme électrode d'une pile

III.1. Introduction

Ce chapitre est inspiré de travaux réalisés par F. Moulai [30] sur l'étude de dioxyde de Manganèse notamment comme matériau d'électrode dans les piles. Nous allons présenter les résultats obtenus lors des décharges de la pile Zn/MnO₂ en milieu NH₄Cl.

III.2. Généralités sur le dioxyde de manganèse

Le dioxyde de manganèse MnO₂ est l'un des composés les plus importants du manganèse (IV) en raison de sa valeur pratique et de son pouvoir oxydant. Environ une trentaine de phases naturelles ou synthétiques a été identifiée [31], la différence fondamentale d'une variété à une autre réside dans :

- Le rapport O/M
- La présence d'autres éléments comme des cations alcalins, alcalino-terreux et parfois des cations lourds.
- La présence d'hydroxydes et de molécules d'eau libres.

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

- Masse molaire 86.94 g.mol⁻¹
- Insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore [32]. En céramique et sous l'effet de la chaleur, MnO₂ se décompose vers : 535°C en dégageant de l'oxygène avec formation de Mn₂O₃ (sesquioxyde de manganèse), 930°C en dégageant de l'oxygène avec formation de Mn₃O₄ et 1080°C en dégageant de l'oxygène avec formation de MnO stable.
- Il agit vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures, ... etc. Il joue également un rôle d'oxydant vis-à-vis de certains acides. Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide permonosulfurique peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse [33].

Ces caractéristiques compliquent énormément la classification des MnO₂ (Mn IV+) dans les nombreuses modifications allotropiques [31]. Autrement dit sous plusieurs formes cristallographiques, elles sont constituées d'empilement d'octaèdres où chaque atome de Mn est entouré par 6 atomes d'oxygène (MnO₆) [34].

L'identification et la classification de ces variétés sont rendus complexes par leur faible cristallinité (à l'exception de la pyrolusite), une classification systématique n'a pu être effectuée qu'en combinant les résultats de nombreuses méthodes physiques d'analyse.

Parmi les classifications de MnO_2 , nous pouvons citer celle de GLEMSER et coll. [35], où les variétés sont réparties en quatre groupes de base :

- 1) Pyrolusite
- 2) Cryptomélane
- 3) Birnessite
- 4) Ramsdellite

Depuis le premier symposium consacré à MnO_2 en 1975, la variété a été attribuée à toutes les modifications isomorphes de la Nsutite et il semble que globalement les différents auteurs adoptent désormais la classification suivante :

- MnO_2 vrai (Pyrolusite et Ramsdellite)
- Groupe (Nsutite)
- Groupe (Birnessite)
- Groupe (Hollandite et Cryptomélane)

Il existe deux grandes familles, des structures tunnels et des structures en feuillets. Dans les structures tunnels, des chaînes formées par des octaèdres partageant des bords sont liées par des coins. Dans les structures en feuillets, les empilements de feuilles sont constitués d'octaèdres partageant des bords. La structure avec la plus petite taille de tunnel, la pyrolusite est la forme la plus stable thermodynamiquement [34].

D'après le diagramme de Pourbaix [36] du manganèse (Fig. III.1), l'activité électrochimique des oxydes de manganèse est liée aux phénomènes d'insertion/désinsertion protonique. Les variétés de dioxyde de manganèse sont très utilisées comme matériaux d'insertion pour la charge et la décharge des générateurs de courant particulièrement pour les piles, les batteries et dernièrement les supercondensateurs [34].

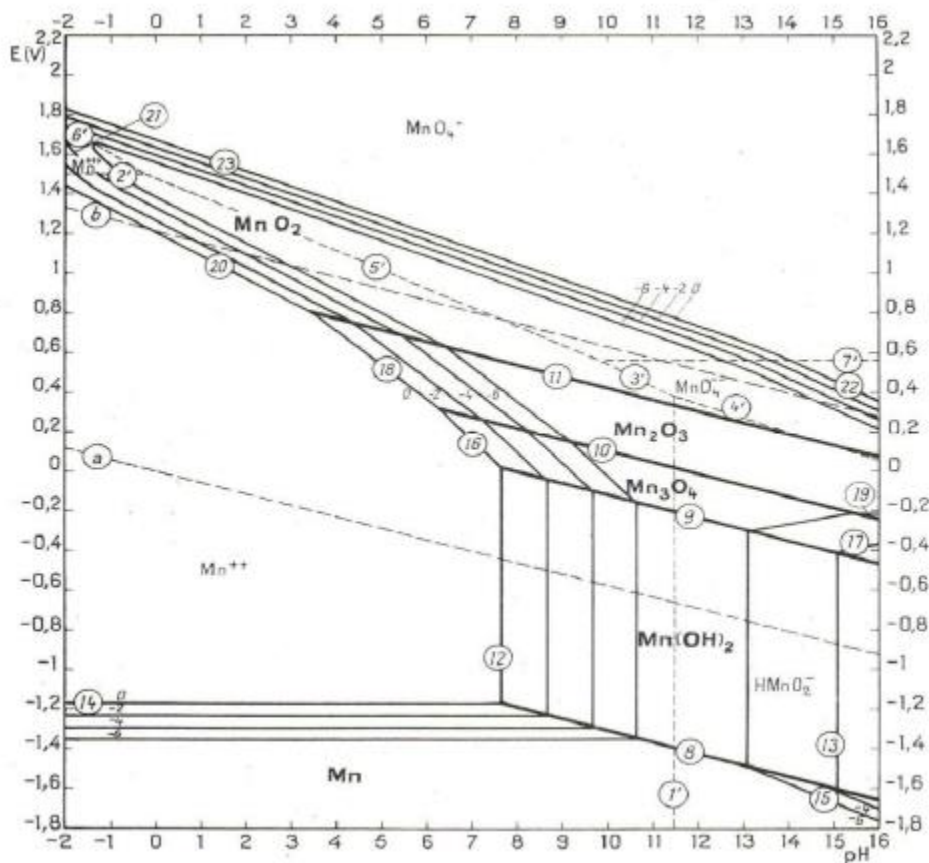
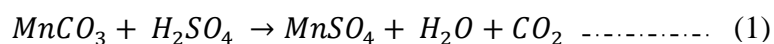


Figure III. 1 : Diagramme de Pourbaix du système Mn-H₂O, à 25°C [36].

III.2.2. Synthèse électrochimique de Dioxyde de manganèse

La méthode de synthèse électrochimique a fait l'objet de plusieurs travaux [37]. Le MnO₂ peut être obtenu par une oxydation anodique des sels de manganèse en milieu acide (H₂SO₄, HCl et HNO₃). Les sulfates de manganèse MnSO₄ sont d'abord préparés à partir d'un minerai de MnCO₃. Le minerai subit une opération de broyage et de séchage. Par la suite, le contenu est dissous dans l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



Les conditions de dissolution sont :

III.2.2.1. Concentration d'électrolyte

Une augmentation de la concentration de l'acide (sulfurique, nitrique ou perchlorique) utilisé entraîne une augmentation de la teneur en Mn³⁺ du dioxyde de manganèse. La concentration de l'acide sulfurique : 100 – 150 g/L pour MnSO₄ : 0.1 – 1.2 mol/L

III.2.2.2. Température de l'électrolyte

Ce facteur influe sur les propriétés du dépôt anodique, une diminution de la température conduit à un dioxyde de teneur en eau plus élevée et à un écart à la stoechiométrie plus important. Comprise entre 80°C et 98°C.

III.2.2.3. PH de l'électrolyte

Ajusté entre 4 et 6 à l'aide d'un agent de neutralisation Ca(OH)_2 ou CaCO_3 . Les ions Fe^{2+} se précipitent sous forme Fe(OH)_3 . Les autres impuretés telle que (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) sont aussi co-précipités avec Fe(OH)_3 et SiO_2 .

III.2.2.4. Nature de l'électrode

Les anodes utilisées sont, le graphite, le titane, l'or, le platine, le nickel et le plomb et ses alliages [38].

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

III.2.2.5. Densité de courant anodique

Ce paramètre est d'une grande importance car il conditionne en partie la durée de vie de l'anode et influence très fortement les propriétés électrochimiques des dépôts obtenus. La densité de courant est de l'ordre de 0.7 à 1.2 A/dm², L'écart à la stoechiométrie est plus important lorsque la densité de courant utilisée plus élevés.

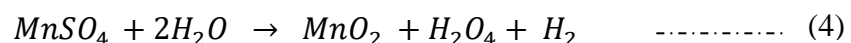
- Réaction anodique :



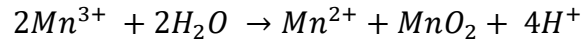
- Réaction cathodique :



- Réaction globale :



En fait, la réaction anodique est bien plus complexe que celle énoncé ci-dessus, Fleischmann et coll. [39], Mitsuhiro Shamoto et al. [40] ont montré que la réaction d'oxydation conduit seulement à Mn^{3+} et c'est la dismutation de cet ion qui conduit à la précipitation (5) MnO_2 selon :



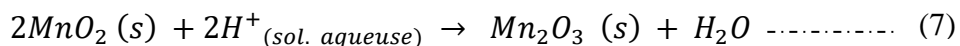
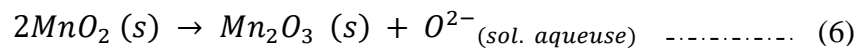
Ceci peut contribuer à expliquer l'existence des ions Mn^{3+} , déterminés par analyse chimique dans les variétés réputées de valence IV.

L'écriture MnO_2 , désignant évidemment le produit final contenant des ions Mn^{3+} , des hydroxydes et des molécules d'eau.

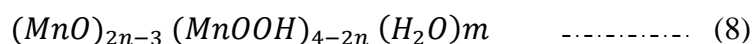
Le MnO_2 obtenu par voie électrochimique (EMD) possède une haute activité chimique et électrochimique, il reste le plus important et le plus utilisé dans l'industrie des piles [41].

III.3. Mécanisme de stockage d'énergie du MnO_2

L'utilisation de MnO_2 pour des applications impliquant le stockage d'énergie, remonte aux années 1866 où cet oxyde fut utilisé pour la première fois comme agent dépolarisant pour une batterie à zinc/chlorure d'ammonium/carbone (pile de Leclanché). Quelques améliorations furent apportées au dispositif par Arsdale et Maier (1918), et Glemser (1939) jusqu'à 1946 où Coleman propose deux mécanismes réactionnels possibles pour expliquer l'effet dépolarisant du MnO_2 [31] :



Toutefois, cette proposition ne pouvait pas expliquer si le rôle du MnO_2 impliquait la perte d'un O_2 ou la capture d'un proton. En 1956, Coleman proposa que l'effet dépolarisant du MnO_2 (caractérisé préalablement par Glemser, Cole et Byström) eût lieu via la capture d'un proton. Cette découverte permit à Brenet de proposer l'existence d'interaction des protons et des électrons avec le MnO_2 , ce qui les amena à décrire la composition du MnO_2 selon la relation suivante (où m et n sont des paramètres de composition) :



Malheureusement, la relation précédente comprenait la présence d'eau dans la structure et par conséquent, l'existence d'un système à deux phases. Des études ultérieures réalisées par Neuman et Fink (1958) ainsi que par Vosbrug (1959) furent combinées à celles réalisées par Brouillet sur des films minces de MnO_2 . Selon cette étude, la cinétique et la réduction du

MnO₂ étaient possibles grâce à la diffusion du proton à l'intérieur du matériau en respectant la loi de Fick. Plusieurs travaux suivirent afin d'essayer d'expliquer entre autres le changement d'état d'oxydation (valence) du matériau (lié au processus d'insertion/désinsertion du proton) jusqu'à 1999 où les travaux pionniers de Lee and Goodenough [42] portant sur des électrodes composites à base de MnO₂ amorphe et carbone, essayèrent de montrer l'application de cet oxyde pour des supercapacités électrochimiques. Ainsi, une capacité d'environ 200 F/g fut trouvée dans un électrolyte aqueux (KCl 2M), valeur attribuée au principe de pseudocapacitance. À partir de ce rapport, l'intérêt porté au MnO₂ a augmenté considérablement ce qui est évident d'après le nombre grandissant de publications traitant ce sujet.

III.4. Piles à base de dioxyde de manganèse Zn/MnO₂

Les générateurs électrochimiques constituent l'un des principaux domaines d'application industrielle de l'électrochimie. Les principaux types de générateurs en service correspondent aux différents types d'application [43]. Ce sont :

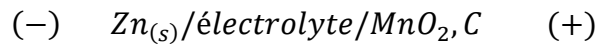
- Les générateurs « boutons » qui alimentent les dispositifs électroniques.
- Les générateurs « cylindriques », notamment les piles usuelles, qui alimentent les appareils portables.
- Les batteries de démarrage par exemple pour l'automobile.
- Les batteries industrielles et les générateurs spéciaux.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

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

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

Les batteries de Zinc-dioxyde de manganèse ils sont les batteries de zinc les plus importantes, ont été le soutien principal de la fabrication de batterie-primaire (pile) pendant plus de 100 années. Actuellement, il y a trois types commerciaux de piles de zinc-dioxyde de manganèse : Piles salines (Leclanché), piles sèches ou zinc/carbone, Piles alcalines.

La chaîne électrochimique peut être schématiquement représenté par :



III.4.1. Masse cathodique (pôle positif)

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

Le carbone intervenant dans les masses cathodiques est soit du graphite naturel pur, soit du carbone de haute conductivité provenant généralement de la dissociation de l'acétylène (noir d'acétylène). D'autres types de carbone provenant de la décomposition de produits organiques sont également utilisés. Les noirs doivent posséder une structure en chaîne qui leur confère un pouvoir absorbant pour les liquides, important dans les piles salines. En outre le carbone assure la conductivité de la masse cathodique au cours de la décharge pendant laquelle le dioxyde voit sa conductivité propre diminuer au fur et à mesure de sa réduction. Le noir de carbone est utilisé dans les piles salines, le graphite dans les piles alcalines [43].

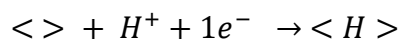
III.4.2. Tension de l'électrode de MnO_2

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

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Mn^{4+}]}{[Mn^{3+}]}$$

H.Kahil [44] a montré que l'étape limitante de la réduction cathodique de l'électrode est la diffusion du proton dans le dioxyde de manganèse. Alors ce matériau peut être considéré comme conducteur protonique et la réaction d'insertion du proton est [45]:



Où : $\langle H \rangle$: représente les sites occupés

$\langle \rangle$: représente les sites libres

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\langle \rangle]}{[\langle H \rangle]}$$

La valeur du coefficient de diffusion de H^+ dans MnO_2 a été estimée à $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

III.4.3. Electrolyte

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

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

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

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

Une quantité variable en ZnO est ajoutée aux solutions concentrées de KOH en fonction des caractéristiques du système demandé. L'électrolyte est immobilisé par formation d'un gel avec la carboxy méthyl cellulose [43].

III.4.4. Anode (pôle négatif)

L'anode ou pôle négatif est du zinc dont les caractéristiques varient suivant le type de pile. Le zinc est l'un des matériaux le plus généralement utilisés d'électrode de batterie en raison de son faible potentiel d'équilibre, de réversibilité, de compatibilité avec les électrolytes aqueux, de faible poids équivalent, d'énergie spécifique élevée, de densité volumétrique élevée d'énergie, d'abondance, de faible coût, de basse toxicité, et de facilité de la manipulation [46]. L'utilisation du zinc a principalement été dans des batteries (non rechargeable) primaires, mais des développements ont été faits qui permettent au zinc d'être répandu plus largement dans des batteries (rechargeables) secondaires.

Pour les piles salines, l'anode est un godet de zinc qui contient l'ensemble électrolyte et cathode.

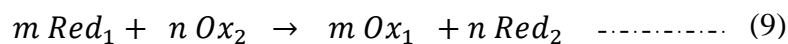
Pour les piles alcalines, l'anode est une dispersion de grains de zinc dans l'électrolyte gélifié. Le zinc, à l'état métal, est connu en Europe comme une variété précieuse d'étain depuis XVI^e siècle ; il provenait de la Chine et de l'Inde (d'où son nom Etain des Indes), la première élaboration du métal par distillation date de 1740 dans un atelier monté à Bristol. Cependant, il fallait attendre le début du XIX^e siècle pour voir se développer le premier procédé industriel, mis par le liégeois Dony, traitant des calamines régionales. Depuis cette époque, la production mondiale a augmenté, comme celle des autres métaux de base, au rythme de la progression de l'industrialisation et de l'équipement des pays.

Le Zinc est de couleur Blanc et légèrement bleuâtre et brillons de faible ductilité et dureté, son numéro atomique : 30, Masse molaire : 65,38 g/mol, masse volumique : 7,11 g.cm⁻³ à 20°C ; Température de fusion 420°C ; Température d'ébullition : 907°C ; densité : 7.14 ; potentiel standard : -0,763 V. Il est conducteur de la chaleur et l'électricité (Résistivité à 20°C 5.96 μ.Ω.cm) ; et il est peu altérable de façon général mais exposé à l'air il forme une mince couche d'oxyde imperméable parfois appelée rouille blanche [46].

L'anode ou le compartiment anodique est séparé physiquement du compartiment cathodique par un séparateur [43].

III.4.5. Séparateur

Le séparateur est en général un papier imprégné de méthyl cellulose, perméable à l'électrolyte [43]. Il joue un double rôle, dans le premier il empêche le contact direct entre les masses actives négatives et positives et évite la réaction d'autodécharge :



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

Dans la pile Leclanché le séparateur peut être un papier imprégné d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium (NH⁴⁺Cl⁻), gélifiée pour empêcher que l'électrolyte ne coule à l'extérieur de la pile (pile sèche) [43].

III.5. Caractéristiques d'une pile à base de MnO₂ (performances)

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

III.5.1. Capacité

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

La capacité théorique d'un générateur a été définie comme étant la quantité totale d'électricité exprimée en Ampère-heure (Ah) stockée dans le système [45]. Elle est donnée par :

$$Q_{th} = x.n.F$$

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

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

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

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

La capacité pratique exprimée par le nombre d'ampère-heure mis en jeu, est donné par [45] :

$$Q_p = \int_0^{t_f} I. dt$$

Où : t_f : désigne l'instant de coupure.

Si le générateur fonctionne en régime intensiostatique ($i=Cte$) :

$$Q_p = I. \Delta t$$

Δt : est la durée de décharge.

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

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

III.5.2. Tension et courbes caractéristiques

En fonctionnement, la force électromotrice E dépend du courant et de l'histoire antérieure de la pile (de 1.0 à 1.2 Volt pour une pile Leclanché). Pour chaque pile on définit une *tension nominale* en circuit ouvert (par exemple 1.5 Volt pour une pile Leclanché). Les piles sont caractérisées par leurs *courbes de polarisation* : $E = f(I)$ d'une pile (neuve en général) et leurs *courbes de décharge* : $E = f(C)$; C : Capacité de décharge [45].

III.5.3. Puissance

Elle se mesure en Watt. C'est le produit de la tension aux bornes E par le courant I . Elle est faible à courant faible ($I = 0$) et à courant fort ($E = 0$). Elle passe par un maximum au voisinage de la moitié de la tension nominale à ce moment la moitié de l'énergie est transformée en chaleur dans la pile. Il ne convient donc pas de faire fonctionner en continu une pile à plus du quart de sa puissance maximum, qui peut être obtenue sans danger de façon intermittente et impulsionnelle [45].

III.5.4. Energie

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

$$W = \int E.I. dt$$

Elle est maximum à faible puissance (E élevée) quand la décharge est complète. L'énergie maximum pratique est obtenue pour un régime de fonctionnement normal (200 heures pour une pile Leclanché, 20 heures pour une pile alcaline Zn/MnO₂, ...). On utilise souvent les énergies massiques Wh/Kg et énergie volumique Wh/dm³ (1 Watt-heure = 3600 Joules) pour caractériser les types de piles. Elles varient de 50 Wh/Kg (environ) pour les piles Leclanché à plus de 500 Wh/Kg pour les piles Li/SOCl₂, et de 100 Wh/dm³ à 1200 Wh/dm³. Pour les petites piles (piles bouton) c'est l'énergie volumique qui compte (230 Wh/dm³ pour Zn/MnO₂ alcaline à 950 Wh/dm³ pour Zn-air) [45].

III.5.5. Influence de la température

Une augmentation de la température accroît la conductivité de l'électrolyte et la vitesse de diffusion des réactifs et produits. La puissance maximum croît donc fortement avec la température (et inversement diminue rapidement à froid). Il en est de même, à un moindre degré, de la capacité. Le fonctionnement d'une pile peut être bloqué en dessous d'une température limite par la précipitation des sels de l'électrolyte (-20°C pour une pile Leclanché) [45].

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

III.5.6. Conservation et autodécharge

Une pile est un système hors d'équilibre thermodynamique qui doit être réactif à la demande. Il est donc normal qu'il existe une certaine autodécharge dont l'importance dépend beaucoup de la qualité du séparateur. En général un séparateur efficace est également résistant. C'est une loi assez générale que puissance et autodécharge faible sont des qualités antagonistes pour un type de pile. Une cause très fréquente d'autodécharge est la corrosion de l'anode qui doit donc être passivée pendant les périodes de repos et activée pendant les périodes de fonctionnement. Le Zinc peut être passivé par le mercure (amalgame) et reste électrochimiquement actif, cette passivation n'est cependant pas absolue. L'hydrogène formé diffuse en partie vers la masse positive qu'il déduit. L'autodécharge est plus rapide à chaud. La capacité d'une pile à anode de Zinc dépend donc de la durée et de la température de stockage [45].

III.5.7. Prix

Les piles électriques ne sont jamais un moyen économique de produire de l'électricité. Leur coût dépend essentiellement de la technologie de montage et un peu des matériaux, mais il peut être faible devant le service rendu et comparé au prix de l'appareil alimenté [45].

III.6. Etude d'une pile à base de dioxyde de manganèse (Piles salines au Chlorure d'Ammonium)

Les piles salines, aussi connues sous le nom de pile sèche et même pile Leclanché, Fig. III.2

La pile Leclanché, qui est un système de zinc-dioxyde de manganèse, a été développée la première fois par G. Leclanché en 1860 et a été depuis améliorée par beaucoup d'autres [46]. Ce type de piles est bon marché, mais relativement peu efficace. Elles sont surtout utilisées pour des appareils ne demandant pas une grande quantité d'énergie [43].

Elle est typiquement fabriquée en configuration cylindrique papier-rayé et de pâte-mur comme montrée la figure III.2. La borne négative de cette pile, aussi appelée anode, est constituée d'une électrode composée de zinc qui sert aussi de récipient pour la pile qui est en contact avec un électrolyte c'est solution d'un mélange gélifié de sels de chlorure de zinc saturé en chlorure d'ammonium d'où le nom de pile saline. Pour ce qui est de la borne positive, elle dispose d'une tige en carbone qui sert d'électrode. Celle-ci est en contact avec un mélange de dioxyde de manganèse et de poudre de carbone. La poudre de carbone est utilisée comme conducteur de milieu parce que le MnO_2 est un faible conducteur donc le carbone sert à diffuser les électrons dans le mélange, figure III.2 [46].

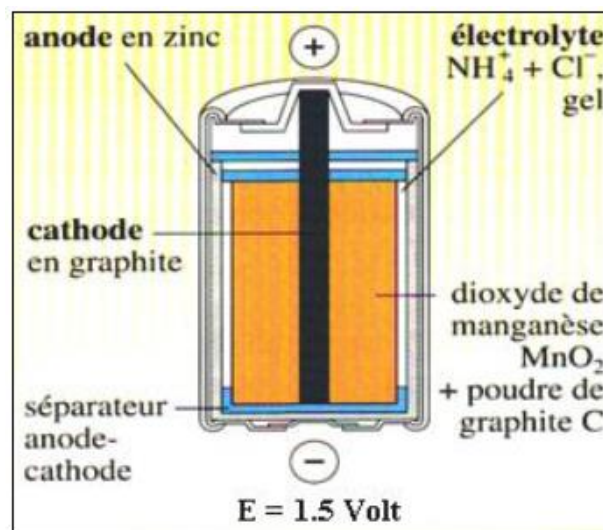
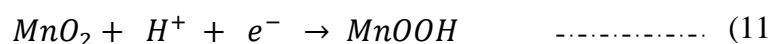


Figure III.2 : Schéma d'une pile saline au Chlorure d'Ammonium [43].

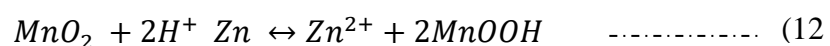
La réaction à l'entrée du courant, donc sur l'anode, peut être décrite par l'oxydation du zinc par la réaction suivante :



Sur la cathode, l'oxyde de manganèse est réduit par la réaction :

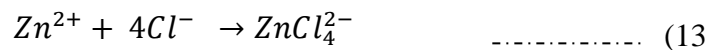


Donc en règle générale, la formule d'oxydoréduction est donnée par la combinaison de ces deux réactions :

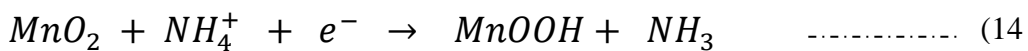


La réaction prend fin lorsqu'il n'y a plus de dioxyde de manganèse. Pour ce qui est de la présence de chlorure d'ammonium, elle est nécessaire pour diminuer l'accumulation de Zn sur l'électrode de zinc, ce qui diminue considérablement l'efficacité de la pile.

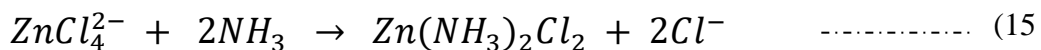
La réaction d'oxydation à l'anode Zn est immédiatement suivie de la combinaison des ions de zinc avec des ions chlorure de l'électrolyte pour rapporter un mélange d'espèce, principalement tétrachlorure de zinc [46]:



À la cathode de dioxyde de manganèse, on observe au moins deux réactions. La réaction initiale est :



L'ammoniaque produite de cette réaction réagit habituellement avec le présent chlorure de zinc pour former le chlorure d'ammonium de zinc :



Donc la réaction chimique globale pendant la décharge est sous formes suivantes :

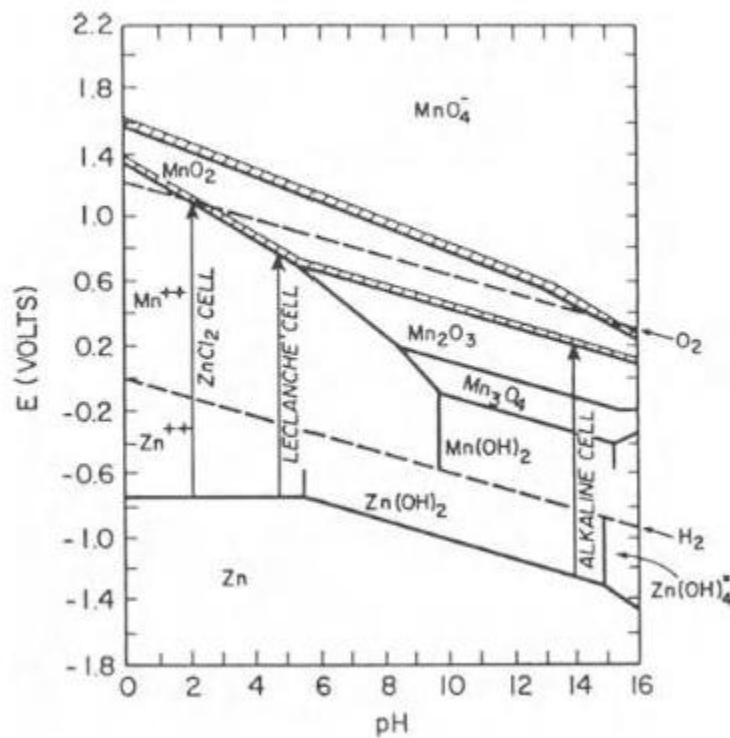
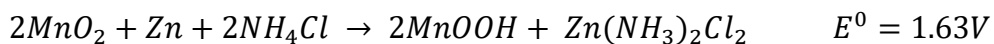


Figure III.3: Diagramme potentiel-pH du système Zn-MnO₂. D'après Brodd [47].

La tension nominale d'un élément Leclanché est de 1,5 V. L'élément fonctionne avec une tension de 1,2 V à 1,6 V. La tension est assez sensible aux paramètres extérieurs.

Le coefficient de température est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{°C}^{-1}$. La gamme de température de fonctionnement s'étend de -10 °C à 50 °C . La durée de stockage peut aller d'un à trois ans à température ordinaire. L'énergie massique est faible, de l'ordre de $65 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'énergie volumique est de l'ordre de $150 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$. La capacité est d'environ 1,2 Ah pour une décharge jusque 0,8 V. La résistance interne est comprise entre $0,3 \ \Omega$ et $1 \ \Omega$. Le taux d'autodécharge est de l'ordre de 7 % par an à 20 °C . Les piles Leclanché sont peu coûteuses. La tension d'une pile Leclanché baisse régulièrement au cours du temps [45].

La chute est assez importante. Le comportement est meilleur lorsque la décharge est intermittente.

Ces piles peuvent aussi parfois contenir du mercure qui est un produit extrêmement nocif. La présence du mercure stabilise la réaction entre le Zn^{2+} et le chlorure d'ammonium, car cette réaction mène à l'apparition de dihydrogène, ce qui perturbe le fonctionnement normal de la pile et crée une pression à l'intérieur de la pile. Cette pression peut faire en sorte que la pile va perdre son étanchéité et donc se mettre à couler. Le mercure aide aussi à empêcher le phénomène d'autodécharge de la pile. Depuis quelques années, le mercure a été remplacé par un agent tensioactif non toxique [47].

III.7. Conditions et étude expérimentale

Cette partie est consacrée à la description des techniques appliquées et conditions expérimentales utilisées dans ce travail. Et montre des différentes techniques de synthèse et de caractérisation électrochimiques. La description d'une nouvelle cellule électrochimique et une électrode en poudre ont été développés et des modes opératoires utilisés dans le but d'accéder à une meilleure compréhension des procédures suivies au cours de la réalisation de cette étude.

III.7.1. Synthèse électrochimique de MnO_2

La méthode utilisée est la synthèse électrochimique par électrodéposition du MnO_2 sur une électrode en acier inoxydable, elle consiste à l'oxydation des ions Mn^{2+} présent dans une solution en sulfate de manganèse en MnO_2 .

III.7.2. Mode opératoire

Une solution de MnSO_4 a été préparée à différentes concentrations. Le pH de la solution a été ajusté par ajout d'une solution de H_2SO_4 1M. La variation de la température de la solution d'électrolyte est assurée par une cellule à double parois permettant une circulation d'eau thermo-staée. Le dépôt issu de la réaction d'oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_2 a été obtenu sur une électrode d'acier inoxydable de surface active de 6 cm^2 .

Les paramètres optimaux de dépôt sont : $C = 0.3\text{M}$, $\text{pH} = 2$, $T = 80^\circ\text{C}$, $V_b = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

III.7.3. Cellule de mesure électrochimique

Deux types de cellules de différentes conceptions ont été utilisées : une cellule de forme simple à double parois permettant une circulation d'eau thermo-staée pour varié la température et une autre cellule de forme spéciale confectionnée au laboratoire spécialement pour les décharges de piles Zn/ MnO_2 (figure III.4).

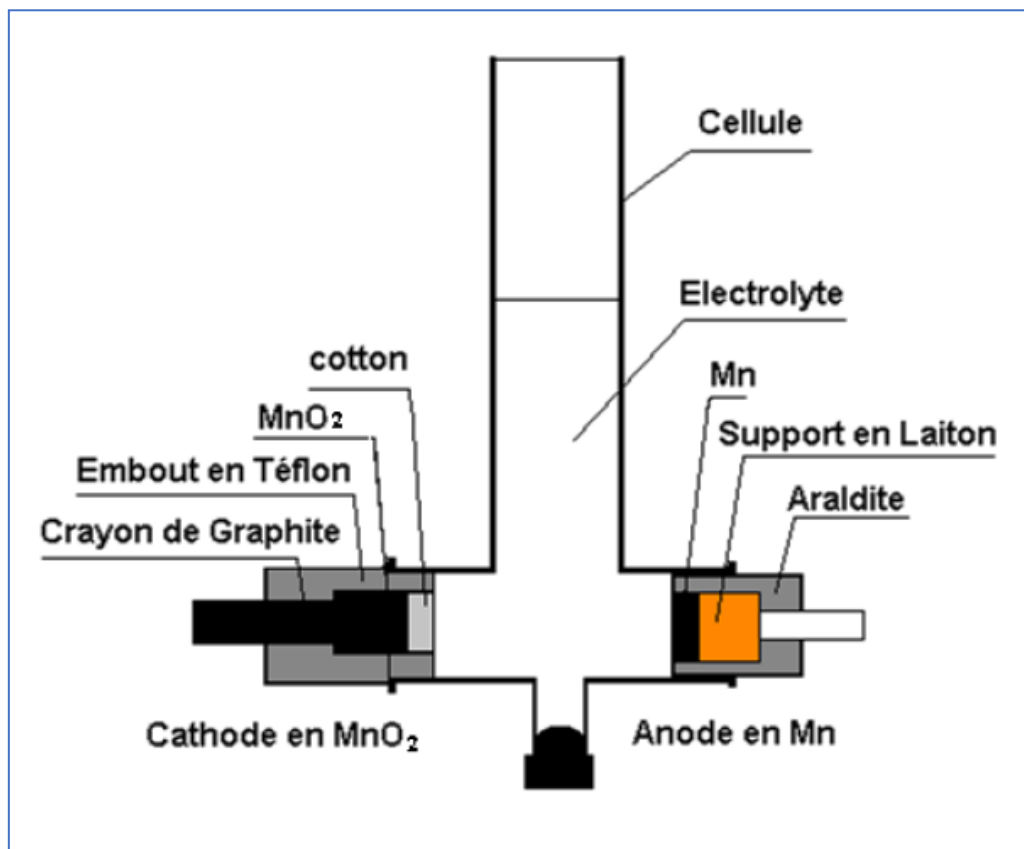


Figure III.4 : Cellule utilisée pour décharge de piles.

III.7.3.1. Electrodes de travail

Plusieurs types d'électrodes de travail en acier inoxydable ont été utilisées, en dioxyde de manganèse et en zinc (plaque, poudre et poussière) :

Pour l'électrosynthèse de MnO_2 nanostructuré, plaque en acier inoxydables possédant une surface de $S = 16 \text{ cm}^2$ (la surface électro-active est de 6 cm^2) a été utilisée. Avant chaque utilisation, la surface de l'électrode a été soumise à un nettoyage méticuleux. Elle était polie à sec sur papier émeri à grosseur de grains décroissante. L'électrode avait ensuite lavée et séchée.

III.7.3.2 Electrode du MnO_2

Dioxyde de manganèse électrolytique (EMD) en poudre commerciale a été utilisé dans la fabrication industrielle de piles et batteries comme échantillon de référence, et la poudre de MnO_2 nanostructuré synthétisée par voie électrochimique dans le cadre de cette étude.

L'électrode utilisée lors des décharges est portée en figure III.4 (cathode). Les échantillons de poudres de MnO_2 ont été utilisés comme cathode sans matériaux additifs comme le noir d'acétylène ou le noir de carbone.

Pour former cette électrode en poudre, il faut introduire environ 30 mg de la poudre dans une enceinte en Téflon de forme cylindrique, dont l'une des extrémités fait ressortir un crayon de graphite, et l'autre est refermée par du coton.

Cette électrode est utilisée pour les décharges de piles et dans les expériences de caractérisations électrochimiques des poudres de Zinc et du MnO_2 .

L'originalité de ce nouveau dispositif consiste à étudier le comportement électrochimique de la poudre MnO_2 mise en jeu au cours de l'expérience en contrôlant la masse étudiée et sans additifs. Ce n'est pas le cas pour l'électrode en poudre de MnO_2 habituellement préparée à partir d'un mélange de poudre de MnO_2 avec de l'acétylène, le noir de carbone et de la paraffine utilisée comme liant organique [48]. En outre, l'utilisation de la microélectrode de cavité comme électrode de travail permet d'étudier une très petite quantité de poudre de MnO_2 , mais le poids exact de cette poudre reste difficile à évaluer [49].

III.7.3.3 Electrodes de Zinc

Deux formes de Zinc ont été utilisées pour les décharges de piles, en plaquette de surface égale 2 cm^2 et l'autre en poudre de différentes granulométries et sous forme de poussière d'origine commerciale de grade analyse.

Le zinc en poussière et en poudre sont des matériaux particuliers. Le mot " **poussière** " est utilisé pour les particules fines, habituellement de diamètre de 2-20 μ m, et " **poudre** " pour des particules plus grosses. Une distinction est souvent faite par lequel la " **poussière de zinc** " se rapporte au produit fabriqué par condensation de vapeur de zinc, et " **poudre de zinc** " au produit de l'atomisation du zinc fondu par un jet d'air ou de gaz inerte [46]. La poussière et la poudre de zinc sont utilisées principalement comme réactifs pour produire des produits chimiques, dans des processus de raffinage en métal. Comme composant pour faire les peintures zinc-riches et comme matériel actif pour des batteries de zinc [46].

III.7.3.4 Electrode de référence

L'électrode de références utilisée est à base de sulfates saturées (ESS) de marque Radiometer (EES = 0.655 V/ENH).

III.7.3.5 Contre électrode

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

Les électrodes de travail (ET), référence (ER) et la contre électrode (CE) sont reliées au Potentiostat/Galvanostat. Le tout est piloté par un micro-ordinateur, grâce à un logiciel d'application développé sous Windows. Ce dernier contient plusieurs fonctions permet l'acquisition et le stockage des données expérimentales et signal de mesure qui sont ensuite traitées en temps différé.

III.7.4. Décharge de piles à intensité constante

Cette méthode consiste à imposer un courant entre l'anode et la cathode de la pile et suivre la variation du potentiel en cours de décharge (figure III.5). Le courant était imposé à l'aide d'un montage intensiostatique piloté par un micro-ordinateur alors que la différence de potentiel aux bornes de la pile était suivie par un micro-ordinateur aussi.

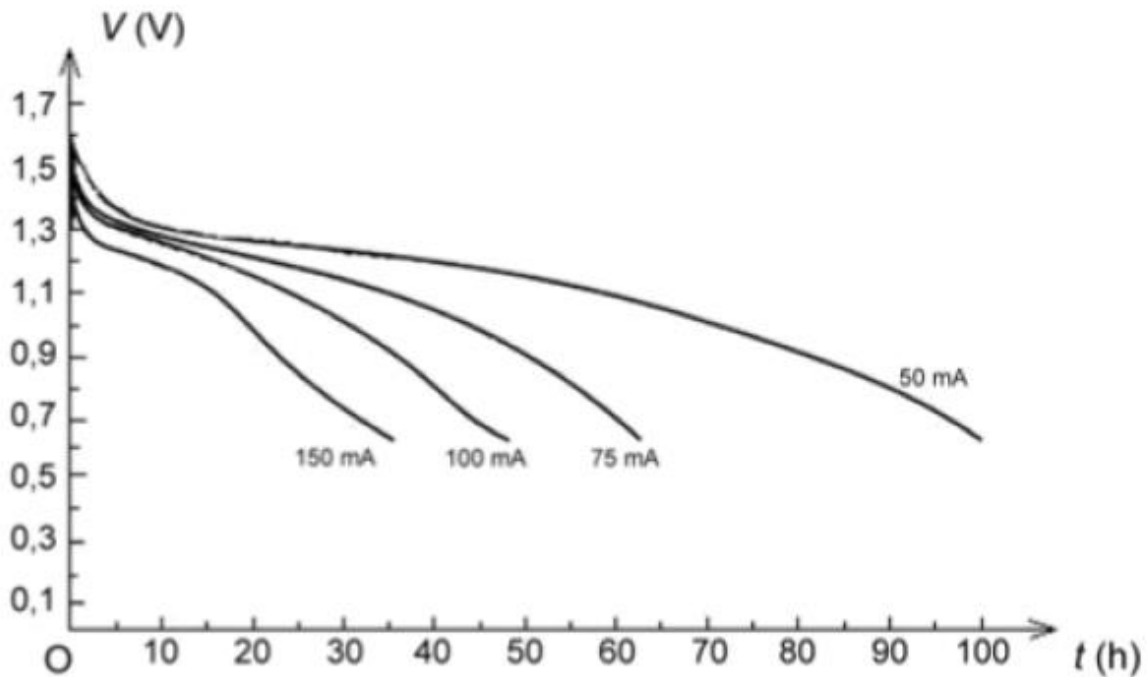


Figure III.5 : Tension aux bornes d'une pile Leclanché en fonction de temps de décharge avec le courant (température 20 °C, 2 h de décharge par jour) [45].

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

III.8. Décharge de la pile Zn/ MnO_2

Des décharges ont été effectuées à intensité de courant constante et suivi l'évolution de la tension de débit en fonction du temps ($E = f(t)$) dans une cellule développée au laboratoire confectionnée spécialement pour cette étude présentée dans la Figure III.4.

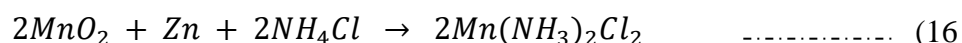
Notre pile Zn / NH_4Cl / MnO_2 est constitué de :

Electrode positive : γ - MnO_2 (Nanostructuré et EMD)

Electrode négative : Zinc en plaque, poudre et poussière (type analytique)

Electrolyte : NH_4Cl 0.1M

Réaction chimique globale :



Les courbes de décharge à intensité constante de 1mA relatives à chaque type de MnO_2 (nanostructuré et commercial) et différents types de zinc métal, poudre et en poussière (analytique) ont été regroupées dans les figure III.6, III.7 et III.8 respectivement.

La figure III.6 présente la décharge d'une pile constituée de zinc en plaque comme anode et de poudres de MnO_2 comme cathode dans une solution de NH_4Cl 0.1M.

Il a été constaté que dans le cas du MnO_2 nanostructuré, la tension de débit ou la force électromotrice (f.e.m) est plus élevée pendant toute la durée de décharge, où le potentiel initial est de 1,743V pour le nano- MnO_2 et de 1.674V pour l'EMD. Après 4 heures de décharge, la f.e.m est de 1.712V MnO_2 nanostructuré et pour l'EMD elle est de 1.660V. Donc, la pile à cathode de MnO_2 nanostructuré présente une meilleure performance selon la force électromotrice et la tension de débit en comparaison avec celle de l'EMD.

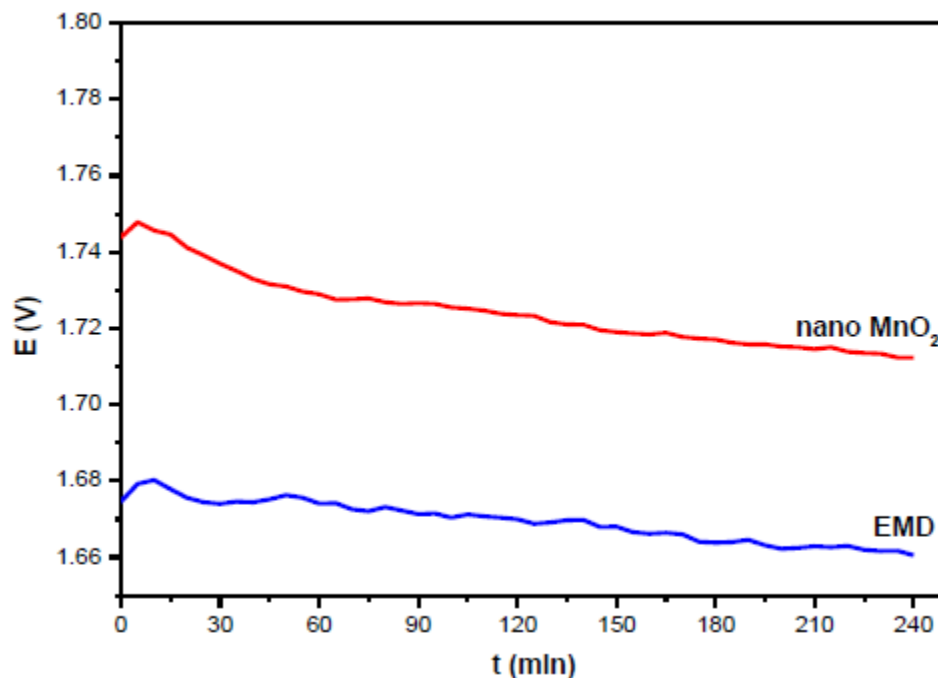


Figure III.6 : Décharge d'une pile $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}$ (0.1M) / MnO_2 à intensité constante 1mA pour les deux types de MnO_2 ($m=30$ mg), anode en zinc plaque.

La figure III.7 représente les décharges d'une pile en utilisant la poudre de Zn de granulométrie <100 μm et les deux types de MnO_2 dans NH_4Cl 0.1M.

Il a été constaté que le MnO_2 nanostructuré présente une force électromotrice (f.e.m) de débit plus élevée pendant toute la durée de décharge, où son potentiel initial est de 1.645V, par contre la f.e.m de l'EMD est de 1.206V. Après 2 heures de décharge, la f.e.m est de 1.289V

du MnO_2 nanostructuré et de 1.184V pour l'EMD. Donc, la pile à cathode de MnO_2 nanostructuré présente une meilleure performance selon la force électromotrice et la tension de débit en comparaison avec celle de l'EMD.

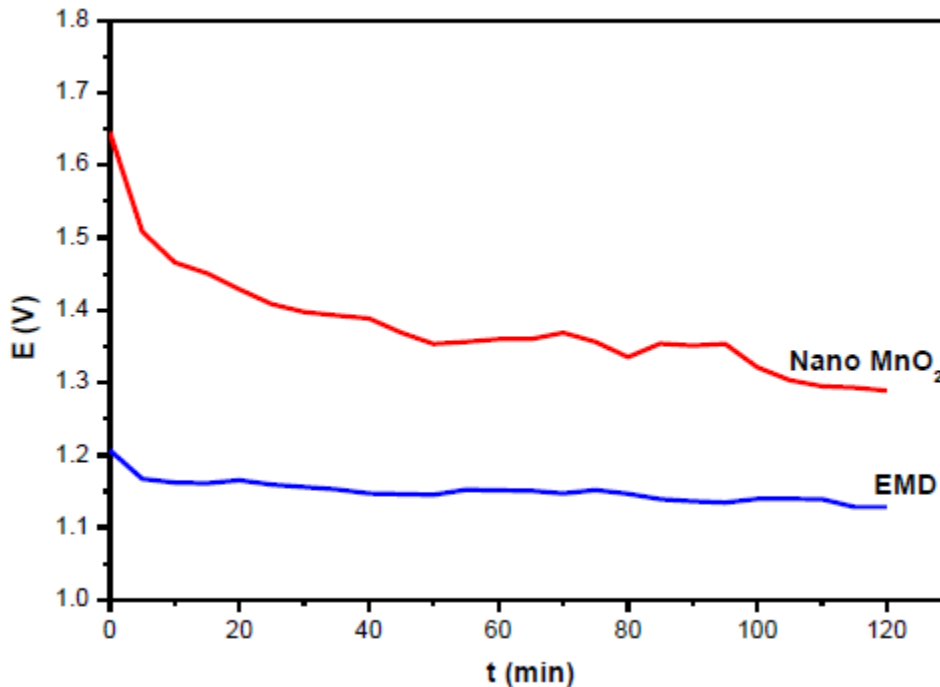


Figure III.7 : Décharge d'une pile $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}$ (0.1M) / MnO_2 à intensité constante 1mA pour les deux types de MnO_2 ($m=30$ mg), zinc poudre $<100\mu\text{m}$ ($m=50\text{mg}$).

La figure III.8 représente les décharges de la pile Zn/MnO_2 en utilisant la poussière de zinc type analytique et les deux types de MnO_2 dans NH_4Cl 0.1M.

Il a été constaté que le MnO_2 nanostructuré présente une force électromotrice (f.e.m) de débit plus élevée et plus stable pendant toute la durée de décharge, où son potentiel initial est de 1.658V et il est de 1.247V pour l'EMD. Après 2 heures de décharge, la f.e.m est de 1.646V du MnO_2 nanostructuré et elle est de 0.927 pour l'EMD. Donc, la pile à cathode de MnO_2 nanostructuré présente une meilleure performance selon la force électromotrice et la tension de débit en comparaison avec celle de l'EMD.

Le MnO_2 nanostructuré donne une meilleure décharge de la pile Zn/MnO_2 . Le zinc en plaque et le MnO_2 nanostructuré sont plus appropriés pour une meilleure décharge de pile.

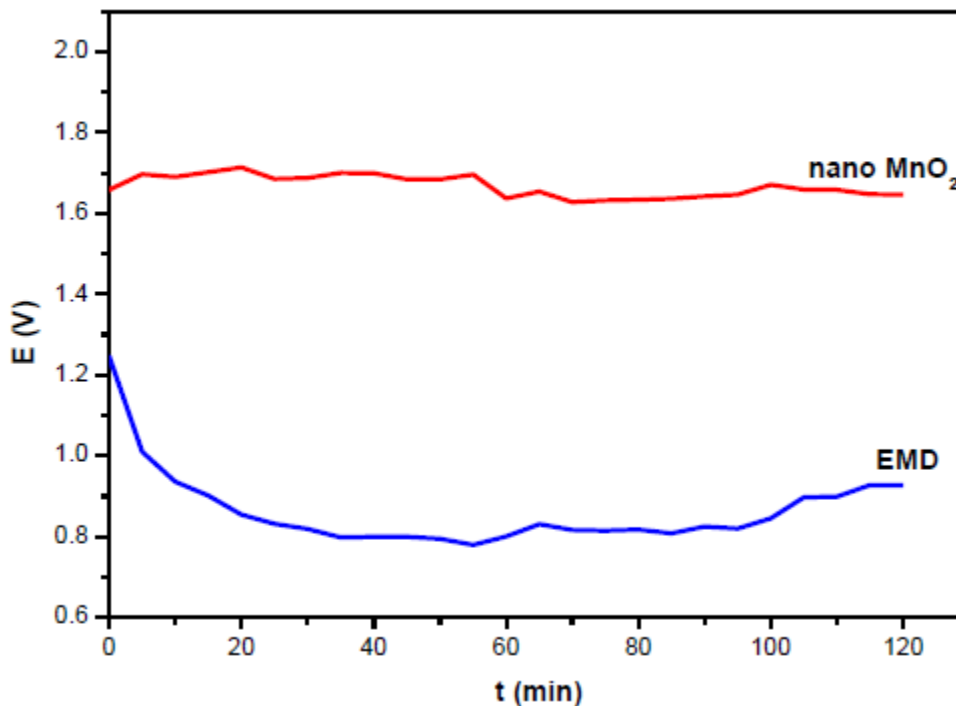


Figure III.8 : Décharge d'une pile Zn/NH₄Cl (0.1M) /MnO₂ à intensité constante 1mA pour les différents types de MnO₂ (30 mg), zinc en poussière type analytique (50 mg).

III.9. Capacité et énergie de décharge

La capacité d'un générateur est la quantité totale d'électricité qu'il peut débiter pendant sa durée de fonctionnement. Celle-ci est toujours exprimée en ampère-heure (1 Ah=3600 C). Cette capacité caractérise d'une certaine façon la taille de la pile ou de l'accumulateur. La capacité massique est exprimée en ampère-heure par kilogramme (Ah/Kg).

L'énergie massique pratique (en Wh/kg) est obtenue en multipliant la tension de décharge, laquelle dépend du régime et du type de décharge, par la capacité massique obtenue en fin de décharge de la pile dans les conditions fixées. Dans notre travail la capacité est exprimée en mAh/g et l'énergie en mWh/g.

Capacité massique : $Cm = (I \times t) / m$ (I : courant de décharge, t : durée de décharge et m : masse active).

Energie massique : $Em = E \times C$; (E : potentiel aux bornes de la pile)

Le tableau ci-dessous représente les capacités et les énergies massiques de décharge des différentes piles Zn/MnO₂ après 2 heures de décharge à une intensité courant de 1mA.

Tableau III.1 : Décharge des différentes piles selon les capacités et les énergies massiques.

	Pile au Zn plaque		Piles au Zn poudre <100µm		Piles au Zn poussière analytique	
	EMD	Nano-MnO ₂	EMD	Nano-MnO ₂	EMD	Nano-MnO ₂
Capacité massique	66.66 mAh/g					
Tension de décharge (V)	1.670	1.723	1.184	1.289	0.927	1.646
Energie massique (mWh/g)	111.32	114.85	78.92	85.92	61.79	109.72

D'après ce tableau, les piles aux cathodes en MnO₂ nanostructuré présentent une énergie plus grande que celles aux cathodes en EMD quel que soit le type de l'anode de zinc utilisé. Après 2 heures de décharge la pile en anode de Zn plaque et en MnO₂ nanostructuré présente la meilleure énergie massique de 114.85 mWh/g, tandis qu'après 4 heures de décharge, elle est de l'ordre de 228.3 mWh/g pour MnO₂ nanostructuré et de 221.3 mWh/g pour EMD.

III.10. Conclusion

Les piles à cathode de MnO₂ synthétisé, de structure nanométrique, présentent une meilleure performance, tension de débit plus élevée pendant la même durée de décharge et une meilleure énergie massique en comparaison avec celles à cathode de l'EMD. Les piles à anode de zinc métallique présentent une meilleure performance, tension de débit plus élevée pendant la même durée de décharge et une meilleure énergie massique en comparaison avec celles à anode au zinc en poudre et poussière.

La pile Zn/MnO₂ (en anode de Zn plaque et en MnO₂ nanostructuré) présente la meilleure énergie massique de 228.3 mWh/g, après 4 heures de décharge.

Conclusion générale

Dans notre travail nous avons montré l'importance et l'implication de l'électrochimie dans le stockage de l'énergie. Cependant, la production et le stockage de l'énergie deviennent un enjeu majeur au fur et à mesure de l'évolution des technologies. Cela est dû à l'accroissement global de la consommation en énergie électrique et à celui du nombre d'appareils électroniques nomades devant être alimentés. Il est alors nécessaire d'augmenter les capacités de stockage d'énergie électrique et le rendement de celles-ci.

Les méthodes de stockage dépendent du type d'énergie. Les sources d'énergies fossiles (charbon, gaz, pétrole), sous forme de réservoirs à l'état naturel, remplissent naturellement la fonction de stocks. Une fois extraites, elles peuvent facilement être isolées, hébergées et transportées d'un point de vue technique. Le stockage s'avère plus complexe pour les énergies intermittentes : leur production est relayée par des vecteurs énergétiques tels que l'électricité, la chaleur ou l'hydrogène, nécessitant des systèmes spécifiques de stockage.

Le stockage de l'énergie dans les batteries électrochimiques est la technique la plus répandue pour les petites quantités d'énergie électrique. En fonction du type de batterie (plomb-acide, lithium-ion, nickel-métal hydrure, etc.), différentes réactions chimiques sont provoquées à partir de l'électricité : il s'agit de la phase de charge de la batterie. Selon la demande, les réactions chimiques inversées produisent ensuite de l'électricité et déchargent le système.

Nous avons aussi abordé les accumulateurs électrochimiques, qui sont des dispositifs destinés à stocker l'énergie électrique et à la restituer ultérieurement. C'est la modification chimique d'un mélange appelé "électrolyte" qui permet d'accumuler ou de restituer l'énergie électrique. Dans un accumulateur électrochimique, une électrode est l'endroit où ont lieu les réactions chimiques produisant (ou absorbant) les électrons qui circulent dans le circuit électrique extérieur au générateur. Toute réaction qui implique un échange d'électron(s) peut être utilisée dans un générateur électrochimique.

Enfin, nous avons présenté un cas pratique de l'étude d'une pile à base d'oxydes métalliques à savoir le dioxyde de manganèse (MnO_2). Les piles à cathode de MnO_2 électrosynthétisé, de

structure nanométrique, présentent une meilleure performance des facteurs force électromotrice et tension de débit plus élevées pendant la même durée de décharge en comparaison avec celles à cathode de l'EMD. La taille nanométrique contribue donc mieux à l'amélioration de la performance.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : TARASCON, Jean-Marie. L'énergie : stockage électrochimique et développement durable. Paris : Collège de France, 2011.
- [2] : JOSEPH SILVERMAN: Energy Storage: A Vital Element in Mankind's Quest for Survival and Progress, Book; Copyright © 1980 Elsevier
- [3] : M. King Hubbert, 1956, « Nuclear Energy and the Fossil Fuel », Drilling and Production Practice, American Petroleum Institute & Shell Development Co. Publication, n°95.
- [4] : Nathan Lewis, 2007, « Powering the Planet », MRS Bulletin, vol. 32, [www/mrs.org/bulletin](http://www.mrs.org/bulletin).
- [5] : S. Pacala & R. Socolow, 2004, « Stabilization Wedges : Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies », Science, vol. 305.
- [6] : NGÔ Christian, « Stockage de l'énergie », "Editions T.I.", Techniques de l'ingénieur Stockage de l'énergie, 2016/07/10., p 01-02.
- [7] : Mohamed Ansoumane Camara, « Modélisation du stockage de l'énergie photovoltaïque par supercondensateurs », thèse présentée pour l'obtention du titre de docteur de l'université Paris et Créteil en Sciences de l'Ingénieur, 4 juillet 2011, p 25.
- [8] : A. Marquet, C. Levillain, A. Davriu, S. Laurent, P. Jaud, Stockage d'électricité dans les systèmes électriques, Techniques de l'ingénieur, D4030, 1998.
- [9] : B. Multon, J. Ruer, Stocker l'électricité : oui, c'est indispensable et c'est possible ! Recherche Écrin entreprise, Club énergie alternative.
- [10] : Arnaud Renaud, Laurent Fournié, « Etude sur le potentiel du stockage d'énergie », ENEA, Artelys, G2Elab, 2014.04.09, P 172.
- [11]: K. Aydin, M. T. Aydemir (2016) « Sizing design and implementation of a flywheel energy storage system for space applications », Turkish journal of electrical engineering & computer sciences, Vol. 24, pp. 793 806.
- [12] : B. Multon, G. Robin, M. Ruellan, H. Ben Ahmed, « Stockage de l'énergie électrique, Stockage de l'énergie électrique pour la production décentralisée d'électricité (connectée au réseau ou en site isolé) », cours Master 2 recherche STS IST-SPEE Paris 11 – ENS Cachan, 2008.

- [13] : S. Pelissier (2012) « Introduction au vieillissement des batteries Lithium ion et aux protocoles expérimentaux de test de durée de vie », hal 01228457, IFSTTAR.
- [14] : Puiki Leung, Xiaohong Li, Carlos Ponce de León, « Progrès des batteries redox flow, défis restants et leurs applications dans le stockage d'énergie », Université de Southampton, Royaume-Uni, 7 septembre 2012
- [15] : Pierre Mayé, « GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES », Dunod, Paris, 2010, P 104.
- [16] : R. Kabouche, S. Harrouni, A. Talha (2012) « Etude comparative des différentes techniques de stockage de l'énergie photovoltaïque », Revue des énergies renouvelables, pp. 115 129.
- [17] : G. Dillenseger (2004) « caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours », Thèse de doctorat, Université Montpellier II.
- [18] : DEKKICHE Abdelillah « Modele des batteries génériques et estimation de l'état de charger », À L'OBTENTION DE LA MAÎTRISE EN GÉNIE DE LA PRODUCTION AUTOMATISÉE M. Ing, université du Québec.
- [19]: Linden. D. & Reddy, Thomas B. Handbook of Batteries. 3^e Edition. McGraw-Hill, 1200 p.200.
- [20] : Fabien miomandre, said sadki, pierre audebrt, rachel méallet-renault, « Electrochimie des concepts aux applications » livre de Dunod 2005, 2011, 2014, 2019, pp 23, 24 ...,30.
- [21]: XueZhe.Wei, XiaoPeng.Zhao,YongJun.Yuan, "Study of Equivalent Circuit Model for Lead-acid Batteries in Electric Vehicle", International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation», 11-12 avril, 2009, Zhangjiajie, Hunan, Chine
- [22]: Larminie, .T. & Lowry, L.2003. Electric Vehicle Technology Explained, Jolin 'Wiley & Sons Inc, 314 p.
- [23]: Zhengcheng Zhang, Sheng Shui Zhang « Rechargeable Batteries » Springer International Publishing Switzerland 2015. pp 78, 79, 80.
- [24] : J. Robert et J. Alzieu, « Accumulateurs - Accumulateurs au plomb », Techniques de l'Ingénieur, vol. D3352, p. 14, 2004.
- [25] : G. Caillon, « Accumulateurs portables », Techniques de l'Ingénieur, Traité d'Electronique, vol. E2140, p. 34, 2001.
- [26] : Y. Brunet, Problématiques du stockage d'énergie, Traité Electronique, Génie Electrique, Microsystèmes, Paris: Lavoisier, 2009.

- [27] : J. Robert et J. Alzieu, « Accumulateurs - Accumulateurs à oxyde de nickel », Techniques de l'Ingénieur, vol. D3353, p. 13, 2005.
- [28]: P. Van den Bossche, F. Vergels, J. Van Mierlo, J. Matheys et W. Van Autenboer, «SUBAT : an assessment of sustainable battery technology», Journal of Power Sources, vol. 162, pp. 913-919, 2006.
- [29] : J. Robert et J. Alzieu, « Accumulateurs - Accumulateurs au lithium », Techniques de l'Ingénieur, vol. D3354, p. 15, 2005.
- [30] : MOULAÏ Fatsah, « Electrosynthèse et caractérisation de MnO₂ nanostructuré: applications énergétique et environnementale », Pour l'obtention du grade de DOCTEUR EN SCIENCES, Université de Bejaïa
- [31] : Y. Chabre and J. Pannetier, "Structural and electrochemical properties of the proton/ γ -MnO₂ system," Progress in Solid State Chemistry, vol. 23, pp. 1-130, 1995.
- [32] : L. A. Corathers, "Mineral Commodity Summaries–Manganese 2013," US Geological Survey, pp. 100-101, 2013.
- [33] : P. D. Howe, H. Malcolm, and S. Dobson, "Manganese and its compounds: environmental aspects," Concise international chemical assessment document, 2004
- [34] : J. E. Post, "Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance," Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 96, pp. 3447-3454, 1999
- [35] : O. Glemser, G. Gattow, and H. Meisiek, "Über Manganoxyde. VII. Darstellung und Eigenschaften von Braunsteinen. I (Die δ -Gruppe der Braunsteine)," Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, vol. 309, pp. 1-19, 1961.
- [36] : M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C, Gauthier-Villars, Paris, 1963," Google Scholar, 1983.
- [37] : E. Preisler, "Electrodeposited manganese dioxide with preferred crystal growth," Journal of applied electrochemistry, vol. 6, pp. 301-310, 1976.
- [38] : N. Cherchour, C. Deslouis, B. Messaoudi, and A. Pailleret, "pH sensing in aqueous solutions using a MnO₂ thin film electrodeposited on a glassy carbon electrode," Electrochimica Acta, vol. 56, pp. 9746-9755, 2011.
- [39] : M. F. R. Thirsk, Journal of Electrochemical Society of Japan, vol. 28, p. 175, 1960.
- [40] : M. Shamoto, K. Mori, K. Tomono, and M. Nakayama, "A Mechanistic Investigation on the Anodic Deposition of Layered Manganese Oxide," Journal of The Electrochemical Society, vol. 160, pp. D132-D136, 2013.

- [41] : L. T. Khanh, "Contribution à l'étude de la réactivité et des propriétés de surface des bioxydes de manganèse," 1967.
- [42] : H. Y. Lee and J. B. Goodenough, "Supercapacitor behavior with KCl electrolyte," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 144, pp. 220-223, 1999.
- [43] : C. SARRAZIN, "Piles électriques: Piles au zinc," *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, vol. 5, pp. D3321. 1-D3321. 10, 2002.
- [44] : S. Bach, J.-P. Pereira-Ramos, C. Cachet, M. Bode, and L. T. Yu, "Effect of Bi-doping on the electrochemical behaviour of layered MnO₂ as lithium intercalation compound," *Electrochimica Acta*, vol. 40, pp. 785-789, 1995.
- [45] : P. Mayé, *Générateurs électrochimiques: Piles, accumulateurs et piles à combustible*: Dunod, 2010
- [46] : X. G. Zhang, *Corrosion and electrochemistry of zinc*: Springer Science & Business Media, 2013.
- [47] : R. J. Brodd, *Batteries for cordless Appliances vol. 2*: Research Studies Press, 1987.
- [48] : H. Y. Lee, S. Kim, and H. Y. Lee, "Expansion of active site area and improvement of kinetic reversibility in electrochemical pseudocapacitor electrode," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, pp. A19-A22, 2001
- [49] : C. Cachet-Vivier, B. Tribollet, and V. Vivier, "Cavity microelectrode for studying manganese dioxide powder as pH sensor," *Talanta*, vol. 82, pp. 555-559, 2010.