



HAL
open science

Étude de la réactivité électrochimique du MnO₂ dans KOH 1 M par voltampérométrie et impédance électrochimique

Lynda Benhaddad, L. Makhloufi, Bouzid Messaoudi, Kamal Rahmouni, Hisasi Takenouti

► **To cite this version:**

Lynda Benhaddad, L. Makhloufi, Bouzid Messaoudi, Kamal Rahmouni, Hisasi Takenouti. Étude de la réactivité électrochimique du MnO₂ dans KOH 1 M par voltampérométrie et impédance électrochimique. *Matériaux & Techniques*, 2007, 20e Forum sur les Impédances Electrochimiques / 20th Electrochemical Impedance Forum, 95, pp.405-410. 10.1051/mattech:2008036 . hal-01731410

HAL Id: hal-01731410

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01731410>

Submitted on 14 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Étude de la réactivité électrochimique du MnO_2 dans KOH 1 M par voltampérométrie et impédance électrochimique

L. Benhaddad¹, L. Makhloufi¹, B. Messaoudi¹, K. Rahmouni²
et H. Takenouti²

¹ Laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procédés (LTMGP), Département de Génie des Procédés. Université A. Mira, Route de Targa Ouzemmour, 06000 Béjaïa, Algérie
e-mail : belynda_78@yahoo.fr ; laid_mak@yahoo.fr ; bmessaoudi@netcourrier.com

² UPR 15 du CNRS « Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) », UPMC Univ Paris 06, Case 133, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France
e-mail : kamal.rahmouni@upmc.fr ; hisasi.takenouti@upmc.fr

Mots-clés :

MnO_2 ; SIE ; réactivité ;
microélectrode à cavité

Résumé – Le bioxyde de manganèse MnO_2 attire de plus en plus l'intérêt des chercheurs en raison de ses dimensions nanométriques. Sa réactivité électrochimique dépend généralement de sa structure cristalline qui varie avec la méthode et les conditions de sa synthèse. Nous allons présenter les résultats de l'étude de l'effet du type d'oxydant sur la réactivité du MnO_2 synthétisé par la méthode hydrothermale : les clichés obtenus par microscopie électronique montrent que les MnO_2 obtenus sont de forme sphérique avec les aiguilles bien cristallisées de dimension nanométrique. La réactivité des produits synthétisés est caractérisée par voltamétrie cyclique et impédancemétrie avec la microélectrode à cavité. Le MnO_2 synthétisé par l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ présente une réactivité plus grande dans KOH 1 M que celle du MnO_2 obtenu avec l'oxydant $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Ceci réside dans la différence de leurs variétés cristallographiques selon les diffractions aux rayons X. En effet, le MnO_2 le plus réactif qui est utilisé comme pôle positif des batteries est du type gamma formé dans la matrice de la ramsdellite.

Key words:

MnO_2 ; EIS; reactivity; cavity
microelectrode

Abstract – Electrochemical reactivity of MnO_2 in 1 M KOH studied by voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The nanometric dimensions of manganese dioxide MnO_2 attract increasing interest of researchers. Its electrochemical reactivity depends generally on its crystalline structure, which vary with the method and the synthesis conditions. The present paper deals with the effect of oxidant used on the electrochemical reactivity of MnO_2 synthesized by hydrothermal method. The obtained results by Scanning Electronic Microscopy showed the formation of spheres composed of many nanorods. Techniques such as cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy were employed to investigate the electrochemical reactivity of the obtained MnO_2 powders in 1 M KOH by using a cavity microelectrode. The results illustrate that the nano-structured MnO_2 powder synthesized with the oxidant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ presents the highest electrochemical reactivity in this medium compared to the MnO_2 obtained with the oxidant $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. The characterization of this powder by X-ray powder diffraction reveals the crystallographic variety γ - MnO_2 used as cathode in batteries.

La convergence de différentes disciplines a mis en valeur un nouvel axe de recherche en plein développement ces dernières années et qui explore les caractéristiques de la matière à l'échelle nanométrique. D'innombrables travaux qui sont publiés chaque mois illustrent l'intérêt porté par la communauté scientifique à cette technologie [1–3]. L'engouement de l'utilisation de matériaux nanostructurés par rapport aux matériaux massifs est dû à leurs propriétés particulières.

Le bioxyde de manganèse MnO_2 , de son côté, a connu aussi un véritable essor grâce d'une part à l'importance de ses propriétés relatives aux nanomatériaux et d'autre part au large domaine de ses applications [2–5]. Il a été montré dans le laboratoire LTMGP que les propriétés intéressantes du MnO_2 dépendent essentiellement de la méthode et les conditions de sa synthèse [3–5].

Texte reçu le 16 juin 2008
accepté le 24 juin 2008

L'objectif du présent travail consiste en la synthèse du MnO_2 par la méthode hydrothermale avec différents types d'oxydants. Par la suite, l'étude de l'influence du type d'oxydant sur la réactivité du MnO_2 dans KOH 1 M a été réalisée par voltampérométrie cyclique et par impédance électrochimique à l'aide d'une microélectrode à cavité [6].

Partie expérimentale

La méthode hydrothermale utilisée dans le présent travail pour la synthèse du MnO_2 nanostructuré consiste à l'ajout de 0,08 mole de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de 0,08 mole des oxydants $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dans 150 mL d'eau distillée. Par la suite, ces solutions ont été portées à 90 °C pendant 24 heures. Après filtration et rinçage abondant avec l'eau distillée, les poudres obtenues ont été séchées à 60 °C pendant 24 heures.

La microscopie électronique à balayage (M.E.B.) et la diffraction aux rayons X (D.R.X.) ont été utilisées pour caractériser les produits obtenus. L'étude de la réactivité de ces poudres dans KOH 1 M a été conduite en utilisant une microélectrode à cavité. Cette électrode est formée par une cavité cylindrique de 50 μm de diamètre et 25 μm de profondeur creusée par abrasion laser sur un fil de 60 μm de diamètre [6].

Résultats

Caractérisation

Le cliché M.E.B. illustré en figure 1(a) montre que l'échantillon synthétisé avec l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ne se présente pas sous forme de poudre et aussi qu'il est de couleur rose, ce qui montre que cet échantillon n'est pas du MnO_2 . En revanche, les poudres obtenues sont illustrées sur les figures 1(b) et 1(c) et sont présentées sous forme de petites boules sphériques avec des aiguilles fines et bien cristallisées. La forme et la taille de ces aiguilles changent avec le type d'oxydant utilisé.

Pour affiner nos résultats, ces deux poudres ont été caractérisées par D.R.X. et les résultats sont montrés sur la figure 2.

En examinant ces deux spectres de diffraction, nous remarquons la présence des pics intenses correspondants aux valeurs (hkl) suivantes : 120, 031, 131, 300, 160 et 421.

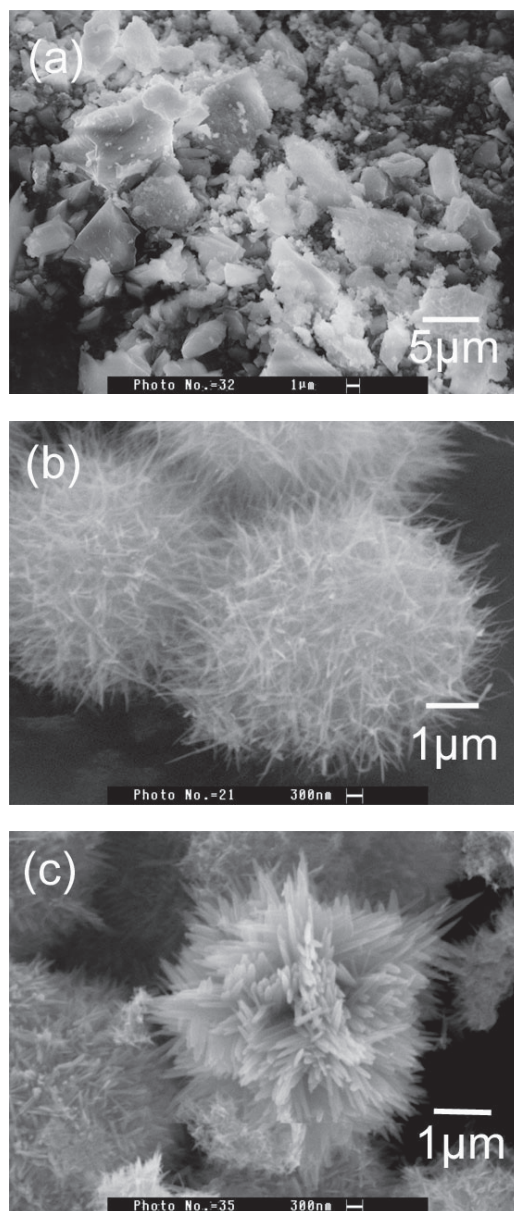


Fig. 1. Clichés M.E.B. des échantillons synthétisés par voie hydrothermale avec les oxydants : (a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, (b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ et (c) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Fig. 1. SEM pictures of samples synthesized by hydrothermal method with different oxidants: (a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, (b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and (c) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

D'après les fiches A.S.T.M. (American Society for Testing and Material), ces valeurs confirment l'obtention du MnO_2 de la variété cristallographique γ (gamma), reconnue comme la plus réactive.

Dans le spectre relatif au MnO_2 synthétisé avec l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, les pics présents aux valeurs (hkl) 111 et 312 correspondent à la variété β - MnO_2 (ramsdellite), ce qui montre que ce γ - MnO_2 est formé dans la matrice de la ramsdellite. Cependant, dans le spectre relatif au MnO_2 synthétisé avec

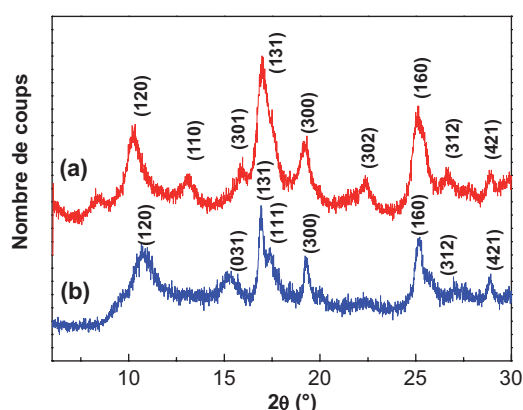


Fig. 2. Spectres de D.R.X. des poudres de MnO_2 synthétisées avec les oxydants : (a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ et (b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Fig. 2. XRD patterns of MnO_2 powders synthesized with two different oxidants: (a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and (b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

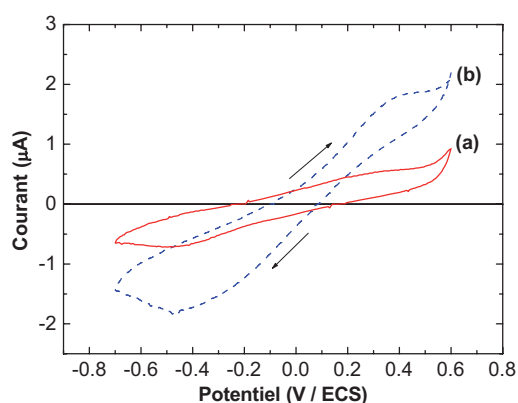


Fig. 3. Courbes de voltampérométrie cyclique dans KOH 1M des poudres de MnO_2 , synthétisées avec les oxydants : (a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ et (b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Fig. 3. Polarization curves of MnO_2 powders in 1 M KOH synthesized with two different oxidants : (a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and (b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Potential scan rate at 0.2 V s^{-1} .

l'oxydant $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, les pics présents aux valeurs (hkl) 301, 312 et 302 correspondent à la variété β - MnO_2 (ramsdellite), et celui présent à la valeur (hkl) 110 correspond à la variété β - MnO_2 (pyrolusite). Ce résultat montre que ce γ - MnO_2 est formé dans la matrice de la ramsdellite et de la pyrolusite.

Étude de la réactivité

L'étude de la réactivité des poudres de MnO_2 dans KOH 1 M a été réalisée par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique à l'aide d'une microélectrode à cavité.

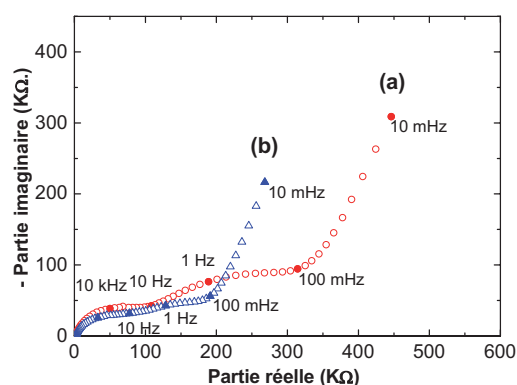


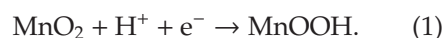
Fig. 4. Diagrammes d'impédance dans KOH 1M des poudres de MnO_2 synthétisées avec les oxydants : (a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ et (b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Fig. 4. Nyquist plots of impedance spectra of MnO_2 powders in 1 M KOH synthesized with oxidants: (a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and (b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Voltampérométrie cyclique

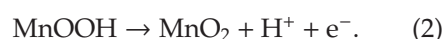
Les voltampérogrammes (Fig. 3) montrent que le MnO_2 synthétisé par l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ présente une réactivité plus grande dans ce milieu de test que celle obtenue par l'oxydant $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Rappelons que la réactivité est associée à l'apparition des pics anodique et cathodique et leurs intensités lors du balayage en potentiels.

Le pic cathodique présent au même potentiel dans les deux voltampérogrammes correspond à la réaction de réduction de MnO_2 en MnOOH par l'insertion de proton et électron dans sa matrice suivant la réaction (1).



D'après la littérature, ce pic de courant peut être attribué à deux réactions qui se produisent simultanément, à savoir, la réduction de MnO_2 et la réduction d'oxygène [4]. Grâce à cette activité catalytique, plusieurs chercheurs ont utilisé le MnO_2 comme électrocatalyseur pour la réduction de l'oxygène [4–7].

Le pic anodique observé dans les deux voltampérogrammes correspond à l'oxydation de MnOOH , formé précédemment, en MnO_2 suivant la réaction (2). En effet, l'intermédiaire MnOOH est indispensable dans les réactions redox qui interviennent dans le cadre du fonctionnement des piles à base de MnO_2 .



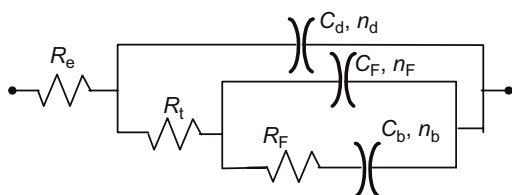


Fig. 5. Circuit électrique équivalent (2 RC-C) représentant les diagrammes d'impédance obtenus.

Fig. 5. Equivalent electrical circuit to represent the EIS data.

Impédance électrochimique

Une étude plus approfondie sur l'étude de la réactivité dans KOH 1 M des poudres de MnO_2 synthétisées est poursuivie par mesures d'impédance qui sont réalisées dans un domaine de fréquence compris entre 10 kHz et 10 mHz, à raison de dix points par décade, après leur vieillissement par voltampérométrie cyclique, dans KOH 1 M, à 10 cycles et à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Les deux diagrammes d'impédance présentés sur la figure 4 exhibent la même allure c'est-à-dire deux boucles capacitatives mal séparées et une branche linéaire capacitive.

À la lumière de ces résultats, nous avons fait le choix sur le modèle de circuit électrique équivalent présenté sur la figure 5. Pour confirmer les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique, un calcul de la capacité bloquante C_b , dans la partie linéaire en basses fréquences, est effectué dans les deux cas à l'aide d'un logiciel d'ajustements de paramètres « Simplexe ».

avec :

R_e : représente la résistance d'électrolyte ;
 R_t et C_d : représentent, respectivement, la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche ;
 R_f et C_f , représentent, respectivement, la résistance et la capacité associées aux phénomènes faradiques (réduction d'oxygène dissous) ;
 C_b : capacité bloquante ;
 n_d, n_f, n_b : coefficients Cole-Cole décrivant la forme aplatie du diagramme dans le plan de Nyquist.

C_b , représente la capacité associée au processus rédox de $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$, qui correspond au stockage de charge électrique sous forme chimique, comme dans le système accumulateur. C'est donc cette capacité qui est la plus importante dans l'emploi de MnO_2 comme matériau de l'accumulateur.

Tableau 1. Valeurs des capacités bloquantes C_b des poudres de MnO_2 synthétisées.

Table 1. Values of C_b of synthesized MnO_2 powders.

Type d'oxydant	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Capacité bloquante (μF)	9,82	7,1

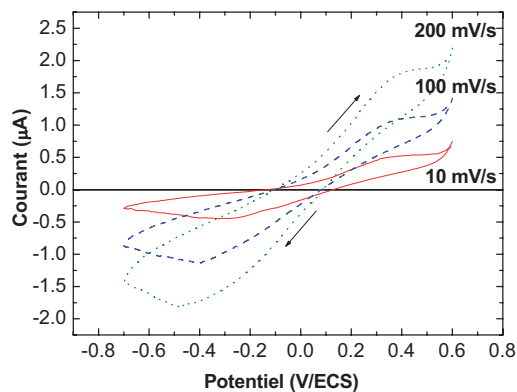


Fig. 6. Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues à différentes vitesses de balayage dans KOH 1M de la poudre de MnO_2 synthétisée avec l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Fig. 6. Polarization curves of MnO_2 powder synthesized with the oxidant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ obtained at different potential scans rate in 1 M KOH.

Les résultats enregistrés dans le tableau 1 montrent que la capacité bloquante dans le cas de la poudre de MnO_2 synthétisée par l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ est plus élevée que celle synthétisée avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, ce qui confirme l'insertion d'une grande quantité de charges dans sa matrice et qui est due à sa bonne aptitude à la charge-décharge dans le milieu de test. Ce résultat corrobore les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique.

Effet du vieillissement dans KOH 1 M

L'effet du vieillissement dans le milieu de test sur la réactivité de la poudre de MnO_2 la plus réactive, synthétisée par l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, a été étudié par voltampérométrie cyclique et par impédance électrochimique dans KOH 1 M à différentes vitesses de balayage.

Voltampérométrie cyclique

Sur les voltammogrammes du premier cycle présentés sur la figure 6, nous avons remarqué que les intensités des pics cathodique et anodique augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

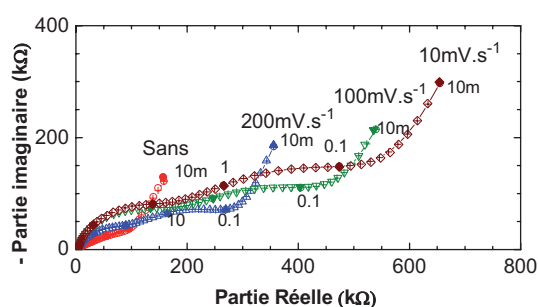


Fig. 7. Diagrammes d'impédance obtenus dans KOH 1M de MnO_2 synthétisé avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et vieilli par voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage.

Fig. 7. Nyquist plots of impedance spectra of MnO_2 powder synthesized with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and cycled by voltammetry at different potential scan rate in 1 M KOH.

La hauteur de pic varie proportionnellement avec la vitesse de balayage avec un décalage en courant continu. Par exemple, pour le pic cathodique, nous pouvons écrire :

$$i = -0,38 - 7,27 \cdot \left(\frac{dE}{dt} \right); (\mu\text{A}). \quad (3)$$

Cette relation indique que le pic cathodique est déterminé par un processus mixte ; une composante indépendante de la vitesse de balayage, probablement la réduction de l'oxygène dissous et une réduction de MnO_2 dont la quantité d'électricité impliquée est indépendante de la vitesse de balayage au moins dans la gamme utilisée.

Impédance électrochimique

La figure 7 représente les spectres d'impédance des poudres de MnO_2 , synthétisées par l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, dans un milieu alcalin de KOH 1 M après leurs vieillissements par voltampérométrie cyclique à dix cycles et à différentes vitesses de balayage.

Ces spectres sont similaires à ceux présentés sur la figure 4, alors nous avons opté le même circuit électrique équivalent (Fig. 5). Les valeurs de ses composantes sont évaluées par le programme d'ajustement de paramètres comme précédemment.

Quelques variables évaluées sont présentées sur la figure 8. Nous avons remarqué une augmentation des résistances R_t et R_F accompagnée par la diminution des capacités C_d et C_F au cours du temps de vieillissement dans le milieu de test. Ces résultats sont montrés, dans les diagrammes d'impédance, par un agrandissement des deux

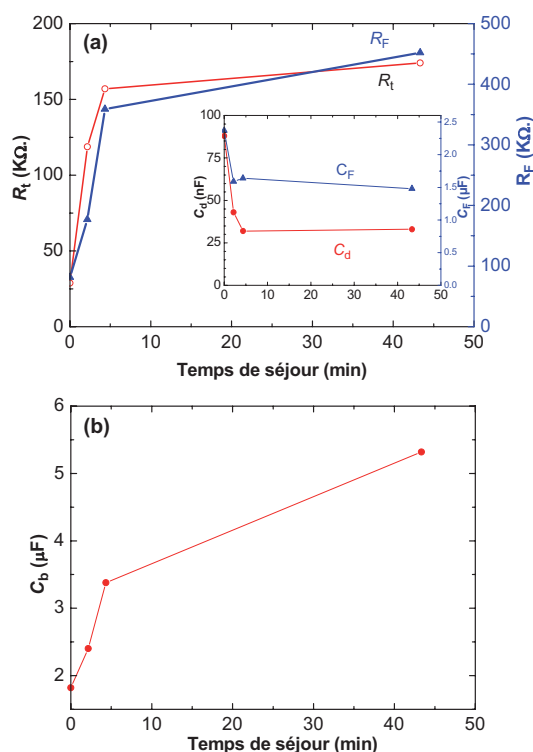


Fig. 8. Résistances et capacités calculées par ajustements de paramètres des spectres présentés sur la figure 7.

Fig. 8. Resistances and capacitances obtained by parameter regression calculation for the spectra presented in Figure 7.

boucles correspondantes aux R-C parallèles avec un glissement vers la droite.

L'augmentation de la résistance R_t reflète la diminution du transfert de charges sur les sites actifs de la poudre de MnO_2 au cours du temps. Ceci peut être attribué à la diminution des sites actifs de cette poudre, ce qui engendre la diminution de la réactivité du MnO_2 dans KOH 1 M comme illustré par la voltampérométrie (Fig. 6). Comme la deuxième boucle est attribuée à la réaction de réduction d'oxygène, l'augmentation de la résistance R_F peut être expliquée également par la diminution de la réactivité de cette poudre. En revanche, la capacité C_b augmente après cycles voltammétriques lents. Ceci dénote l'insertion importante de charges dans la matrice de MnO_2 .

Nous pouvons conclure que lors des balayages de potentiel avec une vitesse lente, la surface de MnO_2 perd sa réactivité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène dissous, et probablement sur la cinétique de l'insertion de charge-décharge dans la matrice de la matière active dans KOH 1 M. En revanche, ces cycles de potentiel initial augmentent la capacité de MnO_2 de stocker la charge

électrique comme nous l'avons vu pour l'hydroxyde de nickel [8].

Conclusion

D'après les résultats obtenus, il s'est avéré que le type d'oxydant influe sur la réactivité du MnO_2 synthétisé. En effet, il en résulte que le MnO_2 synthétisé par l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ présente une plus grande réactivité dans KOH 1 M que celle du MnO_2 synthétisé par l'oxydant $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

La caractérisation de ces deux poudres a montré qu'elles présentent la même morphologie mais la différence de réactivité réside dans leurs variétés cristallographiques. Il a été constaté que le MnO_2 synthétisé par l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ est de la variété cristallographique γ - MnO_2 formé dans la matrice de la ramsdellite qui est plus réactive que celle du type γ - MnO_2 formé dans la matrice de la ramsdellite et de la pyrolusite obtenu par l'oxydant $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Références

- [1] R. Gangopadhyay, A. De, *Euro. Polym. J.* **35** (1999) 1985
- [2] K.R. Prasad, N. Miura, *J. Pow. Res.* **135** (2004) 354
- [3] N. Mimi ; Les nanomatériaux : Contribution à la synthèse et à la caractérisation du bioxyde de manganèse Nanostructuré, Mémoire de Magister, Université de Béjaia, Algérie, 2006
- [4] Y.L. Cao, H.X. Yang, X.P. Ai, L.F. Xiao, *J. Electroanal. Chem.* **557** (2003) 127
- [5] L. Benhaddad ; Les nanomatériaux : Synthèse chimique et électrochimique du bioxyde de manganèse en présence du pyrrole, Mémoire de Magister, Université de Béjaia, Algérie, 2007
- [6] V. Vivier, S. Blair, C. Cachet-Vivier, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu, *J. Power Sources* **103** (2001) 61
- [7] L. Mao, D. Zhang, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiba, T. Ohsaka, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1015
- [8] M. Keddou, S. Senyarich, H. Takenouti, P. Bernard, *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 1037-1043