



HAL
open science

Batteries aqueuses Zn-MnO₂: études mécanistiques et pistes de développement pour des dispositifs réversibles à haute énergie

Ivette Aguilar

► **To cite this version:**

Ivette Aguilar. Batteries aqueuses Zn-MnO₂: études mécanistiques et pistes de développement pour des dispositifs réversibles à haute énergie. Autre. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS506 . tel-04055772

HAL Id: tel-04055772

<https://theses.hal.science/tel-04055772>

Submitted on 3 Apr 2023

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.



COLLÈGE
DE FRANCE
—1530—

Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 - Physique et Chimie des Matériaux
Chimie du Solide et Energie, Collège de France, UMR 8260

Batteries aqueuses Zn-MnO₂ : études mécanistiques et pistes de développement pour des dispositifs réversibles à haute énergie

Par Ivette Aguilar

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux
Dirigée par Jean-Marie Tarascon et Dominique Larcher

Présentée et soutenue publiquement le 15 Décembre 2022

Devant un jury composé de :

Prof. Rosa Palacín	Professeure, ICMAB, Barcelona, Espagne	Rapporteuse
Prof. Liliane Guerlou-Demourgues	Professeure, ICMCB, Bordeaux, France	Rapporteuse
Prof. Christel Laberty-Robert	Professeure, LCMCP, Paris, France	Examinatrice
Dr. Frédéric Kanoufi	Directeur de Recherche, ITODYS, Paris, France	Examinateur
Dr. Véronique Balland	Professeure, LEM, Paris, France	Examinatrice
Prof. Jean-Marie Tarascon	Professeur, CSE, Paris, France	Directeur
Prof. Dominique Larcher	Professeur, LRCS, Amiens, France	Co-Directeur

Remerciements

First, I would like to thank Prof. Jean-Marie Tarascon for giving me the opportunity to work at Collège de France and to be part of the CSE laboratory. During these three years, I could apply my passion for science without limits. He pushed me to become a better scientist and gave me the opportunity to meet many people from the scientific community. I also thank him for the time he spent working on my weaknesses: writing and speaking. He was also a great leader during Covid times and helped me face better this period.

Thanks to Dominique Larcher for his great help. His scientific knowledge on Zn-MnO₂ batteries was essential in the development of this work. I am also grateful to him for giving me access to the ICP-OES facility of the LRCS laboratory.

The RS2E network has also been a powerful tool for this work, as it provided me with analytical and experimental platforms such as Raman spectrometers and transmission electron microscopes that have been successfully exploited in this work. I would like to thank especially Aurélien Canizares, Encarnacion Raymundo and Anetta Slodczyk for hosting me at the CEMHTI laboratory in Orléans to perform *operando* Raman spectroscopy experiments.

Thanks to Ozlem Sel for helping me with the EQCM analysis and for the hard work during the reviewing process of the paper. I would like to thank Ezzoubair for introducing me to the EQCM technique and for the good times shared during lunch.

I am grateful to Prof. Liliane Guerlou-Demourgues and Prof. Rosa Palacín for accepting the role of referee for this thesis and Prof. Christel Laberty-Robert for agreeing to be part of the jury.

I would like to thank Véronique Balland for her rigour and dedication, and for the long discussions that led to our latest paper. She enriched this work and provided a fresh approach to the Zn-MnO₂ system.

Frédéric Kanoufi, I really admire your patience and great humanity, I warmly thank you for all your help and your brilliant collaboration in this project.

During these three years, the CSE lab became my second home and the best place to share great times also beyond scientific discussions. I especially treasure the good times in Saint-Malo and Oléron with all of you (Laura, Romain, Benjamin, Elisa, Charlotte, Florian, Fanny, Nours, Dorian, Léa, Jacques, Damien, Simon, Biao, Parth,...).

I would like to thank my friends starting with Pierre Lemaire who gave me important advice at the beginning of the thesis and supported me throughout my first year. Sathiya Mariyappan, thank you for your wisdom and good advice. Thomas Marchandier, thank you for reaching out to me. I keep you in a very special place in my heart.

Thanks Valentin for helping me in the deployment of ICP-MS in the lab. Your enthusiastic personality motivated me to achieve this task.

Finally, I am infinitely grateful to Louis Godeffroy. Without your unconditional support, none of this would have been possible. I dedicate this thesis to you.

Table des matières

Remerciements	3
Contexte général : L'intérêt des énergies renouvelables en Europe	9
Les systèmes aqueux comme technologie clé pour le déploiement des énergies renouvelables....	10
Plan de Thèse	13
Chapitre I - Bref historique des dispositifs électrochimiques Zn-MnO ₂	15
I.1 De la pile Volta à la pile saline	15
I.2 Pile Alcaline	17
I.3 Les premiers systèmes Zn-MnO ₂ rechargeables	20
I.4 Les travaux de Yamamoto, une découverte très précoce dans l'histoire	21
I.5 La nouvelle génération des batteries Zn-MnO ₂ rechargeables.....	23
I.5.2 L'insertion réversible de H ⁺	26
I.5.3 La co-insertion de H ⁺ et de Zn ²⁺	26
I.5.4 Electrodissolution-électrodéposition de MnO ₂	29
I.6 Approche pour développer des systèmes rechargeables durables	31
I.6.1 L'évolution du pH au cours du cyclage.....	34
I.7 Conclusions du chapitre	36
Chapitre II - Conversion de MnO ₂ dans un électrolyte à base de sulfate de zinc	37
II.1 Introduction du chapitre	37
II.2 Performances électrochimiques de différentes phases de MnO ₂	37
II.3 Identification du mécanisme électrochimique des batteries aqueuses Zinc-MnO ₂	43
II.4 Analyse du comportement électrochimique des différentes sources de MnO ₂	47
II.5 Effet des ion Mn ²⁺ comme additif dans les batteries	48
II.6 Caractérisation des produits de réaction par TEM.....	50
II.7 Etude dynamique de la réaction d'électrodissolution/électroprécipitation de MnO ₂ par Raman <i>operando</i>	55
II.8 Conclusions du chapitre	60
Chapitre III - Comprendre le rôle de l'électrolyte dans les batteries rechargeables Zinc-MnO ₂	63
III.1 Introduction du chapitre	63
III.2 L'origine de la précipitation de ZHS et son effet sur le système	64
III.3 Effet de ZHS : profil de tension en charge	67
III.4 Effet de ZHS : profil de tension en décharge.....	71
III.5 Conclusion du chapitre	76
Chapitre IV – Elucidation des équilibres à l'interface cathode-électrolyte	77

IV.1 Introduction du chapitre	77
IV.2 Approche EQCM-CV pour l'étude des processus d'interface.....	78
IV.3 Approche EQCM-Galvanostatique pour l'étude des processus d'interface.....	84
IV.3.1 Electrolyte Tampon acétate	84
IV.3.2 Electrolyte Zinc Sulfate.....	87
IV.3.3 Caractérisation du processus de cristallisation de ZHS : Effet du C-rate	90
IV.4 Approche Réflectométrie optique par Voltammétrie cyclique.....	95
IV.4.1 Caractérisation des espèces en décharge	97
IV.4.2 Analyse quantitative par Réflectométrie optique.....	100
IV.5 Conclusion du chapitre.....	103
Chapitre V - Optimisation des batteries Zn-MnO ₂	105
V.1 Introduction du chapitre	105
V.2 Optimisation : cathode.....	106
V.2.1 ZHS comme additif cathodique	106
V.2.2 Additifs cathodiques : La(OH) ₃ , ZnO, Mg(OH) ₂	109
V.2.3 MnO ₂ comme additif cathodique.....	115
V.3 Optimisation de l'électrolyte	118
V.4 Optimisation : séparateur	124
V.4.1 Séparateurs en fibre de verre	124
V.4.2 Celgard 3501	126
V.4.3 Bellcore.....	127
V.5 Optimisation : anode.....	128
V.5.1 Revêtement du Zn par greffage de molécules organiques	128
V.6 Conclusion du chapitre.....	130
Conclusion et perspectives.....	133
Matériaux et méthodes.....	137
Matériaux	137
Techniques de caractérisation	137
M II-1 Synthèse de CMD-γ-MnO ₂	139
M II-2 Quantification ICP-MS de CMD, EMD et β-MnO ₂	139
M II-3 Mesures TEM	140
M II-4 Mesures Raman operando.....	141
M III-1 Quantification du MnO ₂ électrodéposé sur carbone C _{sp}	143
M III-2 Quantification de l'O ₂ dissous.....	143

M III-3 Mesures DRX in-situ	144
M IV-1 Mesures EQCM	145
M IV-1.1 Introduction à la technique EQCM	145
M IV-1.2 Revêtement de l'électrode QCM	147
M IV-2 Mesures de réflectométrie optique	147
M IV-2.1 Introduction à la technique	147
M V-1 Performances électrochimiques d'une cellule β -MnO ₂	150
Glossaire	151
Références.....	155
Résumé	167
Abstract	167

Contexte général : L'intérêt des énergies renouvelables en Europe

Afin d'atteindre les objectifs fixés par le Pacte vert pour l'Europe,¹ c'est-à-dire rendre l'Europe climatiquement neutre (en termes d'émissions de CO₂) en 2050, un intérêt particulier est porté sur la décarbonisation des secteurs actuellement dominés par les combustibles fossiles comme le chauffage, les transports et l'industrie. Cette électrification massive sera suivie d'une augmentation considérable de la demande en énergie électrique qui devrait évoluer de 19 PWh en 2020 à 55 PWh en 2050² selon la base de données du projet *European OpenEntrance*. Atteindre ces objectifs implique obligatoirement d'augmenter la production d'électricité provenant de sources renouvelables (**Figure 1**).

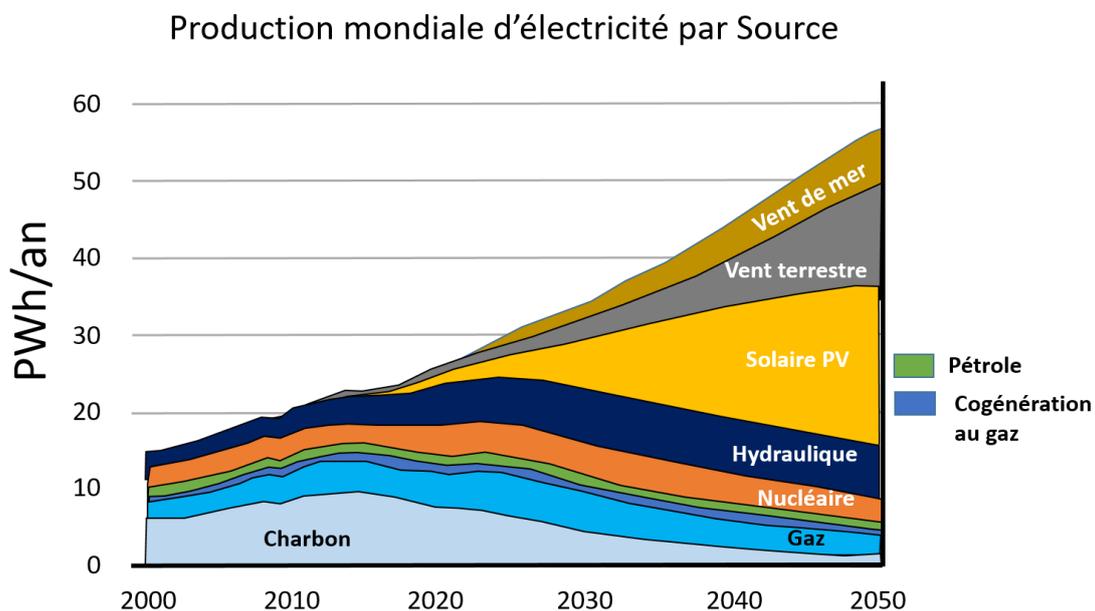


Figure 1 : Projection et progrès entre 2000 et 2050 en matière de production d'électricité par source.³(DNV GL's Energy Transition Outlook)⁴

Cependant, un des problèmes liés au développement des énergies renouvelables réside dans leur intermittence (qui peut être tantôt journalière comme saisonnière)⁵ ce qui implique de disposer de moyens de production complémentaires ou l'installation de dispositifs de stockage électrique comme les batteries afin d'éviter l'importation/exportation régulière de l'électricité (malgré le recours du réseau électrique intelligent « smart grid »). La communauté scientifique se tourne vers le développement de batteries bon marché qui soient capables de fournir une densité d'énergie élevée à un coût réduit.

Aujourd'hui, la technologie rechargeable la plus utilisée pour des applications portables est la technologie Li-ion (accumulateur lithium-ion). Cette technologie est très intéressante puisqu'elle est capable de fournir une densité d'énergie élevée (environ 200 Wh·kg⁻¹ au niveau pack). Cependant, l'application des batteries Li-ion comme source d'énergie à grande échelle est fortement limitée par leur coût élevé ainsi qu'à des problèmes de sécurité et d'environnement. En effet, ces systèmes utilisent le plus souvent des électrolytes organiques hautement toxiques et inflammables qui ont été responsables d'incendies ces dernières années comme reporté par la compagnie Samsung en 2016,⁶ ou par Tesla Motors en 2016 sur son modèle de voiture S.⁷ De plus, ces systèmes restent coûteux à cause de la rareté des matières premières et de la complexité des procédés de fabrication (prix de technologies Li-ion : 150 \$ USD/kWh comparé à 80 \$ USD/kWh pour les systèmes plomb acide).⁸ Comme les dispositifs pour le stockage à grande échelle ne nécessitent pas d'être très compacts, les chercheurs misent sur le développement des systèmes moins coûteux comme le Na-ion (accumulateur sodium-ion) même si leur densité volumique est plus faible que pour les systèmes Li-ion actuelles (≈500/700 Wh.L).⁹

Les systèmes aqueux comme technologie clé pour le déploiement des énergies renouvelables

Une façon simple de mettre fin aux problèmes d'inflammabilité auxquels les dispositifs Li-ion sont confrontés est de remplacer l'électrolyte organique communément utilisé dans ces systèmes par un électrolyte aqueux. Cela peut également faciliter la charge/décharge rapide puisque la conductivité ionique des électrolytes aqueux est beaucoup plus importante que celle des électrolytes à solvants organiques (1 S cm⁻¹ contre 10⁻³ S cm⁻¹).¹⁰

Plusieurs technologies sont opérationnelles dans des électrolytes aqueux, au-delà des anciennes technologies comme le Ni-Cd ou les batteries au plomb acide qui sont caractérisées par leur faible densité énergétique et leur risque pour l'environnement (forte toxicité de leurs composants).^{11,12} Ces dernières années, les recherches se focalisent principalement sur les systèmes suivants :

Les technologies **Métal-air** (Zn-air/Li-air) : L'intérêt pour ces technologies provient de leur importante densité d'énergie massique. Une batterie Li-air délivre théoriquement une densité d'énergie neuf fois supérieure à celle d'une batterie Li-ion classique (1910 Wh.kg⁻¹ contre 200 Wh.kg⁻¹). Pour les systèmes Zn-air, elle peut atteindre 1086 Wh.kg⁻¹. La technologie Zn-air

permet de réduire considérablement les coûts de fabrication par rapport aux cellules Li-air, qui demandent des conditions de fabrication rigoureusement exemptes d'humidité.¹³ Les batteries Zn-air travaillent généralement en milieux alcalins. Dans ces conditions, le Zn s'oxyde en ions zincate $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ pendant que l'oxygène (O_2) se réduit en ions hydroxydes (OH^-). Leur développement aujourd'hui fait face à plusieurs problèmes : 1) l'utilisation d'une anode métallique les rend très vulnérables à la croissance de dendrites ; 2) l'utilisation d'un électrolyte alcalin favorise la formation de ZnO à la surface de l'anode et par conséquent sa passivation au cours du cyclage ; 3) l'empoisonnement par le CO_2 . Ces problématiques réduisent considérablement leur durée de vie à 150 cycles environ (avec une densité d'énergie proche de $150\text{-}180 \text{ Wh.kg}^{-1}$)^{14,15} ce qui empêche sa production à grand échelle, comme l'a expérimenté la filiale *ZnR batteries* d'EDF qui a dû arrêter leur développement en 2016 après 5 ans d'investigation.

Les technologies **Métal-ion aqueuses** : Elles gagnent de l'importance par leur bonne cyclabilité en milieu aqueux. Les premiers dispositifs développés ont été les systèmes aqueux Li-ion mais aujourd'hui il est possible de remplacer Li^+ par d'autres ions monovalents comme Na^+ , H^+ et K^+ ou multivalents comme Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} ou Al^{3+} .¹⁶⁻¹⁹ Les batteries Li-ion aqueuses (ALIBs) ont été explorées seulement trois ans après la commercialisation des Li-ion par Sony en 1994. Ces systèmes essaient de reproduire la même technologie, c'est-à-dire trouver des matériaux hôtes capables d'insérer/désinsérer du Li dans leur structure. Afin de garantir la réversibilité et le bon fonctionnement de ces systèmes, il faut s'assurer que les matériaux aient un potentiel de travail qui se trouve dans la fenêtre de stabilité de l'eau pour éviter qu'ils réagissent avec le solvant lui-même (éviter HER/OER).^{10,20,21} Quelques exemples de matériaux sont présentés dans la **Figure 2**. Généralement les matériaux les plus étudiés pour ces technologies sont : les oxydes de manganèse, les oxydes de vanadium et les analogues du bleu de Prusse. Ces matériaux sont capables d'insérer indifféremment des ions monovalents comme multivalents.^{22,23} Leur versatilité provient de la grande taille de leurs sites d'insertion

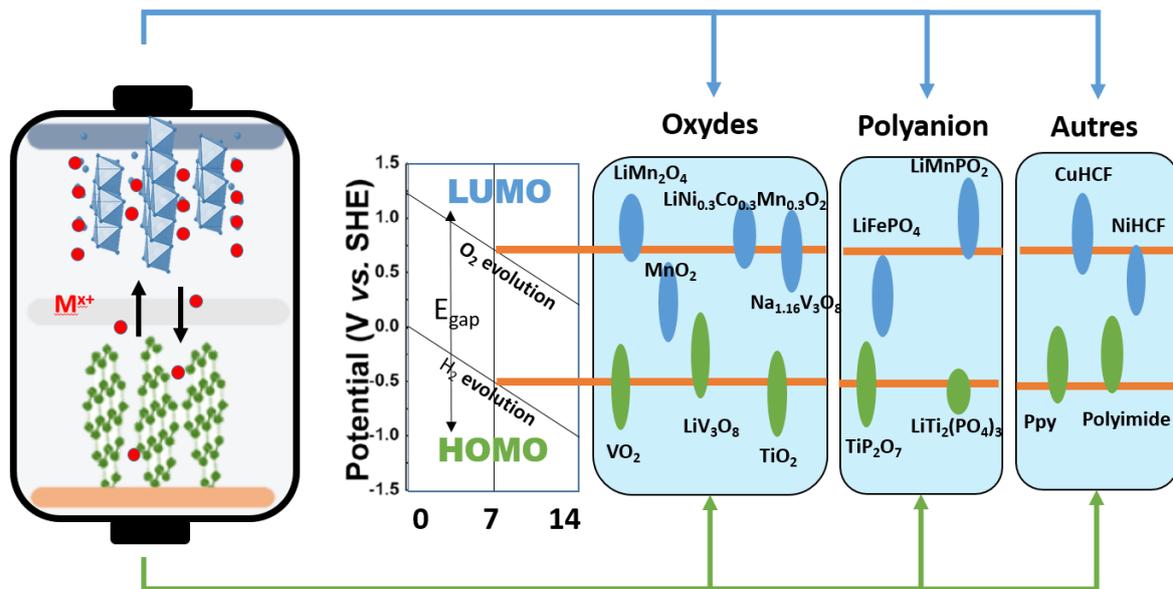


Figure 2 : Représentation schématique d'une batterie métal-ion avec quelques matériaux d'insertion stables en milieu aqueux²⁰

Il faut dire que pour la plupart de ces systèmes aqueux, les performances restent limitées par rapport aux Li-ion conventionnelles. La pénalité de ces systèmes provient entre autres de la tension associée à la plage de stabilité thermodynamique de l'eau limitée à 1,2 V. Pour s'en affranchir, certains chercheurs ont opté pour l'utilisation d'électrolytes superconcentrés (ou Water In Salt Electrolyte (WISE)) qui permettent d'élargir la plage de potentiel opérationnel de l'eau à 2-3 V. Cependant, bien que la théorie soit élégante, l'aspect pratique de l'approche reste incertain. Des investigations sont encore nécessaires pour leur développement.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons aux propriétés électrochimiques de l'oxydes de manganèse en milieux aqueux, qui pourraient permettre de développer des systèmes plus sûrs, peu coûteux et respectueux de l'environnement par rapport aux systèmes Li-ion. De plus, les polymorphes de MnO_2 montrent généralement des capacités spécifiques importantes (entre 300 et 600 mAh/g) lorsqu'il est cyclé face à une électrode métallique de Zn. Les systèmes Zn- MnO_2 ont été étudiés depuis près de 200 ans (pile saline proposée par Leclanché en 1866), ils représentent une technologie bien établie et prometteuse mais qui demande encore à être améliorée pour être appliquée dans des dispositifs rechargeables.

Plan de Thèse

Cette thèse a d'abord pour ambition de répondre aux questions fondamentales concernant les mécanismes chimiques et électrochimiques qui gouvernent les dispositifs rechargeables Zn-MnO₂, afin de mettre fin aux ambiguïtés et contradictions reportées dans la littérature durant la dernière décennie. Dans un deuxième temps, nous avons mis en pratique ces connaissances pour aiguiller l'optimisation de ce système et apporter finalement un point de vue critique sur son développement potentiel à grande échelle.

Ainsi, cette thèse commencera par un bref récapitulatif sur l'histoire des batteries Zn-MnO₂ qui comprend le développement des premiers systèmes primaires proposés par Leclanché jusqu'aux derniers travaux présentés sur le sujet. Le but étant de mettre en perspective les étapes clés ainsi que les problématiques auxquelles les systèmes rechargeables d'aujourd'hui sont confrontés. Après ces rappels bibliographiques, nous traiterons de la description proprement dite de notre démarche expérimentale et de nos résultats.

Dans un premier temps, nous allons décrire la caractérisation exhaustive du mécanisme électrochimique de la conversion de MnO₂ via des études de microscopie électronique en transmission (TEM), spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) et spectroscopie Raman. Afin d'étayer davantage nos conclusions, nous avons étudié la réactivité de différents polymorphes de MnO₂.

Dans un deuxième temps, cette thèse se consacrera à décrire le rôle de l'électrolyte qui en deçà de servir de navette d'ions participe aussi à la réaction électrochimique et évite les variations de pH dans le système. Puis nous nous attacherons à étudier les phénomènes et les processus interfaciaux qui donnent naissance à la précipitation de l'électrolyte au cours du cyclage, pour cela nous avons privilégiés les techniques locales comme l'EQCM et la microscopie optique.

Finalement, en ce qui concerne les aspects pratiques, nous réunirons toutes les connaissances acquises sur le système dans cette étude pour construire un dispositif électrochimique et en tester les performances afin de déterminer la pertinence d'une technologie Zn-MnO₂. Pour cela, nous étudierons l'effet d'additifs tels que le ZnO, Mg(OH)₂ ou La(OH)₃ capables d'améliorer la capacité gravimétrique du système, et nous confronterons ces performances

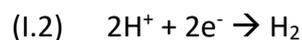
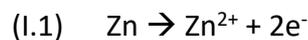
au premier prototype de batterie rechargeable Zn-MnO₂ (utilisant un électrolyte Zinc sulfate) proposé par Yamamoto en 1986.

Ce travail ne prétend pas répondre à tous les questionnements, mais nous pensons en toute modestie qu'il recadrera le réel de la technologie Zn-ion dont l'engouement qu'elle a initié il y de cela 5 ans est fortement retombé depuis.

Chapitre I - Bref historique des dispositifs électrochimiques Zn-MnO₂

I.1 De la pile Volta à la pile saline

Très tôt dans l'histoire, la chimie du Zn et du Mn a fasciné la communauté scientifique. Il est intéressant de voir comment la recherche sur ces deux éléments a façonné l'histoire des dispositifs électrochimiques de stockage utilisés aujourd'hui. C'est Alexandre Volta, en 1800, qui a développé le premier prototype de pile électrochimique. Son dispositif était composé de dizaines de disques de cuivre (ou Ag, ou Pt) et de zinc séparés par des disques de carton imprégnés d'eau salée ou acidulée, empilés en colonnes, d'où le nom « pile ». La force électromotrice de ce dispositif provient de la différence de potentiel entre les deux couples redox suivants :



Le zinc ayant un potentiel de -0,76 V vs ESH, il est capable de réduire les protons de l'eau de façon spontanée (0 V) en milieu légèrement acide pour produire de l'hydrogène. C'est cette réaction spontanée que l'on appelle la corrosion du Zn. Lorsque les disques de zinc sont reliés électroniquement aux disques de cuivre (ou Ag, ou Pt), les électrons circulent du zinc vers l'autre collecteur de courant et la réduction du proton en H₂ se produit à la surface de ce dernier. L'origine du flux d'électrons se trouve donc dans la forte surtension du zinc vis-à-vis de la réduction de l'eau. Par conséquent, le cuivre (ou Ag, ou Pt) jouent uniquement un rôle de collecteur de courant dans le prototype de pile de Volta.²⁴⁻²⁶ C'est également pour cette raison que la différence de potentiel (OCV) mesurée est indépendante de la nature du métal constituant le collecteur de courant à la cathode.

En séparant simplement les deux électrodes et en ajoutant du sulfate de zinc et du sulfate de cuivre dans leur compartiment respectif (appelé demi-pile), les électrons provenant de l'oxydation du zinc servent cette fois à réduire les ions Cu²⁺ en Cu°, ce qui donne naissance au dispositif électrochimique connu sous le nom de pile Daniell (prototype proposé pour la première fois en 1829 par Antoine Becquerel). Le simple changement de configuration de cellule a permis d'augmenter la différence de potentiel de fonctionnement de 0,7 V à 1,1 V.²⁷ À savoir que même si ces systèmes peuvent être rechargeables, ceux-ci n'ont jamais été

développés comme tels à cause de la faible différence de potentiel entre les deux couples redox qui rend ces dispositifs très peu puissantes.²⁸

Dans la recherche de systèmes plus performants, Georges Leclanché propose en 1866 de coupler le zinc à un oxydant plus puissant comme le dioxyde de manganèse, offrant ainsi une tension plus élevée qui atteint 1,5 V. L'oxyde de manganèse existe à l'état naturel sous forme de minerai, il est stable à l'air et insoluble dans l'eau (milieux neutre et basique), ce qui facilite son utilisation dans des batteries.^{29,30} Le dispositif proposé initialement par Leclanché comprenait deux électrodes : une « canette » en zinc métallique qui servait à la fois d'anode et de contenant pour la batterie, et une cathode constituée d'un mélange carbone-oxyde de manganèse. Le dioxyde de manganèse généralement utilisé était le dioxyde de manganèse naturel (NMD). La poudre était imprégnée d'un électrolyte légèrement acide saturé en sel d'ammonium ($\approx 30\text{w}\%$ NH_4Cl , pH 4), ce qui constituait une pâte connue sous le nom de « bobbin ». Le premier prototype de Leclanché a rapidement été remplacé par un autre prototype appelé pile zinc-chlorure (ou pile Leclanché de deuxième génération), contenant une fraction de chlorure de zinc dans l'électrolyte qui donnait de meilleures performances au système.³¹

22 ans après l'invention de la pile Leclanché, Gassner améliore les performances de ces dispositifs en ajoutant de hydroxyde de Fer dans la cathode ainsi que de l'agar agar dans l'électrolyte afin de limiter les problèmes de corrosion et donc de fuites.³¹ Ce dernier prototype reste presque inchangé par rapport aux batteries que l'on connaît aujourd'hui sous le nom de piles salines. Lorsque le circuit électrique est fermé, le Zn étant dans un électrolyte faiblement acide, s'oxyde sous forme d'ions Zn^{2+} tandis qu'à la cathode, la réduction est assurée par la dissolution du MnO_2 en ions Mn^{2+} qui évolue très rapidement vers une interconversion de MnO_2 en Mn_2O_3 accompagnée de la formation de MnOOH . La formation de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnOOH}$ est induite par l'augmentation du pH qui accompagne la réaction d'électrodissolution de l'oxyde de manganèse.³²

Comme mentionné précédemment, l'utilisation d'un électrolyte fortement concentré en ammonium rend l'anode de zinc vulnérable à la corrosion. C'est pour cette raison que l'ajout de chlorure de mercure a été nécessaire afin de former un amalgame mercure-zinc qui est plus résistant à la corrosion. Le mercure a été complétement retiré au cours des années 1990 à cause de sa forte toxicité.³¹

La capacité de cette pile est bien sûr définie par la quantité de matériau actif. Cependant, elle peut se voir cinétiquement limitée par la précipitation d'hydroxy-chlorure de zinc ou d'hydroxy-nitrate de zinc qui limitent le passage des ions quand le dépôt devient très épais.³³ Cette réaction chimique se produit à cause de l'augmentation de pH induite par la réduction du MnO_2 et elle est exacerbée dans les électrolytes gélifiés où les processus de diffusion sont ralentis.³⁴ Nous allons voir plus tard dans cette thèse que ces problématiques sont toujours d'actualité dans les systèmes rechargeables Zn- MnO_2 d'aujourd'hui.³⁵

La proposition de Gassner de gélifier l'électrolyte a donné un grand support mécanique aux dispositifs et donc des avantages pour des applications mobiles, mais les piles salines étaient encore vulnérables aux fuites et sensibles aux variations de température, ce qui a poussé les recherches à développer des nouveaux dispositifs.³⁶

1.2 Pile Alcaline

Près d'un siècle d'investigations a été nécessaire pour que on propose un nouveau prototype de pile Zn- MnO_2 . C'est Leuchs en 1882 qui suggère de remplacer l'électrolyte par une solution à base de potasse, puis, grâce aux travaux d'optimisation de Marsal, Kordesch et Urry les piles ont pu être commercialisé en 1940.³⁷ Ces nouveaux dispositifs avaient une capacité théorique nettement supérieure à celles des piles Leclanché de même dimension. Il y a de ça plusieurs raisons, entre autres la conception de la pile en elle-même, nous retrouvons entre autres:

- Le changement d'électrolyte faiblement acide à base de chlorure d'ammonium par un électrolyte concentré en hydroxyde de potassium (7-9 M KOH).
- Le remplacement de la cannette de Zinc par une poudre de Zn et carbone d'où découlent les améliorations en capacité, et les performances à bases températures, puissance et durée de vie.^{31,38}
- Remplacement de la source du dioxyde de manganèse, NMD a été remplacé par EMD- MnO_2 , de qui a augmenté la pureté du matériau.

Ces systèmes ont très rapidement dominé le marché des piles.³⁹ Dans le marché actuel, les piles alcalines représentent 80 % des piles/batteries vendues aux Etats-Unis et rien que Panasonic en a vendu 100 milliards entre 2000 et 2020.²⁵

Depuis leur invention, les piles ont été optimisées mais peu des changements dans leurs composantes ont été réalisés. Les piles alcalines sont souvent commercialisées en format

cylindrique **Figure I-1A**. L'anode est constituée d'un gel de poudre de zinc et d'électrolyte (la poudre de zinc permet des décharges à forts courants), et la cathode d'une poudre compacte de dioxyde de manganèse très pur (EMD-MnO₂ dans la plupart des cas) et de carbone. Les électrodes sont isolées électriquement par un séparateur et elles sont assemblées dans une boîte en acier. Les piles alcalines ont généralement une courbe de décharge en pente comme le montre la **Figure I-1B**. Ceci ne représente pas un problème puisque la plupart de nos petits appareils électroménagers sont conçus pour fonctionner avec une tension comprise entre 1,6 V et 0,9 V afin de s'adapter à cette courbe de décharge.⁴⁰

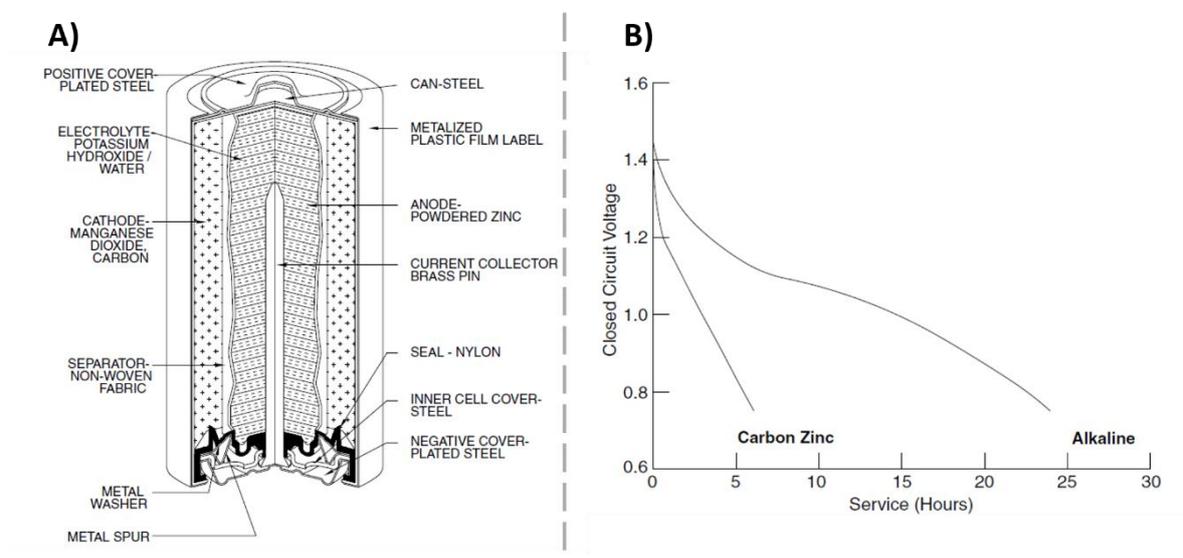
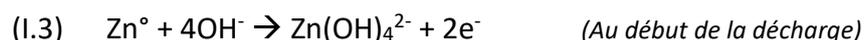


Figure I-1 : **A)** Coupe transversale d'une pile alcaline cylindrique au dioxyde de manganèse. Extrait des données techniques des piles Eveready. **B)** Comparaison des performances des piles alcalines au dioxyde de manganèse et au zinc-carbone de taille D. Test typique de forte consommation (test continu de 500 mA à 20 C)³¹

Due à la forte concentration en ions OH⁻ dans l'électrolyte, la réaction à l'anode est assurée cette fois par les réactions suivantes :

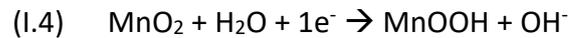


Lorsque l'électrolyte est saturé en ions zincates, ces espèces précipitent sous la forme de Zn(OH)₂ qui se déshydrate lentement en ZnO.

A la cathode, Kozawa *et al.*,^{41,42} Patrice *et al.*⁴³ principalement ainsi comme Yeager, Powers, Kordesch, Brodd, McBreen et Brenet ont montré que MnO₂ est réduit par un mécanisme

d'insertion couplée électron-proton formant une phase MnOOH (voir réaction suivante) : ⁴⁴⁻

47



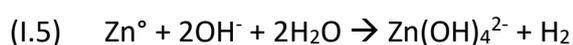
Cette réaction de réduction est la plus fréquente et la plus rapide dans l'électrolyte KOH. La transformation de MnO₂ en MnOOH implique l'échange d'un électron par atome de manganèse soit une capacité gravimétrique d'environ 300 mAh/g. Quand la réduction se poursuit, il est possible que MnOOH se retrouve en équilibre avec la forme ionique Mn³⁺ (solubilité non négligeable des ions Mn³⁺ dans un électrolyte KOH concentrée). A ce moment-là, une deuxième réaction électrochimique peut avoir lieu : Mn³⁺ est réduit en Mn²⁺ pour former Mn(OH)₂. De cette manière, les piles alcalines sont potentiellement capables d'échanger deux électrons par atome de manganèse.⁴³ Il est important de souligner que la riche chimie du manganèse en milieu aqueux rend cette étude particulièrement compliquée et malgré les nombreux articles parus à ce sujet, la transformation de l'oxyde de manganèse dans ces piles n'a toujours pas été complètement élucidée.

Le transfert de deux électrons est particulièrement intéressant pour les systèmes Zn-MnO₂ puisqu'il permettrait de doubler leur capacité (600 mAh/g). Cependant, la conversion en Mn(OH)₂ à la cathode peut être problématique lorsqu'on s'intéresse au caractère rechargeable de ces batteries. En effet, il en est connu que Mn(OH)₂ se transforme en *hausmannite* Mn₃O₄ en contact d'oxygène dissous et cette phase est inactive électrochimiquement. De plus, le potentiel relativement bas auquel cette réaction se produit (0,1 V vs Zn²⁺/Zn) représente aussi une grande limitation pour le système.⁴⁸⁻⁵¹ Récemment, en 2016, Yadav *et al.* ont reporté un système capable d'éliminer la transformation de Mn(OH)₂ en *hausmannite* Mn₃O₄ permettant aux batteries alcalines de se recharger sans trop de contraintes. Ceci se fait par l'ajout direct de Bi₂O₃ et de poudre de cuivre métallique au mélange cathodique. Les ions Cu²⁺ sont capables de s'insérer de manière réversible dans la structure du MnO₂, stabilisant ainsi le transfert de charge de Mn(OH)₂. Les cellules sont capables de délivrer une capacité proche de 617 mAh/g ce qui confirme un échange de deux électrons par manganèse. Il est important de mentionner que le mécanisme semble complexe, faisant intervenir plusieurs espèces intermédiaires et les études les plus récentes manquent de clarté.⁵²⁻⁵⁴

1.3 Les premiers systèmes Zn-MnO₂ rechargeables

Les premières batteries alcalines Zn-MnO₂ rechargeables apparaissent en 1959. Elles exploitent la conversion de MnO₂ en MnOOH (transfert d'un électron uniquement).⁵¹ Pour éviter l'endommagement de la batterie, il est nécessaire de réduire la décharge à 30 % de la valeur nominale d'un électron par atome de manganèse. Ceci se fait en limitant la quantité de Zn métallique dans le mélange anodique.⁵⁵⁻⁵⁷ La première compagnie à commercialiser une batterie alcaline Zn-MnO₂ rechargeable a été Rayovac sous le nom de Renewal en 1992.³¹ Ce système n'a pas connu un grand succès du fait de sa faible densité énergétique (25-35 Wh/kg). Les cellules commerciales sont limitées à de petites tailles et à de faibles débits, et ne peuvent assurer que 100 à 150 cycles avec un contrôle minutieux de la charge et de la décharge.⁵⁸

Jusqu'en 2016, plusieurs études ont cherché à rendre ce système rechargeable sans avoir eu beaucoup de succès en raison d'une part des transformations irréversibles de l'oxyde de manganèse (formation de Mn₃O₄ problématique), et d'autre part à cause de l'instabilité intrinsèque du Zn dans les milieux alcalins (9 M KOH). Le problème de la corrosion du zinc dans les solutions alcalines est devenu un sujet d'intérêt considérable (**Réaction I.5**). Ce processus de corrosion est la cause principale de l'autodécharge et de la durée de vie très courte de toutes les piles contenant du zinc. Il est également à l'origine de la formation d'hydrogène gazeux qui pose problème lorsqu'il s'agit de produire des piles étanches.⁵⁹



Dans les piles alcalines, cette production de gaz est très faible. Toutefois, lorsque le système est chargé et déchargé continuellement, il existe un risque non négligeable que l'hydrogène s'accumule en quantité importante dans la cellule. Il y a eu de nombreuses tentatives pour supprimer le dégagement gazeux d'hydrogène. Le mercure s'est avéré être l'additif le plus efficace pour supprimer l'HER, mais sa production est interdite en raison de sa toxicité et de son impact environnemental. D'autres additifs tels que ZnO, SnO₂, CdO, V₂O₅, PbO et des surfactants ont également été proposés⁶⁰⁻⁶⁴ mais leur efficacité est souvent limitée et leur développement souvent délicat et coûteux. En guise d'amélioration, il a été également prouvé qu'une source de Zinc extrêmement pur permet de diminuer la corrosion. L'apport d'impuretés comme le Fer est spécialement problématique car il forme des espèces insolubles et passivantes en contact de l'oxyde de manganèse.³¹

Poussée par ces limitations, la communauté scientifique s'est tournée vers une approche différente qui permet de développer des batteries rechargeables Zn-MnO₂ plus durables et plus sûres. Ainsi, une nouvelle génération des batteries est née en 1986 lorsque Yamamoto *et al.*⁶⁵ proposent de remplacer l'électrolyte alcalin par un électrolyte contenant du sulfate de zinc avec un pH proche de 4. Le fait de travailler dans un électrolyte légèrement acide semble préserver relativement bien le caractère réversible des réactions électrochimiques tant à l'anode qu'à la cathode.

I.4 Les travaux de Yamamoto, une découverte très précoce dans l'histoire

Yamamoto présente en 1986 un système très simple (**Figure I-2A**) comprenant un disque de Zinc comme anode et un mélange de noir de carbone et de EMD-MnO₂ comme cathode, le tout imbibé de 200 µL d'une solution aqueuse de 2 M ZnSO₄. La première finalité de Yamamoto était naturellement de montrer la réversibilité du système Zn-MnO₂ en milieu sulfate, mais pas seulement. Ses travaux concernent également la réversibilité dans des électrolytes contenant du chlorure de zinc, du nitrate de zinc, du tétrafluoroborate de zinc ou encore de l'hexafluorosilicate de zinc.⁶⁵ De plus, il est intéressant de voir que plus de la moitié de son article concerne la description du dispositif utilisé. En effet, à l'instar de ce qui s'est fait pour les piles salines/alcalines et qui a considérablement facilité leur développement, il propose de standardiser les conditions expérimentales.^{41,42,66,67}

Cela a donné la possibilité de comparer facilement les performances des dispositifs proposés partout dans le monde et même entre batteries alcalines de différentes générations. Malheureusement, cette proposition n'a pas été reprise pour les systèmes rechargeables.

Dans son rapport de 1986, les cellules sont d'abord déchargées à courant constant jusqu'au potentiel de 0,9 V vs Zn, puis chargées jusqu'à atteindre un potentiel de 2 V. La courbe électrochimique est présentée dans la **Figure I-2B**. Dans ces conditions,^{65,68} le système est capable de fournir 31 cycles avec un taux de conversion de MnO₂ proche de 50 % c'est-à-dire 0,5 électron par Mn.⁶⁵

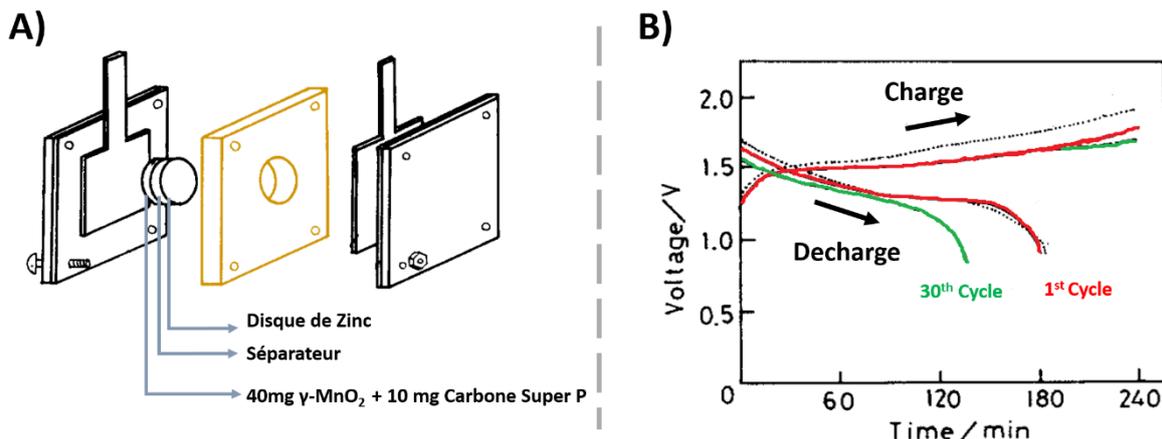
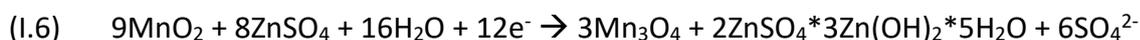


Figure I-2 : **A)** Croquis de la cellule proposé par Yamamoto en 1986. **B)** Profils galvanostatiques à ± 2 mA du 1^{er} (rouge) et 10^{ème} (vert) cycle d'une cellule EMD-MnO₂/Zn. Cellule démarrée à la décharge. La cathode est composée de 40 mg de EMD-MnO₂ mélangé à 10 mg de poudre de carbone Super P, l'électrolyte est 2 M ZnSO₄ (200 μ L) et l'anode est une feuille de Zn. Température : 25°C

Dans ses travaux postérieurs, Yamamoto essaie de caractériser la réaction de conversion de MnO₂. Il identifie notamment un nouveau produit de décharge de formule Zn₄OH₆SO₄ (ZHS, caractérisé par DRX) et il propose un mécanisme de conversion de γ -MnO₂ en Mn₃O₄ comme décrit par l'équation bilan suivante :^{68,69}



Il est important de mentionner que les travaux de Yamamoto furent les premiers à reporter la précipitation de ZHS dans ces dispositifs. La précipitation de l'électrolyte sous la forme d'un hydroxyde (ZHS) est expliquée par l'augmentation du pH induite par la transformation de MnO₂. Finalement, il conclut que dans le milieu faiblement acide (2 M ZnSO₄), il existe différents processus de transformation de MnO₂ qui dépendent de la structure cristallographique du polymorphe étudié comme il avait été proposé par Uetani *et al.* pour les piles alcalines.⁷⁰

Les dispositifs présentés sont capables de délivrer une densité d'énergie de 44 Wh/kg, ce qui est relativement faible comparé à la densité d'énergie des piles alcalines actuelles (Energizer 100-150 Wh/kg).⁷¹ La perte d'énergie entre les piles alcalines et les systèmes rechargeables s'explique par le faible taux de conversion de MnO₂ et par la grande quantité d'électrolyte utilisée. Yamamoto propose d'ailleurs d'augmenter la concentration en Zn dans l'électrolyte

afin de réduire le volume d'électrolyte à utiliser. Ce point sera discuté plus tard dans le chapitre V.

Les travaux de Yamamoto sont tombés dans l'oubli pendant quelques années notamment parce que les dispositifs ne présentaient des performances au long terme. En même temps, la caractérisation structurale était et demeure particulièrement compliquée du fait de la formation de l'hydroxy-sulfate de zinc (ZHS) sur la cathode. De plus, entre 1993 et 2012, les systèmes Zn-MnO₂ n'ont généré que peu d'intérêt en raison du développement fulgurant des Li-ion à la même époque, qui offraient des performances impressionnantes. Ce n'est en effet que trois ans après le premier article de Yamamoto qu'Akira Yoshino découvre que les matériaux carbonés pouvaient (dés)intercaler les ions Li⁺ à l'anode, faisant des Li-ion la technologie la plus sûre et la plus puissante de l'époque.^{10,72}

1.5 La nouvelle génération des batteries Zn-MnO₂ rechargeables

Le nombre de publications sur les batteries rechargeables Zn-MnO₂ a connu une renaissance à partir de 2012, lorsque Xu *et al.* reportent un système capable de produire jusqu'à 100 cycles avec une rétention de capacité de 100 % à condition d'ajouter du ZnNO₃ dans l'électrolyte (**Figure I-3A, B**).⁷³ Dans ce cas, le matériau à électrode positive étudié est α-MnO₂ (type *hollandite*). Cet oxyde de manganèse a une structure formée à partir de double chaînes d'octaèdres MnO₆ suivant l'axe *c* de manière à constituer des canaux de taille 2*2 unités (voir **Figure I-3C**)⁷⁴ lui permettant d'accueillir des ions de tailles et charges variables dans les tunnels formés par les canaux (ions polyvalents comme Ba²⁺, Pb²⁺ ou Zn²⁺). C'est ainsi que Xu *et al.* propose un mécanisme basé sur l'insertion/désinsertion de Zn²⁺⁷⁵ leur permettant d'obtenir une capacité de 210 mAh/g.⁷⁶



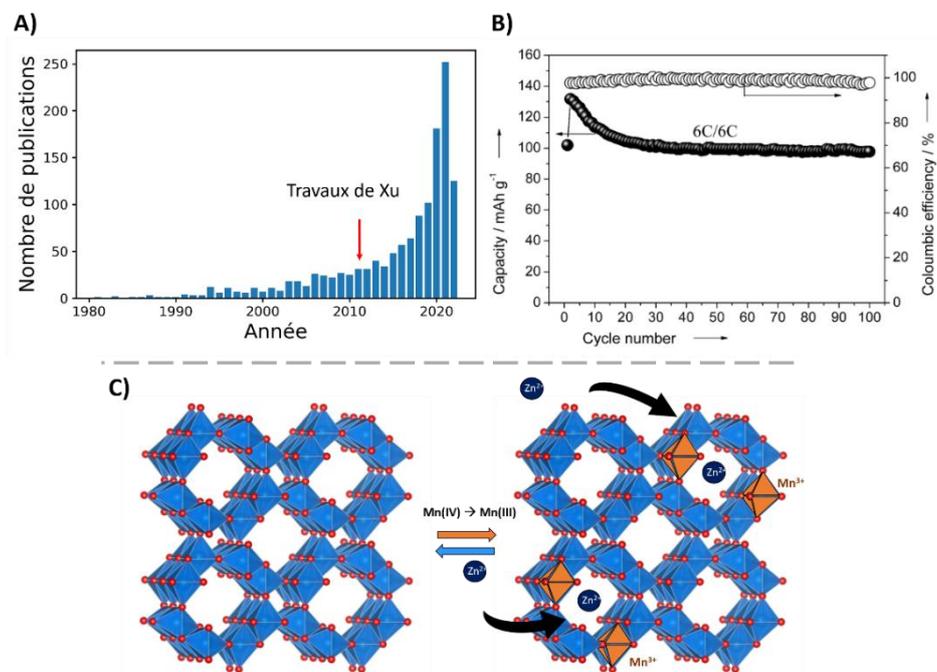


Figure I-3 : **A)** Nombre de publications reportées par an obtenue sur Web of science avec le mot-clé Zn-MnO₂. **B)** Performance en fonction du nombre de cycles des cellule Zn/MnO₂ à 6C. **C)** Représentation schématique du processus d'insertion proposé par Xu *et al.* en 2012

Peu de temps après, en 2016, ce sont les travaux de Pan *et al.* qui ont eu un grand écho dans la communauté scientifique, reportant un nouveau record de réversibilité à 5000 cycles.⁷⁷ De manière semblable à l'approche de Xu *et al.*, les cellules sont cyclées à des taux de charge/décharge élevés (entre 5C et 6C), mais à la différence des études précédentes, ils décident d'étudier l'effet des ions Mn²⁺ dans l'électrolyte (composition de l'électrolyte : 2 M ZnSO₄ + 0,1 M MnSO₄). Cela a eu pour conséquence une augmentation de la capacité gravimétrique du système ainsi que l'amélioration de la stabilité au cours du cyclage. Bien que l'article de Pan *et al.* soit pionnier du développement de ces systèmes, on peut dire que son approche n'était pas nouvelle car l'effet des ions Mn²⁺ avait déjà été étudiée par Oh *et al.* en 1998.⁷⁸ Ils affirment entre autres que l'accessibilité à des ions Mn²⁺ dans l'électrolyte apporte une stabilité à la structure cristalline du MnO₂, limitant ainsi sa dissolution. Finalement, ils proposent la formation de MnOOH comme réaction de conversion plutôt que l'intercalation de Zn²⁺.

Les recherches de Pan *et al.* ont été suivies par des études dans lesquelles on retrouve des conditions expérimentales similaires (hormis la phase de MnO₂ étudiée), c'est-à-dire des systèmes alliant une faible teneur en matière active, un taux de charge/décharge élevé et une

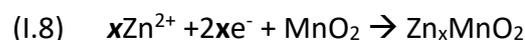
concentration d'électrolyte fixée à 2 M ZnSO₄, 0,2 M MnSO₄. Cela a donné lieu à une littérature prolifique avec de nombreux mécanismes proposés tels que :

- Insertion réversible de Zn²⁺ dans la structure de MnO₂
- Insertion réversible de H⁺ dans la structure de MnO₂
- Co-insertion réversible de H⁺ et de Zn²⁺ dans la structure de MnO₂
- Electrodisolution/électrodéposition de MnO₂.

1.5.1 L'insertion réversible de Zn²⁺

L'insertion de Zn²⁺ est l'un des premiers mécanismes proposés pour les batteries Zn-MnO₂. Cette hypothèse trouve son origine très probablement par le fait que le rayon ionique de Zn²⁺ (74 pm) est similaire à celui de Li⁺ (68 pm). Ainsi, à partir d'études théoriques simples, il était possible de prédire l'insertion du Zn²⁺ dans les oxydes de manganèse. De plus, dans les années 2000, l'intercalation de Li⁺, comme celle de Zn²⁺ en milieu aqueux ont été démontrée dans la structure hôte Mn₂O₄.^{43,79}

Plusieurs mécanismes ont dérivé de cette première idée. Nous avons naturellement la proposition de Xu *et al.* qui décrit un mécanisme assuré par la réduction de Mn⁴⁺ en Mn³⁺ avec l'insertion simultanée des ions Zn²⁺ au cours de laquelle le matériau hôte garde sa structure initiale. Ce type de mécanisme concerne généralement les études réalisées avec des polymorphes de MnO₂ tels que : α-MnO₂ (tunnels 2 × 2 de taille ~ 4,6 Å), *todorokite* MnO₂ (tunnels 3 × 3 de taille ~ 7,0 Å), ou encore *birnessite* MnO₂ (espaces interlamellaires de 7-10 Å). Ces structures pourraient a priori faciliter l'insertion/désinsertion des ions invités pendant les réactions électrochimiques.^{73,80-87}



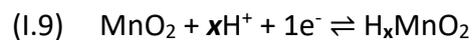
Un autre mécanisme d'intercalation souvent décrit dans la littérature concerne la réduction de Mn⁴⁺ en Mn³⁺ accompagnée cette fois d'une transformation structurale du matériau hôte lors de l'insertion de Zn²⁺ qui conduirait à une structure de type spinelle (ZnMn₂O₄).^{43,88-92}

L'insertion de Zn²⁺ peut aussi être liée à la réduction de MnO₂ dans un état d'oxydation inférieur à 3, ce qui engendre une transformation vers des phases de type Zn_xMnO₂ (type tunnel) et L-Zn_yMnO₂ (type couche)^{80,90} ayant un degré d'oxydation proche ou égal à 2.

Dans tous les scénarios proposés, les auteurs prétendent que lors de la charge suivante, l'oxyde de manganèse retrouve sa structure de départ.

1.5.2 L'insertion réversible de H⁺

D'autres travaux suggèrent l'insertion du proton comme mécanisme de conversion. Le fait de travailler dans un électrolyte légèrement acide réduit considérablement les limitations thermodynamiques de ce processus.⁹³ Le proton peut ainsi diffuser dans la structure de MnO₂ dans un mécanisme de type solide-solution sans induire une transformation structurale importante du matériau hôte, de la même manière qu'il a été décrite dans les piles salines dans les années 60-70.^{42,44-46,58,94,95} La réaction électrochimique correspondante peut être écrite comme suit :^{96,97}



Cette proposition a été appuyée principalement par des techniques analytiques comme la DRX + GITT et le TEM qui caractérisent la structure du matériau vierge en fin de décharge. Il est cependant surprenant que des études RMN ou IR n'aient pas été effectuées pour confirmer cela.

En contradiction avec cette proposition, nous retrouvons également dans la littérature que l'intercalation de H⁺ peut entraîner, dans certains polymorphes, une réaction simultanée de conversion en phase *groutite* α-MnOOH ou γ-Mn₂O₃.^{69,77,98} Il existe néanmoins un consensus dans les propositions précédentes : l'insertion du proton dans les oxydes de manganèse induit un déficit d'ions H₃O⁺ à l'interface et par conséquent la précipitation de ZHS (également caractérisé par DRX) associée au changement de pH interfacial.

1.5.3 La co-insertion de H⁺ et de Zn²⁺

Pour réconcilier les deux mondes, Wei Sun *et al.*, en 2017,⁹⁹ proposent pour la première fois la co-insertion de H⁺ et de Zn²⁺ dans la structure de MnO₂. Il s'agit d'un processus successif d'insertion de ces deux espèces avec une différence importante dans les cinétiques de réaction.¹⁰⁰⁻¹⁰⁴ Cette proposition a été faite afin d'expliquer le signal électrochimique caractéristique des batteries Zn-MnO₂. En effet, les courbes galvanostatiques montrent généralement deux plateaux de réduction à ~ 1,40 V et ~ 1,26 V (définies comme régions I et II sur la **Figure I-4A**) séparés par ce qui ressemble à un processus de nucléation à 1,3 V. De la même manière, la charge montre deux plateaux séparés par un saut de potentiel d'environ 0,05 V. Il est donc probable que le système soit gouverné par deux processus électrochimiques distincts. Cette hypothèse a également trouvé son origine dans le fait que lorsqu'on utilisait

des électrolytes avec ou sans Zn, le signal électrochimique à 1,26 V (2^{ème} plateau de décharge) pouvait être obtenu seulement en présence d'un électrolyte à base de Zn (**Figure I-4B**).

Dans cette étude, il a été démontré que la première étape d'insertion (définie comme région I sur la **Figure I-4A**) est peu affectée par la vitesse de décharge (C-rate). En effet, lorsque le système est déchargé à des vitesses comprises entre 0,3 C et 2,6 C, la polarisation des cellules ainsi que le taux de conversion de MnO₂ reste le même dans la région I. En revanche, la capacité du deuxième plateau semble être considérablement impactée lorsque le taux de décharge augmente.

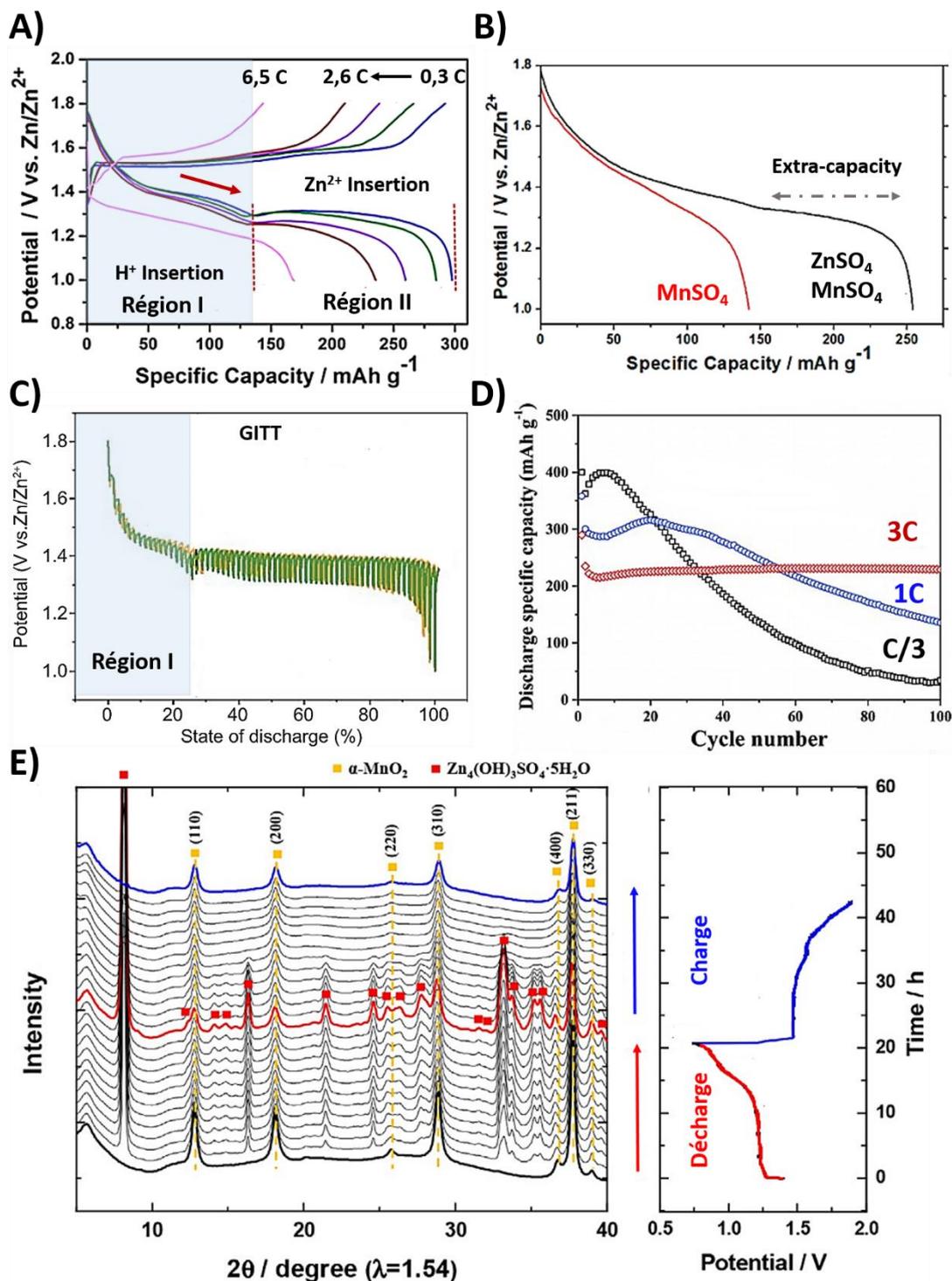


Figure I-4 : **A)** Performances électrochimiques de la cellule Zn/MnO₂ proposé par Wei Sun dans un électrolyte 2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄ à différents taux de charge/décharge comprise entre 0,3 C et 6,5 C (premier cycle). **B)** Courbes de décharge de la cathode MnO₂ de Wei su dans une solution 0,2 M MnSO₄ avec ou sans ZnSO₄ dans l'électrolytes. **C)** GITT de la décharge d'une cellule Zinc-MnO₂ classique.¹⁰⁵ **D)** Performances de cellules MnO₂ à des vitesses de 3C et 3/C proposé par Yun Li en 2019. **E)** Diagrammes DRX in situ de la cathode MnO₂ pendant le premier cycle de décharge-charge à un taux de C/20 avec la courbe de décharge-charge correspondante

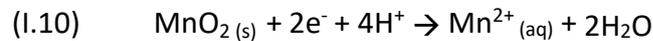
Les deux réactions étant réversibles, elles permettent au matériau hôte de retrouver sa structure cristalline au cours de la charge avec une rétention de capacité supérieure à 90 % pour le premier cycle. Cependant, la stabilité de la batterie au cours de 100 cycles semble dépendre fortement de la vitesse à laquelle la cellule est cyclée (**Figure I-4D**). Ainsi, lorsque le système est déchargé lentement (1C), la capacité initiale est proche de 300 mAh/g (1 électron/Mn), mais le rendement décroît très rapidement. A l'inverse, les batteries cyclées à des régimes élevés démontrent une capacité constante au détriment d'une conversion de MnO₂ plus faible (100 mAh/g). Ainsi, il semblerait que la cinétique de l'insertion de Zn²⁺ permettrait certaines réactions secondaires (comme la réduction de l'eau) de se produire.

Poursuivant dans cette direction, l'étude GITT effectuée par Wei Sun *et al.* et Wang *et al.* ont montré que les deux mécanismes d'insertion ont des surtensions différentes, (**Figure I-4C**) mais que la tension d'équilibre dans la région II est sensiblement la même que dans la région I. Le premier plateau a une surtension faible correspondant à la résistance ohmique et au transfert de charge propres à l'insertion du proton, tandis que la surtension observée dans la région II est principalement attribuée à la diffusion lente des ions Zn²⁺. Grâce à l'analyse complémentaire EIS, ils ont pu confirmer que la résistance ohmique dans les deux régions est la même. Ils ont donc attribué les changements de surtension à des processus de diffusion. On fera remarquer cependant que les travaux de Wei Sun *et al.* ne mentionnent pas la précipitation de ZHS sur l'électrode (ce qui pourrait expliquer en partie les différences d'impédance observées sur le deuxième processus de décharge), mais ils constatent que le signal électrochimique qui suit la nucléation à 1,3 V est rattaché à la présence de ZnSO₄ en solution, appuyant ainsi leur hypothèse d'insertion du zinc (**Figure I-4B**). Cependant, des études postérieures ont corrélé l'insertion du H⁺ à la précipitation de ZHS sur la base d'études DRX in situ qui montrent l'émergence d'une nouvelle phase cristalline à la fin de la décharge (**Figure I-4E**).^{100,102,104}

I.5.4 Electrodissolution-électrodéposition de MnO₂

L'idée selon laquelle le système serait gouverné par l'électrodissolution/électrodéposition de MnO₂ n'a commencé à se répandre dans la communauté scientifique que très récemment, bien que la dissolution de MnO₂ en Mn²⁺ ait été mise en évidence par Yamamoto en 1993. Dans la plupart des études, la dissolution de MnO₂ était perçue plutôt comme une réaction secondaire (parasite) et très minoritaire, induite par la dismutation de Mn(III). Les études

actuelles prouvent au contraire que la réaction d'électrodissolution n'est pas une réaction secondaire mais la réaction électrochimique principale.^{106,107} Celle-ci est décrite principalement comme une réaction directe de Mn^{4+} à Mn^{2+} libérant deux électrons comme indiqué par la réaction ci-dessous :¹⁰⁸⁻¹¹⁰



Mais nous retrouvons aussi d'autres types de mécanismes dans la littérature :

- Il a été proposé que la réaction électrochimique se produit en deux étapes consécutives à un électron avec des intermédiaires stables comme MnOOH ou ZnMn_2O_4 ¹¹¹ qui sont ensuite réduits à leur tour en Mn^{2+} , ou via la formation d'intermédiaires instables Mn^{3+} trivalents (configuration électronique haut spin) qui dismutent pour former Mn^{2+} et MnO_2 .¹¹²
- Plus récemment, il a été proposé que seule la décharge initiale implique la dissolution de MnO_2 en $\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$. Ensuite, au cours de la charge suivante, les ions Mn^{2+} sont oxydés sous forme d'un oxyde de manganèse peu cristallin contenant du Zn auquel on attribue la composition chimique ZnMn_3O_7 . Les cycles suivants sont réversibles et corrélés à la dissolution/précipitation de cette nouvelle phase.^{113,114}

Comme l'insertion du proton, la dissolution de MnO_2 est accompagnée de variations périodiques du pH. Durant la décharge, le pH augmente de 3.7 (pH initial) jusqu'à ce que la précipitation de ZHS commence à se produire à la cathode, c'est-à-dire à $\text{pH} \sim 5$. Cela a été confirmé par des mesures *operando* en présence d'un volume d'électrolyte important afin de pouvoir placer une sonde pH macroscopique à proximité de l'électrode de travail. Cette approche reste très qualitative puisque le pH est une mesure de concentration qui dépend du volume fixé par l'expérimentateur.^{108,110,112}

Des mécanismes dérivés de celui-ci sont toujours proposés à l'heure actuelle et sont souvent justifiés par le fait que les conditions expérimentales comme les structures de MnO_2 ne sont pas tout à fait les mêmes dans chaque cas, ce qui impacte considérablement les performances en long cyclage (même si la capacité dépasse rarement les 300 mAh/g). Cela donne une certaine légitimité à chaque mécanisme. Une telle variété de mécanismes est d'autant plus intrigante que la quasi-totalité des systèmes étudiés présentent des caractéristiques électrochimiques communes. En effet, les courbes galvanostatiques au-delà du premier cycle montrent deux plateaux en charge, et une décharge en pente séparée par une pointe de

tension à 1,3 V. De plus, l'activité électrochimique de certaines espèces comme Mn_3O_4 ou $ZnMn_2O_4$ en milieu aqueux a été rarement explicitée, alors que leur irréversibilité avait été caractérisée auparavant dans le cadre des piles alcalines.¹⁰⁸

Il convient de noter qu'il n'existe actuellement aucun consensus ni aucune explication claire concernant l'anomalie en tension observée dans la courbe de décharge et sa relation avec les deux plateaux de la courbe de charge. Force est donc de constater que la science sous-jacente au système Zn-MnO₂ est loin d'être comprise et que de nouvelles idées sont nécessaires pour maîtriser la complexité du système Zn-MnO₂. Cependant, nous pouvons au moins tirer profit de certaines informations récurrentes tels que :

- La précipitation de ZHS apparaît pendant la décharge et elle est induite par les variations de pH ;
- La stabilité du système dépend fortement du taux de décharge appliqué ;
- Il existe un important bénéfice de travailler dans un électrolyte légèrement acide pour assurer une meilleure durabilité du système.

1.6 Approche pour développer des systèmes rechargeables durables

Jusqu'à présent, nous avons abordé près de deux siècles d'histoire concernant le développement des piles/batteries Zn-MnO₂. Les améliorations successives provenaient principalement des changements de l'électrolyte et pH. En effet, le remplacement de l'électrolyte à base de potasse par un électrolyte légèrement acide améliore la durabilité du système en limitant la corrosion du zinc à l'anode. Cet avantage est néanmoins venu avec une complication car cela a considérablement complexifié la réaction de conversion de MnO₂ se produisant à la cathode. Ainsi, la communauté est toujours en quête des conditions idéales pour améliorer la réversibilité du système.

Afin de conceptualiser les problématiques que nous avons abordées jusqu'à présent et d'intégrer les conditions optimales pour le système, nous avons constitué un tableau dans lequel sont résumés les inconvénients et les avantages de travailler à différents pH, basés sur le diagramme potentiel-pH de Mn et de Zn.

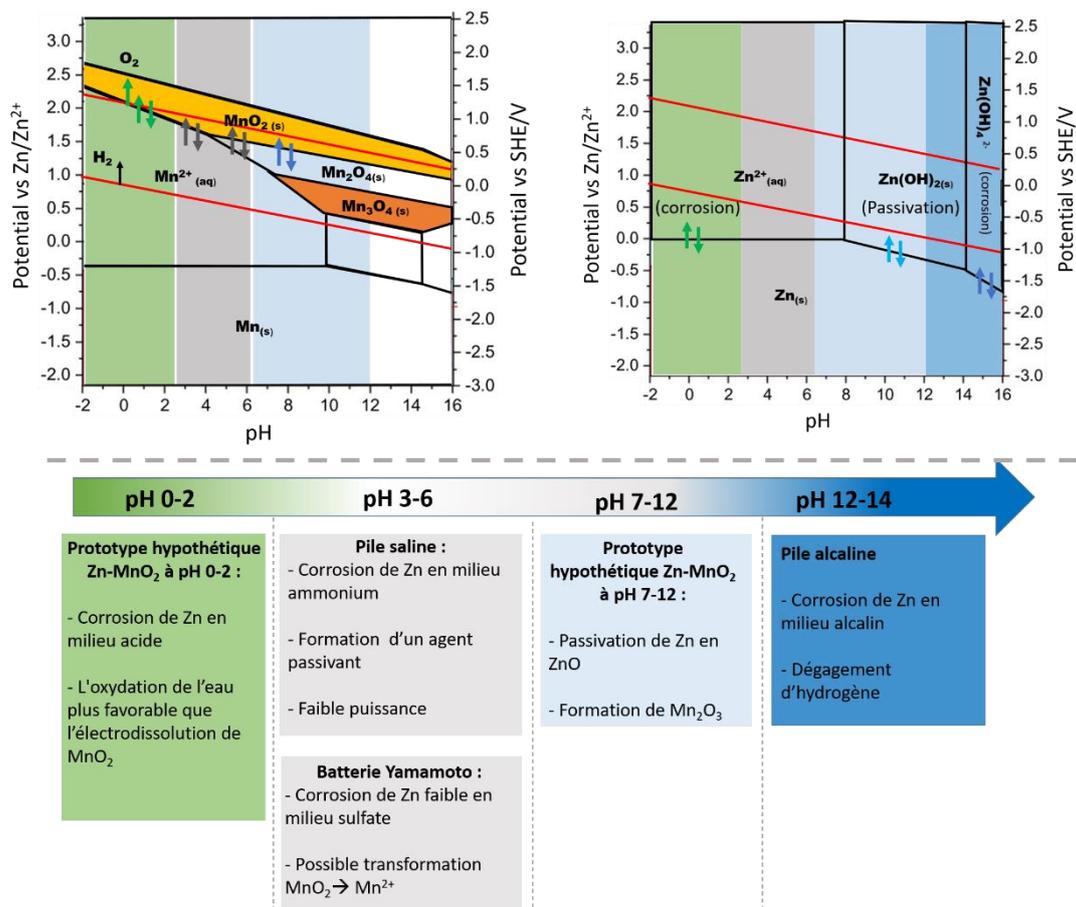


Figure I-5 : Diagramme de Pourbaix de Zinc et Manganèse à concentration 0,2 M Zn²⁺ et 0,2M Mn²⁺. Résumé des inconvénients et avantages pour les batteries Zn-MnO₂ de travailler dans une gamme de pH donnée

A partir des diagrammes de Pourbaix^{109,115} présentés sur la **Figure I-5**, nous pouvons déduire la stabilité et les transformations des espèces de zinc et de manganèse en fonction du pH. Nous pouvons ainsi distinguer 4 zones de pH dans lesquelles la nature des espèces diffère (basé sur une approche thermodynamique simplifiée qui ne tient pas compte des espèces composites telles que ZnMnO_x par exemple).

Travailler à pH acide (0-2) favorise la conversion de MnO₂ en Mn²⁺. Ceci a un effet positif sur la tension finale de la batterie car le pH acide permet d'augmenter le potentiel redox du couple MnO₂/Mn²⁺ (à cause du couplage électron-proton dans la réaction). Plusieurs études ont démontré la possibilité de déposer efficacement MnO₂ par électrolyse dans ces conditions sur des électrodes de carbone¹¹⁶⁻¹¹⁹ et c'est aussi par ce moyen que le EMD-MnO₂ est produit industriellement depuis les années 60.^{31,120} Cependant, travailler à pH acide implique aussi que dans certaines conditions, l'électrodéposition de MnO₂ soit en compétition avec

l'oxydation de l'eau. A pH 1, l'oxydation de H₂O devient thermodynamiquement plus favorable que l'électrodéposition de MnO₂. Au-delà de réduire l'efficacité coulombique de la batterie, la formation de O₂ est peu désirable à cause de la réactivité qu'il peut avoir avec le Zn métallique.^{110,121-123} Cependant, la plus grande limitation de travailler à pH acide se trouve dans la faible stabilité de l'anode qui se corrode rapidement.

Lorsque le pH initial de la batterie se trouve entre 3 et 5 (cas des piles salines et du système de Yamamoto), MnO₂ peut suivre différents mécanismes de conversion tels que : l'électrodissolution en Mn²⁺, la conversion en Mn₂O₃, ou la conversion en MnOOH. Travailler dans ces conditions de pH ne représente pas véritablement une limitation pour la cathode (bien que l'activité électrochimique en milieu faiblement acide de MnOOH et Mn₂O₃ soit questionnable), mais plutôt une complexification du mécanisme réactionnel puisque les zones de prédominance de ces espèces sont très proches sur le diagramme de Pourbaix du Mn. Le mécanisme est d'autant plus complexe que le pH évolue au cours de la réaction. En ce qui concerne le Zn, le diagramme de Pourbaix révèle la prédominance des ions Zn²⁺ plutôt que la forme métallique. Toutefois, le zinc est connu pour être un métal relativement résistant à la corrosion dans cette gamme de pH. La stabilité de Zn en milieu légèrement acide s'explique par la très haute surtension pour l'évolution de l'hydrogène (de très faibles densités de courant d'échange ont été détectées dans ces conditions).¹¹⁵ C'est pourquoi il est particulièrement intéressant de travailler dans ces conditions de pH. Néanmoins, il est important de mentionner que la vitesse de corrosion du Zn dépend de plusieurs facteurs. Dans le cas des piles salines, la corrosion est particulièrement accélérée à cause de l'instabilité du film passivant en présence de chlorures mais aussi de la pureté et de sa composition.^{31,34,124} Choisir de travailler dans une gamme de pH neutre voire légèrement basique (7-12) définit la conversion de MnO₂ dans des espèces comme Mn₂O₃, Mn(OH)₂ et Mn₃O₄ qui sont connues pour n'être que peu ou pas électroactives en milieu basique. En outre, ces conditions favorisent la passivation de Zn en ZnO.¹²³ Finalement, les solutions très basiques sont aussi peu désirables à cause des problèmes de corrosion du Zn et de dégagement d'hydrogène que nous avons déjà abordés dans le cadre des piles alcalines.

Ainsi, nous pouvons conclure que les conditions de pH trop acides ou trop basiques ne sont pas favorables au développement des systèmes rechargeables à cause de la corrosion du zinc, comme les conditions faiblement basiques sont indésirables à cause de la passivation du zinc

en ZnO. En revanche, les conditions légèrement acides offrent une stabilité au zinc et favorisent la conversion de MnO_2 en Mn^{2+} (sous condition que le pH n'évolue pas pendant le cyclage), ce qui est particulièrement intéressant d'un point de vue énergétique. C'est pour cette raison que les conditions choisies par Yamamoto, pionner dans le domaine, ont aiguillé les travaux qui se développent aujourd'hui pour les batteries rechargeables Zn- MnO_2 .

1.6.1 L'évolution du pH au cours du cyclage

Bien que la plupart des réactions de corrosion ou de passivation du Zn soient inhibées en fixant le pH initial de la cellule, cette approche ne suffit pas pour résoudre toutes les problématiques inhérentes aux batteries Zn- MnO_2 . Une des plus grandes complexités du système est l'évolution du pH durant le cyclage.

Les variations de pH sont induites par les réactions de conversion de MnO_2 qui font intervenir des protons. L'électrodissolution de MnO_2 est un exemple de ce type de réaction puisque l'échange de deux électrons nécessite 4 protons pour se faire ($\text{MnO}_{2(s)} + 2e^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}$). Lorsque cette réaction se produit dans la batterie, le potentiel de l'électrode, qui est défini par la concentration des espèces en solution, évolue de 0,118 V/unité de pH selon la loi de Nernst :

$$(1.11) \quad E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^4} \quad \text{ou} \quad E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

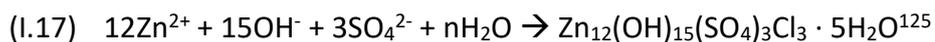
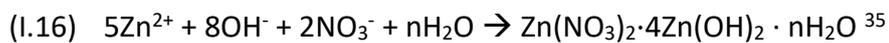
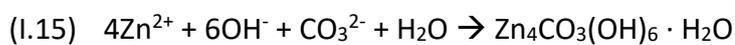
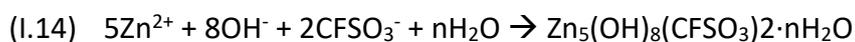
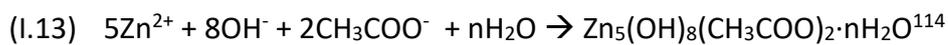
$$(1.12) \quad E = E^0 - 0,118\text{pH} - 0,03 \log [\text{Mn}^{2+}]$$

Ceci implique non seulement une évolution constante de la tension de la batterie (décharge en forme de pente), mais également que le pH à l'interface augmente jusqu'à induire simultanément d'autres réactions de conversion de MnO_2 .

Pour rationaliser et prendre conscience des variations de pH qui peuvent avoir lieu dans ce type de dispositifs, nous avons essayé de quantifier la quantité d'ions hydroxydes libérée lors de la réaction de conversion de MnO_2 par un simple tableau d'avancement. Dans cette approche simplifiée, on ne s'intéresse pas à l'évolution du pH à l'interface mais plutôt du pH à l'équilibre après décharge à courant constant pendant un temps donné. Pour ce faire, on considère un système composé de 5 mg de MnO_2 comme cathode et un disque de Zn comme anode dans 200 μL d'électrolyte aillant un pH initial de 4 (pH des piles salines ou du système de Yamamoto). D'après le diagramme de Pourbaix, dans ces conditions, la réaction favorisée au début de la décharge est l'électrodissolution de MnO_2 . Lorsque 10 % de la matière active

est dissoute (soit 0,5 mg de MnO_2), $5,75 \cdot 10^{-6}$ mol de MnO_2 a été convertie en Mn^{2+} en même temps que $2,3 \cdot 10^{-5}$ mol d'ions hydroxydes ont été produits (suivant la stœchiométrie de la réaction de dissolution de MnO_2). Ceci peut paraître dérisoire mais lorsque cette valeur est ramenée au volume de la cellule (ici 200 μL), cela correspond à une très importante concentration en ions OH^- dans l'électrolyte, suffisante pour augmenter le pH à 13. Une telle augmentation du pH produirait la passivation de l'anode avec seulement 0,5 mg de MnO_2 (10 %) converti,^{109,121} alors comment pouvons-nous expliquer la durabilité des batteries rechargeables Zn- MnO_2 ? C'est ce à quoi nous répondrons dans cette thèse.

Dans le cas des batteries piles salines comme pour le dispositif proposé par Yamamoto, l'augmentation du pH est compensée en partie par la précipitation de l'électrolyte sous forme d'hydroxy-chlorure de zinc ou d'hydroxy-sulfate de zinc, et amino-chlorure de Zn. Ceci se produit lorsque le pH à l'interface atteint celui de la précipitation de ces espèces. Notons cependant que la précipitation de l'électrolyte n'est pas spécifique à ces deux systèmes puisqu'il existe une variété d'hydroxydes de zinc pouvant remplacer cet équilibre comme :



Quelque soient les espèces à base de Zn impliquées, il est clair que l'augmentation du pH est limitée par la précipitation d'hydroxydes de zinc au cours de la décharge, évitant de ce fait la passivation de l'anode. A ce titre, on rappellera que dans le cas des piles salines, la précipitation de l'hydroxy-chlorure de zinc forme rapidement une couche épaisse passivante puisque la gélification de l'électrolyte ralentit considérablement la diffusion des ions OH^- loin de l'électrode. Il s'avère toutefois que pour les électrolytes sulfatés, l'équilibre de précipitation se produit à un pH favorable pour la conversion réversible de MnO_2 tout en limitant la corrosion de Zinc, ce qui assure une bonne stabilité du système. Cependant, la compréhension approfondie de l'équilibre de précipitation de l'hydroxy-sulfate de zinc sera sujet de discussions dans le chapitre III et le chapitre IV de cette thèse. De plus l'évolution du pH ainsi que la précipitation de l'électrolyte dans les batteries Zn- MnO_2 a été souvent évoquée

mais très peu rationalisée. Pourtant, cela semble être un point primordial pour la réversibilité des batteries. Ce à quoi une grande partie de cette thèse sera dédiée en essayant de démystifier la coexistence de cet équilibre dans la réaction électrochimique.

1.7 Conclusions du chapitre

Au cours de ce chapitre, outre l'aspect historique de systèmes Zn-MnO₂, nous avons exploré les principaux processus de conversion de MnO₂ présentés dans la littérature. Malgré cette complexité, il est à remarquer que le signal électrochimique varie très peu d'une étude à une autre, ce qui laissait sous-entendre qu'il était très probable que le mécanisme soit généralisable à la plupart des travaux présentés. Sachant qu'il est très compliqué de juger de la pertinence de certaines conclusions proposées (à cause de leurs faibles précisions en terme de caractérisations), nous avons décidé de vérifier et d'enrichir certaines d'entre elles afin de parvenir à une conclusion fondée concernant le mécanisme réactionnel gouvernant le système.

Ce tour d'horizon des travaux antérieurs nous a cependant aidé à structurer notre approche au problème en étant bien conscient de l'importance de certains paramètres comme le pH et l'effet de l'électrolyte (précipitation des hydroxydes de zinc) souvent négligés dans les études les plus récentes. De plus, nous avons pu appréhender la complexité d'entreprendre des mesure DRX en raison du chevauchement des pics de diffraction qui mène souvent à des conclusions peu précises sur le mécanisme de conversion de MnO₂. En outre, il faut considérer que cette technique reste très partielle à cause de la faible cristallinité de nombreux produits d'électroprécipitation. Il est donc nécessaire de changer la façon de caractériser ces types de systèmes. C'est pour ces différentes raisons que nous proposons dans le chapitre suivant (chapitre II) de revoir certaines techniques de caractérisation classiques et de les combiner à des techniques comme l'ICP-MS (spectrométrie de masse à plasma à couplage inductive), le TEM (microscopie électronique en transmission) et la spectroscopie Raman pour appuyer nos conclusions. Comme il est probable que les produits de réaction soient peu stables ou évoluent au cours de temps, nous avons également implémenté des études DRX (diffraction des rayons X) et Raman *operando* pour suivre la dynamique de conversion de MnO₂ et la formation de ZHS.

Pour commencer, nous avons examiné le système inspiré des travaux de Yamamoto.

Chapitre II - Conversion de MnO_2 dans un électrolyte à base de sulfate de zinc

II.1 Introduction du chapitre

Ces dernières années, les chercheurs ont placé de grands espoirs dans les systèmes aqueux Zn- MnO_2 du fait de leurs composants bon marché adaptés à un déploiement à grande échelle. Bien que ces systèmes soient intéressants également du fait de leur capacité gravimétrique théorique importante (616 mAh/g), ils sont confrontés à de nombreuses problématiques affectant leur densité d'énergie. Parmi ces problématiques, nous retrouvons :

- L'obligation de travailler avec des électrodes faiblement chargées en matière active (large excès de Zn par rapport au MnO_2) ainsi qu'avec un volume d'électrolyte important.⁹⁸
- Le potentiel de fonctionnement est limité à 1,5 V à cause de la fenêtre de stabilité de l'eau, avec comme conséquence la possibilité de réactions parasites de réduction/oxydation de l'eau.^{126,127}

Afin d'améliorer les performances électrochimiques de ces systèmes, la plupart des études ont choisi la stratégie de concevoir de nouvelles structures de MnO_2 pour augmenter son taux de conversion. Les avancées portent notamment sur la structure cristallographique (défauts), sur la morphologie (nouvelles nanostructures) comme sur le revêtement des matériaux afin de réduire les problèmes de conductivité électrique.^{91,104,128-136} Jusqu'à présent, ces approches donnent des résultats peu satisfaisants car elles n'intègrent pas les problèmes mentionnés alors qu'ils sont importants pour les performances du système. En effet, malgré de nombreuses années de développement, la nature du mécanisme réactionnel est encore matière à débat et peu d'efforts sont dévoués à la rationalisation et au contrôle de l'électrolyse de l'eau dans le système.

Dans le cadre de cette thèse, nous essayons de trouver des solutions aux problématiques de densité d'énergie du système. Cependant, il existe un point critique par lequel nous devons commencer : la caractérisation et compréhension du mécanisme électrochimique.

II.2 Performances électrochimiques de différentes phases de MnO_2

Comme introduit dans le chapitre I, l'histoire des systèmes rechargeables Zn- MnO_2 a débuté en 1986 par les travaux de Yamamoto.^{65,68,69} Travailler avec un électrolyte aqueux à base de

ZnSO₄ a permis de préserver la stabilité de l'anode en Zn et par conséquent d'améliorer la réversibilité à long terme de ces systèmes. Mais à cause du contexte scientifique et historique de l'époque, ces travaux n'ont pas eu un écho important. Il n'en demeure pas moins que nous avons été sensibilisés par les résultats encourageants obtenus par Yamamoto et ce d'autant plus qu'ils furent obtenus sur des cellules de configuration simple et qui ne contenaient aucun additif. Cette simplicité était propice à une étude fondamentale du système afin de mieux discerner les propriétés du matériau.

Les conditions expérimentales choisies par Yamamoto ont donc été soigneusement adaptées aux dispositifs électrochimiques de type Swagelok®. Les cellules sont composées d'un disque de Zn de 1,27 cm de diamètre comme électrode négative, d'une électrode positive préparée à partir de 40 mg de EMD- γ -MnO₂ (γ -MnO₂ synthétique obtenu par électrosynthèse communément utilisé dans les piles sèches et initialement étudié par Yamamoto) mélangé à 10 mg de carbone Super P (C_{sp}), le tout immergé dans 200 μ L d'une solution aqueuse de ZnSO₄ (2 M, pH = 3,7). Les tests galvanostatiques ont été réalisés entre 0,85 et 1,75 V (vs Zn²⁺/Zn) à un courant de \pm 2 mA. La réversibilité de la réaction électrochimique a été démontrée pour un cyclage à court terme (< 30 cycles).

Dans ces conditions, les résultats obtenus confirment les travaux publiés par Yamamoto (**Figure II-1A**). Au cours de la première décharge, la cellule contenant 40 mg de EMD- γ -MnO₂ délivre une capacité de 4 mAh. Sachant que la capacité maximale provenant d'un échange de deux électrons par manganèse est égale à 24,68 mAh (resp. 12,34 mAh pour un échange d'un électron par manganèse), nous pouvons conclure qu'environ 16 % (resp. 32 %) de la masse de MnO₂ est convertie, ce qui représente un très faible taux de conversion. En ce qui concerne le profil galvanostatique, le cyclage montre un unique plateau en pente sans révéler de traces de nucléation de ZHS (phénomène normalement observé à 1,3 V, voir chapitre I). Pendant la charge suivante, seulement 2,8 mAh sont récupérés, ce qui représente une perte de capacité de 30 % (**Figure II-1B**).

Au-delà du premier cycle, le signal de la décharge évolue vers un processus à deux étapes marqué par une pointe de tension à 1,3 V, tandis que la charge montre deux plateaux bien définis séparés par environ 0,05 V. Nous pouvons également constater que la rétention de capacité est proche de 100%. Ce signal reste le même au cours des cycles suivants en accord avec la plupart des résultats rapportés pour ce système (**Figure II-1B**).

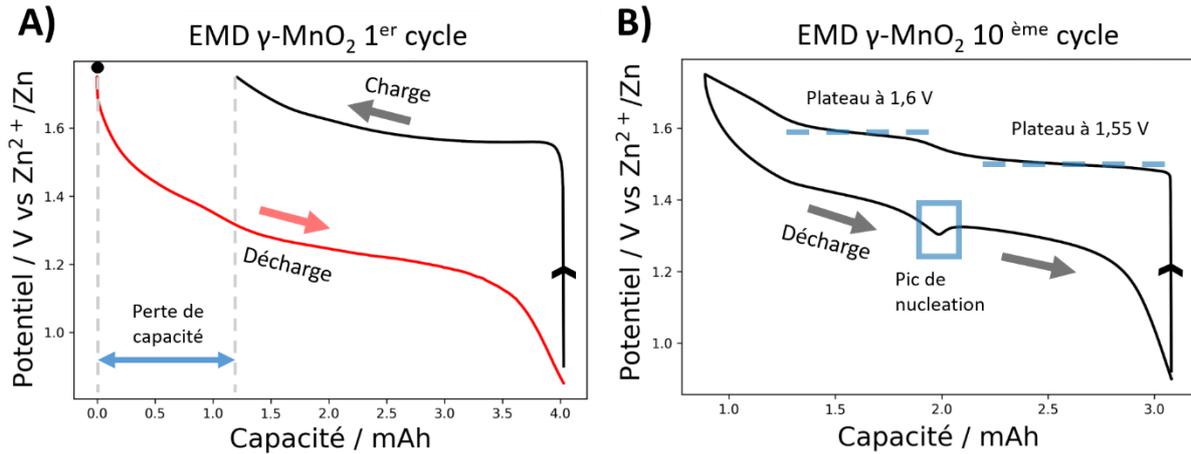


Figure II-1 : Profils galvanostatiques à ± 2 mA du 1^{er} **A)** et 10^{ème}. **B)** cycle d'une cellule EMD- γ -MnO₂/Zn. Cellule démarrée à la décharge. Conditions de Yamamoto.^{65,68} Cathode : 40 mg de EMD- γ -MnO₂ mélangé à 10 mg de poudre de carbone Super P (C_{sp}). Electrolyte : 200 μ L de 2M ZnSO₄. Anode : Feuille de Zn. Température : 25°C

Par la suite, nous avons étudié l'effet de la morphologie des particules de MnO₂ sur leurs performances électrochimiques. C'est ainsi que le EMD- γ -MnO₂ initialement utilisé par Yamamoto a été remplacé par un CMD- γ -MnO₂ dont les particules se présentent sous forme d'aiguilles longues et fines (<10 nm) qui s'agglomèrent en « oursins » (voir les figures MEB **Figure II-2A** droite), tandis que EMD- γ -MnO₂ présente des grains sans relief d'environ 100 nm (**Figure II-2A** gauche). Ce CMD- γ -MnO₂ a été obtenu par synthèse chimique en mélangeant une solution de 0,6 M Na₂S₂O₈ dans une solution portée à ébullition de 0,2 M MnSO₄. Les détails expérimentaux sont présentés dans la partie **Matériaux et méthodes M II-1**.

Tout comme EMD- γ -MnO₂, CMD- γ -MnO₂ a été utilisé dans les piles salines. Ils sont connus pour avoir une structure cristallographique semblable mais pas identique, faisant partie de la vaste famille des nsutites.^{137,138} Ces phases ont une structure cristallographique complexe, contenant des défauts (lacunes) et des substitutions de cations Mn(IV) par des Mn(III), et enfin des protons et/ou molécules d'eau de structure. Néanmoins, leur structure cristallographique peut être décrite comme l'inter-croissance de deux phases :^{139–141}

- La pyrolusite qui est une structure cristallographique composée d'une chaîne simple d'octaèdres M-O₆, lesquels partagent des arêtes opposées de façon à former des tunnels 1*1 (**Figure II-2B** gauche-haut).¹⁴²

- La ramsdellite qui est une structure cristallographique constituée d'une double chaîne d'octaèdres partageant trois arrêtes avec leurs voisins, formant ainsi des tunnels 1*2 (Figure II-2B gauche-bas).^{143,144}

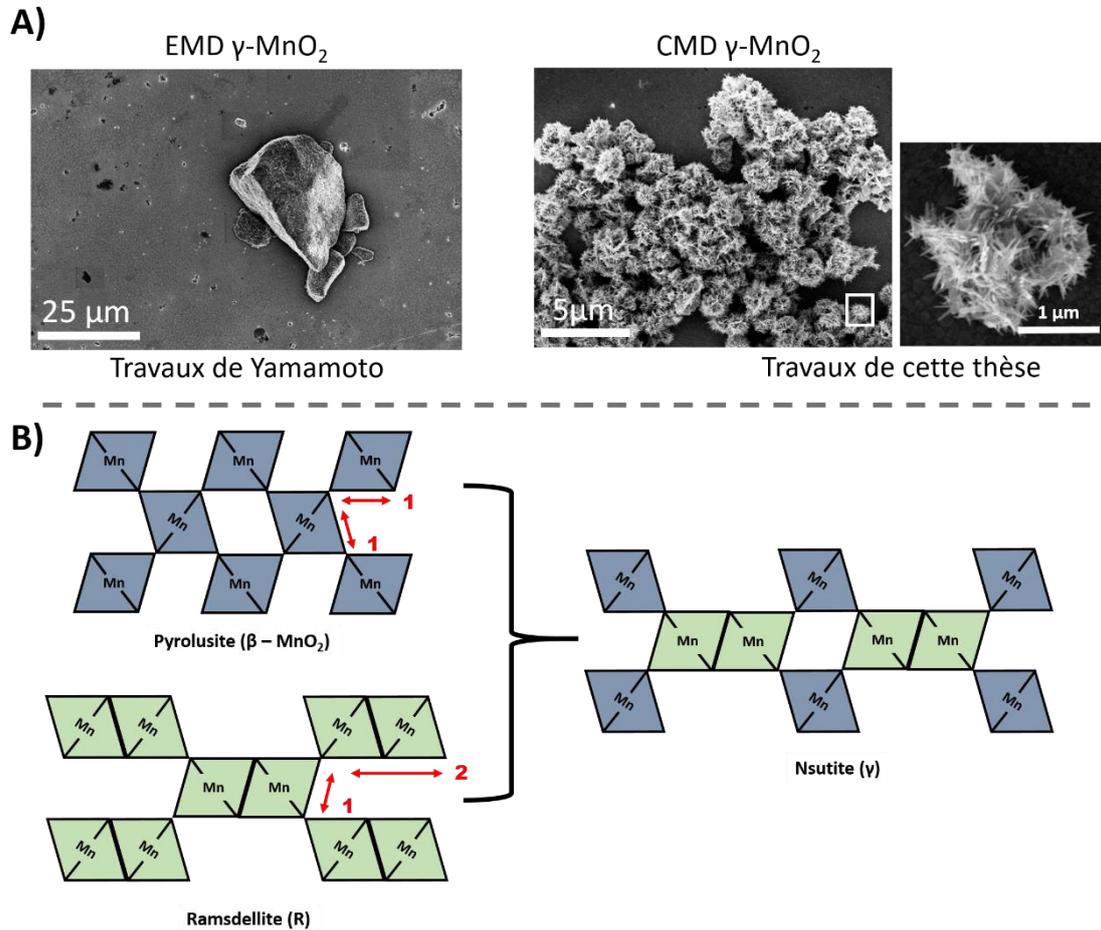


Figure II-2 : **A)** Images MEB de EMD- γ -MnO₂ (gauche) et CMD- γ -MnO₂ (droite). **B)** Représentation de la structure pyrolusite β -MnO₂ (gauche haut), ramsdellite (gauche bas) et représentation simplifiée d'une structure nsutite (droite, qui ne tient pas compte de tous les types des défauts, ni de l'eau de structure)

La proportion de pyrolusite est liée aux défauts de Wolff¹⁴⁵ contenus dans la structure et ceux-ci peuvent varier considérablement en fonction de la provenance du matériau.^{141,146} Ce paramètre est difficilement contrôlable lors de la synthèse, c'est pour cette raison qu'avant de comparer leurs performances électrochimiques,¹⁴⁷ nous avons effectué une analyse structurale de ces deux γ -MnO₂.

La **Figure II-3** montre les diagrammes de diffraction des matériaux CMD et EMD-MnO₂. Comme nous pouvons le constater, leurs diffractogrammes sont très différents malgré la

présence des pics communs à 37°, 42° et 56° (2θ). En effet, CMD-MnO₂ présente en plus des réflexions à 23°, 34°, 38.5°, 62°, 65° et 69° (2θ). L'attribution des pics dans les phases γ-MnO₂ a fait l'objet de plusieurs controverses, c'est pour cette raison qu'on s'abstiendra de les indexer. Ainsi nous concluons qu'outre cette différence structurale, les particules diffèrent également par leur morphologie.^{66,137,139,145}

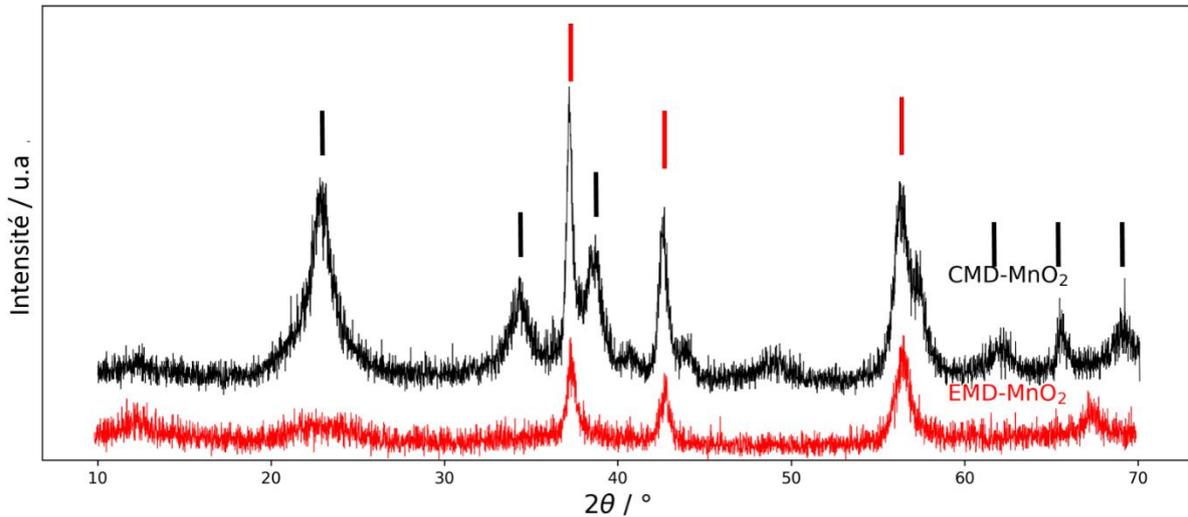


Figure II-3 : Diagrammes de diffraction des Rayons X de CMD-MnO₂ (noir) et EMD-MnO₂ (rouge)

Le comportement électrochimique du CMD-MnO₂ a été comparé à celui de EMD-MnO₂ en conservant les conditions expérimentales précédentes. Au cours de la première décharge, CMD-MnO₂ montre une courbe galvanostatique similaire à celle de EMD-MnO₂. Toutefois, le taux de conversion de CMD-MnO₂ est 3,5 fois plus important (**Figure II-4A, B**, ligne noire). Ceci peut se justifier par le fait que la surface plus développée des particules de CMD-MnO₂ garantit un meilleur contact avec le carbone et assure une meilleure conductivité électrique de l'électrode.¹³⁴ La cellule CMD-MnO₂ présente une capacité d'environ 14 mAh, ce qui représente 56% de la capacité maximale de la batterie (définie à 24,68 mAh pour 40 mg de MnO₂). Au-delà du premier cycle, le signal électrochimique retrouve sa forme typique comme pour EMD-MnO₂ (**Figure II-4A**, ligne rouge pointillé).

Toutefois, pour prouver que la différence entre les deux matériaux étudiés provient bien des disparités morphologiques et non du taux de pyrolusite, nous avons étudié l'activité électrochimique d'un autre polymorphe de MnO₂, β-MnO₂ de structure pyrolusite avec une

taille de grain semblable à celle de EMD-MnO₂ (**Figure II-4C**). Les courbes galvanostatiques (**Figure II-4D**) révèlent une capacité de 4,5 mAh très proche de la capacité reportée pour EMD-MnO₂ (4 mAh). Cependant, à la différence des deux échantillons de γ -MnO₂, le profil de tension obtenu au cours de la première décharge présente un plateau bien défini à 1,25 V avant de retrouver la courbe galvanostatique caractéristique au cours des cycles suivants (**Figure II-4D**, ligne rouge pointillée).

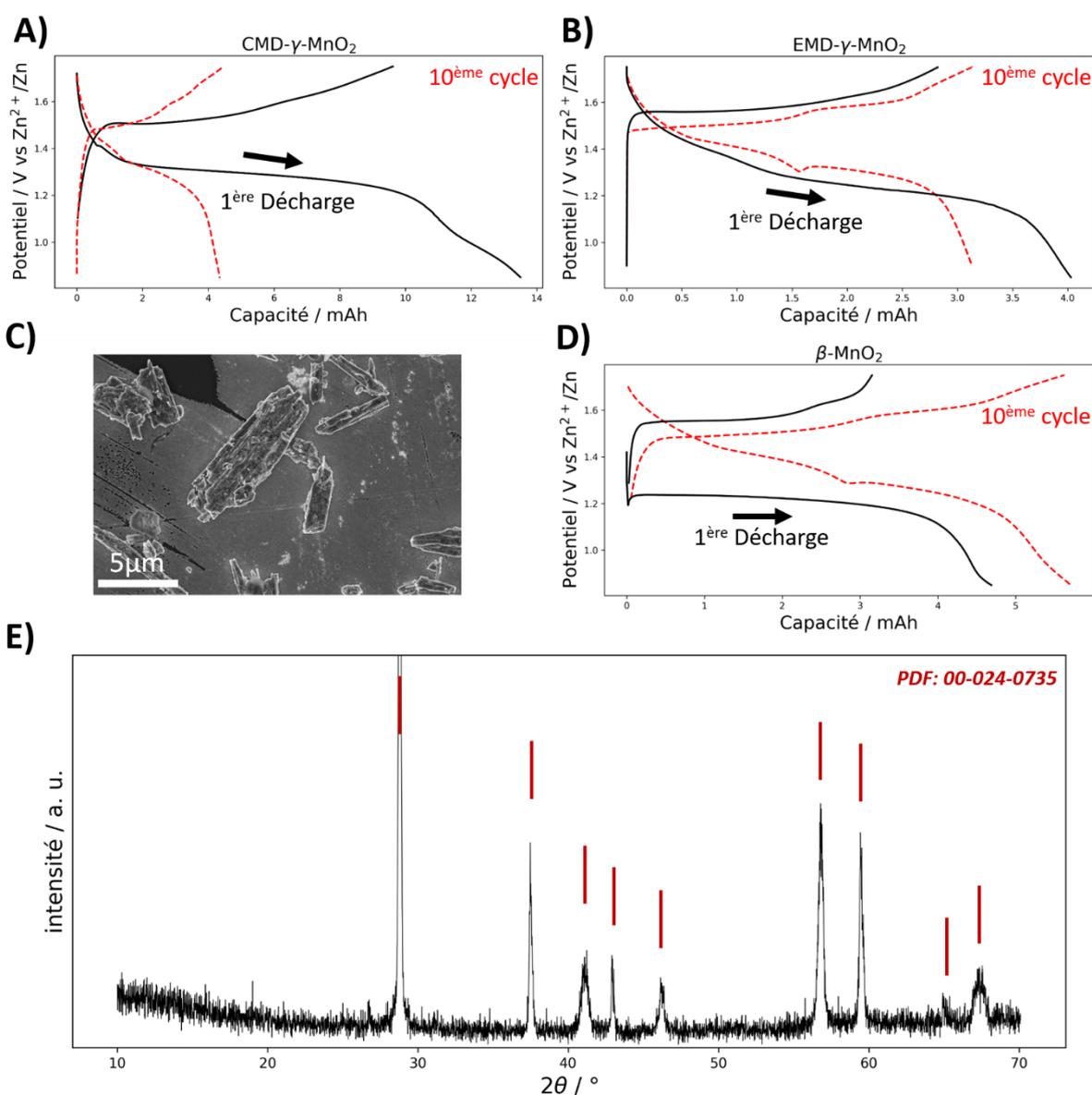


Figure II-4 : Profils de tension du 1^{er} (ligne noire) et 10^{ème} (ligne rouge pointillée) cycle à \pm 2 mA des cellules : **A)** CMD- γ -MnO₂/Zn, **B)** EMD- γ -MnO₂/Zn (cellules démarrées en décharge). Conditions de Yamamoto : Cathode : 40 mg de MnO₂ mélangé à 10 mg de poudre de C_{sp}. Electrolyte : 200 μ L de 2M ZnSO₄. Anode : Feuille de Zn. Température : 25°C. **C)** Image MEB

du matériau β -MnO₂. **D)** Profils de tension du 1^{er} (ligne noire) et 10^{ème} (ligne rouge pointillée) cycle à ± 2 mA d'une cellule β -MnO₂/Zn, cyclée dans les mêmes conditions que A et B. **E)** Diagramme de diffraction des rayons X de β -MnO₂, attributions (rouge) : (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310) (PDF 00-024-0735, pyrolusite MnO₂)¹⁴⁸

Nous pouvons tirer trois conclusions importantes de cette première étude :

- Les batteries Zn-MnO₂ montrent la même courbe galvanostatique au-delà du premier cycle indépendamment du polymorphe utilisé. Donc par la suite, nous pourrions simplifier notre approche à l'étude d'un seul polymorphe.
- En revanche, les profils galvanostatiques de la première décharge semblent intrinsèques à la phase MnO₂ utilisée.
- La conversion de MnO₂ est dépendante, outre de la structure cristallographique, de la taille des particules du matériau à cause de sa faible conductivité.^{138,146}

II.3 Identification du mécanisme électrochimique des batteries aqueuses Zinc-MnO₂

Afin de mieux comprendre le processus de conversion de MnO₂ dans un électrolyte à base de sulfate de zinc, nous avons effectué une analyse par ICP-MS (voir **Matériaux et méthodes M II-2**). L'étude consiste à mesurer la quantité de Mn dans le mélange cathodique lorsque la batterie est complètement déchargée, ou déchargée puis chargée. Les conditions de cyclage sont équivalentes à celles utilisées dans l'étude précédente, c'est-à-dire que le rapport électrolyte/masse de MnO₂ ainsi que le courant a été normalisé par rapport aux conditions proposées par Yamamoto. Le système contient initialement 20 mg de EMD-MnO₂, CMD-MnO₂ ou β -MnO₂, mélangés à 5 mg de C_{sp}.

La poudre de MnO₂ est collectée et lavée plusieurs fois puis filtrée et centrifugée afin d'éliminer complètement les restes d'électrolyte. Dans un deuxième temps, la poudre a été dissoute dans 50 mL de 5% H₂O₂/5% HNO₃/90 % H₂O.¹⁴⁹ La solution riche en manganèse est ensuite filtrée afin d'enlever les restes de carbone, puis diluée pour obtenir une concentration proche de 1 ppm (requis pour la détection par ICP-MS). Les résultats de la quantification sont présentés dans le **Tableau II-1**.

Type de MnO ₂	Quantité de Mn à tension de circuit ouvert / Blanc (mg)	Quantité de Mn à la fin de la décharge (mg)	Quantité de Mn à la fin de la charge (mg)
CMD-γ-MnO ₂	10,35 (± 0,19)	3,67 (± 0,15)	9,98 (± 0,17)
EMD-γ-MnO ₂	9,04 (±0,1)	7,17 (±0,1)	8,97 (±0,15)
β-MnO ₂	7,8 (± 0,13)	5,2 (± 0,12)	7,55 (± 0,2)

Tableau de données II-1 : Quantification de Mn contenu dans la cathode des cellules Zn-MnO₂ (CMD, EMD et β-MnO₂) à circuit ouvert (colonne 1), en fin de décharge (colonne 2) et en fin de la charge (colonne 3). Le protocole de la quantification est détaillé en Matériaux et méthodes M II-2

La première colonne du tableau donne la quantité de Mn contenue dans les cellules CMD, EMD, et β-MnO₂ assemblées et préservées à l'OCV pendant 5 heures. Comme la quantité de Mn obtenue est très inférieure aux 12,5 mg attendus pour 20 mg de MnO₂, nous avons analysé la poudre de MnO₂ seule et sans aucun traitement préalable pour vérifier l'origine de l'écart. Les polymorphes de MnO₂ (sans carbone) ont été dissous dans 50 mL de 5% H₂O₂/5% HNO₃/90% H₂O puis analysés par ICP-MS. Dans ces conditions, les résultats montrent des taux de Mn systématiquement inférieurs aux valeurs attendues : 10,12 mg pour CMD-γ-MnO₂, 9,37 mg pour EMD-γ-MnO₂ et 8,5 mg pour β-MnO₂ (Voir **Matériaux et méthodes M II-2**). Nous supposons donc que les trois MnO₂ contiennent des impuretés ou de l'eau de structure.

A la fin de la première décharge (deuxième colonne du **Tableau II-1**), les résultats montrent une diminution de la quantité de manganèse dans l'électrode, tandis que durant la charge suivante, l'électrode récupère la quasi-totalité de la masse initiale (troisième colonne **Tableau II-1**). Ceci suggère que le mécanisme d'électrodissolution et d'électroprécipitation de MnO₂ est bien présent dans les systèmes Zn-MnO₂.

Pour savoir dans quelle proportion cette réaction contribue au mécanisme de stockage de charge global, nous avons comparé les variations de masse expérimentales (différence entre les colonnes 1 et 2 pour la décharge et entre les colonnes 3 et 2 pour la charge) à la quantité d'électrons échangés obtenue par la loi de Faraday d'après la capacité reportée pour chaque batterie. De manière surprenante, il s'avère que le rapport entre le nombre d'électrons

échangés au cours de la première décharge et la quantité de Mn consommé dans la cathode est d'environ 2 pour CMD et EMD MnO₂, et proche de 1,7 pour le polymorphe β-MnO₂. Il est probable que l'état d'oxydation initial de ce composé ait un impact sur ce rapport, mais nous n'avons pas pu faire d'étude complémentaire pour confirmer le degré d'oxydation exact de ce composé. Toutefois, ces résultats sont proches de la valeur théorique de 2e⁻ par manganèse pour la réaction d'électrodissolution de MnO₂ ($\text{MnO}_2 \text{ (s)} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} \text{ (aq)} + 2\text{H}_2\text{O}$), confirmant ainsi qu'il s'agit du processus majoritaire.

Le même calcul a été effectué pour le gain de masse observé dans les cellules chargées. Cette fois le rapport e-/Mn est nettement inférieur à 2 (entre 1,6 et 1,3), ce qui indique que la composition chimique du/des matériau(x) électrodéposés est différente de MnO₂. En effet, il est probable que ce processus implique l'électrodéposition d'un oxyde de manganèse avec un degré d'oxydation moyen inférieur à 4. Ceci sera discuté par la suite lorsque nous procéderons à la caractérisation des produits de réaction par TEM et spectroscopie Raman.

Nous avons pensé que les variations de masse observées tant en décharge qu'en charge ne sont pas uniquement de nature électrochimique mais perturbées par un processus chimique car d'après les données thermodynamiques,¹⁵⁰ Mn²⁺ est thermodynamiquement instable dans l'eau en présence de O₂ dissous qui peut l'oxyder pour former des précipités d'(hydr)oxydes de Mn selon la valeur du pH.¹⁵¹ Cette hypothèse peut être écartée car les solutions contenant du Mn²⁺ en présence d'oxygène (aérées) sont connus pour rester limpides pendant de très longues périodes (années) à cause des obstacles cinétiques à l'oxydation du Mn²⁺ par l'O₂ dissous.^{151,152} De plus, la quantité d'O₂ dissous disponible dans l'électrolyte (piégé dans un dispositif de batterie hermétique) est très inférieure (< 1 %) à la quantité nécessaire pour une réoxydation complète du Mn²⁺. Nous pouvons donc conclure que les ions Mn²⁺ dissous pendant la décharge sont majoritairement électrodéposés et cela indépendamment du polymorphe de MnO₂ étudié. Les observations précédentes sont résumées dans la **Figure II-5**.

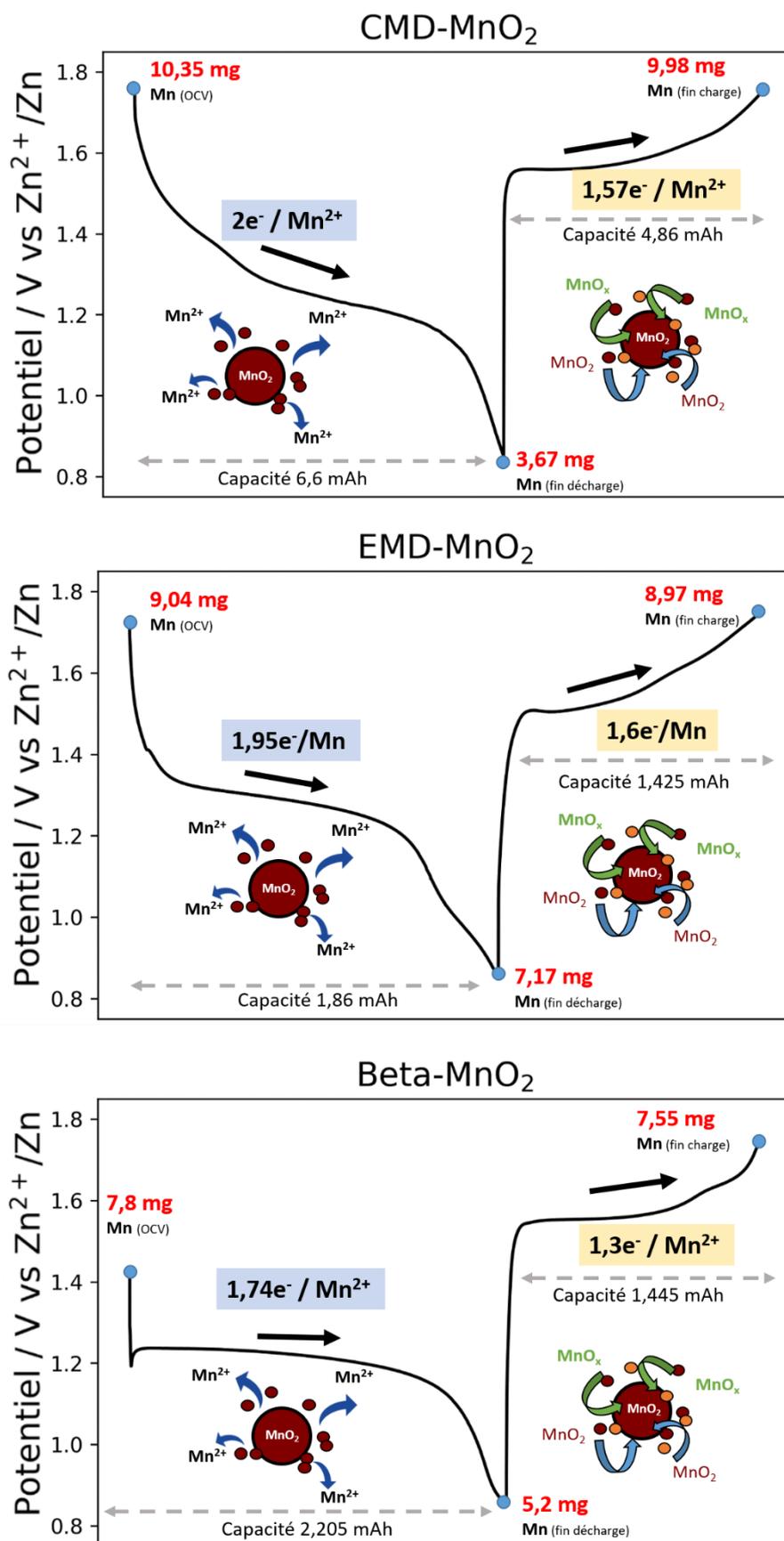


Figure II-5 : Profils galvanostatiques en fonction de temps des cellules CMD, EMD et β -MnO₂ avec leur rapport e⁻/Mn respectif, obtenu par quantification ICP-MS

II.4 Analyse du comportement électrochimique des différentes sources de MnO₂

Il est surprenant d'observer des profils de tension très différents pendant la première décharge sachant qu'il s'agit d'un mécanisme d'électrodissolution dans tous les cas (**Figure II-5**). En effet, nous avons vu précédemment que les composés γ -MnO₂ (CMD et EMD) ne présentent pas un signal électrochimique bien défini, tandis que β -MnO₂ présente un plateau de décharge à 1,25 V. Une telle différence au cours du premier processus d'électrodissolution peut provenir de deux phénomènes :

- La conductivité faible et/ou surface spécifique peu développée du polymorphe β -MnO₂ qui induisent une surtension au cours de la première décharge (surface spécifique de 5.26 m²/g contre \approx 53 m²/g pour CMD et EMD γ -MnO₂).
- D'un changement de pH lors du fonctionnement de la cellule en accord avec la loi de Nernst, qui prévoit que la tension de la réaction d'électrodéposition/dissolution varie en fonction de pH.

Pour tester l'hypothèse d'une variation de pH induite par la nature du MnO₂ une approche consiste à placer 50 mg de chaque composé dans 50 mL d'eau distillée (pH = 6) et de suivre le pH du surnageant sous agitation pendant 30 minutes. Les résultats montrent de façon inattendue que le pH de la solution augmente de deux unités pour β -MnO₂ alors qu'il augmente à peine de 0,5 unité pour EMD-MnO₂ et CMD-MnO₂.

L'augmentation de pH observée pour le polymorphe β -MnO₂ pourrait s'expliquer par la présence de groupements basiques physisorbés à la surface des particules provenant des précurseurs de la synthèse,¹⁵³ mais elle ne permet pas d'expliquer une variation de potentiel si importante dans l'électrolyte sachant que le pH initial de ce dernier est légèrement acide (pH = 3,9, **Figure II-6A**). Aussi, lorsqu'on cycle une cellule β -MnO₂ dans laquelle le composé a été lavé au préalable, on constate que son potentiel de décharge est identique, ce qui nous amène à conclure que les différences de potentiel sont plutôt liées à des phénomènes de surtension sachant que la surface spécifique de β -MnO₂ est plus faible.

En revanche, si cela est vrai, nous nous attendons à avoir un même profil de tension de décharge pour les composés EMD et CMD-MnO₂ car les deux possèdent une surface spécifique équivalente mais comme nous pouvons l'apercevoir dans la **Figure II-6B**, ce n'est pas le cas et nous sommes sans explication.

EMD-MnO₂ a un profil de décharge à plus haut potentiel que CMD-MnO₂. Cela est probablement le signe d'une acidité plus importante dans le matériau. Les deux matériaux peuvent en effet contenir des quantités de protons structuraux différentes. En effet, les γ -MnO₂ sont connus pour contenir une quantité non négligeable de lacunes cationiques provenant de la substitution de Mn(IV) par Mn(III). Dans la plupart des cas, ces lacunes sont compensées par des protons structuraux.^{141,146} Ces espèces pourraient être responsables des légères différences de pH. Cependant, nous n'excluons pas la possibilité que ces variations dans les profils de tension reportées au cours de la première décharge soient liées à d'autres phénomènes intrinsèques de la structure cristalline (discuté dans la **Figure II-3**).

A ceci s'ajoutent d'autres paramètres comme la taille des particules ou leur porosité. Dans l'ensemble, tous ces facteurs témoignent de la complexité qui entoure les polymorphes de MnO₂ et donc la compréhension du système Zn-MnO₂.

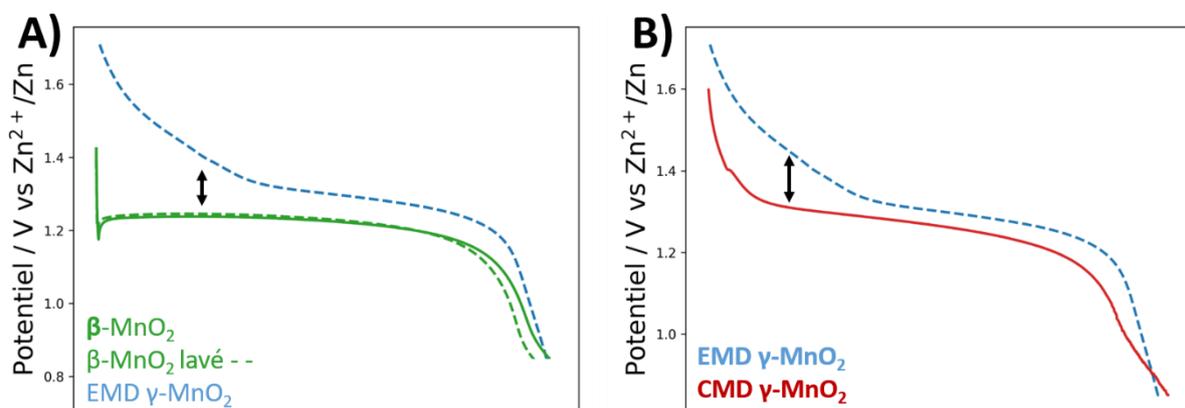


Figure II-6 : **A)** Profils galvanostatiques de la 1^{ère} décharge de cellules β -MnO₂ et EMD- γ -MnO₂ (capacité normalisés). **B)** Profils galvanostatiques de la 1^{ère} décharge de cellules CMD-MnO₂ et EMD- γ -MnO₂ (capacité normalisés)

II.5 Effet des ion Mn²⁺ comme additif dans les batteries

En dehors de la nature de MnO₂, nous nous sommes intéressés à l'impact de l'électrolyte sur les performances électrochimiques des électrodes de MnO₂, jusque-là étudiées seulement dans l'électrolyte 2 M ZnSO₄ (comme proposé par Yamamoto). Cependant, plusieurs études récentes révèlent que l'addition de 0,1 M MnSO₄ permet d'améliorer la cyclabilité à long terme de ces systèmes.^{78,98}

Pour vérifier l'influence bénéfique de Mn^{2+} reportée, le comportement électrochimique des cellules CMD- MnO_2 , EMD- MnO_2 et β - MnO_2 contenant ou non du Mn^{2+} dans l'électrolyte ont été comparés sur la **Figure II-7**. A notre surprise, les résultats ne montrent aucune modification au cours de la première décharge puisque la capacité est sensiblement la même, alors qu'il affecte négativement la tenue en capacité. Ces observations confirment que Mn^{2+} comme additif n'empêche pas la dissolution du MnO_2 comme cela a été postulé précédemment par Pan *et al.* en 2016.⁹⁸ On se gardera toutefois de généraliser cette observation car il est possible que dans certaines conditions expérimentales, par exemple lorsque les cellules sont faiblement chargées en MnO_2 et contiennent un grand volume d'électrolyte, que l'addition de manganèse prévienne l'appauvrissement en ions Mn^{2+} à l'interface électrode/électrolyte pendant le processus d'électrodéposition. Dans nos conditions, la quantité de Mn^{2+} à la fin de la première décharge (dans 100 μ L d'électrolyte) est estimée à 1,2 M dans les cellules CMD- MnO_2 , 0,32 M dans les cellules EMD- MnO_2 et à 0,47 M dans les cellules β - MnO_2 . Ainsi, il est très peu probable que Mn^{2+} soit déficitaire au cours du processus de charge.

Lorsqu'on compare les performances à long terme des trois types de MnO_2 , nous pouvons observer que les cellules CMD- MnO_2 /Zn ne présentent pas les mêmes performances électrochimiques dans les deux électrolytes (**Figure II-7C**). En effet, la cellule CMD- MnO_2 contenant initialement Mn^{2+} dans l'électrolyte montre une perte de capacité significative. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la solubilité de Mn^{2+} est relativement limitée (3,5 mol/L pour $MnSO_4$ à 25°C dans l'eau pure). Il est donc probable que certaines réactions secondaires soient exacerbées par la saturation de l'électrolyte en Mn^{2+} .

Afin de mettre en évidence les produits de réaction, nous avons procédé à la caractérisation structurale des matériaux de cathode par TEM et spectroscopie Raman.

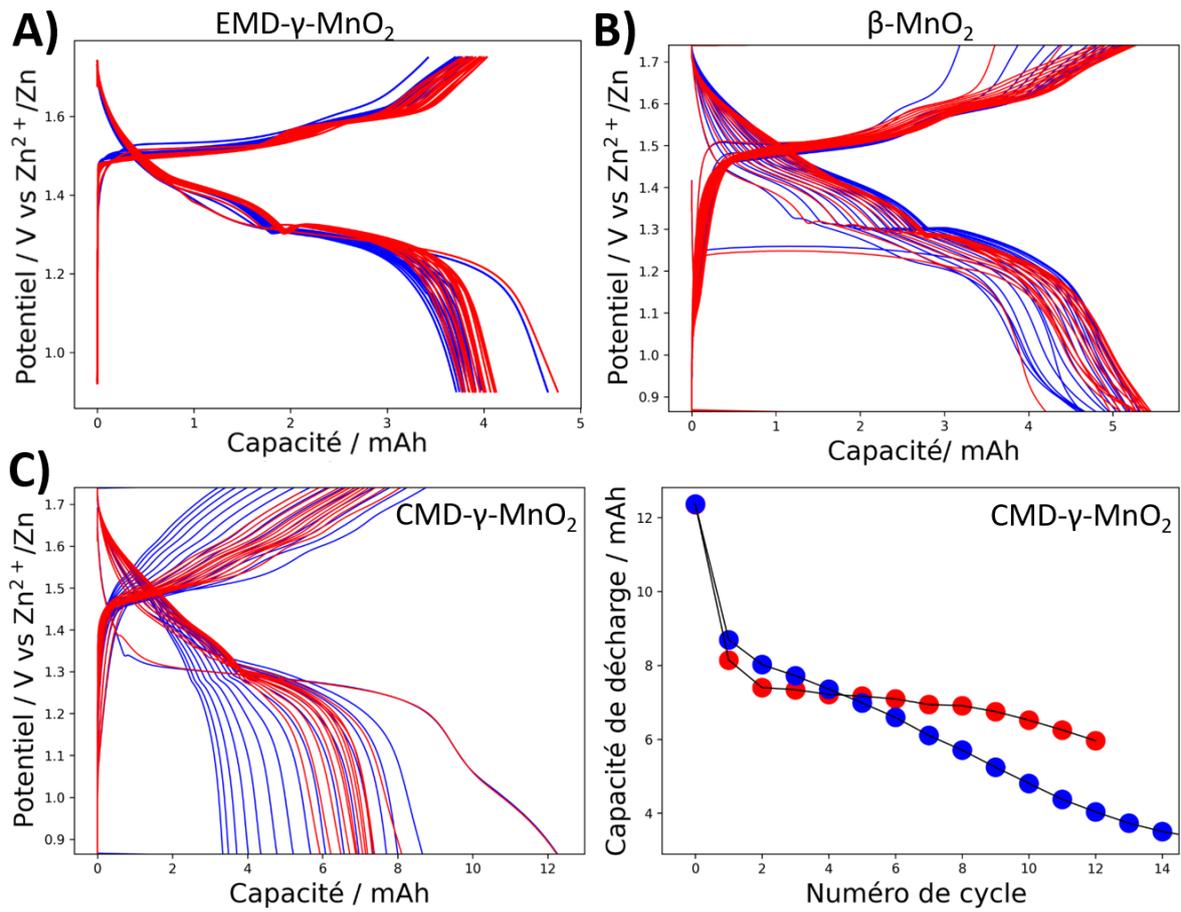


Figure II-7 : Profils de cyclage galvanostatique à ± 2 mA de **A)** Cellules EMD- γ - MnO_2/Zn , **B)** Cellules β - MnO_2 , et **C)** Cellules CMD- γ - MnO_2/Zn (conditions de Yamamoto), dans deux électrolytes différents (200 μ L) : 2 M $ZnSO_4$ (ligne rouge) et 2 M $ZnSO_4$ + 0,2 M $MnSO_4$ (ligne bleu)

II.6 Caractérisation des produits de réaction par TEM

Pour étudier le processus électrochimique de dissolution-précipitation, des mesures SAED (selected area electron diffraction), HAADF-STEM (annular dark field imaging in a scanning transmission electron microscope), EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy) et EELS (electron energy loss spectroscopy) ont été faites sur des échantillons ex-situ dans les mêmes conditions expérimentales que celles établies précédemment. Trois échantillons de dénotés 1, 2 et 3 correspondant aux états de charge et de décharge d'une cellule EMD- MnO_2/Zn ont été étudiés comme indiqué ci-dessous :

- Cellule EMD- MnO_2/Zn déchargée une fois (échantillon 1)
- Cellule EMD- MnO_2/Zn déchargée-chargée une fois (échantillon 2)
- Cellule EMD- MnO_2/Zn déchargée-chargée dix fois et arrêté en charge (échantillon 3)

La cartographie STEM-EDX obtenue à la fin de la première décharge (échantillon 1) est présentée sur la **Figure II-8A**, panneau de gauche. Deux régions peuvent être distinguées :

- Une région constituée de particules riches à la fois en Zn et S sans trace de Mn attribuées à $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Le composé ZHS identifié dans les échantillons est très peu cristallin et sa structure peut être uniquement reconnue par cartographie EDX (probablement à cause de la préparation pré-TEM). Sa présence dans l'électrode s'explique par le fait que la dissolution de MnO_2 en Mn^{2+} induit une augmentation du pH responsable de la précipitation in-situ de l'électrolyte (voir chapitre I).
- Une deuxième région constituée de nanoparticules cristallines d'une taille de 50-200 nm (**Figure II-8A**). Les cristallites sont composés de Mn et de O avec un rapport atomique proche de 1:2 obtenu par analyse EDX. Les motifs SAED de MnO_2 peuvent être indexés à une structure monoclinique C2/m avec $a \approx 13,7 \text{ \AA}$, $b \approx 2,9 \text{ \AA}$, $c \approx 4,5 \text{ \AA}$, $\beta \approx 90,5^\circ$ (**Figure II-8B**, gauche). De plus, les images HAADF-STEM démontrent une structure d'intercroissance pyrolusite-ramsdellite (mélange de tunnels 1×1 et 1×2)^{143,147} (**Figure II-8B** droite) correspondant au composé EMD- MnO_2 n'ayant pas réagi (comme caractérisé dans les clichés du matériau non cyclé en **Matériaux et méthodes M II-3**), en accord avec le taux de conversion électrochimique au cours de la première décharge qui est de seulement 16%. La structure cristalline $\gamma\text{-MnO}_2$ contient des traces de Zn dans des proportions atomiques Mn/Zn 98:2 (obtenues par EDX), probablement à cause des résidus d'électrolyte piégés dans le matériau (**Figure II-8C**). Le fait que nous n'ayons pas pu identifier la présence de la phase spinelle ZnMn_2O_4 , de la phase hausmannite MnOOH ou d'un autre produit de composition chimique différente par TEM nous permet de conclure que le mécanisme de décharge est basé sur l'électrodissolution de MnO_2 et la précipitation locale de ZHS.

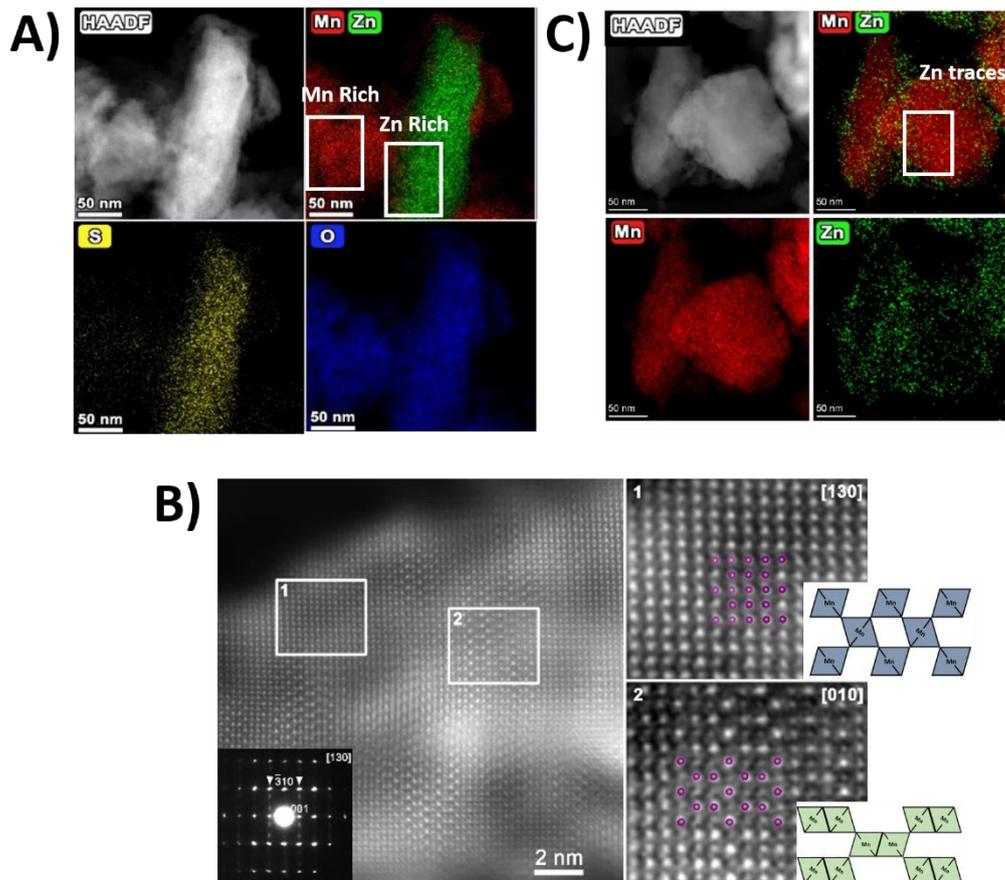


Figure II-8 : **A)** HAADF-STEM de l'échantillon 1 avec les cartes élémentaires de O, Mn, Zn et S. **B)** Le schéma SAED indiquent les réflexions des domaines orientés [130] et [010]. Les rectangles blancs ("1" et "2") indiquent les domaines [130] et [010] de la structure γ -MnO₂ (agrandie à droite avec les atomes de Mn représentés par des sphères violettes). **C)** HAADF-STEM de l'échantillon 1 avec les cartes élémentaires de Mn et Zn. Les rectangles blancs indiquent la présence des traces de Zn dans certaines particules de MnO₂

La morphologie comme la composition chimique de l'échantillon à la fin de la charge suivante (échantillon 2) change radicalement avec notamment une diminution significative de la taille et du nombre d'agglomérats de ZHS. En revanche, nous avons identifié la présence de deux phases à base de Mn avec des rapports Zn:Mn différents. La première possède des proportions atomiques Mn/Zn 98:2 avec une structure monoclinique γ -MnO₂ comme celle identifiée dans l'échantillon 1. La seconde phase possède une morphologie très différente, il s'agit des fibres entrelacées de faible cristallinité qui contiennent à la fois du Zn et du Mn (**Figure II-9A** gauche). La cartographie élémentaire STEM-EDX montre un rapport atomique Zn:Mn de 25:75 dans la structure, ce que nous permet de lui attribuer la composition chimique Zn_{0,33}MnO₂. Le schéma SAED indique que cette phase adopte la structure hexagonale akhtenskite ϵ -MnO₂ (sp. gr.

P63/mmc)¹⁵⁴(**Figure II-9A** milieu). La présence d'un large anneau de diffraction proéminent à $\sim 3.55 \text{ \AA}$ suggère un ordre supplémentaire induit par la présence de Zn dans la structure $\epsilon\text{-MnO}_2$. De plus, l'état de valence du Mn dans cette phase a été mesuré comme étant + 3,3 par EELS, ce qui est en bon accord avec la composition chimique proposée par EDX (**Figure II- 9A** droite). Ceci confirme que Zn fait partie de la structure de la phase formée au cours de la charge. Il est important de spécifier que cette phase n'est pas un produit provenant de l'insertion du Zn dans le matériau puisque sa présence n'a pas pu être identifiée sur l'échantillon déchargé là où tout produit d'insertion se forme. Il est fortement probable que la source de Zn dans la structure MnO_2 provienne de la dissolution simultanée de ZHS et de l'électroprécipitation de MnO_2 au cours de la charge. La formation de $\text{Zn}_{0,33}\text{MnO}_2$ n'est pas spécifique aux cellules EMD- MnO_2 . En effet, les images HAADF-STEM et les motifs SAED de CMD- MnO_2 et $\beta\text{-MnO}_2$ obtenus à la fin de la première charge montrent aussi la présence de la phase $\text{Zn}_{0,33}\text{MnO}_2$ de structure $\epsilon\text{-MnO}_2$ akhtenskite (**Figures II 9B, C**).

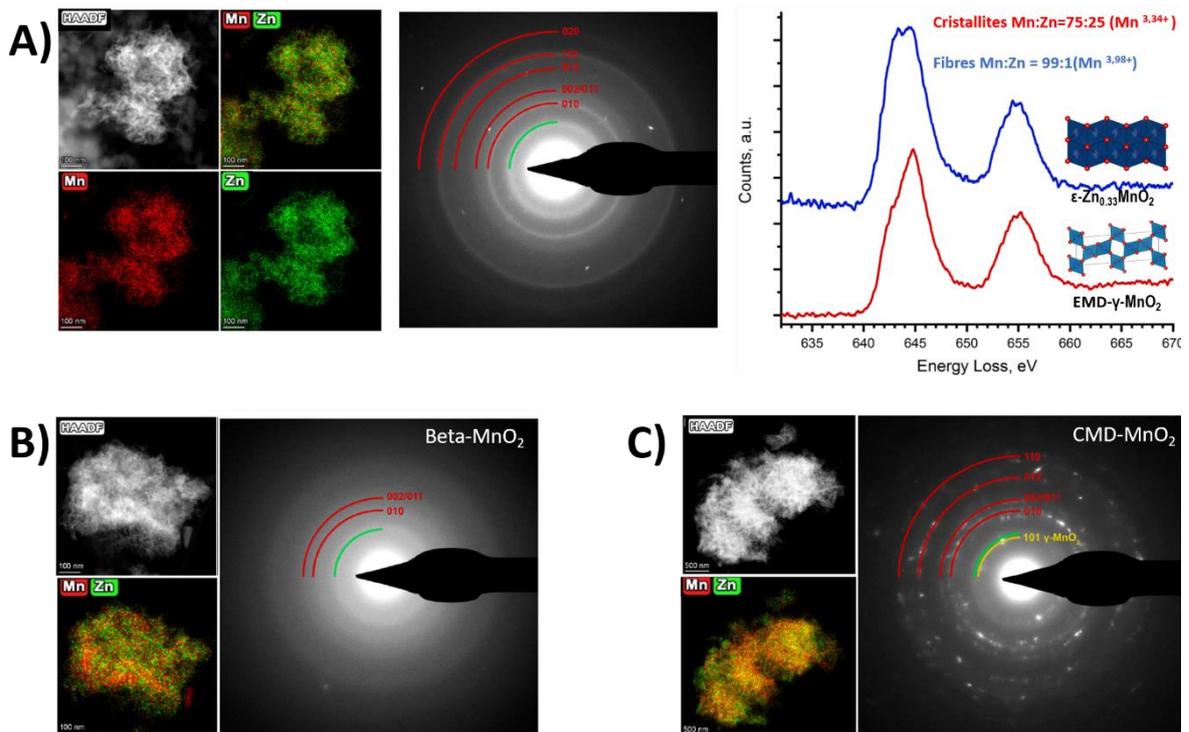


Figure II-9 : **A)** Image HAADF-STEM des particules fibreuses dans l'échantillon 2 (1^{ère} charge) avec les cartes élémentaires de Mn et Zn. Les motifs SAED correspondantes ont été indexés en supposant la structure $\epsilon\text{-MnO}_2$ akhtenskite (lignes rouges). Spectres EELS représentatifs de deux cristallites. **B)** Image HAADF-STEM des particules fibreuses dans la cellule Zn/ $\beta\text{-MnO}_2$ (1^{ère} charge) avec les cartes élémentaires de Mn et Zn et leur correspondant motifs SAED. **C)** Image HAADF-STEM des particules fibreuses dans la cellule Zn/CMD- $\gamma\text{-MnO}_2$ (1^{ère} charge) avec les cartes élémentaires de Mn et Zn et leur correspondant motifs SAED

Finalement, nous observons que comme pour l'échantillon 2, les schémas SAED et les images HAADF-STEM à haute résolution de l'échantillon 3 révèlent la présence de deux types de particules : les premières possèdent un ratio Mn:O proche de 2:1 et une structure cristalline γ -MnO₂ (**Figure II-10**), tandis que les secondes possèdent un ratio atomique Mn:Zn de 75:25 et ont donc été attribuées à la phase Zn_{0,33}MnO₂. Les images HAADF-STEM et les motifs SAED ont été indexés en supposant la structure akhtenskite ϵ -MnO₂ (**Figure II-10**, droite). Les agglomérats de Zn_{0,33}MnO₂ sont de taille conséquente par rapport à l'échantillon 2 (fin de la première charge) et leur présence prédomine largement dans l'échantillon, signifiant leur accumulation au fil des cycles. Cela suggère que l'électrodissolution/précipitation n'est pas réversible à 100 %.

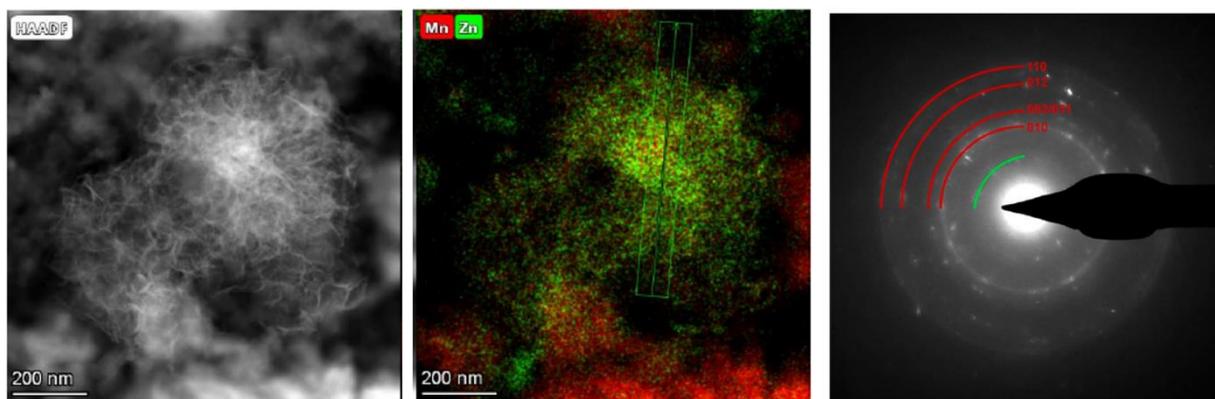
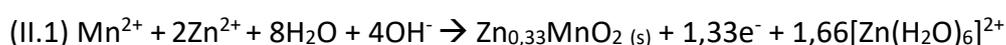


Figure II-10 Image HAADF-STEM des particules fibreuses dans la cellule EMD- γ -MnO₂ (déchargées-chargées 10 fois et arrêtée en charge) avec les cartes élémentaires de Mn et Zn et leur correspondant motifs SAED

Si la présence de Zn_{0,33}MnO₂ permet d'expliquer la baisse du rapport électrons échangés par manganèse (1,3 ; voir **Réaction II.1**), celui-ci est significativement plus faible que le rapport déduit des mesures ICP (1,6 ; voir **Figure II-5**). Nous supposons donc que MnO₂ est également formé pendant la charge, bien qu'une différence dans la distribution spatiale de Mn, O et Zn dans les particules en forme de fibres entrelacées (electrodéposées) n'ait pas pu être observée dans la cartographie élémentaire EDX.



L'étude SAED, HAADF-STEM, EDX et EELS a permis de confirmer et caractériser les produits de la transformation électrochimique de MnO₂. Nous pouvons souligner quelques points importants :

- ZHS précipite dès la première décharge et il se dissout pendant le processus de charge.
- L'électroprécipitation de $Zn_{0,33}MnO_2$ est responsable de la baisse du ratio e-/Mn observé par ICP.
- L'électroprécipitation de MnO_2 est aussi présente dans le système mais sa nature cristallographique n'a pu pas être déterminée, probablement à cause de la composition très complexe des échantillons (et les limitations de la technique).
- $Zn_{0,33}MnO_2$ est bien distincte de la phase type Zn_xMnO_{2+x} (Mn IV) suggérée dans quelques travaux récents,^{113,114} vu que la cartographie élémentaire HAADF-STEM ne présente pas d'excès d'oxygène.
- $Zn_{0,33}MnO_2$ n'est pas un produit de l'insertion de Zn dans le matériau puisqu'il est majoritairement présent dans les échantillons chargés et absent sur la première décharge.
- $Zn_{0,33}MnO_2$ n'est pas réversible à 100% et il s'accumule au cours des cycles.

II.7 Etude dynamique de la réaction d'électrodissolution/électroprécipitation de MnO_2 par Raman *operando*

Afin de comprendre le mécanisme et la cinétique du processus d'électroprécipitation/dissolution des espèces MnO_2 et $Zn_{0,33}MnO_2$, nous avons favorisé les études in-situ. Plus spécifiquement, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie Raman pour compléter le suivi ex situ déjà réalisé par ICP et TEM, puisqu'elle permet de sonder certaines transformations structurales des oxydes de manganèse.¹⁵⁵ Par soucis de simplicité et pour s'assurer que les bandes Raman des matériaux électrodéposés et celles des matériaux de départ ne se superposent pas et ne complexifient pas la caractérisation,¹⁵⁶ nous avons décidé d'assembler une cellule ne contenant pas de MnO_2 au départ (puisque de toute manière, ce sont les composés électrodéposés qui dominent le système au cours des cycles). Un simple support de C_{sp} joue donc le rôle de cathode et l'approvisionnement en MnO_2 provient de l'oxydation des ions Mn^{2+} contenus dans l'électrolyte au cours d'une première charge (ici, l'électrolyte est composé de 2 M $ZnSO_4$ + 0,2 M $MnSO_4$).

Cette étude Raman a été effectuée au laboratoire à l'aide d'une cellule électrochimique Raman étanche. Les spectres sont recueillis sur le substrat de carbone-PTFE (de 260 mg, composition 10% PTFE et 90% C_{sp}) à travers la fenêtre d'observation de la cellule Raman qui contient initialement 2 mL d'électrolyte, un séparateur en fibre de verre et une lame de Zn

préalablement trouée pour laisser passer le faisceau laser jusqu'au substrat de carbone. Le schéma de la cellule est détaillé dans la partie **Matériaux et méthodes M II-4**. Pour électrodéposer MnO_2 , nous avons appliqué un courant constant de 2,2 mA pendant 110 minutes. Le profil de tension ainsi que les spectres Raman associés sont présentés dans la **Figure II-11 A, B**.

Cette première charge ou étape d'électrodéposition présente un plateau unique à $\sim 1,9$ V (par rapport à Zn^{2+}/Zn), ce qui diffère du signal électrochimique habituellement observé (**Figure II-11A**, gauche). La différence de tension peut probablement s'expliquer par le fait que la cellule ne contient pas de ZHS (produit normalement au cours de la première décharge). Le comportement électrochimique du système sous l'effet de ZHS sera au cœur de la discussion du chapitre III. Les spectres Raman acquis pendant le processus de charge montrent la croissance d'un composé ayant principalement trois bandes Raman à 506 cm^{-1} , 563 cm^{-1} et 637 cm^{-1} (**Figure II-12 A, gauche** et **Figure II-11 B**), qui ne sont pas très éloignés des spectres reportés dans la littérature pour les matériaux de type $\gamma\text{-MnO}_2$ comme il a été proposé par Julien *et al.* en 2004 (quelques exemples sont montrés dans la **Figure II-12 A, droite**).^{137,157}

La structure cristallographique du composé a été confirmée par XRD et SAED-HRTEM (**Figure II-12 B, C**). Les anneaux de diffraction montrent des distances inter-planaires correspondant à la structure hexagonale $\epsilon\text{-MnO}_2$ akhtenskite (sp. gr. $P6_3/mmc$, $a \approx 2,786\text{ \AA}$, $c \approx 4,412\text{ \AA}$). Ceci est un bon accord avec les spectres Raman puisque l'arrangement des octaèdres Mn-O dans la phase $\epsilon\text{-MnO}_2$ peut aussi être décrit comme l'intercroissance des phases rutile et ramsdellite comme nous l'avons vu pour les composés $\gamma\text{-MnO}_2$ (CMD et EMD), ne se différenciant que par la quantité des défauts de Wolff dans la structure (voir note en bas de page¹).

¹ A la différence des autres $\gamma\text{-MnO}_2$, le schéma de diffraction des rayons X de $\epsilon\text{-MnO}_2$ présente une symétrie hexagonale. Cette caractéristique peut être expliquée par un effet de microjumelage sur les plans de la structure ramsdellite qui augmente le paramètre de maille.¹³⁹ Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\epsilon\text{-MnO}_2$ est de très mauvaise qualité, caractéristique des phases électrodéposées. Toutefois, lorsque celui-ci est comparé à ceux de composés CMD et EMD MnO_2 , nous pouvons constater que les trois présentent des réflexions proches à 37° , 42° et 56° (2θ), (**Figure II-12C**) preuve de leur ressemblance structurale (même si les pics restent compliqués à attribuer avec certitude).

A la différence des particules de $Zn_{0,33}MnO_2$ caractérisées dans l'étude précédente, les particules électrodéposées présentent un rapport atomique Zn:Mn très faible proche de 6:94 mesuré par EDX. La quantité infime de Zn détectée correspond très probablement à des résidus d'électrolyte, puisque l'anneau SAED à 3,55 Å caractéristique de l'ordonnement Zn/Mn dans $Zn_{0,33}MnO_2$ est absent, confirmant qu'il s'agit d'une structure pure ϵ - MnO_2 .^{139,158}

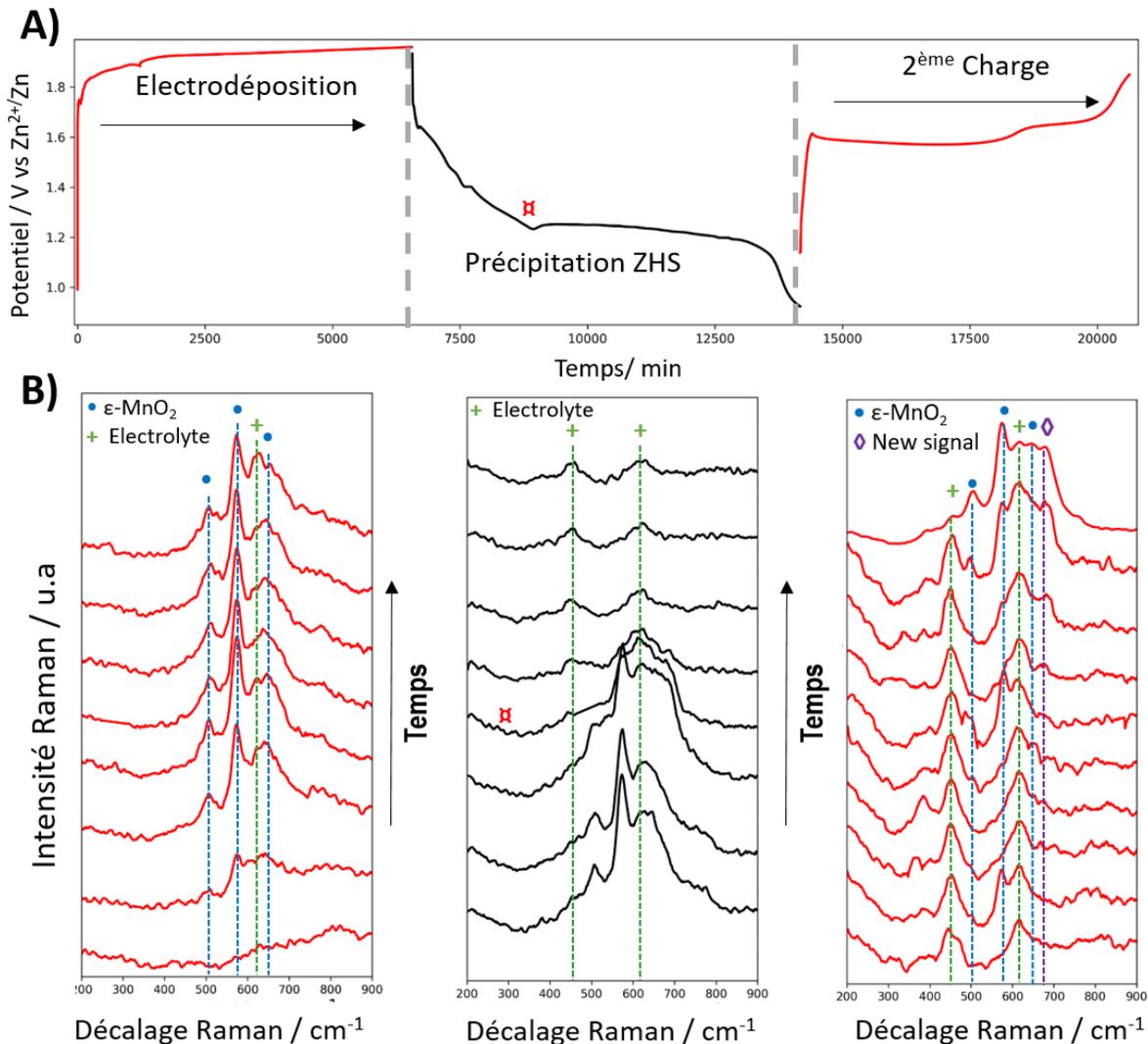


Figure II-11 : **A)** Charge galvanostatique à $\pm 2,2$ mA d'une cellule composée d'une électrode de substrat PTFE- C_{sp} comme cathode et d'une feuille de Zn comme électrode de référence et contre-électrode. Le volume d'électrolyte est fixé à 2 mL (2 M $ZnSO_4$ + 0,2 M $MnSO_4$). **B)** Evolution des spectres Raman in situ acquis à l'aide d'un laser de longueur d'onde 514 nm. Temps de collecte : 802 s (représente 0,57 mAh de capacité d'intervalle). L'électrolyte a été remplacé entre l'électrodéposition et la première décharge

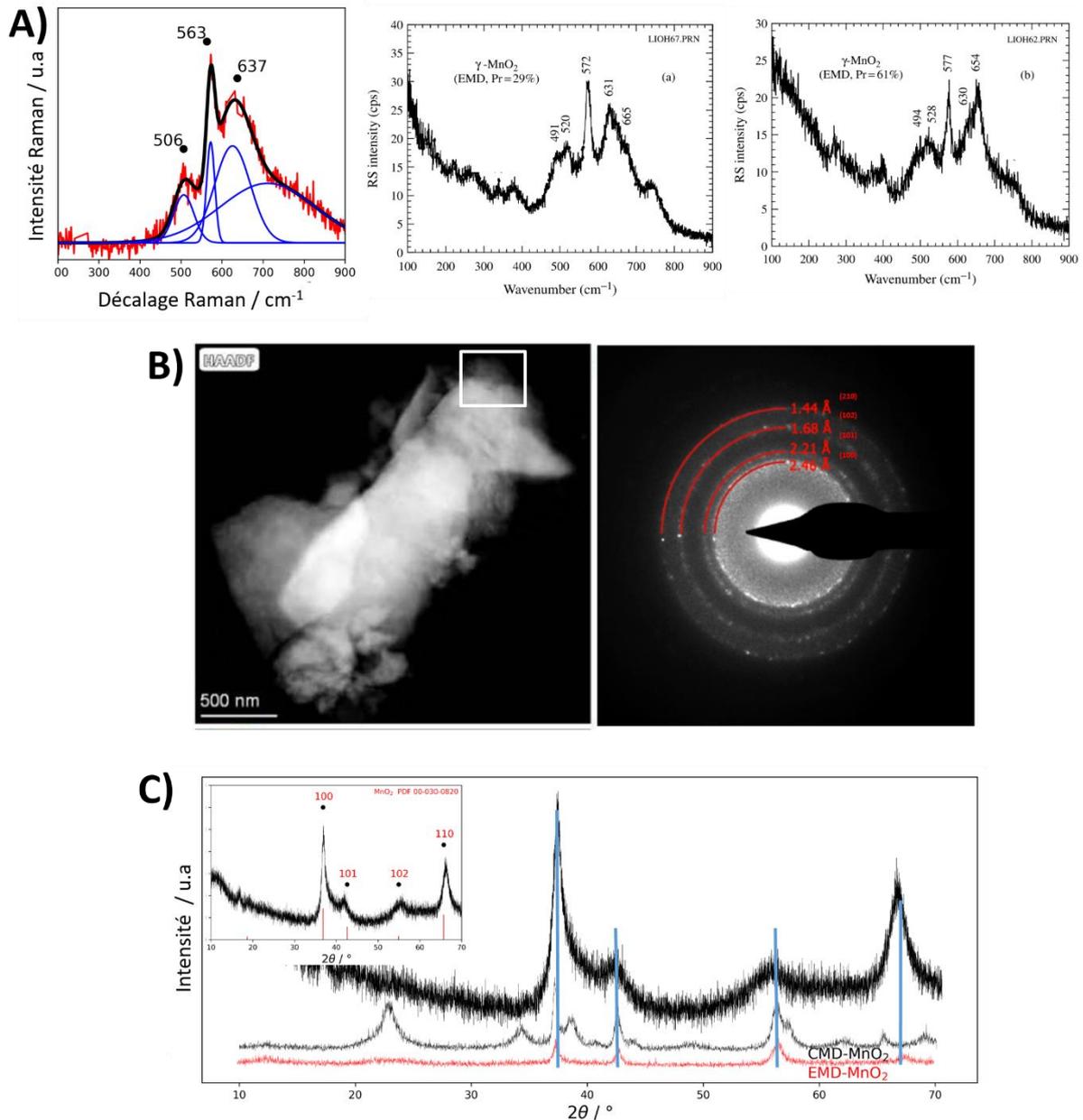


Figure II-12 : **A)** Caractérisation structurale de MnO_2 électrodéposé sur un substrat de carbone (PTFE- C_{sp}) et spectres de diffusion Raman de deux $\gamma\text{-MnO}_2$ avec différentes valeurs de taux d'intercroissance de phase pyrolusite dans la matrice ramsdellite (Pr) reportées dans la littérature.^{137,157} **B)** Caractérisation structurale de MnO_2 électrodéposé par TEM et SAED. **C)** Comparaison entre les diagrammes de diffraction X des composées CMD, EMD et $\epsilon\text{-MnO}_2$ (Figure insérée correspond au diagramme de diffraction X du composé $\epsilon\text{-MnO}_2$ seul)

Le profil galvanostatique observé en décharge reprend une forme classique avec la présence de la nucléation de ZHS à 1,3 V. Les spectres Raman correspondant montrent un comportement en deux étapes :

- La première étape concerne la décharge entre 1,8 et 1,3 V, pendant laquelle aucun changement sur les modes vibrationnels n'est observé. Elle est caractérisée par une diminution progressive de l'intensité qui dénote de la simple dissolution de MnO₂ (**Figure II-11B**, milieu).
- La deuxième étape concerne le processus de décharge après 1,3 V. Cette fois, nous observons un élargissement des bandes Raman et une abrupte diminution du signal, probablement à cause de la précipitation de ZHS. Cependant, la position des bandes jusqu'à la fin de la décharge suggère que MnO₂ se dissout uniquement.

Cette étude permet de confirmer les résultats précédents tout en donnant une vision plus dynamique du mécanisme de conversion de MnO₂. Toutefois, l'approche n'a pas montré de résultats concluants pour le suivi de la cristallisation de ZHS. En effet, malgré l'élargissement de la fenêtre spectrale, nous n'avons pas pu caractériser sa signature Raman, probablement à cause de sa faible section efficace de diffusion Raman. En effet, un spectre Raman ex-situ d'une poudre de ZHS (synthétique) confirme que ses bandes sont moins intenses que celles de MnO₂ (**Matériaux et méthodes M II-4**).

Au cours de la charge suivante, la courbe galvanostatique retrouve son profil à deux plateaux (ce qui pourrait s'expliquer par la présence de ZHS formé en décharge). Les spectres Raman dans la **Figure II-11B** présentent la progressive électrodéposition de MnO₂. Les modes actifs observés au stade précoce de la déposition sont : une nouvelle bande à 700 cm⁻¹ très prédominante ainsi qu'une faible contribution des bandes 506 cm⁻¹, 563 cm⁻¹ et 637 cm⁻¹ observées au cours de la première charge. Ceci suggère que l'environnement octaédrique du MnO₆ est significativement perturbé en comparaison à la charge précédente,^{137,157} probablement à cause de la présence de Zn_{0,33}MnO₂ comme cela a été suggéré par l'étude TEM. En effet, l'inclusion de Zn dans le composé iso-structural peut être l'origine du décalage du mode vibrationnelle ν_2 dans la structure ϵ -MnO₂. Il est en effet connu que le signal Raman dépend plutôt du cadre octaédrique du MnO₆ que de l'état d'oxydation des cations (du moins pour le composé γ -MnO₂).^{137,156} Toutefois, pour confirmer que le signal Raman que nous observons dans cette expérience correspond bien à celui de la phase Zn_{0,33}MnO₂, nous avons analysé parallèlement le substrat cathodique d'une cellule β -MnO₂/Zn en fin de charge provenant de la caractérisation TEM précédente (caractérisé dans la **Figure II-9C**). L'analyse Raman de l'échantillon montre une forte inhomogénéité. Deux phases différentes peuvent

être identifiées (**Figure II-13**) : la première possède le même spectre Raman que celui de la phase $\beta\text{-MnO}_2$ seule,¹⁵⁹ tandis que la deuxième est identifiée (après déconvolution) comme un mélange de $\text{Zn}_{0,33}\text{MnO}_2$ (caractérisé dans l'étude in-situ) et de $\beta\text{-MnO}_2$.

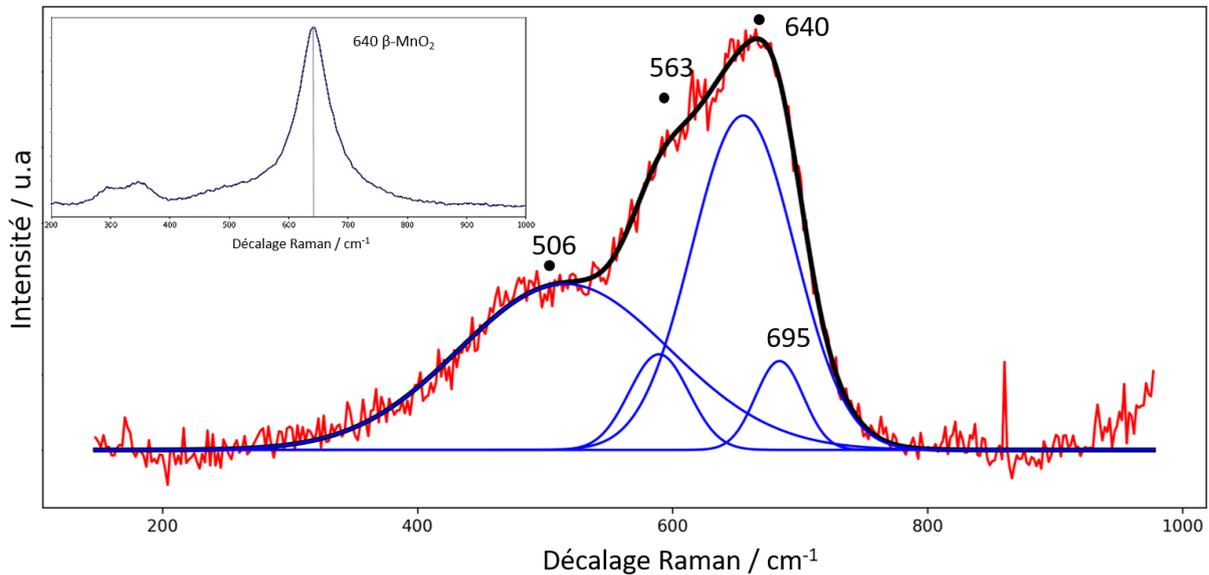


Figure II-13 : Spectres de diffusion Raman du substrat cathodique de la cellule $\beta\text{-MnO}_2/\text{Zn}$ en fin de charge. Après déconvolution, la phase majoritaire a été identifiée comme $\text{Zn}_{0,33}\text{MnO}_2$ et $\beta\text{-MnO}_2$. Figure insérée : Spectres de diffusion Raman de la phase vierge $\beta\text{-MnO}_2$

Finalement, il est intéressant de souligner que l'intensité des pics au cours de la deuxième charge n'évolue pas de la même manière. En effet, au début de la charge, le signal Raman à 650 cm^{-1} attribué à $\text{Zn}_{0,33}\text{MnO}_2$ est très important, tandis que les pics à 506 cm^{-1} , 563 cm^{-1} et 637 cm^{-1} caractéristiques de la phase pure $\epsilon\text{-MnO}_2$ gagnent en intensité principalement à des états de charge avancés (**Figure II-11B**, droite). Ceci nous permet de conclure que sa contribution n'est pas homogène tout au long de la charge et il est probable que son processus d'électroprécipitation soit plus important sur le premier plateau de la charge.

II.8 Conclusions du chapitre

Les travaux effectués dans ce chapitre ont permis de vérifier voire poser les bases fondamentales pour une caractérisation plus approfondie concernant le comportement électrochimique de MnO_2 . A l'aide d'analyses en solution par ICP-MS combinées à des techniques analytiques à l'état solide (TEM et spectroscopie Raman), le mécanisme de

dissolution/déposition réversible de la cathode de MnO_2 a été mis en évidence de manière directe.

Contrairement à ce qui avait été proposé dans la littérature, nous avons pu mettre en évidence le fait que la structure cristallographique n'impacte pas le mécanisme réactionnel, bien qu'elle puisse avoir une influence sur le comportement électrochimique durant la première décharge. De plus, nous avons constaté que la taille de particules de MnO_2 peut faciliter le transfert de charge, augmentant ainsi le taux de conversion du matériau.

En ce qui concerne la réaction de précipitation de ZHS, nous avons constaté que cette espèce est bel et bien présente lors de la première décharge et qu'elle se dissout pendant la charge. Le fait que ZHS soit présent durant le processus de charge impacte la nature chimique des produits de réaction dans le système avec notamment la présence d'une nouvelle phase $\text{Zn}_{0,33}\text{MnO}_2$ résultant d'un processus d'électroprécipitation de MnO_2 dans un milieu riche en Zn. Sur la base de ces résultats, nous sommes maintenant armés pour nous intéresser à une deuxième problématique cruciale qui concerne l'évolution de pH au cours du cyclage, voire d'enquêter sur la dynamique du processus de nucléation de ZHS ainsi que le rôle de tampon qu'il joue dans le système.

Chapitre III - Comprendre le rôle de l'électrolyte dans les batteries rechargeables Zinc-MnO₂

III.1 Introduction du chapitre

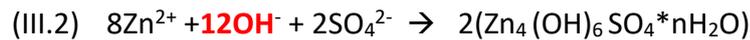
Nous avons vu tout au long des deux précédents chapitres que la dissolution/précipitation de ZHS, en plus d'être une conséquence de la réaction d'électroprécipitation/électrodissolution de MnO₂, permet au système Zn/MnO₂ de maintenir un pH constant nécessaire à sa durabilité et à sa réversibilité. Sa compréhension est donc essentielle en vue de l'optimisation du système Zn-MnO₂.

Bien que la présence de ZHS ait été mise en évidence dans des nombreux travaux (anciens comme récents), la plupart lui concèdent une importance moindre ne prenant point en considération, en dehors de sa réaction de dissolution/précipitation, les aspects cinétiques ou même de la nature des espèces intermédiaires qui réagissent sa nucléation/croissance. Plusieurs questions demeurent cependant, notamment en termes de réversibilité, car comme nous l'avons vu dans les expériences TEM du chapitre précédent, les particules de ZHS peuvent aussi être observées à la fin de la charge. De plus, le fait que cette réaction se produise en même temps que la réaction électrochimique complexifie encore davantage sa caractérisation et certains facteurs tels l'évolution du pH ou de la concentration en ions Zn²⁺ et Mn²⁺ demeurent encore inconnus tout au long du cyclage. Un deuxième point de toute importance également, concerne la pérennité de ZHS dans la cellule, car comme cela fût décrit dans des travaux antérieurs, ces batteries souffrent de fluctuations périodiques du pH en fin de charge/décharge à cause de réactions secondaires (principalement électrolyse de l'eau, dégagement d'hydrogène (HER)/dégagement d'oxygène (OER)). Le pH est dynamique au fil des cycles et cela affecte la stabilité du système.

Pour cette raison, nous avons consacré les deux prochains chapitres de cette thèse à la science sous-jacente à l'équilibre de ZHS. Notre approche consiste d'abord à redéfinir quelques aspects thermodynamiques de cette réaction qui serviront de bases pour interpréter nos résultats obtenus par Microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM) et microscopie optique au chapitre IV.

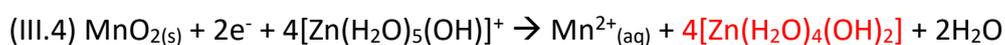
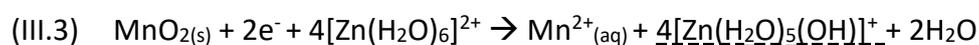
III.2 L'origine de la précipitation de ZHS et son effet sur le système

Dans le chapitre I et II, nous nous sommes limités à la description de la précipitation de ZHS comme une conséquence de l'augmentation du pH induite par la dissolution MnO_2 en Mn^{2+} . En effet, la réaction d'électrodissolution libère des ions hydroxydes (**Réaction III.1**) qui sont neutralisés par la précipitation de ZHS à l'interphase (**Réaction III.2**).



Bien que cette réaction suffise pour décrire la dynamique globale de la batterie, celle-ci n'est plus satisfaisante pour une compréhension approfondie car elle ne considère pas les diverses espèces acido-basiques présentes. Dans le système que nous étudions, l'électrolyte joue un rôle important du fait de la présence des complexes $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, capables d'agir comme sources de proton. En effet, la présence d'interactions ion-dipôle entre le centre métallique et l'oxygène donnent un caractère acide aux molécules d'eau complexées.

Les complexes $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se comportent comme des diacides avec deux valeurs de pKa proches : 8,96 pour la première et 8,86 pour la seconde réaction de déprotonation (dans l'eau pure).¹⁶⁰ Cependant, il est probable que la déprotonation en milieu sulfate se produise à un pH plus acide puisque la précipitation de ZHS est nettement plus favorable de celle de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (pH de précipitation de 5.2 pour ZHS contre 9 pour $\text{Zn}(\text{OH})_2$).^{161,162} Ainsi, les cations hydratés peuvent subir une première hydrolyse (processus durant lequel un proton d'eau complexée est libéré), engendrant le complexe $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ (**Réaction III.3**), puis dans un deuxième temps cette même espèce peut subir une nouvelle hydrolyse et engendrer l'espèce neutre $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ (**Réaction III.4**).



C'est donc la somme de réactions 3 et 4 qui conduit à la formation de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$, qui en présence de SO_4^{2-} se déshydrate pour sous la forme de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cristallin (ou ZHS).^{77,96,100,109,112,160} Les valeurs de pKa de ces espèces intermédiaires sont nettement plus faibles que le pKe de l'eau (pKe=14). Ce qui est extrêmement important puisque ça facilite la réaction électrochimique.¹⁰⁶

D'évidence la réaction de précipitation de ZHS est loin d'être une réaction simple. En effet, il est extrêmement compliqué de prédire le(s) processus qui conduisent à la nucléation de ZHS car il ne s'agit pas uniquement d'un équilibre acido-basique. Pour illustrer cette complexité, nous avons commencé par caractériser le domaine de solubilité de ZHS à différentes concentrations en ZnSO_4 via des titrages pH-métrique. Pour cette expérience, deux solutions de concentration 2 M et 0,08 M ZnSO_4 ont été choisies (**Figure III-1 A, B**), le but étant d'identifier l'effet de la concentration en ZnSO_4 sur le degré d'avancement et réversibilité de la précipitation de ZHS.

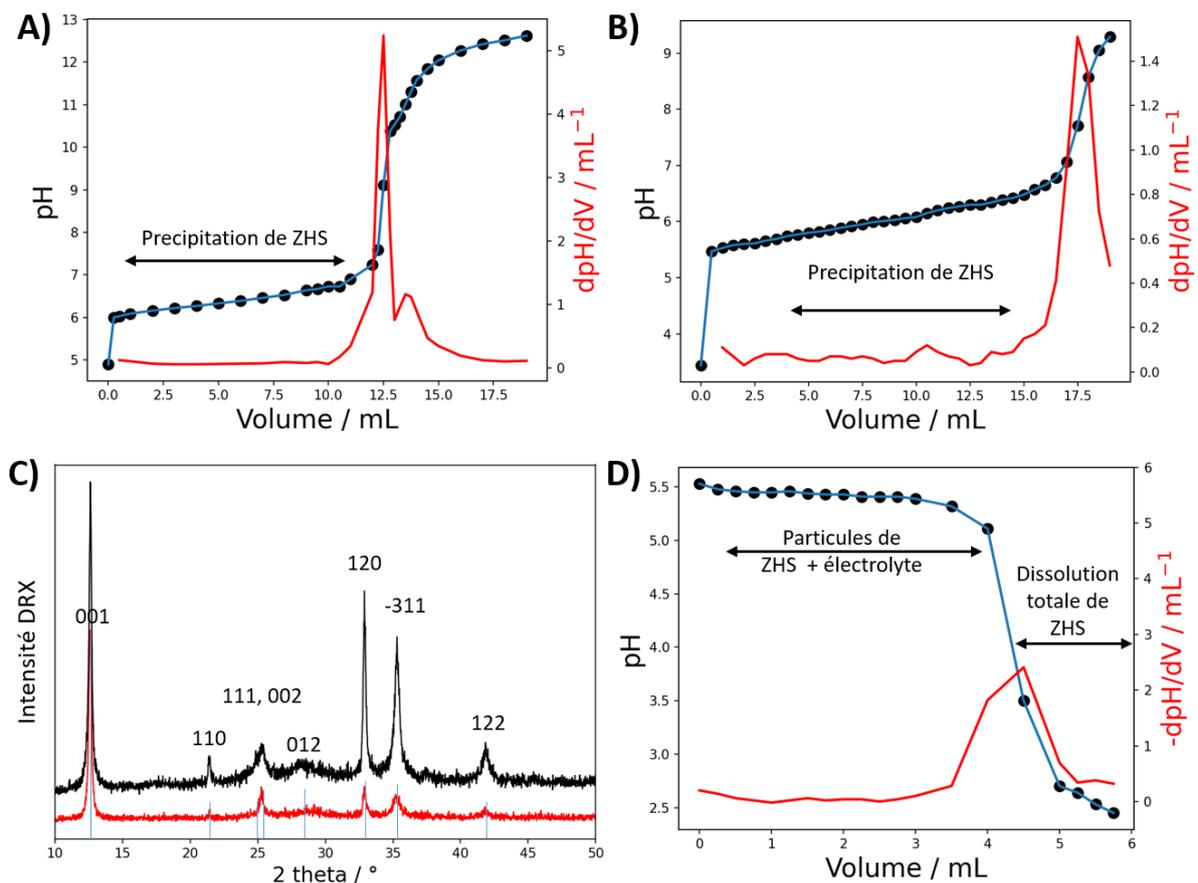


Figure III-1 Courbe du titrage pH-métrique de : **A)** 0,08 M ZnSO_4 (10 mL) par une solution de 0,2 M KOH. **B)** 2 M ZnSO_4 (10 mL) par une solution de 2 M KOH. **C)** Diagramme de diffraction X des précipités obtenus après titrages (ligne rouge titrage de la Fig. A et ligne noire de la Fig. B) et ses correspondantes indexations en bleu ($\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, PDF :00-044-0674). **D)** Courbe du titrage pH-métrique de 40 mg $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ dispersés dans 10 mL de 2M ZnSO_4

Le titrage de 10 mL de 0,08 M ZnSO_4 par une solution de 0,2M KOH est représenté sur la **Figure III-1A**. Les mesures de pH ont été réalisées après chaque ajout d'environ 0,5 mL de la solution de base dans l'électrolyte sous agitation. Le résultat du suivi montre une courbe en forme de « S » classiquement observée pour les dosages pH-métriques. On constate que dès le premier ajout de base, le pH bascule de 5 à 6, puis il reste relativement stable à mesure que l'on ajoute de la solution de 0,2 M KOH. Cette stabilisation de pH provient de la neutralisation des ions OH^- par la précipitation de ZHS. Ceci est confirmé par l'apparition d'un solide blanc dans la solution. Nous supposons donc que le pH d'existence de ZHS à 0,08 M ZnSO_4 est autour de 6. Il convient de mentionner que l'équilibre de pH n'est pas atteint de manière instantanée. En effet, un temps de stabilisation (3 à 5 minutes) est nécessaire avant que celle-ci devienne stable. Lorsque la réaction de précipitation arrive à son état final, le pH augmente abruptement et devient très basique à cause de l'excédent d'ions OH^- .

De ces données expérimentales on peut en déduire que la déprotonation total des espèces $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est atteinte avec 12,34 mL de base, ce qui est de l'ordre de valeur escomptée aux incertitudes près. Enfin, la DRX du solide séché obtenu à la fin du titrage (lavé et séché à 100°C pendant 48h sous vide) révèle la présence de l'hydroxy-sulfate de zinc hydraté $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**Figure III-1C**).

Pour se rapprocher des conditions pratiques, un deuxième titrage en utilisant une solution 2 M ZnSO_4 (10 mL) a été effectué par neutralisation de 2 M KOH (**Figure III-1B**). La courbe du titrage pH-métrique est très semblable au cas précédent avec un domaine où le pH n'évolue que très peu, car l'ajout de base est compensé par la déprotonation des ions $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. En revanche, le fait d'augmenter la concentration à 2M ZnSO_4 décale l'équilibre de précipitation à un pH autour de 5,5, en accord avec la valeur de précipitation de ZHS communément reportée dans la littérature. De façon intéressant lors de l'ajout de KOH sans agitation (au début du titrage), on observe une réaction instantanée de ZnSO_4 avec la base qui forme un gel transparent et amorphe (confirmé par DRX) qui disparaît dès lors que la solution est à nouveau mise sous agitation, pour laisser précipiter ZHS. Finalement, la quantité d'ions OH^- neutralisés a été évalué expérimentalement et on a en déduit que le volume d'équivalence (17,54 mL) est nettement supérieur à celui estimé pour la formation de ZHS (15 mL). Cette différence provient du fait qu'on précipite des espèces avec une relation Zn/OH^- différentes à celle de ZHS, bien que l'on ne puisse pas éliminer la précipitation de ZHS comme l'indique l'analyse

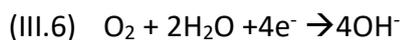
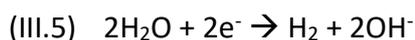
DRX du précipité lavé et séché 48 h sous vide (**Figure III-1C**). Grâce à ces deux titrages, nous avons pu évaluer expérimentalement d'une part l'efficacité des réactions de précipitation et d'autre part le pH qu'induit celle-ci. De plus, ayant pu estimer un volume d'équivalence, on a pu conclure que la formation de ZHS peut être conciliée comme un ensemble de réactions de précipitation/condensation.

Pour mettre en évidence la réversibilité de cette réaction un troisième et dernier titrage a été effectué. Il consiste à récupérer 40 mg du solide obtenu au cours du titrage précédent pour le réintroduire dans 10 mL d'une solution 2 M ZnSO_4 . La dispersion ainsi obtenue est cette fois titrée par une solution acide 0,1 M HCl (**Figure III-1D**). Il conduit à une dissolution du précipité, mettant en évidence la réversibilité du processus.

En résumé, le dosage pH-métrique s'est avérée être une méthode rapide et utile pour l'identification d'éléments clés concernant la précipitation de ZHS tels que le pH réaction, son degré d'avancement ou encore la cinétique de la réaction (de manière qualitative).

III.3 Effet de ZHS : profil de tension en charge

Nous pouvons cependant rester prudents sur la validité de ces résultats lorsque la réaction de précipitation est accompagnée de la conversion de MnO_2 et quand elle se produit dans un faible volume d'électrolyte. En effet, nous avons vu dans le chapitre I que les ions Zn^{2+} provenant de la dissolution de ZHS peuvent impacter la réaction électrochimique, phénomène qui génère la formation de précipités riches en Zn tels que $\text{Zn}_{0,33}\text{MnO}_2$. De la même manière, nous supposons que les ions OH^- de ZHS auront un effet sur le potentiel de conversion de MnO_2 (comme prévu par la loi de Nernst). Pour tester cette hypothèse, le signal en charge de deux batteries en présence ou non de ZHS dans la cathode a été comparé. En assemblant deux cellules Swagelok (en PFA, à deux électrodes) contenant 700 μL de 2M ZnSO_4 + 0,2 M MnSO_4 . Dans les deux cas, la cathode est composée d'une poudre de carbone C_{sp} et du PTFE qui servira comme support pour l'électrodéposition de MnO_2 et l'anode est un disque de Zn. La première cellule a été directement chargée à 60 μA tandis que la deuxième cellule est initialement déchargée jusqu'à 0,3 V (vs Zn^{2+}/Zn) puis mise en charge à 60 μA par la suite. Cette première étape de réduction permet de générer du ZHS *in situ* sur l'électrode de carbone via la réduction de l'eau (HER) et de l'oxygène dissout (ORR) (puisque le système ne contient pas de MnO_2 initialement). En effet, ces réactions consomment également des protons comme indiqué sur la **réaction III.5** et **III.6** :



La cellule initialement chargée (**Figure III-2A**) présente un unique plateau à 1,9 V, préalablement identifié comme le processus de formation de ϵ -MnO₂ d'après l'étude Raman in situ (présentée dans le chapitre II, section II.7, **Figure II-11**). Durant la décharge qui suit (même courant de 60 μ A) nous avons observé un profil galvanostatique classique avec la présence d'un pic de nucléation à 1,3 V avec cependant une capacité de seulement 50 % par rapport à la charge. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, nous avons quantifié (par ICP-MS) la quantité de MnO₂ électrodéposé pendant la charge à 1,9 V (voir **Matériaux et méthodes M III-1**). Celle-ci est inférieure à la masse théorique déduite de la loi de Faraday en considérant l'oxydation à 2 électrons du Mn²⁺ en MnO₂, et ce phénomène est indépendant du temps d'électrodéposition comme le montre l'étude de plusieurs cellules identiques arrêtées à différents temps de charge. Cette perte peut probablement s'expliquer par le fait que l'oxydation de MnO₂ est accompagnée de la réaction d'évolution de l'oxygène (OER),¹²¹ comme il a été confirmé par une mesure in situ de la concentration en oxygène dissous, à l'aide d'une sonde numérique luminescente/optique (voir **Matériaux et Méthodes III-2** pour les détails expérimentaux). Nous pouvons conclure ainsi que la réaction d'oxydation de Mn²⁺ en MnO₂ sans la présence de ZHS apparaît à 1,9 V et que cette réaction se produit simultanément avec l'oxydation de l'eau, ce qui implique un faible rendement coulombique. Au cours de la charge suivante, le profil de potentiel se transforme en un processus en forme d'escalier à 1,5/1,55 V suivi à nouveau d'un plateau à 1,9 V. Il est intéressant de noter que la capacité pendant la charge à bas potentiel, identifiée comme Région II dans la **Figure III-2A**, est proche ($\pm 10\%$) de celle récupérée en décharge entre le pic de tension à 1,3V et la fin de la décharge (Région I sur la **Figure III-2A**). Cela laisse supposer qu'il existe un lien entre le processus d'électrodéposition à 1,5/1,55 V et la présence d'ions OH⁻ provenant du ZHS, tel que nous l'avons prédit au départ.

La deuxième cellule que l'on a tout d'abord déchargé montre un signal électrochimique à 1 V (voir **Figure III-2B**), attribué à l'OER/ORR au sein du système durant lequel nous avons noté la formation de l'Osakaite ZHS sur le substrat de carbone (**Figure III-2C**), comme déduit par les mesures DRX. En écho avec l'étude précédente, lors de la décharge suivante nous observons que le potentiel d'électrodéposition apparaît à 1,5/1,55 V, ce qui nous permet indirectement

de confirmer que le signal d'électroprécipitation à bas potentiel dépend uniquement de la présence de ZHS dans le système. Ainsi en toute logique lorsque nous rallongeons le temps de la première décharge (en jouant à la fois sur le courant (10 - 60 μA) et la tension de coupure (1,0 - 0,65 V)) nous pouvons augmenter la capacité du système (**Figure III-2D**). On constate enfin que l'amplitude provenant de la réduction à 1 V est nettement plus importante que la capacité récupérée en charge. Ce phénomène trouve son origine dans le fait que l'ORR/HER ne partagent pas la même stœchiométrie H^+ par e^- que la réduction de MnO_2 en Mn^{2+} .

De ces expériences on en déduit que la présence d'ions OH^- via l'additif ZHS induit un effet positif dans le couple Zn/MnO_2 car elle permet de limiter l'oxydation de l'eau au cours de la charge. Enfin, les résultats présentés dans la **Figure III-2D** permettent d'établir un lien direct entre la quantité d'ions OH^- disponibles et la capacité du système, mettant en évidence que la quantité de MnO_2 ajoutée au départ et la quantité de ZHS produite par la dissolution de MnO_2 sont des paramètres clés qui gouvernent la capacité de systèmes Zn/MnO_2 .

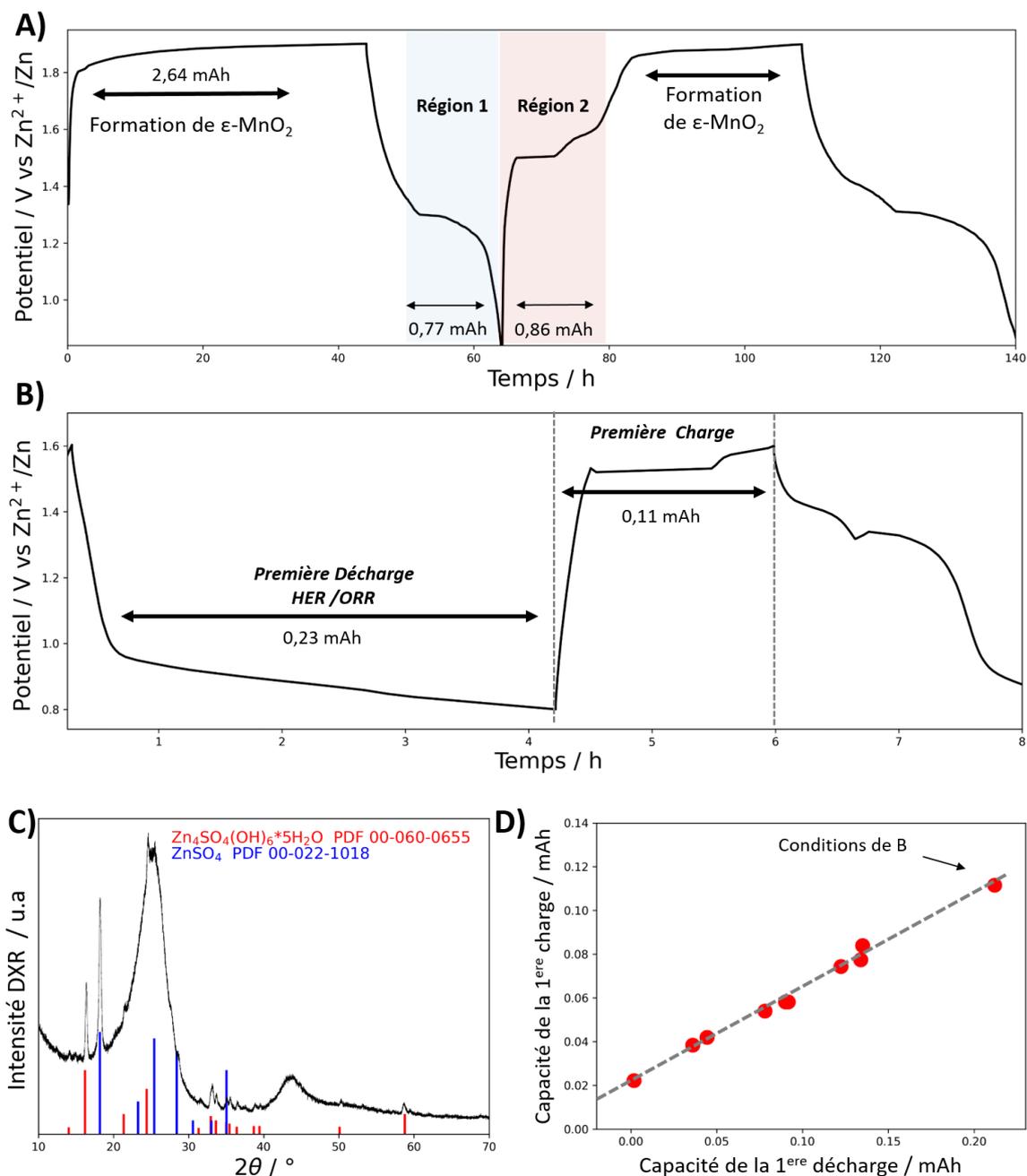


Figure III-2 **A)** Profil de tension à $\pm 60 \mu A$ d'une cellule C_{sp}/Zn constituée d'une cathode à base de poudre de carbone $C_{sp}/PTFE$ (mélange de 10 % PTFE et 90 % C_{sp}) et une anode en feuille de Zn dans 700 μL d'électrolyte 2 M $ZnSO_4$ + 0,2 M $MnSO_4$. Le cyclage a été démarré en charge pour induire l'électrodéposition de MnO_2 (temps d'électrodéposition : 44 heures). Température : 25°C. **B)** Même chose que A mais en commençant le cyclage en décharge. **C)** Diffractogramme de rayon X (noir) de l'électrode $C_{sp}-PTFE$ à la fin de la première décharge (de la Fig. B). Les modèles de référence sont donnés en rouge et bleu. **D)** Capacité reporté en charge en fonction de la capacité reporté en décharge pour un ensemble de cellules C_{sp}/Zn démarrées en décharge à différents courants (allant de 10 à 60 μA) et à différentes coupures de tension (entre 1 V et 0,65 V) dans 700 μL d'électrolyte (2 M $ZnSO_4$ + 0,2 M $MnSO_4$)

III.4 Effet de ZHS : profil de tension en décharge

Le profil de tension en décharge en l'absence ou non de ZHS a aussi été élucidée. Pour ce faire nous avons joué sur le volume d'électrolyte et avec l'ajout indirect de H^+ par électrodéposition de MnO_2 .

Deux cellules C_{sp}/Zn contenant des volumes d'électrolytes différents (2 mL vs. 300 μ L) ont été chargées jusqu'à 0,24 mAh (**Figure III-3A**). Le fait de maintenir la charge constante permet de fixer la quantité de protons introduits dans le système tandis que changer le volume permet de définir un pH pour chaque cellule (concentration en ions H^+ par unité de volume). L'effet du pH se perçoit très vite au cours de la décharge car les profils galvanostatiques sont très différents dans les deux cas (**Figure III-3A**). En effet, la cellule avec une quantité limitée d'électrolyte (300 μ L) montre une diminution progressive du potentiel et l'absence de pic de nucléation (courbe bleue). Ainsi, nous déduisons que la décharge consomme uniquement les protons provenant du dépôt préalable de MnO_2 . L'absence de ZHS dans le système entraîne aussi l'absence du profil de tension à 1,5/1,55 V au cours de la charge suivante (**Figure III-3B**, courbe bleue).

A l'inverse, la cellule contenant 2 mL d'électrolyte présente un profil plus conventionnel (**Figure III-3A**, courbe verte), avec une diminution rapide du potentiel et une pointe de tension à 1,3 V attribuée à la précipitation de ZHS. Ce phénomène s'explique par le fait que la concentration en H^+ est 6,5 fois moins élevée dans cette deuxième batterie (voir tableau dans la **Figure III-3**), ce qui entraîne un déficit de protons plus rapide à l'interphase entraînant la précipitation de ZHS. Ainsi comme escompté par la présence de ZHS, le processus de charge suivant présente un signal électrochimique à 1,5/1,55 V (**Figure III-3B**, courbe verte).

Notons finalement que remplacer l'électrolyte à la fin de la charge de la cellule contenant 300 μ L par le même volume d'électrolyte frais (afin d'éliminer les ions H^+ produit lors de la charge initiale), nous permet de récupérer un profil galvanostatique conventionnel avec la pointe de tension à 1,3 V (courbe noire de la **Figure III-3C**). La forte dépendance du système Zn- MnO_2 à la composition de l'électrolyte, notamment en ce qui concerne la concentration en protons dans le système fut ainsi mise en évidence.

A ce stade on peut se demander si l'électrode de Zn est totalement transparente à ces changements de pH. Afin d'explorer la possibilité d'une réaction de corrosion de Zn dans l'électrolyte, la cellule contenant 300 μ L d'électrolyte a été soumise à un temps de repos

(potentiel de circuit ouvert) de 8 h entre la charge et la décharge. On constate que le profil de décharge retrouve sa forme classique (**Figure III-3D**), permettant ainsi de mettre en évidence l'existence d'une réaction spontanée, capable de consommer une grande partie des protons produits en charge. Cette évolution de pH avait aussi été mise en évidence par Antolin *et al.*¹²¹ dans les systèmes contenant du Zn métallique.

L'ensemble de ces expériences témoigne de la complexité cachée derrière les batteries aqueuses Zn-MnO₂ et de leur forte dépendance aux conditions expérimentales comme la composition de l'électrolyte, son volume ou encore le rapport MnO₂/électrolyte. Ces problèmes sont issus de sa vulnérabilité du couple Zn-MnO₂ vis-à-vis de réactions parasites (HER/OER) comme de l'instabilité du Zn métallique en milieu aqueux. D'où la nécessité d'optimiser les conditions opérationnelles de ces additifs afin d'améliorer la cyclabilité et concevoir des dispositifs plus stables. Faut-il encore savoir le devenir de ZHS lors du cyclage.

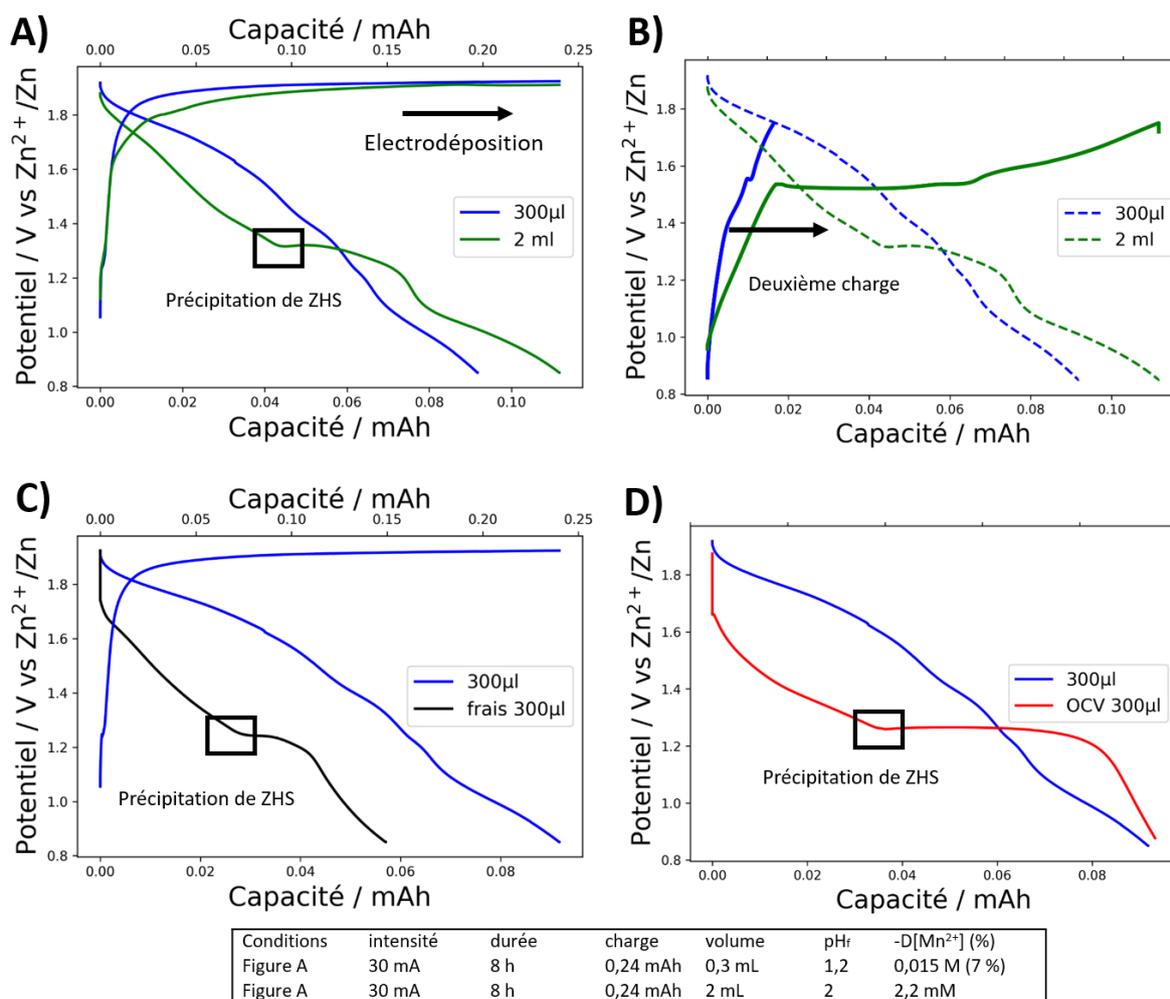


Figure III-3 **A**) Profil de tension (1^{ère} charge et décharge) à $\pm 30 \mu\text{A}$ d'une cellule C_{sp}/Zn dans $300 \mu\text{L}$ (ligne bleu) ou 2 mL (ligne verte) d'un électrolyte $2 \text{ M ZnSO}_4 + 0,2 \text{ M MnSO}_4$. **B**) Profil de tension de la deuxième charge à $\pm 30 \mu\text{A}$ des cellules C_{sp}/Zn présentées en Fig. A. **C**) Profil de tension de la première charge et décharge à $\pm 30 \mu\text{A}$ d'une cellule C_{sp}/Zn dans $300 \mu\text{L}$ (ligne bleu) ou de la même cellule avec $300 \mu\text{L}$ d'électrolyte frais (ligne noire). **D**) Profil de tension de la première décharge à $\pm 30 \mu\text{A}$ d'une cellule C_{sp}/Zn dans $300 \mu\text{L}$ (ligne bleu) et profil décharge de la même cellule avec un temps de repos de 8h entre la charge et la décharge. Tableau des données résume le pH final après électrodéposition des cellules de la Figure A

Afin d'évaluer la dynamique de ZHS au cours des cycles une étude DRX in situ (**Figure III-4**) a été réalisée en utilisant cellule type LeRiche's développé au LRCS pour les systèmes aqueux (voir **Matériaux et méthodes M III-3**). Le système électrochimique est composé d'une électrode en C_{sp} , PTFE et ZHS (composition $4,14 \text{ mg}$ de C_{sp} , $1,02 \text{ mg}$ de PTFE et $0,84 \text{ mg}$ de ZHS) comme cathode, d'un disque de zinc comme anode et de $400 \mu\text{L}$ d'électrolyte. La cellule est cyclée à un courant constant de $40 \mu\text{A}$ entre $0,85 \text{ V}$ et $1,75 \text{ V}$. Les diffractogrammes ont été

acquis entre 7° et 35° (2θ), obtenu par pas de $0,016^\circ$ avec un temps de comptage de $0,150$ s). Lors du processus d'électrodéposition à $1,5$ V et $1,55$ V, nous identifions 4 pics de diffraction correspondant au ZHS du composite initial (mélange de $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **Figure III-4**). L'intensité des pics diminue fortement au cours du premier plateau de charge tandis que les diffractogrammes acquis au cours du deuxième plateau varient très peu. Ensuite, au-delà de $1,6$ V, aucun pic de diffraction n'est observable. C'est pourquoi nous associons le plateau à $1,5$ V comme l'étape principale de la dissolution de ZHS cristallin. Lors de la décharge, aucune réflexion n'est observée dans les diffractogrammes, jusqu'à $1,3$ V, puis après celui-ci, des pics de diffraction à 8° , 17° et 25° (2θ) apparaissent de manière simultanée. L'ensemble de ces pics peut être attribué à la phase ZHS $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Osakaite) de groupe d'espace P-1(2) (paramètres de maille : $a=8,35$ Å, $b=8,33$ Å, $C=11,027$ Å), ce qui est en accord avec les expériences reportées dans la littérature.^{108,112,163}

Finalement, au cours des cycles suivants, on peut constater la même dynamique, c'est-à-dire la dissolution de ZHS (Osakaite) sur le premier plateau à $1,5$ V en charge et sa ré-précipitation à $1,3$ V en décharge.

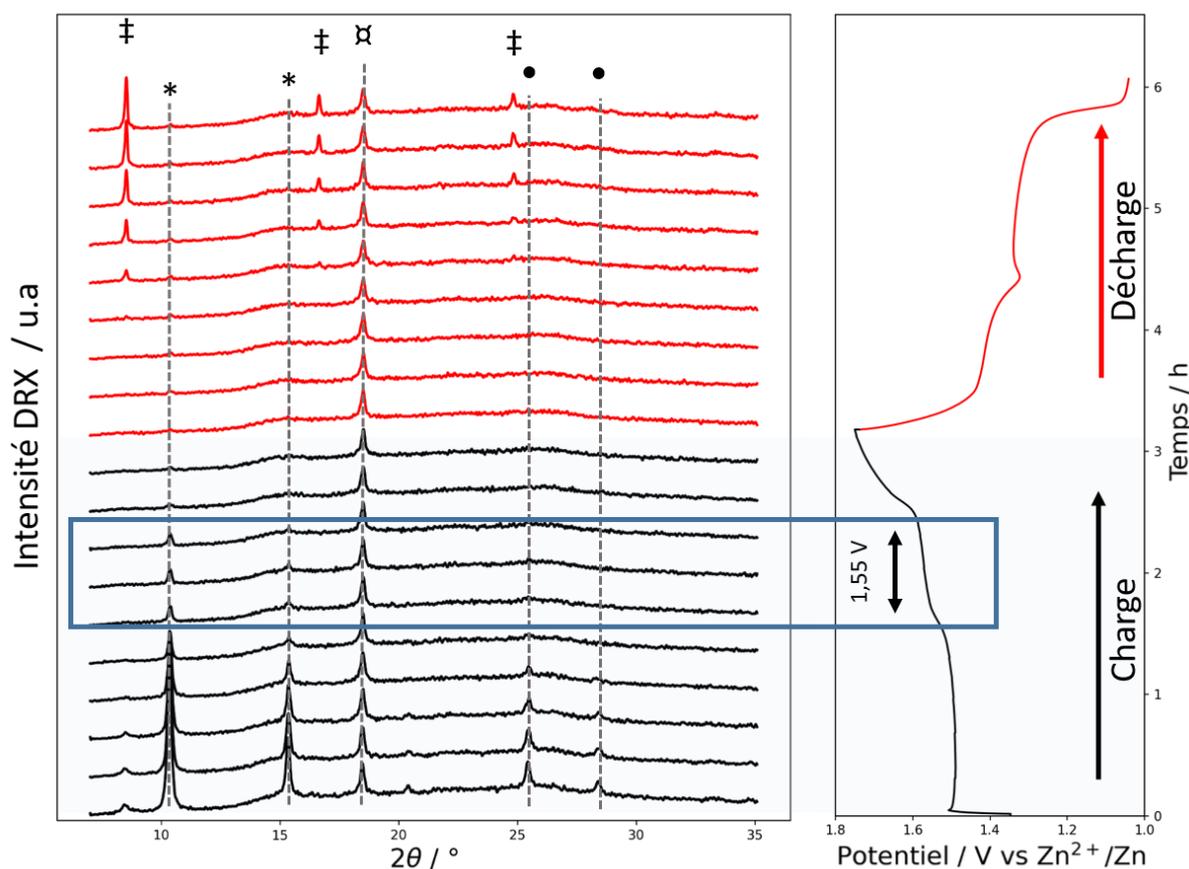


Figure III-4 : Profil de tension (charge et de décharge) à 10 μ A et son suivi DRX in situ d'une cellule ZHS-C_{sp}/Zn dans un électrolyte 2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄. Attributions : (•) ZnSO₄*3Zn(OH)₂*H₂O, (PDF 00-039-0690), (*) ZnSO₄*3Zn(OH)₂*4H₂O, (PDF 00-044-0673), (‡) ZnSO₄*3Zn(OH)₂*5H₂O, (PDF 00-039-0688), (⋈) Poly(fluorure de vinylidène), PDF 00-057-1927). Le ZHS a été synthétisé selon le protocole Moezzi et al. ¹⁶⁴

Afin de découpler les deux équilibres coexistant dans le système, nous avons réalisé une série de cycles galvanostatiques avec des limitations en capacité. Ainsi, lorsque la charge est arrêtée lors du plateau à 1,5 V (**Figure III-5A**), la décharge suivante présente un profil en forme de S exempt de tout pic de nucléation (courbe bleue). En revanche, lorsque la charge est arrêtée juste après le saut de potentiel (**Figure insérée III-5A**), il est possible d'observer à nouveau le pic de nucléation à 1,3 V. La transition du premier vers le deuxième plateau de charge délimite un deuxième équilibre responsable de la nucléation de ZHS à la surface de l'électrode en décharge.

Si on limite la capacité durant le premier plateau de décharge (avant d'atteindre le pic de nucléation de ZHS, **Figure II-5B**), on observe lors de la charge consécutive un plateau de potentiel à 1,55 V (courbe verte), avec par la suite les charges/décharges qui se superposent

suggérant une stabilité du pH en cyclage. Cette stabilité provient vraisemblablement de la présence de complexes de zinc (comme proposé par **Réaction III.2 et III.3**) qui existent entre pH 5,2 et 3,9 (puisque ZHS n'est pas identifié par DRX). La nature de ces espèces sera discutée dans le chapitre IV. Nous concluons ainsi qu'il existe bien deux équilibres indépendants et de natures différentes dans le système.

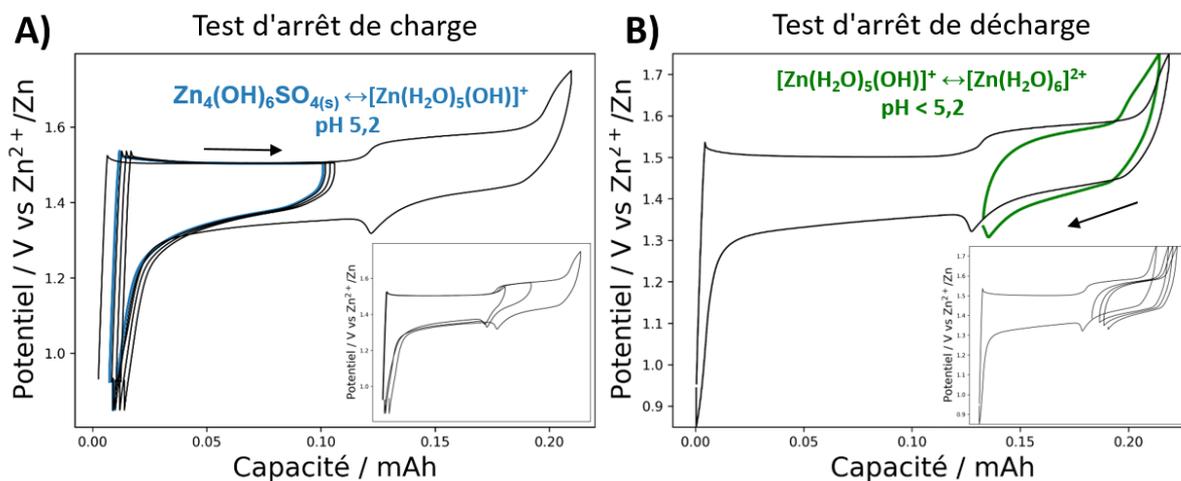


Figure III-5 : **A**) Profil de tension (charge et décharge) à $\pm 60 \mu\text{A}$ (ligne noire) et son profil de tension lors d'une coupure de capacité en charge (ligne bleue) d'une cellule ZHS- C_{sp} /Zn (cathode constituée d'un mélange de 2,4 mg de ZHS et de 3,6 mg de C_{sp}) dans un électrolyte 2 M ZnSO_4 + 0,2 M MnSO_4 . **B**) Profil de tension (charge et décharge) à $\pm 60 \mu\text{A}$ (ligne noire) et son profil de tension lors d'une coupure de capacité en décharge (ligne verte) dans les mêmes conditions expérimentales que A.

III.5 Conclusion du chapitre

Nous avons pu démontrer que les variations de pH qui découlent de la conversion de MnO_2 sont contrôlés par le processus de dissolution/précipitation de ZHS. De plus, cette réaction donne naissance à deux équilibres distincts responsables des anomalies sur le profil de tension en charge comme en décharge. L'existence des réactions secondaires comme l'OER/HER et la corrosion du Zn a aussi été élucidé constatant qu'ils affectent considérablement le processus de précipitation de ZHS.

Ayant jusqu'à maintenant constaté les effets engendrés par la précipitation de ZHS dans le contexte du système Zn- MnO_2 , nous allons dans le chapitre suivant nous focaliser sur le mécanisme des processus engendrés sur la précipitation-dissolution du Zn via les apports de techniques complémentaires que sont l'EQCM et à la réflectométrie optique.

Chapitre IV – Elucidation des équilibres à l'interface cathode-électrolyte

IV.1 Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons suivre de manière dynamique l'interface de l'électrode de MnO_2 lors du cyclage. Le processus d'électroprécipitation/dissolution de MnO_2 a été caractérisé par des méthodes électrochimiques couplées : l'EQCM-R et la réflectométrie optique. En corrélant ces deux techniques, nous avons obtenu des informations similaires mais parfois complémentaires pour l'élucidation des réactions se produisant à la cathode. Ces techniques ont été sélectionnées car elles permettent d'identifier simultanément les dynamiques de dépôt/dissolution de MnO_2 ainsi que les processus chimiques associés à ZHS. Initialement, nous avons analysé les variations de fréquence de résonance de la QCM au cours de voltamétries cyclique et de charges/décharges galvanostatiques dans des électrolytes aqueux de différentes compositions. La diversité de ces techniques nous permettra par la suite de suivre les changements dimensionnels, gravimétriques et viscoélastiques des électrodes de MnO_2 .

Dans un deuxième temps les changements d'épaisseur à l'électrode seront évalués par réflectométrie optique. Cette analyse sera accompagnée de diverses analyses structurales et chimiques ex-situ telles que l'ellipsométrie, la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectroscopie infrarouge de réflexion et d'absorption à transformée de Fourier (FT-IRRAS). Les observations obtenues fournissent une preuve solide des processus chimiques qui accompagnent le mécanisme électrochimique dans les électrolytes à base de ZnSO_4 .

IV.2 Approche EQCM-CV pour l'étude des processus d'interface

La technique EQCM s'avère très intéressante pour le système Zn-MnO₂ car elle permet de suivre convenablement les variations de masse qui accompagnent les réactions (électro)chimiques tout au long de la charge et de la décharge (voir **Matériaux et méthodes M IV-1**). En même temps, l'EQCM-R permet de suivre la résistance motionnelle, ce qui est très utile pour observer l'évolution de la couche passivante de ZHS sur l'électrode.¹⁶⁵

Dans un premier temps, nous avons suivi les variations de masse obtenues lors de voltamétries cycliques (CV) d'une électrode de quartz revêtue d'or, dans 4 mL d'un électrolyte de composition 2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄ (pH 3,9). Ces expériences ont été réalisées dans une cellule EQCM conçue au laboratoire,¹⁶⁶ en utilisant un montage à trois électrodes et une vitesse de balayage de 5 mV/s entre 1 et 1,85 V vs Zn²⁺/Zn. Le voltampérogramme résultant est présenté **Figure IV-1A**.

Dans ces conditions, on retrouve un premier pic d'oxydation à 1,85 V (courbe bleue), accompagné d'une augmentation de masse (courbe rouge région I). Ceci est caractéristique du processus d'électrodéposition du polymorphe ϵ -MnO₂ (identifié dans le chapitre précédent). Au cours du balayage retour (décharge), nous retrouvons deux pics de réduction à 1,65 et 1,35 V respectivement. Le premier pic de réduction à 1,65 V (région II) s'étend sur une large plage de tension qui représente 70% de la charge électrochimique d'oxydation. Le courant de réduction est légèrement élevé par rapport à la courbe de décharge galvanostatique habituelle, mais cela peut s'expliquer par une diminution du pH (acidification) au niveau de l'électrode en supposant que les protons libérés au cours de la charge restent localisés à l'interface pendant le balayage retour (une vitesse de balayage de 5 mV/s correspond à un C-rate de **21 C**). On ne peut cependant pas exclure que les protons disponibles à pH 3,9 soient aussi responsables du potentiel de réduction élevé car la masse de MnO₂ électrodéposé ($\approx 1,2 \mu\text{g}$) est très faible par rapport à la quantité d'électrolyte dans la cellule.

Il est aussi intéressant de noter que les variations de masse ne suivent pas la réponse électrochimique. Ceci est d'autant plus visible lorsque nous comparons la dérivée de la masse, dm/dt , avec le courant électrochimique (**Figure IV-1B**, en normalisant le courant massique et le courant électrochimique par rapport au pic d'oxydation), ou en comparant la charge électrochimique, q , à la masse (**Figure IV-1C**). De ces courbes on constate que dm/dt reste négatif tout au long de la décharge, preuve d'une perte nette de masse à l'électrode (régions

II et III). Celle-ci est cependant nettement plus faible à 1,65 V que pour une simple dissolution de MnO_2 (région II, **Figure IV-1B**). Ce comportement s'inverse ensuite pendant le pic de réduction à 1,35 V, qui montre cette fois un bilan de dissolution massique plus important (région III, **Figure IV-1B**). Ces deux processus assurent au final la dissolution complète de MnO_2 car la masse revient à 0 à la fin du cycle (**Figure IV-1C**).^{167,168}

Les disparités observées entre le courant électrochimique et la réponse gravimétrique suggèrent probablement la présence d'un équilibre n'étant pas associé à un transfert d'électron. Toutefois, il est important de spécifier que le comportement gravimétrique observé en CV n'est pas associé à la cristallisation de ZHS comme identifiée par XRD *in-situ* dans le chapitre III, car le pic de réduction à 1,35 V du voltampérogramme (région III, **Figure IV-1B**) est accompagné d'une perte de masse importante (alors que la nucléation de ZHS devrait induire une augmentation de masse à l'électrode).^{163,169,170} De plus, le fait que la résistance motional, R_m , varie très peu (moins de 15 Ω , **Figure IV-1D**) au cours du cycle confirme qu'il n'y a pas formation d'un film de ZHS. Ainsi, différents processus sont compatibles avec le comportement gravimétrique observé en décharge tels que : l'adsorption/désorption d'espèces sur la surface, la transformation chimique des espèces réduites de MnO_2 , la réduction de l'eau (moins probable à cause du potentiel élevé) ou encore une combinaison de ces réactions. Cela sera confirmé plus tard à l'aide des différentes techniques de caractérisation.

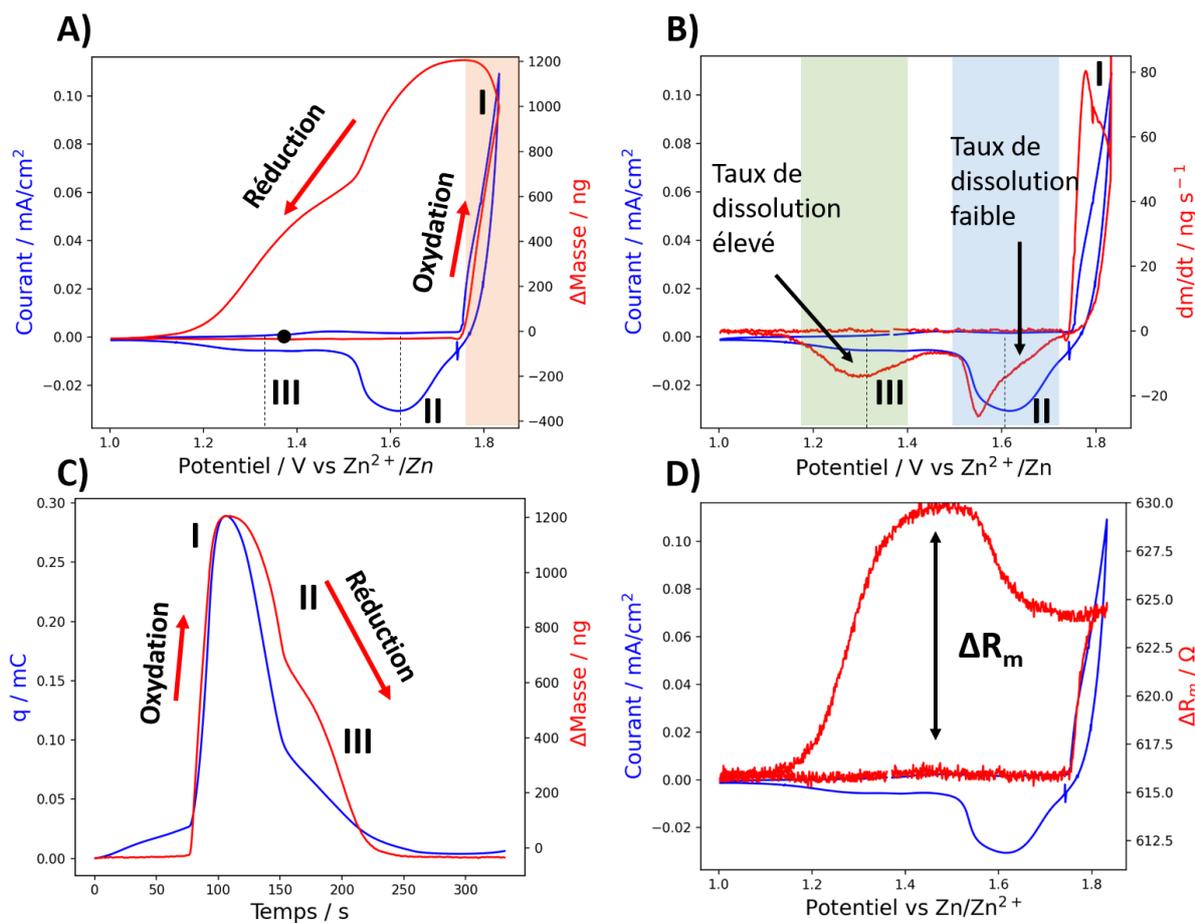


Figure IV-1: **A)** Réponse électrochimique (ligne bleue) et sa variation de masse correspondante (ligne rouge) d'un substrat Au QCM, obtenues dans 2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄ lors de voltammétrie cycliques (CV) à vitesse de balayage de 5 mV/s. **B)** Réponse électrochimique (ligne bleue) et sa dérivée de masse par rapport au temps correspondante (ligne rouge). **C)** Représentation q vs temps (ligne bleue) et de masse vs temps (ligne rouge) de la caractérisation EQCM en A. **D)** Réponse électrochimique (ligne bleue) et sa variation de résistance mottionnelle (ligne rouge), de la réponse d'EQCM en A

Pour étudier la cinétique de ce phénomène, des analyses EQCM ont été effectuées à différentes vitesses de balayage (**Figure IV-2A-D**) comprises entre 0,5 et 25 mV/s. Les courbes montrent une tendance claire : plus la vitesse de balayage est importante, plus la différence entre la masse et la charge est faible. A 25 mV/s, le pic de réduction à 1,35 V disparaît complètement au profit du pic à 1,65 V et la réponse électrochimique se superpose parfaitement à la variation de masse (**Figure IV-2D**). Dans ce cas spécifique, nous concluons que seul le processus d'électrodéposition et de dissolution de MnO₂ intervient.

Grâce aux mesures EQCM, il est possible d'obtenir un aperçu des masses molaires des espèces prenant part à la réaction électrochimique. La valeur M/z peut en effet être calculée en combinant la relation de Sauerbrey (voir **Matériaux et méthodes M IV-1**) et la loi de Faraday comme suit :

$$(IV.1) \quad M/z = F \left(\frac{\Delta m}{\Delta Q} \right)$$

Où ΔQ est la charge traversant l'électrode en coulomb, M la masse molaire de l'espèce électrodéposée, F la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), et z le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique.

Cette relation n'est pertinente que dans le cas du voltammogramme à 25 mV/s qui est le seul pour lequel il existe une relation directe entre la variation de masse et le transfert d'électrons (**Figure IV-2D**). La valeur moyenne de M/z obtenue dans ce cas dépasse largement la masse molaire attendue pour MnO_2 (≈ 1000 contre 87 g/mol), probablement parce que le dépôt ne suffit pas à recouvrir totalement la surface de l'électrode ($0,7 \mu\text{g}$ pour une surface de $0,2 \text{ cm}^2$). Toutefois, on peut noter que cette masse molaire est pratiquement la même en charge et en décharge (**Figure IV-2E**), indiquant que c'est bien la même espèce qui intervient tout au long du cycle. De la même façon, les variations de résistance motionnelle, R_m , suggèrent un mécanisme simple d'électrodéposition/dissolution (**Figure IV-2F**).

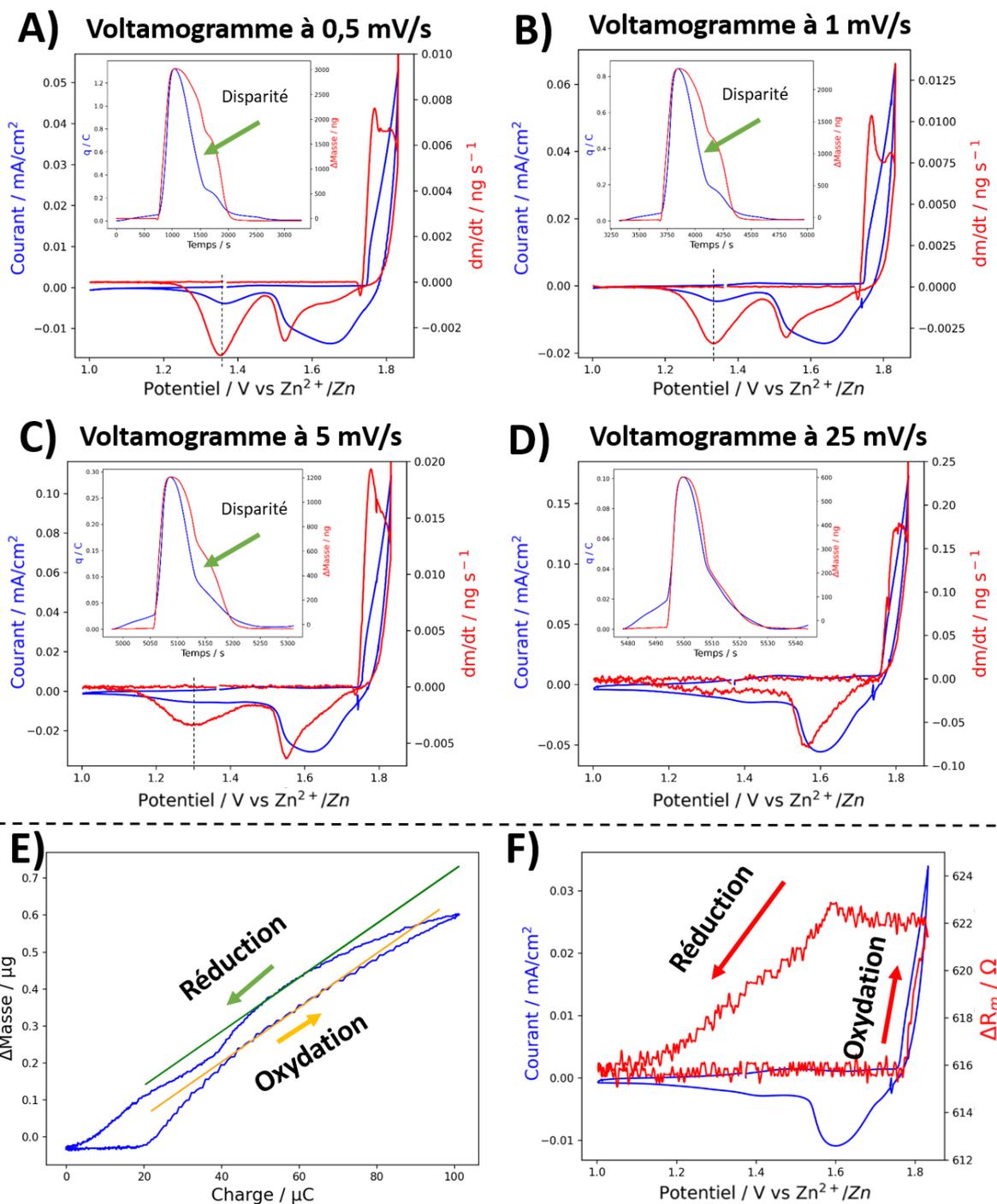


Figure IV-2 : Réponse électrochimique (ligne bleue) et sa dérivée de masse par rapport au temps correspondante (ligne rouge) d'un substrat Au QCM, obtenues dans 2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄ à différentes vitesses de balayage lors de voltammétrie cycliques (CV) **A)** 0,5 mV/s, **B)** 1 mV/s, **C)** 5 mV/s, **D)** 25 mV/s et leur relation q vs temps (graphique intégré) **E)** Représentation q vs masse (ligne bleue) et ses pentes correspondante en charge (ligne orange) et décharge (ligne vert) de la CV à 25 mV/s. **F)** Réponse électrochimique (ligne bleue) et ses variations de résistance mottionnelle (ligne rouge) de la CV à 25 mV/s

Pour en finir avec l'analyse qualitative par EQCM en CV, nous avons comparé la réponse gravimétrique obtenue à 5 mV/s dans un électrolyte 3 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄ (**Figure IV-3A, B**). Cette comparaison révèle que la concentration en Zn²⁺ a une forte influence sur la réponse gravimétrique. Les divergences entre le courant électrochimique et dm/dt disparaissent presque complètement dans l'électrolyte 3 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄ (**Figure IV-3C, D**). Ce comportement pourrait avoir pour origine un effet cinétique induit par le changement de concentration en [Zn(H₂O)₆]²⁺. Cependant, il est possible que d'autres facteurs soient à prendre en compte à cause du double rôle de cette espèce. En effet, en tant que donneur de protons, [Zn(H₂O)₆]²⁺ peut aussi perturber les équilibres chimiques pH-dépendants (augmenter la concentration en ZnSO₄ de 2 M à 3 M a pour conséquence de diminuer le pH de l'électrolyte de 3,9 à 3).

En résumé, l'approche EQCM-CV permet de mettre en évidence le/les processus annexes qui découlent de la réaction de précipitation/dissolution de MnO₂. Cependant, l'origine des comportements gravimétriques observés en CV demeure encore une énigme qu'il serait tentant de relier à la précipitation de ZHS. Pour tester cette hypothèse, nous avons étudié le système par cyclage galvanostatique.

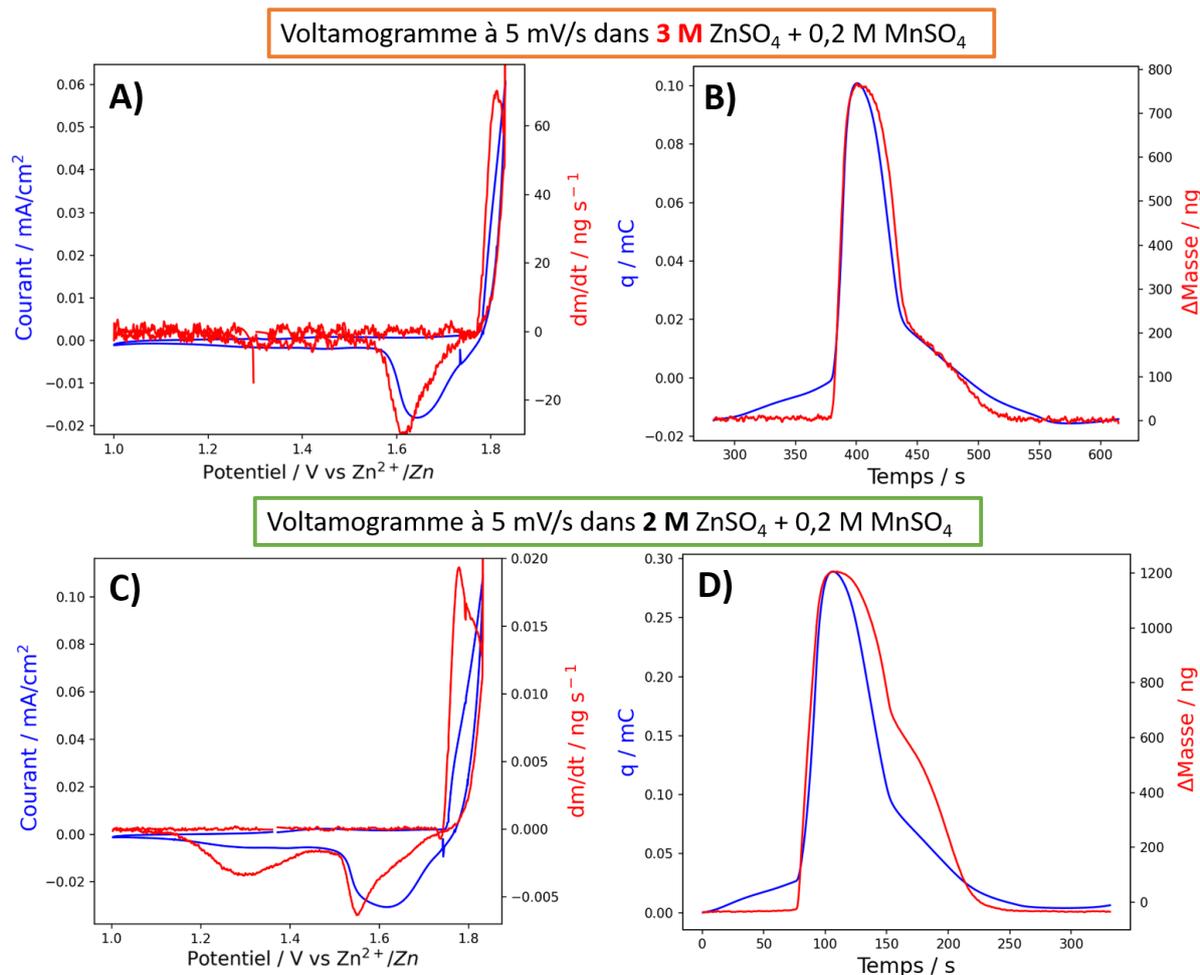


Figure IV-3 : **A)** Réponse électrochimique (ligne bleue) et sa dérivée de masse par rapport au temps correspondante (ligne rouge) d'un substrat Au QCM, obtenues dans 3 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄ à vitesse de balayage de 5 mV/s. **B)** Représentation q vs temps (ligne bleue) et de masse vs temps (ligne rouge) de la mesure EQCM de la Figure A. **C)** Réponse électrochimique (ligne bleue) sa correspondante dérivée de masse par rapport au temps (ligne rouge) d'un substrat Au QCM, obtenues dans 2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄ à vitesse de balayage de 5 mV/s. **D)** Représentation q vs temps (ligne bleue) et de masse vs temps (ligne rouge) de la mesure EQCM de la Figure C

IV.3 Approche EQCM-Galvanostatique pour l'étude des processus d'interface

IV.3.1 Electrolyte Tampon acétate

Dans cette étude par cyclage galvanostatique couplé à l'EQCM, une attention toute particulière a été consacrée à la résistance motionnelle, R_m , afin d'observer l'évolution de la couche passive de ZHS à l'interface. Pour ce faire, l'électrode d'or de la microbalance à quartz a été recouverte d'une couche de carbone Super P-PVDF (environ 1 μg) afin d'augmenter l'adhérence du film de MnO₂ et de prévenir l'apparition de fissures (le protocole est détaillé

dans **Matériaux et méthodes M IV-1.2**). L'homogénéité du revêtement de carbone (avant le dépôt de MnO_2) a été vérifié par SEM (**Figure IV-4A, B**).

L'étude fut tout d'abord réalisée en présence d'un électrolyte à base de tampon acétate de concentration 1 M + 0,1 M MnCl_2 (pH 5) afin de caractériser le processus d'électrodéposition et d'électrodissolution sans perturbation par les équilibres secondaires.^{106,107} L'électrode EQCM recouverte d'un film de C_{sp} -PVDF a été soumise à une charge de 12 μA dans 4 mL de tampon acétate (pendant environ 34 min) pour déposer 24,3 μg de MnO_2 (**Figure IV-5A**). Le processus d'électrodéposition induit une augmentation linéaire de la masse suivant un plateau à 1,56 V (vs Zn^{2+}/Zn , comme reporté dans la littérature.^{106,107,168-170} La masse par électron a été calculée à 99 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en combinant la relation de Sauerbrey et la loi de Faraday (**Eq. IV.1** et **Matériaux et méthodes M IV-1.1**) et en supposant un processus d'oxydation à 1,7 électrons comme reporté dans la littérature.¹⁰⁷ Cette masse molaire a été attribuée à $\text{MnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 0,6$. Le film MnO_2 obtenu montre une structure granuleuse, d'épaisseur de 1,5 μm , comme déduit des mesures MEB, (**Figure IV-4C,D, E**) qui recouvre uniformément la surface de l'électrode avec la taille moyenne des globules de MnO_2 étant d'environ 1-2 μm .

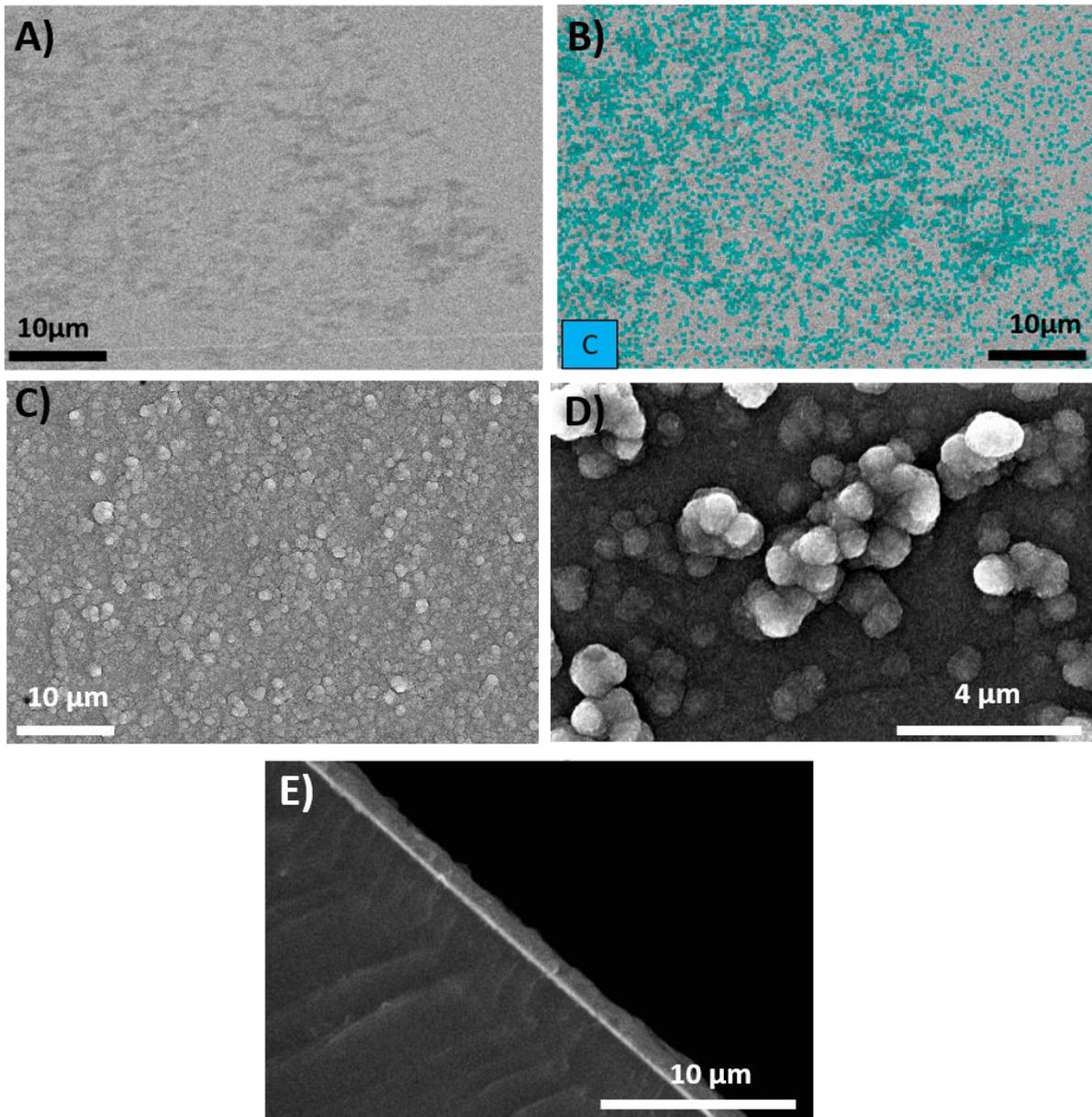


Figure IV-4 : Images MEB de **A)** un film pulvérisé de C_{sp} et PVDF sur une électrode QCM en or et **B)** Analyse MEB-EDX correspondant **C-F)** Electrodes QCM après dépôt de $24,6 \mu\text{g MnO}_2$ (à différents grossissements)

La réponse gravimétrique, obtenue avec un courant de décharge de $-3 \mu\text{A}$ est présentée dans la **Figure IV-5A**. On note que la masse de l'électrode diminue linéairement le long d'un plateau bien défini à $1,5 \text{ V}$, propre à un processus de dissolution progressif. De plus, La masse molaire obtenue lors de ce processus est très proche de celle obtenue en charge, ce qui confirme l'absence de toute autre contribution gravimétrique. Ce processus est accompagné de faibles changements de résistance motionnelle ($\Delta R_m \sim 30 \Omega$) ce qui nous conduit à conclure que

l'électrodissolution de MnO_2 n'induit que de faibles variations de la viscosité du film et/ou que la densité à l'interface MnO_2 /électrolyte reste constante. Enfin, la décharge se termine par un second plateau à 1,35 V. D'après la pente de variation de masse et l'augmentation drastique de la résistance mot ionnelle (**Figure IV-5B**), ce phénomène semble suggérer un autre processus pouvant être lié à la fissuration ou la passivation du film.¹⁶⁷ En résumé, la présence d'une solution tamponnée nous a permis de démontrer que la réaction qui se produit à pH 5 correspond bien au processus d'électrodéposition/dissolution de MnO_2 et que celui-ci se produit sans changement importants de la viscosité du film.

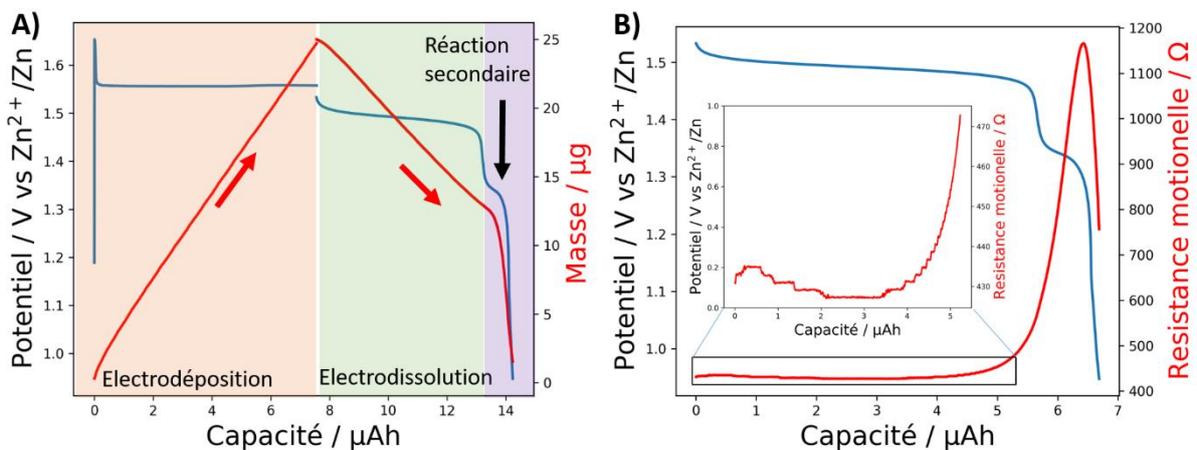


Figure IV-5 : **A)** Profil de charge/décharge galvanostatique à courant de + 12 et -3 μA et la variation de masse correspondante, dans 4 mL d'électrolyte acétate 1M + 0,1 M MnCl_2 , cellule EQCM/Zn. **B)** Profil de décharge galvanostatique à -3 μA avec la réponse de la résistance mot ionnelle correspondante (ligne rouge) de l'expérience décrite en A. Le graphique inséré montre la résistance mot ionnelle des 5 premiers μAh de décharge

IV.3.2 Electrolyte Zinc Sulfate

Voyons maintenant comment la présence de l'électrolyte d'origine (2 M ZnSO_4 + 0,2 M MnSO_4) influence le comportement gravimétrique tout en gardant. Le protocole d'électrodéposition de l'étude précédente (c'est-à-dire dépôt à 12 μA de 24,6 μg de MnO_2 dans le tampon acétate, sur l'électrode EQCM revêtue de C_{sp} /PVDF, voir **Figure IV-5A** pour le profil de charge). Suite à l'étape de déposition, la solution est remplacée par 4 mL de 2 M ZnSO_4 + 0,2 M MnSO_4 et le film de MnO_2 est déchargé à $\pm 3\mu\text{A}$. La réponse en fréquence de la microbalance est représentée dans la **Figure IV-6**. La décharge présente deux pentes de fréquence très différentes, définies comme région I et région II dans la **Figure IV-6A**. La région I délimite le premier plateau de décharge et elle se distingue par une **diminution de fréquence**, ce qui

indique que la perte de masse associée à l'électrodissolution du MnO_2 est contrebalancée par un autre phénomène que nous supposons être de même nature que les équilibres chimiques identifiées en EQCM-CV (**Figure IV-1,2**). Il s'agit probablement d'espèces polynucléaires de zinc formées suite à la condensation de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$, lui-même formé par la déprotonation de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ au cours de la réaction électrochimique (voir chapitre III, **Eq. III.3** et **III.4**).¹⁷¹⁻¹⁷³ Ces espèces peuvent s'accumuler à l'interface électrode/électrolyte à cause de leur mobilité réduite. La profondeur de pénétration de l'onde acoustique à la fréquence fondamentale de 9 MHz est d'environ 189 nm dans cet électrolyte, ce qui permet de détecter l'accumulation de ces espèces solubles à proximité de l'électrode.^{165,174,175} Enfin notons, que ce processus se produit avec de très faibles changements de résistance motienelle ($\Delta R_m < 25 \Omega$, **Figure IV-7**) et un petit rapport $\Delta R_m/\Delta f$, indiquant qu'il n'est pas concerné par de la nucléation/précipitation.¹⁶⁵

Pour ce qui est de la région II, la forte diminution de la fréquence peut être attribuée avec certitude à la précipitation de ZHS car elle apparaît de façon simultanée avec l'anomalie de tension à 1,3 V. Cette attribution est renforcée par les changements substantiels de la résistance motienelle, ΔR_m , (**Figure IV-7**) et par les clichés MEB de la surface de l'électrode avant et après le pic de nucléation à 1,3 V (**Figure IV-6B,C**) où on observe clairement la présence de pétales de ZHS sur la surface de l'électrode, tandis que avant la nucléation seulement la morphologie du film de MnO_2 est observable. Ce processus de nucléation induit une augmentation de la densité, de la viscosité ainsi que de la rugosité de l'interface, ce qui entrave le passage de l'onde acoustique et provoque une augmentation de R_m . Dans un tel cas, R_m est utilisé comme un indicateur qualitatif de la formation de ZHS.

Lors de la charge suivante (toujours dans 2 M ZnSO_4 + 0,2 M MnSO_4), une augmentation de la fréquence (perte de masse) est observée. Cette fois, elle est associée à la dissolution du ZHS forcée par le processus électrochimique (en accord avec les mesures XRD *in-situ*, chapitre III **Figure III-4**). La transition vers le second plateau de charge (saut de potentiel entre 1,5 et 1,55 V) est également marquée par une diminution drastique de la résistance motienelle, qui retrouve sa valeur initiale pendant le plateau de charge à 1,55 V (**Figure IV-7**). Ceci confirme que la couche de ZHS est quasiment inexistante à ce stade. Toutefois, nous suggérons que des espèces solubles de zinc se forment et s'accumulent en charge lors de la dissolution de ZHS, et que celles-ci sont responsable de la stabilisation du potentiel à 1,55 V.

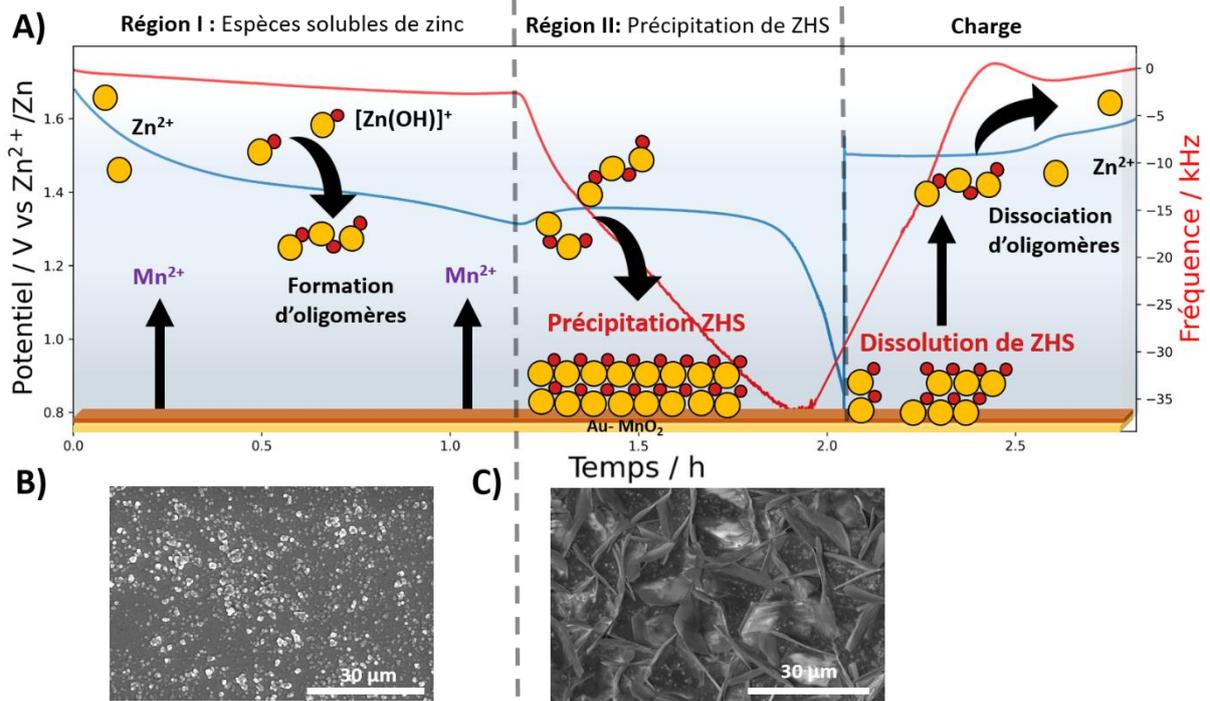


Figure IV-6 : **A)** Profil de décharge/charge galvanostatique à $\pm 3 \mu\text{A}$ enregistré sur un électrode QCM en or recouvert de carbone sur lequel $24,6 \mu\text{g}$ de MnO_2 a été électrodéposé (ligne bleue) et variation de fréquence correspondante (ligne rouge) dans de $2 \text{ M ZnSO}_4 + 0,2 \text{ M MnSO}_4$ (avec un schéma du processus chimique). **B-C)** Images MEB des électrodes à différents états de décharge (avant et après le pic de nucléation) dans des conditions identiques à A

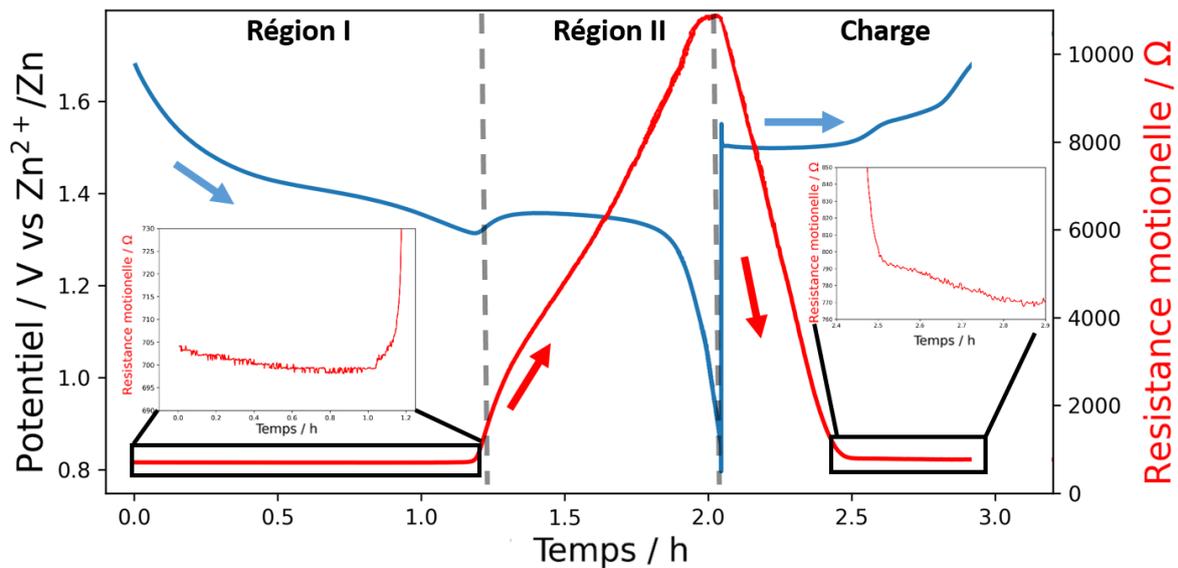


Figure IV-7 : Profil de décharge/charge galvanostatique à $\pm 3 \mu\text{A}$ de $24,6 \mu\text{g}$ de MnO_2 dans 4 mL d'électrolyte $2 \text{ M ZnSO}_4 + 0,2 \text{ M MnSO}_4$ (ligne bleue), avec la résistance motionale

correspondante (ligne rouge). Les graphiques intégrés montrent un agrandissement dans la région I et du deuxième plateau de charge

IV.3.3 Caractérisation du processus de cristallisation de ZHS : Effet du C-rate

Afin de mieux caractériser les facteurs qui donnent naissance à la précipitation de ZHS, l'influence de la densité de courant sur la réponse gravimétrique de l'électrode a été étudié. Comme précédemment, le système a été chargé avec 24,6 μg de MnO_2 (dans le tampon acétate), mais cette fois, il a été déchargé dans l'électrolyte 2M ZnSO_4 + 0,2 M MnSO_4 à différents taux : 1,5, 3, 12 et 24 μA . Les courbes obtenues sont montrées sur la **Figure IV- 8**. La capacité récupérée lors de la première décharge est de 80% (rendement faradique) pour les cellules déchargées à 1,5, 3 et 12 μA , et de 53% pour la cellule déchargée à 24 μA . De façon intéressante, Le processus de nucléation de ZHS (région II) est similaire dans le quatre cellules (caractérisé par une diminution abrupte et importante de la fréquence à 1,3 V). Toutefois, la nucléation apparaît de plus en plus tôt à la fois en capacité et en temps lorsque le taux de décharge augmente de 1,5 à 12 μA (**Figure IV-8A**). Ceci indique que l'augmentation de la densité de courant facilite l'accumulation des espèces solubles de zinc à l'interface et par conséquent que la cinétique du processus de nucléation de ZHS est favorisée. À des taux de décharge élevés (12 et 24 μA), la cinétique de la réaction de précipitation semble atteindre ses limites.

La réponse gravimétrique avant la nucléation (**région I**) pour les cellules déchargées à 24 μA , 12 μA et 3 μA (**Figure IV-8B-D**) montrent une diminution modeste de la fréquence (augmentation de masse) comme nous l'avons vu précédemment (accumulation des espèces solubles de zinc), tandis que la cellule déchargée à un courant plus faible de 1,5 μA montre une perte globale de masse dans la région I (**Figure IV-8E**). Ceci indique une faible accumulation d'espèces polynucléaires de zinc à l'interface qui ne suffit pas à contrebalancer la dissolution de MnO_2 . Ces observations sont cohérentes avec notre hypothèse d'espèces peu mobiles générées par condensation. Finalement, au cours de la charge suivante, nous pouvons observer une réponse en fréquence similaire au cas de la **Figure IV-6** pour à les plateaux à 1,5 /1,55 V.

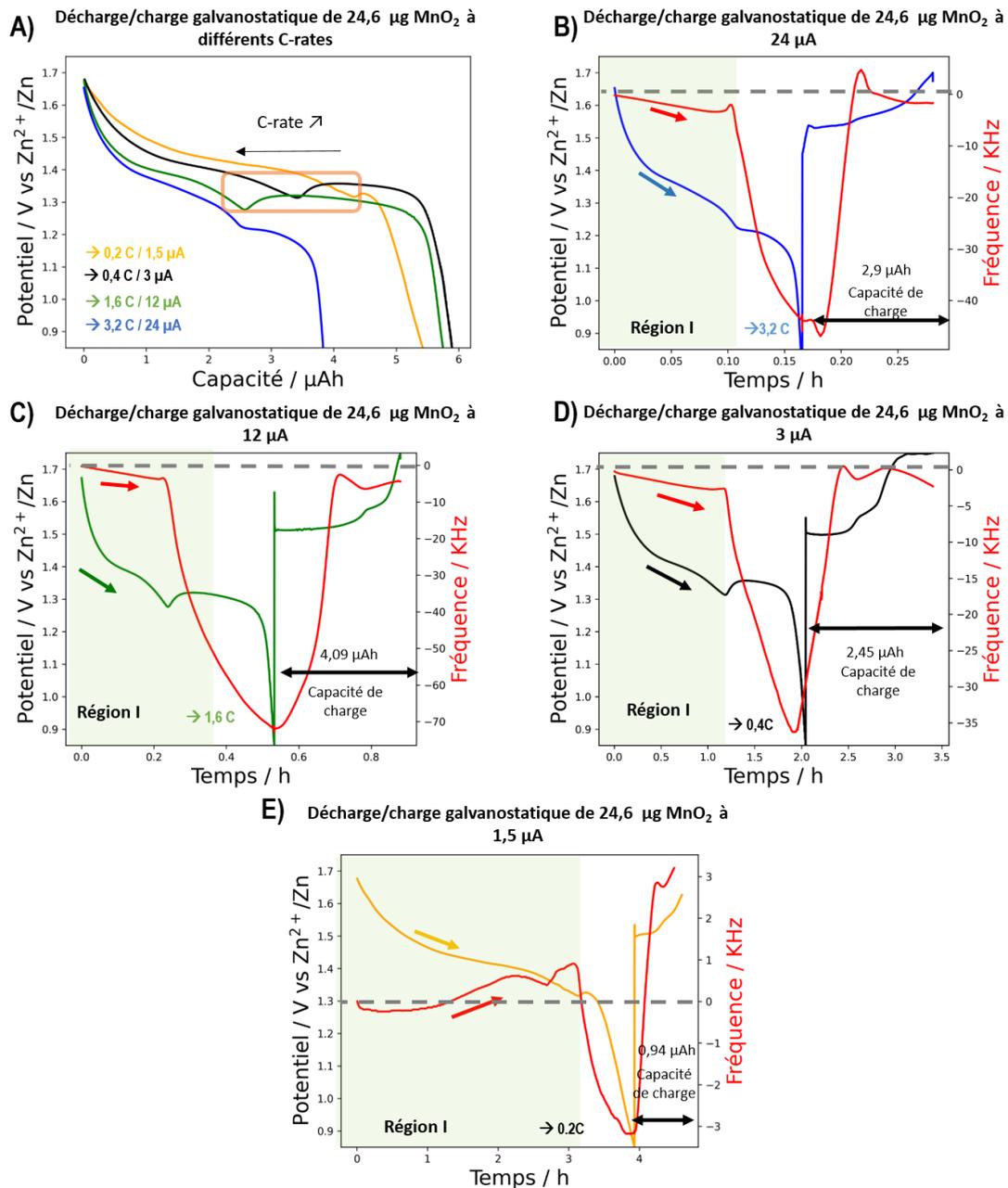


Figure IV-8 : **A)** Profils de décharge galvanostatique à $-1,5 \mu\text{A}$ (courbe orange), $-3 \mu\text{A}$ (courbe noire), $-12 \mu\text{A}$ (courbe verte) et $-24 \mu\text{A}$ (courbe bleu) correspondant à 0,2 C, 0,4 C, 1,6 C et 3,2 C respectivement dans un électrolyte de 4 mL de 2 M $\text{ZnSO}_4 + 0,2 \text{ M MnSO}_4$ enregistré sur un électrode QCM en or recouvert de $\text{C}_{\text{sp}}\text{-PVDF}$ sur lequel a été déposé 24,6 μg de MnO_2 . Le C-rate a été calculés en suivant l'équation : $C = I/Q_c$ où I correspond au courant appliqué (en μA) et Q_c à la capacité (en μAh) utilisée pour électrodéposer 24,6 μg de MnO_2 . **B)** Décharge/charge galvanostatique (ligne bleue) et variation de fréquence (courbe rouge) d'une cellule de 24,6 $\mu\text{g MnO}_2$ à $\pm 24 \mu\text{A} / 3,2 \text{ C}$. **C)** Décharge/charge galvanostatique (ligne verte) et variation de fréquence (courbe rouge) d'une cellule de 24,6 $\mu\text{g MnO}_2$ à $\pm 12 \mu\text{A} / 1,6 \text{ C}$. **D)** Décharge/charge galvanostatique (ligne noire) et variation de fréquence (courbe rouge) d'une cellule de 24,6 $\mu\text{g MnO}_2$ à $\pm 3 \mu\text{A} / 0,4 \text{ C}$. **E)** Décharge/charge galvanostatique (ligne orange) et variation de fréquence (courbe rouge) d'une cellule de 24,6 $\mu\text{g MnO}_2$ à $\pm 1,5 \mu\text{A} / 0,2 \text{ C}$

En dehors du courant nous avons également fait changer la masse de MnO_2 afin de voir si elle influençait le processus de cristallisation de ZHS. La réponse électrochimique de quatre cellules comportant des électrodes de MnO_2 de masses différentes (12,3 μg , 18 μg , 24,6 μg et 36,9 μg) ont été déchargées à une densité de courant de 0,12 $\mu\text{A}/\mu\text{g}$ de MnO_2 (0,4 C). Les courbes correspondantes sont montrées dans les **Figure IV-9A-E**. L'anomalie de tension se produit exactement au même moment dans trois des quatre cellules (en temps et en capacité), à une capacité gravimétrique de 136 mAh/g, ce qui est attendu car en fixant la densité de courant, nous fixons le flux d'espèces solubles de zinc produites à l'interface MnO_2 /électrolyte (en considérant que MnO_2 forme un réseau tridimensionnel suffisamment perméable à l'électrolyte et que l'interface évolue linéairement avec la quantité de MnO_2 déposée). Cela prouve que la cinétique du processus de nucléation dépend fortement de l'accumulation des espèces polynucléaires.

Une légère différence dans le temps de nucléation peut être observée pour la cellule cyclée à un courant absolu de 1,5 μA (**Figure IV-9E**), qui présente également un profil de fréquence associée à une perte globale de masse dans la région I (proche du cas de la **Figure IV-8E**). Dans ce cas, l'anomalie en tension est observée en fin de décharge (capacité gravimétrique de 180 mAh/g). Ceci peut s'expliquer par le fait que même si la densité de courant est identique, sa valeur absolue est très faible et par conséquent les espèces ne parviennent pas à établir facilement un pH de 5,2 à l'interface.

D'autre part, il est intéressant de remarquer que si les profils galvanostatiques avant la nucléation de MnO_2 se superposent parfaitement pour ces trois cellules (18 μg , 24,6 μg et 36,9 μg), il n'en est pas de même pour le second plateau de décharge (région II). En effet, on constate que la longueur du deuxième plateau diminue à mesure que la masse de MnO_2 électrodéposée diminue (**Figure IV-9A**). Ce phénomène trouve probablement son origine dans la cinétique qui succède la nucléation de ZHS, comme le suggèrent les pentes $\Delta f/\Delta t$ calculées au début de la nucléation (**Figure IV-9B, D**). En effet, le processus ayant la pente la plus élevée correspond bien à celui de la cellule de la **Figure IV-9B**. Cette vitesse de précipitation est d'autant plus significative qu'elle devrait a priori être deux fois plus faible que celle de la **Figure IV-9D** à cause de la charge en MnO_2 moins importante. Ceci nous mène à conclure que la vitesse à laquelle ZHS se dépose sur la surface peut nuire considérablement la réversibilité du

système, indépendamment de la quantité de MnO_2 déposée sur l'électrode (problèmes de passivation, exfoliation, etc.).

Enfin, il convient de dire un mot sur le comportement de la fréquence en fin de décharge de ces trois cellules puisqu'il est inattendu d'observer une augmentation de la fréquence (diminution de masse) avant de commencer le processus de charge (**Figure IV-9B, D**). Ce comportement pourrait refléter une instabilité mécanique induite par la précipitation rapide de ZHS, car les problèmes de fréquence sont plus marqués dans la cellule chargée à $18 \mu\text{g}$ (**Figure IV-9B**), mais ceci reste compliqué à prouver.

En ce qui concerne la charge ultérieure, nous constatons que toutes les courbes galvanostatiques présentent les deux plateaux typiques à 1,5 et 1,55 V, de la même manière que les profils de fréquence suivent la tendance classique du système modèle de la **Figure IV-6**, sauf pour la cellule chargée avec $18 \mu\text{g}$ (courbe orange) où nous suspectons d'avoir un dépôt de ZHS considérablement différent.

A ce stade, ayant mis en évidence par CV et cyclage galvanostatique la nature des réactions qui précèdent le processus de nucléation/croissance de ZHS, nous avons finalement eu recours à la réflectométrie optique, couplée à d'autres techniques de caractérisation, pour identifier la composition chimique des intermédiaires de réaction.

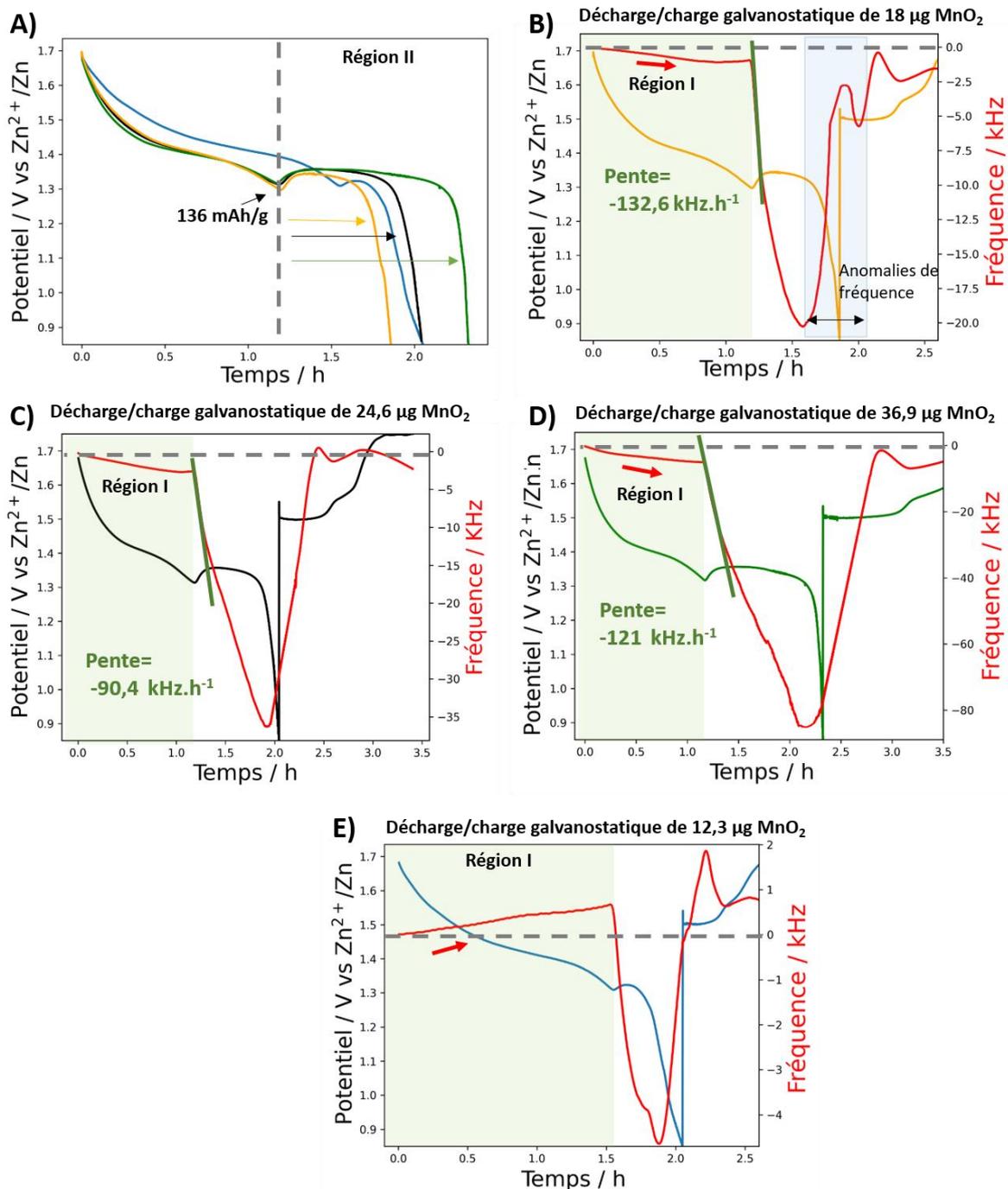


Figure IV-9 : **A)** Profils de décharge galvanostatique à 0,4 C de 18 µg (courbe orange), 24,6 µg (courbe noire), 36,9 µg (courbe verte) et 12,3 µg (courbe bleue) enregistré sur un électrode QCM en or recouvert de C_{sp} -PVDF, dans 4 mL de $ZnSO_4$ 2 M + 0,2 M $MnSO_4$. **B)** Décharge/charge galvanostatique (ligne orange) et variation de la fréquence (courbe rouge) d'une cellule de 18 µg MnO_2 déchargée à 0,4 C. **C)** Décharge/charge galvanostatique (ligne noire) et variation de fréquence (courbe rouge) d'une cellule de 24,6 µg MnO_2 déchargée à 0,4 C. **D)** Décharge/charge galvanostatique (courbe verte) et variation de fréquence (courbe rouge) d'une cellule de 36,9 µg MnO_2 déchargée à 0,4 C. **E)** Décharge/charge galvanostatique (courbe bleue) et variation de fréquence (courbe rouge) d'une cellule de 12,3 µg MnO_2 déchargée à 0,4 C

IV.4 Approche Réflectométrie optique par Voltammétrie cyclique

Le suivi optique par réflectométrie, comme détaillé en Matériaux et méthodes (voir **Matériaux et méthodes M IV-2.1**), fournit une mesure dynamique et locale de la réflectivité, R , de la surface de l'électrode et donc la quantité de matière déposée par-dessus. Une diminution/augmentation de la réflectivité est associée à une accumulation/suppression relative de matière sur l'électrode. La relation qui existe entre la réflectivité et l'épaisseur est analogue à la relation entre la fréquence et la masse en EQCM.

Pour des raisons de comparaison, nous avons commencé par caractériser les variations de réflectivité par voltamétrie cyclique dans des conditions analogues à celles que nous avons fixées en EQCM, la seule différence étant la concentration en ions Mn^{2+} fixée ici à $2 \cdot 10^{-3}$ M afin de limiter l'épaisseur du film de MnO_2 électrodéposé et donc de conserver la relation de proportionnalité entre réflectivité et épaisseur.

La CV obtenue dans l'électrolyte 2 M $ZnSO_4$ + $2 \cdot 10^{-3}$ M $MnSO_4$ est présentée dans la **Figure IV-10A** (courbe bleue) avec la réflectivité moyenne des images enregistrées simultanément (courbe rouge sur la **Figure IV-10A**). De façon intéressante, les variations de réflectivité sont proches du comportement gravimétrique obtenu dans l'étude EQCM. Lors de la charge, le signal électrochimique à 1,95 V (potentiel d'oxydation légèrement plus élevé à cause du changement de concentration en Mn^{2+}) est accompagné d'une diminution de la réflectivité, ce qui est attendu pour un processus d'électrodéposition (puisque la surface devient moins réfléchissante). Lors de la décharge, l'électrode regagne peu à peu sa réflectivité jusqu'à retrouver sa valeur initiale, ce qui suggère la dissolution de MnO_2 au cours de la décharge. Toutefois, ce processus ne se produit pas de manière constante. En effet, lorsqu'on compare la charge électrochimique, q , à $1-R$ (analogue à la relation q vs m en EQCM), nous observons des disparités au cours de la réduction **Figure IV-10B**. Ces différences sont d'autant plus flagrantes lorsqu'on compare la dérivée de la réflectivité (« courant optique ») au courant électrochimique (**Figure IV-10C**), avec notamment une valeur supérieure de ce dernier par rapport au courant optique durant le pic de réduction à 1,8 V (comme observé en EQCM). L'origine des disparités (à la fois en masse et épaisseur) proviennent très probablement des espèces polynucléaires de zinc.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons interrompu le voltamogramme juste après le pic de réduction, à 1,75 V, mais sans arrêter l'acquisition d'images (**Figure IV-10D**). Dès que l'on

arrête la CV, le courant optique devient instantanément positif et reste positif même après 100 s, indiquant que de la matière s'accumule continuellement sur le substrat bien qu'aucune charge ne soit plus injectée (**Figure IV-10D**, région I). Cela suggère que les disparités gravimétriques et optiques au cours de la décharge en CV proviennent bien d'un processus de précipitation d'origine non-électrochimique.

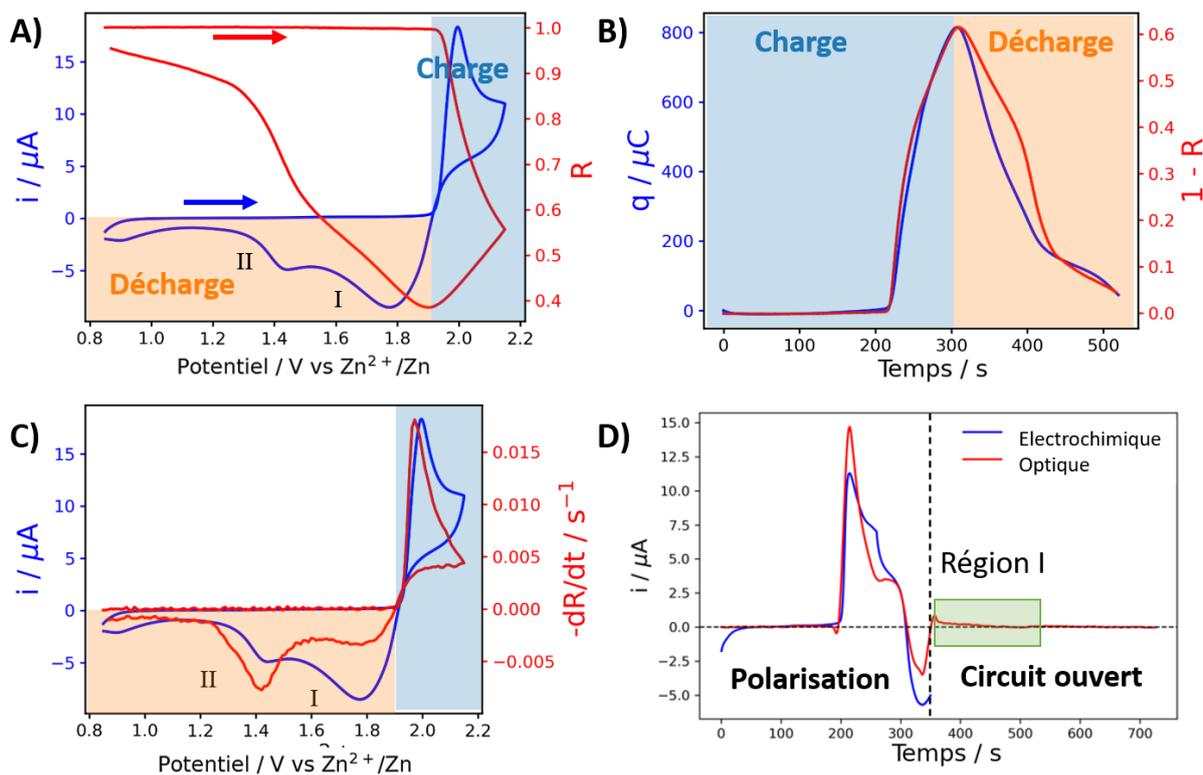


Figure IV-10 : **A)** Réponse électrochimique (ligne bleue) et variation de la réflectivité, R , correspondante (ligne rouge, obtenues à partir d'images optique acquises en continu à 0,5 image par seconde) d'un substrat Au (valeur moyenne sur $\approx 1000 \mu\text{m}^2$) obtenues dans un électrolyte $2 \times 10^{-3} \text{ m MnSO}_4 + 2 \text{ m ZnSO}_4$ à vitesse de balayage de 5 mV/s. **B)** Représentation q vs temps (ligne bleue) et relation $1-R$ vs temps correspondante (ligne rouge). **C)** Réponse électrochimique (ligne bleue) et dérivée de masse par rapport au temps correspondante (ligne rouge). **D)** Courant électrochimique (ligne bleue) et courant optique correspondant (charge normalisée, ligne rouge). La polarisation a été arrêtée lorsque le potentiel a atteint 1,7 V dans le balayage inverse

Afin d'isoler les réactions intermédiaires de déprotonation de $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, nous avons ajusté le pH à 5,2 par ajout de ZHS dans la solution (ZHS se dissout à pH 3,9 et fixe le pH à 5,2 lors de sa dissolution, voir chapitre III/dosage pH-métrique). Dans ces conditions, les courants électrochimique et optique obtenus en CV montrent un comportement de décharge similaire

à la situation précédente, avec un premier pic de réduction à 1,8 V (**Figure IV-11A**, pic I) au cours duquel le courant optique de dissolution est moins important que le courant électrochimique. En revanche, le pic de réduction à 1,4 V montre un courant optique de dissolution plus faible, indiquant que les espèces intermédiaires sont plus stables dans ce milieu. Cela se traduit également par une accumulation de masse sur l'électrode à la fin du cycle ($R_f \neq R_o$, **Figure IV-11B**) tel que nous l'avons espéré. Ceci supporte encore nos conclusions sur la nature des espèces intermédiaires.

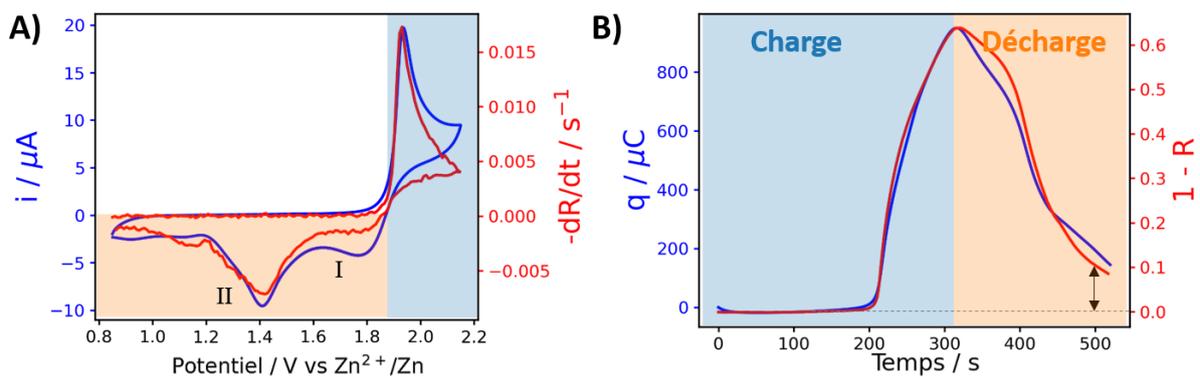


Figure IV-11 : **A)** Réponse électrochimique (ligne bleue) et dérivée de masse par rapport au temps correspondante (ligne rouge) d'un substrat Au, obtenues dans un électrolyte 2×10^{-3} M MnSO_4 + 2 M ZnSO_4 saturé en ZHS à vitesse de balayage de 5 mV/s. **B)** Représentation q vs temps (ligne bleue) et de masse vs temps (ligne rouge) de la CV en A

IV.4.1 Caractérisation des espèces en décharge

Afin de déterminer la nature des espèces observées précédemment, des caractérisations structurales ex-situ des films de MnO_2 à différents états de décharge ont été effectuées. Pour ce faire, nous avons réalisé des études ex-situ par ellipsométrie, XRD, FT-IRRAS et XPS sur des substrats d'or cyclés jusqu'à des potentiels de coupure en décharge de $\approx 1,85$, 1,65, 1,35, 1,2, et 0,85 V, respectivement, en présence de 2 M ZnSO_4 + $2 \cdot 10^{-3}$ M MnSO_4 et 2 M ZnSO_4 + $2 \cdot 10^{-3}$ M MnSO_4 saturé en ZHS. Les résultats de chaque technique analytique sont par la suite analysés séparément.

L'ellipsométrie, qui permet de caractériser l'épaisseur optique apparente des électrodes à différents états de décharge, montre que dans l'électrolyte non saturé, l'épaisseur du film diminue tout au long de la décharge, comme attendu pour un processus de dissolution de MnO_2 (**Figure IV-12A**). En revanche, dans l'électrolyte saturé, l'épaisseur apparente reste

presque constante en dessous de 1,65 V ($\approx 11 \pm 2$ nm, **Figure IV-12B**), provenant de l'accumulation des espèces polynucléaires de zinc.

Pour identifier la composition chimique du/des composés responsables de ce phénomène, des mesures XPS ont été effectuées sur des substrats d'or de l'électrolyte saturé (**Figure IV-12C, D**). Elles confirment bien la présence de Zn et de S sur la surface de l'électrode tout au long de la décharge. Le rapport Zn/S est supérieur à 1 dans tous les échantillons et il atteint même un rapport atomique de 9:1 Zn/S à 1,2 V, pouvant laisser envisager la présence d'une espèce de composition chimique proche de Zn(OH)_2 plutôt que de ZHS. C'est seulement à la fin de la CV (au-delà de 0,85 V) que nous avons pu identifier un rapport atomique de 4:1 Zn/S qui correspond à la composition chimique de ZHS (**Figure IV-12C**). De plus, le décalage des pics Zn2p et O1s indique le passage d'un environnement de type Zn(OH)_2 jusqu'à 1,2 V à un environnement de type ZnSO_4 en fin de décharge à 0,85 V.¹⁷⁶

Par XRD, même après plusieurs semaines de séchage à l'air, seul l'échantillon déchargé jusqu'à 0,85 V présente des pics de diffraction (**Figure IV-12E**) pouvant être attribués au composé ZHS (*PDF 00-039-0690*). La caractérisation par IRRAS est en accord avec ces résultats. Ainsi, les bandes vibrationnelles à 1150, 1110 et 960 cm^{-1} propres à ZHS (comparé à la référence ZHS synthétique) n'apparaissent qu'en fin de décharge (**Figure IV-12F**).¹⁷⁶

Ayant identifié l'existence et la composition chimique de ces espèces, il ne nous reste qu'à appliquer ces connaissances dans l'analyse optique in-situ afin de décrire de manière quantitative les variations de réflectivité/masse observées en CV.

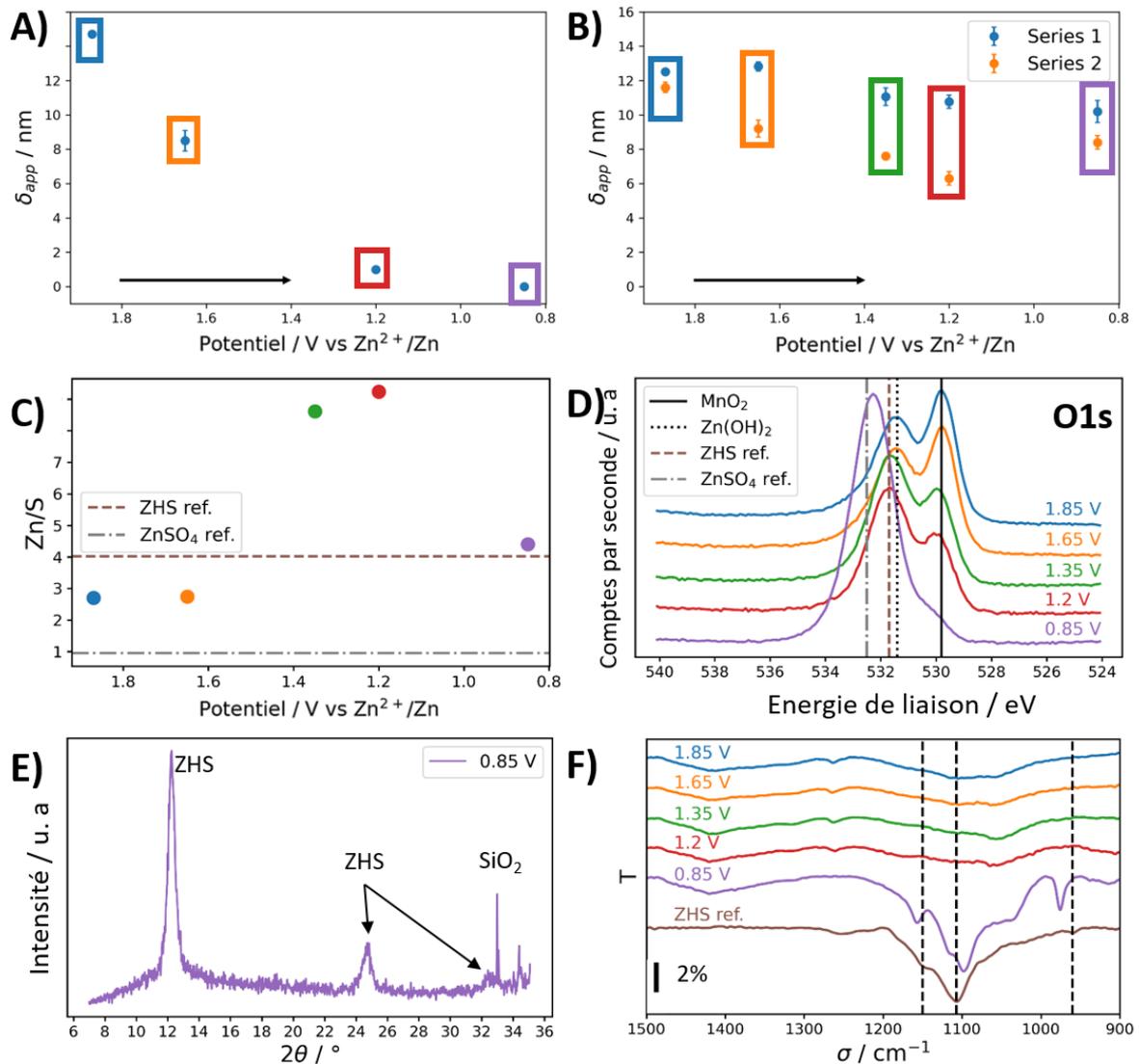


Figure IV-12 : Épaisseur apparente du film de MnO_2 obtenues par ellipsométrie à différents stades du balayage inverse (décharge) dans **A)** une solution 2 mM $MnSO_4$ + 2 M $ZnSO_4$ et **B)** une solution 2 mM $MnSO_4$ + 2 M $ZnSO_4$ saturée de ZHS (deux séries d'expériences différentes). **C)** Rapport Zn/S des électrodes mesurées par XPS à différents états de décharge en intégrant les pics Zn2p et S2p. **D)** Spectres haute résolution de l'électrode dans la région O1s à différents états de décharge. **E)** Diffractogramme de l'électrode MnO_2 cyclisée jusqu'à la fin de la décharge. Attributions : ZHS (sulfate hydraté d'hydroxyde de zinc) : (001), (002) et (130)-(230), PDF 00-039-0690. **F)** Spectre FT-IRRA des électrodes à différents états de décharge et spectre ATR-FT-IR de la poudre ZHS synthétisée. Le même code couleur est utilisé pour toutes les figures

IV.4.2 Analyse quantitative par Réflectométrie optique

Pour un processus d'électrodéposition homogène, il est attendu que $1-R$ varie linéairement avec l'épaisseur du film δ_{app} . Le coefficient directeur de la droite peut être déterminé par ellipsométrie par exemple. Une fois l'épaisseur déterminée, la masse apparente m_{app} est ensuite calculée en multipliant δ_{app} par la densité apparente ρ_{app} et la surface géométrique S de l'électrode, comme l'indique l'équation suivante :

$$(IV.3) \quad m_{app} = \delta_{app} \rho_{app} S$$

Connaissant la masse molaire de MnO_2 , il est alors possible de renverser l'équation suivante et de déterminer la densité du matériau déposé à tout moment de la charge :

$$(IV.4) \quad q = \frac{2F}{M_{app}} m_{app} = \frac{2F \rho_{app} S}{M_{app}} \delta_{app}$$

Les différentes pentes obtenues pour la courbe q vs m_{app} établissent que la **densité** de MnO_2 n'est pas constante tout au long du processus, car le rendement faradique pour l'électrodéposition de MnO_2 est de quasi 100% (**Figure IV-13**, région A et B). La densité de MnO_2 est estimée à $1,62 \text{ g/cm}^3$ (ρ_1) entre 0,85 et 1,95 V et à $2,14 \text{ g/cm}^3$ vers la fin de la charge. Dans les deux cas, la valeur de la densité est nettement plus faible que la densité du matériau massif ($5,03 \text{ g/cm}^3$), ce qui prouve que les films présentent un degré de porosité relativement important. Il est probable que les pores de MnO_2 , remplis d'électrolyte, contribuent à la réponse gravimétrique en EQCM et soient ainsi à l'origine de l'importante m/z que nous obtenons.

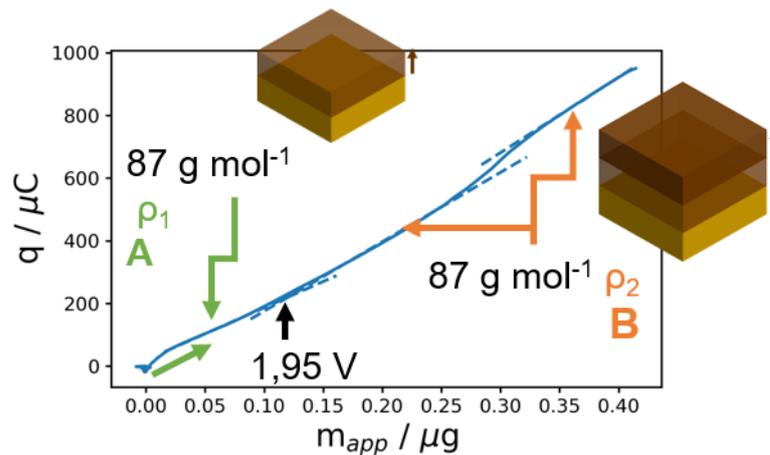


Figure IV-13 : Tracé de la charge en fonction de la masse apparente pendant le pic d'oxydation dans l'électrolyte 2 mM MnSO_4 + 2 M ZnSO_4 saturée de ZHS. Les lignes pointillées représentent les pentes locales

L'approche précédente ne peut pas être utilisée pour quantifier les processus de décharge puisque le film est alors constitué d'un mélange de deux composés différents : MnO_2 et les hydroxydes de Zn identifiés en XPS (**Figure IV-12D**). Toutefois, la réflectométrie optique peut s'en sortir en s'aidant d'un modèle optique simple, dans l'hypothèse d'un mélange homogène. Ainsi, il est tout à fait possible d'appliquer la relation de Fresnel (comme précédemment) mais en considérant les changements de réflectivité comme la réponse d'un film de MnO_2 et d'hydroxyde de zinc de fractions massiques variables. Le modèle est présenté sous la forme d'une carte de réflectivité 2D dans la **Figure IV-14A**. A partir des variations de réflectivité expérimentales, les proportions massiques de MnO_2 et d'hydroxyde de zinc peuvent être estimées à tout moment de la décharge à condition de connaître l'évolution de l'épaisseur apparente du film. Ainsi, les variations de réflectivité en CV peuvent être traduites comme suit :

- Décharge entre 1,85 V et 1,5 V (premier pic de réduction) : Il est alors possible d'estimer l'épaisseur du film avec le modèle optique utilisé en charge car la variation de réflectivité est la même qu'en fin de charge (probablement parce que les hydroxydes de zinc ne sont pas stables). Nous obtenons ainsi une épaisseur de 14 nm pour une réflectivité égale à 0,48 (point sur l'axe vertical du diagramme 2D).
- Décharge entre 1,5 et 1,35 V : Comme la variation de réflectivité change considérablement, ceci implique qu'une couche d'hydroxyde se forme sur l'électrode et que le modèle optique 2D peut être utilisé. Dans un premier temps, la réflectivité

expérimentale passe de 0,48 à 0,66, ce qui permet de fixer notre axe horizontal sur la ligne d'isoreflectivité à 0,66. D'après les mesures d'ellipsométrie, l'épaisseur apparente du film varie peu au cours de la décharge. La composition exacte de MnO_2 et d'hydroxyde de zinc est donc déterminée par le point d'intersection entre la ligne d'isoreflectivité à 0,66 et l'antidiagonale en pointillés qui correspond à une évolution à épaisseur apparente constante. Le modèle optique prévoit ainsi qu'à 1,2 V, le film est composé de 3,4 nm de MnO_2 et de 10,7 nm d'hydroxyde de zinc, ce qui est en bon accord avec la quantification ICP-MS du même échantillon (**Tableau de données IV-1**). Le modèle montre aussi une valeur proche à la valeur expérimentale pour 1,35V.

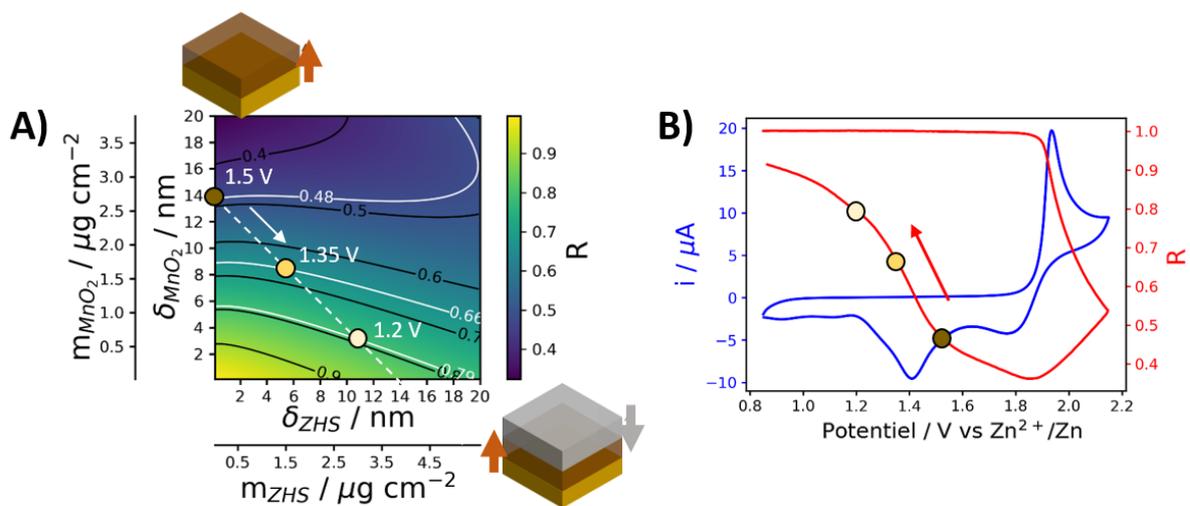


Figure IV-14 : **A)** Réponse théorique de la réflectivité d'un substrat Au recouvert d'une couche de MnO_2 et de ZHS mélangés de composition individuelle variable (modèle optique 2D). La ligne pointillée blanche représente le chemin suivi par le système à une épaisseur apparente constante. **B)** Réponse électrochimique (ligne bleue) et variation de réflectivité correspondante (ligne rouge) dans une solution 2 mM MnSO_4 + 2 M ZnSO_4 saturée de ZHS à vitesse de balayage 5 mV/s

Potentiel d'arrêt [V]	Modelé optique		ICP-MS	
	Masse de MnO ₂ [μg cm ⁻²]	Masse de ZHS [μg cm ⁻²]	Masse de MnO ₂ [μg cm ⁻²]	Masse de ZHS [μg cm ⁻²]
1,35	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,6	1,15 ± 0,20	1,35 ± 0,25
1,2	0,7 ± 0,1	3,0 ± 0,7	0,66 ± 0,15	3,00 ± 0,40

Tableau de données IV-1 : Comparaison entre le modèle optique (2D) et les mesures ICP-MS

Ainsi, nous avons démontré que la réflectométrie optique permet de suivre de façon dynamique et quantitative l'électrodéposition de MnO₂ en utilisant les équations de Fresnel. Dans le cas où les réactions électrochimiques et chimiques ont lieu simultanément, il est possible de prédire l'évolution du système par réflectométrie en supposant que le système est composé d'un film de MnO₂ et d'hydroxyde de zinc avec de fractions massiques variables.

IV.5 Conclusion du chapitre

Nous avons pu voir au cours du chapitre IV la dynamique des réactions chimiques qui accompagnent le processus électrochimique de MnO₂. Dans l'ensemble, cette étude fournit une compréhension approfondie de l'équilibre de précipitation/dissolution de ZHS tout en soulignant la complexité de celui-ci. Ainsi, en toute modestie, ce travail représente une contribution conséquente par rapport à ce que la littérature avait proposé^{163,170} jusqu'à présent dans le discernement des équilibres qui englobent la précipitation chimique de ZHS.

En ce qui concerne l'étude optique, nous avons réussi à dépasser les limitations associées à la quantification des changements de masse dans le système à travers un modèle optique simplifié. Ceci nous a permis d'extraire des informations quantitatives et dynamiques sur la composition de l'électrode de MnO₂ (appuyés par XRD, FT-IRRAS et XPS).

L'étude des phénomènes interfaciaux par EQCM, avec surveillance des variations de fréquence et de résistance mot ionnelle, fournit des informations complémentaires sur les conditions expérimentales qui influencent la cinétique de précipitation de ZHS. Ainsi, les

analyses galvanostatiques soutiennent que la précipitation de ZHS résulte de l'accumulation d'espèces polynucléaires solubles à l'interface de l'électrode, et qu'en fonction du C-rate, celles-ci induisent au cours de la décharge un gain ou une perte de masse sur l'électrode. Bien que nous soyons conscients que cette étude ait été réalisée dans des conditions éloignées des conditions pratiques, nous pouvons admettre que les processus électrochimiques locaux peuvent être appliqués à la compréhension du mécanisme global jamais mis en évidence auparavant.

C'est fort de ces connaissances que nous avons élaborer une stratégie d'optimisation des batteries Zn-MnO₂ comme nous le montrons dans le chapitre V.

Chapitre V - Optimisation des batteries Zn-MnO₂

V.1 Introduction du chapitre

Ce dernier chapitre a pour objectif de montrer très brièvement les travaux d'optimisation que nous avons effectués sur le système Zn-MnO₂. Il faut en effet être conscient que derrière toute la littérature prolifique qui vente un système révolutionnaire, il se cache des problématiques de densité d'énergie et de stabilité très importantes qui défient le développement de dispositifs commerciaux Zn-MnO₂ rechargeables.

Ici, nous essayons d'être critique à ce sujet afin de montrer les chemins viables d'optimisation et les limitations auxquelles le système doit continuer à faire face, car il n'est pas simple de contrôler les équilibres chimiques et les réactions électrochimiques tout en conservant des densités d'énergie élevées. De plus, à ceci s'ajoutent des problèmes liés aux réactions secondaires induites par la corrosion du zinc en milieu légèrement acide ainsi que la formation de dendrites.

Afin d'améliorer le système Zn-MnO₂, trois stratégies différentes ont été adoptées. Elles consistent à optimiser de manière indépendante la cathode, l'électrolyte et l'anode :

- Cathode : L'approche prévoit d'analyser l'effet de ZHS en tant qu'« additif cathodique ». Cette fois, une source externe de ZHS sera ajoutée avant cyclage afin de quantifier ses effets, puis ZHS sera remplacé par d'autres hydroxydes aux propriétés physico-chimiques similaires dont on étudiera l'impact sur la stabilité et la capacité gravimétrique du système. Dans un deuxième temps, on essayera d'optimiser les dispositifs Zn-MnO₂ proposés par Yamamoto.
- L'électrolyte : L'étude essaie de concilier de nouveaux électrolytes capables de remplacer le sulfate de zinc en tant que « tampon solide ». Pour cela, deux différents sels de zinc ont été étudiés : ZnCl₂ et Zn(OTf)₂. Le but étant de se rapprocher des concentrations des électrolytes super-concentrés (ou « water-in-salt electrolytes »). On mettra rapidement en perspective les inconvénients de ces derniers sur le plan économique et pratique.
- Anode : Les travaux développés tendent à limiter les problèmes de dendrites afin de concevoir des dispositifs à haute densité d'énergie. Deux approches ont été adoptées : la conception de nouveaux séparateurs et le greffage de molécules organiques inhibitrices sur la surface du zinc.

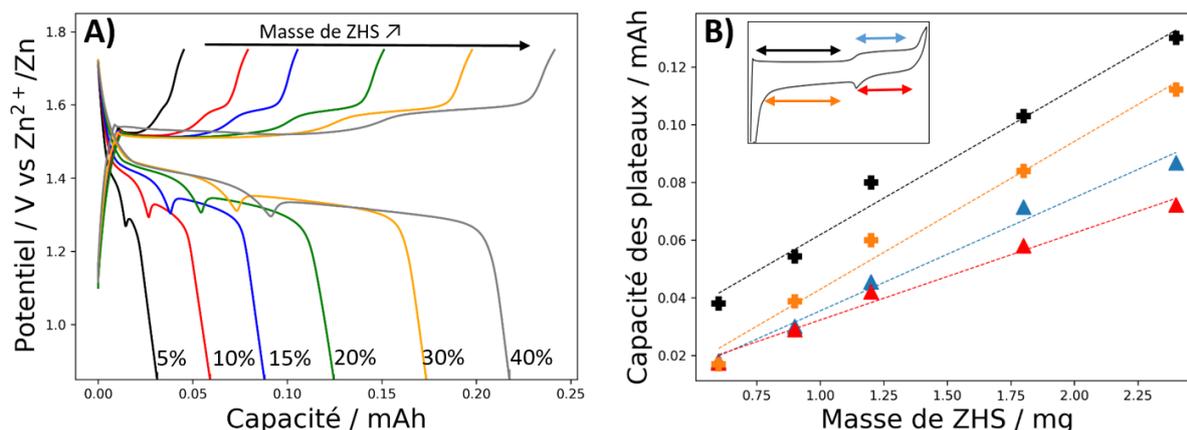
V.2 Optimisation : cathode

V.2.1 ZHS comme additif cathodique

L'intérêt d'utiliser ZHS comme additif réside dans son effet tampon pH, capable de réduire les réactions secondaires du système. Généralement, ZHS est produit in-situ lors de la dissolution de MnO_2 , et une fois formé, il stabilise le potentiel de la réaction tant en charge qu'en décharge. Toutefois, la précipitation/dissolution de ZHS montre ses limitations en terme de stabilité lorsque les batteries sont cyclées à faibles C-rates ($<4\text{C}$).^{77,99,100}

Pour comprendre de manière plus approfondie les limitations de la réaction de dissolution/précipitation de ZHS sur le long cyclage, on a commencé par étudier un système très simple contenant une source externe de ZHS et du carbone C_{sp} dans la lignée des travaux de Chen et al.¹⁷⁷ en 2022. Pour cela, une poudre de ZHS (obtenue à partir d'un dosage pH-métrique, chapitre III) a été mélangée à l'aide d'un mortier avec du carbone C_{sp} . Le pourcentage massique de ZHS par rapport à celui du C_{sp} est varié entre 5% à 40 % pour une masse d'électrode totale de 6 mg. La cellule Swagelok® (en PFA) est démarrée en charge vs un disque de Zn, en utilisant 300 μL d'électrolyte (2 M ZnSO_4 + 0,2 M MnSO_4). Le système a été cyclé entre 0,85 et 1,75 V à un courant constant de 60 μA . Le profil galvanostatique est donné dans la **Figure V-1A**.

Les courbes montrent une tendance claire : la source externe de ZHS peut augmenter la capacité du système comme cela a été constaté en utilisant du ZHS formé in-situ par HER/ORR (**Figure III-2**, chapitre III). Le dépôt de MnO_2 qui résulte de la première charge a été quantifié par ICP-MS à différents états de charge (**Tableau de données V-1**), en suivant le protocole expérimental utilisé dans le chapitre II. Nous estimons une efficacité coulombique de 1,6 électrons par manganèse en fin de charge (troisième ligne, **Tableau de données V-1**), ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les cellules de type Yamamoto étudiées dans le chapitre II. La relation du nombre d'électrons par manganèse est légèrement plus faible au début de la charge (première et deuxième ligne, **Tableau de données V-1**). De plus, il est intéressant de noter que l'amplitude des plateaux tant en charge qu'en décharge augmente linéairement avec la quantité de ZHS, ce qui indique que les équilibres de condensation et précipitation de ZHS ne dépendent que de la quantité de ZHS ajoutée dans le système (dans cette configuration).



Capacité reporté en charge (mAh)	Quantité d'électrons consommés selon la loi de Faraday (mol)	Quantité de Mn ²⁺ consommée à partir de la quantification ICP (mol)	Rapport e ⁻ / Mn ²⁺
0,15 (Premier plateau)	5,59.10 ⁻⁶	3,76.10 ⁻⁶	1,48
0,35 (Fin premier plateau)	1,3.10 ⁻⁵	9,63.10 ⁻⁶	1,35
0,47 (Fin de charge)	1,75.10 ⁻⁵	1,08.10 ⁻⁵	1,62

Figure V-1 : **A)** Profils de charge et de décharge galvanostatiques à courant constant de $\pm 60 \mu\text{A}$ de cellules ZHS-C_{sp}/Zn contenant différentes quantités de ZHS (0,6 à 2,4 mg) et 300 μL d'une solution 2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄. **B)** Capacités des plateaux (extraite de la Figure A) en fonction de la masse de ZHS ajoutée dans le mélange cathodique.

Tableau de données 1 : Quantification du Mn²⁺ à différents temps de dépôt d'un système ZHS-C_{sp}/Zn avec un pourcentage massique en ZHS égal à 40% pour une masse totale de poudre cathodique de 12 mg. Le faible nombre d'électrons par manganèse de la première et deuxième ligne du tableau peut s'expliquer par une forte contribution de la phase Zn_{0,33}MnO₂, formée majoritairement au début de la charge comme nous l'avons vu par Raman in-situ dans le chapitre II.

Sachant que ZHS peut agir directement sur la capacité du système de la même manière que MnO₂, nous avons testé les performances de cette nouvelle configuration ZHS-C_{sp}/Zn pour le cyclage à long-terme. La capacité reportée pour les 15 premiers cycles des cellules ayant un pourcentage massique en ZHS de 5, 20 et 40% est présenté dans la **Figure V-2A**. On constate ainsi qu'indépendamment de la masse de ZHS ajoutée, la rétention de capacité est très faible, ce qui n'est pas étonnant sachant que le C-rate des cellules est relativement lent (C-rate de 2 à 0,2 C). Lorsqu'on augmente la composition massique de ZHS à 50% (à courant constant de 60 μA), nous mettons en évidence de sérieux problèmes de stabilité (**Figure V-2B**), possiblement à cause du caractère peu conducteur de ZHS (passivation).

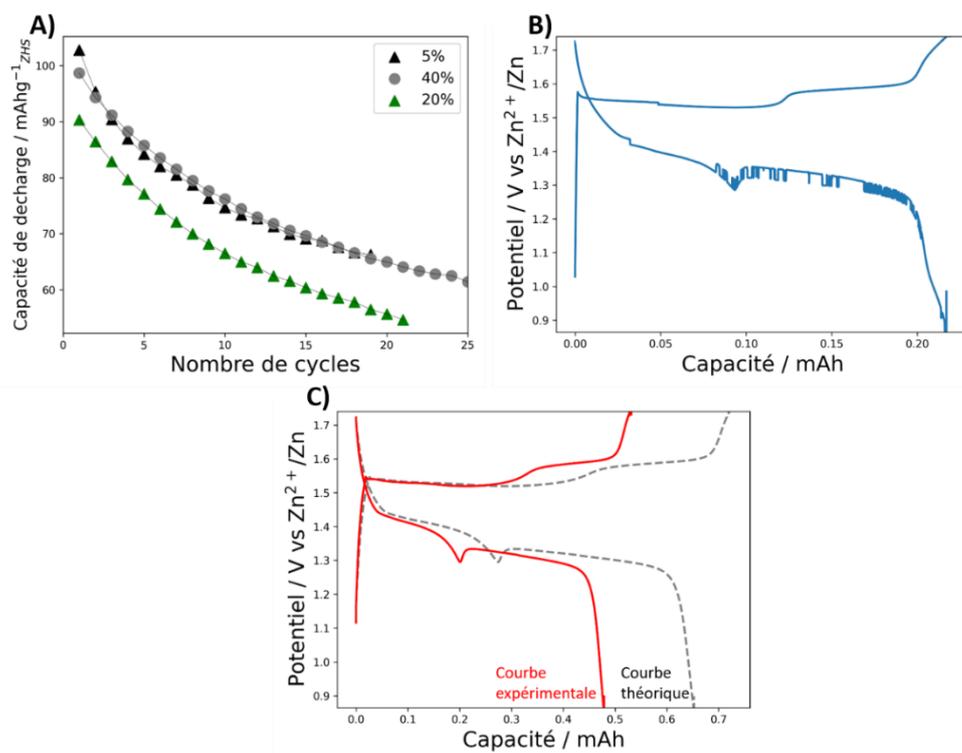


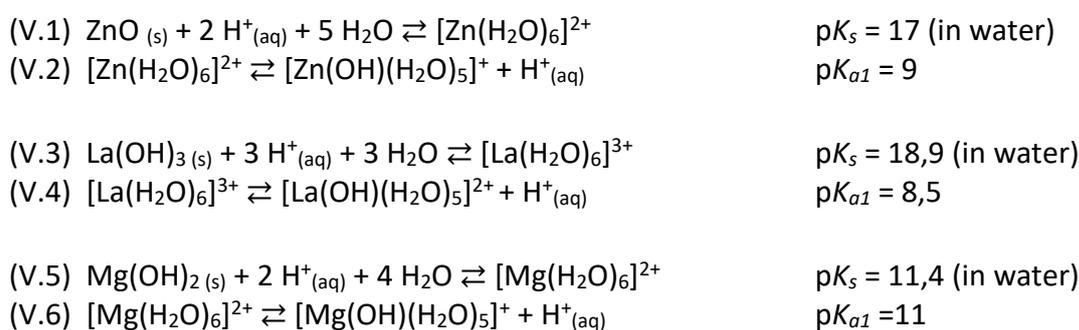
Figure V-2 : **A)** Performance de cyclage de cellules ZHS-C_{sp}/Zn contenant différents pourcentages massiques en ZHS (5, 20 et 40%) dans 300 μ L d'électrolyte (2M ZnSO₄ + 0,2M MnSO₄) à un courant de 60 μ A. **B)** Profils de charge et de décharge galvanostatiques à un courant de \pm 60 μ A d'une cellule ZHS-C_{sp}/Zn contenant 50% de ZHS dans le mélange cathodique et 300 μ L d'électrolyte (2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄). **C)** Profils de charge et de décharge galvanostatiques à un courant de \pm 60 μ A d'une cellule ZHS-C_{sp}/Zn dans 300 μ L d'électrolyte (2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄) contenant un taux de ZHS de 40% pour une masse totale de 18mg.

Confronté aux problèmes de stabilité de ZHS comme additif, seule la composition massique 40% ZHS/20% C_{sp} a été retenue pour la suite des tests. Alors, pour accroître la capacité totale du système, on a augmenté la charge massique de la cellule. C'est ainsi que la masse du mélange cathodique a été fixée à 18 mg (au lieu de 6 mg). Le système reporte une capacité globale de 0,49 mAh (**Figure V-2C**), ce qui est plus faible que la capacité attendue par la relation *capacité vs masse de ZHS* de la **Figure V-1A**. Ceci revient à une masse morte de 26% de ZHS que nous supposons être liée à un problème de percolation au sein du mélange cathodique. Il en résulte donc que cette approche n'est pas viable d'un point de vue appliqué car l'énergie massique et volumique sont trop faibles. Ceci découle entre autres de la faible teneur massique en OH⁻ du composé Zn₄(OH)₆SO₄ (proche de 18%). Pour ces raisons, il a été

décidé de remplacer ZHS par d'autres hydroxydes/oxydes de masse moléculaire plus faible, possédant un pourcentage massique en OH⁻ plus important.

V.2.2 Additifs cathodiques : La(OH)₃, ZnO, Mg(OH)₂

A cet égard, trois composés ont été sélectionnés : ZnO, La(OH)₃ et Mg(OH)₂, qui en théorie peuvent être hydrolysés par des protons (selon les **réactions V.1-6**) comme ZHS lors de l'électrodéposition de MnO₂, assurant ainsi un effet tampon. En fonction de leur pourcentage massique en OH⁻, l'effet tampon devrait augmenter d'un facteur 3,2 pour Mg(OH)₂, 2,2 pour ZnO et 1,5 pour La(OH)₃ (voir **Tableau de données V-2**).



Additifs	Masse molaire (g/mol)	Teneur massique en OH ⁻ (%)
Zn ₄ (OH) ₆ SO ₄	458	18
ZnO	81	41
Mg(OH) ₂	58	59
La(OH) ₃	190	27

Tableau de données V-2 : Teneur massique en OH⁻ de différents additifs cathodiques. La teneur en OH⁻ a été calculée selon l'équation suivante : $(n_{\text{OH}^-} * 17) * 100/M$, où n_{OH^-} est la quantité de matière équivalente de OH⁻ et M la masse moléculaire de l'additif, tandis que 17 g/mol représente la masse moléculaire de OH⁻.

Pour confirmer la compatibilité de ces hydroxydes, nous avons commencé par caractériser leurs propriétés acido-basiques dans l'électrolyte ZnSO₄. Pour cela, un titrage pH-métrique par un acide fort (ici 0,1 M HCl) de chaque additif a été effectué (**Figure V-3**). Les plateaux de pH observés sur la courbe de titrage indiquent que les additifs sont capables de se dissoudre facilement en présence d'un acide fort (comportements semblables à celui du ZHS, **Figure V-3A**). De plus, le temps qu'il faut pour que la valeur de pH se stabilise entre chaque ajout est de 3 minutes comme vu dans le titrage de ZHS. Il convient de mentionner que le volume à l'équivalence obtenu par le dosage pH-métrique est systématiquement inférieur à la valeur

théorique (pour ZHS , $Mg(OH)_2$, $La(OH)_3$ ou ZnO). Bien que l'équivalence ne puisse pas être évaluée avec certitude (car elle dépend de la nature des complexes intermédiaires formés au cours de la dissolution),^{178,179} les résultats expérimentaux montrent que les trois additifs ont des propriétés acido-basiques similaires à celles de ZHS , avec un taux d'hydrolyse estimé à 80-87% pour ZnO , $Mg(OH)_2$ et $La(OH)_3$ contre 87% pour ZHS .

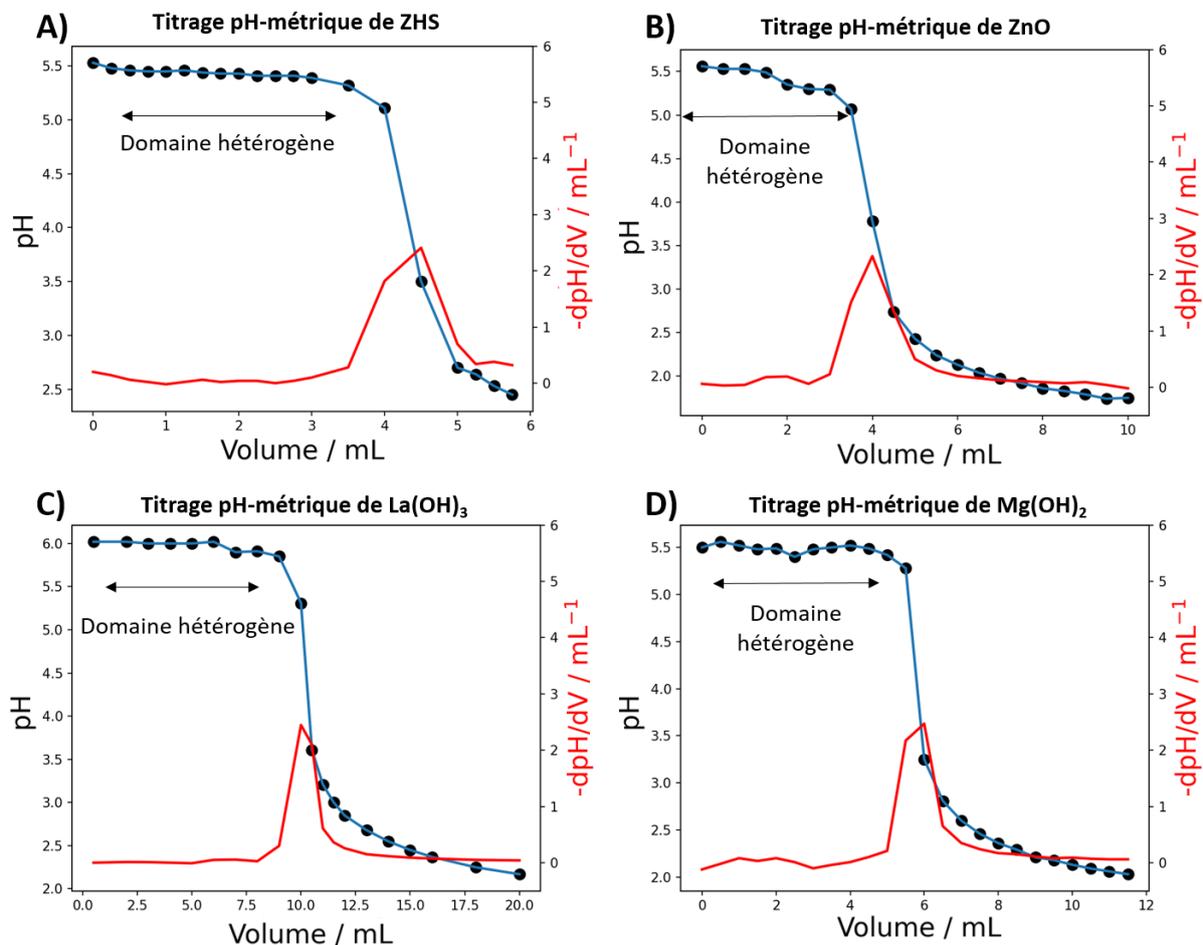


Figure V-3: **A)** Courbe du titrage pH-métrique d'une dispersion de 40 mg de $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 5H_2O$ dans 10 mL de 2 M $ZnSO_4$. **B)** Courbe du titrage pH-métrique d'une dispersion de 20 mg de ZnO dans 10 mL de 2 M $ZnSO_4$. **C)** Courbe du titrage pH-métrique d'une dispersion de 80 mg de $La(OH)_3$ dans 25 mL de 2 M $ZnSO_4$. **D)** Courbe du titrage pH-métrique d'une dispersion de 20 mg de $Mg(OH)_2$ dans 10 mL de 2 M $ZnSO_4$

Les performances électrochimiques des additifs ont été testées à courant constant entre 0,85 V et 1,75 V. Dans un premier temps, le taux massique d'additif par rapport au carbone (C_{sp}) a été fixé à 20% pour ZnO , 20% pour $La(OH)_3$ et 10% $Mg(OH)_2$ (afin d'avoir des capacités comparables), tandis que la masse de l'électrode est maintenue à 6 mg. La densité de courant

appliquée aux cellules a été normalisée à 0,55 A/g_{OH}. Il s'agit d'une valeur établie à partir du rapport stœchiométrique des OH⁻ (**réactions V.1, 3 et 5**) et à l'aide de l'équation suivante :

$$(V.7) \quad g_{OH^-} = n_{(additif)} * M_{OH} - R$$

Formule où $n_{(additif)}$ correspond à la quantité de matière d'additif, M à sa masse moléculaire et R au nombre de OH⁻ contenus dans sa formule chimique.

Les cyclages galvanostatiques résultants sont représentés dans la **Figure V-4**. Les cellules contenant du ZnO et du Mg(OH)₂ montrent un profil de charge « classique » (deux plateaux à 1,5/1,55 V). Cette similitude n'est pas si surprenante car comme nous l'avons vu par titrage pH-métrique, leur hydrolyse en milieu sulfate se produit à pH 5,5 comme pour ZHS. Ces correspondances en pH ne peuvent pas provenir des propriétés acido-basiques des additifs seuls car les pH d'hydrolyse attendus pour ZnO et Mg(OH)₂ sont plus élevés (9 pour ZnO et 11 pour Mg(OH)₂). Ainsi, nous concluons que la déprotonation de ces additifs se produit à travers la précipitation de ZHS, formé spontanément lorsque les espèces [Zn(H₂O)₆]²⁺ (présentes dans l'électrolyte) entrent en contact avec des espèces basiques comme les hydroxydes métalliques Mg(OH)₂, La(OH)₃ et ZnO, processus dont nous ignorons toutefois la nature exacte.

Il est intéressant de remarquer que la cellule La(OH)₃/Zn montre un profil de charge légèrement différent, avec un unique plateau à 1,6 V (**Figure V-4C**), reflétant un changement dans l'effet tampon. Cet effet était prévisible car le titrage pH-métrique montrait une stabilisation de pH à une valeur légèrement plus élevée que pour les autres additifs (plateau à pH 6 au lieu de 5,5).

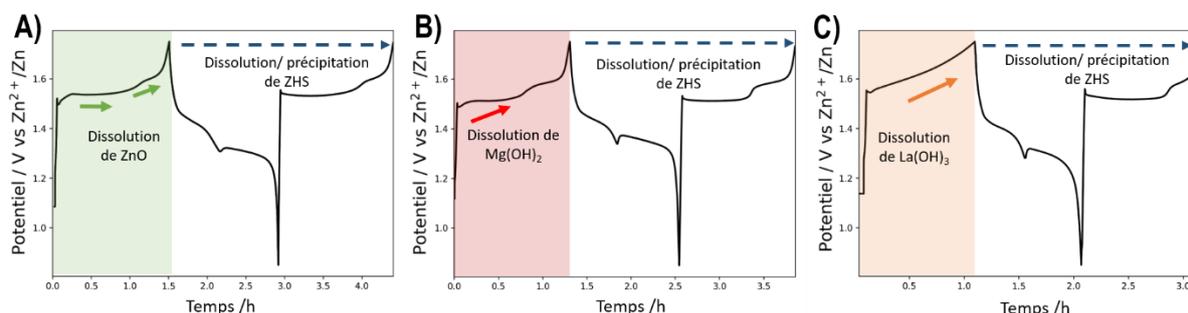


Figure V-4 : **A)** Profils de charge et de décharge galvanostatiques à un courant de $\pm 0,55$ A/g_{OH} d'une cellule ZnO-C_{sp}/Zn contenant 20% de ZnO dans le mélange cathodique et 200 μ L d'électrolyte (2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄). **B)** Profils de charge et de décharge galvanostatiques à un courant de $\pm 0,55$ A/g_{OH} d'une cellule Mg(OH)₂-C_{sp}/Zn contenant 10% de Mg(OH)₂ dans le mélange cathodique et 200 μ L d'électrolyte (2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄). **C)** Profils de charge et de décharge galvanostatiques à un courant de $\pm 0,55$ A/g_{OH} d'une

cellule $\text{La}(\text{OH})_3\text{-C}_{\text{sp}}/\text{Zn}$ contenant 20% de $\text{La}(\text{OH})_3$ dans le mélange cathodique et 200 μL d'électrolyte (2 M ZnSO_4 + 0,2 M MnSO_4)

En ce qui concerne la réversibilité électrochimique, on constate que près de 98% de la capacité reportée pour la première charge est récupérée lors de la décharge suivante. Les trois additifs montrent un unique pic de nucléation à 1,3 V, suggérant que seule l'espèce $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ parvient à précipiter dans le système sous la forme de ZHS. Les espèces $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ libérées dans l'électrolyte au cours de la première charge n'interviennent plus par la suite, d'une part parce que leur acidité est beaucoup moins importante de celle de Zn^{2+} et d'autre part parce que leur concentration est environ 100 fois plus faible. Tout cela s'accorde à dire que l'effet tampon des additifs intervient exclusivement pendant la première charge.

Plusieurs cellules contenant différentes masses de ZnO , $\text{La}(\text{OH})_3$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (voir détails dans la légende de la **Figure V-5**) ont été assemblées. Leur profils galvanostatiques montrent une augmentation linéaire de la capacité par rapport à la masse d'additif (comme pour ZHS, **Figure V-5A-C**). De plus, en comparant le nombre d'électrons échangés lors de la première charge en fonction du nombre d'ions OH^- contenus dans chaque additif (**Figure V-5 D, F**), nous avons également obtenu dans les trois cas une pente équivalente à $0,42 \text{ e}^-/\text{OH}^-$. Cette observation est proche de la valeur de $0,5 \text{ e}^-/\text{OH}^-$ attendue selon la réaction de dissolution de MnO_2 en Mn^{2+} (c'est-à-dire 2H^+ par e^- échangé).

Le comportement en cyclage de certaines de ces batteries est reporté sur la **Figure V-5 G-I**. La capacité évolue différemment selon la composition massique et la nature de l'additif, mais dans aucun cas celle-ci n'est stable. Nous concluons ainsi que l'utilisation d'additifs n'apporte pas de stabilité au système par rapport aux systèmes contenant du MnO_2 ou du ZHS. Seules les batteries composées de 20% ZnO , 20% $\text{La}(\text{OH})_3$ et 10% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (cyclées à $0,55 \text{ mAh/g}_{\text{OH}^-}$, provenant de l'expérience de la **Figure V-4**) montrent un comportement stable au cours de 100 cycles (**Figure V-5J**), mais là encore, les conditions sont plutôt proches d'un prototype de laboratoire (avec une faible charge massique et un grand excès d'électrolyte).

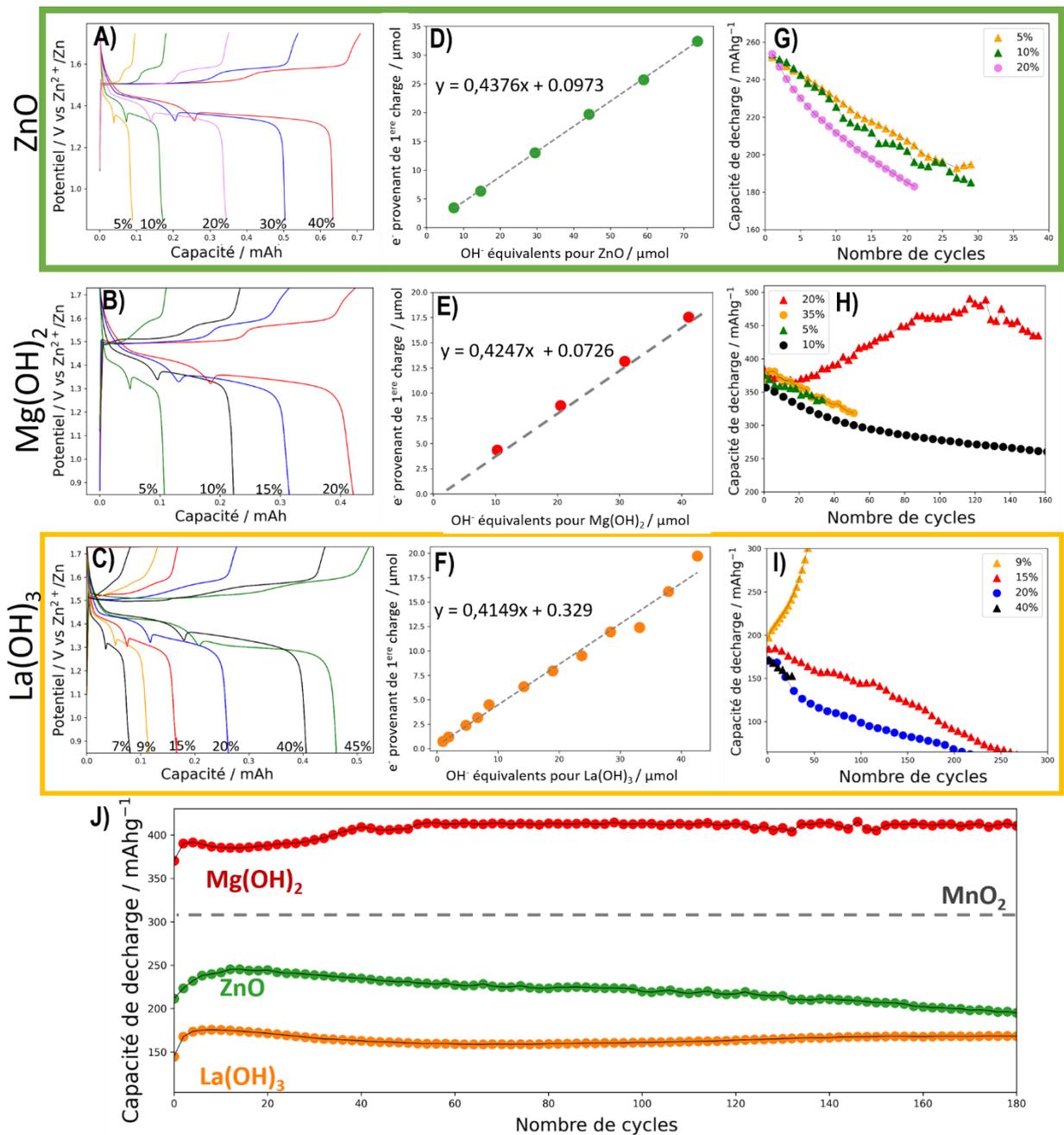


Figure V-5 : **A-C)** Profils de charge et décharge galvanostatiques à un courant de $\pm 60 \mu\text{A}$ de cellules contenant différents teneurs massiques en ZnO, Mg(OH)₂ ou La(OH)₃ (pour une masse totale de 6 mg) et 300 μL d'électrolyte (2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄). **D-F)** Quantités d'hydroxydes ajoutées en fonction des électrons (μmol) extraits de la 1^{ère} capacité de charge (chaque point représente une cellule avec une masse d'additif différente provenant des Figures A-C). **G-I)** Performance de cyclage de certaines cellules montrées dans les Figures A-C). **J)** Performance de cyclage des cellules montrées dans la **Figure A-C**.

Pour ce qui est de la capacité gravimétrique de ces systèmes, seul l'additif Mg(OH)₂ est capable de dépasser la capacité gravimétrique d'une cellule contenant du MnO₂ comme matière active

dans des conditions expérimentales similaires (**Matériaux et méthodes M V-1**). Par la suite, l'optimisation s'est donc portée sur le système $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-C}_{\text{sp}}/\text{Zn}$ soit en augmentant le pourcentage massique de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans la composition cathodique, soit en augmentant la charge surfacique de l'électrode. Les résultats correspondant à ces deux approches (pourcentage massique de 35 à 50% en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et charge massique comprise entre 6 à 12 mg) sont exposés dans la **Figure V-6**.

La tenue en cyclage du système contenant 50% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et 50% de C_{sp} est acceptable mais sa capacité gravimétrique est faible (150 mAh/g), avec seulement un tiers de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ actif (**Figure V-6A**). De la même manière, une électrode composée de 6 ou 12 mg du mélange $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 35% présente une capacité d'environ 325 mAh/g, ce qui équivaut à une masse morte de 22% en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (contre 407 mAh/g dans la **Figure V-5J**).

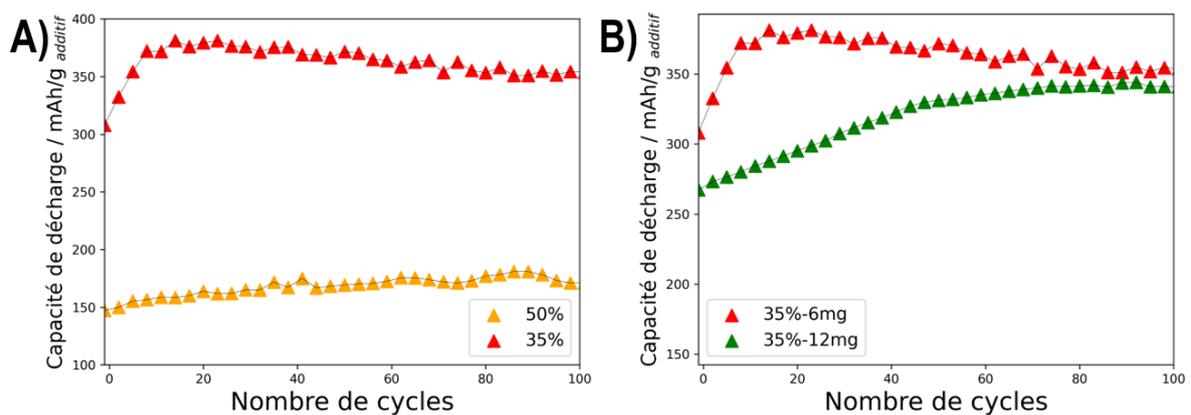


Figure V-6 : **A)** Performance de cyclage de cellules contenant 35 et 50% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (pour une masse d'électrode totale de 6 mg) et 200 μL d'électrolyte (2 M ZnSO_4 + 0,2 M MnSO_4) à un courant de $\pm 60 \mu\text{A}$. **B)** Performance de cyclage de cellules contenant 35% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (pour une masse d'électrode totale de 6 et 12 mg) et 200 μL d'électrolyte (2 M ZnSO_4 + 0,2 M MnSO_4) à un courant de $\pm 60 \mu\text{A}$.

A notre grand regret, nous concluons que l'approche des additifs cathodiques ne peut pas concurrencer (en termes de stabilité et de densité d'énergie) les systèmes Zn-MnO_2 classiques car ils affichent de nombreuses problématiques qui impactent considérablement la densité énergétique pratique de ces dispositifs (systèmes très dépendants des conditions expérimentales, électrodes faiblement chargées ($< 1 \text{ mg}/\text{cm}^2$), excès d'électrolyte, etc.). De plus ce travail expose les problèmes typiques que possèdent les batteries Zn-MnO_2

d'aujourd'hui. Face à ces résultats, nous avons décidé de revenir sur des électrodes à base de MnO_2 pour les travaux d'optimisation.

V.2.3 MnO_2 comme additif cathodique

Comme nous l'avons abordé très tôt dans cette thèse, les cellules électrochimiques proposées par Yamamoto présentent des caractéristiques intéressantes en tant que systèmes rechargeables grâce à leur simplicité de conception, leur charge massique élevée et leur faible volume d'électrolyte (intéressant pour la densité énergétique du système). Toutefois, les performances « pratiques » de ces batteries sont encore limitées par leurs faibles capacités gravimétriques (masse morte élevée) et leurs problèmes de dégradation (réactions parasites, dendrites). Nous allons voir quelques travaux d'optimisation en vue de surmonter, certaines de ces limitations.

Le mélange cathodique proposé dans les travaux de Yamamoto de 1986 contient initialement du MnO_2 et du C_{sp} . Ainsi pour étudier l'effet de la composition cathodique sur les performances du système, trois paramètres expérimentaux ont été modifiés : la matière active MnO_2 , la structure/surface spécifique du carbone, et le pourcentage massique relatif à ces deux matériaux.

Fort de la compréhension et de l'expérience acquise dans les chapitres I et II, nous avons décidé de revisiter les systèmes contenant du EMD- MnO_2 dans les conditions expérimentales proposées par Yamamoto. La courbe obtenue est montrée dans la **Figure V-7A, B**. On peut remarquer une capacité de 4,1 mAh, soit un taux de dissolution de 16% de matière active (courant de 0,05 A/g pour une masse de 40 mg de MnO_2 et 10 mg de carbone C_{sp}).

Ainsi, le rôle de la teneur en carbone (C_{sp}) dans l'électrode, initialement fixée à 20% par Yamamoto, sur la tenue en cyclage et la capacité gravimétrique des différents mélanges EMD- $\text{MnO}_2/\text{C}_{\text{sp}}$ est indiquée sur la **Figure V-7C** avec les courbes galvanostatiques de charge/décharge liées au 2^{ème} cycle (**Figure V-7D**).

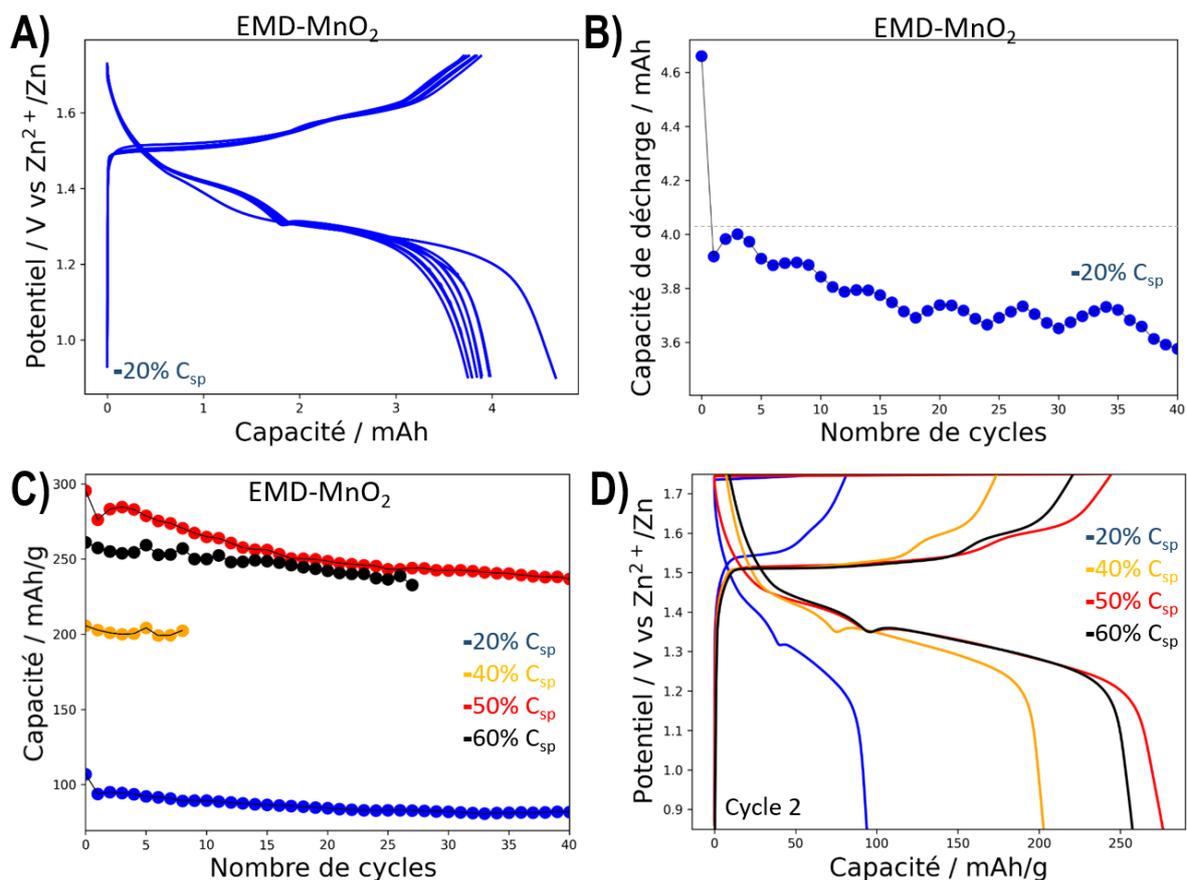


Figure V-7 : **A)** Profils de cyclages galvanostatiques à un courant de $\pm 0,05$ A/g_{MnO₂} d'une cellule EMD-MnO₂/Zn contenant 40 mg de MnO₂ et 10 mg de C_{sp} dans 100 μL 2M ZnSO₄ (conditions de Yamamoto). **B)** Performance de cyclage de la cellule montrée en A. **C)** Performance de cyclage de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant différents pourcentages massiques en carbone C_{sp} dans 100 μL d'électrolyte 2 M ZnSO₄ à un courant de $\pm 0,05$ A/g_{MnO₂} (la masse totale de la cathode est maintenue à 50 mg). **D)** Profils de cycles galvanostatiques des cellules montrées en C

On note que la conversion de MnO₂ est fortement améliorée lorsque le pourcentage massique en C_{sp} augmente. Ceci n'est pas une surprise car la conductivité électronique de MnO₂ est plutôt faible (entre 10⁻³ et 10⁻⁴ S cm⁻¹).^{107,180,181} En améliorant le contact entre les particules de carbone et le MnO₂, on diminue d'une part les phénomènes de chute ohmique dans le système et d'autre part on augmente la surface spécifique de l'électrode, facilitant ainsi le transfert de charge. On déduit un rapport massique optimal de 50% MnO₂-50% C_{sp}.

Ayant montré l'importance de la percolation électronique au sein de l'électrode associée au carbone, notre étape suivante a été de faire varier la surface spécifique des carbones utilisés. Ainsi, nous avons remplacé le C_{sp} de surface spécifique 62 m²/g par du KETJENBLACK de

surface spécifique proche de 1270 m²/g. Des électrodes composites contenant 50% de Ketjenblack et 50% de MnO₂ (de type CMD ou EMD) ont été testées (**Figure V-8**).

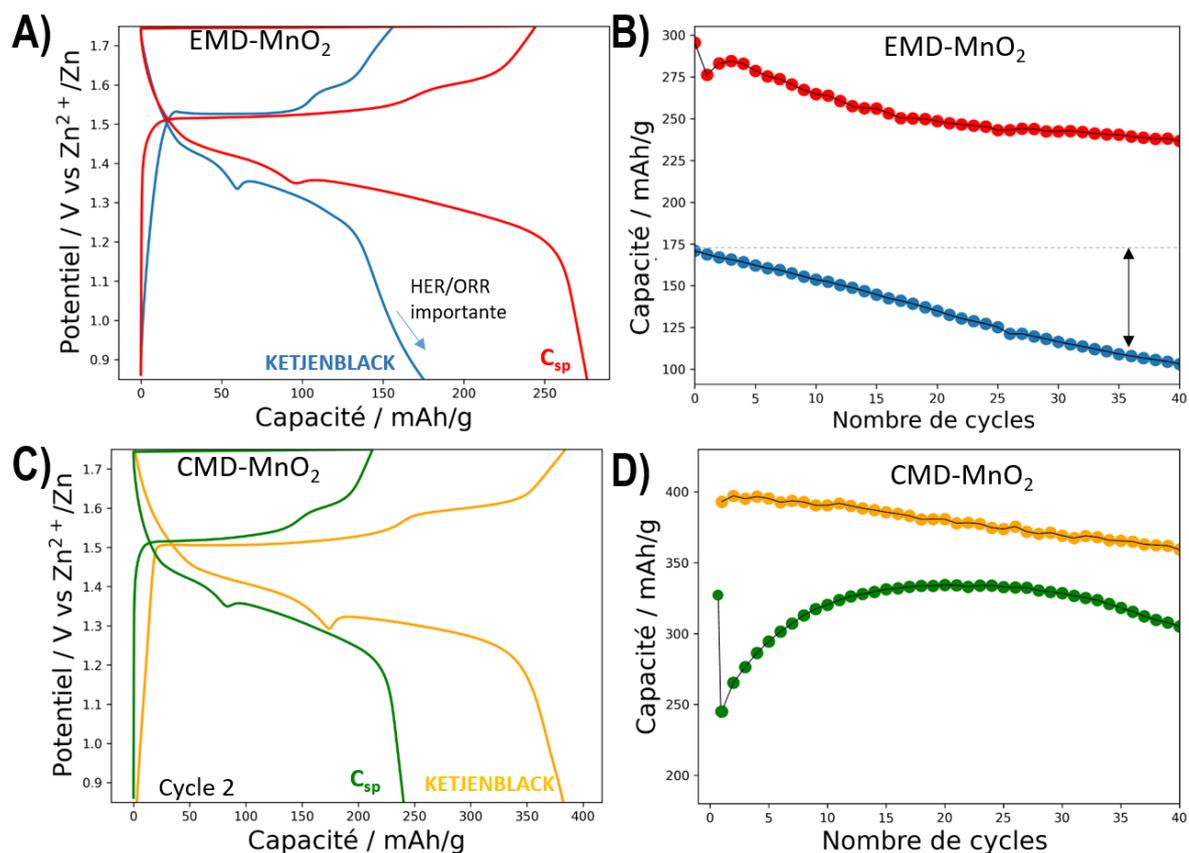


Figure V-8 : **A)** Profils de charge/décharge galvanostatiques de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant 50% de MnO₂ et 50% de C_{sp} ou KETJENBLACK (pour une masse totale de cathode de 12,5 mg) dans 100 μ L 2 M ZnSO₄ à un courant de $\pm 0,05$ A/g_{MnO₂}. **B)** Performance de cyclage des cellules montrées en A. **C)** Profils de charge/décharge galvanostatiques de cellules CMD-MnO₂/Zn contenant 50% de MnO₂ et 50% de C_{sp} ou KETJENBLACK (pour une masse totale de cathode de 12,5 mg) dans 100 μ L 2 M ZnSO₄ à un courant de $\pm 0,05$ A/g_{MnO₂}. **D)** Performance de cyclage des cellules montrées en C. La surface spécifique de CMD et EMD MnO₂ est de 53 m²/g (obtenue par analyse BET).

L'incorporation de KETJENBLACK s'avère plutôt négative en présence de EMD-MnO₂, alors qu'elle s'avère positive pour le CMD-MnO₂ avec dans ces derniers cas des réactions parasites moindres indiquant un bon fonctionnement de la batterie. Pour ce dernier système, nous avons estimé une capacité gravimétrique de 395 mAh/g, soit une capacité absolue de 2,46 mAh pour une charge massique de 5,2 mg/cm², un volume d'électrolyte de 100 μ L, et une perte de capacité de 9% au cours des 40 premiers cycles à un courant de 0,05 A/g (C-rate expérimentale de C/4). Ces performances se comparent favorablement à celles du système

initial proposé par Yamamoto. Toutefois, on estime que la stabilité du système Zn-MnO₂ peut encore être améliorée et nous avons choisi en dernier levier de jouer sur la nature de l'électrolyte.

V.3 Optimisation de l'électrolyte

A la lumière des résultats antérieurs ayant montré la nécessité d'avoir une large réserve d'ions Zn²⁺ pour la précipitation de ZHS, le premier paramètre étudié concerne l'effet de la teneur en ZnSO₄ de l'électrolyte. Une cellule contenant 100 µL d'électrolyte 3 M ZnSO₄ au lieu de 2 M ZnSO₄ a été assemblée en utilisant les conditions expérimentales initiales de Yamamoto et du EMD-MnO₂. Les résultats sont exposés dans la **Figure V-9**.

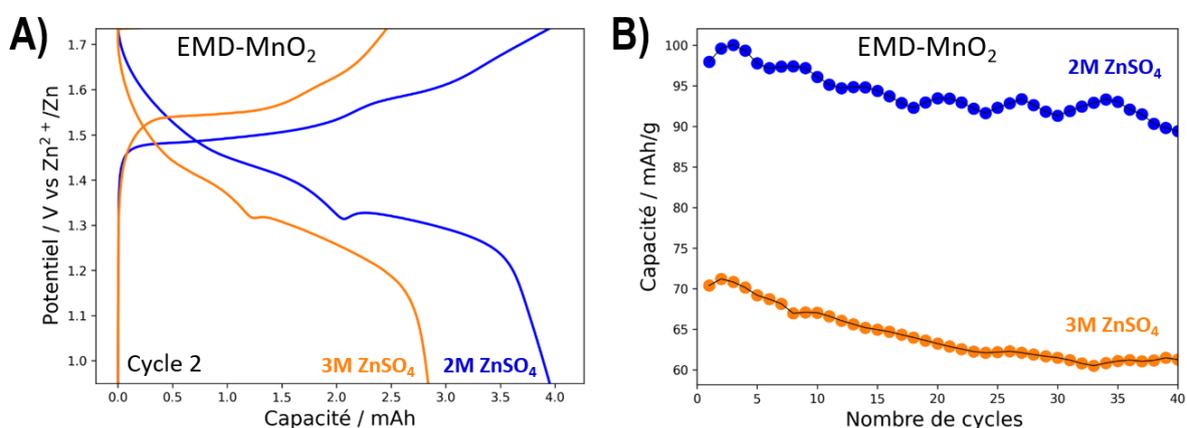


Figure V-9 : **A)** Profils de charge/décharge galvanostatiques à un courant de $\pm 0,05$ A/g_{MnO₂} de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant 40 mg de MnO₂ et 10 mg de C_{sp} dans 100 µL 2M ZnSO₄ et 3 M ZnSO₄ (conditions de Yamamoto). **B)** Performance de cyclage des cellules montrées en A

A notre surprise, l'augmentation de la concentration à 3 M ZnSO₄ a un effet négatif avec un taux de conversion estimé à 11% (comparé à 16% pour 2 M ZnSO₄) et une capacité gravimétrique de 70 mAh/g de MnO₂ (**Figure V-9B**). Il semblerait donc qu'au-delà d'une certaine concentration, les ions Zn²⁺ ne soient pas utiles pour la réaction électrochimique, mais qu'en plus de cela, ils favorisent les réactions secondaires. Cet effet négatif pourrait bien être lié à la diminution du pH associée à l'augmentation de la teneur en Zn (pH≈3 contre 3,9 à 2 M ZnSO₄). Il s'avère donc que la concentration 2 M ZnSO₄ est la plus appropriée pour le système Zn-MnO₂, d'autant plus que Yamamoto, en 1993, avait reporté de mauvaises tenues en cyclage pour des concentrations plus faibles en ZnSO₄;⁶⁹ ce que nous avons confirmé.

Dans un second temps, nous avons exploré l'effet du rapport électrolyte/masse de matière active sur les performances de systèmes Zn-MnO₂. Pour cela, une série de cellules a été assemblée, où seule la charge massique de l'électrode a été variée en travaillant avec un volume d'électrolyte de 100 µL. Le cyclage a été effectué à un courant constant de 0,05 A/g de MnO₂ pour une masse de MnO₂ variant de 40 mg à 10 mg. Les résultats sont exposés dans la **Figure V-10**. La cellule ayant le plus grand rapport électrolyte/masse de MnO₂ (cellule composée de 5 mg de MnO₂ pour 100 µL d'électrolyte) présente le pire taux de conversion, tandis que les deux autres systèmes (40 et 20 mg de MnO₂) montrent des performances électrochimiques similaires (légèrement meilleures pour le système composé de 20 mg de MnO₂). L'effet néfaste de l'augmentation du volume d'électrolyte par rapport à la masse de MnO₂ est vraisemblablement lié à des perturbations de l'équilibre de solubilité de ZHS.

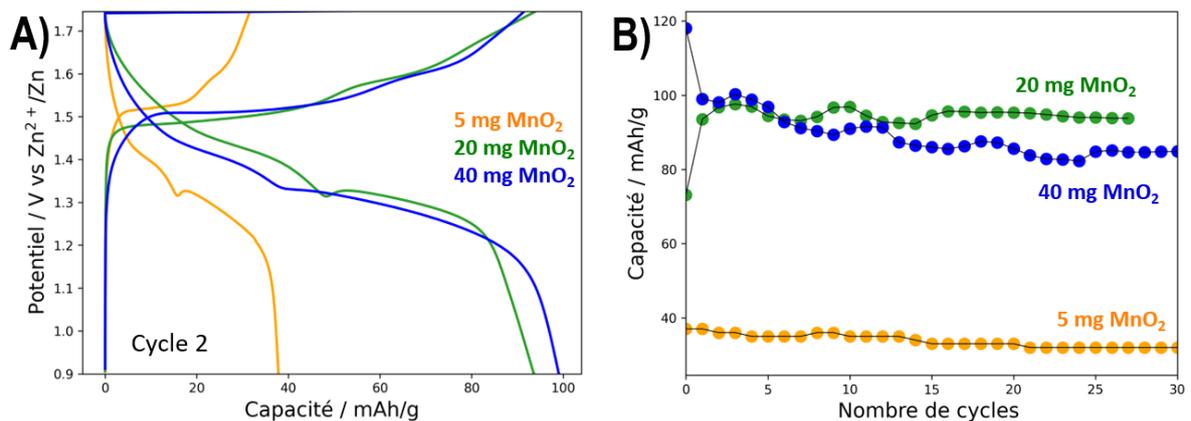


Figure V-10 : **A)** Profils de charge/décharge galvanostatiques à un courant de $\pm 0,05 \text{ A/g}_{\text{MnO}_2}$ de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant 40, 20 ou 5 mg de MnO₂ (pourcentage massique de carbone C_{sp} maintenu à 20%) dans 100 µL 2M ZnSO₄. **B)** Performance de cyclage des cellules montrées en A

En dernier ressort de notre étude sur l'électrolyte, nous avons testé d'autres sel de Zn ayant des propriétés acido-basiques semblables (pH de précipitation proche de 5-6) mais avec des solubilités plus importantes. Ainsi, des sels tels que ZnCl₂ et Zn(OTf)₂, souvent utilisés pour la fabrication d'électrolytes super-concentrés (« water-in-salt electrolytes ») ont été retenus ici afin de minimiser les problèmes d'oxydation/réduction de l'eau.

Cette approche s'inspire des travaux de Huizhen *et al.*¹⁸² et Ma *et al.*^{85,183} ayant révélés des performances électrochimiques intéressantes en terme de stabilité pour les batteries MnO₂

aqueuses. Les tests ont été effectués par un assemblage de cellules Zn/MnO₂ contenant 20 mg de MnO₂ pour un volume d'électrolyte de 100 μL soit de 3 M ZnCl₂, soit de 4 m Zn(OTf)₂ (courant constant de 0,05 A/g_{MnO₂}). Les résultats sont présentés dans la **Figure V-11 A, B**.

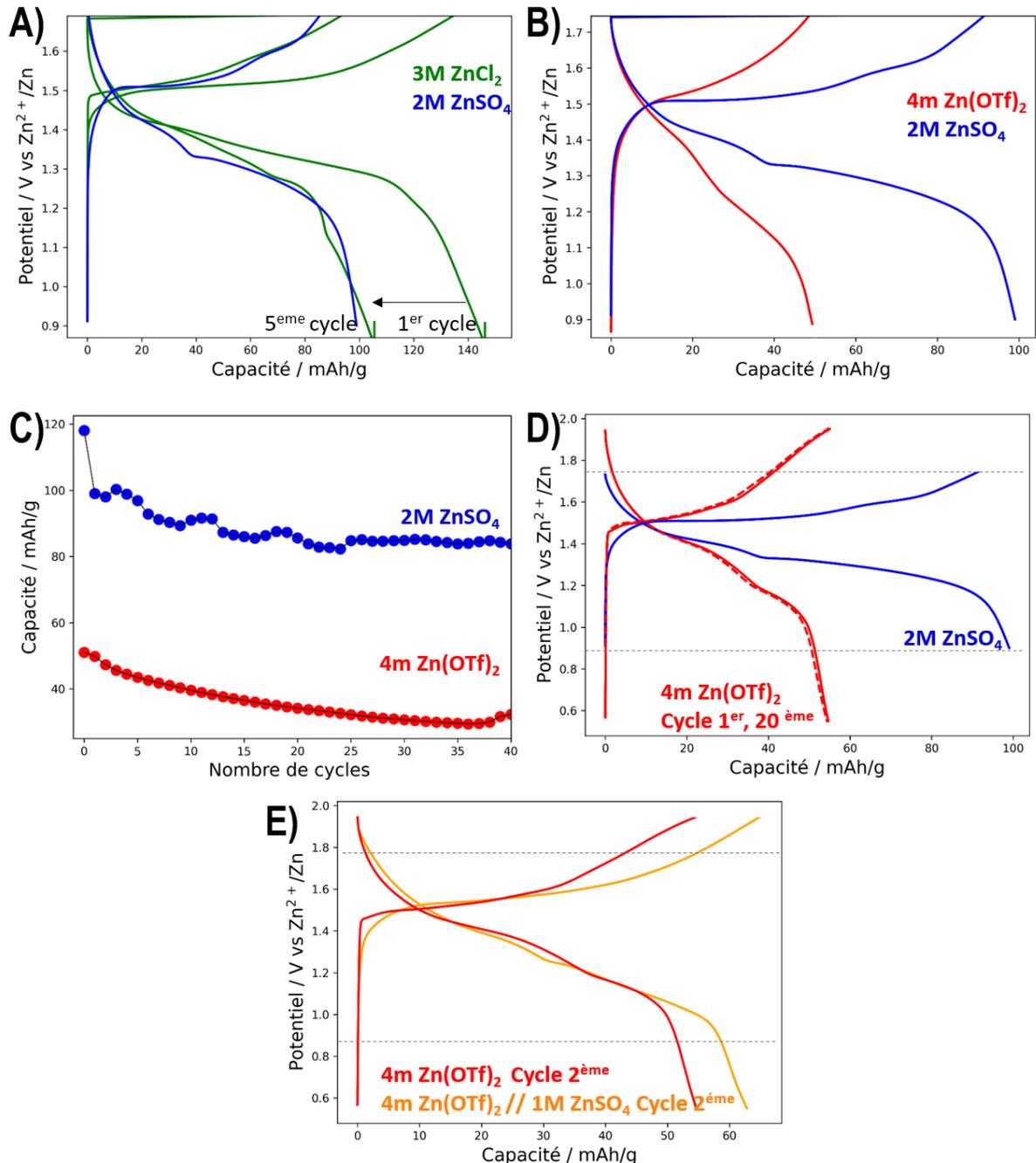


Figure V-11 : **A)** Profils de charge/décharge galvanostatiques à un courant de $\pm 0,05$ A/g_{MnO₂} de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant 20 mg de MnO₂ et 5 mg de C_{sp} dans 100 μL de 2 M ZnSO₄ ou 3 M ZnCl₂. **B)** Profils de charge/décharge galvanostatiques à un courant de $\pm 0,05$ A/g_{MnO₂} de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant 20 mg de MnO₂ et 5 mg de C_{sp} dans 100 μL de 2 M ZnSO₄ ou 4 m Zn(OTf)₂. **C)** Performance de cyclage des cellules montrées dans la Figure 11B. **D)** Profils de charge/décharge galvanostatiques de la cellule présentée dans la Figure

11B, mais cyclée entre 0,55 et 1,9 V. **E)** Profils de charge/décharge galvanostatiques à un courant de $\pm 0,05 \text{ A/g}_{\text{MnO}_2}$ de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant 20 mg de MnO₂ et 5 mg de C_{sp} dans 100 μL de 4 m Zn(OTf)₂ ou 4 m Zn(OTf)₂ + 1 M ZnSO₄.

Le fait d'utiliser l'électrolyte 3 M ZnCl₂ permet d'établir un taux de conversion de 23% lors de la première décharge (**Figure V-11A**), ce qui représente une amélioration de 7% par rapport à l'électrolyte conventionnel ZnSO₄. Cependant, ce système souffre de sérieux problèmes de réversibilité puisqu'il perd 30% de sa capacité initiale au cours des 5 premiers cycles. Par augmentation de la concentration à 7 m ZnCl₂ (type « water-in-salt »), on ne peut pas aller au-delà de 20 cycles, certainement dû à des problèmes de corrosion de l'anode comme observé après désassemblage de la cellule. Pour ce qui est de l'électrolyte 4 m Zn(OTf)₂ (comme étudié par Ma *et al.*¹⁸³ en 2022), le taux de dissolution est de 8% (**Figure V-11B**) avec une stabilité en capacité certes plus élevée que pour le système à base de chlorures mais encore faible par rapport à l'électrolyte ZnSO₄ (**Figure V-11 C**).

Même si le système Zn(OTf)₂ possède une capacité gravimétrique plus faible qu'avec l'électrolyte 2 M ZnSO₄ (**Figure V-11C**), il est très intéressant de voir que l'utilisation de ce sel permet de repousser considérablement la réduction de l'eau et l'ORR à 0,65 V observées en décharge, ou l'oxydation de l'eau à $\approx 1,85\text{V}$ pendant la charge (chapitre III) comme nous pouvons l'observer sur la **Figure V-11D**. D'où l'idée de préparer un électrolyte à base des deux sels comme cela se fait souvent pour les systèmes Li-ion. Ainsi, une cellule réalisée avec un mélange de 4 m Zn(OTf)₂ et 1 M ZnSO₄ montre un taux de conversion légèrement supérieur que pour Zn(OTf)₂ seul (**Figure V-11E**) mais encore faible par rapport à l'électrolyte d'origine 2 M ZnSO₄.

Une alternative tout aussi intéressante aux systèmes « water-in-salt » pourrait venir de la formulation de nouveaux solvants aqueux. Par exemple, il est possible de diminuer la réactivité de l'eau lorsque celle-ci est complexée par des molécules d'un autre solvant. Dans le cadre de ce travail, le mélange eau/DMSO (diméthylsulfoxyde) a été étudié. Initialement, ce mélange avait été employé dans les batteries Zn-MnO₂ pour ses propriétés anti-dendritiques.¹⁸⁴ Toutefois, il se trouve qu'à cause des fortes interactions DMSO-H₂O, celui-ci est aussi capable de limiter la réactivité de l'eau.

Nous avons comparé les performances électrochimiques de mélanges eau/DMSO de compositions volumiques comprises entre 1:1 et 4:1 en conservant une concentration de 2 M

en ZnSO_4 . Les cellules ont été cyclées dans un premier temps entre 0,75 et 1,85 V. Les résultats sont présentés dans la **Figure V-12A, B**. Comme nous pouvons l'observer, le système montrant la meilleure stabilité et le meilleur taux de conversion est le mélange volumique 4:1 (eau/DMSO). Pour les systèmes avec une quantité en DMSO plus élevée, il est probable que les performances soient réduites à cause de problèmes de viscosité et de conductivité, ce que nous n'avons point eu le temps de confirmer faute de temps.

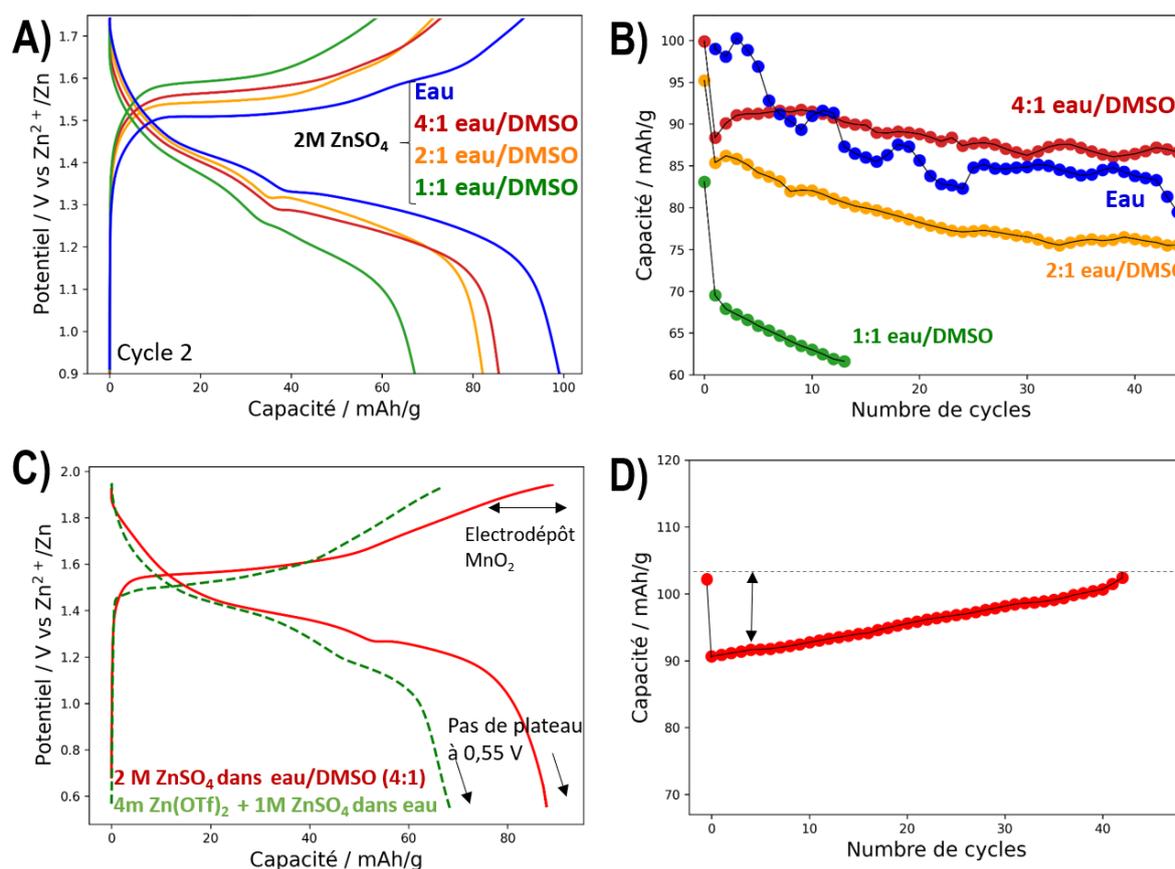


Figure V-12 : **A)** Profils de charge/décharge galvanostatiques à un courant de +/- 0,05 A/g_{MnO₂} de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant 20 mg de MnO₂ et 5 mg de C_{sp} dans 100 μL de 2 M ZnSO₄ dans un solvant eau/DMSO de composition variable. **B)** Performance de cyclage des cellules montrées dans la Figure A. **C)** Profils de charge/décharge galvanostatiques à un courant de +/- 0,05 A/g_{MnO₂} de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant 20 mg de MnO₂ et 5 mg de C_{sp} dans 100 μL de 4 m Zn(OTf)₂ + 1 M ZnSO₄ ou de 2 M ZnSO₄ dans un solvant eau/DMSO. **D)** Performance en cyclage de la cellule présentée dans la Figure C (2 M ZnSO₄ dans un solvant eau/DMSO)

Afin d'évaluer la fenêtre électrochimique de stabilité du solvant 4:1 eau/DMSO, les cellules précédentes ont été testées sur une plage de potentiel comprise entre 0,55 et 1,95 V comme nous l'avons fait pour l'électrolyte Zn(OTf)₂. Les profils galvanostatiques et les performances

au cours des cycles sont exposés sur la **Figure V-12 C, D**. Il est intéressant de voir que le signal électrochimique caractéristique de l'ORR/HER à 0,65V disparaît complètement dans ces systèmes (comme observé pour l'électrolyte $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{ZnSO}_4$). De plus, la capacité au cours des cycles est plutôt stable et les taux de conversion sont proches de celui du système d'origine (eau/ ZnSO_4). Toutefois, le solvant semble moins stable que l'électrolyte $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ à 1,9 V puisqu'on arrive à distinguer le plateau caractéristique de l'électrodépôt de MnO_2 accompagné de l'oxydation de l'eau (fin de charge), qui est vraisemblablement responsable de l'augmentation de capacité au cours des cycles suivants (**Figure V-12 D**). De ce fait, le potentiel en charge de ces cellules sera limité à 1,85 V par la suite.

Ayant établi les bienfaits de l'électrolyte eau/DMSO/2 M ZnSO_4 , nous l'avons ensuite couplé à notre composition cathodique 50% EMD- MnO_2 /50% KETJENBLACK préalablement optimisée.

Comme nous pouvons le voir (**Figure V-13**), le système montre une très bonne stabilité sur une plage de potentiel comprise entre 0,6 et 1,85 V, avec notamment une capacité massique de 424 mAh/g, soit une capacité absolue de 2,5 mAh (environ 5 fois plus importante que pour les systèmes utilisant du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ comme additif cathodique et 10 fois plus que pour les systèmes utilisant ZHS) pour une masse de matière active de 6,25 mg (CMD- MnO_2). De plus, on constate une rétention de capacité proche de 91 % au cours des 50 premiers cycles avant d'observer une chute rapide associée à la présence de dendrites. De manière intéressante, lorsqu'on double la charge massique de l'électrode dans une cellule Swagelok* de 1,2 cm de diamètre, on obtient une capacité de 5 mAh avec une excellente rétention de capacité pendant les 5 premiers cycles avant de rencontrer à nouveau le problème de croissance de dendrites.

En résumé, cette étude montre que l'électrolyte ZnSO_4 reste le plus approprié pour les systèmes Zn- MnO_2 en raison de sa bonne stabilité électrochimique, de son efficacité comme tampon pH, et de son faible coût. Lorsque celui-ci est couplé aux solvants eau/DMSO, une amélioration notable des performances peut être observée, avec cependant le problème résiduel de croissance de dendrites de Zn.

Afin de palier à cette difficulté, nos derniers efforts se sont centrés au niveau du séparateur et de l'anode de Zn comme décrit par la suite.

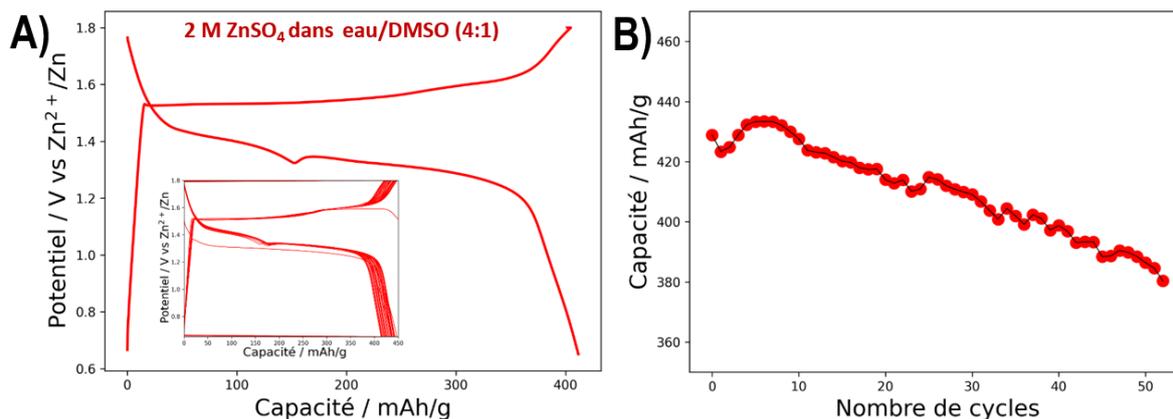


Figure V-13 : **A)** Profils de charge/décharge galvanostatiques de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant 50% de MnO₂ et 50% de C_{sp} ou KETJENBLACK (pour une masse totale de 12,5 mg) dans 50 μ L 2 M ZnSO₄ (solvant eau/ DMSO) à un courant de 0,05 A/g_{MnO₂}. La Figure insérée montre les profils galvanostatiques des 50 premiers cycles. **B)** Performance de cyclage des cellules montrées dans la Figure A

V.4 Optimisation : séparateur

Notre stratégie a d'abord consisté à changer la nature des séparateurs afin de créer une barrière mécanique pour les dendrites. Par la suite, on a testé l'effet de différents revêtements du zinc sur le développement de dendrites. Les travaux sont présentés ci-dessous.

V.4.1 Séparateurs en fibre de verre

Le séparateur que nous avons utilisé jusqu'à présent se compose d'un réseau de microfibrilles fabriquées à partir de verre 100% borosilicate, fourni par la compagnie Whatman®. Employé principalement dans les systèmes de filtration, il peut retenir des particules dont les dimensions sont supérieures à 2,7 μ m en milieu aqueux. Ce séparateur a l'avantage d'être très hydrophile et sa texture « spongieuse » agit comme réservoir d'électrolyte. Le séparateur montre une excellente mouillabilité dans la solution 2 M ZnSO₄ + DMSO, et présente des propriétés mécaniques attrayantes. Toutefois, les fibres de verre forment un réseau entrelacé très poreux (voir images MEB de la **Figure V-14A, B**) incapable d'arrêter les dendrites au cours du cyclage comme nous l'avons constaté précédemment.

Pour contourner ce problème, nous avons testé deux différents séparateurs de tailles de pores et de compositions chimiques différentes, dans le but d'obtenir les conditions optimales pour bloquer mécaniquement les dendrites. Les séparateurs choisis sont Celgard 3501 et Bellcore,

dont la porosité et la morphologie ont été déduites par microscopie électronique à balayage (MEB) et sont résumées dans la **Figure V-14C-F**.

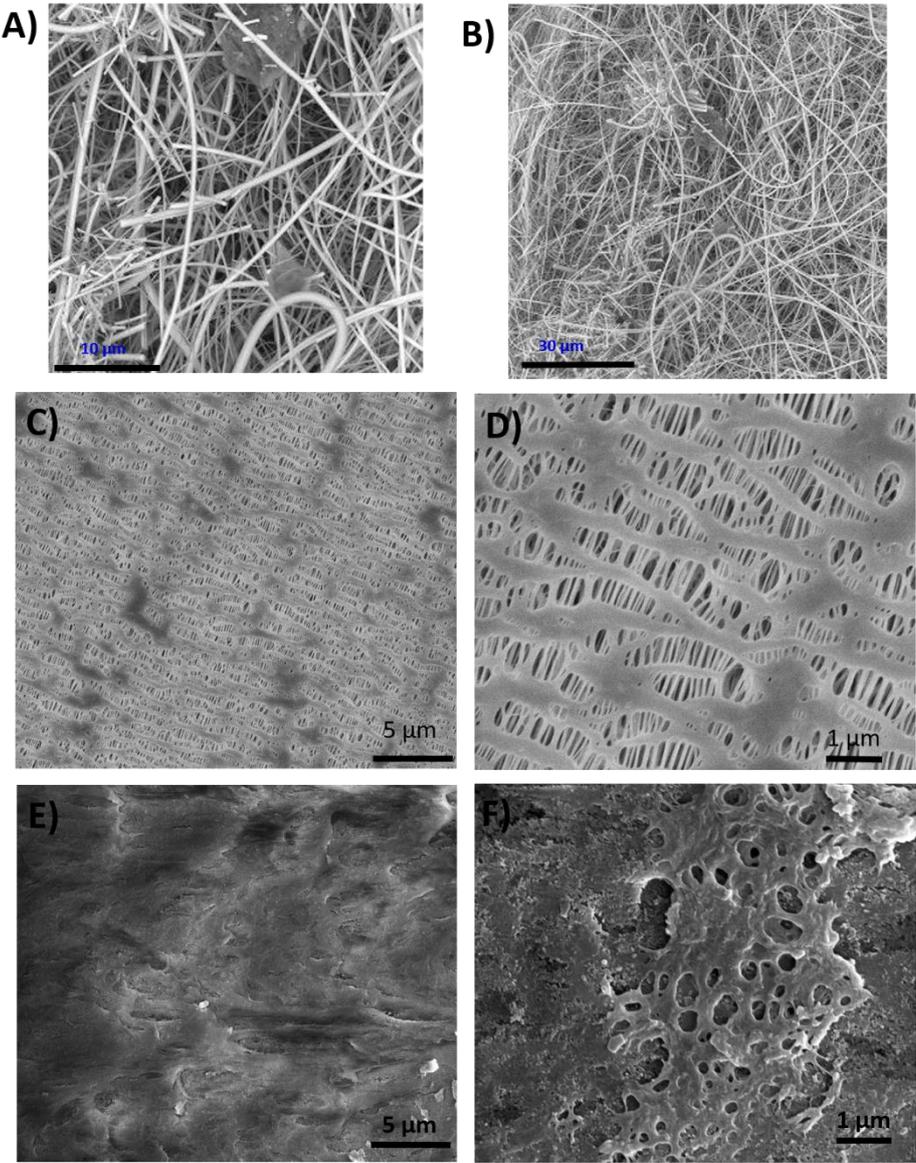


Figure V-14 : Images MEB des différents séparateurs : **A-B)** Whatman, **C-D)** Celgard 3501, **E-F)** Bellcore

V.4.2 Celgard 3501

Le séparateur Celgard® 3501 est souvent utilisé dans les systèmes organiques, il peut également être utilisé dans les systèmes aqueux à conditions d'ajouter un revêtement hydrophile de silice par-dessus. Les clichés MEB obtenus laissent apercevoir un film de polypropylène-polyéthylène relativement homogène avec un réseau de pores de 500 nm. Sa capacité à bloquer la croissance de dendrites a été évaluée de la même manière que pour le séparateur précédent. La courbe de charge et décharge avec cette nouvelle configuration est présentée dans la **Figure V-15**.

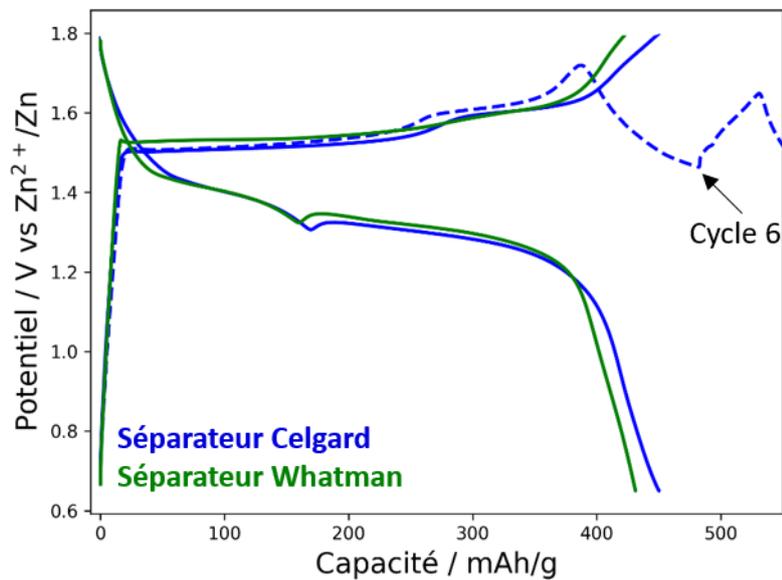


Figure V-15 : Profils de charge/décharge galvanostatiques de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant 50% de MnO₂ et 50% de KETJENBLACK (pour une masse totale de 12,5 mg) dans 50 µL 2 M ZnSO₄ (solvant eau/ DMSO) à un courant de 0,05 A/g_{MnO₂} et utilisant un séparateur en fibre de verre et ou Celgard 3501

On constate qu'il n'affecte pas l'électrochimie du système. Toutefois, sa capacité à bloquer le passage des dendrites est très faible, puisque la batterie court-circuite après 6 cycles. Cela n'est pas totalement une surprise en raison de la porosité encore importante (≈ 500 nm). On s'est donc tourné vers des séparateurs de porosités moins importantes et de compositions différentes.

V.4.3 Bellcore

Ce séparateur est une membrane polymère de 35 μm d'épaisseur, constituée de PVDF-HFP, SiO_2 et dibutylphtalate (DBP) avec un rapport massique de 3/2/4, respectivement, en accord avec la recette Bellcore®).^{185,186} Les clichés SEM montrent une surface rugueuse et très dense.

Le copolymère PVDF-HFP/DPB rend le séparateur peut hydrophile, mais pour le rendre compatible avec notre système aqueux, nous avons éliminé une partie du plastifiant DBP de la matrice PVDF-HFP par un procédé d'extraction du DPB. Celle-ci se fait généralement dans des bains d'éther mais dans notre cas, nous avons simplement utilisé des bains d'éthanol à température ambiante. Après cette étape, le film conserve ses propriétés élastiques et mécaniques. Cependant, cette étape laisse des pores au sein de la membrane (effet mémoire du polymère PVDF) comme nous pouvons l'apprécier sur les images MEB de la **Figure V-16**.

Après extraction du DBP, le séparateur est imbibé d'électrolyte $\text{ZnSO}_4/\text{DMSO}$. Les pores provenant de l'élimination du DBP le rendent très absorbant. Il agit donc comme un réservoir d'électrolyte. Lorsque celui-ci est intégré dans les batteries, nous pouvons cycler la cellule jusqu'à 100 cycles sans observer de court-circuit. Toutefois, la rétention de capacité est détériorée, très probablement en raison d'un rapport électrolyte/masse de MnO_2 élevé. La barrière mécanique offerte par le séparateur Bellcore n'est cependant pas efficace au-delà de 100 cycles comme en témoigne l'apparition de dendrites (**Figure V-16**). Ainsi, notre deuxième et dernière approche concerne l'électrode de Zn.

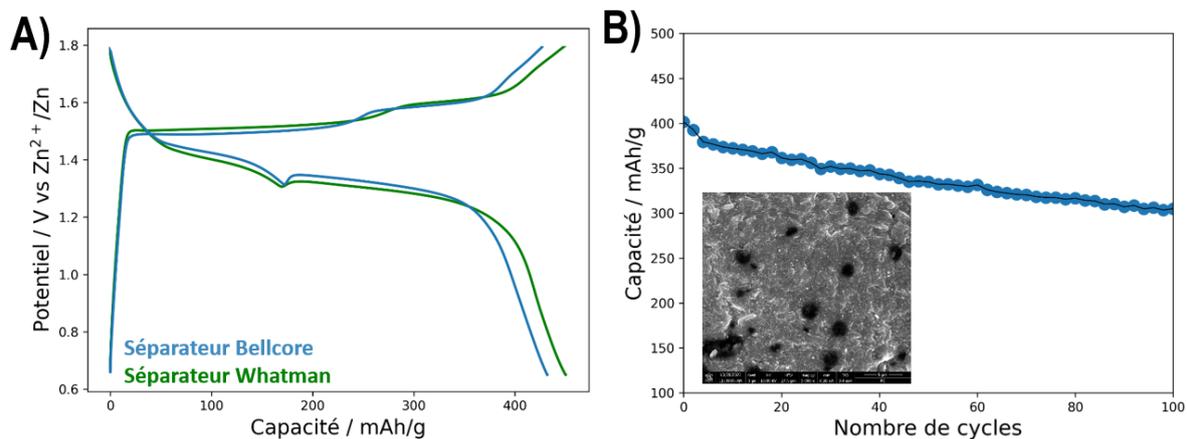


Figure V-16 : **A)** Profils de charge/décharge galvanostatiques de cellules EMD-MnO₂/Zn contenant 50% en MnO₂ et 50% de KETJENBLACK (pour une masse totale de 12,5 mg) dans 50 μ L 2 M ZnSO₄ (solvant eau/ DMSO) à un courant de 0,05 A/g_{MnO₂} et utilisant un séparateur en fibre de verre ou Bellcore. **B)** Performance de cyclage de la cellule montrée en A (séparateur Bellcore). La Figure insérée présente l'image MEB du séparateur Bellcore après extraction du DPB à l'éthanol

V.5 Optimisation : anode

V.5.1 Revêtement du Zn par greffage de molécules organiques

Au cours des deux dernières décennies, le revêtement de surfaces d'anodes a fait l'objet de nombreuses recherches dans le but de limiter la formation de dendrites.¹⁸⁷ Certains revêtements améliorent en effet la durabilité des électrodes en favorisant la distribution du champ électrique et en améliorant leur affinité vis-à-vis des ions Zn²⁺ (diminution de l'énergie de désolvatation). Ces revêtements peuvent être de nature organique ou inorganique selon les propriétés physico-chimiques souhaitées. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux sels d'aryldiazonium dont la réduction spontanée par le Zn produit un radical aryle qui se greffe de manière covalente sur la surface de Zn.

Le mécanisme de greffage des sels de diazonium est bien établi dans la littérature et s'avère très efficace et simple pour les métaux réactifs comme le zinc car il ne nécessite pas d'appliquer un potentiel (réaction redox spontanée). Le processus implique un transfert d'électron du Zn vers le sel de diazonium qui clive la liaison C-N et conduit à la génération d'un radical aryle. Celui-ci se greffe ensuite à la surface du zinc,¹⁸⁷ permettant ainsi une méthode simple pour l'élaboration de couches organiques fixées au substrat. Pour notre étude, nous

avons choisi un sel de diazonium possédant deux substituants secondaires carboxyle en position méta du groupement diazonium, qui donne des propriétés hydrophiles à la surface. De plus, l'équilibre de déprotonation de la fonction COOH est proche de pH 5, ce qui est optimal pour notre système. Nous avons préparé les électrodes greffées par simple immersion des disques de zinc dans une solution de sel de diazonium à 10 mM dans l'acétonitrile (à température ambiante). Après un greffage s'étalant entre 1h et 2h, les échantillons sont ensuite récupérés, lavés et soniqués dans l'acétonitrile, avant d'être examinés par IR pour confirmer la présence de la couche organique.

Pour juger des performances des électrodes, nous avons effectué deux tests électrochimiques différents :

- Un cyclage dans une cellule Zn-Zn symétrique à un courant de 0,624 mA pour une charge de 2,5 mAh ;
- Un cyclage dans une cellule Zn-MnO₂ dans les conditions expérimentales de la **Figure V-13**.

Les cellules symétriques avec 1h de greffage montrent une diminution de la surtension pour le processus de nucléation (≈ 14 mV) par rapport à l'électrode non modifiée (**Figure V-17A**). Le même effet est observé au cours du stripping de Zn (diminution de la surtension de 77 mV). Ceci peut s'expliquer par un effet cinétique provenant de la désolvatation des ions Zn²⁺ à l'interface. Vers la fin du processus de stripping, on constate une augmentation de la surtension qui peut provenir des répulsions stériques de groupements carboxyliques. Le potentiel de plating/stripping ne semble pas être très affecté par le temps de greffage qui détermine la quantité de groupements aryls sur la surface de l'électrode. Toutefois, on peut remarquer des améliorations au niveau du court-circuit de la batterie qui est repoussé. Pour les cellules greffées pendant 2h, le court-circuit apparaît au bout de 120 cycles tandis que pour 1h, le court-circuit apparaît au bout de 75 cycles.

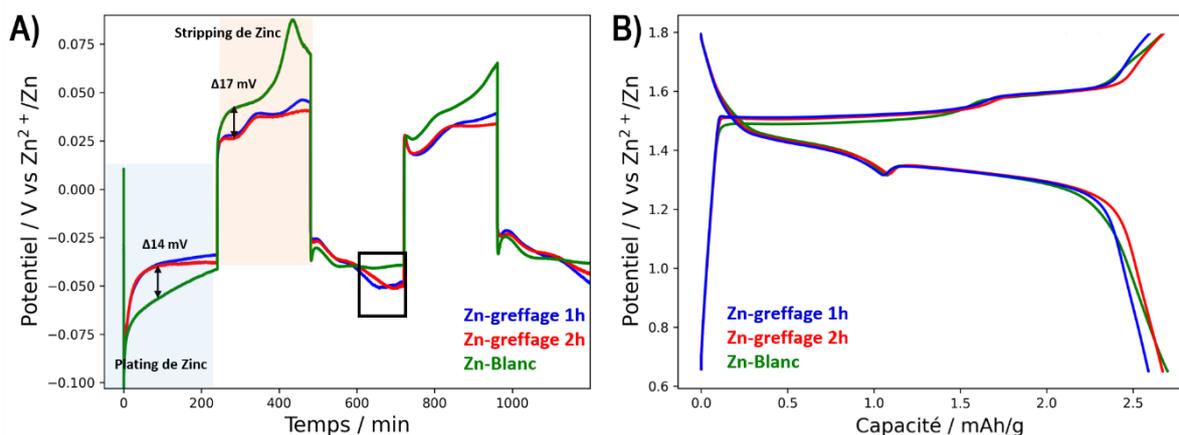


Figure V-17 : **A)** Profils de tension de cellules Zn-Zn symétriques à un courant de 0,624 mA pour une charge de 2,5 mAh dans 300 μ L de 2 M ZnSO₄. **B)** Profils de charge/décharge galvanostatiques de cellules EMD-MnO₂/Zn-modifié contenant 50% en MnO₂ et 50% de KETJENBLACK (pour une masse totale de 12,5 mg) dans 50 μ L 2 M ZnSO₄ (solvant eau/DMSO) à courant de 0,05 A/g_{MnO2}

Les premiers résultats sont encourageants car le court-circuit de la cellule avec un greffage de 2h peut atteindre 120 cycles au lieu de 50 pour le même système sans modification de Zn. Nous pouvons constater ainsi que ce processus attarde considérablement la croissance de dendrites, probablement à cause de l'homogénéisation des lignes de champ électrique. De plus, la fonctionnalisation n'affecte guère la stabilité électrochimique du système.

V.6 Conclusion du chapitre

Grâce à cette étude d'optimisation, nous avons pu montrer la possibilité d'atteindre une réversibilité importante dans des systèmes aqueux Zn-MnO₂ malgré un faible taux de charge/décharge. Cela a pu être réalisé grâce à nos travaux visant à découpler les différents composants de la batterie sur ses performances électrochimiques. Ce gain d'informations s'avéra nécessaire pour relever au mieux les défis rencontrés dans l'utilisation pratique du système Zn-MnO₂ pour le stockage de l'énergie. L'ensemble des expériences qui ont menées à de telles performances sont récapitulées ci-dessous afin que le lecteur puisse, nous l'espérons, se convaincre, s'il en est encore nécessaire à ce stade de la thèse, de la complexité du système tout en y puisant la combinaison gagnante pour les performances optimales : CMD-MnO₂/Zn (50% de MnO₂ et 50% de KETJENBLACK pour une masse totale de 12,5 mg) dans 50 μ L 2 M ZnSO₄ (solvant : 4:1 eau/DMSO) à un courant de 0,05 A/g_{MnO2}.

Système	Nombre de cycles	Rétention de capacité	Masse de MnO ₂ déposée/dissoute	Capacité gravimétrique
-6mg (40% ZHS /60% C _{sp}) -300 µL 2 M ZnSO ₄ + 0,2 M MnSO ₄)	< 100	faible	>0,5 mg	105 mAh/g
-6mg (20% ZnO / 80% C _{sp}) -200 µL 2 M ZnSO ₄ + 0,2M MnSO ₄)	<100	≈100%	>0,5 mg	225 mah/g
-6mg (20% La(OH)₃ / 80% C _{sp}) -200 µL 2 M ZnSO ₄ + 0,2 M MnSO ₄)	<100	≈100%	>0,5 mg	175 mAh/g
-6mg (10% Mg(OH)₂ / 90% C _{sp}) -200 µL 2 M ZnSO ₄ + 0,2 M MnSO ₄)	<100	≈100 %	≈0,5 mg	400 mAh/g
-50 mg (80% EMD -MnO ₂ /20% C _{sp}) -100 µL 2 M ZnSO ₄ (Yamamoto)	40 **	≈80%	6,4mg (masse morte élevée)	100 mAh/g
-50 mg (80% EMD -MnO ₂ /20% C _{sp}) -100 µL 3 M ZnSO ₄	40 **	85%	4,5 mg	70 mAh/g
-25 mg (80% EMD -MnO ₂ /20% C _{sp}) -100 µL 2 M ZnSO ₄	20-40**	≈100%	3 mg	93 mAh/g
-6,25 mg (80% EMD -MnO ₂ /20% C _{sp}) -100 µL 2 M ZnSO ₄	20-40**	88%	0,3 mg	36 mAh/g
-25 mg (80% EMD -MnO ₂ /20% C _{sp}) -100 µL 3 M ZnCl ₂	20-40**	faible	4,5 mg (masse morte élevée)	140 mAh/g
-25 mg (80% EMD -MnO ₂ /20% C _{sp}) -100 µL 4m Zn(OTf) ₂	20-40**	100%	1,78 mg	55 mAh/g
-25 mg (80% EMD -MnO ₂ /20% C _{sp}) -100 µL 4 m Zn(OTf) ₂ + 1 M ZnSO ₄	20	≈100%	2,1 mg	65 mAh/g
-25 mg (80% EMD -MnO ₂ /20% C _{sp}) -100 µL 2 M ZnSO ₄ -Solvant : (1:1) eau/DMSO	20-40**	faible	2,1 mg	67 mAh/g
-25 mg (80% EMD -MnO ₂ /20% C _{sp}) -100 µL 2 M ZnSO ₄ -Solvant : (2:1) eau/DMSO	20-40**	87%	2,6 mg	82 mAh/g
-25 mg (80% EMD -MnO ₂ /20% C _{sp}) -100 µL 2 M ZnSO ₄ -Solvant : (4:1) eau/DMSO	20-40**	≈100%	2,9 mg	90 mAh/g
-50 mg (60% EMD -MnO ₂ /40% C _{sp}) -100 µL 2 M ZnSO ₄	10	95%	12,5 mg	200 mAh/g
-50mg (50% EMD -MnO ₂ /50% C _{sp}) -100 µL 2 M ZnSO ₄	20-40**	85%	17,1 mg	265 mAh/g
50 mg (40% EMD -MnO ₂ /60% C _{sp}) -100 µL 2 M ZnSO ₄	20-40**	95%	16,2 mg	250 mAh/g
-12,5 mg (50% EMD - MnO ₂ /50%Ketjen) -100 µL 2 M ZnSO ₄	20-40**	faible	1,84 mg	175 mAh/g
12,5 mg (50% CMD -MnO ₂ /50% C _{sp}) -100 µL 2 M ZnSO ₄	20-40**	Faible	2,5 mg	250 mAh/g

-12,5 mg (50% CMD -MnO ₂ /50%Ketjen) -100 µL 2 M ZnSO ₄	20-40	88%	4,4 mg (faible masse morte)	400 mAh/g
-12,5 mg (50% CMD -MnO ₂ /50% Ketjenblack) -50 µL 2 M ZnSO ₄ -(1,8V -0,6V) -Solvant : (4:1) eau/DMSO	20-40	91%	4,4 mg	400/420 mAh/g
-12,5 mg (50% CMD -MnO ₂ /50%Ketjen) -50 µL 2 M ZnSO ₄ (1,8V -0,6V) -Solvant : (4:1) eau/DMSO -Séparateur Celgard	6	86%	4,4 mg	400/420 mAh/g
-12,5 mg (50% CMD -MnO ₂ /50%Ketjen) -50 µL 2 M ZnSO ₄ (1,8V -0,6V) -Solvant : (4:1) eau/DMSO -Séparateur Bellcore	100	74%	4,4 mg	400/420 mAh/g
-12,5 mg (50% CMD -MnO ₂ /50%Ketjen) -50 µL 2 M ZnSO ₄ (1,8V -0,6V) -Solvant : (4:1) eau/DMSO -Zn-greffage 1h	75	80%	4,4 mg	400/420 mAh/g
-12,5 mg (50% CMD -MnO ₂ /50%Ketjen) -50 µL 2 M ZnSO ₄ (1,8V -0,65V) -Solvant : (4:1) eau/DMSO -Zn greffage 2h	<100	80%	4,4 mg	400/420 mAh/g

Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse ont permis de déchiffrer les réactions responsables du caractère rechargeable des batteries Zn-MnO₂ en milieu ZnSO₄. Nous sommes ainsi arrivés à la conclusion que la réaction électrochimique qui domine le système est l'électrodissolution de MnO₂ en Mn²⁺. Cette réaction nécessite des ions H⁺ pour se produire. Ils proviennent de la déprotonation des espèces [Zn(H₂O)₆]²⁺ présentes dans l'électrolyte qui résulte en leur précipitation sous la forme de ZHS. Cette réaction donne naissance à toute une série d'équilibres chimiques sous-jacents, très important pour la réversibilité du système.

Indépendamment de la présence ou non de MnO₂ dans l'électrode positive, nous avons constaté que les profils de tension, une fois le premier cycle effectué, présentent toujours le même comportement, à savoir deux plateaux de tension en charge et un pic de nucléation à 1,3 V en décharge. Nous démontrons sans ambiguïté que ce profil galvanostatique particulier est lié à la précipitation de l'électrolyte qui se produit conjointement avec l'électrodissolution de MnO₂.

A partir d'analyses ex-situ SAED, HAADF-STEM, EDX, et EELS de la cathode chargée et déchargée, nous avons confirmé la présence de ZHS à la fin de l'étape de décharge. De la même manière, la nature des espèces électrodéposées a pu être identifiée, nous permettant de conclure qu'il s'agit d'un polymorphe ε-MnO₂ contenant des inclusions de Zn auquel nous attribuons la formule chimique "Zn_{0,33}MnO₂."

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés physico-chimiques du ZHS solide. Sur la base de considérations en chimie des solutions simples, nous avons réussi à quantifier l'avancement et le pH de précipitation de cette espèce. Ainsi, en ajoutant du ZHS (soit in-situ ou ex-situ) au composite de la cathode, nous avons démontré son rôle clé dans l'abaissement de la tension de dépôt de MnO₂ qui a lieu au voisinage de 1,5 V plutôt que >1,8 V en l'absence de ZHS. Cet abaissement de potentiel permet de diminuer l'apport de l'OER au cours de la charge.

Grâce à la bonne résolution temporelle de l'EQCM et de la réflectométrie optique, nous avons démontré sans ambiguïté que le pic de tension observé à 1,3 V est lié à la précipitation soudaine de ZHS sur l'électrode. La dissolution de ZHS au cours de la charge tamponne le pH à une valeur très stable de 5,2. Cet équilibre est responsable du plateau de tension à 1,5 V.

Nous avons également montré que la transition entre le premier et le second plateau de charge est liée à la disparition du ZHS solide à l'interface de l'électrode. Cependant, le potentiel assez stable du second plateau indique un pH local stable et donc, indirectement, la présence de certaines espèces basiques pour neutraliser les protons libérés. La présence d'espèces solubles basiques à proximité de l'électrode a été confirmée par EQCM et réflectométrie optique, qui suggèrent qu'une chimie sol-gel des complexes $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se met probablement à l'œuvre avant/après la précipitation/dissolution de ZHS.

Finalement, après avoir mis en évidence une grande partie des mécanismes qui gouvernent le système, nous avons décidé d'appliquer nos connaissances pour réaliser des travaux d'optimisation. Divers paramètres ont été étudiés : (i) la nature et la composition de l'électrode positive C-MnO_2 , (ii) la composition et le volume de l'électrolyte, et (iii) la présence d'additifs basiques solides tels que $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et ZnO ainsi que leurs effets sur l'électrochimie des piles Zn-MnO_2 .

Bien qu'innovante, la stratégie des additifs basiques dans la cathode n'offre pas d'améliorations majeures en termes de densité d'énergie. De plus, nous devons préciser aussi que leur utilisation ne simplifie pas le système car la tenue en cyclage dépend encore fortement des conditions expérimentales. En revanche, les travaux d'optimisation des batteries Zn-MnO_2 inspirées du prototype de Yamamoto ont donné des résultats encourageants, avec notamment une densité énergétique et une rétention de capacité élevée.

Bien que notre étude permette de mieux comprendre les corrélations fondamentales entre la précipitation de ZHS, l'électrodissolution de MnO_2 et le pH interfacial, il reste encore des points à clarifier. Un premier point concerne les phénomènes physico-chimiques qui gouvernent la chimie sol-gel des complexes $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, puisque comme nous l'avons vu, la formation de ces espèces peut influencer considérablement la réversibilité et le comportement électrochimique du système. Une autre question importante concerne l'absence d'un pic de nucléation pendant la première décharge (quel que soit la source de MnO_2), alors que la présence de ZHS est détectée par XRD ex-situ. Cette anomalie de potentiel est aussi absente lorsqu'on remplace les ions sulfate par des ions chlorures ou triflates, tandis que des hydroxydes de zinc similaires précipitent dans le système. Une étude plus approfondie sur le processus de cristallisation pourrait être développée dans le futur.

En termes d'optimisation du dispositif Zn-MnO₂, il reste encore l'amélioration de la tenue en cyclage, l'étude des réactions parasites à différentes températures, et l'étude de la quantité d'ions Zn²⁺ dans le but de valoriser les ions libérés lors du stripping de Zn. D'autre part, nous pouvons envisager le développement d'électrodes de Zn plus robustes qui permettraient d'augmenter le régime de charge/décharge.

Les points exposés dans cette thèse essaient de souligner la complexité de la chimie du système Zn-MnO₂ rechargeable et mettent en perspective les quelques décennies de recherche qui ont permis de passer des piles salines aux piles alcalines primaires. Une telle complexité est intrinsèque aux systèmes de batteries dont l'électrolyte est un élément actif de la chimie redox de la cellule, comme dans les batteries Pb-acide dont la chimie, après près de 200 ans de recherches, est moins bien comprise que celle des batteries Li-ion, pourtant vieille de 30 ans seulement. Nous espérons que les connaissances et les résultats supplémentaires fournis par ce travail contribueront à raccourcir le développement pratique de cette chimie Zn-MnO₂ rechargeable.

Matériaux et méthodes

Matériaux

ZnSO₄·7H₂O (99%,), MnSO₄·4H₂O (99%,), acide acétique (99%+), MnCl₂·H₂O, noir de carbone Super P® (C_{sp}, 62 m²/g), disque de Zn (98%, 0,75 mm d'épaisseur), KOH (99,98%), 1-méthyl-2-pyrrolidinone (99,5%, Biograde) ont été achetés chez Alfa Aesar. Acétate de sodium (99%), Na₂S₂O₈ (98%), H₂O₂ (30% en masse, qualité analytique), HNO₃ (65%, Suprapur), 60% PTFE ont été acquis auprès de Sigma-Aldrich. L'eau désionisée a été générée par un système MilliQ (résistivité de 18 MΩ.cm). Les membranes filtrantes d'ester-cellulose (porosité de 0,2 μm) et les séparateurs en microfibres de verre (GF/D) ont été achetés auprès de Whatman™. Le PVDF-HFP (Kynar®) a été acheté auprès d'Arkema, EMD-γ-MnO₂ auprès de Tekkosha et β-MnO₂ auprès de Prolabo. Tous les réactifs ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, sans autre traitement.

Techniques de caractérisation

Les analyses TEM (diagrammes de diffraction des électrons (ED), images HAADF-STEM, spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), cartes de composition STEM-EDX et spectres de perte d'énergie électronique (EELS)) ont été réalisés avec une sonde FEI Titan Themis Z équipée d'un système Super-X pour l'analyse EDX et d'un spectromètre Gatan Quantum ER965, à 200 kV. La résolution énergétique est mesurée à partir de la largeur totale à mi-hauteur du pic de perte zéro (0,9 eV).

Les titrages pH-métriques ont été effectués à l'aide d'une électrode de pH couplée à un multimètre HQ430D (HACH).

La quantification du O₂ dissous a été réalisée à l'aide d'une sonde numérique luminescente/optique Hach LDO101 couplée à un multimètre HQ430D (HACH).

La diffraction des rayons X (XRD) a été réalisée sur un diffractomètre D8 ADVANCE (Bruker) en utilisant une source de rayons X Cu Kα (1.5406 Å). Les pics ont été attribués en utilisant la base de données PDF-2/release 2013 RDB.

Les cycles galvanostatiques ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat VMP3 ou VMP-300 de BioLogic.

Les analyses Raman in situ ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre RA100 de Renishaw couplé à une caméra CCD. Les spectres ont été collectés en utilisant un objectif 50x, un laser 514 nm (à 10% de puissance), et un temps d'exposition de 300 s.

La quantification de Mn^{2+} a été réalisée sur un spectromètre de masse à plasma à couplage inductive Nexion 2000B (ICP-MS, Perkin-Elmer), en utilisant le logiciel Syngistix™.

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été acquises par un microscope Hitachi FEG-SEM SU-70 (tension d'accélération : 5 kV).

Les mesures EQCM ont été effectuées sur une microbalance commerciale SEIKO QCM922A en utilisant des résonateurs en quartz AT-cut 9 MHz pourvus d'un revêtement en or.

Le dispositif de réflectométrie optique operando a été développé en interne et consiste en un microscope standard (U-CMAD3, Olympus) équipé d'un objectif à immersion dans l'eau 40x (LUMPlanFL N 40x/0.80 W, Olympus) et d'une caméra CCD (MV-D1024E-160-CL-12, Photonfocus). La source lumineuse est une lampe blanche halogène filtrée à 490 nm (largeur de bande spectrale : 20 nm), le substrat est éclairé par le haut à travers l'objectif, et la lumière réfléchie est collectée à travers le même objectif. Avant chaque expérience, l'inclinaison du substrat est ajustée à l'aide d'un objectif Mirau (CF Plan 10x/0.30 DI, Nikon) pour obtenir une incidence normale. Une telle configuration permet de réaliser des images spatio-temporelles en 3D avec une résolution latérale inférieure au micromètre et verticale inférieure au nanomètre. Les images collectées ont été traitées à l'aide de routines MATLAB.

Les mesures électrochimiques pour l'étude de réflectométrie optique ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat CHI760e (CH Instruments), qui a été déclenché manuellement en même temps que la caméra. Un wafer de Si revêtu d'or a été utilisé comme substrat réfléchissant et électrode de travail (surface immergée : environ 0,2 cm²), une grille d'or (Goodfellow) d'environ 1x1 cm² a été utilisée comme contre-électrode, et un morceau d'environ 1x5 cm² de feuille de Zn (Alfa Aesar) comme électrode de référence.

La spectroscopie de réflexion-absorption infrarouge à transformée de Fourier (FT-IRRAS) a été réalisée sur un spectromètre FT/IR-6100 (JASCO), avec une résolution de 4 cm⁻¹. Tous les

spectres ont été corrigés pour le spectre de l'eau en utilisant le logiciel Spectra Manager (JASCO).

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été réalisée sur un spectromètre K-Alpha+ (ThermoFisher Scientific) en utilisant une source de rayons X Al K α (1486,6 eV)

M II-1 Synthèse de CMD- γ -MnO₂

Le CMD- γ -MnO₂ a été synthétisé en ajoutant 50 mL de 0,6 M Na₂S₂O₈ dans un ballon à fond rond contenant 125 mL de 0,2 M MnSO₄ sous chauffage et agitation magnétique. Le précipité résultant a été lavé plusieurs fois avec de l'eau MilliQ, filtré à travers une membrane filtrante d'ester-cellulose et séché à 100°C sous vide (pompe à vide Büchi) pendant 20 heures.

M II-2 Quantification ICP-MS de CMD, EMD et β -MnO₂

La quantification du MnO₂ a été faite en dissolvant le matériau cathodique restant à la fin de la première décharge ou charge selon le protocole suivant.

L'ensemble des poudres sont collectées puis soniquées dans 50 mL d'eau MilliQ pour éliminer les ions Mn²⁺ de l'électrolyte qui peuvent être piégés à l'intérieur du matériau. Ensuite, les poudres sont filtrées à l'aide d'une membrane filtrante en ester-cellulose et dissoutes dans 50 mL de 5% H₂O₂/5% HNO₃/90% H₂O.

La solution est ensuite diluée plusieurs fois avec une solution de 3% HNO₃ afin d'obtenir une concentration en Mn²⁺ proche de 1 ppm. Les solutions ont été analysées par ICP-MS en mode STD. Seuls des standards externes ont été utilisés pour la quantification (grade TracERT de Sigma-Aldrich). L'incertitude de mesure a été calculée à partir de deux répliques de chaque cellule.

Comme la quantité de MnO₂ quantifiée à l'OCV est inférieure aux 12,5 mg de Mn²⁺ attendus pour 20 mg de MnO₂, des échantillons à blanc supplémentaires ont été préparés. Ainsi, différentes quantités de mélange cathodique (entre 5 et 20 mg) n'ayant pas été cyclés ont été

dissoutes dans 50 mL de 5% H₂O₂/5% HNO₃/90% H₂O et mesurées par ICP. La quantification montre des masses systématiquement plus petites que prévu (environ 25% de moins que la masse pondérée). Nous concluons donc que les matériaux actifs présentent des traces d'impuretés.

Blancs:		
Masse CMD-MnO ₂ (mg)	Masse de MnO ₂ Quantifié par ICP (mg)	% Quantifié
5	3,6	73
20	16,24	81
Masse EMD-MnO ₂ (mg)	Masse de MnO ₂ Quantifié par ICP (mg)	% Quantifié
5	3,63	72
10	7,18	72
20	15,81	75
Masse β-MnO ₂ (mg)	Masse de MnO ₂ Quantifié par ICP (mg)	% Quantifié
5	3,25	65
10	6,53	65
20	13,57	68

Tableau de données M II-2.1 : Comparaison entre les masses pondérées de MnO₂ et celles quantifiées par ICP (à partir des matériaux vierges).

M II-3 Mesures TEM

Les échantillons TEM ont été préparés en écrasant les cristaux avec un mortier et un pilon en agate dans du carbonate de diméthyle. Quelques gouttes de la suspension ont ensuite été déposées sur un film de carbone supporté par une grille de cuivre. Les échantillons pour le TEM ont été stockés et préparés dans une boîte à gants remplie d'Ar. Un support de transfert sous vide a été utilisé pour les analyses et le transport de l'échantillon de la boîte à gants à la colonne TEM.

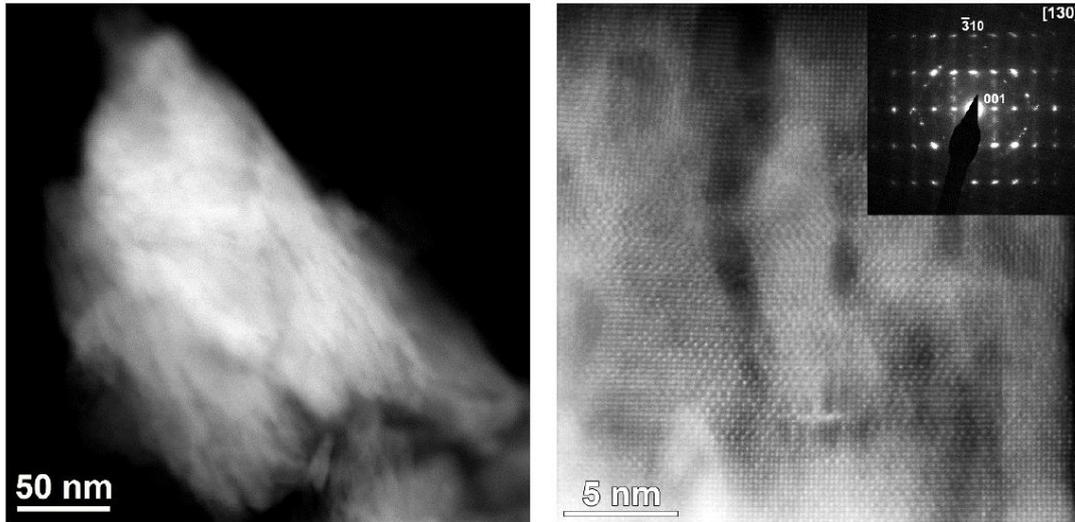


Figure M II-3.1 : Vue d'ensemble (gauche) et images HAADF-STEM haute résolution (droite) d'une particule de CMD- γ -MnO₂ avant cyclage. L'image HAADF-STEM est soutenue par le motif SAED correspondant (insert).

M II-4 Mesures Raman operando

Les expériences Raman in-situ ont été réalisées sur un matériel Raman in-situ conçu au laboratoire CEMTHI (voir **Figure M II-4.1**). Une feuille d'acier inoxydable recouverte de 2 cm² d'un film C_{sp}-PTFE de 260 mg (composition 90% C_{sp}/10% PTFE) constituait l'électrode de travail. Une feuille de 2 cm² de zinc a été utilisée comme contre-électrode et électrode de référence. La cellule contenait 4 mL de 2 M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄. La batterie a été d'abord chargée (processus d'électrodéposition) à 2,2 mA pendant 110 minutes et ensuite déchargée/chargée entre 1 V et 1,75 V toujours à +/- 2,2 mA. L'électrolyte a été remplacé par un nouveau entre la première charge et la première décharge.

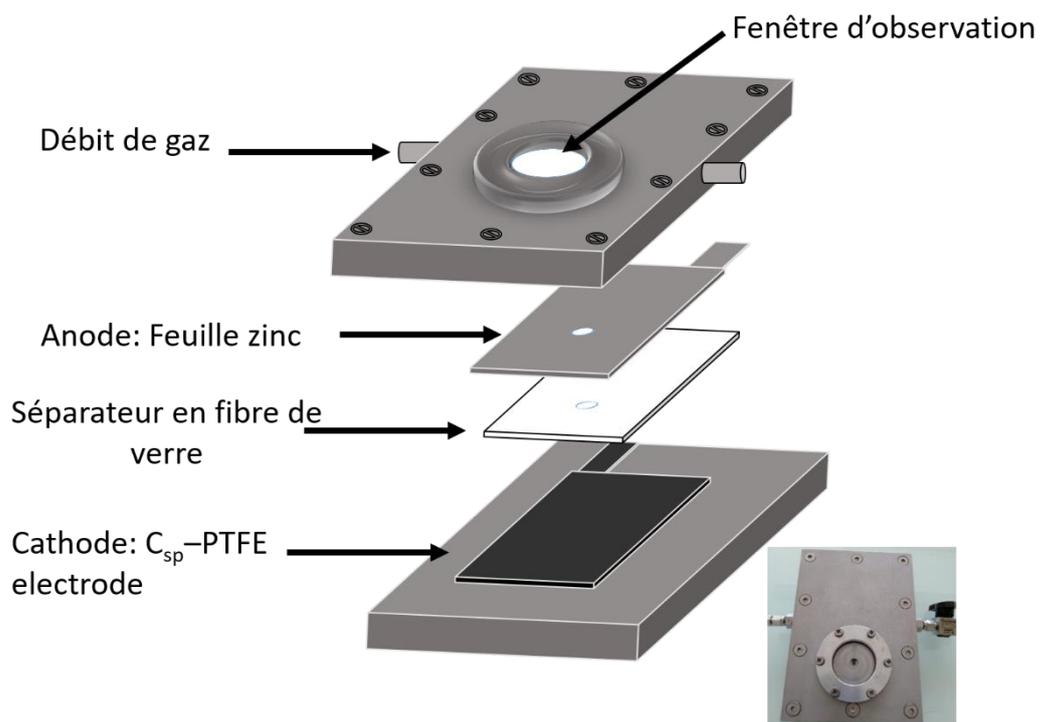


Figure M II-4.1 : Schéma de la cellule Raman in-situ conçue au laboratoire CEMTHI.

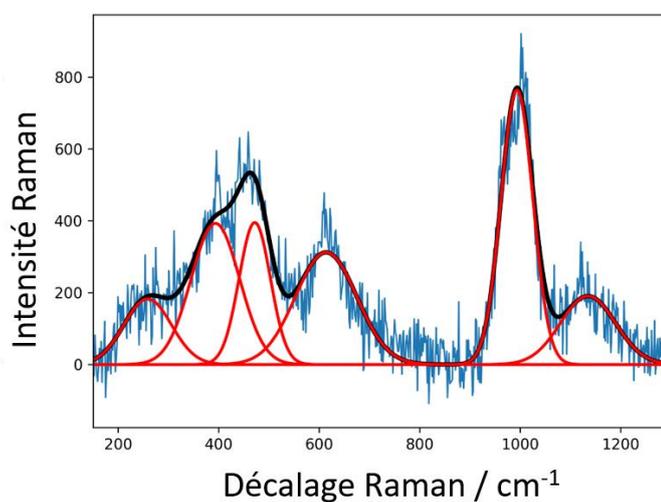


Figure M II-4.2 : Spectre Raman de la poudre de ZHS (ligne bleue) à une puissance incidente de 50% et sa déconvolution spectrale (ligne rouge).

M III-1 Quantification du MnO₂ électrodéposé sur carbone C_{sp}

L'électrodéposition de MnO₂ a été réalisée dans une cellule Swagelok PFA à deux électrodes avec une cathode composée de 20 mg de carbone super P et un disque de zinc de ½" de diamètre comme anode. La quantité d'électrolyte a été fixée à 700 µL (2M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄). La charge est effectuée à 60 µA durant 12 à 78 heures.

Temps d'électrodépôt à 60µA (h)	Charge (mAh)	Masse de Mn (mg) (à partir de la loi de Faraday)	Masse de Mn (mg) quantifié par ICP	Efficiences Faradique
0 (blanc)	0	0	0,01 (blanc)	0
12	0,72	0,73	0,35	47%
42	2,52	2,58	1,53	59%
49	2,94	3,01	1,56	52%
75	4,5	4,6	2,2	48%
78	4,68	4,79	2,33	49%

Figure M III-1.1 : Comparaison entre masse de Mn déduite de la loi de Faraday et la masse de Mn quantifiée par ICP pour différents temps de déposition.

M III-2 Quantification de l'O₂ dissous

Nous avons assemblé une cellule Swagelok à trois électrodes avec une cathode composée de 90% C_{sp}/10% PTFE et un disque de zinc comme anode. Le tout est immergé dans 1 mL d'électrolyte (2M ZnSO₄ + 0,2 M MnSO₄). La sonde LDO101 a été insérée à travers l'une des entrées de la cellule Swagelok et scellée avec du Parafilm (**Figure M III-2.1**). La concentration en O₂ dissous a été relevée toutes les 5 minutes pendant 3 heures. Le processus d'électrodéposition de MnO₂ se fait à courant constant de 60 µA pendant deux heures, suivi d'un temps de relaxation d'une heure.

La quantité d'oxygène dissous augmente significativement dès les premières minutes de polarisation, avant de se stabiliser à une valeur élevée pendant le reste de l'électrodéposition (provenant de la réaction d'évolution de l'oxygène).¹²¹ La concentration en oxygène dissous diminue ensuite pendant le temps de relaxation à l'OCV (**Figure M III-2.1**).

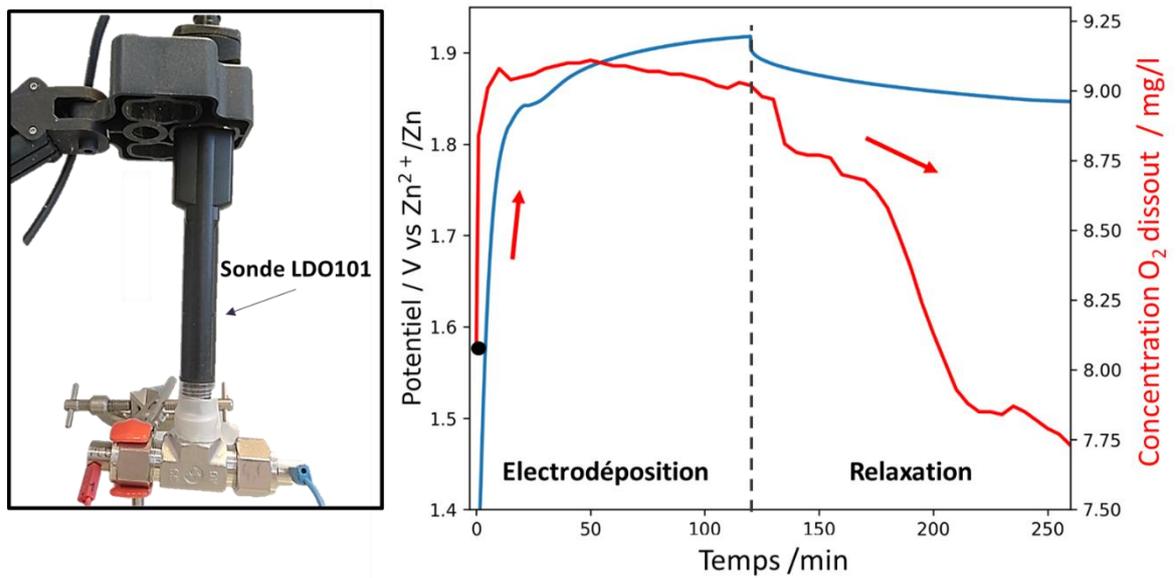


Figure M III-2.1 : Configuration expérimentale (à gauche) et courbe galvanostatique avec son suivi de l'oxygène dissout correspondant (à droite).

M III-3 Mesures DRX in-situ

Une cellule XRD in situ type LeRiche's développée au LRCS a été adaptée pour les systèmes aqueux. Ainsi, une fenêtre intérieure en acier inoxydable et un film Kapton externe (0,75 mm d'épaisseur, collé sur la partie extérieure de la cellule, voir **Figure M III-3.1**) ont été ajoutés pour remplacer la fenêtre de béryllium. Le système électrochimique est composé d'une électrode ZHS/C_{sp}/PTFE (composition exacte : 69% C_{sp}/14% ZHS/17% PTFE), d'un disque de zinc comme électrode de référence et contre-électrode, et d'un disque de fibre de verre comme séparateur. La quantité d'électrolyte a été fixée à 400 µL (2M ZnSO₄ + 0,2M MnSO₄). Chaque diffractogramme a été acquis entre 7° et 35° (2θ, condition de Bragg-Brentano) avec un incrément de 0,008°. La durée d'une acquisition était de 0.150 s (temps total par diffractogramme : 623 s).

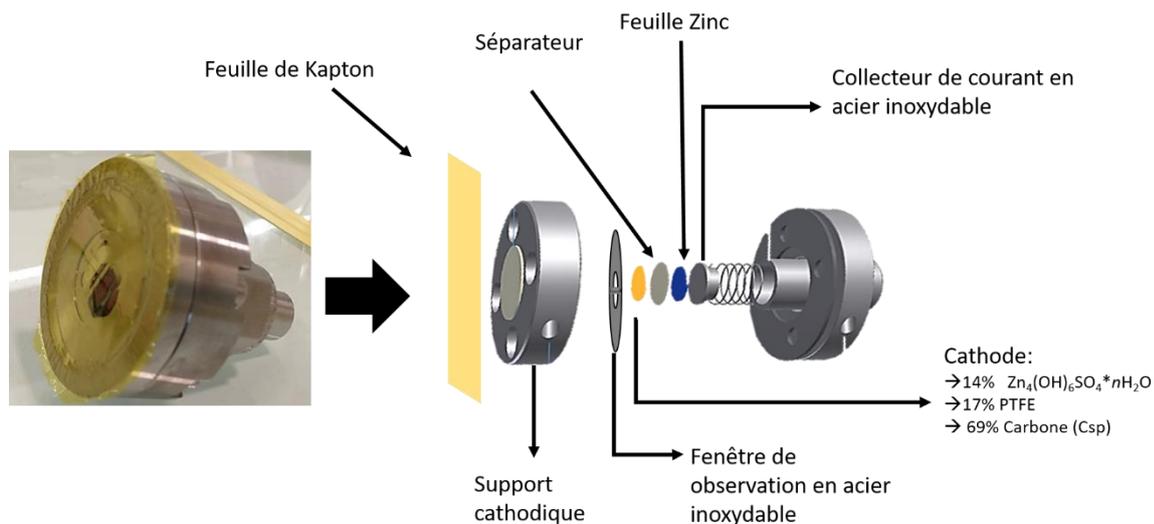


Figure M III-3.1 : Schéma de la cellule DRX type LeRiche's développée au L RCS.

M IV-1 Mesures EQCM

M IV-1.1 Introduction à la technique EQCM

L'EQCM est une technique couplant la microbalance à cristal de quartz (QCM) avec les méthodes électrochimiques. Celle-ci permet un suivi non invasif et en temps réel des changements de masse de l'ordre du nanogramme à la surface de l'électrode grâce à l'effet piézoélectrique du cristal de quartz (SiO_2).^{188,189}

L'effet piézoélectrique désigne la capacité de certains matériaux à générer une charge électrique lorsqu'une contrainte mécanique est exercée sur eux. Cette contrainte modifie la structure microscopique du matériau, entre laquelle une tension se crée (**Figure M IV-I.1**). Les charges électriques qui apparaissent dans le matériau piézoélectrique sont proportionnelles à la force appliquée.

L'QCM exploite l'effet piézoélectrique inverse, c'est-à-dire le fait qu'il est possible de déformer élastiquement le quartz en lui appliquant une tension.^{190,191} Généralement, le quartz est recouvert d'une couche d'or qui sert à la fois à appliquer cette tension de déformation et de siège pour la réaction électrochimique (**Figure M IV-I.1**). Lorsqu'une tension sinusoïdale est appliquée entre les deux électrodes d'or, les faces supérieure et inférieure de la zone active du cristal vibrent parallèlement l'une à l'autre en cisaillement d'épaisseur. Une onde

acoustique est ainsi générée dans le volume, à une fréquence caractéristique appelée fréquence de résonance du quartz, f_0 . Cette fréquence d'excitation électrique correspond à une conversion maximale entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique (acoustique) lors de l'application d'une tension alternative. Le quartz recouvert de ces électrodes d'or est appelé résonateur piézoélectrique.

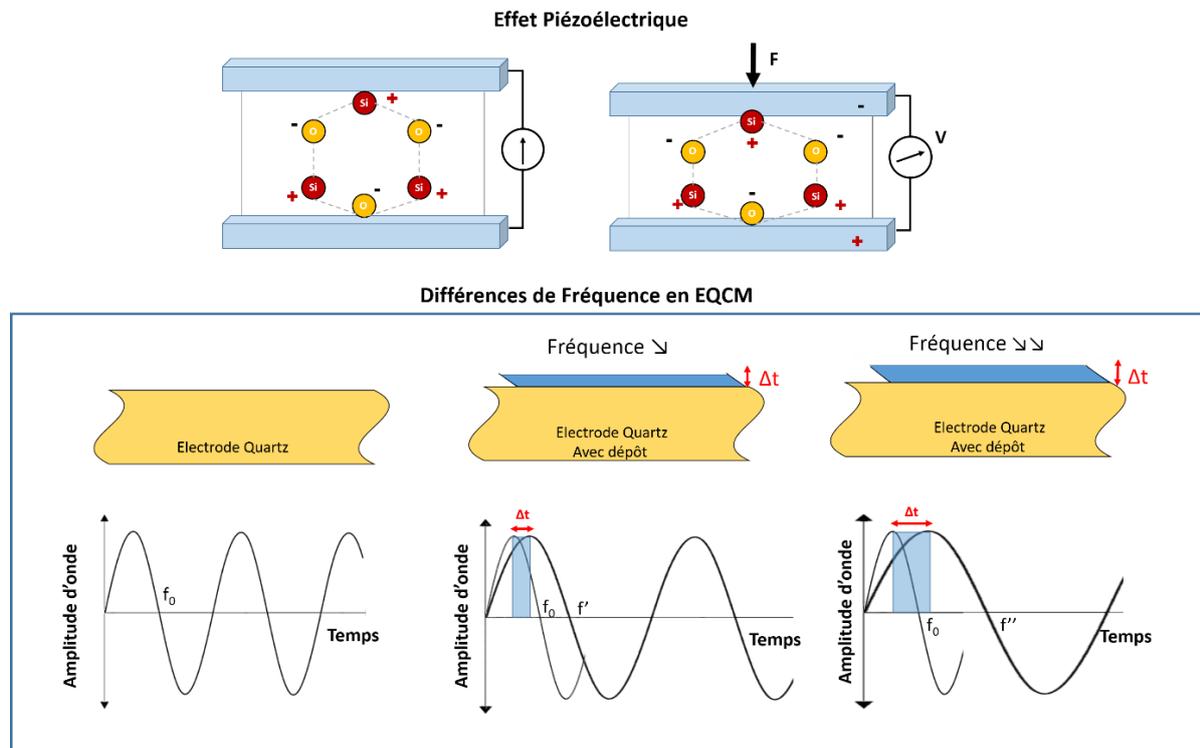


Figure M IV-1.1 : Représentation schématique de l'effet piézoélectrique sur un cristal de quartz et représentation schématique de l'onde stationnaire dans un cristal nu (schéma du bas à gauche), recouvert par un film fin (schéma du bas au milieu) et recouvert par un film épais (schéma du bas à droite).^{188,192}

La fréquence caractéristique, f_0 , dépend essentiellement de l'épaisseur du quartz. Ainsi, lorsqu'une couche de matière est ajoutée à l'électrode, cela génère une diminution de la fréquence de l'onde acoustique (Δf). Les changements de longueur d'onde acoustique peuvent être associés à une variation de masse (Δm) par l'équation de Sauerbrey (éq. **M VI-1**). Cette relation est valable à condition que le film déposé soit rigide, non poreux qu'il adhère bien aux électrodes du cristal, et ne dépasse pas 2% de la masse totale du cristal.^{174,193-195}

$$(M IV. 1) \quad \Delta m = -\frac{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}{2f_0^2}\Delta f = -C_f\Delta f$$

Une autre grandeur suivie par l'EQCM est la résistance motionnelle, R_m . La technique est alors désignée sous le nom d'EQCM-R. R_m est liée à la perte d'énergie de l'onde acoustique générée par la résonance du système piézoélectrique et a été utilisée comme indicateur des changements de propriétés viscoélastiques des matériaux déposés sur le résonateur QCM, ainsi que des interactions hydrodynamiques de ces derniers en contact avec des liquides.¹⁹⁶

M IV-1.2 Revêtement de l'électrode QCM

L'électrode en or du résonateur en quartz (de surface égale à 0,196 cm²) a été pulvérisé avec une dispersion contenant du C_{sp} et du PVDF (90% de C_{sp} et 10% de PVDF dans du 1-méthyl-2-pyrrolidinone). La solution a été déposée sur le quartz à l'aide d'un aérographe à une pression de 4 bars. La 1-méthyl-2-pyrrolidinone est par la suite évaporée par un traitement thermique à 150°C pendant 30 minutes. L'expérience a été optimisée afin de déposer 1-2 µg de C_{sp}-PVDF par pulvérisation de 300 µL de la dispersion initiale. Le protocole exact est détaillé dans Lemaire et al.¹⁶⁶

M IV-2 Mesures de réflectométrie optique

M IV-2.1 Introduction à la technique

Au cours de la dernière décennie, la microscopie optique s'est imposée comme un outil prometteur pour imager et quantifier les processus électrochimiques in situ/operando liés au stockage de l'énergie.¹⁹⁷⁻¹⁹⁹ Dans les batteries zinc-ion, elle a été principalement employée pour imager l'anode de Zn,²⁰⁰ permettant la localisation des sites de nucléation des dendrites avec une précision nanométrique. En ce qui concerne les matériaux cathodiques, ce sont les oxydes de cobalt qui ont été principalement étudiés par différentes techniques de microscopie optique.²⁰¹⁻²⁰⁴

La microscopie optique utilise la lumière visible et un système de lentilles pour générer des images agrandies de petits objets. Cet outil peut être implémenté de différentes manières pour atteindre, dans le meilleur des cas, la super-localisation de nano-objets plus petits que la

longueur d'onde de la lumière incidente. Dans cette étude, nous avons employé la **réflectométrie optique** pour inspecter les processus interfaciaux liés à la précipitation de ZHS.

La réflectométrie optique nécessite un microscope optique classique et une source de lumière monochromatique. Ici, la source de lumière est une lampe à halogène filtrée à 490 ± 10 nm. Le principe consiste à collecter sur une caméra CCD la lumière réfléchie par la surface à analyser à travers le même objectif que celui qui sert à l'illuminer (**Figure M IV-2.1**). Si l'intensité de la lumière incidente varie peu au cours du temps, l'intensité réfléchie peut être comparée à sa valeur initiale et on peut définir la réflectivité, R , de la surface comme suit :

$$(M IV.2) \quad R = \frac{I_{Refl(t)}}{I_{Refl(0)}} = 1 + \frac{\Delta R_{abs}}{R_{abs}}$$

Si un film homogène de faible épaisseur se dépose sur la surface, la variation de réflectivité peut être traduite en une variation d'épaisseur grâce aux équations de Fresnel :

$$(M IV.3) \quad 1 - R = \delta_{MnO_2} n_{sol} \frac{8\pi}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{n_{MnO_2}^2 - n_{Au}^2}{n_{sol}^2 - n_{Au}^2} \right)$$

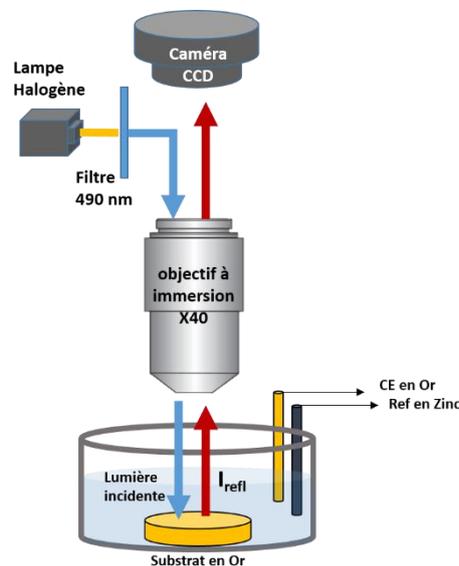


Figure M IV-2.1 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la réflectométrie optique *operando*.

Dans cette étude, nous travaillerons avec un substrat d'or qui servira à la fois de surface de référence et comme électrode de travail. Le suivi optique fournit une mesure dynamique et

locale de la réflectivité, R , de la surface de l'électrode et donc de la quantité de matière déposée par-dessus. Deux cas de figure peuvent se présenter au cours de la charge et/ou de la décharge :

- 1) Une diminution de la réflectivité (**Figure M IV-2.2A**) : l'électrode s'assombrit car un film se dépose par-dessus, la rendant moins réfléchissante qu'au départ.
- 2) Une augmentation de la réflectivité (**Figure M IV-2.2B**) : dans le cas où la surface est initialement recouverte par un film (moins réfléchissant que l'or), il est possible d'avoir une augmentation de la réflectivité si celui-ci est dissout au cours de l'expérience.

En conclusion, une diminution/augmentation de la réflectivité est associée à une accumulation/suppression relative de matière sur/de l'électrode, à condition que le matériau déposé soit moins réfléchissant que l'or (ce qui est le cas pour la plupart des oxydes métalliques). Pour de faibles épaisseurs, la relation qui existe entre la réflectivité et l'épaisseur est analogue à la relation entre la fréquence et la masse en EQCM.

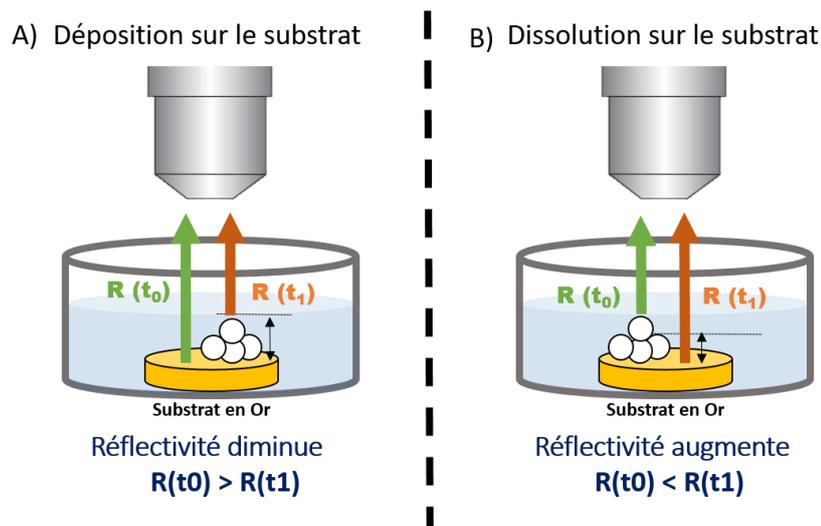


Figure M IV-2.2 : Illustration des variations de réflectivité sondées pendant l'expérience.

M V-1 Performances électrochimiques d'une cellule β -MnO₂

A titre de comparaison, une cellule Swagelok a été assemblée contenant 8% de β -MnO₂ et 92% de C_{sp} pour un total de 6 mg de cathode. Le volume a été fixé à 300 μ L d'électrolyte (2M ZnSO₄ + 0,2M MnSO₄).

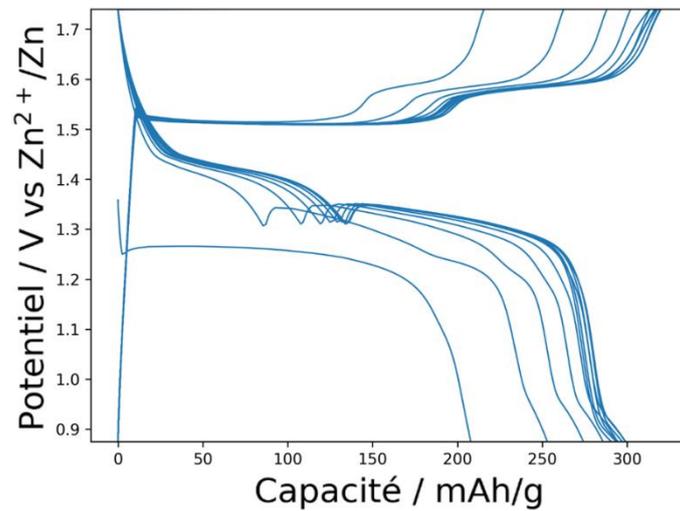


Figure M V-1.1 : Profil de cyclage galvanostatique à un courant constant de +/- 60 μ A d'une cellule β -MnO₂/Zn.

Glossaire

ALIBs	Batteries Li-ion aqueuses Aqueous lithium-ion batteries
ATR-FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée Attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectroscopy
C_f	Facteur de sensibilité ou facteur d'étalonnage [ng Hz^{-1}]
CMD	Dioxyde de manganèse obtenu par synthèse chimique
C-rate	Taux de charge/décharge
C_{sp}	Carbone Super P
CV	Voltammétrie cyclique
DBP	Dibutylphtalate
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EELS	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons Electron energy loss spectroscopy
EMD	Dioxyde de manganèse électrochimique
EQCM	Microbalance électrochimique à cristal de quartz Electrochemical quartz crystal microbalance
ESH	Electrode standard à hydrogène
Δf	Fréquence [Hz]
f_0	Fréquence fondamentale de résonance [MHz]
F	Constante de Faraday (96485 C mol^{-1})
FT-IRRAS	Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption Infrared reflection-absorption spectroscopy

GITT	Galvanostatic Intermittent Titration Technique
HAADF-STEM	Imagerie annulaire en champ sombre dans un microscope électronique en transmission à balayage Annular dark-field imaging in a scanning transmission electron microscope
HER	Réaction d'évolution de l'hydrogène/réduction de l'eau Hydrogen evolution reaction
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée Highest occupied molecular orbital
I_{refl}	Intensité de lumière réfléchie
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductive Inductively coupled plasma mass spectrometry
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée Lowest unoccupied molecular orbital
m/z	Masse par électron
m_{app}	Masse apparente [ng]
M_{app}	Masse molaire apparente [$g\ mol^{-1}$]
MEB	Microscopie électronique à balayage Scanning electron microscopy
NMD	Dioxyde de manganèse naturel
OCV	Tension à circuit ouvert [V] Open-circuit voltage
OER	Réaction d'évolution de l'oxygène/oxydation de l'eau Oxygen evolution reaction
ORR	Réaction de réduction de l'oxygène Oxygen reduction reaction
PFA	Perfluoroalkoxy
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène

ΔQ	Charge traversant l'électrode [C]
R_{abs}	Réflectivité absolue
R_m	Résistance motionnelle
R	Réflectivité
S	Surface géométrique [cm ²]
SAED	Diffraction électronique de la zone sélectionnée Selected area electron diffraction
STD	Standard
TEM	Microscopie électronique en transmission Transmission electron microscopy
USD	United States dollar
WISE	Water-in-salt electrolytes
XPS	Spectrométrie photoélectronique X <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
z	Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique
ZHS	Hydroxysulfate de zinc (Zn ₄ (OH) ₆ SO ₄)
δ_{app}	Épaisseur apparente [nm]
ρ_{app}	Densité apparente [g cm ⁻³]
ρ	Densité [g cm ⁻³]

Références

1. Hafner, M. & Paolo, P. Priorities and challenges of the EU energy transition : From the European Green Package to the new Green Deal. **6**, 374–389 (2020).
2. Hainsch, K. *et al.* Energy transition scenarios: What policies, societal attitudes, and technology developments will realize the EU Green Deal? *Energy* **239**, (2022).
3. No, E. E. A. R. *Trends and projections in Europe 2019*. (2019).
4. DNV AS. *Energy Transition Outlook 2021 Executive Summary. A global and regional forecast to 2050*. <https://eto.dnv.com/2021> (2021).
5. McLoughlin, F. & Conlon, M. *Secondary re-use of batteries from electric vehicles for Building Integrated Photo-Voltaic (BIPV) applications*. (2015).
6. Thuret, R. Note 7 : l'enquête révèle 2 défauts de conception des batteries. *Les numeriques* <https://www.lesnumeriques.com/telephone-portable/samsung-galaxy-note-7-p33887/galaxy-note-7-enquete-revele-2-defauts-conception-batteries-n59775.html> (2017).
7. Feng, X. *et al.* Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. *Energy Storage Mater.* **10**, 246–267 (2018).
8. Zhang, X. *et al.* Aqueous electrolyte with moderate concentration enables high-energy aqueous rechargeable lithium ion battery for large scale energy storage. *Energy Storage Mater.* **46**, 147–154 (2022).
9. Mathew, V. *et al.* Manganese and Vanadium Oxide Cathodes for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries: A Focused View on Performance, Mechanism, and Developments. *ACS Energy Lett.* **5**, 2376–2400 (2020).
10. Shin, J. & Choi, J. W. Opportunities and Reality of Aqueous Rechargeable Batteries. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1–10 (2020).
11. Battlebury, D. R. A high performance lead – acid battery for EV applications. 7–11 (1999).
12. Demir-Cakan, R., Palacin, M. R. & Croguennec, L. Rechargeable Aqueous Electrolyte Batteries: from Univalent to Multivalent Cations Chemistry. *J. Mater. Chem. A* **7**, 20519–20539 (2019).
13. Lee, J. *et al.* Metal – Air Batteries with High Energy Density : Li – Air versus Zn – Air. *Adv. Energy Mater.* **1**, 34–50 (2011).
14. Leong, K. W. *et al.* Rechargeable Zn-air batteries: Recent trends and future perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **154**, 111771 (2022).
15. Fu, J. *et al.* Recent Progress in Electrically Rechargeable Zinc–Air Batteries. *Adv. Mater.* **31**, (2019).
16. Kubota, K., Komaba, S., Soc, J. E., Kubota, K. & Komaba, S. Review — Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries Review — Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries. (2015) doi:10.1149/2.0151514jes.
17. Chong, S. *et al.* Cryptomelane-type MnO₂ / carbon nanotube hybrids as bifunctional electrode material for high capacity potassium-ion full batteries. *Nano Energy* **54**, 106–115 (2018).
18. Aurbach, D. *et al.* Prototype systems for rechargeable magnesium batteries. **407**, 13–16 (2000).
19. Yuan, D., Zhao, J., Manalastas, W., Kumar, S. & Srinivasan, M. Emerging rechargeable aqueous aluminum ion battery : Status , challenges , and outlooks. *Nano Mater. Sci.* **2**, 248–263 (2020).

20. Kim, H. *et al.* Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chem. Rev.* **114**, 11788–11827 (2014).
21. Yuan, X. *et al.* *Latest Advances in High-Voltage and High-Energy-Density Aqueous Rechargeable Batteries. Electrochemical Energy Reviews* vol. 4 (Springer Singapore, 2021).
22. Paoletta, A. *et al.* A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives. *ACS Energy Lett.* 18919–18932 (2017) doi:10.1039/C7TA05121B.
23. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M. & Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. (2014).
24. Abetti, P. A. The letters of Alessandro Volta. *Electr. Eng.* **71**, 773–776 (2013).
25. Larcher, D. *Le système Zn/MnO₂ : une chimie et une histoire exemplaires.* (2021).
26. Bradford, J. L., Bradford, A. L. & Franz, D. A. A simple and dramatic demonstration of overvoltage. *J. Chem. Educ.* **60**, 674 (1983).
27. Becquerel, A. C. S. Du développement de l'électricité par le contact de deux portion d'un meme metal, dans un état suffussamment inégal de temperature. *Ann. Chim. Phys.* **23**, 135–155 (1823).
28. Decker, F. VOLTA AND THE 'PILE'. *Electrochemistry Encyclopedia, The electrochemical society* (2005).
29. Boddula, R., Innamudin, Pothu, R. & Asiri, M. A. *Rechargeable Batteries: History, Progress and Applications.* (John Wiley and Sons Inc., 2020).
30. Oxyde de manganèse. *Wikipédia, l'encyclopédie libre* [https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_manganèse\(II\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_manganèse(II)).
31. Schumm, B. J. *Linden's Handbook of Batteries, Chapter 9: Zinc-Carbon Batteries-Leclanché and Zinc Chloride Cell Systems.* (The McGraw-Hill Companies, Inc., 2011).
32. McMurdie, H. F., Craig, D. N. & Vinal, G. W. A Study of Equilibrium Reactions in the Leclanché Dry Cell. *Trans. Electrochem. Soc.* **90**, 509 (1946).
33. Krężel, A. & Maret, W. The biological inorganic chemistry of zinc ions. *Arch. Biochem. Biophys.* **611**, 3–19 (2016).
34. Zhang, Q. *et al.* Issues and rational design of aqueous electrolyte for Zn-ion batteries. *SusMAT wiley* **1**, 432–447 (2021).
35. Larcher, D. Réunion semestrielle RS2E. in *Systemes Zn/MnO₂ aqueux* (2021).
36. Jenson, G., Singh, G., Bhama, J. K. & Ratner, A. Hydrogel Leclanché cell: Construction and characterization. *Energies* **13**, 1–15 (2020).
37. Marsal, A. P. *et al.* Dry cell (Kordesch and Urry, 1960).pdf. (1957).
38. Raghav, S., Raghav, J., Yadav, P. K. & Kumar, D. *chapter 15 Alkaline Batteries.* (2020).
39. Brodd, R. J., Kozawa, A. & Kordesch, K. V. Primary Batteries 1951–1976. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 271C-283C (1978).
40. Inc., E. Alkaline Manganese Dioxide Handbook and Application Manual. *energizer.com* 14 https://data.energizer.com/pdfs/alkaline_appman.pdf (2018).
41. Kozawa, A. & Powers, R. A. Cathodic Polarization of the Manganese Dioxide Electrode in Alkaline Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **115**, 122 (1968).
42. Kozawa, A. & Yeager, J. . The Cathodic Reduction of Manganese Dioxide in Alkaline Electrolyte.

- J. Electrochem. Soc.* **106**, 745 (1959).
43. Patrice, R. *et al.* Understanding the Second Electron Discharge Plateau in MnO₂-Based Alkaline Cells. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A448 (2001).
 44. Kordesch, K. & Weissenbacher, M. Rechargeable alkaline manganese dioxide/zinc batteries. *J. Power Sources* **51**, 61–78 (1994).
 45. McBreen, J. The electrochemistry of β -MnO₂ and γ -MnO₂ in alkaline electrolyte. *Electrochim. Acta* **20**, 221–225 (1975).
 46. Brenet, J. P. La depolarisation par les différentes variétés de bioxyde de manganèse. *Electrochim. Acta* **1**, 231–241 (1959).
 47. Brodd, R. J. & DeWane, H. J. Impedance of Leclanche Cells and Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **110**, 1091 (1963).
 48. Montgomery, H. A. ., Thom, N. S. & Cockburn, A. Determination of Dissolved Oxygen By the Winkler and the Solubility of Oxygen in Pure water and Sea water. *J. Appl. Chem.* **14**, 280–296 (1964).
 49. Feitknecht, V. W., Brunner, P. & Oswald, H. R. Über den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Oxydation von Manganhydroxid durch molekularen Sauerstoff. *Helv. chim. Acta* **28**, 154–160 (1945).
 50. Bricker, O. Some stability relations in the system Mn-O₂-H₂O at 25° and one atmosphere total pressure. *Am. Mineral.* **50**, 1296–1354 (1965).
 51. Patrice, R. identification des mécanismes de réduction limitant la capacité des piles alcalines Zn/ γ -MnO₂ à un électron par manganèse. (Université de Picardie Jules Verne, 2001).
 52. Yadav, G. G. *et al.* Regenerable Cu-intercalated MnO₂ layered cathode for highly cyclable energy dense batteries. *Nat. Commun.* **8**, 1–9 (2017).
 53. Yadav, G. G. *et al.* A conversion-based highly energy dense Cu²⁺ intercalated Bi-birnessite/Zn alkaline battery. *J. Mater. Chem. A* **5**, 15845–15854 (2017).
 54. Gallaway, J. W. *et al.* An Operando Study of the Initial Discharge of Bi and Bi/Cu Modified MnO₂. *J. Electrochem. Soc.* **165**, A2935–A2947 (2018).
 55. Binder, L., Odar, W. & Kordesch, K. A study of rechargeable zinc electrodes for alkaline cells requiring anodic limitation. *J. Power Sources* **6**, 271–289 (1981).
 56. Wruck, W. J., Reichman, B., Bullock, K. R. & Kao, W. Rechargeable Zn - MnO₂ Alkaline Batteries Rechargeable Zn-MnO₂ Alkaline Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 3560–3567 (1991).
 57. Farrington, M. D. Sources 14. *Energy* **65**, 87–92 (1997).
 58. Winter, M. & Brodd, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.* **104**, 4245–4269 (2004).
 59. Vorkapić, L. Ž., Dražić, D. M. & Despić, A. R. Corrosion of Pure and Amalgamated Zinc in Concentrated Alkali Hydroxide Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1385 (1974).
 60. Cho, Y. D. & Fey, G. T. K. Surface treatment of zinc anodes to improve discharge capacity and suppress hydrogen gas evolution. *J. Power Sources* **184**, 610–616 (2008).
 61. Shivkumar, R., Paruthimal Kalaigan, G. & Vasudevan, T. Studies with porous zinc electrodes with additives for secondary alkaline batteries. *J. Power Sources* **75**, 90–100 (1998).
 62. Ravindran, V. & Muralidharan, V. S. Cathodic processes on zinc in alkaline zincate solutions. *J. Power Sources* **55**, 237–241 (1995).

63. McBreen, J. & Gannon, E. The electrochemistry of metal oxide additives in pasted zinc electrodes. *Electrochim. Acta* **26**, 1439–1446 (1981).
64. McBreen, J. & Gannon, E. The Effect of Additives on Current Distribution in Pasted Zinc Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1980–1982 (1983).
65. Yamamoto, T. & Shoji, T. Rechargeable Zn/ZnSO₄/MnO₂ Cells. *Inorganica Chim. Acta* **117**, 27–28 (1986).
66. Sorem, R. K. & Cameron, E. N. Manganese oxides and associated minerals of the nsuta manganese deposits, Ghana, West Africa. *Econ. Geol.* **55**, 278–310 (1960).
67. KOZAWA, A. & POWERS, R. A. Potential Steps in the Discharge Curve of γ - and β -MnO₂ in 9 M KOH. *J. Electrochem. Soc. Japan* **37**, 31–37 (1969).
68. Shoji, T., Hishinuma, M. & Yamamoto, T. Zinc-manganese dioxide galvanic cell using zinc sulphate as electrolyte. Rechargeability of the cell. *J. Appl. Electrochem.* **18**, 521–526 (1988).
69. Shoji, T. & Yamamoto, T. Charging and discharging behavior of zinc-manganese dioxide galvanic cells using zinc sulfate as electrolyte. *J. Electroanal. Chem.* **362**, 153–157 (1993).
70. Uetani, Y., Sasama, H., Iwamaru, T. & Kagaku, D. No TStudies on a Zinc-Chloride Type Manganese-Dioxide cell.6 The influence of MnO₂ species on the discharge reaction mechanism. *Electrochem. Soc Japan* **53**, 457–461 (1985).
71. Piles (cellules) au lithium, alcalines, d'argent et autres – quels sont les types et les genres de piles ? *TEM electronic components* <https://www.tme.eu/fr/news/library-articles/page/40692/Piles-cellules-au-lithium-alcalines-dargent-et-autres-quels-sont-les-types-et-les-genres-de-piles/> (2020).
72. Yoshino, A., Sanechika, K. & Nakajima, T. Secondary battery with nonaqueous electrolyte. (1987).
73. Xu, C., Li, B., Du, H. & Kang, F. Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery. *Angew. Chemie* **124**, 957–959 (2012).
74. POST, J. E. & VON DREELE, ROBERT B. BUSECK, P. R. Symmetry and Cation Displacements in Hollandites: Structure Refinements of HoUandite, Cryptomelane and Priderite. *Acta Crystallogr.* **B38**, 1056–1065 (1981).
75. Xu, C., Du, H., Li, B., Kang, F. & Zeng, Y. Reversible insertion properties of zinc ion into manganese dioxide and its application for energy storage. *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, 61–65 (2009).
76. Xu, C., Kang, F., Li, B. & Du, H. Recent progress on manganese dioxide based supercapacitors. *J. Mater. Res.* **25**, 1421–1432 (2010).
77. Pan, H. *et al.* Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions. *Nat. Energy* **1**, 1–7 (2016).
78. Kim, S. H. & Oh, S. M. Degradation mechanism of layered MnO₂ cathodes in Zn/ZnSO₄/MnO₂ rechargeable cells. *J. Power Sources* **72**, 150–158 (1998).
79. Thackeray, M. M. , Johnson, P.J. Picciotto L.A Bruce, P. G. & Goodenough, J. B. Electrochemical Extraction of Lithium from LiMn₂O₄. *Mater. Res. Bull.* **19**, 179–187 (1984).
80. Alfuruqi, M. H. *et al.* Electrochemically induced structural transformation in a γ -MnO₂ cathode of a high capacity zinc-ion battery system. *Chem. Mater.* **27**, 3609–3620 (2015).
81. Zhang, N. *et al.* Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities. *Nat. Commun.* **8**, 1–9 (2017).

82. Fu, Y. *et al.* High-Performance Reversible Aqueous Zn-Ion Battery Based on Porous MnOx Nanorods Coated by MOF-Derived N-Doped Carbon. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–13 (2018).
83. Chamoun, M., Brant, W. R., Tai, C. W., Karlsson, G. & Noréus, D. Rechargeability of aqueous sulfate Zn/MnO₂ batteries enhanced by accessible Mn²⁺ ions. *Energy Storage Mater.* **15**, 351–360 (2018).
84. Nam, K. W., Kim, H., Choi, J. H. & Choi, J. W. Crystal water for high performance layered manganese oxide cathodes in aqueous rechargeable zinc batteries. *Energy Environ. Sci.* **12**, 1999–2009 (2019).
85. Zhang, N. *et al.* Cation-Deficient Spinel ZnMn₂O₄ Cathode in Zn(CF₃SO₃)₂ Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 12894–12901 (2016).
86. Yang, S. *et al.* The excellent electrochemical performances of ZnMn₂O₄/Mn₂O₃: The composite cathode material for potential aqueous zinc ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* **832**, 69–74 (2019).
87. Wang, X. *et al.* Scalable fabrication of printed Zn//MnO₂ planar micro-batteries with high volumetric energy density and exceptional safety. *Natl. Sci. Rev.* **7**, 64–72 (2020).
88. Wu, B. *et al.* Graphene Scroll-Coated α -MnO₂ Nanowires as High-Performance Cathode Materials for Aqueous Zn-Ion Battery. *Small* **14**, 1–8 (2018).
89. Qiu, W. *et al.* High-performance flexible quasi-solid-state Zn-MnO₂ battery based on MnO₂ nanorod arrays coated 3D porous nitrogen-doped carbon cloth. *J. Mater. Chem. A* **5**, 14838–14846 (2017).
90. Zhao, S. *et al.* Unravelling the reaction chemistry and degradation mechanism in aqueous Zn/MnO₂ rechargeable batteries. *J. Mater. Chem. A* **6**, 5733–5739 (2018).
91. Alfaruqi, M. H. *et al.* Enhanced reversible divalent zinc storage in a structurally stable α -MnO₂ nanorod electrode. *J. Power Sources* **288**, 320–327 (2015).
92. Alfaruqi, M. H. *et al.* A high surface area tunnel-type α -MnO₂ nanorod cathode by a simple solvent-free synthesis for rechargeable aqueous zinc-ion batteries. *Chem. Phys. Lett.* **650**, 64–68 (2016).
93. Makivić, N. *et al.* Evidence of Bulk Proton Insertion in Nanostructured Anatase and Amorphous TiO₂ Electrodes. *Chem. Mater.* **33**, 3436–3448 (2021).
94. Kozawa, A., Kalnoki-Kis, T. & Yeager, J. F. Solubilities of Mn(II) and Mn(III) Ions in Concentrated Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **113**, 405 (1966).
95. Kozawa, A. & Powers, R. A. The Manganese Dioxide Electrode in Alkaline Electrolyte; The Electron-Proton Mechanism for the Discharge Process from MnO₂ to MnO_{1.5}. *J. Electrochem. Soc.* **113**, 870 (1966).
96. Oberholzer, P., Tervoort, E., Bouzid, A., Pasquarello, A. & Kundu, D. Oxide versus Nonoxide Cathode Materials for Aqueous Zn Batteries: An Insight into the Charge Storage Mechanism and Consequences Thereof. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 674–682 (2019).
97. Fang, G. *et al.* Suppressing Manganese Dissolution in Potassium Manganate with Rich Oxygen Defects Engaged High-Energy-Density and Durable Aqueous Zinc-Ion Battery. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–9 (2019).
98. Pan, H. *et al.* Electrolyte Effect on the Electrochemical Performance of Mild Aqueous Zinc-Electrolytic Manganese Dioxide Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **11**, 37524 (2019).
99. Sun, W. *et al.* Zn/MnO₂ Battery Chemistry with H⁺ and Zn²⁺ Coinsertion. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9775–9778 (2017).

100. Li, Y. *et al.* Reaction Mechanisms for Long-Life Rechargeable Zn/MnO₂ Batteries. *Chem. Mater.* **31**, 2036–2047 (2019).
101. Li, M. *et al.* A Novel Dendrite-Free Mn²⁺/Zn²⁺ Hybrid Battery with 2.3 V Voltage Window and 11000-Cycle Lifespan. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–10 (2019).
102. Wang, R. *et al.* Operando monitoring of ion activities in aqueous batteries with plasmonic fiber-optic sensors. *Nat. Commun.* **13**, 1–11 (2022).
103. Liu, M. *et al.* Tuning phase evolution of β-MnO₂ during microwave hydrothermal synthesis for high-performance aqueous Zn ion battery. *Nano Energy* **64**, 103942 (2019).
104. Huang, J. *et al.* Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery. *Nat. Commun.* **9**, 1–8 (2018).
105. Huang, C. *et al.* Crystalline and amorphous MnO₂ cathodes with open framework enable high-performance aqueous zinc-ion batteries. *Front. Mater. Sci.* 1–14 (2021) doi:10.1007/s11706-021-0551-y.
106. Mateos, M., Makivic, N., Kim, Y. S., Limoges, B. & Balland, V. Accessing the Two-Electron Charge Storage Capacity of MnO₂ in Mild Aqueous Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **10**, (2020).
107. Mateos, M., Harris, K. D., Limoges, B. & Balland, V. Nanostructured Electrode Enabling Fast and Fully Reversible MnO₂-to-Mn²⁺ Conversion in Mild Buffered Aqueous Electrolytes. *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 7610–7618 (2020).
108. Yang, J. *et al.* Unravelling the Mechanism of Rechargeable Aqueous Zn–MnO₂ Batteries: Implementation of Charging Process by Electrodeposition of MnO₂. *ChemSusChem* **13**, 4103–4110 (2020).
109. Fitz, O. *et al.* Electrolyte Study with in Operando pH Tracking Providing Insight into the Reaction Mechanism of Aqueous Acidic Zn//MnO₂ Batteries. *ChemElectroChem* **8**, 3553–3566 (2021).
110. Bischoff, C. F. *et al.* Revealing the Local pH Value Changes of Acidic Aqueous Zinc Ion Batteries with a Manganese Dioxide Electrode during Cycling. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 020545 (2020).
111. Huang, J., Zeng, J., Zhu, K., Zhang, R. & Liu, J. High-Performance Aqueous Zinc–Manganese Battery with Reversible Mn²⁺/Mn⁴⁺ Double Redox Achieved by Carbon Coated MnOx Nanoparticles. *Nano-Micro Lett.* **12**, 1–12 (2020).
112. Lee, B. *et al.* Critical Role of pH Evolution of Electrolyte in the Reaction Mechanism for Rechargeable Zinc Batteries. *ChemSusChem* **9**, 2948–2956 (2016).
113. Moon, H. *et al.* Direct Proof of the Reversible Dissolution/Deposition of Mn²⁺/Mn⁴⁺ for Mild-Acid Zn-MnO₂ Batteries with Porous Carbon Interlayers. *Adv. Sci.* **8**, 1–12 (2021).
114. Kim, S. J. *et al.* Toward the Understanding of the Reaction Mechanism of Zn/MnO₂ Batteries Using Non-alkaline Aqueous Electrolytes. *Chem. Mater.* **33**, 7283–7289 (2021).
115. Beverskogt, B. & Puigdomenech, I. REVISED DIAGRAMS FOR ZINC AT 25-300 °C. *Corros. Sci.* **39**, 107–114 (1997).
116. Chen, W. *et al.* A manganese-hydrogen battery with potential for grid-scale energy storage. *Nat. Energy* **3**, 428–435 (2018).
117. Zhong, C. *et al.* Decoupling electrolytes towards stable and high-energy rechargeable aqueous zinc–manganese dioxide batteries. *Nat. Energy* **5**, 440–449 (2020).
118. Yadav, G. G., Turney, D., Huang, J., Wei, X. & Banerjee, S. Breaking the 2 v Barrier in Aqueous Zinc Chemistry: Creating 2.45 and 2.8 v MnO₂-Zn Aqueous Batteries. *ACS Energy Lett.* **4**,

- 2144–2146 (2019).
119. Chao, D. *et al.* An Electrolytic Zn–MnO₂ Battery for High-Voltage and Scalable Energy Storage . *Angew. Chemie* **131**, 7905–7910 (2019).
 120. Biswal, A., Tripathy, B. C., Sanjay, K., Subbaiah, T. & Minakshi, M. Electrolytic manganese dioxide (EMD): A perspective on worldwide production, reserves and its role in electrochemistry. *RSC Adv.* **5**, 58255–58283 (2015).
 121. Perez-Antolin, D., Sáez-Bernal, I., Colina, A. & Ventosa, E. Float-charging protocol in rechargeable Zn–MnO₂ batteries: Unraveling the key role of Mn²⁺ additives in preventing spontaneous pH changes. *Electrochem. commun.* **138**, 107271 (2022).
 122. Li, L. *et al.* Functioning Mechanism of the Secondary Aqueous Zn - # -MnO₂ Battery. (2020) doi:10.1021/acsami.9b22758.
 123. Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M. & Armstrong, F. *Shriver & Atkin's Inorganic Chemistry*. (Oxford University Press, 2010).
 124. Bell, G. S., Gmbh, V. & Germany, W. THE STABILITY OF ZINC IN ZtNC-CHLORIDE / ELECTROLYTES *. **13**, 2197–2202 (1968).
 125. Muster, T. H. & Cole, I. S. The protective nature of passivation films on zinc: Surface charge. *Corros. Sci.* **46**, 2319–2335 (2004).
 126. Kühnel, R., Reber, D. & Battaglia, C. A High-Voltage Aqueous Electrolyte for Sodium-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2**, 2005–2007 (2017).
 127. Zou, H. *et al.* A dual-electrolyte based air-breathing regenerative micro fluidic fuel. *Nano Energy* **27**, 619–626 (2016).
 128. Wang, C., Wang, M., He, Z., Liu, L. & Huang, Y. Rechargeable Aqueous Zinc-Manganese Dioxide/Graphene Batteries with High Rate Capability and Large Capacity. *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 1742–1748 (2020).
 129. Islam, S. *et al.* Carbon-coated manganese dioxide nanoparticles and their enhanced electrochemical properties for zinc-ion battery applications. *J. Energy Chem.* **26**, 815–819 (2017).
 130. Islam, S. *et al.* Facile synthesis and the exploration of the zinc storage mechanism of β-MnO₂ nanorods with exposed (101) planes as a novel cathode material for high performance eco-friendly zinc-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **5**, 23299–23309 (2017).
 131. Liu, Y. *et al.* α-MnO₂ nanofibers/carbon nanotubes hierarchically assembled microspheres: Approaching practical applications of high-performance aqueous Zn-ion batteries. *J. Power Sources* **443**, 1–8 (2019).
 132. Alfaruqi, M. H. *et al.* A layered δ-MnO₂ nanoflake cathode with high zinc-storage capacities for eco-friendly battery applications. *Electrochem. commun.* **60**, 121–125 (2015).
 133. Qiu, N., Chen, H., Yang, Z., Sun, S. & Wang, Y. Low-cost birnessite as a promising cathode for high-performance aqueous rechargeable batteries. *Electrochim. Acta* **272**, 154–160 (2018).
 134. Ko, J. S., Sassin, M. B., Parker, J. F., Rolison, D. R. & Long, J. W. Combining battery-like and pseudocapacitive charge storage in 3D MnO_x@carbon electrode architectures for zinc-ion cells. *Sustain. Energy Fuels* **2**, 626–636 (2018).
 135. Cheng, F., Chen, J., Gou, X. & Shen, P. High-power alkaline Zn-MnO₂ batteries using γ-MnO₂ nanowires/nanotubes and electrolytic zinc powder. *Adv. Mater.* **17**, 2753–2756 (2005).
 136. Alfaruqi, M. H. *et al.* Ambient redox synthesis of vanadium-doped manganese dioxide nanoparticles and their enhanced zinc storage properties. *Appl. Surf. Sci.* **404**, 435–442 (2017).

137. Julien, C., Massot, M., Rangan, S., Lemal, M. & Guyomard, D. Study of structural defects in γ -MnO₂ by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **33**, 223–228 (2002).
138. Turner, S. & Buseck, P. R. Defects in nsutite (γ -MnO₂) and dry-cell battery efficiency. *Nature* **304**, 143–146 (1983).
139. Chabre, Y. & Pannetier, J. Structural and electrochemical properties of the proton / γ -MnO₂ system. *Prog. Solid State Chem.* **23**, 1–130 (1995).
140. Schilling, O. & Dahn, J. R. Fits of the γ -MnO₂ Structure Model to Disordered Manganese Dioxides. *J. Appl. Crystallogr.* **31**, 396–406 (1998).
141. Ruetschi, P. Cation-Vacancy Model for MnO₂. *J. Electroanal. Chem.* 2737–2745 (1984).
142. Baur, B. Y. W. H. Rutile-Type Compounds. V. Refinement of MnO₂ and MgF₂. *Acta Crystallogr.* **32**, 2200–2204 (1976).
143. Byström, A. M. The crystal structure of Ramsdellite, an Orthorhombic Modification of MnO₂. *Acta Chem. Scand.* **3**, 163–173 (1949).
144. Thackeray, M. M. . *et al.* RAMSDELLITE-MnO₂ FOR LITHIUM BATTERIES : THE RAMSDELLITE TO SPINEL TRANSFORMATION. *Electrochim. Acta* **38**, 1259–1267 (1993).
145. Wolff, D. Interpretation of Some γ -MnO₂ Diffraction Patterns. *Acta Crystallogr.* **12**, 341–345 (1959).
146. Ruetschi, P. & Giovanoli, R. Cation Vacancies in MnO₂ and Their Influence on Electrochemical Reactivity. *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2663–2669 (1988).
147. Rossouw, M. H., De Kock, A., Liles, D. C., Gummow, R. J. & Thackeray, M. M. . Synthesis of Highly Crystalline Ramsdellite MnO₂, and its Lithiated derivative Li_{0.9}MnO₂. *J. Mater. Chem.* **2**, 1211 (1992).
148. Aquino, C. L. E. *et al.* Effect of ammonium persulfate on the growth of MnO₂ nanostructures prepared via hydrothermal synthesis for supercapacitor applications. *Mater. Today Proc.* **33**, 1945–1948 (2020).
149. Petlicki, J., Palusova, D. & Ven, T. G. M. Van De. Physicochemical Aspects of Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Manganese Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 2002–2010 (2010).
150. Tipping, E. Temperature dependence of Mn(II) oxidation in lakewaters: a test of biological involvement. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1353–1356 (1984).
151. Diem, D. & Stumm, W. Is dissolved Mn²⁺ being oxidized by O₂ in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1571–1573 (1984).
152. Murray, J. W., Dillard, J. G., Giovanoli, R., Moers, H. & Stumm, W. Oxidation of Mn(II): Initial mineralogy, oxidation state and ageing. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 463–470 (1985).
153. Zhang, L., Liu, Z., Tang, X., Wang, J. & Ooi, K. Synthesis and characterization of β -MnO₂ single crystals with novel tetragonal morphology. *Mater. Res. Bull.* **42**, 1432–1439 (2007).
154. Kim, C. H. *et al.* The structure and ordering of ϵ -MnO₂. *J. Solid State Chem.* **179**, 753–774 (2006).
155. Labbaye, T. *et al.* In situ Raman spectroscopy for growth monitoring of vertically aligned multiwall carbon nanotubes in plasma reactor. *Appl. Phys. Lett.* **105**, (2014).
156. Julien, C. & Massot, M. Spectroscopic studies of the local structure in positive electrodes for lithium batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4226–4235 (2002).
157. Julien, C. M., Massot, M. & Poinignon, C. Lattice vibrations of manganese oxides: Part I.

- Periodic structures. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **60**, 689–700 (2004).
158. Pistoia, G., Antonini, A., Zane, D. & Pasquali, M. Synthesis of Mn spinels from different polymorphs of MnO₂. *J. Power Sources* **56**, 37–43 (1995).
 159. Xie, Y. *et al.* Effect of the crystal plane figure on the catalytic performance of MnO₂ for the total oxidation of propane. *CrystEngComm* **17**, 3005–3014 (2015).
 160. Powell, K. J. *et al.* Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The Zn²⁺/OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **85**, 2249–2311 (2013).
 161. J. Hawkes, S. All Positive Ions Give Acid Solutions in Water. *J. Chem. Educ.* **73**, 516 (1996).
 162. David, C. *et al.* Thermodynamics and kinetics of the dissolution of ZnO nanoparticles followed by AGNES. *J. Phys. Chem. C* **116**, 11758–11767 (2012).
 163. Liu, L. *et al.* Alkali Ions Pre-Intercalated Layered MnO₂ Nanosheet for Zinc-Ions Storage. *Adv. Energy Mater.* **11**, (2021).
 164. Moezzi, A., Cortie, M. B. & McDonagh, A. M. Zinc hydroxide sulphate and its transformation to crystalline zinc oxide. *Dalt. Trans.* **42**, 14432–14437 (2013).
 165. Cuenca, A., Agrisuelas, J., Catalán, R., García-Jareño, J. J. & Vicente, F. Motional Resistance Evaluation of the Quartz Crystal Microbalance to Study the Formation of a Passive Layer in the Interfacial Region of a Copper|Diluted Sulfuric Solution. *Langmuir* **31**, 9655–9664 (2015).
 166. Lemaire, P. Exploring interface mechanisms in metal-ion batteries via advanced EQCM. (Sorbonne Université, 2020).
 167. Lei, J., Yao, Y., Wang, Z. & Lu, Y. C. Towards high-areal-capacity aqueous zinc-manganese batteries: Promoting MnO₂ dissolution by redox mediators. *Energy Environ. Sci.* **14**, 4418–4426 (2021).
 168. Singh, A. *et al.* Towards a high MnO₂ loading and gravimetric capacity from proton-coupled Mn⁴⁺/Mn²⁺ reactions using a 3D free-standing conducting scaffold. *J. Mater. Chem. A* **9**, 1500–1506 (2021).
 169. Efremova, A. O., Volkov, A. I., Tolstopyatova, E. G. & Kondratiev, V. V. EQCM study of intercalation processes into electrodeposited MnO₂ electrode in aqueous zinc-ion battery electrolyte. *J. Alloys Compd.* **892**, 162142 (2022).
 170. Rodríguez-Pérez, I. A. *et al.* Mechanistic investigation of redox processes in Zn-MnO₂ battery in mild aqueous electrolytes. *J. Mater. Chem. A* **9**, 20766–20775 (2021).
 171. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259–341 (1988).
 172. Zadok, I. *et al.* Unexpected hydroxide ion structure and properties at low hydration. *J. Mol. Liq.* **313**, 113485 (2020).
 173. Agmon, N. Mechanism of hydroxide mobility. *Chem. Phys. Lett.* **319**, 247–252 (2000).
 174. Shpigel, N., Levi, M. D. & Aurbach, D. EQCM-D technique for complex mechanical characterization of energy storage electrodes: Background and practical guide. *Energy Storage Mater.* **21**, 399–413 (2019).
 175. Lemaire, P. *et al.* Making Advanced Electrogravimetry as an Affordable Analytical Tool for Battery Interface Characterization. *Anal. Chem.* **92**, 13803–13812 (2020).
 176. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic Group Frequencies: Tables and Charts.* (2004).
 177. Chen, H. *et al.* Reunderstanding the Reaction Mechanism of Aqueous Zn–Mn Batteries with

- Sulfate Electrolytes: Role of the Zinc Sulfate Hydroxide. *Adv. Mater.* **34**, 2109092 (2022).
178. Baltpurvins, K. A., Burns, R. C., Lawrance, G. A. & Stuart, A. D. Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime. *Water Res.* **31**, 973–980 (1997).
 179. Baltpurvins, K. A., Burns, R. C., Lawrance, G. A. & Stuart, A. D. Use of the solubility domain approach for the modeling of the hydroxide precipitation of heavy metals from wastewater. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1493–1499 (1996).
 180. De Guzman, R. N. *et al.* Electrical Resistivity Measurements on Manganese Oxides with Layer and Tunnel Structures: Birnessites, Todorokites, and Cryptomelanes. *Chem. Mater.* **7**, 1286–1292 (1995).
 181. Le, M. *et al.* In situ electrical conductivity of Li_xMnO_2 nanowires as a function of x and size. *Chem. Mater.* **27**, 3494–3504 (2015).
 182. Lv, H. *et al.* Disproportionation enabling reversible $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ transformation in a mild aqueous Zn-MnO₂ hybrid battery. *Chem. Eng. J.* **430**, (2022).
 183. Ma, L. *et al.* Ammonium enables reversible aqueous Zn battery chemistries by tailoring the interphase. *One Earth* **5**, 413–421 (2022).
 184. Betz, J. *et al.* Theoretical versus Practical Energy: A Plea for More Transparency in the Energy Calculation of Different Rechargeable Battery Systems. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–18 (2019).
 185. Tarascon, J. M., Gozdz, A. S., Schmutz, C., Shokoohi, F. & Warren, P. C. Performance of Bellcore’s plastic rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Ionics* **86–88**, 49–54 (1996).
 186. Sannier, L. *et al.* Room temperature lithium metal batteries based on a new Gel Polymer Electrolyte membrane. *J. Power Sources* **144**, 231–237 (2005).
 187. Gao, Y. *et al.* Stable metal anodes enabled by a labile organic molecule bonded to a reduced graphene oxide aerogel. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117**, 30135–30141 (2020).
 188. Liu, Y; Jaiswal, A; Poggi, MA; Wilson, W. D. Crystal Microbalance Methods for Detection. *Chemosens. Princ. Strateg. Appl.* 329–344 (2011).
 189. Curie, J. & Curie, P. Development by Pressure of Polar Electricity in Hemihedral Crystals with Inclined Faces. *Bull. la Société minéralogique Fr.* **3**, 90–93 (1880).
 190. Lippmann, M. G. Principe de la Conservation de l’électricité. *Ann. Chim. Phys.* **24**, 381–394 (1881).
 191. Curie, P. Dilatation électrique du quartz Pierre Curie To cite this version : HAL Id : jpa-00238937. *J. Phys. Theor. Appl.* **8**, 149–168 (1889).
 192. Feuillard, G. *Les matériaux piézoélectriques Constitution propriétés et applications Découverte de l ’ effet piézoélectrique.* (2016).
 193. Shpigel, N., Levi, M. D., Sigalov, S., Daikhin, L. & Aurbach, D. In Situ Real-Time Mechanical and Morphological Characterization of Electrodes for Electrochemical Energy Storage and Conversion by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring. *Acc. Chem. Res.* **51**, 69–79 (2018).
 194. Pauporté, T. & Lincot, D. *Microbalance à cristal de quartz.* (2006).
 195. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Phys.* **155**, 206–222 (1959).
 196. Agrisuelas, J. *et al.* Viscoelastic potential-induced changes in acoustically thin films explored by quartz crystal microbalance with motional resistance monitoring. *Electrochim. Acta* **176**, 1454–1463 (2015).

197. Chen, B., Zhang, H., Xuan, J., Offer, G. J. & Wang, H. Seeing is Believing: In Situ/Operando Optical Microscopy for Probing Electrochemical Energy Systems. *Adv. Mater. Technol.* **5**, 1–21 (2020).
198. Godeffroy, L. *et al.* Bridging the Gap between Single Nanoparticle Imaging and Global Electrochemical Response by Correlative Microscopy Assisted By Machine Vision. *Small Methods* **2200659**, 1–12 (2022).
199. Lemineur, J.-F., Wang, H., Wang, W. & Kanoufi, F. Emerging Optical Microscopy Techniques for Electrochemistry. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **15**, 57–82 (2022).
200. Li, G., Mao, J., Saqib, M. & Hao, R. Operando Optoelectrochemical Analysis of Single Zinc Dendrites with a Reflective Nanopore Electrode. *Chem. - An Asian J.* (2022) doi:10.1002/asia.202200824.
201. Jiang, D. *et al.* Optical imaging of phase transition and Li-ion diffusion kinetics of single LiCoO₂ nanoparticles during electrochemical cycling. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 186–192 (2017).
202. Sun, L. *et al.* Collision and Oxidation of Single LiCoO₂ Nanoparticles Studied by Correlated Optical Imaging and Electrochemical Recording. *Anal. Chem.* **89**, 6050–6055 (2017).
203. Brasiliense, V. *et al.* Monitoring Cobalt-Oxide Single Particle Electrochemistry with Subdiffraction Accuracy. *Anal. Chem.* **90**, 7341–7348 (2018).
204. Merryweather, A. J., Schnedermann, C., Jacquet, Q., Grey, C. P. & Rao, A. Operando optical tracking of single-particle ion dynamics in batteries. *Nature* **594**, 522–528 (2021).

Résumé

Les batteries Li-ion occupent une place prédominante sur le marché de l'électronique portable en raison de leur densité d'énergie élevée et de leur durée de vie importante. Cependant, leur durabilité doit encore être améliorée. Dans cette optique, on constate un intérêt croissant pour les batteries aqueuses. Des efforts considérables sont par exemple déployés pour rendre rechargeables les piles alcalines Zn-MnO₂. Cela s'avère être une tâche colossale en raison de la complexité de la chimie du système Zn-MnO₂ qui, malgré plusieurs décennies de recherches, n'est pas encore entièrement rationalisée, entraînant un retard dans son déploiement pratique. Dans ce travail, nous réétudierons ces dispositifs par des techniques analytiques telles que la microscopie électronique en transmission, la spectroscopie Raman, la microbalance à quartz et la réflectométrie optique, tout en considérant des aspects fondamentaux de la chimie des solutions. Par l'assemblage de cellules avec différentes compositions d'électrode positive, nous confirmons le rôle clé de l'électrolyte ainsi que le lien indissociable entre son pH et la réponse électrochimique du système. De plus, au cours de la décharge et de la charge, nous fournissons des preuves expérimentales de la formation d'hydroxydes de zinc solubles près de l'interface cathode-électrolyte, responsables de la précipitation chimique de la phase Zn₄SO₄(OH)₆.xH₂O. Nous montrons également l'importance de ces équilibres pour le fonctionnement du système. Inspiré des travaux présentés par Yamamoto en 1986, nous avons également mené un travail d'optimisation qui nous a permis de développer des cellules avec une capacité gravimétrique importante et une rétention de capacité élevée. L'ensemble de conclusions présentées fournissent de nouvelles perspectives pour le développement de batteries aqueuses rechargeables à faible coût et à haute performance.

Mots-clés : Electrolytes aqueux, Précipitation de ZHS, Batteries Zn-MnO₂, pH interfacial, EQCM, Batteries Zn-ion

Abstract

Li-ion batteries are prominent in the portable electronics market due to their high energy density and long life. However, their durability still needs to be improved. In this respect, there is a growing interest in aqueous batteries. For example, considerable efforts are being made to make alkaline Zn-MnO₂ batteries rechargeable. This is proving to be a daunting task due to the complex chemistry of the Zn-MnO₂ system, which, despite decades of research, is not yet fully rationalised, resulting in a delay in its practical deployment. In this work, we will re-examine these devices by analytical techniques such as transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, quartz crystal microbalance and optical reflectometry, while considering fundamental aspects of solution chemistry. By assembling cells with different positive electrode compositions, we confirm the key role of the electrolyte and the inseparable link between its pH and the electrochemical response of the system. Furthermore, during discharge and charge, we provide experimental evidence for the formation of soluble zinc hydroxides near the cathode-electrolyte interface, responsible for the chemical precipitation of the Zn₄(OH)₆SO₄.xH₂O phase. We also show the importance of these equilibria for the functioning of the system. Inspired by the work presented by Yamamoto in 1986, we also carried out an optimisation work that allowed us to develop cells with high gravimetric capacity and high capacity retention. The set of findings presented provide new perspectives for the development of low cost, high performance rechargeable aqueous batteries.

Keywords: Aqueous electrolytes, ZHS precipitation, Zn-MnO₂ batteries, Interfacial pH, EQCM, Zn-ion batteries