

Méthodes chimiques de préparation des bioxydes de manganèse à haute réactivité électrochimique et haut pouvoir oxydant

J. Brenet*

Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Physique du Corps Solide, U.R.A. au CNRS n° 405, Université Louis Pasteur, Strasbourg (France)

(Reçu le 23 janvier 1991; sous forme définitive le 8 avril 1992)

Abstract

The experimental conditions are reported which have to prevail for obtaining manganese dioxides with high oxidizing capability and high electrochemical reactivity. These procedures were applied already in 1950 in the patented process 'Philodyne', and they are disclosed here for the first time. Although improvements remain to be considered, the key procedures are reported here in the light of the most recent advances in this field. They may further lead to the elaboration of new, unprecedented processes. They also open the way to dioxides for specific applications in lithium batteries and/or rechargeable and for oxidation reactions.

Résumé

Il est précisé, sans doute pour la première fois, les conditions à respecter pour obtenir des bioxydes de manganèse à haute réactivité électrochimique et haut pouvoir oxydant. On analyse ces conditions qui ont été mises en œuvre pratiquement dans notre procédé 'Philodyne' en 1950. Nombre de possibilités restent sans doute encore à examiner, mais l'essentiel est donné, avec une analyse des conditions, à la lumière des connaissances les plus récentes et qui peuvent conduire à de nouveaux procédés non encore mis en œuvre à ce jour. Cela ouvre aussi des horizons pour des bioxydes à applications spécifiques aux piles au lithium et/ou rechargeables et pour réactions d'oxydation.

Introduction

Le problème des bioxydes de manganèse à haute réactivité électrochimique a été posé dans le cadre de l'industrie de cellules galvaniques, générateurs, dites 'piles du type Leclanché'. Ces cellules sont des systèmes thermodynamiques puisqu'ils convertissent l'énergie chimique en énergie électrique, mais irréversibles sur le plan thermodynamique.

Depuis plusieurs années, on a associé la réactivité électrochimique de ces oxydes à leur réactivité dite 'catalytique' [1]. En fait, cette terminologie n'est pas correcte

*Present address: 34 boulevard Victor Hugo, 92200 Neuilly sur Seine, France.

car il y a une évolution de l'oxyde au cours des réactions. Ce n'est pas un vrai catalyseur comme l'a souligné Bockris [2]. Mais il y a un parallélisme certain entre réactivité électrochimique [3] et ce que nous nommerons plutôt 'un pouvoir oxydant'. Ce pouvoir intervient par exemple en chimie organique où son rôle peut être très important. Malheureusement on manque en ce domaine de résultats sur les mécanismes réactionnels du point de vue des processus d'oxydation ou de deshydrogénation. En ces domaines on se content trop souvent de parler de 'bioxydes de manganèse' sans préciser la nature exacte du composé, sa composition chimique, ses propriétés physico-chimiques, comme si on était toujours en présence d'un composé répondant à la formule rigoureuse MnO_2 . Or, on sait en électrochimie, depuis longtemps, que les variétés de 'bioxydes' sont nombreuses et leurs propriétés physico-chimiques, structurales, sont variables d'une variété à l'autre. Il y a donc là une erreur fondamentale dans cette conception simpliste. Il suffit de se référer à nombres d'études sur ces bioxydes pour bien saisir la complexité du problème [4-7]. Il y a donc un domaine largement ouvert, en chimie organique en particulier.

Dans le présent travail nous nous placerons du seul point de vue des cellules Leclanché, dont l'origine remonte en fait à la 'pile Zamboni' à la fin du 18^e siècle, et surtout à la 'pile Leclanché' inventée en 1866.

Les spécialistes se sont rapidement rendu compte que les possibilités énergétiques des cellules étaient liées surtout à la partie positive constituée essentiellement par l'oxyde. Ce milieu est le siège de processus de réduction en phase solide [8]. Cette partie positive de la cellule est donc une 'cathode' dont les possibilités énergétiques dépendent de l'origine du 'bioxyde' tant naturelle qu'artificielle.

Il en est résulté, surtout depuis quelques dizaines d'années, un grand nombre de tentatives de préparation artificielle de ces oxydes dits 'actifs'. Des brevets ont été nombreux décrivant tel ou tel procédé technique, sans entrer dans des considérations vraiment scientifiques. De même, nombre de procédés techniques ont vu le jour, mais sans donner lieu à des brevets ou des publications scientifiques, pour des raisons de discrétion. Ils restent souvent encore plus ou moins confidentiels [9-14].

A notre connaissance, pour la première fois peut-être, nous avons exposé [15] les grands principes à la base de tous les procédés techniques de caractère chimique. Mais nous ne sommes pas entré réellement dans le détail de ces procédés.

Rappelons que l'on s'est orienté dans trois directions de techniques de préparation. La première concerne le traitement de minerais naturels de manganèse. Cela conduit à des 'bioxydes' dits AMD (activated manganese dioxides). La deuxième concerne des procédés de synthèse purement chimiques, qui conduit aux CMD (chemical manganese dioxides). Enfin, la troisième concerne des procédés électrochimiques, par oxydation anodique des ions Mn^{2+} . Cela conduit aux EMD (electrochemical manganese dioxides).

Nous ne traiterons ici que des CMD et AMD car il nous a paru, depuis longtemps, que ces procédés présentent plus de souplesse pour réaliser des 'actifs' mieux adaptés aux divers usages dans les générateurs, mais aussi très certainement, pour des procédés chimiques d'oxydation en milieu organique en particulier.

Nous examinerons en premier lieu le cas des CMD, car ils peuvent être produits avec une très grande pureté, très importante en pratique.

Nous examinerons ensuite les AMD en montrant comment les procédés relatifs aux CMD peuvent être transposés aux AMD. Dans les cas des AMD il est évident que le degré de pureté dépendra de celui du minerai traité et de la nature des impuretés.

Nous envisagerons l'importance de l'introduction d'ions étrangers dans l'oxyde au cours de sa préparation [11, 16-18]. Cela peut conduire à des oxydes avec insertion

d'ions, ce qui permet d'inclure de tels composés dans le cadre plus général des composés dits 'd'intercalation' selon les travaux d'Armand et de Rouxell [19, 20].

Nous serons ainsi amenés à traiter en détail des phases techniques qui ont fait l'objet de nombreux plis cachetés déposés à l'Académie des Sciences depuis près de quarante ans [9–14]. Ces plis n'ont pas été ouverts à ce jour, car en fait, très souvent les détails techniques étaient encore imprécis en raison de nos connaissances fondamentales à l'époque où ils ont été rédigés. Les interprétations des mécanismes des processus réactionnels sont donc souvent très récentes et seront même inédites dans le présent mémoire. Toutefois, les principes de base étaient contenus dans les plis cachetés. Nous n'avons pu déposer de brevets, car la Société où se développaient nos recherches, préférait la discrétion totale pour mieux protéger les procédés.

Rappel de données essentielles sur les bioxydes de manganèse

En premier lieu, il convient de rappeler des données cristallographiques [4–6]. La variété β - MnO_2 est la seule variété qui réponde à la formule MnO_2 . Elle est quadratique et connue sous le nom de pyrolusite. Du point de vue électrochimique et de son pouvoir oxydant, elle est pratiquement très peu active. Or, son taux déterminé par les méthodes classiques [21] d'analyse est de 100% en MnO_2 . Cela montre que ce taux n'est pas le facteur déterminant de ce pouvoir oxydant, ni de sa réactivité électrochimique.

La variété dite ' γ - MnO_2 ', mentionnée pour la première fois par Glemser [22], correspond plutôt à une famille des γ - MnO_2 . Ce sont des bioxydes à haute réactivité et pouvoir oxydant. Son titre, déterminé toujours par l'analyse, se situe autour de 90% en ' MnO_2 '. Sa structure a fait l'objet de nombreux travaux [6, 7, 22–26]. La structure, admise aujourd'hui, est *ortho*-rhomboïde, apparentée à la variété naturelle ramsdellite. Ces γ - MnO_2 sont mal cristallisés, surtout lors de leur préparation artificielle.

D'autres variétés ont été étudiées. Il faut signaler [27] la variété dite ρ - MnO_2 qui semble être en fait un γ - MnO_2 , mais dont la cristallinité est meilleure.

On doit citer la variété δ - MnO_2 mise en évidence par Feitknecht et coll. [28, 29], qui possède une structure en couches, mais dont la cristallinité est très mauvaise.

Nous citerons aussi la variété ϵ - MnO_2 , signalée par Glemser [30], qui semble être de structure monoclinique comme nous l'avons montré par microdiffraction électronique [31].

Enfin, mentionnons la variété α - MnO_2 de structure quadratique connue sous le nom de cryptomelane et d'autres variétés apparentées [32].

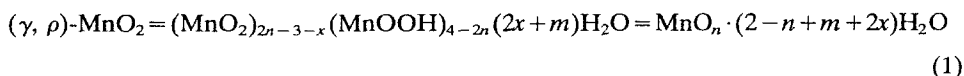
Tous ces composés pourraient être intéressants du point de vue électrochimique et pouvoir oxydant. Mais pour diverses raisons, on s'est surtout attaché aux γ , (γ , ρ)- MnO_2 . Aujourd'hui il apparaît que la variété δ - MnO_2 pourrait présenter un certain intérêt, au moins dans certains cas.

Du point de vue physico-chimique, ces bioxydes sont paramagnétiques [33] et semi-conducteurs [34–36]. Toutes ces propriétés jouent un certain rôle du point de vue des réactivités.

En outre, il faut bien insister sur le fait que toutes ces variétés, sauf β - MnO_2 , ne répondent absolument pas à la formule MnO_2 .

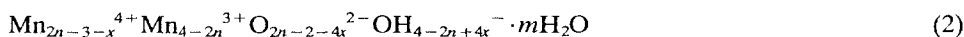
Nombre de tentatives [37–39] ont été faites pour leur attribuer une formule chimique. Mais nous avons été conduits à des formules mettant en évidence [40, 41] la présence, bien établie aujourd'hui, des ions Mn^{4+} et Mn^{3+} , ainsi que la présence des groupes OH [42] qui confèrent une acidité protonique, et également, de l'eau moléculaire de constitution.

Nous utilisons l'équation globale:

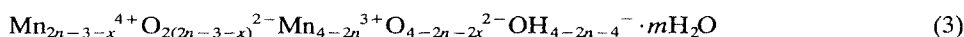


Son choix met en évidence les groupes OH, les ions Mn^{4+} et les Mn^{3+} [39, 41, 42], et l'existence de défauts x en Mn^{4+} envisagés dans le passé [4, 5, 35, 43, 44], et reprise récemment par Ruetchi [45]. Nous avons précisé ce point [46] en calculant l'énergie réticulaire en fonction de x qui caractérise la stabilité du réseau cristallin. Cela nous a permis de donner [46] la valeur du potentiel chimique μ des $\gamma\text{-MnO}_2$ en fonction de x et de préciser son rôle sur le processus de réduction [47, 48] cathodique en phase solide du composé. Nous avons, depuis longtemps déjà, mis en évidence cette réduction en phase solide [8] ainsi que, pour la première fois, le phénomène de dilatation [8] de la maille *ortho*-rhombique, et la phase [8] manganite, MnOOH , comme terme final de cette réduction. Ceci fut confirmé par Feitknecht [49] et divers autres auteurs [40, 50].

Ainsi, nous utiliserons l'équation (1) ou les formules équivalents en expressions ioniques:



ou



On doit noter que s'il y a défaut de $x\text{Mn}^{4+}$, il y a défaut de $2x$ en O^{2-} sur le groupe MnO_2 (équation (1)). Pour avoir l'électroneutralité du composé, on doit ajouter O^{2-} et OH^- qui apparaissent dans l'équation (3). Ces points nous paraissent importants pour l'interprétation des mécanismes de formation des $\gamma\text{-MnO}_2$ dans les procédés décrits, et cela nous était inconnu dans nos travaux entre 1950 et 1980 qui firent l'objet des plis cachetés [9-14] ou de travaux fondamentaux publiés dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, vers les années 1960 à 1970. Cela explique bien pourquoi nous avons choisi les formules (1), (2) ou (3) pour préciser les processus de formation des bioxydes actifs.

Vues générales sur les procédés d'obtention des bioxydes à haute réactivité électrochimique et oxydante

Bases de départ de nos travaux

Nous avons eu connaissance de brevets français — Burgess: Battery Company No. 492 459 de 1919 et Leclanché: Suisse No. 839 322 et 839 823 de 1938 et 1939. Ces brevets traitaient de l'activation de minerais MnO_2 avec formation intermédiaire de Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 par thermolyse du minerai, puis du traitement par une solution de H_2SO_4 de l'oxyde formé, mais sans préciser ni le problème de l'obtention de Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 ni les conditions exactes de leur dismutation par la solution acide.

Dans les procédés que nous avons développés, nous nous sommes attachés à préciser d'une part les conditions de formation des oxydes inférieurs Mn_2O_3 , ou Mn_3O_4 , et, d'autre part, les conditions précises de dismutation par les solutions de l'acide H_2SO_4 . Nous avons surtout développé le cas de Mn_2O_3 car du point de vue économique, il est nettement plus intéressant que Mn_3O_4 , bien que dans certains cas ce dernier soit à reconsidérer. Cela fut examiné dans des études fondamentales [17, 39, 41, 51-54].

Obtention d'un oxyde inférieur de Mn pur

D'une façon générale, l'oxyde Mn_2O_3 est obtenu par thermolyse d'un β - MnO_2 résultant lui-même de la thermolyse de $Mn(NO_3)_2$. On obtient la variété α - Mn_2O_3 cubique. On pourrait éventuellement aller jusqu'à Mn_3O_4 par thermolyse du β - MnO_2 et qui est de structure quadratique spinelle déformée.

A côté de α - Mn_2O_3 , il a été signalé depuis longtemps [55] l'existence de la variété γ - Mn_2O_3 iso-structurale de Mn_3O_4 . Cette variété est une structure à défauts en Mn: sur les 24 sites prévus pour les cations, seuls $21\frac{1}{3}$ sont occupés, tout en conservant le même arrangement des oxygènes que dans Mn_3O_4 . Le diagramme X de γ - Mn_2O_3 est identique à celui de Mn_3O_4 , mais l'analyse chimique donne bien $MnO_{1,5}$ et non $MnO_{1,33}$ et cela est confirmé par analyse thermogravimétrique.

Pour obtenir γ - Mn_2O_3 on peut partir d'une solution de sel manganoux, généralement $MnSO_4$. On précipite les Mn^{2+} par $NaOH$, NH_4OH ou KOH à l'état de $Mn(OH)_2$. Toutefois, les ions NH_4^+ et K^+ sont peu utilisés car ils donneraient plutôt la variété α - MnO_2 au lieu de γ - MnO_2 en raison de leur rayon ionique. Le précipité $Mn(OH)_2$ est séché vers $150^\circ C$ en présence d'air. On obtient alors γ - Mn_2O_3 .

Notons que, récemment, un brevet français [56] a été déposé pour l'obtention de γ - Mn_2O_3 , par thermolyse d'un bioxyde de manganèse en présence d'un 'hydrure de carbone'. Nous n'avons pas d'autres données sur ce procédé.

On a pu aussi envisager la thermolyse de $MnCO_3$ pour obtenir α - Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 . Mais cette thermolyse doit être conduite avec certaines précautions pour éviter la formation simultanée de Mn_2O_3 et de Mn_3O_4 en proportions non déterminables, ce qui est très gênant ensuite pour la dismutation par la solution acide, comme nous le verrons ultérieurement.

Ainsi, il apparaît plusieurs possibilités d'obtention d'oxydes inférieurs de Mn. Mais nous avons observé que les conditions d'obtention de ces oxydes pouvaient avoir une influence sur les réactions de dismutation par les solutions acides [17, 52]. Il est même possible d'envisager le cas de la manganite $MnOOH$ qui, comme nous l'avons montré [17, 41, 51, 52] paraît être une phase intermédiaire de formation du γ - MnO_2 par dismutation de Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 .

Obtention d'un oxyde inférieur à partir d'un minerai naturel

Caractérisation d'un minerai

Les minerais de Mn utilisés sont essentiellement du groupe des ' MnO_2 '. Ils peuvent avoir des structures cristallines très variées. Ce sont par exemple des β - MnO_2 , mais on a aussi des structures très complexes qui se rattachent plus ou moins au groupe des γ - MnO_2 . Une revue a été donnée [7, 57] par Burns et coll. et par Giovanolli [6]. Mais, d'une façon générale, pour l'obtention d'un Mn_2O_3 , voire Mn_3O_4 , à partir de ces minerais, en vue d'opérer ensuite une dismutation pour obtenir un AMD, il faut bien préciser les caractéristiques de chaque minerai.

Nous pouvons synthétiquement écrire qu'un minerai est caractérisé par sa teneur en ' MnO_2 ' telle qu'elle résulte des méthodes analytiques, aujourd'hui classiques [21], et par les impuretés existant dans tout minerai. Ces impuretés se décomposent en impuretés insolubles dans le milieu acide de dismutation de l'oxyde inférieur, et d'impuretés solubles dans ce même milieu acide. Ces impuretés, dites insolubles, sont très souvent des silicates ou de la silice. Pour les impuretés, dites solubles, il existe de nombreuses possibilités qu'il est difficile d'énumérer ici.

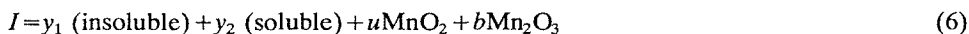
Nous posons qu'un minerai répond à la condition:

$$100 \text{ g minerai} = \alpha\% \text{ 'MnO}_2\text{' } + y_1\% \text{ insoluble } + y_2\% \text{ soluble} \quad (4)$$

Or, la thermolyse du minerai répond à la condition:



La thermolyse porte donc sur les $\alpha\%$ en 'MnO₂'. On obtient alors un composé intermédiaire I que nous définissons par:



Les impuretés y_1 ne subiront aucune attaque par la solution H₂SO₄ contrairement aux impuretés y_2 , d'où la dénomination soluble pour y_2 et insoluble pour y_1 . Ceci implique que les impuretés ne se transforment pas lors de la thermolyse et que la thermolyse ne conduit pas à la dissociation total des $\alpha\%$ de 'MnO₂'. Ces faits ont été constatés lors de toutes nos expériences qui nous ont conduit à notre procédé dit 'Philodyne' à la Société Piles Wonder.

Il convient donc pour tout minerai à traiter, de connaître α mais aussi y_1 et y_2 . α , comme nous l'avons déjà dit, résulte de l'analyse chimique. Pour obtenir y_1 , teneur en insoluble, nous pouvons procéder, par exemple, par un traitement par HCl à température de l'ordre de 80-100 °C. On sait, en effet, que la partie MnO₂ est détruite et les parties solubles sont également détruites. On obtient alors y_1 qui est le résidu solide. On peut aussi attaquer le minerai par une solution de 2 ou 3 N H₂SO₄, par exemple, vers 80-100 °C. Dans ce cas, seules les impuretés solubles passent en solution. Après lavage et séchage des résidus dans l'une ou l'autre méthode, on peut, par simple pesée, obtenir y_1 , impuretés insolubles, si on connaît α . On aura ensuite par différence la valeur de y_2 des impuretés solubles.

Il convient ensuite de chercher à préciser la température de dissociation du minerai en Mn₂O₃. Cette température peut varier d'un minerai à l'autre. Il est nécessaire de tracer la courbe de perte de poids par analyse thermogravimétrique. On aura la température par celle du début de palier de Mn₂O₃. Pour une grande précision, on pourrait faire une analyse thermique différentielle, le pic endothermique de passage à Mn₂O₃ nous fixe sur cette température. Pour tous les minerais, cette température se situe environ entre 550 et 650 °C.

Ainsi, nous voyons qu'avant de procéder aux opérations qui conduiront à l'AMD, il faut bien connaître toutes les caractéristiques de chaque minerai. En effet, on ne peut appliquer les mêmes conditions, soit de thermolyse, puis de dismutation, pour tous les minerais. Il faudra nécessairement introduire certaines variantes suivant les minerais et les impuretés qu'ils contiennent. Il y a là un point très important pour obtenir des AMD à haute réactivité et surtout obtenir une grande régularité dans cette réactivité.

Etude détaillée de la thermolyse

Nous avons vu que la thermolyse ne portait que sur les $\alpha\%$ en MnO₂. Selon l'équation (6), on a donc dissocié seulement $(\alpha - u)$ 'MnO₂' qui, d'après l'équation (5) donnent $0,908 (\alpha - u)\text{Mn}_2\text{O}_3$, qui correspond à la dissociation (5) $2\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ d'où le rapport:

$$\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{2\text{MnO}_2} = \frac{158}{174} = 0,908$$

Donc, nous avons:

$$b = 0,908(\alpha - u)\text{Mn}_2\text{O}_3 \quad (7)$$

Il convient de déterminer le titre $t\%$ exprimé en Mn_2O_3 du produit I .
Par un calcul simple on a:

$$t\% = \frac{90,8(\alpha - u)}{u + 0,908(\alpha - u) + (y_1 + y_2)} \quad (8)$$

Si on admet, pour simplifier, que l'on peut exprimer Mn_2O_3 par:

$$Mn_2O_3 = MnO_2, MnO \quad (9)$$

les $0,908(\alpha - u)Mn_2O_3$ correspondent à $0,5(\alpha - u)MnO_2$.

Le titre $T\%$ de I exprimé en ' MnO_2 ' est déterminé par l'analyse chimique habituelle, est:

$$T\% MnO_2 = \frac{(0,5\alpha + 0,5u)100}{u + 0,908(\alpha - u) + (y_1 + y_2)} \quad (10)$$

En pratique, on se fixe, à priori, les valeurs t et T pour obtenir un produit I bien caractérisé et qui sera soumis à la réaction de dismutation par la solution acide.

En fait, lors de la mise au point du procédé dit 'Philodyne', nous avons été amenés à procéder à la thermolyse du minerai en présence de carbone très divisé. En effet, nous avons constaté qu'en présence de carbone la thermolyse s'amorçait dès 200–250 °C et était beaucoup plus rapide. La réaction est très exothermique. Si elle n'est pas maîtrisée, on obtient souvent un mélange de Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , en proportion mal définie.

La réaction de principe est:



Pour éviter que cette réaction très exothermique donne finalement ce mélange Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , nous avons déterminé par l'expérience que la quantité de carbone à utiliser devait être seulement le 1/10 de celle qui est prévue par l'équation (11).

Dans ces conditions, l'exothermicité de l'équation (6) suffisait largement pour que cette réaction se poursuive, sans formation de Mn_3O_4 , dès 250 °C environ. Ce fut une des caractéristiques particulières de notre procédé 'Philodyne', mis au point à la Société Piles Wonder vers 1949–1951. Cela permet d'économiser 20 à 30% de l'énergie théoriquement nécessaire pour réaliser la réaction (5). En fait on a la réaction probable:



Ce point fut très important pour obtenir dans I uniquement Mn_2O_3 à côté, évidemment, d'une certaine quantité u de MnO_2 non dissocié, comme nous l'avons précisé précédemment. Cette quantité u représente un pourcentage de MnO_2 résiduel dans I donné par:

$$y = \frac{100u}{y_1 + y_2 + u + 0,908(\alpha - u)} \quad (13)$$

La pratique nous a montré que la valeur de l'ordre de 8% pour y était un résultat très satisfaisant pour le produit final AMD obtenu après dismutation de I . Si on fait par exemple $y = 8\%$ on obtient:

$$u = 0,08(y_1 + y_2) + 0,074\alpha \quad (14)$$

Nous nous en tenons à cette valeur de 8% de I non dissocié, qui fut déterminée expérimentalement. Par exemple, pour un minerai titrant 90% en MnO_2 avec $y_1 + y_2 = 10$, on obtient: $u = 7,46$ g de MnO_2 non dissociée dans I . Le titre $T\%$ en ' MnO_2 ' de I donne selon l'équation (10): $T\% = 53$. C'est de ce titre dont on aura à tenir compte lors de la dismutation par la solution acide.

On peut faire des calculs analogues avec des valeurs de y inférieures à 8%, mais on peut observer que des valeurs inférieures à 8% ne jouent pratiquement pas un rôle déterminant sur la réactivité de l'AMD obtenu quand on part d'un minerai riche, comme celui que nous avons envisagé dans les calculs précédents.

Si par exemple nous avons $\alpha = 80$, $y_1 + y_2 = 20$, on obtient $u = 7,52$ et $T\%$ MnO_2 de I est 46,9. Donc, en principe, pour une diminution de 10% du titre α du minerai, l'incidence sur le titre $T\%$ en MnO_2 sur I est relativement faible, si la somme des impuretés $y_1 + y_2$ est le complément à 100 du titre α du minerai.

En pratique, on voit que l'on est soumis, pour ce traitement, aux caractéristiques précises α , y_1 et y_2 du minerai, et ce fut là encore une des particularités essentielles du procédé 'Philodyne'. Suivant le minerai de départ, donc de α , y_1 et y_2 , il fallait adapter le traitement de dismutation du produit intermédiaire I si on voulait rester dans le domaine des 8% de MnO_2 non dissocié. Mais en pratique, l'obtention d'un taux inférieur à 8% de MnO_2 non dissocié mettait en jeu des traitements de thermolyse du minerai conduisant à des dépenses énergétiques qui ne permettaient pas, en fait, l'obtention d'un AMD ayant une réactivité réellement accrue d'une quantité appréciable. Aussi nous nous en étions tenus aux valeurs que nous venons de préciser. Mais rien n'empêche évidemment de revoir ces données si cela se justifiait économiquement ou pour obtenir un AMD éventuellement beaucoup plus actif. Nous avons donné tous les éléments pour conduire les calculs afin d'obtenir T et t et u plus favorables ou souhaitées du point de vue théorique ou technologique.

Le processus de dismutation

Remarque générale

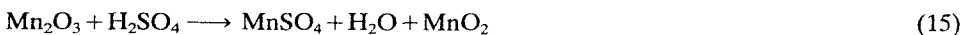
Si la thermolyse conduit à un mélange de Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , en proportions mal définies ou difficiles à déterminer, on doit remarquer qu'il sera à peu près impossible de prévoir par le calcul les conditions de dismutation à partir d'une solution acide dismutante. C'est pourquoi, nous avons toujours pris soin de conduire les thermolyses de manière à n'être en présence que d'un seul oxyde inférieur, Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 , voire même dans certains cas MnOOH . Cette remarque est valable d'ailleurs si nous cherchons à obtenir un oxyde inférieur par dissociation de MnCO_3 par exemple ou à partir d'un composé de Mn, tel l'acétate.

Les considérations qui vont être développées se placeront dans le cas où l'on est en présence de Mn_2O_3 , mais on peut envisager des calculs analogues pour le cas où l'on aurait à traiter Mn_3O_4 ou MnOOH .

Ces remarques générales sont fondamentales pour obtenir un CMD ou AMD de qualité régulière. Nous insistons donc particulièrement sur elles.

Dismutation d'un Mn_2O_3 pur

Dans les vues anciennes basées sur la formule MnO_2 on admettait les réactions suivantes:



ou



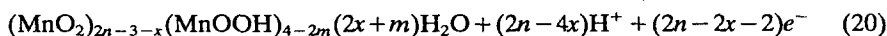
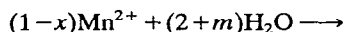
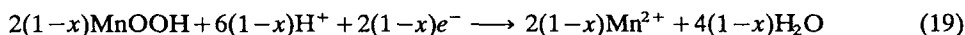
Or, nous savons que les γ - ou ρ - MnO_2 répondent à une formule du type (1), (2) ou (3). Cela implique, contrairement aux réactions (15) ou (16), que l'eau joue un rôle dans la réaction de dismutation, en raison de l'existence des Mn^{4+} , Mn^{3+} , OH^- et H_2O de constitution, ainsi que des lacunes en Mn^{4+} selon les formules (1), (2) ou (3). Par ailleurs, nous avons montré que la manganite MnOOH est très probablement une étape intermédiaire [17, 41, 51, 52, 58] entre Mn_2O_3 et le CMD (ou AMD). Cela se traduit par la réaction:



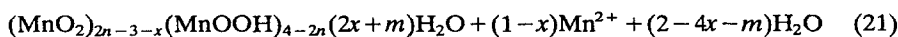
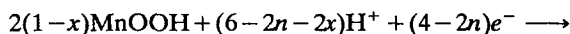
et on peut aussi être conduit à envisager la réaction de principe de Vetter et Manecke [59]:



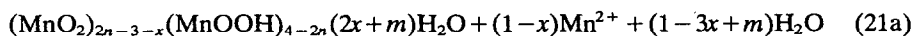
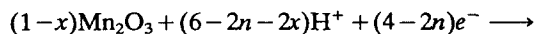
Le processus réactionnel peut alors se résumer par la réaction (17) suivie de:



D'où la réaction globale issue des réactions (19) et (20):



On peut remarquer que si l'on s'en tient à la dismutation de Mn_2O_3 la réaction globale de (17), (19) et (20) s'exprime par:



Ces réactions montrent que l'on doit mettre en jeu $(6-2n-2x)\text{H}^+$, ce qui correspond, pour 1 mole MnOOH à:

$$\frac{3-n-x}{1-x} \text{H}^+ \quad (22)$$

ou pour 1 mole de Mn_2O_3 selon la réaction (21a):

$$\frac{6-2n-2x}{1-x} \text{H}^+ \quad (22a)$$

Nous conduirons tous les calculs à partir de la relation (22), mais il serait aisé de le faire à partir de (22a).

La dismutation se fait à partir de solutions H_2SO_4 et à des températures de l'ordre de 80 à 100 °C environ. Cela implique que l'on connaisse l'état de dissociation de H_2SO_4 dans la solution dismutante.

De nombreux travaux ont cherché à traiter de ce problème, et en particulier les plus récents, à notre connaissance [60-62].

Toutefois on peut envisager l'hypothèse la plus simple qui correspond à :



En outre, nous nous référons à nos expériences réalisées dès 1948–1950, lors de la mise au point du procédé 'Philodyne' à la Société Piles Wonder. Cela nous avait conduit à rechercher, par l'expérience, la solution de H_2SO_4 la mieux adaptée pour obtenir le bioxyde actif.

Soit V le volume de solution dismutante nécessaire pour obtenir, d'après l'équation (23), les H^+ qui répondent à la condition (22). Si la dissociation de H_2SO_4 répond à l'équation (23), on devra avoir une solution acide qui aura une concentration théorique donnée par :

$$\frac{3-n+x}{2V(1-x)} 10^3 \text{ mole de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ par litre.} \quad (24)$$

Or, l'expérience nous a imposé une solution acide caractérisée par: $d=1,125$, soit 2,075 moles H_2SO_4 par litre. Cela correspond, d'après la formule (24) à un volume théorique V de solution dismutante égal à: $V=254 \text{ cm}^3$. L'expérience nous a en fait montré qu'il fallait un volume V' de solution dismutante pour 1 MnOOH , égal à: $V'=281 \text{ cm}^3$.

Si par exemple, on veut obtenir un bioxyde caractérisé par les valeurs: $n=1,95$ et $x=0,04$, et avec la concentration de la solution acide de 2,075 moles H_2SO_4 par litre, ces 281 cm^3 contiennent 0,583 mole H_2SO_4 . Cette valeur, imposée par l'expérience, est donc 13% plus forte que celle qui serait calculée à partir du volume théorique V .

Si on utilise des solutions dismutantes de concentrations variées, on considérera que le volume théorique V sera toujours inférieur de 13% au volume V' expérimental.

Dans l'exemple choisi ici pour obtenir le bioxyde caractérisé par $n=1,95$ et $x=0,04$, nous avons par exemple obtenu les valeurs suivantes pour des concentrations de 0,3 mole H_2SO_4 par litre et 4,3 mole H_2SO_4 par litre: $V'=1943 \text{ cm}^3$ pour 0,3 mole H_2SO_4 par litre, et $V'=135 \text{ cm}^3$ pour 4,3 mole H_2SO_4 par litre.

Dans le premier cas, on obtenait un bioxyde mal cristallisé, et dont la densité après tassement d_t était faible, donc une surface BET élevée. Dans le second, au contraire, on obtenait un bioxyde beaucoup mieux cristallisé, de densité d_t nettement plus élevée, donc de surface BET plus faible. Dans ce second cas apparaissait même déjà la structure $\alpha\text{-MnO}_2$ sans que de gros cations aient été nécessaires, ainsi que nous l'avions déjà observé dans le passé [12, 13, 16].

Il nous semble donc possible de chercher des relations empiriques entre c et d_t , donc entre c et la surface BET pour un CMD ou AMD.

On peut aussi envisager de se fixer à priori n et x et d_t et déterminer ainsi des caractéristiques pour un CMD ou AMD.

Ce point pourrait être intéressant pour obtenir un bioxyde mieux adapté à tel ou tel type de pile pour un régime de décharge choisi. Cela nous semble en particulier extrêmement important dans la recherche des bioxydes pour piles rechargeables, ou contenant des cations étrangers tels que Al^{3+} ou Li^+ . Cela pourrait concerner en particulier les piles dites au lithium et rechargeables.

Il apparaît un champ de recherche qui nous semble nouveau et qui ne nous paraît pas avoir été envisagé encore à ce jour à notre connaissance.

Quelques remarques importantes

(i) Nous avons donné la quantité de H_2SO_4 dans le volume V' de solution dismutante. Selon l'équation (23) nous avons trouvé qu'il fallait 1,166 H^+ qui cor-

respondent à:

$$\frac{3-n-x}{1-x} = 1,166H^+ \quad (26)$$

D'où la relation entre n et x :

$$n = 1,834 + 0,166x \quad (27)$$

(ii) On peut envisager, pour le bioxyde obtenu, une formule correspondant à $n=2$, ce qui, pour le bioxyde, d'après la formule générale (1) donne:



Mais pour avoir $n=2$ dans ce bioxyde, d'après l'équation de dismutation (21), il faut 1 H^+ pour dismuter 1 $MnOOH$, donc une solution acide contenant $\frac{1}{2}H_2SO_4$. Or, nous avons vu que l'expérience imposait en fait une valeur de 13% supérieure à la valeur théorique, donc il faut 1,13 H^+ pour dismuter 1 $MnOOH$. Cette quantité de H^+ sera donc contenue dans un volume V' . Il en résulte que la concentration de la solution dismutante sera donnée par:

$$c' = \frac{1,13 \cdot 10^3}{2V'} H_2SO_4 \text{ par litre.} \quad (28)$$

Si on prend par exemple $V' = 282 \text{ cm}^3$, on obtient: $c' = 2,004 H_2SO_4$ par litre. Cette valeur est inférieure à 2,075 trouvée précédemment dans dans le cas de $n=1,95$ et $x=0,04$.

Cela nous paraît important pour espérer obtenir un CMD sans Mn^{3+} d'une part et qui, peut-être, pourrait être identifié à une ramsdellite synthétique. Ce point n'a jamais été encore envisagé mais mériterait d'être examiné. En effet, à ce jour la ramsdellite qui est connue dans la nature n'a jamais été vraiment synthétisée à notre connaissance.

Mais il pourrait aussi s'agir simplement d'un $\beta-MnO_2$ avec lacunes et hydraté.

Seules des expériences pourraient trancher entre ces deux hypothèses que nous nous contentons donc de présenter pour la première fois.

Naturellement, on peut, et doit, envisager d'autres valeurs de V' qui agiront donc sur la concentration c' .

Il y a donc tout un champ d'études nouvelles non encore entreprises à ce jour. Ces remarques nous paraissent donc intéressantes au moment où, de plus en plus, on cherche à obtenir des bioxydes ayant des caractéristiques physico-chimiques variées pour réaliser des piles les plus diverses et toujours plus spécialement pour des piles rechargeables avec ou sans lithium.

Conclusion

Les données expérimentales et théoriques précédentes nous montrent l'extrême importance des conditions de dismutation sur les caractéristiques des bioxydes obtenus. Ces faits ne nous étaient pas apparus en 1950 lors de la mise au point de notre procédé 'Philodyne', car nous manquions alors de données. C'est pourquoi nous pouvons, aujourd'hui, mieux préciser toutes les conditions de préparation des CMD ou AMD.

Le problème des ions Mn^{2+}

Lors de la dismutation, les réactions (21) et (19) montrent que l'on obtient 1 Mn^{2+} pour 1 $MnOOH$ dismutée. Ces ions Mn^{2+} sont évidemment neutralisés par

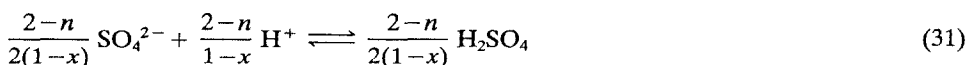
les anions SO_4^{2-} présents dans la solution acide. Or, par mole de MnOOH , nous avons vu que $\frac{3-n-x}{2(1-x)}$ moles de H_2SO_4 donnent $\frac{3-n-x}{2(1-x)}$ SO_4^{2-} . Or, pour neutraliser $\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}$ il faut $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, donc sur les $\frac{3-n-x}{2(1-x)}$ SO_4^{2-} présents dans la solution acide, il restera:

$$\left(\frac{3-n-x}{2(1-x)} - \frac{1}{2}\right)\text{SO}_4^{2-} = \frac{2-n}{2(1-x)}\text{SO}_4^{2-} \quad (29)$$

Comme les dismutations se font toujours vers 80–100 °C, on peut envisager par exemple:



d'où, tenant compte de l'équation (29):



Donc, la dismutation peut se poursuivre même après la formation de Mn^{2+} puisqu'il y a reformation de l'acide selon l'équation (31). On est en outre parti de: $\frac{3-n-x}{1(1-x)}$ moles de H_2SO_4 pour 1 mole de MnOOH et cet acide est intégralement reconstitué après dismutation totale de MnOOH . Par suite, en fin de réaction, on aura dans le milieu liquide: $\frac{3-n-x}{2(1-x)} - \frac{2-n}{2(1-x)} = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$.

Le rôle des Mn^{2+} introduits dans la solution de H_2SO_4

L'expérience nous a montré [17, 52] que si l'on met des ions Mn^{2+} dans la solution acide, il y a accélération de la vitesse de dismutation. Il y a un effet d'autocatalyse de la part des Mn^{2+} introduits dans la solution acide. Nous avons montré expérimentalement qu'il y a une limite à respecter pour la quantité d'ions Mn^{2+} introduits. Cette limite est de l'ordre de 50% d'ions Mn^{2+} introduits par rapport à la quantité de Mn^{2+} qui se forment selon la réaction de dismutation (21). Nous avons retenu en particulier qu'en introduisant ces ions Mn^{2+} , il est possible d'accélérer la vitesse de la dismutation pour une température de réaction donnée. On peut également diminuer la température de la dismutation et obtenir un bioxyde CMD de mêmes caractéristiques du bioxyde préparé à plus haute température, mais hors de la présence des ions Mn^{2+} . Il se révèle ainsi toute une série de variantes possibles sur les caractéristiques des bioxydes obtenus. Il faut plus particulièrement retenir que l'on a, pour une température donnée de la réaction, diminue considérablement la durée de la réaction de dismutation, d'où une économie d'énergie. Nous pouvons renvoyer aux travaux [17, 52] que nous avons publiés alors et qui furent d'ailleurs confirmés dans des essais industriels appliqués au procédé 'Philodyne'. Cependant, il peut être important de tenter une interprétation de ces résultats en considérant nos connaissances actuelles.

Pour cela, d'après les réactions (19) et (20) qui conduisent à la réaction globale (21), si nous introduisons des ions Mn^{2+} dans la solution acide, on tend à ralentir la réaction (19) mais par contre on accélère la réaction (20). La cinétique de la réaction globale (21) sera conditionnée par la prédominance de l'un ou l'autre des deux processus relatifs aux réactions (19) et (20). S'il y a accélération de la réaction (21) cela signifie

que la cinétique accélérée de la réaction (20) l'emporte sur la tendance au ralentissement de la réaction (19).

En outre, l'excès d'ions Mn^{2+} joue un rôle sur le terme n de la formule du bioxyde actif. Nous avons pu noter par exemple, à l'époque, que suivant les conditions de préparation de Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 , on pouvait avoir des variations sur n . Cela peut s'interpréter suivant la possibilité plus ou moins grande de formation de $MnOOH$ comme produit intermédiaire lors du traitement acide de Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 .

Ainsi, nous voyons que l'obtention du CMD est très sensible à plusieurs facteurs tels que origine de Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 , excès d'ions Mn^{2+} introduits dans la solution acide, concentration de cette solution, température de dismutation. Cela nous montre combien ces procédés sont à étudier très en détail pour leur réalisation technique, en tenant compte évidemment des impératifs économiques. Cela fait comprendre pourquoi peu de procédés techniques ont réellement vu le jour et pourquoi il était impératif de tenir à l'état très confidentiel les conditions optimales de préparation qui donnaient au procédé le caractère véritablement original dans les années 1950-1960.

Dismutation d'un Mn_2O_3 issu d'un minerai

Procédé Philodyne-Brenet-Piles Wonder

Dans l'examen de la thermolyse d'un minerai, nous avons envisagé un minerai dont la composition est donnée par la formule (4):

100 g minerai = $\alpha\%$ MnO_2 + y_1 (insoluble) + y_2 (soluble),

la thermolyse conduisant au produit intermédiaire caractérisé par l'équation (6):

$$\bar{I} = y_1 + y_2 + uMnO_2 + bMn_2O_3$$

La dismutation va donc porter sur les bMn_2O_3 , mais en même temps une partie de la solution acide va être utilisée pour dissoudre les y_2 impuretés solubles. La quantité de solution acide à utiliser va donc dépendre de b mais aussi de y_2 .

Pour les bMn_2O_3 nous pouvons appliquer les raisonnements faits à propos d'un Mn_2O_3 pur.

Or, nous savons que l'on a: $b = 0,908(\alpha - u)$ (voir la formule (7)).

Mais nous savons aussi que l'on passe par $MnOOH$ comme étape intermédiaire de la dismutation de Mn_2O_3 donc d'après la réaction (17), 1 Mn_2O_3 donne 2 $MnOOH$. Nous appliquons donc à cette partie dismutable du produit I , tous les raisonnements faits à la page 357.

Pour reprendre l'exemple d'un minerai caractérisé par: $\alpha = 90\%$ MnO_2 et $y_1 + y_2 = 10\%$, nous avons trouvé $u = 7,5$ MnO_2 non dissocié, donc la partie dissociée est de $\alpha - u = 82,5$ MnO_2 , qui donne $0,908 \times 82,5 = 75$ Mn_2O_3 . Donc, nous avons à considérer selon la réaction (17): 83,55 g $MnOOH$ ou 1,114 mole $MnOOH$ qui nécessite

par mole de $MnOOH$, $\frac{3-n-x}{1-x} H^+$. Nous avons calculé que si V est le volume de solution acide nécessaire pour 1 mole de $MnOOH$ à dismuter, pour 1,114 mole il faudra un volume: $V' = 1,13 V$. Or, nous avons indiqué qu'en pratique $V = 282$ cm^3 , donc $V' = 314$ cm^3 .

On peut dire également que si V est le volume de solution nécessaire pour dismuter 1 $MnOOH$, la concentration de la solution acide est $\frac{3-n-x}{2V(1-x)} 10^3$ moles H_2SO_4 par

litre. Comme nous avons ici 1,114 mole MnOOH , la concentration de la solution sera $1,114 \frac{3-n-x}{2(V(1-x))} 10^3$ moles H_2SO_4 par litre. En considérant le cas où $n = 1,95$ et $x = 0,004$, cette concentration sera, avec $V = 288 \text{ cm}^3$, $\frac{1,114}{0,96 \times 2 \times 282} 10^3 = 2,06$ mole H_2SO_4 par litre.

Enfin, il faudra déterminer le volume v de solution acide qui est nécessaire pour dissoudre les y_2 impuretés solubles, ce qui suppose une connaissance du minéral et la détermination à partir de y_2 .

Pour certains minerais on a d'ailleurs $y_2 = 0$, ce qui simplifie le problème. Mais nous voyons qu'il sera nécessaire de modifier les conditions de la dismutation du produit I suivant chaque type de minéral. Dans le procédé 'Philodyne', que nous avons mis au point, nous avons effectivement constaté que suivant les minerais nous devons adapter le processus de dismutation. Ce fut le cas avec des minerais marocains, indiens, égyptiens, gabonais, par exemple.

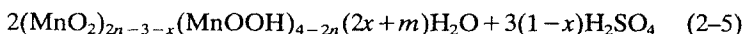
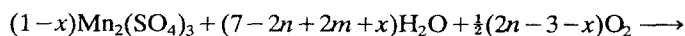
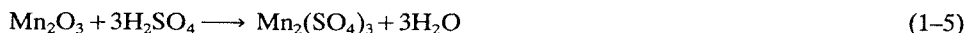
L'originalité du procédé 'Philodyne' a donc résidé d'une part par la méthode de thermolyse du minéral avec le carbone pulvérulent qui a permis de réduire la durée de thermolyse par trois par rapport à la thermolyse réalisée sans carbone. D'autre part, la seconde originalité a été la détermination précise des conditions de dismutation que nous venons d'exposer.

Ces aspects techniques ont été mentionnés dans les plis cachetés déposés à l'Académie des Sciences [12, 13] et sont restés confidentiels jusqu'à ce jour. Toutefois, les raisonnements que nous avons menés pour déterminer les conditions de thermolyse et surtout de dismutation du produit I sont tout à fait récents; à l'époque du dépôt des plis cachetés nous nous étions contentés de donner dans ces plis les valeurs déterminées empiriquement. Nous n'avions pas les éléments théoriques que nous venons de discuter.

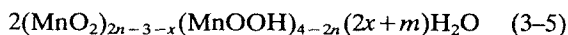
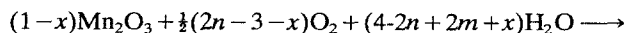
Enfin, précisons que si pour des raisons diverses on devait considérer le cas de Mn_3O_4 au lieu de Mn_2O_3 on pourrait mener des raisonnements absolument analogues à ceux que nous avons utilisés pour Mn_2O_3 .

Dismutation d'un Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 en présence d'un acide sulfurique concentré

Nous avons examiné le cas de la dismutation de l'oxyde inférieur par des solutions aqueuses de H_2SO_4 . Or récemment, nous avons envisagé [14] la possibilité du traitement de l'oxyde par H_2SO_4 pur. Ce traitement a lieu toujours vers 80–100 °C, l'acide jouant comme toujours un rôle acide et oxydant. Mais ici, on passe nécessairement par un produit intermédiaire $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ qui s'hydrolyse en présence d'eau et en milieu oxydant. On aurait les réactions suivantes:



d'où la réaction globale:



ou une réaction analogue en partant de Mn_3O_4 .

On régénère ainsi H_2SO_4 et le milieu oxydant pourrait être dû, à un excès de H_2SO_4 par rapport à la quantité mise en jeu dans les réactions (1-5). Mais des oxydants comme l'acide perchlorique, voire l'ozone (O_3), pourraient être envisagés.

Naturellement, on pourra s'imposer à priori les valeurs de n , x et m , mais on pourra aussi envisager l'introduction de cations étrangers comme nous l'examinerons plus loin. Il faut en particulier penser à des ions comme Al^{3+} qui favorisent, comme nous le verrons, la formation de la structure $\gamma\text{-MnO}_2$. D'ailleurs, il est possible même que l'introduction de Al^{3+} ou tel ou tel cation favorisant la formation de la structure $\gamma\text{-MnO}_2$ soit une nécessité, car en l'absence de ces cations, le traitement de l'acide sulfurique concentré pourrait contribuer à former plutôt la structure $\beta\text{-MnO}_2$. Il y a donc là une voie nouvelle, à notre connaissance, qui doit être explorée.

Le problème des ions étrangers insérés dans les bioxydes de manganèse CMD, EMD, AMD

Actuellement, il se développe une chimie des produits 'd'intercalation' qui laisse espérer des réalisations de générateurs ouvrant des possibilités nouvelles. Il faut en particulier citer les travaux [19, 20] de Rouxel et Armand en ce domaine. Dans le cas des bioxydes de manganèse, nous avons évoqué depuis longtemps le rôle de certains ions et plus spécialement des cations, que nous considérons comme 'insérés' dans le réseau cristallin [15, 63]. Ces cations peuvent être d'ailleurs envisagés soit en insertion, soit en substitution dans le réseau [15, 11].

Nous avons examiné toute une série de cations introduits suivant des méthodes variées [15, 63]. Du point de vue industriel, ces travaux ne se sont pas réellement développés pour des raisons diverses et les résultats obtenus ne furent parfois même pas publiés. Or, aujourd'hui le problème des piles au lithium, ou des piles rechargeables repose la question du rôle de ces cations étrangers introduits dans les bioxydes de manganèse, qu'il s'agisse des CMD, EMD ou AMD.

Nous avons envisagé diverses méthodes [15] que nous avons classées en méthodes dites 'sèches', et en méthodes dites 'humides'.

La voie 'sèche' consiste en la thermolyse du nitrate de manganèse [64] en présence d'une certaine proportion assez faible, de l'ordre de 1 à 5% du nitrate du cation que l'on veut introduire. Normalement la thermolyse de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ conduit, comme on sait, à la variété $\beta\text{-MnO}_2$. Nous avons démontré que certains cations ne modifient pas l'obtention de $\beta\text{-MnO}_2$. Pour d'autres, au contraire, on peut obtenir la variété γ -, $\rho\text{-MnO}_2$.

Le cation Li^+ ne modifie pas la formation de $\beta\text{-MnO}_2$, par contre Al^{3+} et Th^{4+} peuvent conduire à la formation de la structure $\gamma\text{-MnO}_2$. Le cas de Al^{3+} nous a paru particulièrement intéressant.

La voie dite 'humide' consiste [15] à introduire le cation, par son sulfate en général, dans la solution acide dismutante de Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 . Nous avons également envisagé la thermolyse d'un MnO_2 jusqu'à Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 après imprégnation du MnO_2 par une solution de nitrate du cation à insérer. Ensuite, nous avons opéré la dismutation de l'oxyde inférieur dans les conditions décrites précédemment.

Nous donnons dans le Tableau 1 les résultats résumés obtenus. Nous donnons, pour la première fois tous nos résultats qui datent des années 1958-1960. Nous précisons dans ce tableau, d'une part le cation introduit dans la solution acide de dismutation, mais aussi, éventuellement, l'anion lié à ce cation. Cela nous a parfois donné des

TABLEAU 1

Structures de bioxydes obtenus par dismutation en solution de H_2SO_4 de Mn_2O_3 pur en présence de corps étrangers^a

Anions	Corps étrangers											
	K ⁺	NH ⁺	Ce ²⁺	Th ⁴⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	V	Li ²⁺	K ⁺ + Fe ³⁺	K ⁺ + Cr ³⁺	K ⁺ + Ac ³⁺
SO ₄ ²⁻	α	α	α + Mn ₂ O ₃	γ	γ	α	γ	Mn ₂ O ₃	γ	γ + Mn ₂ O ₃	γ + Mn ₂ O ₃	α
NO ₃ ⁻	α	α	α	γ	γ		γ	Mn ₂ O ₃	γ	γ + Mn ₂ O ₃	γ	α
Cl ⁻	α	α	α	γ	γ	γ + Mn ₂ O ₃	γ	γ	γ	γ + Mn ₂ O ₃	γ	α

^aOn précise Mn₂O₃ s'il n'y a pas eu dismutation, ou dismutation partielle. Les espaces vides correspondent à des expériences non réalisées ou à résultats incertains.

résultats un peu surprenants, puisque la dismutation se fait toujours en solution acide sulfurique, et il a fallu introduire par exemple des anions NO₃⁻ ou Cl⁻ dans certains cas. Nous indiquons le résultat par α pour α-MnO₂, γ pour γ-MnO₂. Parfois nous avons noté [65, 66] que la dismutation ne se faisait pas, ou seulement partiellement en indiquant alors la présence de Mn₂O₃. Naturellement, il y aurait encore d'autres travaux à poursuivre ou même à préciser mais les résultats donnés sont ceux obtenus à l'époque de ces travaux qui ne furent pas poursuivis.

Pour tenter d'interpréter ces résultats, nous avons pensé que tous les cations à couches électroniques incomplètes, comme les orbitales *d*, permettent d'accentuer la polarisabilité de l'oxygène ou d'exister dans certains états de valence. On peut aussi penser que ces cations peuvent donner des oxydes mixtes avec des structures mal organisées et présentant des caractéristiques particulières du point de vue de la semi-conductivité avec, par exemple, des lacunes. Comme les bioxydes sont des semi-conducteurs, leur semi-conductivité est modifiée par la présence de cations étrangers [35].

Nous pouvons donc donner un aperçu résumé des résultats que nous avons enregistrés [18], sans pour cela considérer avoir résolu tous les problèmes posés, puisque ces travaux furent interrompus. Ils nous semblent cependant ouvrir des possibilités nouvelles:

(i) La thermolyse à 1200 °C donne Mn₃O₄ de structure haussmanite ainsi qu'il est bien connu. Le lavage sulfurique conduit à la variété γ-MnO₂ mal cristallisée. Le résultat obtenu est d'ailleurs identique à partir d'une haussmanite naturelle. Le produit actif résultant est de même type que celui préparé habituellement, par exemple par oxydation anodique à partir d'une solution de sel manganoux ou par dismutation de Mn₂O₃.

(ii) Le grillage de MnO₂ pyrolusite à 650–700 °C donne α-Mn₂O₃ et la dismutation sulfurique conduit à un MnO₂ actif mal cristallisé, formé principalement de la variété

Γ^+	K^+	K^+	WO_3	K^+	MoO_3	K^+	K^+	K^+	U	Os	TiO_2
+	+	+		+		+	+	+	+		
Ni^{2+}	Co^{2+}	V		WO_3		MoO_3	ZrO_2	TiO_2	O_2		
γ	α		γ	γ	Mn_2O_3	Mn_2O_3					γ
γ	α		γ	γ	Mn_2O_3	Mn_2O_3	α	α	α	γ	
γ	α	Mn_2O_3	γ	γ	Mn_2O_3	Mn_2O_3					

cryptomélane dit α - MnO_2 . Toutefois, les diagrammes X présentent toujours l'anneau correspondant à l'équidistance 4 Å caractéristique de γ - MnO_2 .

(iii) Le grillage à 1200 °C d'un mélange de $Fe(OH)_3$ et $Mn(OH)_2$ a donné, comme il est connu, un oxyde mixte type spinelle de structure cubique, mais le lavage sulfurique a conduit à la variété α - MnO_2 ou cryptomélane bien cristallisée et sans présence appréciable de γ - MnO_2 .

(iv) Le grillage à 700 °C de MnO_2 pyrolusite en présence de $Fe(OH)_3$ a conduit à α - Mn_2O_3 et le lavage acide donne également la variété cryptomélanc assez bien cristallisée, mais avec des traces nettes de γ - MnO_2 .

(v) Le grillage à 700 °C de MnO_2 pyrolusite après imprégnation par des solutions de nitrates de Co, Al, Mg, Ni, Cu, Cr, Fe donne toujours la structure Mn_2O_3 cubique, mais la dismutation sulfurique conduit toujours à γ - MnO_2 comme en (i). Il en a été de même pour l'expérience conduite, par exemple et entre autres, avec le mélange de nitrate de Co et Al. Ces nitrates étaient utilisés en proportions relatives telles que leur grillage aurait donné, s'ils avaient été seuls, la structure du spinelle correspondant.

Il semble alors possible de tirer les conclusions suivantes: le fer introduit dans le réseau de MnO_2 , soit à partir du spinelle Fe, Mn, de structure cubique, soit à partir du grillage de MnO_2 pyrolusite en présence de $Fe(OH)_3$, conduit nettement à la formation de la structure α . Les autres cations examinés, ainsi que Mn_3O_4 permettent d'obtenir γ - MnO_2 . Nous avons pu suivre l'état de l'activité des bioxydes ainsi préparés, et nous avons enregistré déjà des activités (par exemple dans le cas des expériences faites avec la solution mixte des nitrates de Co et Al) nettement supérieures à celles habituellement connues. De plus, le taux d'imprégnation, c'est-à-dire la quantité d'eau initiale, ainsi que la nature des cations et de l'anion, semblait jouer un rôle important sur l'activité du produit final. En outre, nous avons pu, par ce taux d'humidification

et par la nature des cations et anions, orienter la structure du produit final et même agir sur les caractéristiques de la courbe de décharge des cellules électrochimiques utilisant ces produits comme constituant cathodique.

Du point de vue de l'interprétation, nous avons pensé soit à la formation de spinelles très dispersés dans le bioxyde actif, soit à des perturbations de réseau par la présence d'ions étrangers, soit à la formation de cristaux mixtes ou à des insertions dans le réseau, soit enfin à la combinaison de ces possibilités.

Naturellement, tous ces travaux mériteraient sans doute d'être repris aujourd'hui dans l'optique des piles rechargeables ou des piles au lithium.

En particulier, il nous paraîtrait intéressant de faire la thermolyse de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ en présence de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et LiNO_3 simultanément. Al^{3+} conduit à la structure γ - MnO_2 mais c'est une structure anhydre, ce qui est important pour les piles au lithium.

Ainsi, nous voyons l'importance de ces cations étrangers et il y a là une voie à développer dans l'optique que nous avons déjà précisée.

Conclusions

Nous avons présenté des vues parfois très récentes de l'élaboration des bioxydes dits 'actifs'. Ce problème est complexe et il existe bien des procédés actuellement pratiqués dans l'industrie de production de ces composés.

Cependant, depuis longtemps, nous pensons qu'en fait tous les procédés actuels de production relèvent finalement de mécanismes très comparables qui sont fixation de groupes OH acides, et de créations de lacunes en Mn^{4+} . C'est ce que nous avons exprimé en d'autres termes [10], alors même que nous ne possédions pas, à l'époque, toutes les données de notre connaissance actuelle.

Cet article pourra peut-être permettre d'autres travaux encore, car le sujet est certainement loin d'être épuisé, et en outre cela nous montre toutes les possibilités qui existent pour les bioxydes de manganèse comme matière première de générateurs, même de types nouveaux, et aussi pour des procédés d'oxydation ou de deshydrogénation dans des réactions chimiques.

Bibliographie

- 1 J. Amiel, J. Brenet et G. Rodier, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 227 (1948) 60–61.
- 2 J. O. M. Bockris et S. Srinivasan, *Fuel Cells*, McGraw-Hill, New York, 1964, pp. 289–292.
- 3 J. Brenet et A. Héraud, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 230 (1950) 1598–1600.
- 4 J. Brenet, *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, 73 (1950) 409–420.
- 5 J. Brenet, *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, 77 (1954) 797–806.
- 6 R. Giovanolli, *Proc. 2nd Symp. MnO₂, Tokio, Oct. 1980*, American Electrochemical Society, 1981, pp. 113–121.
- 7 V. M. Burns et R. G. Burns, *Proc. Symp. MnO₂, Cleveland, Sept. 1975*, American Electrochemical Society, 1975, p. 288–305.
- 8 J. Brenet, P. Malessan et A. Grund, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 242 (1956) 111–113. J. Brenet, *Proc. 8th Meet. C.I.T.C.E., Madrid, 1956*, 1957 p. 395–401.
- 9 J. Brenet, *Pli cacheté, Acad. Sci. Paris, No. 12 652* (Février 1950).
- 10 J. Brenet, *Pli cacheté, Acad. Sci. Paris, No. 12 847* (Juin 1951)
- 11 J. Brenet, *Pli cacheté, Acad. Sci. Paris, No. 13 342* (Juin 1954).
- 12 J. Brenet, *Pli cacheté, Acad. Sci. Paris, No. 13 408* (Janvier 1955).
- 13 J. Brenet, *Pli cacheté, Acad. Sci. Paris, No. 13 464* (Juillet 1955)

- 14 J. Brenet, *Pli cacheté, Acad. Sci. Paris, No. 16 773* (Septembre 1988).
- 15 J. Brenet, *Proc. MnO₂, Meet. American Electrochemical Society*, Oct. 1984, New Orleans, LA, pp. 193–207.
- 16 J. Brenet et A. Grund, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 242 (1956) 2343–2345.
- 17 H. Puro, A. Nowacki et J. Brenet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 267 (1968) 429–432.
- 18 J. Brenet, *Pli cacheté, Acad. Sci. Paris, No. 13 464* (Juillet 1955); *C.R. Acad. Sci. Paris*, 243 (1956) 1310–1311.
- 19 M. Armand, *Thesis*, University of Grenoble, 1978.
- 20 J. Rouxel, *La Recherche*, 17 (1986) 1184–1192.
- 21 J. Brenet, *Bull. Soc. Fr. Chim.*, 87 (1987) 9–14.
- 22 O. Glemser, *Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 72 (1939) 1879–1881.
- 23 P. De Wolf, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 341–344.
- 24 J. Pannetier, Y. Chabre et C. Poinssignon, *ISSI Lett.*, 1-1990, p. 5–7; *ISSI Lett.*, 2-1990, p. 7.
- 25 M. Repert, J. Pannetier, Y. Chabre et C. Poinssignon, *Proc. Symp. Material Research Society*, Vol. 210, 1991, pp. 351–365.
- 26 B. D. Desai, J. B. Fernandes et V. N. Kamaw-Dawal, *J. Power Sources*, 15 (1985) 209–237; *J. Power Sources*, 16 (1985) 1–43.
- 27 H. Kedesdy, G. Katz et S. B. Levin, *Acta Crystallogr.*, 10 (1957) 149–152.
- 28 W. Buser, P. Graf et W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 37 (1954) 2322–2333.
- 29 R. Giovanolli, E. Stähl et W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 453–456.
- 30 O. Glemser et H. Meisiek, *J. Prakt. Chem.*, 5 (1958) 219–221.
- 31 L. Pons et J. Brenet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 259 (1964) 2825–2826; *C.R. Acad. Sci. Paris*, 260 (1965) 2483–2484.
- 32 A. Byström et A. M. Byström, *Nature*, 16 (1949) 1128–1132; *Acta Crystallogr.*, 8 (1950) 146–151.
- 33 J. Amiel, J. Brenet et G. Rodier, *Colloque polarisation de la matière, Paris, 1948*, CNRS, Paris, 1949.
- 34 J. Brenet et R. Declerk, *Proc. 3rd Symp. Reactivity of Solids, Madrid, 1956*.
- 35 J. P. Chevillot et J. Brenet, *Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Techn.*, 26 (2) (1960) 10–14.
- 36 J. Brenet et P. Faber, *J. Power Sources*, 4 (1979) 203–213.
- 37 K. J. Vetter et N. Jaeger, *Proc. Symp. C.I.T.C.E., Moscou, 1963*.
- 38 P. Brouillet, A. Grund, F. Jolas et R. Millet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 257 (1963) 3390–3391.
- 39 L. Balewski, J. Brenet, G. Coeffier et P. Langon, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 260 (1965) 106–108.
- 40 G. Coeffier et J. Brenet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2835–2840.
- 41 G. Coeffier et J. Brenet, *Proc. Symp. C.I.T.C.E., London, 1964; Electrochim. Acta*, 10 (1965) 1013–1018.
- 42 J. Brenet et A. Briot, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 232 (1951) 521–523; 1300–1302.
- 43 J. Brenet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 231 (1950) 543–544.
- 44 J. Brenet, A. Grund et A. M. Moussard, *Proc. Symp. C.I.T.C.E., Stockholm, 1953; Rev. Gén. Electr.*, 64 (1955) 513–517; J. Brenet, *Proc. Symp. C.I.T.C.E., Amsterdam, 1958; Electrochim. Acta*, 1 (1959) 231–237.
- 45 P. Ruetchi, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1984) 2783–2784.
- 46 J. Brenet, *Proc. Symp. MnO₂, Graz, 1985*, American Electrochemical Society, pp. 45–60.
- 47 J. Brenet, *C.R. Acad. Sci. Paris, T. 202-Sér. II*, (1986) 1147–1148.
- 48 J. Brenet, *Progress in Batteries and Solar Cells*, Vol. 8, American Electrochemical Society, Cleveland, JEC Press, 1989, p. 17–20.
- 49 W. Feitknecht, W. Oswald et H. R. Feitknecht-Steinman, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 1048–1050.
- 50 J. C. Bloch, J. Boissier et G. Ourisson, *Bull. Soc. Fr. Chim.*, 10 (1961) 540–545.
- 51 L. Balewski, J. Brenet et G. Coeffier, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 262 (1966) 173–174.
- 52 J. Brenet, H. Puro et A. Nowacki, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 267 (1968) 1749–1752.
- 53 J. Brenet, *Fr. Patent No. 1 306 706* (1961).
- 54 J. Brenet, *Fr. Patent No. 1 525 330* (1968).
- 55 T. E. Moore, E. Elles et P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 856–866.
- 56 M. M. Ballouhey, *Fr. Patent No. 2 596 042* (Mars 1986).

- 57 R. G. Burns et V. M. Burns, *Proc. Symp. MnO₂, Tokyo, 1980*, American Electrochemical Society, pp. 97–112.
- 58 G. Perrault, J. Brenet et G. Coeffier, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 258 (1964) 1226–1228.
- 59 K. J. Vetter et G. Manecke, *Z. Phys. Chem.*, 195 (1950) 337–341.
- 60 E. A. Efinov et N. A. Izgaryshev, *Zh. Khim.*, 35-5 (1951) 1441–1445.
- 61 G. Sioli, L. Ginffre et P. M. Spaziant, *Faraday Trans.*, 74 (1978) 2179–2192.
- 62 R. Vignaud et J. Brenet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 257 (1963) 3262–3264.
- 63 J. Brenet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 230 (1950) 1950–1952.
- 64 J. Brenet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 247 (1958) 783–786.
- 65 J. Brenet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 242 (1956) 2343–2346.
- 66 J. Brenet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 243 (1956) 1310–1311.