



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLOME DE : Licence

Préparé par : Lynda HOUAMED

Zoulikha BERGUEUL

Filière : Sciences de la matière

Option : Chimie analytique

THÈME : CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU RÔLE DU MnO_2
DANS LES PILES.

Soutenu le : 22/06 /2013

Devant le jury :

Présidente : M^{me} N.MAGHRAOUI.

Examineur: M^{me} H. FAYED.

Rapporteur : Prs N.CHELALI.

Année Universitaire 2012-2013

A nos parents qui nous ont accompagnés tout au long
de notre cursus universitaire

A nos frères et sœur

A nos collègues et amies

Toute notre gratitude et remerciement vont en direction à notre
professeur

Mr : N.Chelali qui nous a accueilli dans son laboratoire

Nos remerciements vont à l'encontre de Mme : Najah Maghraoui
d'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail

Aux membres de jury qui ont accepté de juger ce travail, trouvent
l'expression de notre gratitude

• **CHAPITRE**
Généralités sur le bioxyde de Manganèse

I Introduction Générale:.....	1
I. 1. Généralités :.....	2
I.2.Sources et origines de MnO ₂ :.....	3
I.2.1.Dioxyde de manganèse naturel (DMN) :.....	3
I.2.2Variétés électrochimiques (EMD) :.....	4
I.2.3Dioxydes de Manganèse obtenus par voie chimique (C M D) :.....	5
I.3 Formes pures et bien caractérisées d'un empilement hexagonal compact d'anion :.....	6
I.3.1La pyrolusite, β-MnO ₂ :	6
I.3.2 La ramsdellite :.....	7
I.3.3 Structure en tunnels et en couches :.....	8
I.3.4 Variété Nsutites :.....	9
I.3.5 Formes réduites :.....	9
I.4. Calcul du coefficient de diffusion des protons dans le MnO ₂ :	10
I.5. Circuit équivalent d'une électrode à insertion :.....	11
I.6.Caractérisation des dioxydes de manganèse :.....	11
I.6.2. La teneur en manganèse total :.....	13
I.6.3.La teneur en eau :.....	13
I.7. Caractérisation physique :	14
I.8.Diagramme de Pourbaix de MnO ₂ :.....	15

CHAPITRE II

Les cellules Electrochimiques primaires à électrolyte aqueux	
II.1.Technologie de la pile :.....	17
II.1.1.Généralités :	17
II.1.2.Structure générale d'une pile :.....	18
II.1.3.Caractéristiques électriques d'une pile :.....	19
II.1.4.Mode de calcul de la capacité théorique d'une pile :.....	20
II.1.5.Energie :.....	21
II.1.6.Courbe de décharge :.....	22
II.2.Classification et types de piles :	22
II.2.1Description de quelques piles :.....	23
II.2.1.1.La pile Leclanché :.....	23

II.2.1.2. La pile alcaline :	26
------------------------------------	----

CHAPITRE
Les cellules électrochimiques primaires au lithium

III

III.1.Présentation générale :	29
III.1.1.Généralités :	29
III.1.2.Réaction de décharge de l'électrode de lithium :	31
III.1.3.Différents couples de piles fabriquées :	31
III.1.4.Piles à cathode liquide :	32
III.1.5.Piles à cathode solide :	33
III.1.6.Contrainte de sécurité :	33
III.2.Piles lithium-dioxyde de manganèse :	33
III.2.1.Constituants :	34
III.2.2. Réaction globale de décharge :	35
III.2.4.Formats :	37
III.2.5.Applications :	38
III.3.Accumulateurs lithium-ion :	39
Conclusion	41

Liste des tableaux

Tableau N°1 : caractéristiques cristallographiques des principales variétés de MnO_2	2
Tableau N°2 : analyses chimiques de quelques échantillons commerciaux.....	12
Tableau N°3.1 : Caractéristiques des piles Li / MnO_2	37

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Structure cristallographique de β -MnO ₂	7
Figure 1.2 : Structure cristallographique de R-MnO ₂	8
Figure 1.3 : structures cristallographiques de α -MnO ₂ : hollandite (a).....	9
Figure 1.4 : structure cristallographique de γ -MnO ₂	10
Figure 1.5 : Processus électrochimique qui inclut le transfert d'électron et la diffusion à travers l'électrode avec son circuit équivalent	12
Figure 1.6 : Diagramme de Pourbaix du manganèse.....	16
Figure 2.1 : Exemple de courbe de décharge d'une pile.....	22
Figure 2.2 : Élément de pile cylindrique type Leclanché	25
Figure 2.3 : Élément de pile cylindrique type alcaline	28
Figure 3.1 : Pile au lithium.....	35
Figure 3.2 : Schéma illustrant la décharge d'une cellule Li-ion.....	39

INTRODUCCION GÉNÉRALE

Le dioxyde de manganèse est un matériau utilisé dans les piles salines , les piles alcalines et les piles au lithium .

Les caractéristiques électriques et sa stabilité ont fait de ce matériau un candidat très étudié pour être utilisé dans les systèmes de stockage de l'énergie.

L'objet de notre présente étude est de donner le maximum d'informations utiles sur ce matériau.

Dans le premier chapitre, nous tenterons de donner une synthèse bibliographique sur ce matériau.

Dans le deuxième chapitre nous détaillerons son utilisation dans les piles salines et alcalines.

Enfin dans le troisième chapitre, nous présenterons son utilisation dans les piles au lithium.

CHAPITRE I

Généralités sur le dioxyde de Manganèse

I. 1. Généralités :

Le dioxyde de manganèse MnO_2 , est le composé le plus courant dans la nature sous forme de minerai appelé « Pyrolusite » de variété β (structure tétragonale) et de densité 5,026. Réduit sous forme de poudre, sa couleur est noire. Il existe sous un grand nombre de variétés cristallographiques qui ont fait l'objet d'études divers. Nous avons présenté dans le tableau 1 les principales variétés [1].

Tableau N°1 : caractéristiques cristallographiques des principales variétés de MnO_2 [1]

Minerai ou composé	Formule Approximative	Structure cristalline
Pyrolusite	β - MnO_2	Tétragonale
Ramsdellite	MnO_2	Orthorhombique
Nsutite	$(Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}) (O, OH)_2$	Hexagonale
Hollandite	α - MnO_2	Hexagonale

Dans la littérature il existe beaucoup d'articles qui confirment l'existence d'oxyde voisins de MnO_2 mais avec un degré d'oxydation inférieur.

Parmi les oxydes de manganèse, la variété de valence quatre est la plus utilisée. La différence entre ces variétés réside dans :

- Le rapport oxygène manganèse.
- La présence des cations.
- La présence d'hydroxydes et des molécules libres d'eau.

Ces caractéristiques compliquent la classification des dioxydes de manganèse, dont les nombreuses modifications allotropiques sont désignées par α (alfa), β (beta), γ (gamma), Δ (delta) et leurs sous groupes. La combinaison des résultats de la méthode physique d'analyses a permis à GLEMSER et COLL [2] de répartir ces variétés en quatre groupes :

- Pyrolusite.
- Cryptomelane.
- Birnessite.
- Ramsdellite.

Par la suite GIOVANOLLI [3] a fait une distinction entre la Ramsdellite et le groupe γ (gamma) tout en introduisant dans sa classification le groupe ϵ (epsilon).

Plus récemment, et particulièrement depuis le premier symposium consacré à MnO_2 en 1975, les différents auteurs ont adopté désormais la classification suivante :

- MnO_2 vrai (Pyrolusite et Ramsdellite).
- Groupe γ (Nsutite).
- Groupe (Birnessite).
- Groupe α (Hollandite, Cryptomélane).

En outre, dès 1957 Glemser citait déjà une variété notée ϵ (epsilon), mais il a fallu attendre les travaux de Woff en 1978 pour que ce nouveau composé soit parfaitement identifié et reconnu comme un groupe distinct γ (gamma) [4].

I.2.Sources et origines de MnO_2 :

L'industrie des piles « Leclanché » utilise du MnO_2 dont les origines sont diverses, il y a actuellement trois principales sources d'approvisionnement notées par leurs abréviations anglaises et qui sont :

- Minerais naturels (N M D).
- Produits obtenus par oxydation électrochimique (E M D) ou chimique (C M D) de sels manganoux.

I.2.1.Dioxyde de manganèse naturel (DMN) [5] :

Après 80 ans de l'invention de la cellule Zinc-Manganèse de Leclanché, la seule espèce disponible dans l'industrie des piles MnO_2 était le dioxyde de manganèse naturel. Ce dernier est obtenu après extraction du minerai naturel par un procédé de séparation des différents constituants. Ces minerais proviennent principalement de gisements situés au Caucase au Mexique, au Gabon, au Ghana et au Brésil.

Ce groupe de dioxyde de manganèse est appelé groupe de N'sutite en référence au gisement du N'suta (Ghana). Ces minerais sont caractérisés par une teneur en MnO_2 élevé (jusqu'à 80% pour le Moanda) avec la présence des raies caractéristiques. L'inconvénient majeur de ce matériau est sa faible pureté chimique.

I.2.2 Variétés électrochimiques (EMD) :

La synthèse de MnO_2 par voie électrochimique s'effectue par oxydation anodique de sels de manganèse divalents en milieu acide. Présentée de cette façon la méthode de synthèse peut paraître d'une extrême simplicité, par contre le schéma de principe de procédé industriel établi par Takahashi et Kozawa [6] montre la complexité du processus et le nombre important des paramètres expérimentaux à définir pour caractériser une synthèse.

I.2.2.1. Les conditions généralement adoptées industriellement sont voisines des suivantes :

✓ **Concentration de l'électrolyte :**

Elle est de 0,5 à 1,2 mole / l, une augmentation de la concentration de l'acide (sulfurique, nitrique, perchlorique) utilisé entraîne une augmentation de la teneur en Mn^{3+} du dioxyde synthétisé.

✓ **Température de l'électrolyte :**

Elle est de 88°C à 98°C. Ce facteur influe sur les propriétés du dépôt anodique, une diminution de la température conduit à un dioxyde de teneur en eau plus élevée et à un écart à la stœchiométrie plus important.

✓ **Nature de l'électrode :**

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

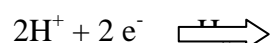
✓ **Densité de courant anodique :**

La densité de courant est de l'ordre de 0,7 à 1,2 A /dm². Ce paramètre est d'une importance cruciale car il conditionne en partie la durée de vie de l'anode et influence très fortement les propriétés électrochimiques des dépôts obtenus. En effet, les dioxydes électrolytiques sont de qualité moindre, en particulier l'écart à la stœchiométrie est plus important lorsque la densité de courant utilisée est plus élevée. Les réactions globales généralement admises dans la synthèse électrochimique du MnO_2 sont :

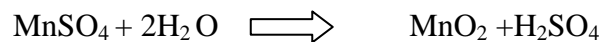
- **Réaction anodique :**



- **Réaction cathodique :**



- **Réaction globale :**



En effet, la réaction anodique est bien plus complexe que celle énoncée ci-dessus, Fleischmann et Coll [7] ont montré que la réaction d'oxydation conduit seulement à Mn^{3+} et c'est la dismutation de cet ion qui conduit à la précipitation de MnO_2 selon :



Ceci peut contribuer à expliquer l'existence des ions Mn^{3+} déterminés par analyse chimique dans les variétés réputées de valence 7. La formation de MnO_2 passerait elle-même par la déshydratation des Mn^{4+} solvate selon les étapes successives conduisant à :



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

I.2.3. Dioxydes de Manganèse obtenus par voie chimique (C M D) :

Un très grand nombre d'auteurs a synthétisé des dioxydes de manganèse par différentes réactions chimiques, les procédés les plus adoptés sont :

✓ **Dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4 :**

La dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , dont le principe est utilisé pour l'activation des minerais naturels, est également une méthode de synthèse chimique.

Giovanoli[8-9] et ses collaborateurs ont synthétisé des dioxydes par dismutation de solution de Mn^{3+} dans un excès d'acide nitrique.

✓ **Oxydation thermique du nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:**

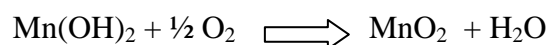
La synthèse d'un dioxyde stœchiométrique par oxydation du nitrate de manganèse est connue depuis fort long temps, elle consiste en la calcination à l'air du nitrate de manganèse à des températures variant de 150 à 300°C suivant différents auteurs.

✓ **Oxydation de l'hydroxyde manganoux $\text{Mn}(\text{OH})_2$:**

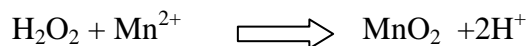
Une autre famille de dioxyde est obtenue par oxydation de l'hydroxyde manganoux $\text{Mn}(\text{OH})_2$ par le chlore ou l'oxygène gazeux.

La méthode adoptée est un bullage du gaz oxydant à travers l'hydroxyde en suspension aqueuse.

Le bilan suivant correspond à l'oxydation de l'hydroxyde manganoux par l'oxygène gazeux en milieu basique :



En 1987, Charenton a également utilisé l'oxydation de l'hydroxyde par l'eau oxygénée, réaction qui peut s'écrire :



✓ **Oxydation des sels manganoux :**

L'oxydation des sels manganoux en solution par divers agents oxydants a été utilisée par de nombreux auteurs pour synthétiser différents dioxydes. Elle est généralement réalisée en milieu acide avec pour agents oxydants des chlorates, des bromates, des persulfates. Un procédé industriel de synthèse chimique est basé sur la décomposition thermique du carbonate de manganèse MnCO_3 . La réaction est réalisée à l'air à des températures voisines de 300°C .

✓ **Réduction des permanganates [5] :**

Un grand nombre de réducteurs agit sur les permanganates pour former des dioxydes. Glemser et Giovanoli et ses collaborateurs ont utilisé des sels manganoux comme agents réducteurs.

Glemser et ses collaborateurs et Gattow ont employé le peroxyde d'hydrogène, d'autres auteurs ont entre autre préféré l'acide chlorhydrique.

Cette revue, loin d'être exhaustive, laisse tout de même apparaître le nombre considérable des méthodes de synthèse chimique disponible. Il suffit pour s'en convaincre un peu plus de consulter, par exemple le chapitre consacré au dioxyde de manganèse du nouveau Traité de chimie minérale ou le revue des méthodes de synthèses chimiques de Fernandez et ses collaborateurs. Sachant que chaque méthode de synthèse conduit à un dioxyde de manganèse "Légèrement différent". Un très grand nombre de CMD est donc disponible, leurs caractéristiques tant structurales que physicochimiques sont différentes, rendant leur classification très ordue.

I.3. Formes pures et bien caractérisées d'un empilement hexagonal compact d'anion [5]:

I.3.1. La pyrolusite, $\beta\text{-MnO}_2$:

Egalement appelée polyanite de symétrie tétragonale de type rutilite et le polymorphe le plus dense et la forme thermodynamiquement plus stable des dioxydes de manganèse. Les atomes d' O_2 forment un réseau anionique en empilement compact (une description en terme de réseau tétragonal compact est également possible, mais cette idéalisation ne modifie pas la topologie de la structure, la moitié des sites octaédriques ainsi créés étant occupés par les cations Mn^{4+} (figure 1.1). Le motif de base de cette structure tétragonale est une chaîne infinie d'octaèdres (MnO_6) partageant leurs arêtes opposées pour former des « tunnels » de section (1*1). Ainsi chaque octaèdre partage deux

arêtes opposées avec deux octaèdres voisins [$d(\text{Mn-Mn}) = 2,87\text{\AA}$] et quatre sommets [$d(\text{Mn-Mn}) = 3,43\text{\AA}$] avec les octaèdres des chaînes voisines. Les octaèdres sont équivalents et la distance moyenne M-O est de $1,88\text{\AA}$.

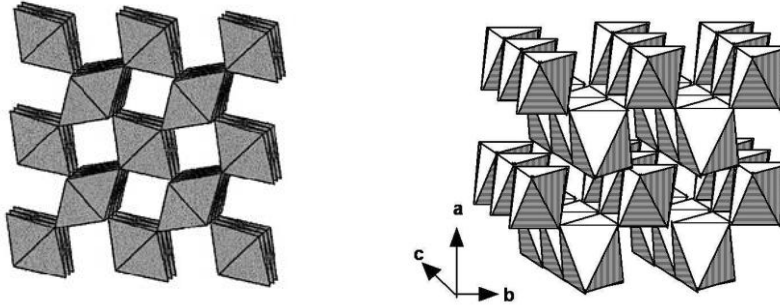


Figure 1.1 : Structure cristallographique de $\beta\text{-MnO}_2$ [10].

I.3.2. La ramsdellite :

De type diaspore dans le système orthorhombique, les chaînes d'octaèdre s'associent par paires pour former des tunnels de section (1*2) qui apparaissent sur la figure 1-2 le réseau anionique en empilement hexagonale compact est conservé, mais l'ordre des cations diffère de celui de la structure, laissant apparaître deux sortes d'atomes d'oxygène :

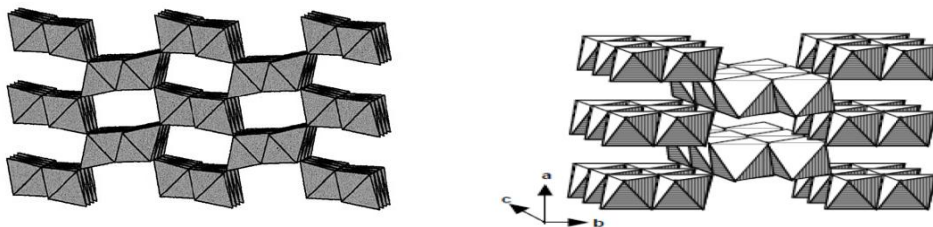


Figure 1.2 : Structure cristallographique de $R\text{-MnO}_2$ [10].

➤ O planaire :

Se situe au centre d'un triangle équilatéral de cations Mn^{4+} . Ces oxygènes sont partagés entre deux octaèdres appartenant à deux doubles chaînes différentes (oxygènes des liaisons par sommet). Cette géométrie similaire à celle rencontrée dans la pyrolusite, correspond à l'hybridation Sp^2 de l'atome d'oxygène.

➤ O pyramidal :

Est au sommet d'une pyramide trigonale de cations et présente ainsi une hybridation Sp^3 , les oxygènes sont partagés par des octaèdres d'une même chaîne (oxygène des liaisons par arêtes). Ils sont considérés comme les sites sensibles à l'hydroxylation.

➤ **Le spinelle λ -MnO₂ :**

Obtenu par délithiation de LiMn₂O₄ par une réaction de « chimie douce », qui conserve la structure spinelle du précurseur : un réseau cubique compact d'oxygène dont les sites octaédriques est peuplé de cations Mn⁴⁺.

I.3.3. Structure en tunnels et en couches :

Ces espèces minérales de composition voisine de MnO₂ ne sont pas des dioxydes de manganèse chimiquement purs mais contiennent toujours une quantité variable d'espèces intercalées telles que les cations M⁺, M²⁺ et éventuellement des molécules d'eau. Ces structures ont la particularité de ménager de larges canaux ou tunnels. Ces tunnels sont autant des sites propices au piégeage de cation de taille importante et de la nature du cation interstitiel.

Les molécules d'eau influent moyennement sur la structure de ces composés, mais subsistent en quantité significative a des températures de 400°C a 500°C, le comportement thermique de ces différentes espèces est relativement similaire, il est caractérisé par la réduction des cations Mn⁴⁺ et par la transformation en Mn₂O₃ ou Mn₃O₄.

- **La hollandite α -MnO₂ et le cryptomélane :**

Sont deux membres d'un groupe de minéraux de dioxyde de manganèse de composition A_x (Mn⁴⁺, Mn²⁺)₈ (O, OH)₁₆ ou A est un gros cation, Ba²⁺(hollandite) ou K⁺ (cryptomélane) par exemple.

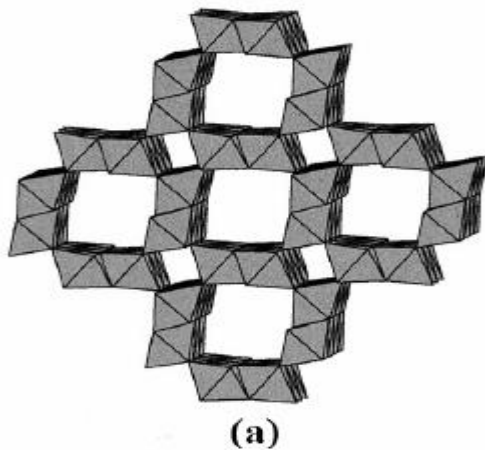


Figure 1.3 : structures cristallographiques de α -MnO₂ : hollandite (a).

I.3.4. Variété Nsutites :

Ces variétés appartiennent à la famille des oxydes de manganèse scindée en deux classes γ et ε - MnO_2 .

- La famille Nsutite γ - MnO_2 :

Regroupe à la fois le minéral et une série d'espèces synthétiques utilisée industriellement dans les batteries électrochimiques. Cette variété a été décrite par P.M de Wolff comme une intercroissance aléatoire d'éléments structuraux pyrolusite et Ramsdellite. Des études récentes sont montrées que l'EXAFS qui explore l'environnement local des atomes de manganèse permet de quantifier le nombre moyen de liaisons par arête (a) et sommet(s) de chacun des octaèdres (MnO_6) et par conséquent de mesurer le taux de pyrolusite et de Ramsdellite dans le réseau de la Nsutite.

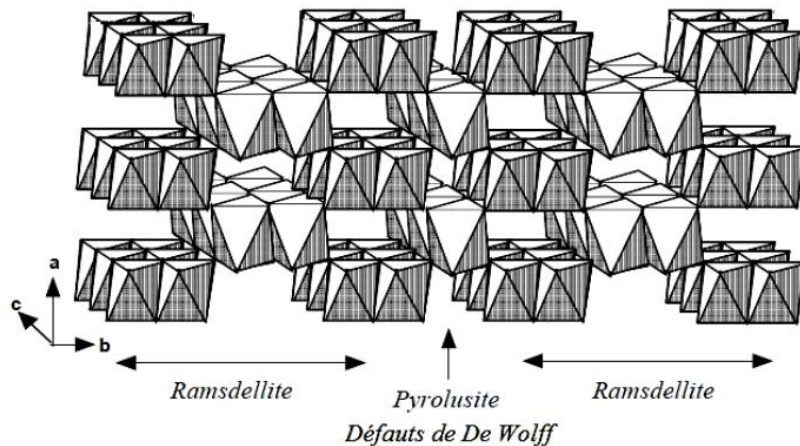


Figure 1.4 : structure cristallographique de γ - MnO_2 [10].

- La notation ε - MnO_2 :

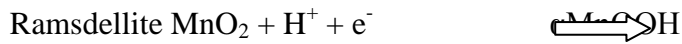
Quelque peu ambiguë, a été utilisée par plusieurs auteurs pour désigner différentes formes de dioxyde de manganèse. Le nom ε - MnO_2 fut donné la première fois à une variété de symétrie hexagonale préparée chimiquement par Kondrashev et Zaslavskiy puis ultérieurement par Glemser et Meisick. Utilisant une méthode de synthèse différente, une phase similaire a été identifiée ultérieurement dans des échantillons naturels de dioxyde.

I.3.5. Formes réduites :

Beaucoup d'oxyhydroxydes de manganèse existent à l'état naturel. Quelques uns ont été synthétisés par des méthodes chimiques ou électrochimiques et peuvent apparaître au cours de décharge de batteries.

- **La groutite α -MnOOH :**

Elle a la même topologie que la Ramsdellite dont elle dérive par réduction chimique ou électrochimique selon la réaction formelle :



Comme la structure voisine Ramsdellite, la groutite cristallise dans le système orthorhombique

- **Le manganite γ -MnOOH :**

A une structure proche de rutil, l'octaèdre (MnO_6) est fortement distordu par l'effet Jahn_teller de Mn^{3+} avec quatre liaisons courtes ($\text{Mn-O} = 1,9\text{\AA}$) et deux longues ($\text{M-O} = 2,25\text{\AA}$) l'atome d'hydrogène est lié a un oxygène de réseau ($\text{O-H} = 1,022 \text{\AA}$)

- **La pyrochroite $\text{Mn}(\text{OH})_2$:**

Isotope de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, est constituée de couches d'octaèdres $[\text{Mn}(\text{OH})_6]$, chaque octaèdre partage ses arêtes avec dix octaèdres équivalents et les couches successives ainsi formées sont liées entre elles par liaison hydrogène .

I.4. Calcul du coefficient de diffusion des protons dans le MnO_2 [10]:

Le comportement électrochimique d'une électrode positive de MnO_2 , ne peut être correctement interprété, que si l'on connaît la valeur du coefficient de diffusion $D\text{H}^+$ du proton dans cet oxyde. Lors d'une réaction cathodique, l'insertion des protons dans le réseau cristallin conduit à la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} . Les nombreux travaux qui ont porté sur ce sujet conduisent à des résultats très différents les uns des autres . Les valeurs estimées du $D\text{H}^+$ varient entre 10^{-8} et $10^{-23} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Selon les différents auteurs . La différence essentielle se situe à l'estimation de la surface active . Cette dernière peut être évalué par différentes méthodes. Gabano et al , qui en mesurant la surface par la méthode Brunauer- Emmett-Teller (BET) ont obtenu $D\text{H}^+ = 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$, en supposant que les grains de MnO_2 sont sphériques ; Malati a trouvé que la valeur de $D\text{H}^+$ compris entre 10^{-12} et $10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Mais le cas des piles , le réducteur ne se trouve pas en contact directe avec la surface réelle des grains de γ - MnO_2 , et la surface active est la surface de contact avec le carbone qui apporte H^+ et e^- nécessaires à la réduction. La surface active de la réaction électrochimique est donc beaucoup plus faible que la surface active de la réaction chimique de Laragne et Brenet . Pour tenter d'obtenir la valeur de $D\text{H}^+$ dans γ - MnO_2 sans être obligé de déterminer la surface réelle active des échantillons de cet oxyde, Kahil et al. ont mesuré par résonance magnétique nucléaire (RMN) le temps de relaxation et l'énergie d'activation correspondant au saut du proton dans le réseau d'oxyde.

I.5. Circuit équivalent d'une électrode à insertion :

Le circuit électrique équivalent de la réaction d'insertion dans une seule étape est présenté sur la Fig1.5. R est la résistance de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, R_{tc} est la résistance de transfert de la réaction d'insertion et C_{dc} est la capacité de double couche. Le paramétrage en pulsation des impédances de diffusion restreinte ne dépend pas de la surface active de l'électrode, mais dépend fortement de la géométrie d'insertion. Lors de la réduction l'insertion des protons se fait selon une géométrie plane ou sphérique selon Diard et al [10].

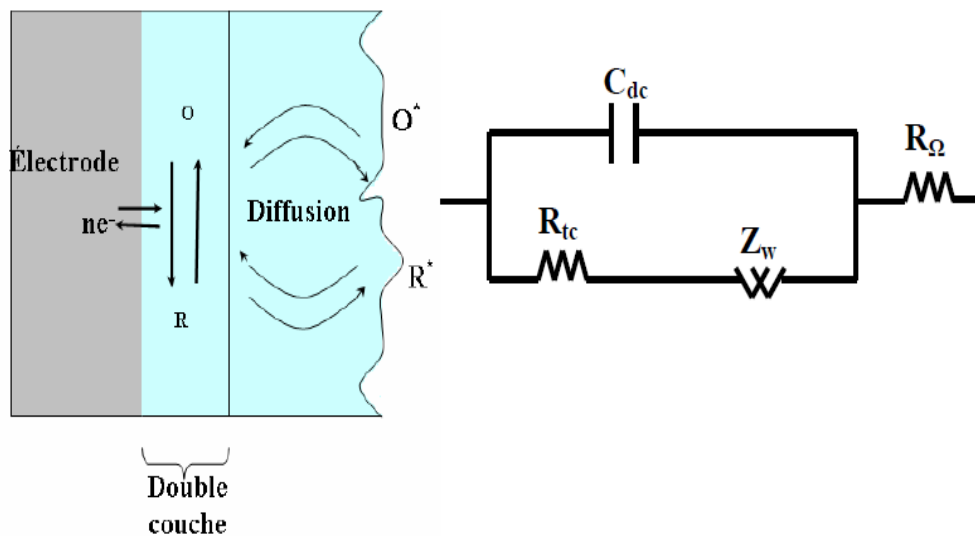


Figure 1.5 : Processus électrochimique qui inclut le transfert d'électron et la diffusion à travers l'électrode avec son circuit équivalent [10].

I.6. Caractérisation des dioxydes de manganèse [11] :

L'une des techniques de caractérisation d'un matériau est l'analyse chimique, tableau 2 fait apparaître les renseignements fournis par ce type d'investigation pour des échantillons commerciaux de dioxyde de manganèse.

Tableau N°2 : analyses chimiques de quelques échantillons commerciaux [11].

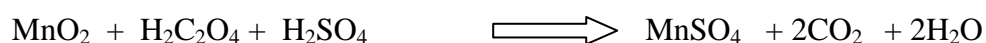
échantillon	O/M %	MnO ₂ %	Mn %	H ₂ O %	Fe ppm	Cu ppm	Ni ppm	CO ppm	Pb ppm
CMD Sedema	1,94	90,6	60,9	1,10	320	<1	6	13	2
CMD IBA – 11	1,97	92,8	60,2	0,50	100	3	1	<1	3
EMD Tekkossa GH	1,97	91,3	59,5	3,65	80	2	2	4	1
EMD Knapsack	1,98	92,6	59,7	3,5	49	2	14	2	92

Les méthodes d'analyses chimiques ont pour but de déterminer les « degrés d'oxygène-actif » (degrés d'oxydation moyen des manganèses) ; la teneur en manganèse totale, la teneur en eau et en impuretés.

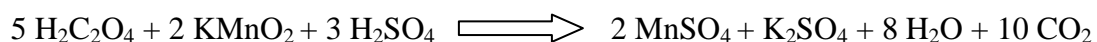
I.6.1. Le degré d'oxygène actif :

Cette grandeur également appelée pourcentage en MnO₂ est déterminée par analyse redox. La valeur obtenue correspond donc à la moitié du degré d'oxydation moyen des manganèses puisque les méthodes utilisées consistent à réduire le dioxyde ou plutôt les manganèses de valence supérieure à deux à l'état d'ions Mn²⁺. Les réactions de dosage s'écrivent suivant que les réducteurs sont :

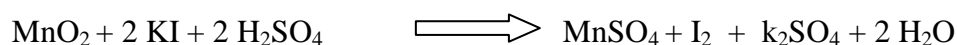
- **L'acide oxalique H₂C₂O₄ :**



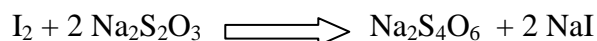
On dose en retour par le permanganate de potassium, l'acide oxalique non oxydé :



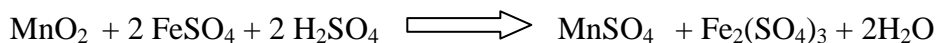
- **L'iodure de potassium KI :**



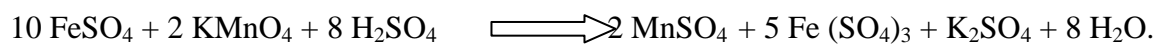
La quantité d'iode libérée est dosée par une solution de thiosulfate de sodium selon le billon :



- **Sulfate de fer FeSO₄ :**



On dose ensuite l'excès de sulfate par le permanganate de potassium :



I.6.2. La teneur en manganèse total :

La teneur en manganèse total est généralement déterminée par complexométrie, le complexant le plus employé étant l'acide éthylène diamine tetracétique (EDTA).

Cette grandeur peut également être obtenue par spectrophotométrie d'adsorption atomique, le composé obtenu est alors noté MnO_Y.

La valeur y représente le rapport O/Mn aussi appelé degré d'oxydation apparent qui est donné par l'expression :

$$Y = (1 + 54,94 * a) / (86,94 * b)$$

Ou a et b représentent respectivement les pourcentages en « oxygène actif » et en manganèse total donnés dans les fiches signalétique du tableau 2.

Ce rapport représente la fraction de manganèse totale présente dans le composé, a un degré d'oxydation supérieur à deux.

I.6.3. La teneur en eau :

Cette grandeur est déterminée par analyse thermogravimétrie(ATG), nous signalons que les thermogrammes obtenus par Brenet [11] sous air laissent apparaître quatre étapes successives :

- Un départ d'eau physisorbée entre 20 et 110 -120 °C
- Une perte continue de masse entre 110 -120 et 369°C, attribuée au départ d'eau chimiquement liée.
- La transformation de Mn₂O₃ en Mn₃O₄ entre 800 et 1000°C.

Par conséquent, les mesures de perte de poids d'un échantillon a 110°C et a 750°C généralement pendant deux heures, permettent de déterminer les grandeurs habituellement

dénomées eau libre (ou physisorbée) et eau chimiquement liée. Brenet utilise la perte de poids de l'échantillon de constitution du matériau.

La littérature fournit quelquefois des mesures de rétention d'eau, cette grandeur est déterminée à partir de l'augmentation de la masse d'une quantité définie d'échantillon de dioxyde après immersion dans de l'eau distillée.

I.6.4. Impuretés :

Les teneurs en métaux lourds sont généralement déterminées par spectrométrie d'adsorption atomique, ces méthodes d'analyse fournissent donc un premier niveau d'information sur un échantillon, ces renseignements peuvent toutefois être sujets à caution.

I.7. Caractérisation physique [12] :

D'autres mesures ont été adoptées pour caractériser les divers dioxydes existants et expliquer la réactivité électrochimique et catalytique, elles font appel aux nombreuses propriétés physico-chimiques des dioxydes.

- **Caractérisation macroscopique :**

Des mesures magnétiques ont été réalisées avec des succès différents, ajoutant encore à la difficulté de classer ces matériaux. Certaines mesures de susceptibilité ont pu être corrélatées à des changements de valence des manganèses.

Des mesures de conductibilité électrique ont donné des résultats plus probants. Le dioxyde de manganèse est un semi-conducteur de type « n » dont les caractéristiques dépendent fortement des conditions de synthèse du matériau. La teneur en eau, la granulométrie et la texture de l'échantillon en particulier ainsi que les conditions de température et de pression et de la mesure de conductivité influent fortement sur les résultats. Aussi les valeurs de conductivité varient d'une espèce et d'une étude à l'autre de 10^{-6} à $10^{+3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

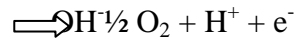
Le mécanisme de conduction n'est pas clairement défini. Brenet propose un modèle de bande avec des niveaux accepteurs, alors que selon Caudle la conduction s'effectue par sauts des électrons d'un manganèse vers son voisin.

Ils en déduisent une très grande concentration mais une mobilité très faible des porteurs de charge. Les propriétés catalytiques, propriétés d'échange d'ions ou propriétés absorbantes ont également fait l'objet de nombreuses investigations[12].

I.8. Diagramme de Pourbaix de Mn :

Le diagramme de Pourbaix relatif au manganèse est représenté dans la figure 1.6. ce diagramme délimite les zones d'immunité, de corrosion et de passivation du métal. Il apparaît ainsi que l'étude de la réduction de MnO_2 peut être effectuée en milieu basique (pH= 12 à 13)

Ce milieu est riche en OH^- en s'oxydant selon la réaction :



Les ions hydroxydes peuvent être une source inépuisable de proton qui permet ces réductions.

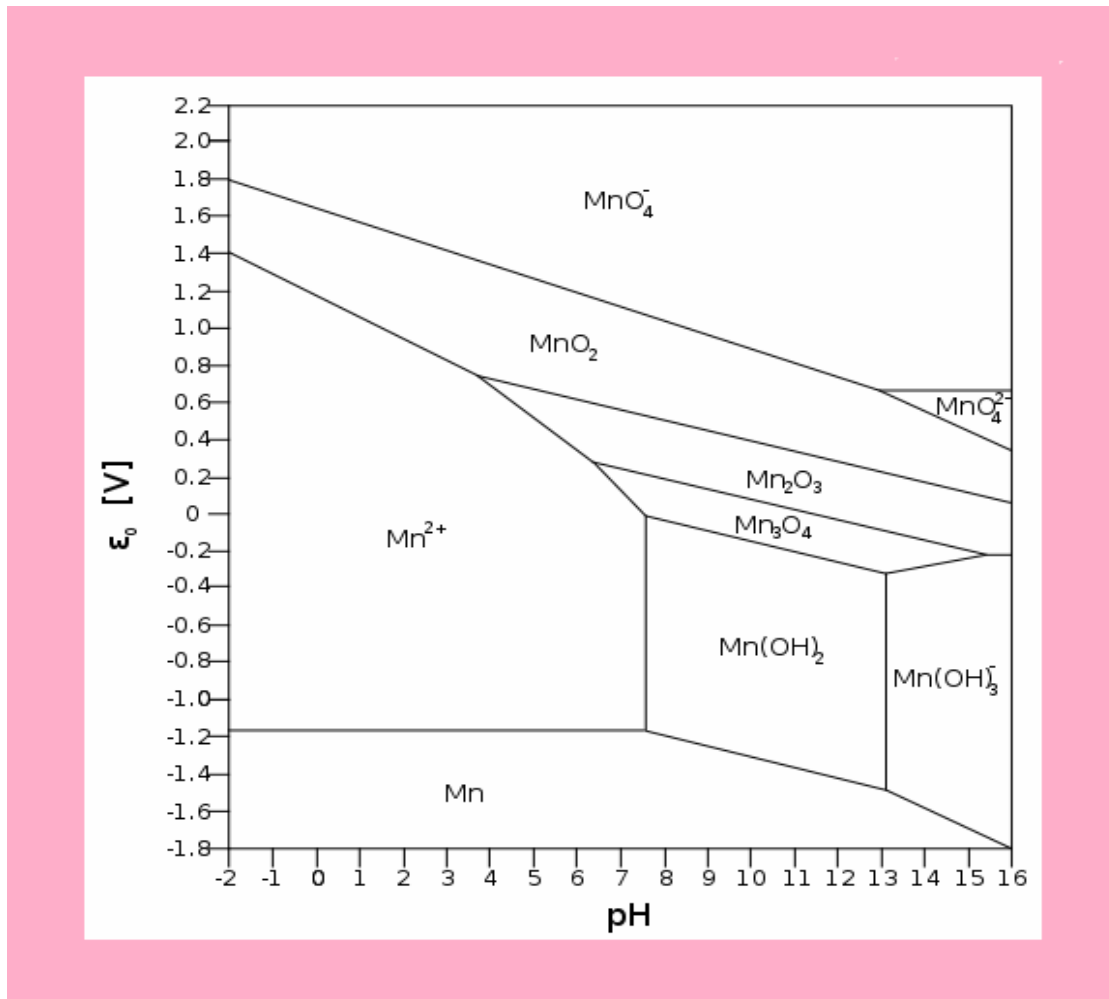


Figure 1.6 : Diagramme de Pourbaix du manganèse [10].

CHAPITRE II

Les cellules Electrochimiques primaires à électrolyte aqueux

II.1. Technologie de la pile :

II.1.1. Généralités [11]:

La pile est un générateur non rechargeable (encore appelé **générateur primaire**), permettant de produire de l'énergie électrique à partir de réactions mettant en jeu des espèces chimiques et des électrons ; c'est un **générateur électrochimique** d'électricité. La pile a une importance particulière dans l'activité humaine, en ce sens qu'elle **permet l'utilisation autonome de moyens et d'équipements électriques ou électroniques**, auxquels elle fournit de l'énergie électrique à partir d'un volume réduit et transportable de produits réactifs. Nous pouvons en effet prévoir pour les piles un progrès possible au maximum d'un facteur 10 environ en termes d'énergie massique par rapport aux piles classiques de type piles salines et alcalines. Les énergies massiques pratiques de ces piles salines et alcalines sont dans la gamme de 50 à 100 Wh/kg, alors que, idéalement, pour les piles les plus évoluées envisageables nous ne pouvons espérer, dans le meilleur des cas, qu'un peu plus de 1 000 Wh/kg à très faible régime.

Dans une pile, l'énergie disponible est en effet proportionnelle à la quantité de matière active introduite dans celle-ci (mais dépend aussi de la nature de ces matières actives), ce qui représente une masse et un volume d'autant plus grands que nous souhaitons une autonomie plus importante. La connaissance des matériaux actifs permet cependant de bien les choisir afin d'aboutir à la meilleure compacité pour une application donnée. Par ailleurs, les progrès incessants des composants électroniques réduisent les puissances nécessaires, et c'est surtout ce point qui permet de réduire la taille de la source d'énergie du fait de consommations diminuées.

Des progrès importants ont été obtenus pendant ces trente dernières années. Cependant, à vouloir disposer d'une énergie trop concentrée (grande autonomie pour un faible volume et/ou masse), nous nous acheminons inmanquablement vers des générateurs dont la densité d'énergie peut, dans certains cas, se rapprocher de celle de la dynamo ; une gestion très « fine » du fonctionnement de ces générateurs se révèle alors nécessaire afin d'éviter tout désagrément lors d'une utilisation pratique, éventuellement dans des conditions abusives. La libération trop rapide de l'énergie stockée dans de grosses piles de ce type peut en effet présenter un réel danger qu'il faut maîtriser en mettant au point des moyens techniques nécessaires à l'obtention d'un bon niveau de sécurité pour tout utilisateur.

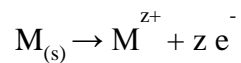
En ce qui concerne l'**environnement**, la plupart des piles comportent des composés généralement peu polluants : zinc, carbone, dioxyde de manganèse, lithium, potasse, polymères inertes, sels de lithium et solvants organiques de type ester, éther, etc., ne comportant que rarement des atomes ou des fonctions conduisant à des produits toxiques à proprement parler. Cependant, une grande

dispersion dans l'environnement de ces différentes piles n'est pas souhaitable pour des raisons de pollution en termes de quantité de déchets mais aussi de matières premières dont certaines peuvent être récupérables. Dans ce cadre, et compte tenu de réglementations nationales et internationales qui se développent, un retraitement afin d'en récupérer les matières les plus intéressantes économiquement est de plus en plus pris en compte par les sociétés manufacturières de piles.

II.1.2. Structure générale d'une pile [12] :

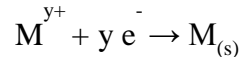
Une pile est formée de deux électrodes, le terme électrode signifie ici l'ensemble formé par le conducteur métallique qui conduit les électrons et la solution électrolytique dans laquelle il plonge.

A l'une des électrodes, il se produit une oxydation. Dans le cas d'une électrode métallique nous pouvons écrire ainsi la réaction d'oxydation.



Cette électrode est appelée anode par analogie avec le phénomène d'électrolyse où nous avons vu que l'oxydation se produit à l'anode. Cette électrode constitue la borne négative de la pile puisqu'elle fournit les électrons.

A l'autre électrode, il se produit une réaction de réduction. Dans le cas d'une électrode métallique, cette réaction peut s'écrire :



Cette électrode est appelée cathode par analogie avec le phénomène d'électrolyse où la réduction se produit à la cathode. Cette électrode constitue la borne positive de la pile.

La réaction globale qui se produit dans la pile est une réaction d'oxydo-réduction, somme de la réaction d'oxydation à l'anode et de la réaction de réduction à la cathode.

C'est cette réaction d'oxydo-réduction qui fournit l'énergie électrique en provoquant une différence de potentiel entre les électrodes, laquelle oblige les électrons à circuler lorsqu'on réunit les deux électrodes par un circuit électrique extérieur.

Lorsqu'on réunit les deux électrodes d'une pile par un circuit fermé, les électrons circulent spontanément depuis l'électrode qui a le plus tendance à libérer des électrons jusqu'à celle qui a le moins tendance à libérer les électrons.

II.1.3. Caractéristiques électriques d'une pile [14]:

Une pile est caractérisée par sa courbe de décharge $U = f(t)$, c'est-à-dire l'évolution de la tension délivrée en fonction du temps.

La chute brutale de la tension U et de l'intensité de courant i débitées correspond à la durée de fonctionnement maximale (t_{\max}) de la pile. La quantité maximale d'électricité que peut fournir la pile est appelée sa capacité et est notée C . Elle est exprimée en ampère-heure (A.h). La capacité théorique massique est la quantité d'électricité stockée rapportée à la masse de réactifs :

$$C = nF/M$$

Avec M : la masse molaire du réactif ; n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction par mole de réactif.

La capacité expérimentale peut être évaluée à partir de l'intensité moyenne i_{moy} correspondant au palier de la courbe :

$$C = i_{\text{moy}} \cdot t_{\text{max}}$$

Dans le cadre d'une pile rechargeable, la fraction de la capacité nominale récupérée est appelée le rendement coulombique (ou faradique) r :

$$R = C (\text{décharge}) / C (\text{charge})$$

Ce rendement est l'ordre de 70 à 80 % dans les meilleures conditions pour un accumulateur au plomb. Il est notamment limité par les réactions d'autodécharge (réaction électrochimique parasites).

L'énergie totale que peut fournir la pile est l'énergie électrique massique :

$$E_m = U_{\text{moy}} \cdot i_{\text{moy}} \cdot t_{\text{moy}} / m$$

U_{moy} est la tension moyenne et m la masse du générateur. L'énergie électrique massique s'exprime en watt-heure par kilogramme (Wh / Kg). L'énergie totale que peut fournir la pile rapportée à son volume est l'énergie électrique volumique. Elle s'exprime en watt-heure par mètre cube (Wh/m³).

La puissance disponible par unité de masse P dépend de l'intensité du courant de décharge :

$$P = U \cdot i / m \quad \text{avec : } i = C / t$$

Les variations de la puissance en fonction du courant de décharge passent par une valeur maximale .Le régime de décharge est caractérisé par la valeur du courant de décharge exprimée en fonction de la capacité (On indiquera décharge a C. 10 C ; C/10 ; C/100.....).

Exemple :

$C_{10} = 20$ Ah signifie que la batterie est capable de fournir un courant de 2 A pendant 10 h a la température ambiante nominale.

Si les conditions de température ou d'intensité de décharge changent, la pile ne restituera pas la même quantité d'énergie .La durée de vie d'une pile est définie par le temps de conservation au bout duquel la pile a perdu 60 % de l'énergie stockée. Pour un accumulateur, elle est définie par le nombre de régime de charge /décharge que l'on peut effectuer .Elle est généralement plus longue si les décharges sont peu profondes.

II.1.4.Mode de calcul de la capacité théorique d'une pile [11]:

Afin de pouvoir fournir un courant pendant une durée compatible avec l'application , la pile doit comporter une quantité suffisante de matières actives dans ses électrodes .Sa capacité est habituellement exprimée en ampères-heures (1 Ah = 3600 C)

Au plan théorique et en reprenant l'exemple du paragraphe précédent , d'après les caractéristiques physiques du zinc nous pouvons calculer une capacité massique théorique de 820 Ah/Kg de zinc sur la base d'une réaction a deux électrons par atome de zinc .Dans le cas du MnO_2 qui met en jeu une réduction a 1 électron pour un motif MnO_2 , cela conduit a une capacité massique théorique de 308Ah/Kg de dioxyde de manganèse , la capacité massique théorique calculée sur la base de la réaction citée est donc obtenue selon la relation :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-}$$

Avec :

C_t capacité massique théorique de la pile considérée,

C_+ capacité massique théorique de la matière active positive,

C_- capacité massique théorique de la matière activé négative.

Au plan pratique, la capacité d'une pile est déterminée en effectuant une décharge sur une résistance constante ; c'est notamment le cas pour les modules cylindriques aux formats usuels : R6, R12, R14, R20 (respectivement AA, B, C, D). L'évolution de leur tension est relevée pendant la décharge et la capacité déterminée lorsque cette tension descend à une valeur dite tension de coupure. Cependant, les résultats obtenus pouvant varier dans de larges proportions en fonction de l'utilisation (consommation intermittente, consommation continue, ainsi que toutes les variantes entre les deux), l'adaptation d'une pile à une application spécifique peut obliger à définir un régime de décharge type pour cette application. Lors de la caractérisation, ce régime type est alors appliqué de façon répétitive jusqu'à épuisement de la pile, lorsque l'on atteint la tension de coupure fixée.

II.1.5.Énergie :

Ce que l'on calcule principalement pour une pile, c'est habituellement son énergie volumique. Les piles sont en effet des modules destinées à être utilisées dans des équipements portables et doivent donc rester de dimensions modestes. Cependant, pour des raisons de masse leur énergie massique présente également de l'intérêt.

✓ **L'énergie massique théorique** (en Wh /Kg) d'une pile est obtenue en multipliant la tension initiale théorique de cette pile par la capacité massique théorique obtenue à partir de la réaction globale de décharge.

✓ **L'énergie massique pratique** (en Wh / Kg) est obtenue en multipliant la tension moyenne de décharge, laquelle dépend du régime de décharge, par la capacité massique obtenue en fin de décharge de la pile dans les conditions fixées.

De la même façon on peut définir les énergies volumiques théorique et pratique.

✓ **L'énergie volumique théorique** (Wh / dm³) d'une pile est obtenue en multipliant les tensions thermodynamiques de cette pile par la capacité volumique théorique obtenue à partir de la réaction globale de décharge et des densités des matériaux utilisés.

✓ **L'énergie volumique pratique** (Wh /dm³) est obtenue en multipliant la tension moyenne de décharge, laquelle dépend du régime et de type de décharge, par la capacité volumique récupérée jusqu'à la fin de la décharge.

II.1.6.Courbe de décharge :

La courbe de décharge d'une pile est la représentation graphique de l'évolution de sa tension aux bornes pendant la décharge. Cette évolution est représentée en fonction soit du temps, soit de la capacité

déchargée, dans des conditions fixées : généralement a courant quasi constant sur une résistance a une température donnée[16].

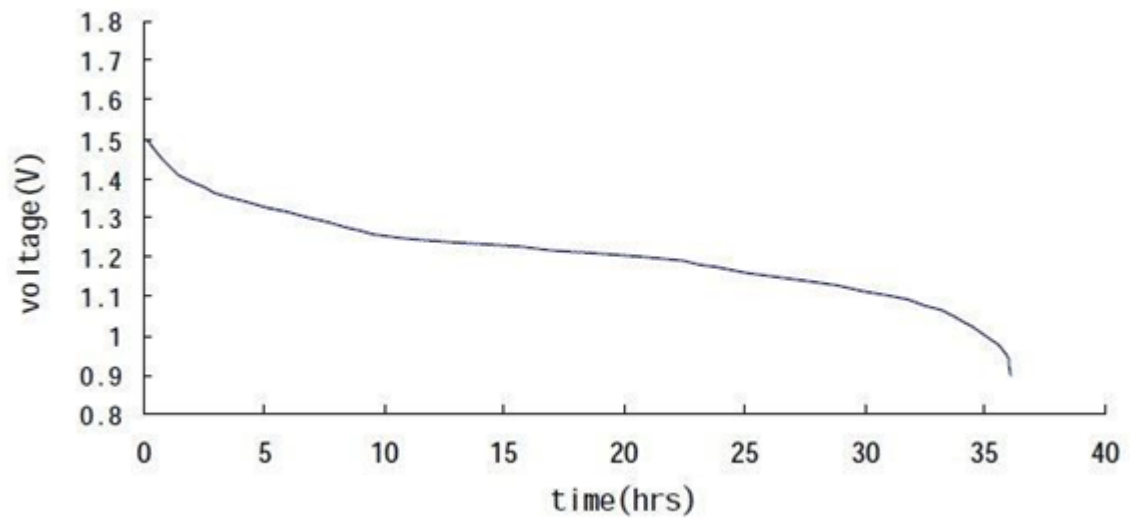


Figure 2.1. Exemple de courbe de décharge d'une pile[16].

II.2. Classification et types de piles :

Dès que deux électrodes sont opposées, il s'établit entre elles une différence de potentiel qui n'est nulle que si les deux électrodes sont strictement identiques : même réaction d'électrode, même concentration des réactifs, même pression des gaz, même température. On peut distinguer différents types de piles selon la nature de la différence entre les électrodes, donc selon l'origine de la différence de potentiel. La différence de potentiel d'une pile peut évidemment être provoquée par plus d'un facteur.

Il y a trois types de générateurs électrochimiques d'énergie électrique. Ce sont les piles classiques (Leclanché ou autres), les "piles à combustion" et les accumulateurs.

Dans les trois cas, on produit l'énergie électrique à partir de l'énergie chimique contenue dans des matières premières ou réactifs (un oxydant et un réducteur).

Dans une pile classique, les réactifs sont introduits en une fois, en quantité finie, lors de la fabrication. Lorsque ces réactifs sont épuisés, on remplace la pile par une nouvelle.

Dans une pile à combustion, au contraire, les matières premières sont introduites au fur et à mesure du fonctionnement. En principe, une telle pile peut donc fournir de l'énergie électrique aussi longtemps qu'on l'alimente en réactifs.

Un accumulateur fonctionne comme une pile classique lorsqu'on le décharge pour produire de l'énergie électrique. Celle-ci provient de l'énergie chimique des réactifs. Mais quand ces réactifs sont épuisés, on peut faire passer le courant en sens inverse à partir d'une source extérieure d'électricité. C'est alors la recharge de l'accumulateur au cours de laquelle l'énergie électrique régénère les réactifs à partir des produits pauvres en énergie. Contrairement à la pile, l'accumulateur peut donc effectuer la conversion électrochimique d'énergie dans les deux sens.

En résumé , les piles classiques, les piles à combustion ainsi que les accumulateurs lors du processus de décharge produisent de l'énergie; en outre, les accumulateurs stockent l'énergie électrique produite par d'autres sources.

II.2.1 Description de quelques piles [12]:

II.2.1.1. La pile Leclanché :

Une pile compte 3 constituants électrochimiques essentiels :

1. une anode métallique à laquelle nous associons le réducteur.
2. une cathode inerte, électrochimiquement parlant, à laquelle nous joignons systématiquement l'oxydant, en général un composé oxygéné d'un métal de transition.
3. un électrolyte pour assurer le passage des ions.

Pendant près d'un siècle, la cellule électrochimique qui a dominé mondialement le marché de la pile est due à un Français : Georges Leclanché (ingénieur de l'Ecole Centrale des Arts et Manufacture-brevet en 1866).

La cathode inerte est constituée de graphite. Comme le dioxyde de manganèse oxydant de la réaction électrochimique n'est pas conducteur, on l'utilise mélangé à du graphite et à du noir d'acétylène, le tout finement broyé pour assurer une parfaite cohésion et le meilleur passage possible des électrons vers l'oxydant. A la cathode on a affaire au couple Mn^{4+}/Mn^{3+} .

L'anode en zinc constituée du même matériau que le réducteur intervient donc dans la réaction électrochimique, elle constitue de plus le boîtier. Dans l'électrolyte on trouve un composé métallique : le chlorure de zinc. A l'anode on a affaire au couple Zn^{2+}/Zn .

Selon l'instant de vie de la pile, les composés du manganèse III varient, mais dans l'ensemble le composé est l'hydroxyde MnO_2H nommé manganite.

Un collecteur central d'électrons sous forme d'un bâton de graphite est nécessaire pour une cellule cylindrique.

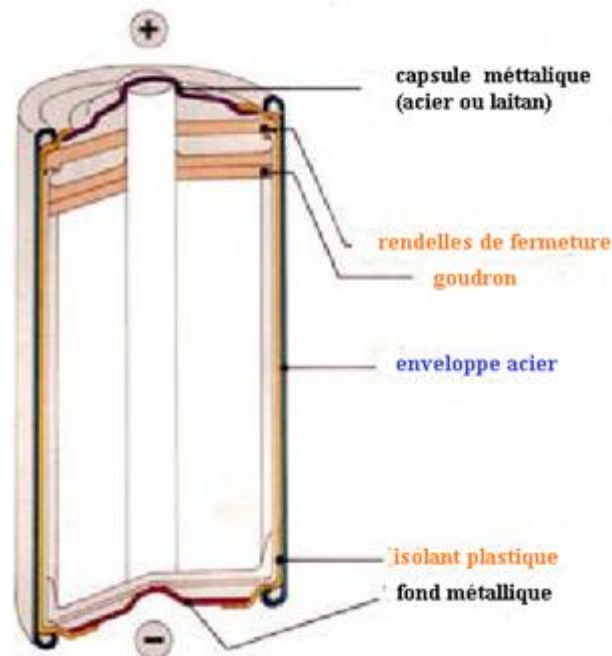
L'avantage de cette pile est de posséder un électrolyte gélifié (gel à base d'amidon de faible résistance interne). Ce gel imprègne un papier genre Kraft, séparant les volumes anodique et cathodique. Il doit rester parfaitement humide pour permettre le transport des ions, et le terme de pile Sèche souvent donné à la pile Leclanché est erroné. Bien sûr il se veut marquant pour insister sur l'apport de ce gel par rapport aux piles à électrolyte liquide.

L'anode se présente sous forme non divisée relativement compacte. La transformation en cation Zn^{2+} en surface va donc empêcher le métal plus profond de réagir. C'est pourquoi on ajoute le chlorure d'ammonium dans l'électrolyte (gênant dans l'absolu puisqu'acide donc, favorisant le dégagement d'hydrogène). En effet le zinc va être ainsi oxydé sous la forme du composé d'addition $Zn(NH_3)_2Cl_2$ donnant de cristaux dans l'électrolyte, et libérant ainsi le métal de la présence gênante de Zn^{2+} à sa surface.

La durée de vie de la pile est fonction de la qualité du dioxyde de manganèse employé. La durée de vie de l'appareil qui utilise la pile dépend de la finition de la pile et de sa bonne utilisation.

ELEMENT DE PILE CYLINDRIQUE TYPE LECLANCHE

contacts électriques, protections



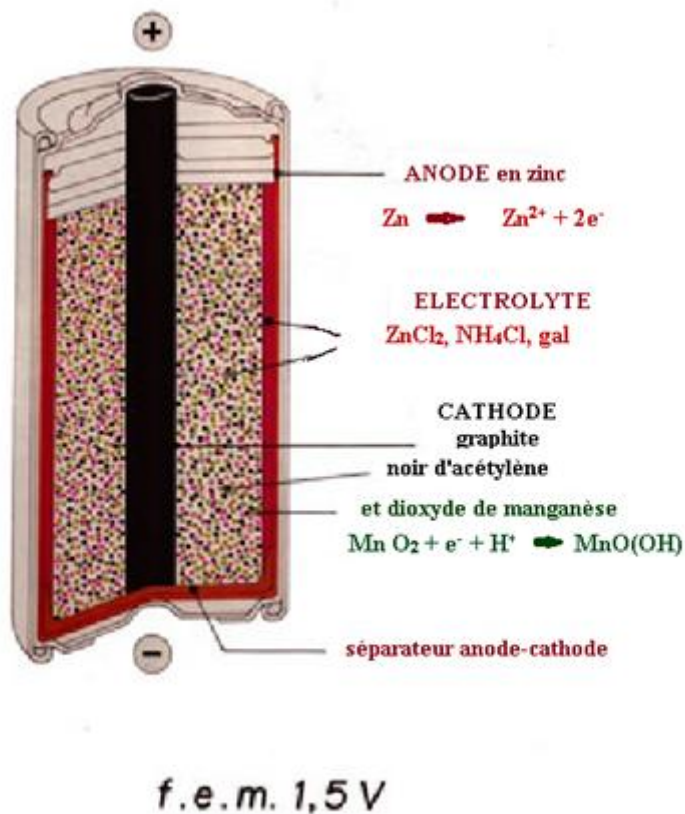


Figure 2.2. Élément de pile cylindrique type Leclanché [12].

II.2.1.2. La pile alcaline [12] :

La pile alcaline dite "au manganèse" n'est pas historiquement la première proposition alcaline, puisque pour les besoins de la deuxième guerre mondiale, un chercheur Américain autodidacte Samuel Ruben secondé par l'homme d'affaires et réalisateur Philipp Rogers Mallory construisit la pile dite "au mercure".

L'oxyde mercurique considéré comme trop onéreux pour permettre à ce genre de pile de se généraliser sur le marché, Ruben reprit tout simplement dans les années 50 les constituants de la pile Leclanché en y changeant l'électrolyte et la manière de les assembler.

A l'anode le réducteur est toujours le zinc. **La première différence** avec la pile Leclanché est qu'il ne constitue plus le boîtier, et que pour augmenter la surface réactionnelle on l'emploie sous forme de poudre. Comme précédemment pour réduire la polarisation on le prend amalgamé.

Le collecteur d'électrons n'est plus le graphite, **deuxième différence**, mais un clou en acier, central de par la forme cylindrique de la pile, sur lequel vient s'empaler une espèce de sac contenant la poudre métallique. A l'anode on a affaire au couple : $\text{Zn(OH)}_4^{2-} / \text{Zn}$.

A la cathode l'oxydant est toujours le dioxyde de manganèse, comprimé avec du graphite en poudre pour assurer la conduction et, **troisième différence**, le collecteur compact d'électrons est constitué du premier boîtier en acier venant coiffer la couronne cylindrique de la masse cathodique.

Dans cette pile on peut loger 2,5 fois plus de dioxyde de manganèse que dans la pile Leclanché, et comme de plus on a augmenté la surface réactionnelle du zinc, on prévoit de suite qu'une pile alcaline durera plus longtemps. A la cathode on a affaire au couple : $\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$

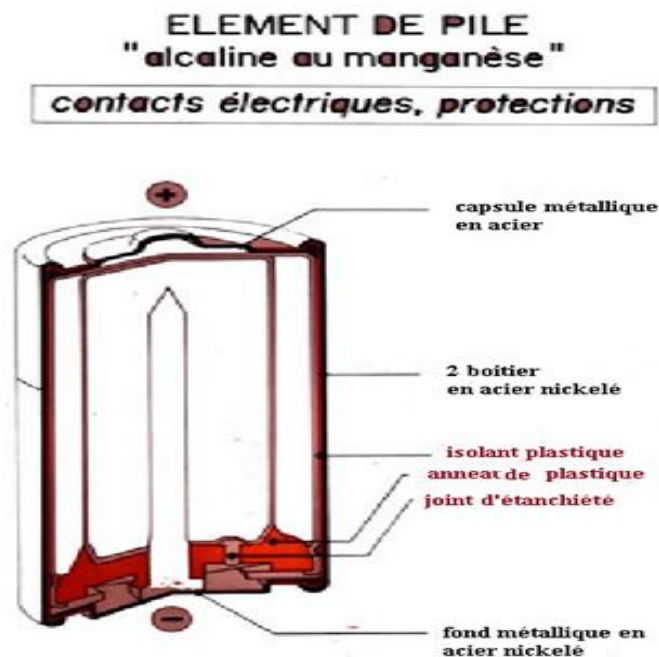
La quatrième différence, et la plus remarquable, est que l'électrolyte est de la potasse en solution concentrée. La potasse imprègne le sac de fibres plastiques qui sépare les compartiments anodique et cathodique, et afin que l'ensemble soit le plus efficace possible, oxydant et réducteur en poudre en sont imbibés.

Oxydant et réducteur sont donc identiques dans la pile Leclanché et dans la pile Mallory, seul le milieu réactionnel est changé. La f.e.m. offerte est sensiblement la même dans les deux cas.

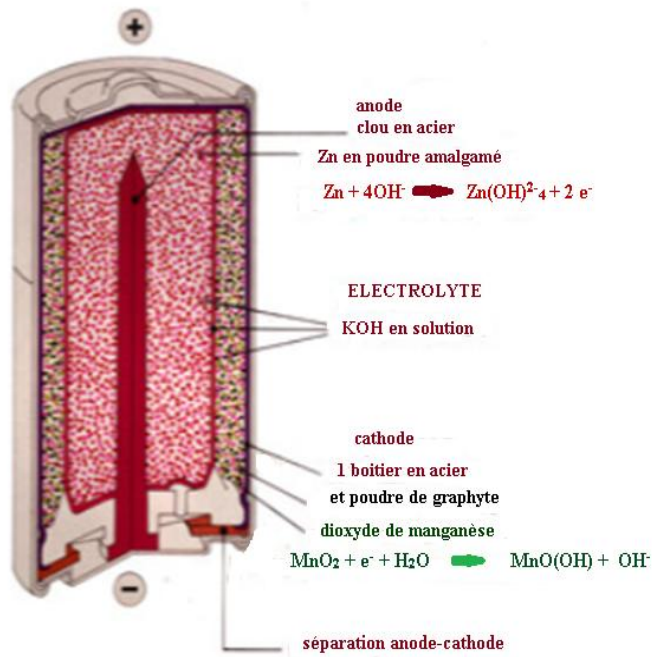
Pour empêcher les fuites, en particulier de potasse, et les déformations, un second boîtier, très résistant en acier nickelé est ajouté.

Extérieurement les contacts électriques ont une allure équivalente à ceux présentés par la pile Leclanché puisque quel que soit le type de pile employé, il est conçu pour venir se loger dans des espaces de volume donné dans les appareils d'utilisation.

Les schémas présentés correspondent aux formes cylindriques mais aussi bien en pile saline qu'en pile alcaline, les cellules peuvent être plates. Sur une plaque rectangulaire de zinc, se place le papier Kraft imbibé d'électrolyte, surmonté d'une couche épaisse de poudres de dioxyde de manganèse et de graphite, un revêtement carboné termine l'empilement. Superposées par 6, ces cellules constituent vraiment une pile, type Volta, de forme parallélépipédique de 9 v.



réactions électrochimiques essentielles



f. e. m. 1,5 V

Figure 2.3. Élément de pile cylindrique type alcaline [12].

CHAPITRE III

Les cellules électrochimiques primaires au lithium

III.1.Présentation générale[11] :

Le lithium, qui a le potentiel le plus négatif et la plus forte capacité massique des matériaux d'anode solides, est apparu comme le métal permettant d'atteindre les plus hautes énergies massiques dans les piles, lorsqu'il est associé à une cathode de potentiel élevé.

Le nombre des différentes piles au lithium est important, car les recherches de cathodes adaptées à l'obtention de bonnes performances a conduit à examiner beaucoup de matériaux. Cette variété des matériaux de cathodes s'explique par la possibilité d'étudier des combinaisons de plusieurs éléments : Oxydes ou sulfures de métaux de transition, halogénures, oxyhalogénures, carbones, certains composés organiques, etc. Ces piles, qui ont une cathode soit solide (Li / CuO, Li / MnO₂, Li / CF_x, etc. .), soit liquide (Li / SOCl₂, etc. .), et peuvent comporter un électrolyte solide dans certains cas, n'ont pas toutes abouti à des fabrications industrielles importantes.

L'utilisation de ces piles est sans cesse croissant, notamment dans les applications portables ou portatives, pour lesquelles la compacité de la source d'énergie est un point crucial.

III.1.1.Généralités :

Dans les travaux menés pour améliorer les sources d'énergie électrochimiques, les chercheurs et les ingénieurs ont étudié la plupart des éléments et compositions des éléments disponibles. La recherche d'énergies massique et / ou volumiques importantes est directement liée à l'étude et la sélection des matériaux actifs d'électrode, par le choix de ceux qui permettent de fortes capacités massiques aussi bien qu'un potentiel le plus bas possible pour les matériaux d'anode et le plus haut possible pour les matériaux de cathode .

Sur le plan idéal, il faudrait prendre le lithium qui a le potentiel le plus négatif et la plus forte capacité massique des matériaux d'anode solides d'une part et le fluor qui a le potentiel le plus élevé et la capacité massique des matériaux de cathode la plus importante (+2,87 V/ENH et 1410,65 Ah/Kg).S'il était possible de faire fonctionner une telle pile, l'élément aurait une tension de 5,91V environ, alors que l'énergie massique théorique serait alors de 6 106 Wh/Kg. L'énergie massique pratique pourrait atteindre 1 500 Wh/Kg à 2 000 Wh /Kg. Malheureusement, l'utilisation (ainsi que la manipulation) du fluor est difficile et dangereuse, et relève de technologies sophistiquées, alors qu'au plan

électrochimique les fluorures sont généralement bloquants du fait de la formation de couches très isolantes, ioniques et électroniques.

La recherche de capacités massique importantes pour les matériaux d'anode à donc tout naturellement conduit les scientifiques à sélectionner le lithium, matériau solide à la température ambiante (température de fusion : 180,5°C). Ce métal alcalin est le plus électropositif et a, de ce fait, un potentiel d'électrode parmi les plus négatifs.

A température ambiante, les principales caractéristiques du lithium sont :

- Potentiel d'électrode (calculé sur la base d'une enthalpie libre de $- 293\,750\text{ J/mol}$ à 25°C).....-3,045 V/ENH ;
- Capacité massique 3 861,67Ah/Kg ;
- Capacité volumique.....2 062,13Ah/dm³ ;
- Masse volumique0,534 g/cm³ ;
- Capacité thermique massique3,57 J/g (0,852cal/g) ;
- Résistivité à 20°C9,35μΩ.Cm.

Le potentiel très négatif du lithium lui conférant une réactivité élevée, il a été nécessaire d'étudier des électrolytes capables de supporter ces potentiels très bas sans présenter de réaction de réduction notable, au moins cinétiquement. Les travaux sur les électrolytes utilisables avec le lithium ont ainsi commencés au début des années 1960, alors que les premières piles au lithium étaient commercialisées au début des années 1970, tout d'abord dans certaines applications militaires, puis civiles ensuite.

Depuis le début des travaux, les progrès ont été très importants. Des piles de plusieurs dizaines de milliampères-heures (piles bouton pour les montres et calculatrices par exemple) à la dizaine de milliers d'ampères-heures (source d'énergie de secours dans certaines applications militaires) ont été réalisées et utilisées.

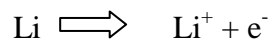
Les avantages des piles au lithium sont d'avoir une énergie massique bien plus élevée que les piles classiques à anode de zinc, mais aussi d'avoir un potentiel d'élément généralement plus élevé (réduction du nombre d'élément dans les packs pour les tensions élevées), une plage de température de fonctionnement qui peut être plus grande (les piles lithium-chlorure de thionyle peuvent fonctionner

jusqu'à -40°C) et une aptitude au stockage bien meilleure (très faible autodécharge ; pour les piles lithium-oxyde de cuivre, la perte de capacité réellement mesurée est de l'ordre du pour-cent sur une période de dix ans).

L'inconvénient majeur des piles au lithium apparaît lors de leur fabrication. La réactivité du lithium vis-à-vis de l'eau, de l'oxygène en présence d'eau, de l'azote en présence d'eau est telle qu'il est nécessaire de les fabriquer dans des conditions adaptées afin d'obtenir les performances voulues. Notamment, leur fabrication en salle sèche est une quasi-obligation, ce qui conduit à des investissements très supérieurs à ceux effectués pour les piles classiques. La réduction de leur coût de fabrication ne pourra donc être effective que si ces mêmes fabrications atteignent des volumes suffisants pour amortir les investissements supérieurs liés à la mise en œuvre de ces nouveaux systèmes.

III.1.2. Réaction de décharge de l'électrode de lithium :

Dans tous les systèmes comportant une anode de lithium, la réaction de décharge est :



Cette réaction correspond à l'oxydation du lithium métallique en ions lithium métallique en ions lithium, qui passent en solution dans l'électrolyte et sont transportés vers la cathode dans laquelle la combinaison matériau de cathode-ions lithium et électrons (ayant traversé le circuit extérieur dans lequel leur énergie a été utilisée) donne des produits de réaction.

III.1.3. Différents couples de piles fabriquées :

La variété des piles au lithium est grande : les différents couples électrochimiques primaires qui ont été ou sont encore fabriqués sont les suivants :

-Li / CF_x ;

-Li / SO₂ ;

-Li / SOCl₂ et Li / SO₂Cl₂ ;

-Li / Ag₂CrO₄ et Li / AgCl ;

-Li / CuO , Li / CuS et Li / Cu₄O(PO₄)₂ ;

-Li / MnO₂ ;

-Li / FeS₂ et Li / FeS ;

-Li / V_2O_5 ;

-Li / I_2 .

D'autres ont simplement fait l'objet de travaux de base :

-Li- BrF_3 ;

-Li- $Bi_2Pb_2O_5$ et Li- Bi_2O_5 ;

-Li- CrO_x ;

-Li- H_2O et Li- H_2O_2 ;

-Li- PbI_2 et Li- PbS .

La classification des piles au lithium peut être faite selon la nature des matériaux de cathode, en distinguant, par exemple, les piles à cathode solide, des piles à cathode liquide (ou soluble) ; il existe également des piles à électrolyte solide telles que les piles lithium-iode utilisées dans les stimulateurs cardiaque (Li- I_2), ainsi que d'autres versions comportant une cathode de composé au plomb (PbI_2 , PbS).

III.1.4. Piles à cathode liquide :

Le fonctionnement vient de la particularité du lithium (très réactif) à se recouvrir d'une couche de passivation par réaction directe avec la cathode liquide, lors du remplissage de la pile avec la solution électrolytique comportant donc le matériau de cathode. La mise en contact direct de l'anode et de la cathode dans une pile doit en principe conduire à une autodécharge complète de celle-ci. Cependant, dans le cas présent, la formation d'une fine couche de passivation conductrice ionique non conductrice électronique permet, d'une part, d'arrêter l'autodécharge et, d'autre part, d'effectuer la décharge de la pile lors d'une utilisation du fait de sa conductivité ionique. La cathode liquide sert par ailleurs de solvant de l'électrolyte, qui est généralement du tétrachloroaluminate de lithium $LiAlCl_4$ dans le cas de la pile au chlorure de thionyle (Li- $SOCl_2$) ou du bromure de lithium $LiBr$ dans le cas de la pile lithium-dioxyde de soufre (Li- SO_2).

III.1.5. Piles à cathode solide :

Leur fonctionnement est plus classique en ce qu'il comporte un solvant d'électrolyte de type organique, ou mélange de solvants organiques (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, diméthoxyéthane, gamma-butyrolactone, etc.) dans lequel est dissous un sel de lithium :

$LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiClO_4$, etc.

III.1.6. Contrainte de sécurité :

La mise au point de piles, toujours plus performantes (plus d'énergie dans un volume et /ou une masse donnés) conduit inéluctablement à prendre en compte les aspects concernant la sécurité de l'utilisation de ces piles. La libération intempestive de toute l'énergie contenue peut en effet conduire à des effets dangereux : éclatements, projections de produits chimiques éventuellement très chauds et agressifs, voire l'explosion dont l'importance sera d'autant plus grande que la pile aura un volume et / ou une masse élevés (plus de matières réactives).

Afin de limiter les risques éventuels, les fabricants des piles mettent en œuvre des dispositifs permettant de réduire certains risques : opercule de dépressurisation (pour éviter l'éclatement notamment), conception de faible puissance et / ou ajout d'un fusible réversible ou non (pour éviter les régimes trop élevés), diode (pour éviter une recharge accidentelle), etc.

Il est par conséquent absolument déconseillé d'ôter ces systèmes de sécurité et fortement recommandé de suivre les instructions du fabricant quant aux conditions d'utilisations.

Cependant, tous les dispositifs mis en œuvre ne couvrent pas la totalité des cas dans lesquels des risques peuvent apparaître ; par exemple, les contraintes physiques extérieures : la mise au feu accidentelle ou l'incinération, l'écrasement, la perforation et l'ouverture, que ce soit dans des conditions accidentelles ou par action volontaire.

III.2. Piles lithium-dioxyde de manganèse :

La pile lithium-dioxyde de manganèse (Li /MnO₂) a été une des premières piles au lithium à cathode solide à être utilisée commercialement, dès 1976, du fait de ses caractéristiques intéressantes en termes de performances, mais aussi de coût . L'oxyde de manganèse conduit à une pile dont la tension est de l'ordre de 3V en circuit ouvert, et cette tension élevée lui confère d'emblée une forte énergie massique, au moins le double de celle des piles alcalines.

Très approximativement, à format de pile et tension équivalents (deux éléments en série pour les systèmes classiques salins et alcalins), si les piles alcalines ont des temps de décharge environ double de ceux obtenus avec des piles salines, les piles Li /MnO₂ permettent des temps de décharge au moins deux fois supérieurs à ceux des piles alcalines ; dans certaines conditions, cette supériorité peut atteindre près de dix fois . De plus, leur tension moyenne de décharge de l'ordre de 2,8 V est également supérieure à la tension moyenne de décharge des éléments conventionnels qui est de l'ordre de 2 * 1,2 V (deux éléments en série).

Ce type de pile présente de bonnes caractéristiques de conservation en stockage et permet une large gamme de température d'utilisation. Il apparaît comme un remplaçant de la pile l'Oxyde d'Argent-Zinc, notamment dans les applications en photographie.

III.2.1. Constituants :

La matière active cathodique est constituée par un mélange de dioxyde de manganèse, de noir d'acétylène et d'un polymère comme le Téflon, l'ensemble étant comprimé pour former la cathode. De nombreuses études ont été réalisées afin d'identifier l'oxyde manganèse le plus actif en milieu organique ; il a été notamment établi qu'un traitement thermique de déshydratation a au moins 250°C était nécessaire, si l'on voulait obtenir un matériau de capacité massique élevée pour les utilisations dans des piles au lithium. Ce traitement thermique fait cependant décroître, la tension de cellule en circuit ouvert ainsi que la tension moyenne de décharge mais assure au matériau de cathode une meilleure stabilité en stockage. La tension baisse d'autant plus que la température de traitement utilisée est élevée, mais cette variation n'est cependant que de 200 à 300 mV. Il a ainsi été établi que la structure gamma apparaît comme la structure la plus active en milieu organique, mais les structures beta et beta-gamma présentent également de l'intérêt par leurs capacités de décharge qui peuvent être supérieures pour des tensions de fin de décharge assez basses.

La matière active anodique est constituée par du lithium métallique sous la forme d'une feuille mince utilisée tel que, ou plaquée sur un microdéployé métallique servant de collecteur électronique. Pour des productions significatives, l'assemblage des électrodes ainsi que leur mise en boîtier sont effectués en salle sèche afin d'éviter une reprise d'eau, néfaste à un bon fonctionnement du système.

Le milieu électrolytique est généralement une solution de perchlorate de lithium dans un mélange de solvants organiques comme le carbonate de propylène avec le 1,2 diméthoxyéthane dont la conductivité est un peu supérieure à 0,01 S/cm pour un mélange 1:1 à la température ambiante. Cependant d'autres solvants peuvent être utilisés comme la gamma-butyrolactone et le diméthylsulfoxyde, ou alors d'autres sels de lithium comme le tétrafluoroborate de lithium LiBF₄. Les solvants utilisés sont distillés sous vide afin d'éliminer la plus grande partie de l'eau présente, alors que les sels sont séchés sous vide à température élevée. La préparation des électrolytes est effectuée soit en boîte à gants sous atmosphère contrôlée, soit en salle sèche.

Le séparateur utilisé dans cette pile est non-tissé de fibres de polypropylène ou un film microporeux.

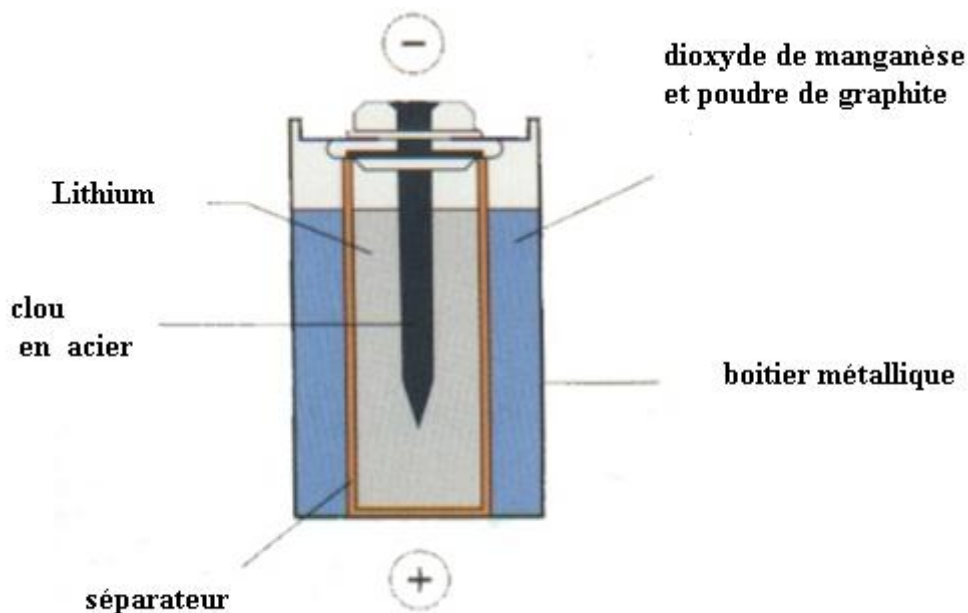
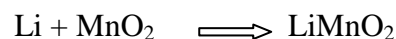


Figure 3.1. Pile au lithium [12]

III.2.2. Réaction globale de décharge :

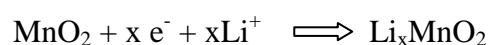
La réaction globale de décharge est une réaction à un seul électron par motif dioxyde de manganèse ; elle peut s'écrire :



Cette réaction, dans laquelle le métal de transition, le manganèse, passe de l'état d'oxydation (+4) à l'état d'oxydation (+3), conduit à la formation d'un oxyde de manganèse lithié.

Au plan électrochimique, cette réaction globale est la résultante de deux réactions :

- la réaction d'oxydation à l'anode avec passage en solution des ions lithium formés ;
- la réaction électrochimique de réduction à la cathode. La réaction d'insertion d'ions lithium dans la structure du matériau de cathode s'écrit généralement :



Avec $0 \leq x \leq 1$.

III.2.3. Caractéristiques :

La tension maximale des piles Li /MnO₂, en circuit ouvert, peut se calculer également à l'aide de la variation d'enthalpie libre de la réaction globale ; cependant, elle n'est pas bien identifiée. En s'appuyant sur les valeurs mesurées de tension en circuit ouvert de 3,5V, l'enthalpie libre de formation du composé d'intercalation du lithium dans la structure de dioxyde de manganèse aurait une valeur inférieure ou égale à -337,7 KJ, à la température ambiante. Les mesures effectuées sur les piles montrent que leur tension d'utilisation est généralement de 2,7 à 2,9 V pour des régimes de décharge moyens, et leur tension pratique en circuit ouvert un peu au – dessus de 3V. Dans le cas d'un dioxyde de manganèse traité thermiquement à 100°C, une tension de 3,5V a été mesurée à très faible régime, avec cependant une réduction importante de la capacité disponible.

Les réactions que nous avons écrites permettent de calculer les énergies spécifiques théoriques. Nous avons reporté dans le tableau les capacités massiques théoriques et les tensions de couple calculées, à partir des réactions et des valeurs de variation d'enthalpie libre. Les énergies massiques théoriques déduites sont reportées dans la dernière colonne.

Tableau N°3.1. : caractéristiques des piles Li / MnO₂

Caractéristique	Capacité massique (Ah / Kg)	Tension (V)	Energie massique (Wh / Kg)
Théorie	285,5	3,5	999
Pratique		2,9 vco (1) 2,7 à 2,8	135 à 330 Suivant la conception et les régimes de décharge utilisés
(1) vco tension en circuit ouvert			

Dans la pratique, en moyenne, l'énergie massique des piles Li / MnO₂ est environ 205Wh / Kg (valeurs recueillies entre 135 à 330 Wh / Kg suivant les constructions utilisées) pour 455 Wh / dm³ (valeurs recueillies entre 305 à 710 Wh / dm³ suivant les constructions utilisées), c'est-à-dire une masse volumique de 2,2 g / cm³ en moyenne.

La particularité de ces piles est d'avoir une très bonne aptitude à la conservation de la charge ; leur auto décharge n'est en effet que de l'ordre de quelque pour-cent par an. Cependant, le fonctionnement de cette pile en dessous de la température de -20 °C conduit à une perte de capacité

importante, mais de très faibles courants permettent d'obtenir des capacités encore raisonnables jusque vers -50°C . Cette pile serait cependant sensible à de très faibles courants de « recharge » accidentels ou non, qui provoquerait des dégâts importants sur ses caractéristiques.

III.2.4.Formats :

Ces piles ont été fabriquées essentiellement dans des formats bouton, cylindriques et prismatiques, pour des applications à faible ou moyenne puissance. Les capacités réalisées sont plutôt modestes : de l'ordre de quelques centaines de milliampères-heures jusqu'à la dizaine d'ampères-heures. La technologie utilisée pour les éléments cylindriques est généralement de type bobine inversée, mais la technologie à électrodes spiralées est parfois utilisée. Compte tenu de l'intérêt que peut présenter ce couple électrochimique, des prototypes de pile de plus de 100 Ah ont été réalisés dans des formats prismatiques et testés pour des applications aux transmissions.

Bien que ces piles puissent être manipulées aisément au plan de leur sécurité d'utilisation, il est fortement recommandé de ne pas tenter de les recharger ou de les incinérer. Certaines comportent d'ailleurs les systèmes de sécurité (que l'on trouve dans la plupart des piles au lithium) comme un opercule de dépressurisation, une diode pour empêcher la recharge, un fusible réversible ou non, etc.

III.2.5.Applications :

Elles sont nombreuses et concernent notamment des applications civiles comme dans les montres, les appareils photo, les calculatrices, le maintien mémoire (CMOS), les horloges électroniques, la télémétrie, les compteurs de chaleur, les alarmes électroniques, mais aussi des applications industrielles et militaires. Dans les technologies permettant des puissances supérieures, les applications sont alors les lecteurs comportant des moteurs électriques, les flashes photo, les jouets et la petite électronique.

Les stimulateurs cardiaques :

Un pacemaker (stimulateur cardiaque) est un appareil électronique implanté qui prend en charge la commande du rythme cardiaque lorsque le mécanisme naturel fait défaut.

L'appareil comporte une pile et un circuit électronique qui transforment le courant continu en impulsions électroniques de brève durée.

Le cœur suit le rythme qui lui est imposé par cet appareillage qui délivre des stimuli durant environ 1 milliseconde, ayant une amplitude de quelques volts et apparaissant 70 à 80 fois par minute.

Le système est enfermé dans une boîte scellée faite de métal ou d'époxyrésine qui est implanté sous la peau dans la région sous-claviculaire. On utilisait initialement des piles au mercure. Elles sont

aujourd'hui remplacées par des piles au lithium. Ces dernières sont plus compactes et ont une durée de vie de 5 à 10 ans.

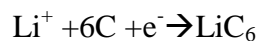
Les impulsions électriques sont transmises au cœur par des électrodes bien isolées, conduites par une veine dans le ventricule droit. L'excitation du cœur et sa contraction font suite aux petites décharges électriques qui apparaissent à l'extrémité de ces électrodes.

Les pacemakers furent initialement utilisés pour les patients présentant un pouls lent (< 50/min) à la suite d'une interruption des voies de conduction entre les oreillettes (où se trouve la "pile" naturelle qui induit des contractions cardiaques) et les ventricules (Maladie d'Adams-Stokes due à un bloc auriculo-ventriculaire). Elles sont également utilisées lorsque la "pile" naturelle fait défaut (maladie du sinus). Ces appareils empêchent les syncopes et les décompensations cardiaques qui peuvent résulter des rythmes trop lents. Le premier pacemaker fut implanté en 1958.

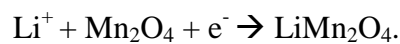
III.3. Accumulateurs lithium-ion[14] :

Les accumulateurs au lithium ont également fait une remarquable avancée depuis 1993 la légèreté et la densité d'énergie élevée l'emportent sur les inconvénients liés à l'utilisation des électrolytes non aqueux. Les accumulateurs lithium-polymères développés depuis les années 1980 peuvent être aisément miniaturisés.

Dans les accumulateurs à intercalation de lithium, au cours de la charge, le graphite (borne négative) insère du lithium provenant de la borne positive constituée par des oxydes ou des sulfures mixtes de métaux de types LiMn_2O_2 .

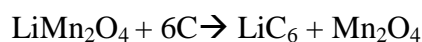


Au cours de la décharge, les atomes de lithium insérés dans la matrice de carbone (anode) sont oxydés et vont s'intercaler dans l'oxyde non-stœchiométrique LiMn_2O_2 de la cathode.



Il y a eu cours de ce processus basculement du lithium (électrodes « rocking-chair »).

La réaction globale pour l'accumulateur est donc :



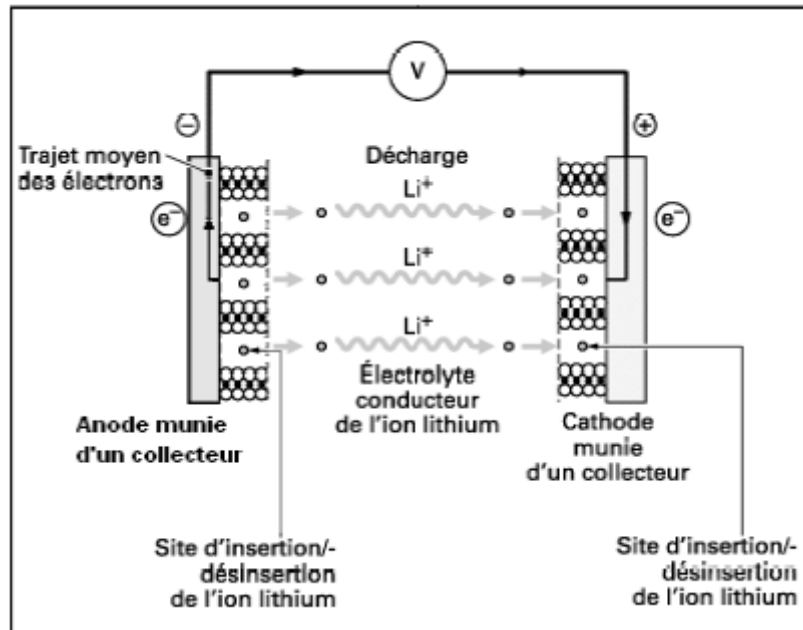


Figure 3.2. Schéma illustrant la décharge d'une cellule Li-ion [15]

1. Les Li insérés dans l'électrode négative se décomposent en Li^+ et en électron (e^-).
2. Les électrons sont récupérés par le collecteur (en cuivre ou aluminium) et transmis à l'appareil branché.
3. Les ions se déplacent dans l'électrolyte puis à travers le séparateur pour rejoindre l'électrode positive.
4. A l'électrode positive, ils se recombinaient avec un électron ayant circulé dans le circuit pour donner du lithium dans l'oxyde.

Les séparateurs sont des films polymères PE (polyéthylène), PP (polypropylène) ou des céramiques microporeuses. Les capacités massiques pour ce type d'accumulateur sont l'ordre de 140 Ah /Kg pour une tension de l'ordre 4.0 volts. Les accumulateurs au lithium de type « bouton » ou « aiguille » fonctionnent le plus souvent selon leurs types de combinaison d'électrodes : (Li- V_2O_5), (Li-C) ou (Li-Nb/ V_2O_5). De par leurs faibles charges, ces accumulateurs visent des applications très spécifiques telles que la sauvegarde de mémoire d'ordinateur etc.

Ces batterie présentent le meilleur rapport puissance et autonomie pour le véhicule électrique mais cependant elles sont instables en surcharge avec des risques d'explosion le challenge est de sécuriser ces batteries en surcharge, lors des tests aux chocs (accident de voiture) et d'améliorer leur

fonctionnement aux basses températures. Reste aussi le problème de l'approvisionnement en lithium pour des utilisations à grande échelle.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le dioxyde de manganèse est le constituant principale utilisé dans les électrodes positives des piles salines, des piles alcalines, et des piles au lithium. La capacité de ces piles dépend essentiellement des évolutions ayant lieu à l'électrode positive. Le mécanisme de réduction de l'électrode MnO_2 a fait l'objet et fait toujours l'objet d'études diverses. Le mécanisme de réduction dépend de la forme cristallographique et surtout de sa constitution en ion hydroxyles, en molécules d'eau, en ion Mn^{4+} et en ion Mn^{3+} . Ces ions constituent une solution solide qui influence l'activité du matériau.

L'objet de notre présente étude est de faire une synthèse bibliographique sur MnO_2 en détaillant ses principales variétés allotropiques et leurs obtentions.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les cellules électrochimiques primaires dans lequel il est utilisé. Il s'agit de la pile saline et la pile alcaline. La capacité de ce type de pile dépend essentiellement de la variété de MnO_2 utilisé et de son mode de réduction.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les cellules électrochimiques dans lesquelles MnO_2 est utilisé avec le lithium. Les travaux divers effectués sur ce type de piles en montrant une fois de plus l'importance de ce matériau.

Référence Bibliographique

- [1] K.Noufel
Mémoire de master Recyclage du Bioxyde de Manganèse des piles usagées
–université de BBA –Année 2009.
- [2] O.Glemser , G.Gattow et H.Meier Z.Among. Chem
309 (1961)1.
- [3] R.Giovanoli
Proc. MnO₂ Symp. Tokyo (1980) p.113
- [4] P. Strobel, J. Joubert et M. Rodriguez
J. Electrochem .Soc .21 (1986) 583
- [5] Saadallah Nadia
Mémoire de Magister-université Sétif –Année 2000.
- [6] K.J.Takahashi et A.Kazawa
J.Mtals 22(1970) 64
- [7] M.Fleischmann et R. Thirsk
J.Electrochem .Soc . Japan 28(1960)175
- [8]R. Giovanoli , R. Thirsk
Helv.Chim .Acta 50(1967)1072
- [9] R . Giovanoli,W. Feitknecht et P. Georges
Chimia 30 (1976) 268
- [10] A.Bhloul
Thèse de Doctorat Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC +
MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂
-Université de Sétif- 2011.
- [11] Christien Sarrazin Technique de l'ingénieur électrochimie D3320 .
- [12] Pierre Hautier (hautier@afps.ucl.ac.be) ,Jacques Koplwicz (jacqueskoplwicz@be.tf) CDESS,
les piles .
- [13] Abada Imene
Mémoire de master -Contribution à l'études de la valorisation de MnO₂ des piles usagées –
université BBA-Année 2013 .
- [14]F.Miomandre S.Sadki P.Audebert R.Méallet-Renault Electrochimie des concepts aux applications 2^e
édition 2011 Page 205-213.

[15] Lauréline CREPEL – MARCHAL

Thèse de Doctorat- université de GRENOBLE –Année 2006.