

APPLICATION DE L'ELECTRODE A POUDDRE DE GRAPHITE A L'ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES OXYDES DE MANGANESE EN MILIEU NON AQUEUX.

S. KAMMOUN¹, L.T.YU et J.PERICHON²

¹ Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Département de Chimie, 3038 Sfax Tunisie

² Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique CNRS, 2, rue Henri Dunant 94320 Thiais (France)

RÉSUMÉ. Application de l'électrode à poudre de graphite à la caractérisation électrochimique des oxydes de manganèse en milieu non aqueux : diméthylsulfoxyde et diméthylsulfone respectivement à 70° et 160°C.

ABSTRACT. Application of the graphite powder electrode in the electrochemical characterization of manganese oxides (II, III, IV) in non-aqueous media: dimethylsulfoxide and dimethylsulfone respectively at 70° and 160°C.

I. INTRODUCTION

Dans des articles précédents (ref.1) et (ref.2) consacrés à l'application de l'électrode à poudre de graphite à la caractérisation en milieux aqueux, de catalyseurs Fe-Oxydes de Mn, nous avons montré que cette technique permettait de caractériser l'état redox des catalyseurs et d'en suivre les variations au cours des différentes étapes de leur élaboration. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la formation d'oxydes mixtes Fe-Mn lors des étapes d'imprégnation du "support" et de calcination à l'air.

Le milieu électrolytique utilisé, H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, s'il permettait d'accéder à l'état redox global du matériau, présentait cependant un certain nombre d'inconvénients :

- solubilité parfois importante de certaines espèces, pouvant entraîner une destruction du réseau cristallin du catalyseur.
- intervention de réactions parasites de dismutation de Mn(III) liées au pH du milieu,
- impossibilité de mettre en évidence des interactions faibles Fe-Mn celles-ci étant détruites aux pH acides utilisés.

- conditions d'études proches de celles utilisées pour l'imprégnation du support mais assez éloignées de celles régnant lors de l'utilisation du catalyseur. Par ailleurs, bien que le comportement électrochimique des oxydes de manganèse en milieu alcalin soit bien connu (ref.3), ce milieu ne permet pas de suivre l'évolution de l'état redox des catalyseurs Fe-Mn en raison de la précipitation des ions ferriques et ferreux en milieu basique.

Ces différentes considérations nous ont amené à entreprendre l'étude du comportement électrochimique des catalyseurs Fe-Mn en milieu non aqueux et à des températures plus proches de celles rencontrées lors de l'utilisation de ces catalyseurs. Il nous est alors apparu que l'électrochimie des oxydes de manganèse en milieu non aqueux n'avait fait l'objet que de peu d'études, celles-ci (ref.4) à (ref.12) ne concernant que les dioxydes de manganèse utilisés comme cathode dans les piles MnO_2/Li .

Nous avons donc entrepris l'étude du comportement électrochimique, en milieu non aqueux, des différents oxydes de Mn susceptibles d'être rencontrés lors de l'élaboration ou de

l'utilisation des catalyseurs Fer-Mn, étude faisant l'objet du présent article.

II. - MATERIAUX ETUDIÉS - TECHNIQUES EXPERIEMENTALES

Les oxydes de manganèse étudiés sont de provenances diverses :

- MnO , αMn_2O_3 , βMnO_2 et l'un des échantillons de Mn_3O_4 sont des produits commerciaux VENTRON.
- γMn_2O_3 , un second échantillon de Mn_3O_4 , γMnO_2 hydraté et un échantillon de γMnO_2 nous ont été fournis par les établissements WONDER.
- un second échantillon de γMnO_2 est d'origine LECLANCHE.
- deux autres échantillons de γMnO_2 , provenant d'une synthèse chimique pour l'un, électrochimique pour l'autre, proviennent du Laboratoire de catalyse en Chimie Organique de Poitiers.

Les études ont été menées en utilisant deux milieux électrolytiques :

- le diméthyl sulfoxyde (DMSO) d'origine MERCK et déshydraté sur tamis moléculaire 3 Å
- La diméthyl sulfone ($DMSO_2$) d'origine SIGMA purifiée par recristallisations successives dans l'éthanol puis séchée sous vide à 70°C pendant 24 heures et enfin conservée sous vide en présence de P_2O_5 . Ces différents milieux ont été rendus conducteurs par dissolution à concentration de 1 M de $LiClO_4$ d'origine VENTRON préalablement desséché sous vide en présence de P_2O_5 .

La mise en oeuvre du matériau étudié et de l'électrode à poudre de graphite utilisé a déjà été décrite par ailleurs (ref.2) et la cellule électrochimique employée fait l'objet de la figure 1.

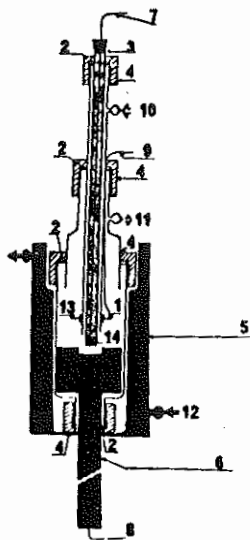


Figure 1 : Cellule électrochimique adaptée à l'électrode à poudre.

- | | |
|---|---|
| 1. Contre électrode cylindrique | 2. Joint torique en téflon |
| 3. Electrode de référence | 4. Bouchon Sovirel |
| 5. Jaquette chauffante | 6. Electrode à poudre |
| 7. Fil collecteur de l'électrode de référence | 8. Fil collecteur de l'électrode de travail |
| 9. Fil collecteur de l'électrode auxiliaire | 10. Entrée argon |
| 11. Sortie argon | 12. Entrée de fluide calorifugeant |
| 13. Contre électrode en Pt | 14. Lithium solide. |

Les températures auxquelles ont été relevées les différentes courbes chronopotentiométriques sont de 70°C en milieu DMSO et 160°C en milieu DMSO₂.

Le montage électrique utilisé comprend :

- un potentiostat TACUSSEL type PRT 10-0,5 utilisé en montage intensiostatique
- un millivoltmètre TACUSSEL type ARIES 10 000.
- un milliamperemètre KEITHLEY type MNK 179
- une table traçante SEFRAM TRP 10-100.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Sur les figures 2 et 3 sont représentées les courbes de première réduction et de réoxydation obtenues respectivement en milieu DMSO à 70°C et DMSO₂ à 160°C pour divers oxydes de manganèse et sous des densités de courant permettant d'obtenir pour chacun de ces oxydes un bilan faradique maximum (0,1 à 0,5 mA selon les espèces).

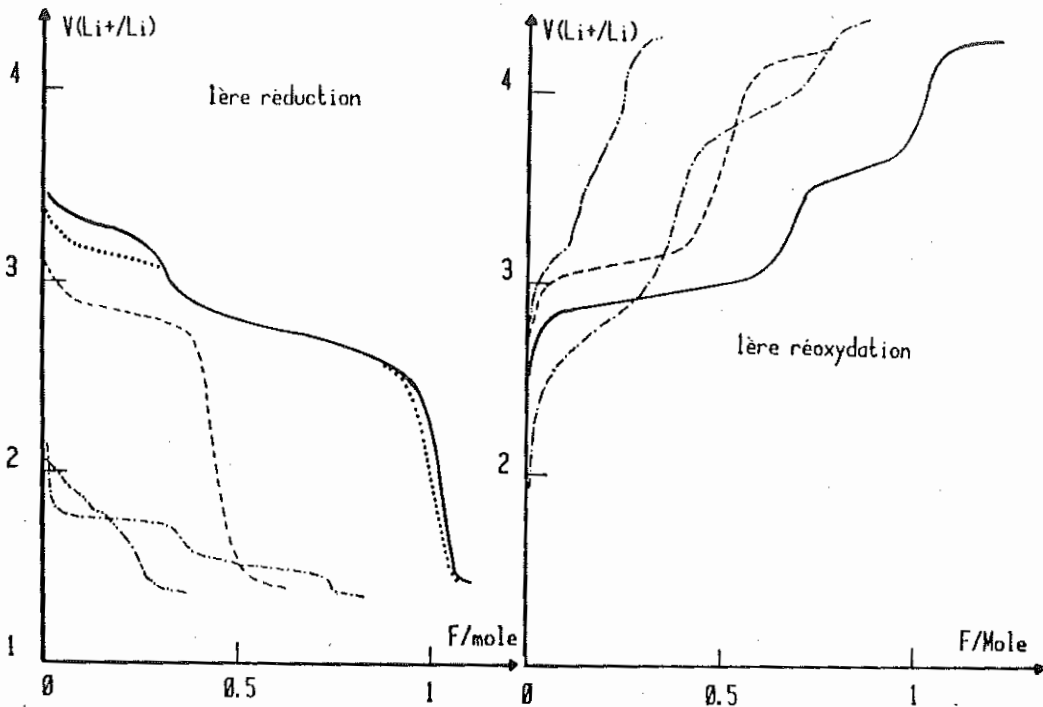


Figure 2 : Courbes de réduction intensiostatique relevées sur divers oxydes de manganèse en solvant DMSO + LiClO₄ à 70°C.

Courant de réduction : 0,5 mA

- γ MnO₂ —————
- MnO₂ · H₂O ········
- α MnO₂ - - - - -
- γ Mn₂O₃ - · - · - ·
- α Mn₂O₃ - · - · - ·

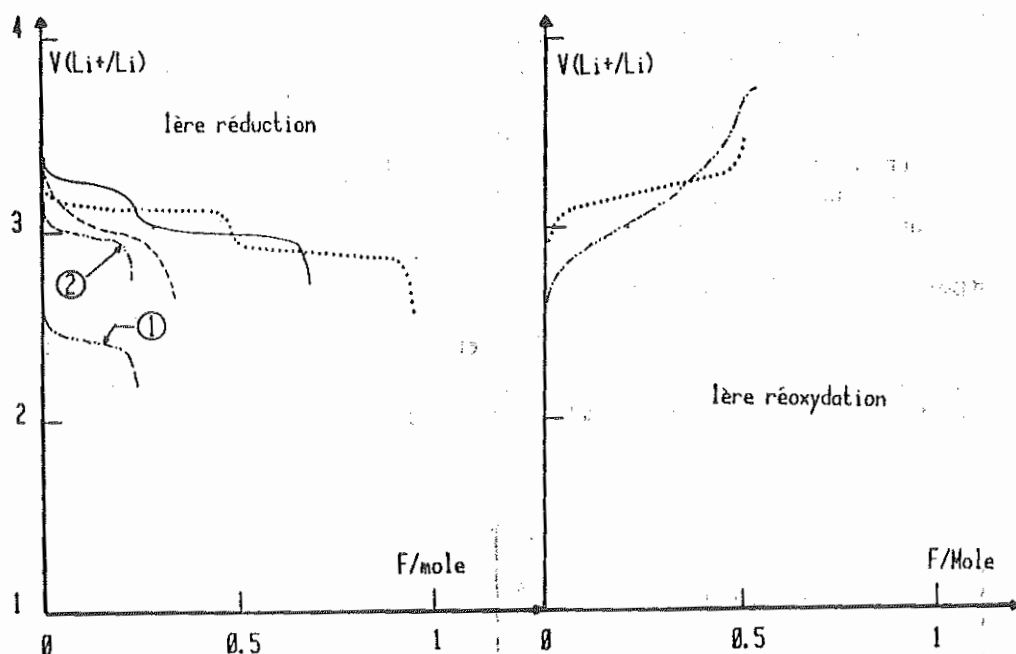


Figure 3 : Courbes de réduction intensiostatique relevées sur divers oxydes de manganèse en solvant $\text{DMSO}_2 + \text{LiClO}_4$ à 160°C .

- γMnO_2 —————
 - βMnO_2 (dotted)
 - αMnO_2 - - - - - (dashed)
 - $\alpha\text{Mn}_2\text{O}_3$ - · - · - · (dash-dot)
- 1 - 1ère réduction 2 - réductions ultérieures

Des courbes obtenues on peut retenir les résultats suivants:

III.1 - $\beta\text{-MnO}_2$

Cet oxyde n'est ni réductible ni oxydable en milieu DMSO à 70°C : les courbes obtenues étant confondues avec celles relevées sur une électrode de graphite pur. En revanche, en milieu DMSO_2 à 160°C , βMnO_2 est réductible électrochimiquement en deux étapes (courbes de la figure 3). Un premier palier situé à $3,1 \text{ V/Li}^+/\text{Li}$ quasi horizontal et dont le bilan est de $0,5 \text{ F/mole}$

correspond à une réduction avec changement de phase lors de l'insertion d'un Li^+ . Il est suivi d'un deuxième palier dont la pente s'accroît lors de l'avancement de la réduction, le potentiel à mi-palier étant de $2,95 \text{ V/Li}^+/\text{Li}$. Ce palier correspond à une réduction en phase homogène mettant en jeu l'échange de $0,5 \text{ F/mole}$. Le bilan total échangé à l'issue des deux étapes de réduction est donc de 1 F/mole .

Lors de l'oxydation en retour, on observe un plateau unique situé à $3,4 \text{ V/Li}^+/\text{Li}$ dont le bilan correspond à l'échange de $0,5 \text{ F/mole}$.

Au cours des réductions et oxydations ultérieures, on n'observe plus que les paliers situés respectivement à $2,95$ et $3,4 \text{ V/Li}^+/\text{Li}$ et dont le bilan faradique diminue à chaque cycle par suite d'une transformation irréversible du matériau.

III. 2 - γ -MnO₂

Les différents γ -MnO₂ dont nous avons disposé sont tous réductibles électrochimiquement en milieu DMSO à 70°C, la réduction s'effectuant en deux étapes (courbes — et... de la figure 2). Un premier plateau dont le potentiel à mi-palier varie entre 3,2 et 3,3 V/Li⁺/Li suivant l'origine de l'oxyde et dont le bilan faradique correspond à l'échange de 0,35 F/mole est attribuable à une réduction en phase homogène. Il est suivi d'un deuxième plateau dont le potentiel à mi-palier est de 2,8 V/Li⁺/Li indépendamment de l'origine de l'oxyde et dont la pente s'accroît lors de l'avancement de la réduction. Ce deuxième palier, attribuable également à une réduction en phase homogène correspond à l'échange de 0,65 F/mole. Lors de l'oxydation en retour on observe la présence de deux paliers situés à 3 et 3,6 V/Li⁺/Li et correspondant à l'échange respectivement de 0,65 et 0,35 F/mole. On peut donc considérer que les deux étapes observées tant en oxydation qu'en réduction correspondent à des systèmes électrochimiques quasi-réversibles.

En milieu DMSO₂, la réduction a lieu également en deux étapes (courbe — de la figure 3). Les potentiels à mi-paliers sont de 3,25 et 2,93 V/Li⁺/Li donc plus élevés que ceux observés en milieu DMSO à 70°C ce qui est cohérent avec une facilité de décharge d'autant plus grande que la température est élevée. Les bilans échangés sont respectivement de 0,25 et 0,50 F/mole soit 75 % du bilan relevé à 70°C. Ceci ne peut être expliqué que par une destruction lente du réseau de γ -MnO₂ à 160°C ce qui est confirmée par la disparition totale de la capacité redox du matériau en l'espace de deux à trois cycles de réduction et d'oxydation successives. Nous retrouvons donc les résultats publiés par ailleurs sur les composés solides (ref.11). L'allure et l'évolution des chronopotentiogrammes, lors de la première réduction et des cycles successifs, montrent en fait, qu'au cours de la décharge électrochimique de γ -MnO₂, intervient une réaction lente de changement de phase, favorisée par une augmentation de la température et susceptible de limiter simultanément les bilans de charges échangées et la réversibilité du transfert ionique et électronique.

III. 3 - α -MnO₂

Cet oxyde est réductible en milieu DMSO à 70°C en une seule étape caractérisée par un plateau anormalement incliné dont le potentiel à mi-palier est de 2,8 V/Li⁺/Li (courbe... de la figure 2). Le bilan échangé correspond à 0,5 F/mole donc inférieur à celui obtenu pour β -MnO₂ (en milieu DMSO₂ à 160°C) et pour γ -MnO₂ ce qui a déjà été observé par ailleurs (ref.13). La réoxydation se fait également en une étape caractérisée par un plateau à 3,4 V/Li⁺/Li et un bilan faradique voisin de 0,5 F/mole. Au cours des cycles de réduction et d'oxydation ultérieurs on observe une décroissance de la capacité d'échange de l'ordre de 5 % par cycle. On peut donc considérer que la réduction et la réoxydation de α -MnO₂ met en jeu un système électrochimique quasi-réversible, la chute du bilan faradique au cours des cycles successifs pouvant être attribuée à une évolution lente du réseau cristallin.

En milieu DMSO₂ à 160°C on observe un comportement analogue à celui décrit ci-dessus (courbe... de la figure 3), avec une réduction en une étape à un potentiel de 2,95 V/Li⁺/Li et une réoxydation également en une étape à 3,25 V/Li⁺/Li. Le bilan de charges échangées lors de la première réduction est de 0,4 F/mole mais décroît rapidement lors des cycles ultérieurs pour s'annuler pratiquement lors du troisième cycle, ce qui indique un accroissement rapide de la vitesse d'évolution irréversible du réseau cristallin avec la température.

III. 4 - $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ est réductible en milieu DMSO à 70°C, (courbe---de la figure 2), en deux étapes caractérisées par des plateaux dont les potentiels à mi-paliers sont respectivement 1,8 et 1,54 $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$. Chaque plateau correspond à un échange de 0,375 F/mole, la capacité totale échangée étant donc de 0,75 F/mole. La réoxydation se fait également en deux étapes correspondant à l'échange chacune de 0,375 F/mole. Les potentiels auxquels a lieu cette réoxydation sont cependant très différents de ceux relevés lors de la réduction puisqu'ils sont de 2,8 et 3,8 $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$. On a donc affaire à deux systèmes renversables stables puisque la capacité d'échange observée reste constante au cours des cycles de réduction et d'oxydation ultérieurs. L'étude n'a pas été effectuée en milieu DMSO₂.

III. 5 - $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ est réductible en milieu DMSO à 70°C en une seule étape caractérisée par un plateau dont le potentiel à mi-palier est de 1,8 $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ et qui correspond à l'échange de 0,25 F/mole (courbe---de la figure 2). La réoxydation se fait en deux étapes à des potentiels de 2,75 et 3,75 $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ correspondant chacune à l'échange de 0,125 F/mole. Ce comportement se maintient au cours des cycles ultérieurs.

En milieu DMSO₂ à 160°C (courbe---de la figure 3), on assiste également à une réduction en une seule étape caractérisée par un plateau très incliné dont le potentiel à mi-palier est de 2,4 $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ et correspondant à l'échange de 0,25 F/mole. La réoxydation, contrairement à ce qui est observé en milieu DMSO à 70°C, a lieu en une seule étape caractérisée par un palier à 3,24 $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$, le bilan faradique échangé étant de 0,23 F/mole. Une seconde réduction montre que le plateau à 2,4 $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ est remplacé par un nouveau palier à 2,9 $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ correspondant à un bilan faradique de 0,23 F/mole qui se retrouve lors des cycles ultérieurs, la capacité d'échange chutant cependant très rapidement pour disparaître au bout de 4 ou 5 cycles indiquant l'instabilité du système à la température de 160°C.

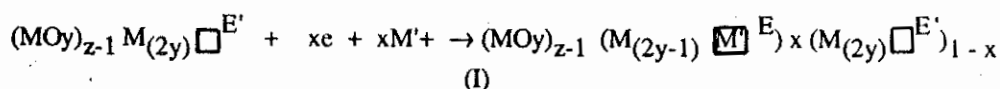
MnO et Mn₃O₄ se sont révélés non électroactifs tant à 70°C en milieu DMSO qu'à 160°C en milieu DMSO₂.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

IV.1 - Considérations générales sur la réduction électrochimique en phase solide et formulation des résultats .

Il est maintenant bien connu que la réduction électrochimique en phase solide d'un oxyde métallique MO_y implique la présence, dans le réseau cristallin de lacunes permettant l'insertion du cation de l'électrolyte indifférent utilisé pour assurer le transport des charges au sein de la solution (Li⁺ dans notre cas). Il est donc intéressant de faire apparaître, dans l'écriture de la réaction électrochimique, la lacune impliquée dans le processus de réduction ou d'oxydation ainsi que l'ont fait, lors de l'étude de V₂O₅, MESSINA et coll.(ref.6)

En généralisant le formalisme utilisé par ces derniers, on peut écrire une réduction électrochimique de la façon suivante :



$\square^{\text{E}'}$ représente la lacune dans laquelle va s'insérer le cation M' de l'électrolyte indifférent lors

d'une réduction caractérisée par un potentiel à mi-palier égal à E' .

z est une constante stoechiométrique caractéristique macroscopique et/ou microscopique du réseau cristallin. Elle représente la proportion d'atomes M pour une lacune $\square^{E'}$ remplissable par M' au voisinage du potentiel E . x est la proportion de lacunes $\square^{E'}$ effectivement remplies au cours de la réduction électrochimique.

x dépend essentiellement des conditions expérimentales de la réduction : température, intensité du courant, conductivité de la solution électrolytique... Si la totalité des lacunes $\square^{E'}$ intervient dans la réaction électrochimique (cas où $x = 1$), la longueur du palier de réduction permet d'accéder directement à z par la relation

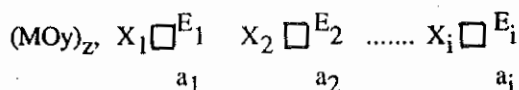
$$z = \frac{1}{Q_0}$$

dans laquelle Q_0 est le bilan de charges échangées exprimé en Faraday/atome gramme de métal M .

Le fait que l'on puisse atteindre la valeur $x = 1$, implique que tous les centres électroactifs du réseau cristallin soient accessibles aux électrons ce qui exige que l'oxyde présente à la fois une conductivité électronique et une conductivité ionique élevées. Si tel n'est pas le cas x sera inférieur à 1 ; dans ces conditions les bilans mesurés à partir de la longueur des paliers ne seront pas d'une interprétation simple et la détermination de z qui en résultera n'aura qu'une signification restreinte. Pour s'assurer que les bilans de charges échangées correspondent bien à l'intervention de la totalité des lacunes, il convient de vérifier :

- qu'ils sont invariants vis-à-vis de la température,
- que les mesures sont effectuées dans des conditions où la chute ohmique RI est inférieure à 100 mV.

De ce qui précède, il ressort donc qu'à chaque plateau observé expérimentalement, on peut faire correspondre un type de lacune caractérisée par le potentiel à mi-palier E' . Lorsque plusieurs plateaux seront observés, on pourra donc définir plusieurs types de lacunes $\square^{E_1}, \square^{E_2}, \dots, \square^{E_i}$ et l'oxyde présentant ces paliers devra alors être représenté pour une température donnée, par une formule du type :



avec $z' = z - (a_1 + a_2 + \dots + a_i)$

Cette formulation pourra être très différente pour une autre température. Le coefficient z sera alors calculé à partir de

$$z = \frac{1}{\sum_i q_i}$$

q_i étant le bilan d'échange, en F/atome gramme M , relatif à chaque plateau. Les coefficients stoechiométriques des lacunes, a_i , seront calculés par la relation :

$$\frac{a_i}{\sum_i a_i} = \frac{q_i}{\sum_i q_i}$$

Les X_i symbolisent les sites électroactifs qui sont associés aux lacunes \square^{E_i} . Ici, ces sites doivent être identifiés aux atomes M qui passent :

- soit du degré d'oxydation $2y$ au degré d'oxydation $2y-1$ et dans ce cas $X_i = M(2y)$
- soit successivement du degré d'oxydation $2y$ à $2y-i$ et alors $X_i = M(2y), M(2y-1), \dots, M(2y-i)$

En pratique, c'est la valeur de z qui doit permettre de préciser X_i ; ainsi si

$$z > 1 \quad X_i = M(2y)$$

1

$$z = \frac{1}{2} \quad X_i = M(2y), M(2y-1)$$

2

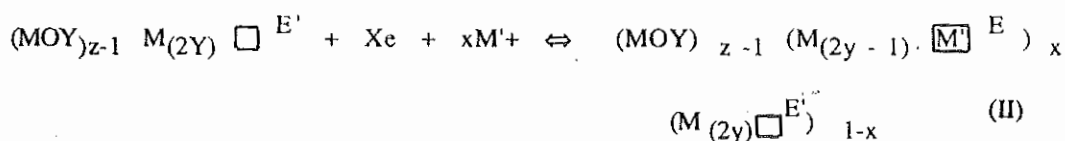
$$z = \frac{1}{3} \quad X_i = M(2y), M(2y-1), M(2y-2), \text{ etc...}$$

3

IV.2- Interprétation des résultats au plan électrochimique

IV.2.1 - Mécanismes généraux

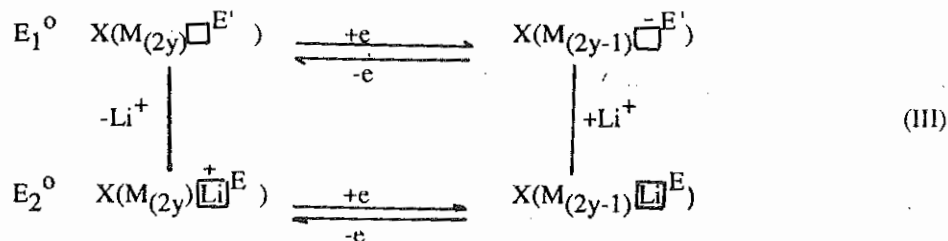
Les cas les plus fréquemment observés sont constitués par un ou deux couples de plateaux liés entre eux. Le (ou les deux) plateau (x) en réduction se différencie (nt) toujours du (ou des deux) plateau (x) en oxydation correspondants, par un décalage en potentiel supérieur à celui provoqué par la seule chute ohmique. En outre ce (ou ces) couples de plateaux est (ou sont) observable (s) sur plusieurs cycles. Ce qui montre que le système revient à son point de départ après un cycle de réduction et d'oxydation. Ces systèmes peuvent donc être appelés systèmes renversables par opposition au système dit réversible pour lesquels le plateau en oxydation ne se décale de celui en réduction que par une valeur correspondant à celle de la chute ohmique. De ces observations il en résulte qu'une représentation du type (II) dérivée de l'équation (I)



ne saurait être valable. En effet, bien qu'elle montre le bilan réactionnel est identique en oxydation et en réduction, elle ne met pas en évidence la différence du chemin réactionnel suivi en réduction de celui suivi en oxydation.

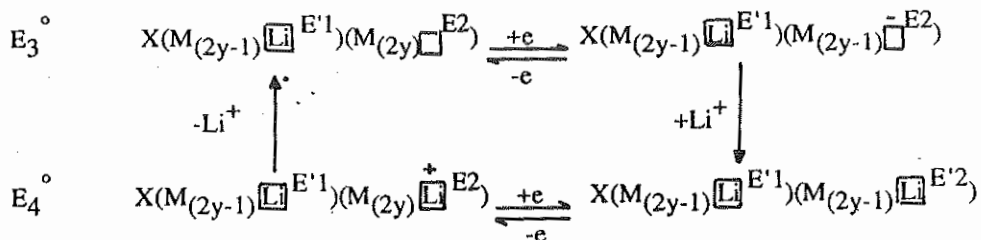
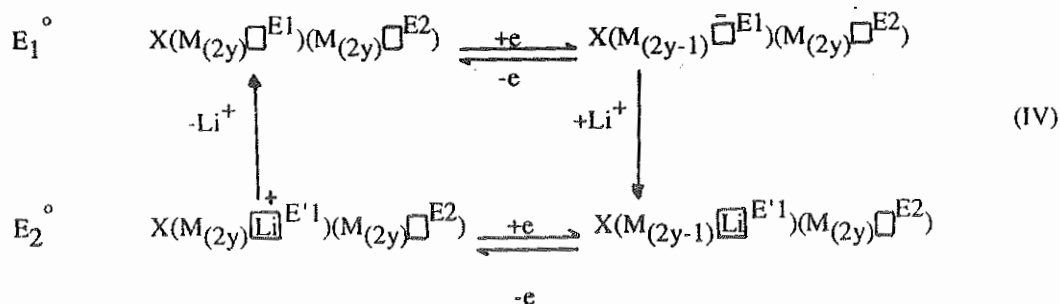
La nécessité d'employer des schémas réactionnels à deux dimensions s'impose donc. Ces schémas peuvent être :

- soit du type carré simple



E, E' étant les potentiels à mi-plateau de réduction et à mi-plateau de réoxydation respectivement.

- soit de type carré double



E'1, E'2 sont les valeurs des potentiels à demi-plateau de réduction

E1, E2 sont les valeurs des potentiels à demi-plateau en oxydation correspondants.

Dans tous les cas, le chemin réactionnel suivi en réduction est différent de celui lors de l'oxydation.

Plusieurs possibilités peuvent se présenter dans le cas du type carré double :

- $E_1^0 > E_3^0$ et $E_4^0 > E_2^0$: on observe un plateau unique en réduction et deux plateaux en oxydation.
- $E_1^0 < E_3^0$ et $E_4^0 > E_2^0$: on observe deux plateaux, tant en réduction qu'en oxydation.
- $E_1^0 > E_3^0$ et $E_4^0 > E_2^0$: on observe un plateau unique, tant en réduction qu'en oxydation on ne peut plus distinguer le type carré double du carré simple.
- $E_1^0 < E_3^0$ et $E_4^0 < E_2^0$ on observe deux plateaux en réduction et un plateau unique en oxydation.

Les potentiels E_1^0 , E_2^0 , E_3^0 et E_4^0 sont les potentiels standards des réactions électrochimiques figurant dans les mécanismes carré simple et carré double et ne doivent pas être confondu avec le potentiel E_i et E'_i figurant en exposant du symbole de la lacune électrochimique.

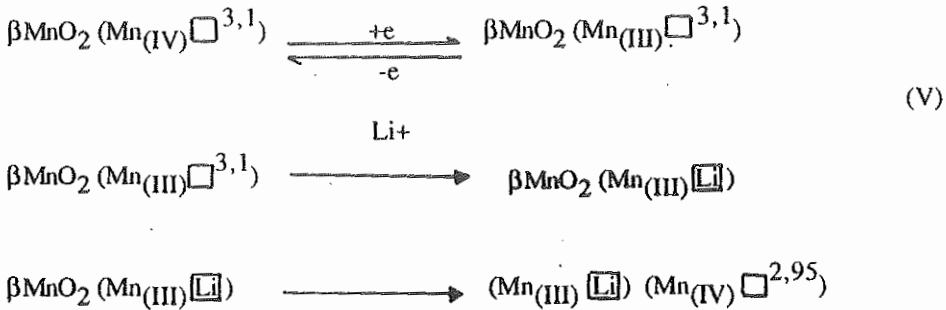
Les potentiels à demi palier de réduction ou d'oxydation E'_i et E_i ne sont pas des grandeurs thermodynamiques, mais des grandeurs cinétiques : en effet elles sont liées non seulement aux potentiels standards mais également aux constantes cinétiques des réactions d'insertion ou de désinsertion de Li^+ . Ils peuvent donc varier énormément en fonction des conditions dans

lesquelles sont effectuées les mesures, en particulier en fonction de la température.

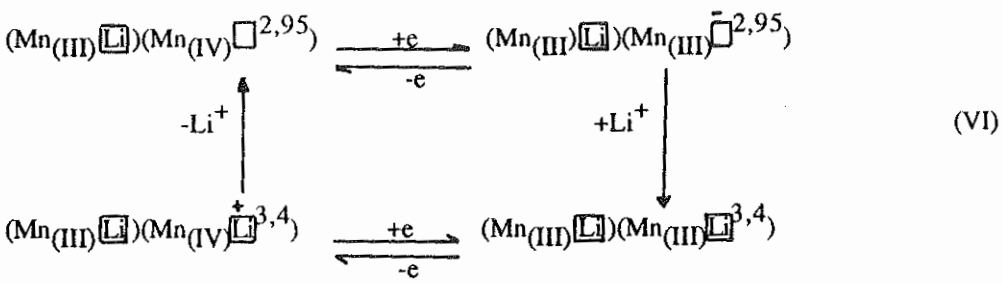
IV.2.2. - Cas des oxydes de manganèse

4.2.2.1. βMnO_2 .

Le bilan faradique conduit à proposer l'existence d'une lacune électrochimique du type $\text{Mn(IV)} \square^{3,1}$ pour deux molécules de βMnO_2 d'où la formulation $\beta\text{MnO}_2 (\text{Mn(IV)} \square^{3,1})$, intervenant lors de la première réduction selon un mécanisme irréversible du type :



et responsable du premier plateau observé. $(\text{Mn(IV)} \square^{2,95})$ représente une nouvelle lacune, créée lors de cette première réduction, et responsable du deuxième plateau observé en réduction ainsi que du plateau unique en oxydation, ces deux plateaux constituant un système réversible représentable par le schéma de type carré simple :

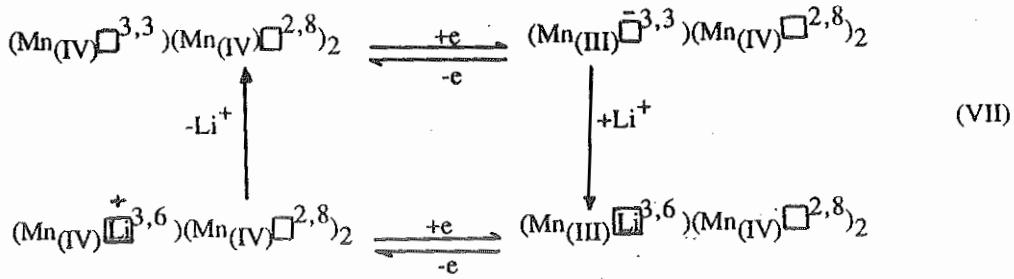


L'espèce $(\text{Mn(III)} \square) (\text{Mn(III)} \square^{3,4})$ étant par ailleurs l'objet d'une transformation irréversible qui entraîne assez rapidement sa disparition à 160° C.

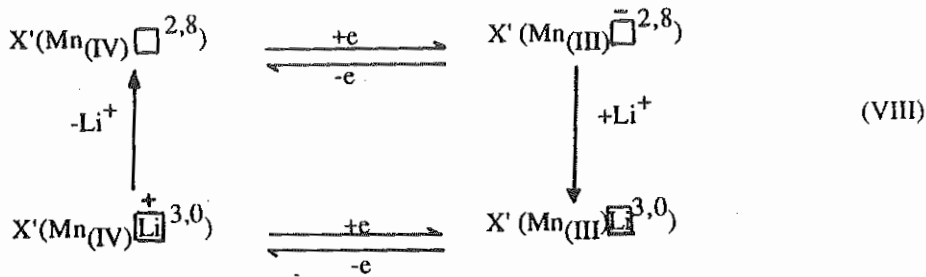
4.2.2.2. - γMnO_2

L'existence de deux plateaux, tant en réduction qu'en réoxydation, ainsi que la valeur des bilans échangés pour chaque palier conduisent à proposer pour γMnO_2 la formulation :

$(\text{Mn(IV)} \square^{3,3}) (\text{Mn(IV)} \square^{2,8})_2$. L'insertion et la désinsertion de Li^+ au niveau des lacunes $(\text{Mn(IV)} \square^{3,3})$ se ferait suivant un schéma type carré simple :



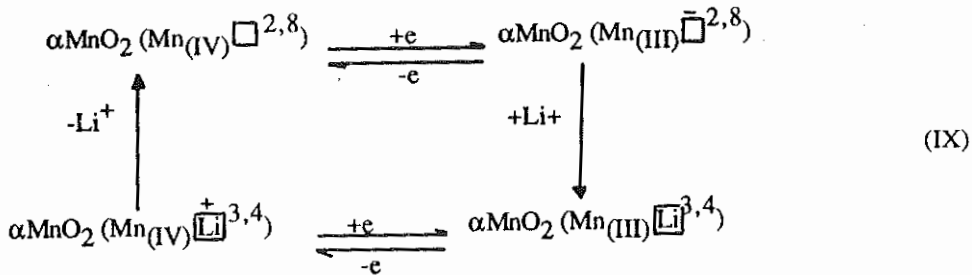
Au niveau des lacunes ($\text{Mn}_{(\text{IV})}\square^{2,8}$), on aurait affaire également à un mécanisme type carré simple.



avec $\text{X}' = (\text{Mn}_{(\text{III})}\bar{\square}^{3,6})_{0,5}$

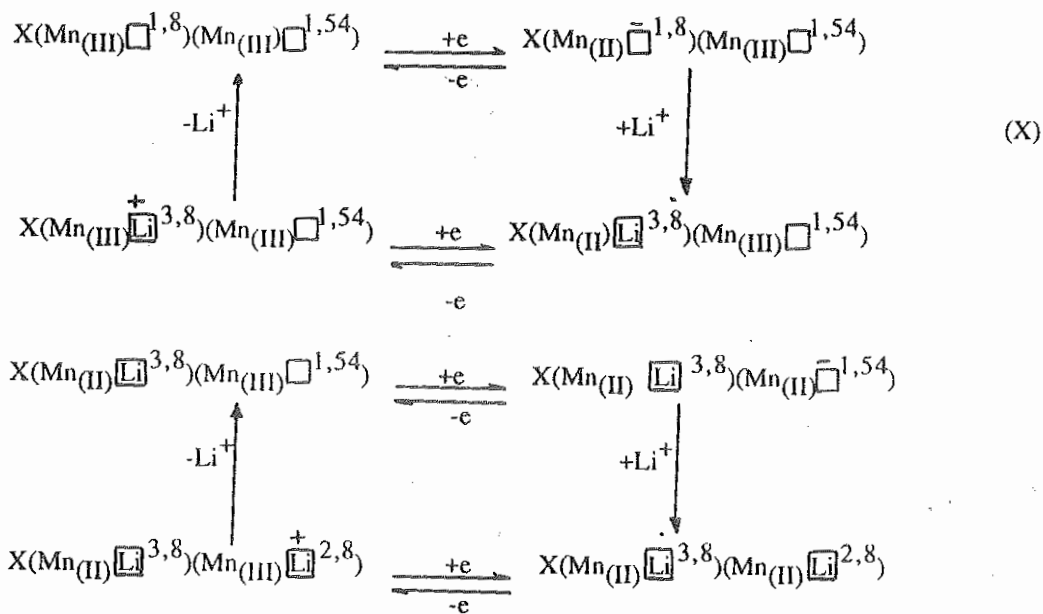
4.2.2.3. αMnO_2

Pour αMnO_2 , le bilan de 0,5 F/mole et l'oxydo-réduction en une seule étape conduisent à une formulation $\alpha\text{MnO}_2 (\text{Mn}_{(\text{IV})}\square^{2,8})$ et à un mécanisme de type carré simple :



4.2.2.4. $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$

Le bilan faradique et le nombre de plateaux observés lors des cycles d'oxydation et de réduction effectués à partir de $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$ conduisent à proposer pour ce composé la formulation $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{5/3} (\text{Mn}_{(\text{III})}\square^{1,8}) (\text{Mn}_{(\text{III})}\bar{\square}^{1,54})$. Le mécanisme pourrait alors être du type carré double cas b :



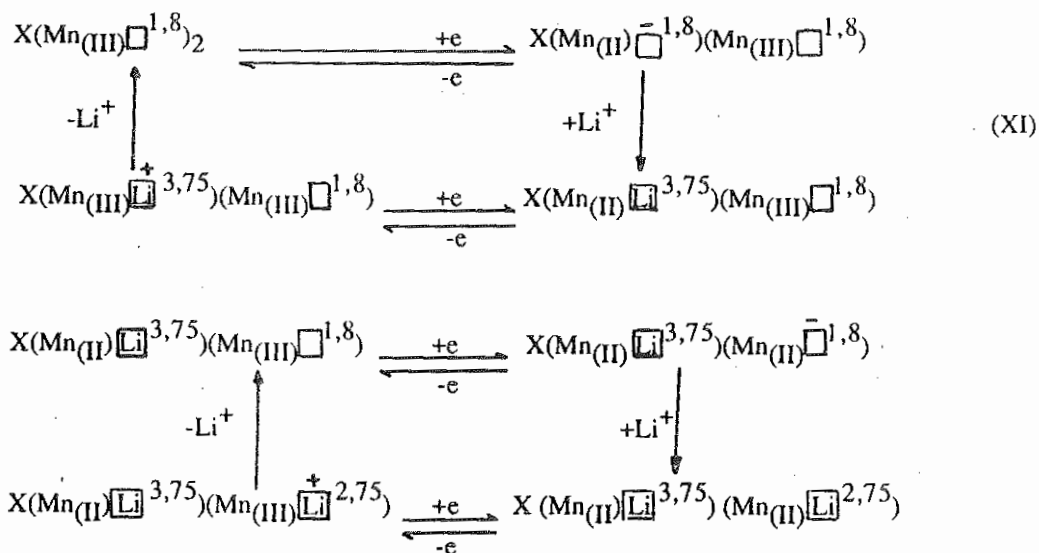
avec $X = (\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3)_{5/3}$.

Un autre mécanisme qui peut être également invoqué sera discuté plus loin.

4.2.2.5. - $\alpha\text{Mn}_2\text{O}_3$

Pour $\alpha\text{Mn}_2\text{O}_3$, la formulation que nous proposons est $(\alpha\text{Mn}_2\text{O}_3)_7 (\text{Mn(III)}\square^{1,8})_2$

En milieu DMSO, le mécanisme réactionnel serait de la forme carré double correspondant au cas a



avec $X = (\alpha\text{Mn}_2\text{O}_3)_7$

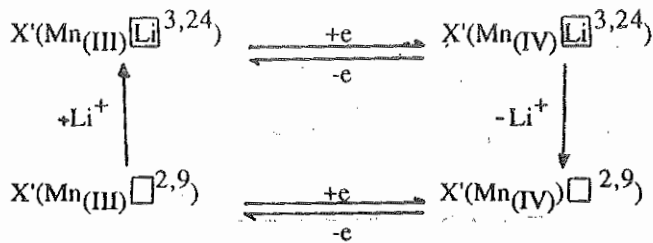
En milieu DMSO₂ à 160° C, on observe que la première réduction est irréversible. D'autre part les plateaux observés lors de la réoxydation et de la deuxième réduction de αMn₂O₃ se trouvent dans des domaines de potentiel qui suggèrent l'intervention de Mn(IV).

Ces résultats montrent donc l'existence d'une transformation irréversible du composé X (Mn(II)

$\square^{2,40}_{Li}$)₂ selon un processus du type :



Le nouveau composé formé peut subir une oxydo réduction selon les mécanismes de type carré simple :



dans lequel $X' = (Mn_2O_3)_3(MnO)$

4.2.3. Identification des lacunes électrochimiques

Compte tenu des données cristallographiques concernant le réseau de βMnO₂ (ref.14), VOINOV (ref.15) a montré qu'il existe autour de chaque octaèdre MnO₆ du réseau de βMnO₂ quatre tétraèdres dont deux, désignés (TA1) ont une face en commun avec l'octaèdre tandis que les deux autres désignés (TA2) ont en commun avec l'octaèdre deux faces. L'accessibilité des tétraèdres (TA2) est beaucoup plus difficile que celle des tétraèdres (TA1) ceux-ci constituant en effet une partie des cavités longitudinales comme il est illustré sur la figure 4 (ref.14).

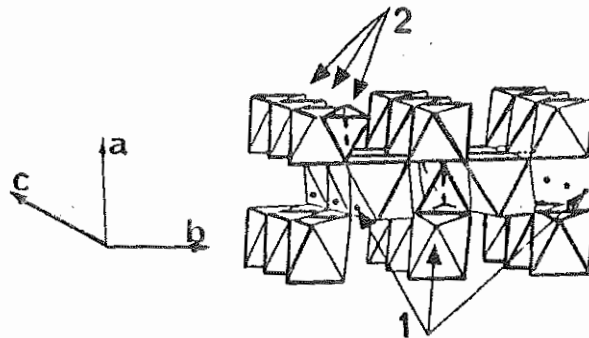


Figure 4 : Les divers types de site tétraédriques du réseau cristallin de β MnO₂

1. Site tétraédrique partageant 1 face avec l'octaèdre (MnO₄)
2. Site tétraédrique partageant 2 face avec l'octaèdre (MnO₄)

Sur cette figure, on voit qu'à chaque octaèdre peut être associée une cavité élémentaire dont les dimensions sont de l'ordre de celles de l'octaèdre. Il est donc raisonnable d'admettre que c'est dans cette cavité élémentaire que se logent les ions Li⁺. L'insertion de ce cation doit cependant

provoquer un réarrangement des atomes d'oxygène voisins et entraîner un changement de phase. En ce qui concerne la lacune $(Mn_{(IV)}\square^{2,95})$ qui apparaît dans le nouveau réseau correspondant à $(Mn_{(III)}\square^{3,1})(Mn_{(IV)}\square^{2,95})$ aucune donnée n'est disponible quant à la structure de celui-ci et la lacune n'est pas actuellement identifiable.

En définitive, il ressort que la lacune $(Mn_{(IV)}\square^{3,1})$ ne doit pas être identifiée aux sites tétraédriques du réseau cristallin de βMnO_2 mais plutôt aux cavités élémentaires longitudinales.

Dans le cas de γMnO_2 , VOINOV (ref.15) a montré que pour chaque octaèdre MnO_6 , il existe quatre tétraèdres notés (TAO), (TA1), (TA2) et (TA3) partageant respectivement 0, 1, 2 ou 3 faces avec l'octaèdre ainsi qu'illustré sur la figure 5 (ref.14).

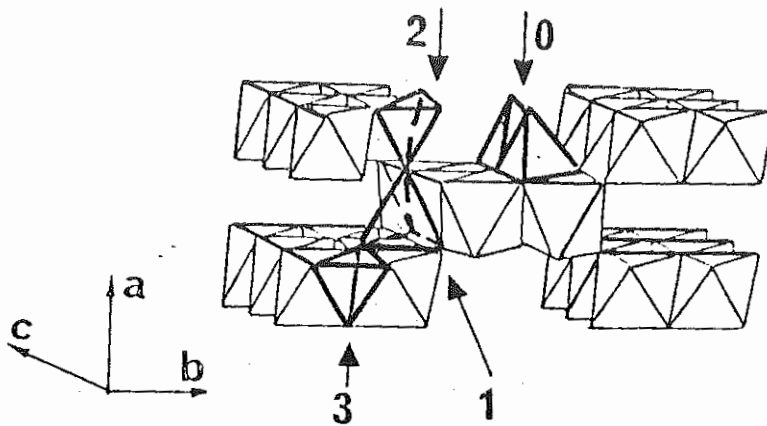


Figure 5 : Divers types de sites tétraédriques du réseau de la Ramsdellite (γMnO_2)

0.	Site tétraédrique partageant 0 face avec l'octaèdre MnO_6
1.	" " " " 1 " " " "
2.	" " " " 2 " " " "
3.	" " " " 3 " " " "

Les sites tétraédriques (TA2) et (TA3) ne sont que difficilement accessibles aux ions Li^+ car ils ne débouchent sur la cavité longitudinale que par une seule face. Les tétraèdres (TAO) et (TA1) en revanche sont des éléments constitutifs de la cavité longitudinale. On peut également définir une cavité longitudinale "élémentaire" que l'on peut associer à chaque octaèdre : on voit alors que le volume de cette cavité élémentaire est sensiblement le double de celui observé dans le cas de βMnO_2 . L'occupation de la lacune électrochimique $(Mn_{(IV)}\square^{3,3})$ doit correspondre à l'insertion d'un premier Li^+ dans la cavité vide. L'insertion de ce cation doit entraîner une modification des dimensions du réseau de γMnO_2 analogues à celles qui est observée lors de l'insertion de H^+ en milieu aqueux (ref.15),(ref. 16) , (ref.17) et donc une modification des dimensions des cavités longitudinales encore non occupées ou partiellement occupées. Si cela correspond à une diminution des dimensions de la cavité, on doit s'attendre à une plus grande difficulté d'insertion des Li^+ , ce qui est effectivement observé puisque l'occupation du volume restant des cavités se produit à des potentiels inférieurs (2,8 au lieu de 3,3 V/ Li^+). En définitive, on peut admettre

que les lacunes électrochimiques ($\text{Mn}_{(\text{IV})}\square^{2,8}$) correspondent à l'ensemble des cavités non occupées ou partiellement occupées par Li^+ lors de la réduction à 3,3 V/ Li^+/Li . Ni ($\text{Mn}_{(\text{IV})}\square^{2,8}$) ni ($\text{Mn}_{(\text{IV})}\square^{3,3}$) ne peuvent donc être identifiées strictement aux sites octaédriques et tétraédriques du réseau cristallin de γMnO_2 .

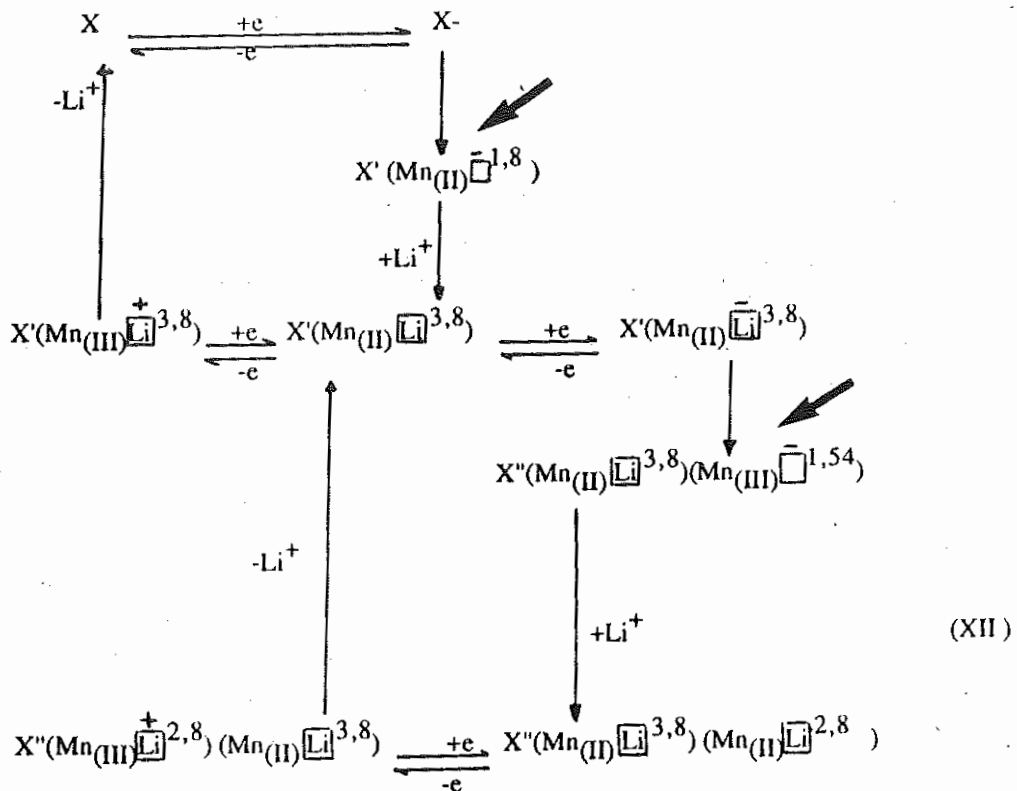
La maille élémentaire de $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$ est isostructurale de Mn_3O_4 . Elle renferme des lacunes octaédriques qui apparaissent dans la notation spinelle (ref.19) $(\text{Mn}^{3+}_{\text{tétra}})_{2/3} (\text{Mn}^{3+}_{\text{octa}})_2 \text{O}_4 (\square_{\text{octa}})_{1/3}$.

En multipliant par 6, on constate qu'il y a 2 lacunes octaédriques pour 8 motifs Mn_2O_3 soit un nombre de sites égal à 1/8 par atome de Mn. On ne peut donc identifier les lacunes ($\text{Mn}_{(\text{III})}\square^{1,8}$) et ($\text{Mn}_{(\text{III})}\square^{1,54}$) aux sites octaédriques du réseau cristallin de $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$. En outre, ce réseau ne possède pas de cavités similaires à celles que l'on trouve dans le réseau des bioxydes de manganèse. Il faut donc admettre que les lacunes ($\text{Mn}_{(\text{III})}\square^{1,8}$) et ($\text{Mn}_{(\text{III})}\square^{1,54}$)

a) proviennent des défauts du réseau cristallin qui serait par exemple très poreux ou riche en macles. Cette hypothèse compatible avec la grande cinétique de dissolution de cet oxyde en milieu acide fort conduit au mécanisme proposé plus haut.

b) sont formées après l'étape d'échanges d'électrons, par suite d'une déformation du réseau de $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$ d'où le mécanisme proposé ci-dessous dans lequel $x=(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{8/3}$, $x'=(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{13/6}$, $x''=(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{5/3}$ et

➔ désigne une modification du réseau avec création de lacune.



Le mécanisme b) implique donc deux déformations importantes du réseau cristallin et l'hypothèse a) nous paraît, de ce fait, davantage plausible.

$\alpha\text{Mn}_2\text{O}_3$ ne contient pas de sites octaédriques bien définis. On doit donc admettre que les lacunes électrochimiques ($\text{Mn}_{(\text{III})} \square^{1,8}$) sont :

a) soit localisées au niveau des défauts du réseau cristallin au voisinage de $\text{Mn}_{(\text{III})}$ octaédrique ou, à haute température, au voisinage de $\text{Mn}_{(\text{IV})}$. En comparant les valeurs de z relevées pour $\alpha\text{Mn}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$, on doit alors conclure que le premier présente moins de défauts de structure que le second ce qui est en bonne convergence avec les cinétiques de dissolution observées en milieu acide.

b) soit formées après l'échange d'électron selon un processus analogue à celui décrit pour $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$ et que, pour les mêmes raisons, nous considérons comme moins plausible.

V. CONCLUSION

Les "lacunes électrochimiques" invoquées dans ce qui précède, sont des concepts commodes pour décrire d'une façon unifiée les réactions électrochimiques en phase solide. Elles ne peuvent en aucun cas s'identifier aux sites octaédriques ou tétraédriques du réseau cristallin des différents oxydes de manganèse étudiés. En effet, la nature de ces lacunes électrochimiques est variée :

- dans le cas des oxydes γMnO_2 , on peut localiser ces lacunes électrochimiques dans les cavités longitudinales du réseau. Ces conclusions rejoignent celles de MESSINA et coll. (ref.6). Ainsi la réduction de ($\gamma\text{Mn}_{(\text{IV})} \square^{3,16}$) s'accompagne de l'insertion d'un premier ion Li^+ dans la cavité longitudinale élémentaire du réseau tandis que celle de ($\gamma\text{Mn}_{(\text{IV})} \square^{2,8}$) s'accompagne de l'insertion d'un deuxième Li^+ dans le reste de la cavité élémentaire déjà occupée par un Li^+ . De même, la réduction de ($\alpha\text{Mn}_{(\text{IV})} \square^{2,9}$) s'accompagne de l'insertion d'un ion Li^+ dans la cavité longitudinale élémentaire du réseau de αMnO_2 . On peut, à ce sujet, noter que cette insertion se fait à un potentiel très voisin de celui auquel a lieu l'insertion du deuxième Li^+ dans le réseau de γMnO_2 ce qui suggère un environnement très semblable pour les lacunes ($\gamma\text{Mn}_{(\text{IV})} \square^{2,8}$) et $\alpha\text{Mn}_{(\text{IV})} \square^{2,9}$) confirmé par la structure cristallographique de γMnO_2 et αMnO_2 .

En ce qui concerne βMnO_2 , la dimension des cavités est insuffisantes et à 70°C , l'insertion de Li^+ est quasi impossible. Elle ne devient réalisable qu'à haute température mais elle provoque alors une modification du réseau cristallin.

Dans le cas des différents Mn_2O_3 , on est conduit à assimiler les lacunes électrochimiques aux défauts du réseau. Ces défauts peuvent exister avant toute réaction électrochimique et la lacune a donc une existence réelle dans l'oxyde de départ. Nous avons envisagé également le cas, à notre sens moins plausible, où de tels défauts apparaissent après l'échange d'électron : la lacune électrochimique n'aurait alors au niveau de l'oxyde originel qu'une existence virtuelle.

En définitive, il ressort de ces considérations que la différence entre le bilan des charges effectivement échangées en milieu non aqueux et celui que l'on peut calculer à partir des données cristallographiques relatives à l'oxyde, peut apporter des renseignements quant à la porosité ou aux imperfections du réseau cristallin des oxydes de manganèse.

Ces résultats et ces descriptions sont particulièrement importants lorsqu'on envisage d'utiliser des oxydes comme supports de métaux ou d'oxydes dans des catalyseurs de réactions complexes, telles que la conversion du gaz de synthèse, puisque les propriétés redox des catalyseurs semblent avoir un effet déterminant sur la sélectivité de la réaction. Ce dernier point sera examiné plus particulièrement dans nos prochains articles.

Soumis en décembre 1990
Accepté en mai 1991

BIBLIOGRAPHIE

1. S. KAMOUN, J. PERICHON, L.T. YU, C. RENARD et J. BARRAULT. Bull. Soc. Chim. (1985) 429.
2. J. GAL, KAMOUN, PERICHON, L.T. YU, J. BARRAULT et C. RENARD C1 Mol. Chem, Vol. 1, pp.324 -333. (1985)
3. A.N. DEY, Electrochem. Soc. Meeting Boston,(1973) Paper 132.
4. F.CHOUAIB , O.CAUQUIL , M. LAMACHE , Electrochim. Acta , 26, 325 (1981).
5. H. IKEDA and al. Extended Abstract of 41 st Electrochemical Society of Japon, 1973, P. 82.
6. A. TRANCHANT, Thèse de 3ème cycle, Paris VI (1980).
7. R. MESSINA, Doctorat ès-Sciences Physiques, Paris VI (1979).
8. H. IKEDA, T. TAITO and H. KAMURA, Meet. Electrochem. Soc. Japon , 1976, Paper 21.
9. H. IKEDA, H. KATA and T. SAITO, Preprint 41 th Meet .Electrochem. Soc. Japon, 1974, p. 82.
10. R. JASINSKI, J. Electroanal. Chem. (1970). 26, 189.
11. F.W. DAMPIER, J; ELECTROCHEM. Soc. (1974). 121, 656.
12. R. SCHOLLORNET, J.O. BESENHARD, J. POWER Source,1976-1977 1, P. 267
13. IKEDA. Lithium Batteries. Edited by J.P. Gabano, Academic Press Paris, N.Y. (1983).
14. G.M. CLARK, The structure of non Molecular Solids. Applied Sciences, Barking, U.K., (1972).
15. M. VOINOV , Electrochemica Acta (1982) Vol. 27,N° 7 ,pp. 833-5
16. H. BODE, A. SCHMIER,, J. BERNDT. Zeit f. Electrochem.(1962) , 66,585
17. J.P. GABANO, B. MORIGMAT, E. FIALDES, J.F. LAURENT Publication Interne Laboratoire SAFT, Romainville.
18. J. BRENET, A.M. BRIOT. Congrès sur la réactivité des Solides, Goethebord (1952).
19. J. B. GOODENOUGH. Magnetism and chemical Bond. Ed.Intersciences.