

Mécanismes de la réduction électrochimique en milieu non aqueux de matériaux cathodiques utilisés dans les piles au lithium. II. Mécanisme de la réduction électrochimique du chromate d'argent dans le mélange carbonate de propylène-1,2-diméthoxyéthane

R. MESSINA, J. PERICHON

Laboratoire d'Electrochimie Organique, ERA No. 469, de L'Université Paris Val de Marne, Centre Multidisciplinaire, Avenue du Général de Gaulle, 94 000 Créteil, France

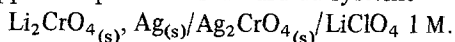
M. BROUSSELY, G. GERBIER

Société des Accumulateurs Fixes et de Traction, Département Piles, Rue Georges Leclanche, 86 009 Poitiers, France

Received 7 October 1977

A partir de relevés de voltampérométrie cyclique à des électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 plongeant dans un mélange de carbonate de propylène et de 1,2-diméthoxyéthane en milieu LiClO_4 1 M, on met en évidence, après réduction partielle ou totale de Ag(I) de Ag_2CrO_4 une espèce électro-oxydable. Cette espèce est plus facilement oxydable que l'argent en présence de Li_2CrO_4 et n'est stable avec le temps que lorsque Ag(I) de Ag_2CrO_4 a été complètement réduit en Ag(0) . Nous avons admis que cette espèce, issue de la réduction de Ag_2CrO_4 , était du chrome au degré d'oxydation + V. Dans cette hypothèse le mécanisme de la réduction de Ag_2CrO_4 en Ag(0) et Li_2CrO_4 serait la superposition de deux étapes: formation électrochimique de Cr(V) et réaction de Cr(V) avec Ag(I) .

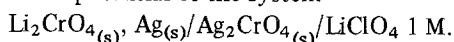
Aux forts régimes de décharge, la vitesse de la réduction globale de Ag_2CrO_4 est limitée par la vitesse de la réaction entre Ag(I) et Cr(V) entraînant ainsi une perte énergétique pouvant atteindre 0.4 V par rapport au potentiel standard du système



Les résultats obtenus rendent bien compte du fonctionnement en piles des électrodes de Ag_2CrO_4 .

On the basis of cyclic voltammetric scans of Ag_2CrO_4 membrane electrodes in a mixture of propylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane in 1 M LiClO_4 , evidence is cited for the formation of an electro-oxidizable species after the partial or total reduction of Ag(I) in Ag_2CrO_4 . This species can be oxidized more easily than silver in the presence of Li_2CrO_4 and is only stable, with time, when Ag(I) from Ag_2CrO_4 has been completely reduced to Ag(0) . We have assumed that this species, produced by the reduction of Ag_2CrO_4 , was of chromium with oxidation state + V. According to this hypothesis, the mechanism of the reduction of Ag_2CrO_4 with Ag(0) and Li_2CrO_4 would be the superposition of two steps: electrochemical formation of Cr(V) and reaction of Cr(V) with Ag(I) .

At high discharge rates, the overall rate of reduction of Ag_2CrO_4 is limited by the rate of reaction between Ag(I) and Cr(V) , thus involving a loss of energy corresponding to 0.4 V with respect to the standard potential of the system



The results obtained account for the good functioning of Ag_2CrO_4 electrodes in batteries.

1. Introduction

Dans le précédent article [1], nous avons montré que l'on pouvait réduire de manière quantitative Ag(I) de Ag_2CrO_4 présent dans des électrodes membranaires plongeant dans différents milieux solvants. Il est apparu que le mélange de solvants constitué par 20% en volume de carbonate de propylène (PC) et de 80% en volume de 1,2-diméthoxyéthane (DME) contenant LiClO_4 à la concentration 1 M, permettait de réduire Ag_2CrO_4 aux régimes de décharge les plus importants. Cependant la réduction du matériau cathodique s'effectue pour les forts régimes de décharge à des potentiels de l'ordre de 2.8 V, inférieurs de 0.4 V au potentiel relevé pour les faibles régimes de décharge (3.2 V), lui-même très voisin du potentiel standard du système $\text{Ag}_{(s)}, \text{Li}_2\text{CrO}_4_{(s)}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}/\text{LiClO}_4$ 1 M dans ce mélange de solvants. Cette perte énergétique n'est pas principalement due à la seule diffusion des ions Li^+ du sein de la solution jusqu'au niveau des sites électroactifs, mais nos résultats font apparaître qu'elle correspond plus vraisemblablement à l'intervention d'une réaction mettant en jeu des phénomènes plus complexes.

Dans le présent article, nous envisageons de préciser la nature de ces phénomènes de polarisation et de proposer un mécanisme rendant compte de la réduction électrochimique d'électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 dans le mélange PC 20–DME 80 LiClO_4 1 M.

Les techniques utilisées ont fait l'objet d'une description détaillée dans le premier article de cette série [1]. Rappelons cependant que les relevés des voltampérogrammes ont été effectués à partir d'un montage à trois électrodes: l'électrode de travail est constituée d'un dépôt membranaire adhérent sur une plaque de platine de 1 cm^2 de surface. Ce dépôt contient 50% en poids de graphite et 50% en poids de Ag_2CrO_4 lié par de la gélatine à très faible teneur. La masse totale de la membrane est d'environ 20 mg.

L'électrode auxiliaire est constituée par un disque de lithium de 1 cm^2 de surface disposé parallèlement à 1 cm de distance de l'électrode de travail. Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode de référence par l'intermédiaire d'un capillaire affleurant au niveau du dépôt membranaire.

Le mélange 20% en volume de PC et 80% en volume de DME (PC 20–DME 80), 1 M en LiClO_4 contient de l'ordre de 10^{-2} M en H_2O . Tous les potentiels ont été exprimés par rapport au système $\text{Li}_{(s)}/\text{LiClO}_4$ 0.1 M dans le DME.

Les densités de courant relevé à une électrode membranaire contenant uniquement du graphite lié par la gélatine sont inférieures à $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ dans la zone des potentiels explorés, à savoir 3.8–2.2 V.

2. Résultats expérimentaux

2.1. Voltampérométrie cyclique à des électrodes membranaires de Ag_2CrO_4

Tous les voltampérogrammes ont été tracés à partir du potentiel à courant nul, c'est-à-dire entre 3.4–3.5 V.

La Fig. 1 représente les voltampérogrammes tracés à la vitesse de balayage des potentiels de 60 mV min^{-1} entre 3.5–2.4 V à une électrode de Ag_2CrO_4 dans le mélange PC 20–DME 80 1 M en LiClO_4 .

Au premier balayage cathodique, de 3.5 à 2.4 V (Courbe a) apparaît le processus de réduction déjà mis en évidence par les courbes intensités–potentiel de réduction de ces électrodes [1]. Au premier balayage anodique (Courbe a) de 2.4 à 3.5 V nous observons deux processus distincts, le premier commençant vers 2.8 V et le second vers 3.2 V. Ces deux processus n'apparaissent de façon significative qu'après un premier balayage cathodique au-delà de 2.8 V. On remarque que la quantité d'électricité mise en jeu au cours des étapes anodiques ne représente qu'environ 30% de la quantité d'électricité engagée au cours de la première réduction, cette quantité correspondant elle-même à 80% environ de la quantité d'électricité nécessaire pour réduire totalement Ag(I) en Ag(0) de Ag_2CrO_4 initialement présent dans la membrane.

Le second balayage cathodique (Courbe b) est caractérisé par deux étapes de réduction bien définies; la première démarquant vers 3.1 V, la seconde vers 2.8 V. On retrouve en outre, au voisinage de 2.6 V, l'étape cathodique observée au cours du premier balayage cathodique (Courbe a) mais avec des densités de courant beaucoup plus faibles.

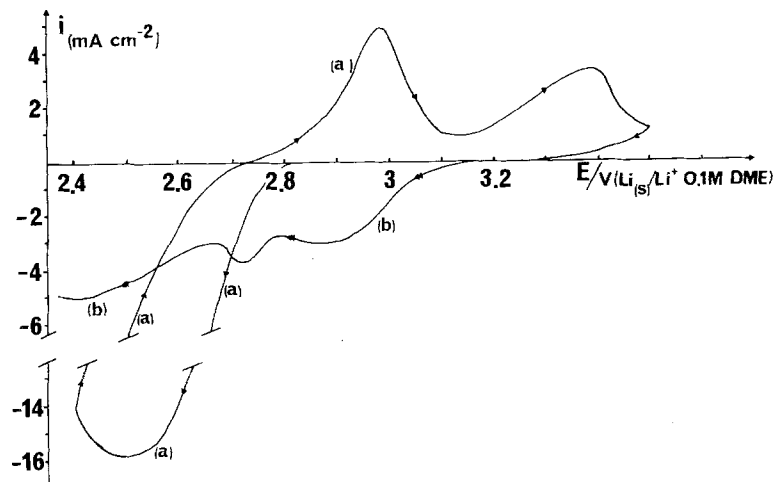


Fig. 1. Voltampérogammes à une électrode membranaire de Ag_2CrO_4 en milieu PC 20–DME 80, LiClO_4 1 M, tracés entre 3.5 V–2.4 V à la vitesse de balayage des potentiels de 60 mV min^{-1} après un premier tracé cathodique (Courbe a).

Ce voltampérogamme fait apparaître deux systèmes redox, l'un vers 2.9 V, l'autre vers 3.2 V, que nous allons étudier tour à tour.

La Fig. 2 représente le voltampérogamme à une électrode membranaire de Ag_2CrO_4 tracé à la vitesse de balayage des potentiels de 60 mV min^{-1} entre 3.1–2.6 V après une première réduction (Courbe a) jusqu'à un potentiel de 2.4 V.

Nous constatons après cette première réduction qu'il apparaît au cours du balayage retour (Courbe a), un pic anodique à un potentiel de 3 V. Au cours du deuxième balayage (Courbe b) effectué à partir de 3.1 V apparaît alors un pic cathodique à 2.8 V non observé au cours du premier balayage cathodique (Courbe a). Si on poursuit les balayages de potentiels entre 3.1–2.6 V, on retrouve les

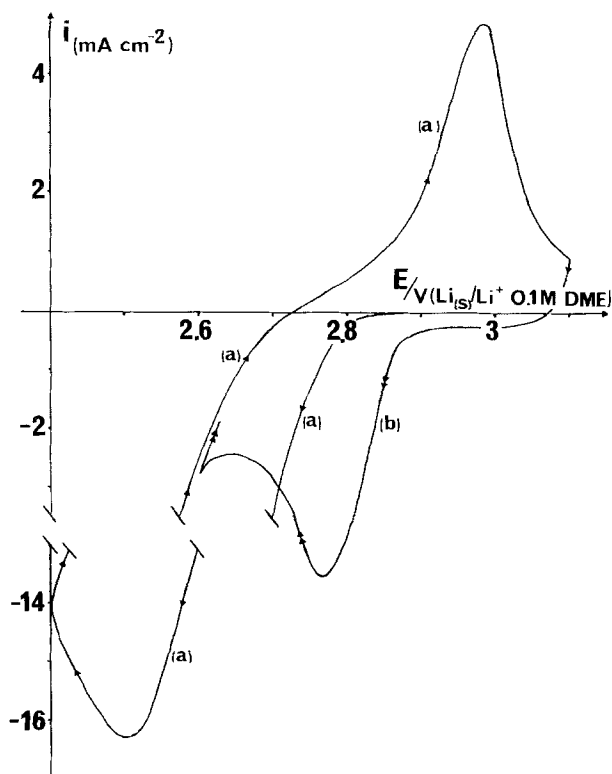


Fig. 2. Voltampérogammes à une électrode membranaire de Ag_2CrO_4 en milieu PC 20–DME 80, LiClO_4 1 M, tracés entre 3.1 V et 2.6 V à la vitesse de balayage des potentiels de 60 mV min^{-1} après un premier tracé cathodique jusqu'à 2.4 V (Courbe a).

mêmes étapes anodiques et cathodiques avec des densités de courant de l'ordre de 5 mA cm^{-2} . Ces densités de courant diminuent cependant de moitié lorsqu'on effectue une cinquantaine de cycles.

Les densités de courant relevées pour ce processus d'oxydoréduction dépendent également de la valeur du potentiel cathodique atteint au cours de la première réduction. En particulier si le potentiel atteint n'est que de 2.6 V au lieu de 2.4 V les voltampérogrammes entre 3.1 V – 2.6 V font apparaître que les densités de courant des étapes anodiques et cathodiques augmentent très rapidement au cours des premiers balayages. Elles atteignent des valeurs comparables à celles résultant d'une première réduction effectuée jusqu'à 2.4 V pour diminuer ensuite de la même façon que précédemment.

Au contraire, si après la première réduction jusqu'à 2.4 V , la zone de potentiel explorée reste comprise entre 3.1 – 2.4 V au lieu de 3.1 – 2.6 V , nous observons très rapidement (au bout d'une dizaine de cycles) une disparition quasi totale des étapes anodiques et cathodiques.

Les phénomènes décrits précédemment restent qualitativement inchangés si les proportions des

mélanges de DME et de PC varient et si la concentration en LiClO_4 diminue.

Le potentiel à courant nul d'une électrode de Ag_2CrO_4 partiellement réduite sous certaines conditions doit donc être définie par ce système quasi réversible, (c'est-à-dire vers 2.9 V), tout au moins tant qu'il existe.

La Fig. 3 représente le voltampérogramme à une électrode membranaire de Ag_2CrO_4 tracé à la vitesse de balayage des potentiels de 60 mV min^{-1} entre 3.5 – 2.9 V après une première réduction jusqu'à un potentiel de 2.4 V et retour (Courbe a).

Nous constatons qu'après la première réduction, le second système redox est beaucoup moins réversible que le premier; en effet la différence des potentiels du pic anodique (3.4 V) et cathodique ($\approx 3 \text{ V}$) est de l'ordre de 0.4 V . On remarque également que les densités de courant diminuent beaucoup plus rapidement avec le nombre de cycles que ce n'est le cas pour le système redox à 2.9 V . (Courbes b et c).

Le potentiel moyen de 3.2 V , déterminé expérimentalement [1] auquel interviennent ces processus électrochimiques est très voisin du potentiel standard du système $\text{Ag}_{(s)}, \text{Li}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{LiClO}_4 \text{ 1 M}$ dans le mélange PC 20–DME 80.

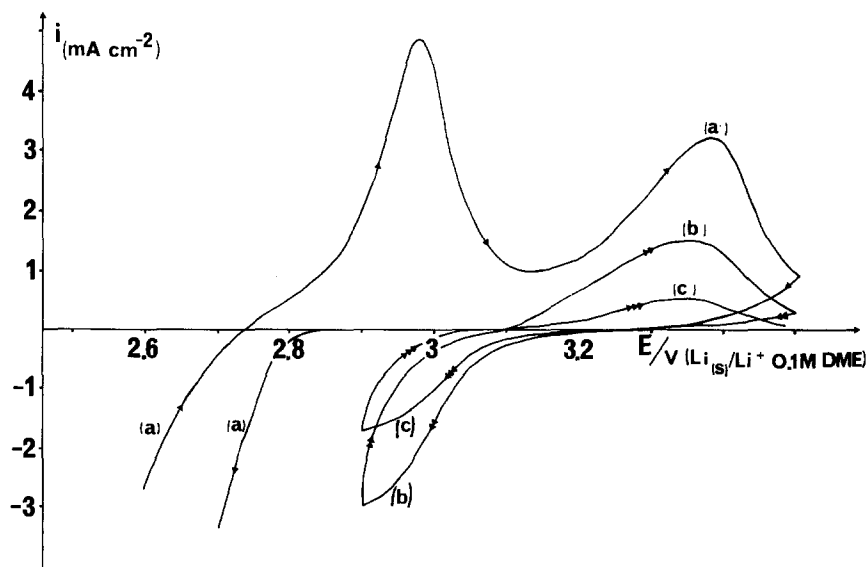


Fig. 3. Voltampérogrammes à une électrode membranaire de Ag_2CrO_4 en milieu PC 20–DME 80, $\text{LiClO}_4 \text{ 1 M}$, tracés entre 3.5 V – 3.1 V à la vitesse de balayage des potentiels de 60 mV min^{-1} après un premier tracé cathodique jusqu'à 2.4 V (Courbe a).

2.2. Voltampérométrie cyclique à des électrodes membranaires de $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Ag}$

Nous avons tracé à partir du potentiel à courant nul voisin de 3.2 V, les voltampérogrammes cycliques, pour une vitesse de balayage des potentiels de 60 mV min^{-1} , à une électrode membranaire contenant Li_2CrO_4 et de l'argent en excès, en milieu LiClO_4 1 M dans le mélange PC 20-DME 80.

L'oxydation de cette électrode se traduit, par un pic anodique d'intensité vers 3.4 V, c'est-à-dire au même potentiel que celui observé sur la Courbe a de la Fig. 1. Au cours de la réduction qui suit l'oxydation de cette électrode, on observe les mêmes processus cathodiques que ceux décrits par la Courbe b de la Fig. 1.

On peut donc attribuer le processus d'oxydation à 3.4 V à l'oxydation de l'argent en présence de Li_2CrO_4 pour former Ag_2CrO_4 . La première étape cathodique observée à partir de 3 V (Fig. 1 Courbe b) correspond donc à la réduction de Ag_2CrO_4 formé électrochimiquement. Rappelons que l'on n'observe pratiquement pas une telle étape de réduction (densité de courant de l'ordre de $100 \mu\text{A cm}^{-2}$) lorsque Ag_2CrO_4 est inséré artificiellement dans l'électrode (Fig. 1 Courbe a).

Le fonctionnement du système $\text{Ag}_{(s)}, \text{Li}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{LiClO}_4$ 1 M à un potentiel très voisin de son potentiel standard (3.2 V) intervient donc avec une vitesse plus grande si Ag_2CrO_4 provient de l'oxydation de l'argent en présence de Li_2CrO_4 . Néanmoins ce système disparaît très rapidement au cours des balayages successifs (Fig. 3 Courbes b et c) traduisant la disparition d'une espèce participant à ce processus d'oxydo-réduction.

2.3. Propriétés du système électrochimique à 2.9 V

Nous avons montré que le système quasi réversible au potentiel de 2.9 V n'apparaît qu'après réduction électrochimique de Ag_2CrO_4 . Le potentiel où s'effectue l'oxydation électrochimique du réducteur de ce système ne correspond pas à l'oxydation de l'argent en présence de Li_2CrO_4 puisque nous avons montré que cette dernière oxydation se produisait à des potentiels plus positifs, de l'ordre de 3.3 V. Par contre, la réduction de

l'oxydant de ce système semble intervenir au potentiel où se déclenche la première réduction des électrodes de Ag_2CrO_4 c'est-à-dire vers 2.9 V, tout au moins pour les vitesses de balayages des potentiels les plus faibles [1], soit 0.6 mV min^{-1} .

2.3.1. Evolution au cours du temps du potentiel à courant nul d'électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 .

La Fig. 4 représente l'évolution avec le temps du potentiel à courant nul d'une électrode de Ag_2CrO_4 réduite au cours d'un balayage cathodique jusqu'à 2.4 V. Cette courbe se caractérise par deux paliers de potentiel, l'un à 2.9 V, c'est-à-dire au potentiel du système quasi réversible mis en évidence par voltampérométrie cyclique, et l'autre à 3.2 V correspondant au potentiel standard du système $\text{Ag}_{(s)}, \text{Li}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{LiClO}_4$ 1 M. Le potentiel de l'électrode est alors le même que celui relevé à une électrode contenant un mélange de $\text{Ag}_{(s)}, \text{Li}_2\text{CrO}_{4(s)}, \text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ en présence de LiClO_4 1 M dans le mélange PC 20-DME 80 [1].

La forme de cette courbe traduit bien la disparition au cours du temps du système quasi réversible à 2.9 V.

La durée de ce palier de potentiel à 2.9 V dépend de la quantité d'électricité mise en jeu au cours de l'étape de réduction. La Fig. 5 représente à ce propos les variations du temps cumulé pendant lequel le potentiel de l'électrode reste fixé à 2.9 V en fonction du rendement en Ag(I) défini comme le rapport de la quantité d'électricité fournie à l'électrode et celle théoriquement récupérable pour réduire Ag(I) initialement présent

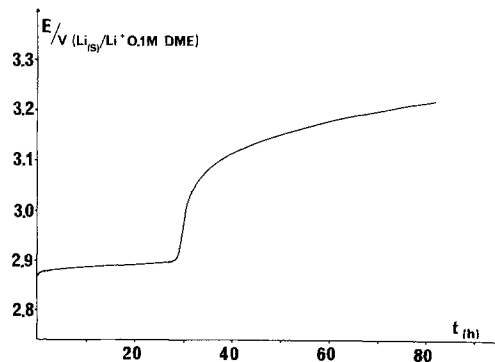


Fig. 4. Evolution en fonction du temps du potentiel à courant nul pris par une électrode membranaire de Ag_2CrO_4 partiellement réduite au cours d'un balayage cathodique jusqu'à 2.4 V en milieu PC 20-DME 80, LiClO_4 1 M.

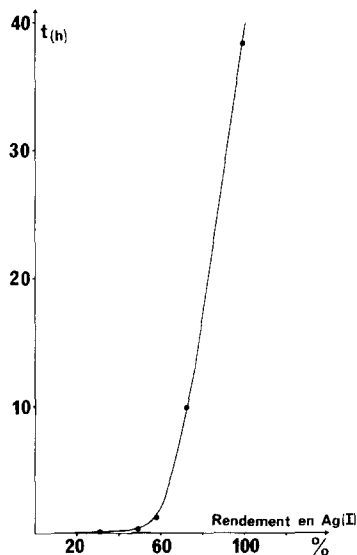


Fig. 5. Evolutions des temps cumulés pendant lesquels le potentiel à courant nul d'une électrode de Ag_2CrO_4 partiellement réduite à intensité constante de 1 mA cm^{-2} , reste fixé à 2.9 V, en fonction du rendement en Ag(I). Milieu: PC 20-DME 80, LiClO_4 1 M.

dans l'électrode en Ag(0). Ces différents bilans ont été obtenus en réduisant des électrodes de Ag_2CrO_4 pendant des temps différents. Les temps d'évolution du potentiel suivent une variation quasi exponentielle avec le degré d'avancement de la réaction électrochimique. Il semble par ailleurs que ces temps d'évolution ne dépendent que peu de la concentration en LiClO_4 lorsque celle-ci est comprise entre 5×10^{-2} et 1 M.

Nous avons tenté de préciser si cette évolution du potentiel, correspondant très probablement à une réaction à cinétique lente, obéissait à des lois simples. A cette fin nous avons réduit différentes électrodes de Ag_2CrO_4 jusqu'à 2.4 V. Les électrodes ont été alors réoxydées jusqu'à 3.1 V et réduites à nouveau, mais de façon partielle, de sorte à mettre en jeu des quantités d'électricité différentes. Dans ces conditions, les quantités d'espèces réductibles à 2.9 V sont connues avec précision.

La Fig. 6 représente le temps pendant lequel le potentiel des électrodes ainsi traités reste fixé à 2.9 V en fonction de la quantité d'électricité mise en jeu au cours du traitement précédent. Cette courbe, qui traduit sans doute la disparition d'une espèce instable formée au cours de la première

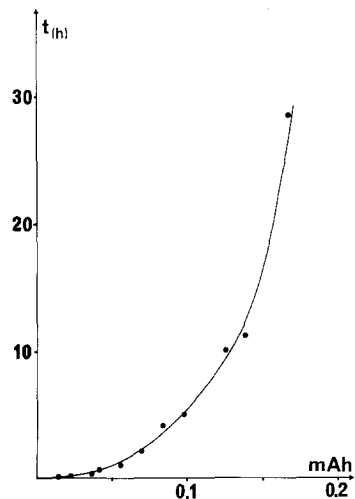


Fig. 6. Evolution du temps pendant lequel le potentiel à courant nul d'une électrode de Ag_2CrO_4 reste fixé à 2.9 V en fonction de la quantité, exprimée en mAh, d'espèce intermédiaire formée au cours du deuxième balayage cathodique. Milieu: PC 20-DME 80, LiClO_4 1 M.

réduction de Ag_2CrO_4 , ne semble pas correspondre à une loi cinétique simple.

2.3.2. Influence de la concentration en LiClO_4 .

Nous avons réduit partiellement une électrode de Ag_2CrO_4 de manière à stabiliser le potentiel à courant nul de l'électrode à 2.9 V pendant un temps suffisamment long. La Fig. 7 (Courbe a) représente les variations de ce potentiel à courant nul en fonction de la concentration en LiClO_4 dans le mélange PC 20-DME 80. Sur cette même figure nous avons reporté les variations du potentiel à courant nul d'une électrode contenant un mélange de $\text{Ag}_{(s)}$, $\text{Li}_2\text{CrO}_{4(s)}$ et $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ en fonction également de la concentration en LiClO_4 (Courbe b). On constate que ces variations sont linéaires, et qu'elles présentent dans les deux cas une pente voisine de 0.06 V par décade de concentration en LiClO_4 . Il faut noter que les temps au bout desquels le potentiel prend une valeur stable avec le temps sont au maximum de 5 minutes pour le système à 2.9 V alors qu'ils étaient beaucoup plus longs [1] en ce qui concerne le système à 3.2 V. Dans les deux cas, les résultats obtenus montrent que les deux systèmes redox font intervenir l'échange d'un électron par mole de LiClO_4 , vraisemblablement complètement dissocié en Li^+ et ClO_4^- dans ce mélange de solvants.

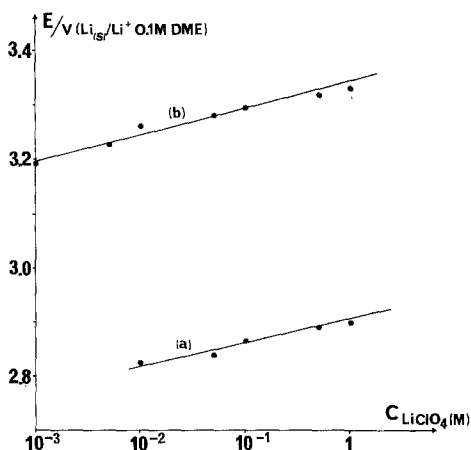


Fig. 7. Variations du potentiel à courant nul en fonction de la concentration en $LiClO_4$ en milieu PC 20-DME 80. Courbe a: électrode de Ag_2CrO_4 partiellement déchargée. Courbe b: électrode constituée par un mélange de Ag_2CrO_4 , Li_2CrO_4 et Ag.

2.3.3. Influence de la présence de NBu_4ClO_4 . Nous avons déjà montré que la réduction d'électrodes de Ag_2CrO_4 ne peut pas se produire, du moins dans la zone de potentiels supérieure à 2.4 V, en présence de NBu_4ClO_4 . Pour préciser l'influence des ions NBu_4^+ sur le système électrochimique à 2.9 V, nous avons dans un premier temps réduit une électrode de Ag_2CrO_4 en milieu $LiClO_4$ 1 M, dans les conditions décrites au paragraphe 2.1, de façon à ce que les densités de courant mises en jeu dans le processus réversible à 2.9 V n'évoluent pratiquement plus au cours du temps. Les voltampérogrammes cycliques sont alors interrompus lorsque le courant s'annule après l'étape de réduction, c'est-à-dire aux environs de 2.7 V. L'électrode est retirée de la solution de $LiClO_4$ 1 M et placée en présence d'une solution de NBu_4ClO_4 1 M dans le mélange PC 20-DME 80. Le premier balayage anodique des potentiels fait toujours apparaître un processus d'oxydation de même intensité que celui relevé en présence de $LiClO_4$ 1 M. Cependant, dès le premier balayage cathodique, les quantités d'électricité mises en jeu sont incomparablement plus faibles que celles de l'étape anodique. Au fur et à mesure des balayages cycliques, le système électrochimique réversible à 2.9 V disparaît très rapidement. Lorsque la même électrode est à nouveau mise en présence de $LiClO_4$ 1 M, on retrouve dès le premier balayage cathodique le processus de réduction observé

initialement, avec des densités de courant très comparables. On met alors à nouveau en évidence dans les voltampérogrammes cycliques le système réversible à 2.9 V. Les ions Li^+ participent donc bien au processus de réduction conduisant à la formation du système redox réversible.

2.3.4. Influence de la présence des ions Ag^+ . Après avoir réduit électrochimiquement une électrode de Ag_2CrO_4 de manière à faire apparaître le système réversible à 2.9 V, nous avons interrompu le défilement des potentiels lorsque le courant s'annulait après l'étape de réduction. Nous avons alors mis l'électrode en contact, pendant un temps de l'ordre de la minute avec un faible volume (quelques μl) d'une solution de $AgClO_4$ correspondant à la quantité d'électricité mise en jeu au cours de l'étape cathodique. Le premier balayage anodique effectué à cette nouvelle électrode, mise à nouveau en présence de $LiClO_4$ 1 M, ne fait plus apparaître l'étape d'oxydation observée précédemment. Cependant, dès le premier balayage cathodique le processus de réduction est observé, avec une densité de courant égale à celle relevée avant la mise en contact avec $AgClO_4$. Les voltampérogrammes cycliques qui suivent, présentent alors les mêmes allures que ceux décrits sur la Fig. 2.

Nous avons cependant remarqué que l'introduction d'une telle quantité d'ions Ag^+ dans l'électrode ne perturbait pas, même au premier balayage anodique, le système à 3.2 V décrit sur la Fig. 3. Cela n'est pas le cas lorsque la quantité d'ions Ag^+ mise en contact avec l'électrode est supérieure à la quantité d'électricité mise en jeu au cours de l'étape cathodique, caractéristique du système électrochimique réversible à 2.9 V. Si on observe en effet toujours la disparition au premier balayage anodique du système à 2.9 V, au cours du balayage cathodique qui suit, apparaît une étape de réduction supplémentaire à 3 V, analogue à celle déjà décrite sur la Fig. 1, sans pour autant que l'énergie fournie au système par voie électrochimique ait été suffisamment grande au cours du balayage anodique pour que l'argent puisse s'oxyder en présence de Li_2CrO_4 . L'excès d'ions Ag^+ introduit dans l'électrode a donc réagi sur Li_2CrO_4 formé au cours de la première réduction jusqu'à 2.4 V pour former Ag_2CrO_4 , lequel se réduit au voisinage de son potentiel standard.

Il nous faut donc admettre que AgClO_4 introduit dans l'électrode, réagit rapidement d'abord avec une espèce dont l'oxydation est mise en évidence vers 3 V sur les voltampérogrammes, avant de réagir sur Li_2CrO_4 . Cette espèce est donc un réducteur plus fort que l'argent en présence de Li_2CrO_4 .

2.4. Réduction progressive d'électrodes de Ag_2CrO_4 en coulométrie intentiostatique

Nous avons représenté sur la Fig. 8 la courbe donnant le potentiel d'une électrode de Ag_2CrO_4 soumise à une densité de courant constant égale à 1 mA cm^{-2} en fonction des bilans électrochimiques exprimés en nombre d'électrons-gramme fournis par mole de Ag_2CrO_4 .

Le premier saut de potentiel intervient lorsque le nombre d'électrons-gramme fournis est voisin de 2. Tant que ce nombre d'électrons-gramme est inférieur à 2, le potentiel reste très voisin de 2.8 V; quand il est compris entre 2 et 3, le potentiel reste fixé entre 2.5 et 2.6 V; enfin entre 3 et 4 électrons-gramme, le potentiel de l'électrode se stabilise aux environs de 1.9 V. Le potentiel tend alors vers 1 V, ce qui correspond vraisemblablement à la réduction de l'eau résiduelle contenue dans le solvant ou à la réduction du PC lui-même [3].

Nous avons montré que la réduction de Ag(I) de Ag_2CrO_4 intervenait au niveau du premier palier de potentiel [1] et qu'alors pour 2 électrons-gramme fournis au système, on réduisait totalement Ag(I) de Ag_2CrO_4 en Ag(0) avec formation

de la quantité correspondante de Li_2CrO_4 . Au-delà d'un bilan électrochimique de 2 électrons-gramme par mole de Ag_2CrO_4 , la réduction du chrome VI se produit en deux étapes faisant intervenir chacune l'échange d'un électron. Si on considère cependant la réduction dans les mêmes conditions d'une électrode membranaire constituée de Li_2CrO_4 de synthèse, des résultats tout à fait différents sont obtenus puisque la décharge de ce composé intervient seulement entre 1.5–1 V sans que l'on puisse définir exactement le nombre d'électrons-gramme échangés par mole de Li_2CrO_4 . Il nous faut donc admettre que le chrome à la valence VI résultant de la réduction de Ag_2CrO_4 a des propriétés électrochimiques particulières et notamment que son processus de réduction est activé par rapport à celui de Li_2CrO_4 de synthèse.

Sur la Fig. 8, nous avons également représenté les courbes de recharge sous 1 mA cm^{-2} obtenues après décharge jusqu'à des bilans électrochimiques de plus en plus élevés.

Après décharge jusqu'à 1.7 électron-gramme, la recharge très partielle (environ 0.4 électron-gramme par mole de Ag_2CrO_4) (Courbe a) s'effectue au potentiel de 3.3 V, c'est-à-dire à un potentiel très voisin de celui du système Ag(s) , $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{(s)}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{(s)}/\text{LiClO}_4$ 1 M. Il n'y a pratiquement pas de recharge à 2.9 V dans ces conditions. Au contraire si la décharge est effectuée jusqu'à environ 2.8 électrons-gramme par mole de Ag_2CrO_4 , la recharge, ici encore partielle (Courbe b), s'effectue en deux étapes: la première intervient à 2.9 V, c'est-à-dire au potentiel du système

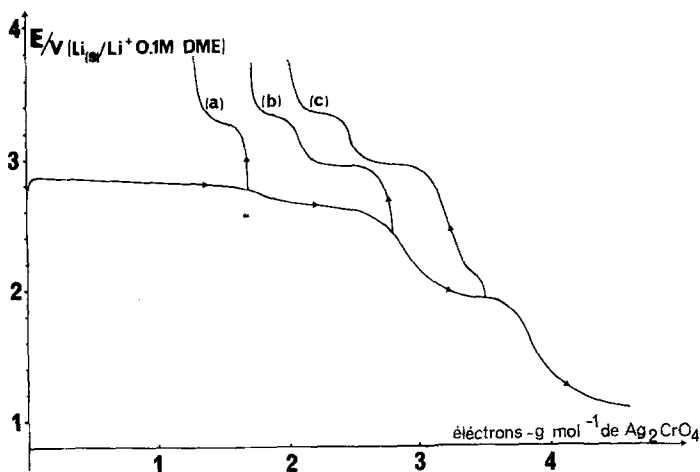


Fig. 8. Variations du potentiel d'une électrode de Ag_2CrO_4 en milieu PC 20-DME 80, 1 M LiClO_4 , soumise à une intensité de courant de 1 mA cm^{-2} en fonction des bilans électrochimiques exprimés en électrons-gramme par mole de Ag_2CrO_4 . Courbes a, b et c: réoxydation des électrodes sous 1 mA cm^{-2} après réductions sous différents bilans électrochimiques.

réversible mis en évidence sur la Fig. 2; la seconde à 3.3 V correspondant toujours à l'oxydation de l'argent en présence de Li_2CrO_4 . D'après ces résultats, il apparaît donc que le fait de réduire Ag_2CrO_4 à plus de 2 électrons-gramme par mole de matière active, a pour conséquence de former en quantité notable l'espèce intermédiaire caractérisée au cours de la première réduction voltampérométrique d'une électrode de Ag_2CrO_4 .

Des phénomènes tout à fait identiques, comme le montre la Courbe c, ont été obtenus après décharge jusqu'à 3.5 électrons-gramme. On note même dans ce cas l'apparition d'un troisième palier de recharge à environ 2.1 V.

Nous avons montré en dosant les quantités de Cr(VI) restantes dans des électrodes partiellement déchargées entre 2 et 4 électrons-gramme que la réduction qui intervient après celle de Ag(I) concerne bien le chrome à la valence VI sans toutefois pouvoir mettre en évidence de façon formelle les degrés d'oxydation des espèces susceptibles de se former au cours de cette réduction.

Néanmoins, nous avons montré, en dosant le Cr(VI) et le Ag_2CrO_4 restant dans des électrodes partiellement réduites jusqu'au niveau du deuxième plateau de décharge (entre 2 et 3 électrons-gramme par mole de Ag_2CrO_4) qu'au cours de la réoxydation à 2.9 V, se formait quantitativement du chrome à la valence VI et que la formation de Ag_2CrO_4 n'intervenait qu'au cours de la recharge à 3.3 V.

Si après avoir rechargé à 2.9 V une électrode préalablement réduite à plus de 2 électrons-gramme par mole de Ag_2CrO_4 , cette électrode est à nouveau réduite, sa décharge s'effectue à 2.9 V, c'est-à-dire au même potentiel où s'effectue la réduction attribuée à Ag(I) de Ag_2CrO_4 . Ces résultats montrent donc que la réduction du Cr(VI) intervient au voisinage de 2.9 V, c'est-à-dire au même potentiel que celui où nous observons la réduction de Ag(I) de Ag_2CrO_4 .

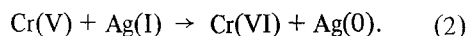
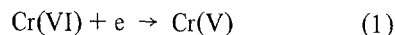
3. Discussion des résultats

Nos résultats montrent qu'au cours de la réduction de Ag(I) de Ag_2CrO_4 il se forme une espèce électrooxydable qui se transforme quantitativement en Cr(VI) soit de façon spontanée au cours du temps, soit sous l'action d'un oxydant comme les ions Ag^+ .

La stabilité au cours du temps de cette espèce électrooxydable est d'autant plus grande que le degré d'avancement de la réaction électrochimique est grand. Lorsque celui-ci dépasse 2 électrons-gramme par mole de Ag_2CrO_4 , il apparaît même que cette espèce est produite quantitativement de manière à faire intervenir un bilan électrochimique supplémentaire d'un électron-gramme par mole de Ag_2CrO_4 . L'oxydoréduction de cette espèce s'effectue de manière réversible aux environs de 2.9 V, potentiel où se déclenche la réduction rapide de Ag_2CrO_4 . Il nous semble que cette espèce ne peut provenir que de la réduction de Cr(VI), seul composé susceptible d'être réduit après Ag(I), bien que nous n'ayons jamais observé une telle réduction électrochimique à partir de Cr(VI) complexé par les ions Li^+ sous forme Li_2CrO_4 introduit artificiellement dans l'électrode membranaire. Cette réduction du Cr(VI) qui interviendrait à des potentiels voisins du potentiel où se déclenche la réduction initiale de Ag(I) de Ag_2CrO_4 conduirait donc à la formation de chrome à la valence V. Cette valence peu stable du chrome est en effet connue depuis une vingtaine d'années [4-8].

Nous admettons donc que la réduction électrochimique de Ag(I) de Ag_2CrO_4 en Ag(0) passe par la formation d'une espèce intermédiaire sans doute thermodynamiquement instable dans le milieu utilisé, issue de la réduction du Cr(VI) et faisant intervenir du chrome à la valence V.

La réduction électrochimique de Ag(I) de Ag_2CrO_4 s'effectuerait alors selon de schéma:



La Réaction 1 est en fait la superposition d'une étape purement électronique et d'une étape chimique correspondant à la diffusion des ions Li^+ depuis la solution extérieure jusqu'au niveau des sites électroactifs. Elle met en jeu, comme nous l'avons montré (Fig. 7), l'échange d'un même nombre d'électrons que d'ions Li^+ et correspondrait donc à la formation de Cr(V) à partir de Cr(VI). La Réaction 2 est seulement de nature chimique: elle traduit la réaction plus ou moins rapide du Cr(V) avec Ag(I) pour former Ag(0) et Cr(VI) sans pour autant que nous puissions préciser la nature exacte des espèces qui diffusent au

cours d'une telle réaction. Cette réaction peut ne correspondre qu'à un simple réarrangement électronique du cristal de Ag_2CrO_4 après transport des électrons et diffusion des ions Li^+ dans le cristal.

Lorsque la vitesse de la Réaction 2 est rapide devant la vitesse de 1; la réduction de Ag(I) en Ag(0) s'effectue au voisinage du potentiel standard du système $\text{Ag}_{(s)}, \text{Li}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{LiClO}_4$ 1 M soit 3.2 V.

Lorsque l'on augmente la vitesse du processus électrochimique, la surtension est d'autant plus importante que la vitesse de la réaction 2 est plus lente. Lorsque l'on atteint une valeur de potentiel telle que le chrome(V) est stable, une quantité appréciable de cette espèce peut exister dans l'électrode, la quantité de Cr(V) dépend, comme nous l'avons vu, de la vitesse de la Réaction 2 liée entre autres à l'état d'avancement de la réduction électrochimique; elle peut donc être stable pendant un temps suffisamment long pour que l'on puisse mettre en évidence ses propriétés électrochimiques. Cette stabilité peut se mesurer par l'évolution du potentiel à courant nul d'électrodes membranaires partiellement réduites (Fig. 4).

L'ensemble des phénomènes expérimentaux rendent bien compte de ce schéma de réaction. En particulier les courbes voltampérométriques (Figs. 1 et 2) font apparaître un premier processus cathodique vers 3.2 V, d'intensité très faible qui correspond à la réduction de Ag(I) en Ag(0) par l'intermédiaire des Réactions rapides 1 et 2. Cette étape reste cependant limitée comme le font apparaître les courbes de décharges intentiostatiques [1]. Le potentiel où se déclenche le processus principal de la réduction de Ag_2CrO_4 correspond au potentiel où le Cr(VI) peut se réduire en Cr(V) , c'est-à-dire vers 2.9 V. Le Cr(V) formé aux niveaux des sites électroactifs réagirait alors selon un processus plus ou moins rapide dépendant de la profondeur de décharge, avec Ag(I) pour former Ag(0) . Après cette première réduction de l'électrode de Ag_2CrO_4 jusqu'à 2.4 V, le premier processus anodique observé vers 2.9 V au cours du balayage retour, correspondrait à l'oxydation du Cr(V) en Cr(VI) formé au cours du premier balayage et qui n'a pas encore réagi avec Ag(I) restant dans l'électrode. Quant au second processus d'oxydation observé à 3.2 V, il correspond à l'oxydation de l'argent en présence de Cr(VI) sous forme sans doute Li_2CrO_4 et formé principalement

au cours du premier balayage cathodique. Les quantités d'électricité récupérées par voie électrochimique montrent toutefois que l'argent formé au cours de cette première réduction ne s'oxyde pas dans sa totalité en Ag_2CrO_4 dans cette zone de potentiel.

Le système électrochimique réversible mis en évidence sur la Fig. 3 serait donc attribuable au système $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(V)}$ dans la phase cristalline sans pour autant que l'on puisse préciser si l'argent joue un rôle particulier sur le potentiel relevé. Il semble cependant acquis qu'un tel système ne peut exister que si le Cr(VI) présent dans l'électrode est dans un état activé, provenant de la réduction de Ag_2CrO_4 lui-même. Le potentiel du système $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(V)}$ déterminé par potentiométrie à courant nul (2.9 V) est très voisin de celui mesuré expérimentalement par d'autres auteurs [9, 10].

Si en présence de NBU_4ClO_4 , le Cr(V) non consommé peut toujours s'oxyder en Cr(VI) avec des intensités voisines de celles relevées en présence de LiClO_4 , par contre la réduction du Cr(VI) ainsi formé est rendue très rapidement difficile du fait de la diffusion des ions Li^+ libérés au cours de l'oxydation depuis les sites électroactifs jusqu'au sein de la solution. Nous avons montré à ce propos, que la réduction de Ag(I) de Ag_2CrO_4 était impossible, du moins dans cette zone de potentiel, en présence de NBU_4ClO_4 [1]. Il nous semble difficile d'interpréter cette différence en envisageant la seule diffusion de ces cations dans la masse positive. Il est plus séduisant d'imaginer au contraire que les ions NBU_4^+ ne peuvent pénétrer du fait de leur taille, dans une phase beaucoup plus compacte que la membrane elle-même, c'est-à-dire le réseau cristallin de Ag_2CrO_4 .

L'évolution au cours du temps du système $\text{Cr(V)}/\text{Cr(VI)}$ suivie, soit par relevé du potentiel à courant nul (Fig. 4), soit par l'évolution des voltampérogrammes, traduirait la disparition du Cr(V) consécutivement à sa réaction avec Ag(I) restant dans l'électrode pour former Ag(0) . Il est évident alors que plus le degré d'avancement de la réaction électrochimique est grand, plus long sera le temps où le potentiel restera fixé à 2.9 V. Le potentiel de l'électrode, lorsque tout le Cr(V) a réagi est alors bien celui du système $\text{Ag}_{(s)}, \text{Li}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{LiClO}_4$ 1 M. A la limite, lorsqu'il n'y a plus de Ag(I) , le potentiel doit rester fixé indéfiniment à 2.9 V, à condition toute-

fois que Cr(V) soit thermodynamiquement stable dans le milieu étudié.

Enfin, l'étape de réduction observée vers 3.2 V, à partir du deuxième balayage cathodique, correspondrait à la réduction de Ag(I) de Ag_2CrO_4 formé lors de l'étape anodique précédente. Cette oxydation de l'argent en présence de Li_2CrO_4 libère des ions Li^+ au contact de Ag_2CrO_4 , ce qui facilite sans doute la réduction de ce composé à des potentiels voisins de 3.2 V, potentiel standard du système $\text{Ag}_{(s)}, \text{Li}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{LiClO}_4$ 1 M. La décroissance rapide des phénomènes cathodiques et anodiques peut s'interpréter alors par le diffusion des ions Li^+ libérés au voisinage des sites électroactifs jusqu'au sein de la solution.

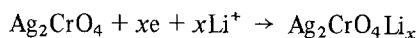
En ce qui concerne les courbes de décharges [1], rappelons qu'aux faibles régimes de décharge le potentiel où s'effectue la totalité de la réduction de Ag(I) de Ag_2CrO_4 est voisin de 3.2 V. Au contraire, pour les forts régimes de décharge ($> 50 \mu\text{A cm}^{-2}$) le potentiel où s'effectue la réduction complète de Ag(I) de Ag_2CrO_4 se situe aux environs de 2.9 V, potentiel où peut se réduire le Cr(VI) en Cr(V). Ces phénomènes ainsi que ceux observés pour des bilans électrochimiques supérieurs à 2 électrons-gramme par mole de Ag_2CrO_4 (Fig. 8) traduisent bien le fait que la réduction de Ag(I) ne se déclenche, du moins pour les forts régimes de décharges que lorsque la réduction du Cr(VI) est possible. Celle-ci s'effectue de manière quantitative pour des bilans électrochimiques supérieurs à 2 électrons par mole de Ag_2CrO_4 .

Il semble bien d'après les courbes de décharge sous 1 mA cm^{-2} qu'elle correspond à la formation de chrome au degré d'oxydation (V) puis à du chrome au degré d'oxydation (IV). Il nous faut cependant préciser qu'un tel bilan n'est pas toujours aussi significatif et qu'il semble dépendre du régime de décharge lui-même. Nous admettons, néanmoins, que la réduction du Cr(VI) en Cr(IV) passe bien par la formation, au moins temporaire, de chrome à la valence (V) et que c'est ce composé intermédiaire qui provoque la réduction rapide de Ag(I).

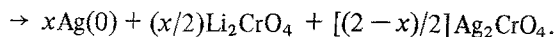
Dans tout ce qui précède nous n'avons pas abordé la discussion des diverses structures possibles au cours de ces étapes. Nous ne pourrions que formuler des hypothèses, en se basant sur des raisonnements connus dans ce domaine. En particulier il paraît possible, d'après la structure du

chromate d'argent, que l'ion lithium puisse s'insérer dans son réseau cristallin [2]. Le chrome (VI) de CrO_4^{2-} pourrait alors être réduit à l'état de chrome (V) en CrO_4^{3-} sans changement de coordination. En effet, de tels composés sont connus, relativement stables en particulier en milieu sel fondu [10].

Dans une telle hypothèse on peut construire un schéma de réduction de Ag(I) de Ag_2CrO_4 invoquant une réduction progressive du cristal de ce composé selon une première étape, cinétiquement déterminante et conduisant à la formation de chrome (V) selon:



et une seconde étape plus ou moins rapide selon le régime de décharge, résultant de la formation d'argent à partir de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{Li}_x$ selon:



Au-delà d'un bilan électrochimique supérieur à 2 électrons-gramme par mole de Ag_2CrO_4 , la réduction du Cr(VI) se poursuivrait alors mettant en jeu globalement l'échange de 2 électrons-gramme supplémentaires avec formation de Cr(IV).

4. Conclusion

L'ensemble des résultats décrits dans ce qui précède nous conduit à proposer pour la réduction électrochimique de Ag(I) de Ag_2CrO_4 un mécanisme passant par la formation d'une espèce intermédiaire du type $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{Li}_x$ résultant de la formation de chrome à la valence V et pouvant catalyser ainsi la réduction de Ag(I) en Ag(0). Dans ces conditions Ag(I) de Ag_2CrO_4 peut être réduit quantitativement dans nos conditions expérimentales avec des densités de courant de l'ordre de 10 mA cm^{-2} , avec une perte énergétique de l'ordre de 0.4 V.

Ce processus implique que les générateurs primaires lithium-chromate d'argent, sont susceptibles d'admettre des impulsions de courant élevé, sans que le bilan de la réaction globale simple, conduisant à l'argent métallique et le chromate de lithium en soit modifié.

Par ailleurs, ces générateurs manifestent toujours, quel que soit le régime de décharge, un deuxième palier à une tension supérieure à 2 V.

Les résultats obtenus lors de cette étude, outre une connaissance plus approfondie des mécanismes de décharge, montrent que dans certaines conditions la tension de décharge au-delà de 2 électrons-gramme par mole de Ag_2CrO_4 peut être sensiblement plus élevé.

References

- [1] R. Messina, M. Broussely, G. Gerbier and J. Perichon, *J. Appl. Electrochem.* 8 (1978) 87.
- [2] M. L. Hackert and R. A. Jacobson, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 364.
- [3] J. O. Besenhard and G. Eichinger, *J. Electroanalyt. Chem.* 68 (1976) 1.
- [4] R. S. Schwartz, J. Fankuchen and R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1676.
- [5] R. Sholder, *Z. Angew. Chem.* 65 (1953) 240.
- [6] *Idem, ibid* 66 (1954) 461.
- [7] K. A. Wilhelmi and R. Jonsson, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 1.
- [8] K. A. Wilhelmi, *ibid* 22 (1968) 2565.
- [9] J. O. Besenhard and R. Schöllhorn, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 94.
- [10] K. Niki, I. Uchida and H. A. Laitinen, *ibid* 123 (1976) 20.