

Ambipolar diffusion of electrons and protons in manganese dioxide

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

1995 J. Phys.: Condens. Matter 7 3227

(<http://iopscience.iop.org/0953-8984/7/17/006>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 171.66.16.179

The article was downloaded on 13/05/2010 at 13:00

Please note that [terms and conditions apply](#).

Diffusion ambipolaire des électrons et protons dans le bioxyde de manganèse

Ambipolar diffusion of electrons and protons in manganese dioxide

H Kahil

Laboratoire de Photochimie et d'Electrochimie Moléculaire, Université Joseph-Fourier
Grenoble, BP 68, 38402 Saint Martin D'Hères Cédex, France

Reçu 13 December 1994

Résumé. Nous avons démontré que la diffusion ambipolaire de (H^+ , e^-) à l'intérieur du réseau cristallin de $MnO_2-\gamma$ donne lieu à la création d'un champ de Nernst assez important surtout au début de l'insertion. Ce champ accélère la diffusion des protons et ralentit celle des électrons d'une manière qui les oblige à se déplacer avec une vitesse commune. La formule chimique de $MnO_2-\gamma$ adoptée est celle du modèle théorique de Ruetschi. Le rôle de la concentration initiale de (H^+ , e^-) est capital. La valeur du coefficient de diffusion ambipolaire (effectif) est deux fois celle de la diffusivité du proton:

$$\bar{D}_\gamma \approx 2D_{H^+} (\approx 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}).$$

Notre modèle de diffusion permet d'expliquer en grande partie l'origine de la bonne réactivité chimique de la variété γ . Par contre $MnO_2-\beta$ de concentration initiale nulle en H^+ , ne donne pas lieu à l'existence bénéfique d'un tel champ électrique interne.

Abstract. We have demonstrated that (H^+ , e^-) ambipolar diffusion inside the network of γ - MnO_2 gives rise to an important internal (Nernst) field. Proton diffusion is accelerated while electrons are slowed down by this field, but they diffuse with a common velocity into the manganese dioxide. The γ - MnO_2 chemical formula of Ruetschi's model is used. The initial concentration of (H^+ , e^-) plays a primary role. The value of the (effective) ambipolar diffusion coefficient is twice that of the proton diffusivity:

$$\bar{D}_\gamma \approx 2D_{H^+} (\approx 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}).$$

With our diffusion model we can interpret several aspects of chemical and electrochemical reactivity of the γ variety. Conversely β - MnO_2 , with its zero initial proton concentration, does not give such a beneficial internal field.

1. Introduction

L'élaboration d'un modèle théorique pour la diffusion du couple (H^+ , e^-) dans le bioxyde de manganèse, a été jusqu'à présent un problème sans solution. L'explication de la bonne réactivité chimique et électrochimique d'une minorité de variétés (γ , ϵ , ...) parmi tant d'autres soulève aussi la même difficulté [1]. Certes les deux problèmes sont directement liés car une diffusion assez rapide de (H^+ , e^-) à partir de la surface vers l'intérieur du grain de MnO_2 constitue une condition nécessaire pour sa réactivité. Pour cette raison nous

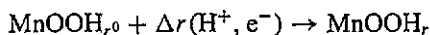
traitons tout d'abord (dans ce travail) le premier problème avant d'exposer (ultérieurement) notre point de vue sur la réactivité. Notons que d'après la littérature, les différents auteurs ont abordé la question de la diffusion dans MnO_2 par des voies variées: électrochimiques [2-14], chimiques [15-19], physiques [20, 21] et théoriques [22-27].

Nous nous sommes intéressés surtout aux cas de γ , ε et β , mais les résultats et les conclusions pourraient être généralisés à toute autre variété de MnO_2 . Enfin, nous avons discuté dans cette publication uniquement de l'insertion de (H^+ , e^-). Les repercussions de notre modèle sur la réaction inverse c.à.d la désinsertion du même couple n'ont pas été abordées. Nous pensons qu'elle nécessite une étude à part entière vu sa grande importance actuelle surtout en milieu alcalin [13, 14, 37].

2. Modèle d'insertion

Nous considérons deux phénomènes physiques qui peuvent provoquer un déplacement de la matière (H^+ , e^-) depuis l'interface $\text{MnO}_2/\text{électrolyte}$ vers l'intérieur du bioxyde: la diffusion et le transport.

Nous n'explicitons pas ici les conditions cinétiques de la réaction d'insertion en cours, mais nous les résumons par l'équation globale suivante:



$$\Delta r = r - r^0$$

où r^0 et r sont respectivement les taux de réduction aux instants 0 et t .

2.1. Diffusion

(i) La première loi de Fick est appliquée. Ce n'est pas une loi structurelle car elle traite la matière comme un milieu continu. Autrement dit, nous avons adopté l'approche continue de la théorie de diffusion, l'approche atomique n'a pas été abordée [29, 30, 35].

(ii) La deuxième loi de Fick qui caractérise (en fonction du temps et de la profondeur de pénétration) les variations de la concentration des espèces diffusantes n'intervient pas. En effet le but principal de notre travail est de démontrer la création dans $\text{MnO}_2-\gamma$ d'un champ électrique interne par les flux des particules insérées H^+ et e^- .

(iii) Le grain de MnO_2 est homogène. Après plusieurs étapes chimiques et/ou électrochimiques les couples (H^+ , e^-) se concentrent sur les sous-surfaces réactives s_f [1, 28, 34]. Il s'établit alors un gradient de concentration en H^+ et e^- qui donne lieu à leur diffusion vers l'intérieur du grain. Cette diffusion a deux caractéristiques: d'une part c'est un transport effectif de la matière (H), car venant de l'extérieur proton et électron diffusent simultanément dans le même sens, d'autre part c'est un cas de la diffusion ambipolaire [30, 35] puisque les espèces diffusantes sont de signes contraires.

(iv) La diffusion dans MnO_2 est anisotrope. Vu la complexité de ce problème nous travaillerons en première approximation sur des grandeurs ou valeurs moyennes dans un grain moyen du bioxyde de manganèse.

2.2. Transport

Outre le gradient de concentration, le flux de particules à l'intérieur du grain peut avoir d'autres origines: les forces du transport. Dans ce travail, nous en considérons deux.

2.2.1. *La force électrique (F).* H^+ et e^- n'ayant pas la même diffusivité [19, 20], les électrons seuls diffusent dans le bioxyde bien plus vite que les protons. La distribution des particules tend à ne plus être homogène. Une charge d'espace apparaît alors et engendre un champ électrique E_d (champ de Nernst) qui ralentit les autres électrons et accélère les protons, de sorte que finalement les vitesses moyennes de diffusion dans une direction quelconque sont égales. Autrement dit, il s'établit un gradient de potentiel électrique qui s'ajoute à celui de la diffusion. Enfin notons que les deux flux Φ_{H^+} et Φ_{e^-} sont (voir plus loin) couplés par le champ de Nernst. Nous démontrerons que ce dernier peut atteindre une valeur relativement importante dans le cas de deux variétés γ et ϵ , mais par contre il est pratiquement négligeable à l'intérieur de $MnO_2-\beta$.

2.2.2. *La force thermodynamique (F').* Un gradient de potentiel chimique—partie non idéale—s'établit chaque fois que le coefficient d'activité f est < 1 . Il pourrait être à l'origine d'une partie de flux dans notre solution solide [Mn^{4+} , Mn^{3+} , O^{2-} , OH^-] qui est loin d'être diluée pour être idéale [36]. L'expression théorique de cette force de transport dans une direction z est donnée [35] par la formule

$$F'_z = -kT\partial[\log f]/\partial z \quad (1)$$

où k est la constante de Boltzman, T en kelvin.

Nous négligeons dans un premier temps l'influence de cette seconde force pour analyser la première.

2.3. Flux et champ de Nernst

Dans l'expression de chaque flux il y a un terme de diffusion et un terme de transport:

$$\Phi_{H^+} = -D_{H^+}\nabla C_{H^+} + (eE_d/kT)D_{H^+}C_{H^+} \quad (2)$$

$$\Phi_{e^-} = -D_{e^-}\nabla C_{e^-} - (eE_d/kT)D_{e^-}C_{e^-} \quad (3)$$

C_{H^+}/e^- étant la concentration en quantité/unité de volume; D_{H^+}/e^- est le coefficient de diffusion ou la diffusivité.

Nous introduisons le coefficient de diffusion ambipolaire \tilde{D}_{H^+} par la relation suivante:

$$\Phi_{H^+} = -\tilde{D}_{H^+}\nabla C_{H^+} \quad (4)$$

de même:

$$\Phi_{e^-} = -\tilde{D}_{e^-}\nabla C_{e^-}. \quad (5)$$

Ces deux dernières relations impliquent que E_d est proportionnel à $\nabla C_{H^+}/e^-$. Nous considérons que les nombres des électrons et des protons insérés sont égaux, c.à.d

$$\Delta C_{H^+} = \Delta C_{e^-} \quad (6)$$

avec

$$\Delta C_{H^+} = C_{H^+} - C_{H^+}^0$$

et

$$\Delta C_{e^-} = C_{e^-} - C_{e^-}^0.$$

$C_{e^-}^0$ et $C_{H^+}^0$ sont les concentrations initiales dans le solide avant l'insertion. Nous précisons que l'électroneutralité impose pour les flux [30, 35]

$$\Phi_{H^+} = \Phi_{e^-} \quad (7)$$

et

$$\nabla C_{e^-} = \nabla C_{H^+}. \quad (8)$$

Les variations de C_{H^+} et C_{e^-} en fonction du temps et de l'espace sont données par l'équation de continuité

$$\partial \Delta C_{e^-} / \partial t = -\nabla \Phi_{e^-} \quad (9)$$

et

$$\partial \Delta C_{H^+} / \partial t = -\nabla \Phi_{H^+}.$$

Ces deux dernières équations ne tiennent pas compte d'une éventuelle recombinaison, piégeage, ou production de H^+ et e^- dans le réseau cristallin de MnO_2 .

Remplaçons (2) et (3) dans (7) et tenons compte de (8) il vient

$$eE_d/kT = (D_{H^+} - D_{e^-})\nabla C_{H^+} / (D_{H^+}C_{H^+} + D_{e^-}C_{e^-}). \quad (10)$$

Avec (10) l'équation (2) devient

$$\Phi_{H^+} = -D_{H^+}D_{e^-}[(C_{e^-} + C_{H^+}) / (D_{H^+}C_{H^+} + D_{e^-}C_{e^-})]\nabla C_{H^+} \quad (11)$$

de même:

$$\Phi_{e^-} = -D_{H^+}D_{e^-}[(C_{e^-} + C_{H^+}) / (D_{H^+}C_{H^+} + D_{e^-}C_{e^-})]\nabla C_{e^-}. \quad (12)$$

La comparaison de ces deux dernières relations avec celles de (4) et (5) nous donne

$$\tilde{D}_{H^+} = \tilde{D}_{e^-} = \tilde{D} = D_{H^+}D_{e^-}(C_{e^-} + C_{H^+}) / (D_{H^+}C_{H^+} + D_{e^-}C_{e^-}). \quad (13)$$

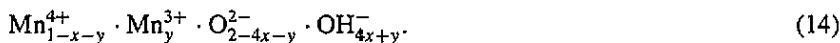
Selon la valeur de la concentration initiale en H^+ et e^- du semiconducteur MnO_2 nous distinguons deux cas.

(i) $C_{H^+}^0 \ll C_{e^-}^0$. C'est le cas de la variété stoechiométrique β , ... En effet, $MnO_2\text{-}\beta$ est un semiconducteur de type n [31-33] qui ne contient pratiquement pas de protons à l'état initial [22, 25].

(ii) $C_{H^+}^0 \lesssim C_{e^-}^0$. C'est le cas des variétés non stoechiométriques γ , ε , ... qui sont de type n aussi mais possèdent un taux élevé de lacunes en Mn^{4+} compensées par $4H^+$, et un taux initial de réduction relativement élevé [22, 23].

Dans ce qui suit nous traitons chaque cas à part.

2.3.1. *Cas de la variété γ* . Adoptons la formule chimique de Ruetschi [23] pour le cas de la variété γ ou ε



x = taux de lacunes en Mn^{4+} , y = taux de Mn^{3+} , $4x + y$ = taux de protons (4x protons de Ruetschi + y protons de Colman).

A l'instant $t = 0$, x^0 et y^0 prennent respectivement les valeurs 0.065 et 0.075 dans le cas de l'échantillon 'EMD, ICS No 1'. La formulation (14) exclut la présence de l'eau moléculaire à l'intérieur du réseau cristallin de bioxyde γ . Si on considère que les '4x protons' de Ruetschi restent localisés†, tandis que tous les 'y protons' de Colman sont en revanche mobiles [23], l'équation (6) se simplifie‡ en

$$C_{H^+} = C_{e^-} \quad (15)$$

C_{H^+} représente la concentration des protons de Colman seulement.

En tenant compte de cette dernière relation nous obtenons

$$E_d(\gamma) = kT(D_{H^+} - D_{e^-})\nabla C_{H^+}/eC_{H^+}(D_{H^+} + D_{e^-}) \quad (16)$$

Il est très important de dire que d'après (16) $E_d(\gamma)$ est nul si et seulement si $D_{H^+} = D_{e^-}$; comme cela ne correspond pas au cas de $MnO_{2-\gamma}$ [19, 20], on peut conclure donc que lors de l'insertion de (H^+ , e^-) il y a création d'un champ électrique interne. Nous constatons aussi que $E_d(\gamma)$ est proportionnel au produit de deux quantités négatives: ($D_{H^+} - D_{e^-}$) et ∇C_{H^+} . Il s'ensuit que $E_d(\gamma)$ tel qu'il est défini par (16) est positif. En tenant compte de ce fait et en regardant les expressions (2) et (3) nous pouvons dire que le champ de Nernst accroît la diffusion des protons et réduit celle des électrons.

De même les expressions (11) et (12) du flux deviennent respectivement après la prise en considération de (15)

$$\Phi_{H^+} = -[2D_{H^+}D_{e^-}/(D_{H^+} + D_{e^-})]\nabla C_{H^+} \quad (17)$$

et

$$\Phi_{e^-} = -[2D_{H^+}D_{e^-}/(D_{H^+} + D_{e^-})]\nabla C_{e^-} \quad (18)$$

La comparaison de ces deux dernières relations avec (4) et (5) nous permet d'obtenir l'expression du coefficient de diffusion ambipolaire de la variété γ :

$$\tilde{D}_{H^+} = \tilde{D}_{e^-} = \tilde{D}\gamma = 2D_{H^+}D_{e^-}/(D_{H^+} + D_{e^-}) \quad (19)$$

Cette dernière relation peut être obtenue aussi à partir de (13) et (15).

† Selon le modèle de Ruetschi chaque ensemble de quatre protons compense la charge électrique d'une lacune en Mn^{4+} , et d'un point de vue statistique tout se passe comme s'ils restaient localisés.

‡ En fait sans tenir compte de 4x protons localisés $C_{e^-}^0$ et $C_{H^+}^0$ deviennent pratiquement égales.

(i) Nous savons d'après la littérature que pour $r \approx 0.08$

$$D_{e^-} \approx 7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad [19]$$

$$D_{H^+} \approx 6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad [20]$$

donc on peut négliger D_{H^+} devant D_{e^-} et la relation (19) devient alors tout simplement

$$\tilde{D}\gamma = 2D_{H^+} (\approx 1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}). \quad (20)$$

Au début de l'insertion la vitesse de diffusion commune est deux fois plus grande que celle des protons seuls. Ce résultat très concret démontre que la diffusion dans $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$ est contrôlée par le mouvement des protons.

(ii) Vers $r \approx 0.8$ Xia *et al* [19] ont trouvé que $D_{e^-} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ce qui correspond à une chute de sept ordres de grandeurs par rapport à sa valeur initiale. Si donc nous supposons pour $1 > r > 0.8$ que les deux coefficients de diffusion ont le même ordre de grandeur (le champ de Nernst tend alors vers zéro) la relation (19) devient

$$\tilde{D}\gamma \approx D_{H^+} \approx D_{e^-}. \quad (21)$$

Ecrivons à nouveau la relation (17) en tenant compte de (20)

$$\Phi_{H^+} = -2D_{H^+} \nabla C_{H^+}. \quad (22)$$

La comparaison de (22) et (2) nous permet de conclure que pour $r \approx 0.08$ le flux est composé de deux termes égaux à $-D_{H^+} \nabla C_{H^+}$: le terme du transport par le champ de Nernst est égal à celui de la diffusion, autrement dit le transport par champ de Nernst et la diffusion jouent un rôle équivalent dans le phénomène de l'insertion de (H^+, e^-) dans $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$ (ou ε).

Revenons maintenant à l'expression du champ de Nernst avec les mêmes considérations ($D_{e^-} \gg D_{H^+}$), l'équation (16) devient

$$E_d(\gamma) = -kT \nabla C_{H^+} / e C_{H^+}. \quad (23)$$

Nous constatons qu'à une température donnée, le champ électrique interne est proportionnel au gradient de concentration des espèces insérées et inversement proportionnel à leurs concentrations.

Finalement à 298 K, et en remplaçant e et k par leurs valeurs, la relation (23) devient

$$E_d(\gamma) = -2.57 \times 10^{-2} \nabla C_{H^+} / C_{H^+} \quad (24)$$

ou

$$E_d(\gamma) = -2.57 \times 10^{-2} \nabla C_{e^-} / C_{e^-}. \quad (25)$$

L'expression (23) nous permet de conclure que deux concentrations protonique et électronique initiales égales et importantes ($y \approx 8\%$ pour $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$ et ε) donnent lieu à une valeur de E_d qui est un compromis entre le freinage des électrons et l'accélération des protons. Nous devons donc considérer la présence initiale des y protons de Colman comme très bénéfique pour les caractéristiques chimiques et électrochimiques de MnO_2 .

Notons que ce critère est en accord avec les résultats de la littérature [23, 31, ...] sur l'important rôle joué par les protons initiaux (eau interne) dans la réactivité du bioxyde γ (ou ε). (Nous verrons plus loin que dans le cas de la variété β le terme de transport n'existe pas car la concentration initiale de protons dans le bioxyde est nulle tandis que celle des électrons est très grande, le champ de Nernst est alors très faible ou nul.)

L'importance de la valeur de E_d dépend de celle de C_{e^-} (ou C_{H^+}). Prenons comme 'ordre de grandeur' pour cette dernière la valeur utilisée dans la littérature [8] $C^0(H^+, e^-) \approx 4 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$, il vient

$$E_d(\gamma) \approx -6.43 \nabla C_{e^-}. \quad (26)$$

De même supposons que $|\nabla C_{e^-}| \approx C_{e^-}^0 / \rho$, $\rho = 15 \times 10^{-4} \text{ cm}$ étant [12, 20] le rayon du grain moyen de la variété γ , la relation (26) nous donne $E_d(\gamma) \approx 17.15 \text{ V cm}^{-1}$.

Cet ordre de grandeur indique que le champ de Nernst est assez important. Notons que d'après (24) $E_d(\gamma)$ s'affaiblit au fur et à mesure que la quantité insérée (ou C_{H^+}) augmente. En effet pour $r \gg 0.08$ l'interaction entre les espèces diffusantes devient de plus en plus importante et réduit progressivement la diffusion de H^+/e^- . Autrement dit la force thermodynamique due à la non idéalité de la solution solide et négligée jusqu'à lors, deviendrait de plus en plus importante avec l'augmentation de r .

Remarque: la même relation (23) permettrait de dire aussi que lors de l'insertion de (H^+, e^-) dans une variété de MnO_2 à 'concentrations protonique et électronique égales mais faibles ou nulles' et tel que $D_{H^+} \ll D_{e^-}$ il peut se créer au début de l'insertion (H^+, e^-) un champ interne infini qui bloque les électrons à l'interface et empêche la réaction de démarrer.

2.3.2. *Cas de la variété β .* Le modèle développé dans ce paragraphe correspond au cas où au début de l'insertion on a $C_{e^-}^0 \gg C_{H^+}^0$. Avec en plus $D_{e^-} \gg D_{H^+}$ les expressions de E_d , \tilde{D}_β , Φ_{H^+} et Φ_{e^-} deviennent respectivement

$$E_d(\beta) = -(kT/e) \nabla C_{e^-} / C_{e^-} \quad (27)$$

ou à 298 K

$$E_d(\beta) = -2.57 \times 10^{-2} \nabla C_{e^-} / C_{e^-} \quad (28)$$

$$\tilde{D}_\beta \approx D_{H^+} \quad (29)$$

$$\Phi_{H^+} = \Phi_{e^-} = -D_{H^+} \nabla C_{H^+}. \quad (30)$$

D'après (30) la composante due au transport par le champ de Nernst est nulle, cela implique que lui même est nul ou très faible. Tout se passe donc comme si le flux était uniquement dû à la diffusion. L'insertion contrôlée par la diffusion des protons se ferait plus difficilement sans le champ de Nernst, et encore plus difficilement si la diffusivité D_{H^+} était elle aussi trop faible. Ces deux derniers points expliquent en partie la mauvaise réactivité de la variété β .

3. Cas général

Reprenons le calcul du paragraphe précédent en tenant compte cette fois de la non idéalité de la solution solide (non diluée) représentée par l'équation (14), il vient

$$\Phi_{H^+} = -D_{H^+} \nabla C_{H^+} + (eE_d/kT)D_{H^+}C_{H^+} + \langle v' \rangle C_{H^+} \quad (31)$$

($\langle v' \rangle$) est la vitesse d'entraînement (drift) d'origine thermodynamique). Remplaçons $\langle v' \rangle$ par son expression théorique [35] il vient

$$\Phi_{H^+} = -D_{H^+} \nabla C_{H^+} + (eE_d/kT)D_{H^+}C_{H^+} + (D_{H^+}F'/kT)C_{H^+}$$

(F' est la force thermodynamique de transport définie à la section 2) ou

$$\Phi_{H^+} = -D_{H^+} \nabla C_{H^+} + (eE_d/kT)D_{H^+}C_{H^+} + (-\nabla[\log f])D_{H^+}C_{H^+}$$

or

$$\nabla[\log f] = (\partial \log f / \partial C_{H^+}) \nabla C_{H^+}$$

d'où

$$\Phi_{H^+} = -D_{H^+} [\nabla C_{H^+} - C_{H^+} (eE_d/kT - (\partial \log f / \partial C_{H^+}) \nabla C_{H^+})]$$

soit

$$\Phi_{H^+} = -D_{H^+} \nabla C_{H^+} [1 - C_{H^+} (eE_d/kT \nabla C_{H^+} - \partial \log f / \partial C_{H^+})] \quad (32)$$

posons $\Phi_{H^+} = -\tilde{D} \nabla C_{H^+}$ on obtient

$$\tilde{D} = D_{H^+} [1 + C_{H^+} (-eE_d/kT \nabla C_{H^+} + \partial \log f / \partial C_{H^+})]. \quad (33)$$

A l'intérieur des parenthèses existent deux termes de transport: le premier de nature électrique est prépondérant pendant la période de faible taux d'insertion, par contre le second de nature thermodynamique le devient si on atteint un degré avancé de réduction du bioxyde.

4. Conclusion

En tenant compte du taux initial de réduction et du modèle de Ruetschi nous avons démontré que lors de l'insertion de protons et électrons dans $MnO_2-\gamma$ il y a création d'un assez important champ de Nernst E_d dû à la concentration initiale importante de (H^+ , e^-) dans cette variété.

Le gradient de concentration et le transport par E_d jouent un rôle équivalent dans le phénomène de la diffusion. Mais le champ interne devient faible lorsque on atteint un taux élevé de réduction et la force thermodynamique F' de transport devient de plus en plus importante.

Nous avons établi une expression générale du coefficient de diffusion ambipolaire \tilde{D}_γ qui tient compte de trois grandeurs physiques: $\nabla C_{H^+/e^-}$, E_d et F' .

Notre modèle est bâti sur la prise en compte de la nature mixte du mouvement (diffusion et transport par E_d) des protons et électrons à l'intérieur du milieu solide $MnO_2-\gamma$. Il représente une introduction à une nouvelle conception de ce matériau et une approche adéquate de la compréhension de sa grande réactivité.

Références

- [1] Kahil H 1993 *Journées d'Electrochimie (Grenoble 1993)*
- [2] Coleman J J 1946 *Trans. Electrochem. Soc.* **90** 545
- [3] Scott A B 1960 *J. Electrochem. Soc.* **107** 941
- [4] Kornfeil F 1962 *J. Electrochem. Soc.* **109** 349
- [5] Brouillet P, Grund A, Jolas F et Mellet R 1963 *C. R. Acad. Sci., Paris* **257** 3390
- [6] Huber R et Bauer J 1967 *Electrochem. Tech.* **5** 542
- [7] Gabano J P, Seguret J et Laurent J F 1970 *J. Electrochem. Soc.* **117** 147
- [8] Atlung S et Jacobsen T 1976 *Electrochim. Acta* **21** 575
- [9] Atlung S, West K et Jacobsen T 1979 *J. Electrochem. Soc.* **126** 1311
- [10] Andersen T N 1992 *Progress in Batteries and Battery Materials IBA Meeting (Sydney, 1992)* vol 11, ed D A J Swinkels (ITE-JEC) p 105
- [11] Zhang Hong, Chen Zhen-Hai et Xia Xi 1989 *J. Electrochem. Soc.* **136** 2771
- [12] Kahil H 1985 *Thèse d'Etat INP, Grenoble*
- [13] Poinsignon C, Chabre Y, Pannetier J, Ripert M, Denoyelle A et Sanchez J Y 1989 *Journées Eur. d'Etudes, S.E.E. (Gif-sur-Yvette, 1989)*
- [14] Chabre Y 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 329
- [15] Brouillet P, Grund A, Jolas F et Mellet R 1965 *C. R. Acad. Sci., Paris* **261** 3392
- [16] Laragne J J et Brenet J 1970 *Bull. Soc. Chim. France* **7** 2455
- [17] Basak B, Malati M A et Gray M J 1978 *Radiochem. Radioanal. Lett.* **32** 141
- [18] Malati M A, Rophael M W et Bhayat 1981 *Electrochim. Acta* **26** 239
- [19] Xia Xi, Li Hong et Chen Zhen-Hai 1989 *J. Electrochem. Soc.* **136** 266
- [20] Kahil H, Dalard F, Guitton J et Cohen Addad J P 1982 *J. Surf. Technol.* **16** 331
- [21] Fillaux F, Ouboumour H, Cachet C H, Tomkinson J, Clement C et Yu L T 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 592
- [22] Ruetschi P et Giovanoli R 1984 *J. Electrochem. Soc.* **131** 2737
- [23] Ruetschi P et Giovanoli R 1988 *J. Electrochem. Soc.* **135** 2663
- [24] Brenet J et Picquet P C *6th MnO₂ Symp. (Bruxelles, 1993)*
- [25] Brenet J 1987 *Energétique des Générateurs Electrochimiques Livre (Lavoisier: Tech. et Docum)*
- [26] Tye F L et Tye S W *6th MnO₂ Symp. (Bruxelles, 1993)*
- [27] Podlaha E J et Cheh H Y 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 15
- [28] Kahil H, Forestier M et Guitton J 1985 *3rd MnO₂ Symp. (Graz, 1985)*
- [29] Manning J R 1968 *Diffusion Kinetics For Atoms in Crystals (Princeton, NJ: Van Nostrand)*
- [30] Seeger K 1990 *Semiconductor Physics (Springer Series in Solid State Sciences) (Springer)*
- [31] Preisler E 1976 *J. Appl. Electrochem.* **6** 311
- [32] Euler K J et Harder T 1981 *Electrochem. Acta* **26** 1661
- [33] Euler K J 1981 *J. Power Sources* **7** 95
- [34] Kahil H Rédaction en cours
- [35] Philibert J 1985 *Diffusion et Transport de Matière dans les Solides (Paris: Jouve)*
- [36] Deportes C, Duclot M, Fabry P, Fouletier J, Hammou A, Kleitz M, Siebert E et Souquet J-L 1994 *Electrochimie Des Solides (Grenoble: Presses Universitaires De Grenoble)*
- [37] Amarilla M, Tedjar F et Poinsignon C 1993 *Journées d'Electrochimie (Grenoble, 1993)*