

NOUVELLE METHODE D'EXAMEN DE MELANGES DE DEUX VARIETES CRISTALLINES D'UN OXYDE METALLIQUE POUR MASSES POSITIVES DE GENERATEURS**

J. P. BRENET*

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide — Equipe associée CNRS no 468, Université Louis Pasteur, Strasbourg (France)

Résumé

Il est proposé une nouvelle méthode basée sur les analyses thermogravimétriques et chimiques d'un mélange de deux variétés cristallines d'un oxyde métallique (ou de deux oxydes métalliques). Pour l'une on connaît la formule chimique: on détermine celle de l'autre ainsi que les proportions de chacune d'elles dans le mélange. On peut envisager, à partir de là, de préciser les conditions de préparation d'un mélange à haute réactivité électrochimique et catalytique, ainsi que de mieux comprendre les processus électrochimiques dans une électrode positive de cellule primaire ou secondaire.

Summary

We propose a new method for the examination of a mixture of two varieties of crystalline metallic oxides based on thermogravimetric and chemical analysis. We know the chemical formula of one of them and we must determine the formula of the second one. It is also possible to calculate the percentage of each in the mixture. From this we can determine the best conditions for the preparation of a mixture having high electrochemical and catalytic reactivity, and obtain a better understanding of the electrochemical processes of this mixture in a positive electrode of primary or secondary batteries.

Introduction

Nous avons déjà développé dans le passé plusieurs études par thermogravimétrie [1 - 7] sur les bioxydes de manganèse. En outre, nous avons

*Adresse actuelle: 34 Boulevard Victor Hugo, 92200 Neuilly sur Seine, France.

**En l'honneur de M. Collins, Ancien rédacteur en chef de *Journal of Power Sources*.

cherché à préciser la formule chimique [8 - 13] de bioxyde de manganèse ou d'oxydes métalliques à haute réactivité électrochimique et catalytique. Or, au cours de la préparation de tels oxydes "actifs" (C.M.D. ou E.M.D. pour MnO_2), on obtient des produits chimiquement purs, mais qui peuvent être des mélanges des deux variétés cristallines. Cela peut provenir, par exemple, de conditions de préparation. Dans le cas des " MnO_2 ", on peut voir apparaître la variété β - MnO_2 bien définie et à côté une variété telle que gamma (γ), rho (ρ) ou alpha (α) MnO_2 . De même pour les " PbO_2 " on peut voir apparaître simultanément les variétés β - PbO_2 et α - PbO_2 .

Au cours du présent travail, nous avons envisagé le problème plus général d'un oxyde d'un métal susceptible d'exister sous la forme de deux variétés cristallines, ou de deux oxydes d'un même métal. Dans ce cas, il faut, pour obtenir une solution au problème posé, considérer que l'une des deux variétés, ou l'un des oxydes, répond à une formule stoechiométrique connue (cas de β - PbO_2 , MnO_2 , NiO_2 , par exemple). Dès lors, l'étude présentée a bien un caractère général qui peut, sans doute, permettre de mieux connaître les mélanges d'oxydes présents dans des préparations nécessaires à l'obtention de masses positives de cellules électrochimiques de conversion d'énergie.

Naturellement, on peut examiner aussi le cas où ces mélanges d'oxydes contiennent un certain taux d'impuretés insolubles.

Nous exposerons ici essentiellement les raisonnements théoriques permettant d'aboutir à une solution du problème. Nous en déduirons les conséquences dans le cas plus spécifique des "bioxydes" de manganèse. Il n'y aura aucune difficulté à étendre ces raisonnements pour les autres cas d'oxydes auxquels nous venons de faire allusion. Naturellement, il sera toujours important d'examiner les échantillons par diffractométrie X qui permet en particulier de préciser, au moins qualitativement, ou même semi-quantitativement, la nature des variétés d'oxyde présentes dans le mélange étudié.

Principe de la méthode

L'échantillon étudié est donc supposé constitué par un mélange des deux variétés, par exemple, β - MnO_2 et γ - MnO_2 . La variété β répond à la formule MnO_2 de masse molaire 87 g et contient 100% de MnO_2 et 63,218% de Mn. Pour la variété γ - MnO_2 nous adoptons la formule déjà utilisée et précisée antérieurement [8 - 12] :



Cette formule permet de mettre en évidence la présence des ions Mn^{4+} et Mn^{3+} , ainsi que l'eau moléculaire de constitution et les groupes OH acides qui confèrent à un tel bioxyde son pouvoir échangeur d'ion. Le degré d'oxydation est donc défini par n , et m représente le nombre de moles H_2O de constitution.

Cette formule (1) est quantitativement identique aux formules globales:



ou



Les données expérimentales pour le mélange étudié sont les suivantes: le titre apparent $t_a\%$ en MnO_2 et $y_a\%$ en Mn. Il en résulte le degré d'oxydation apparent n_a :

$$n_a = 1 + 0,63218 \frac{t_a}{y_a} \quad (4)$$

L'analyse par thermogravimétrie permet de déterminer la perte de poids globale $\Delta p\%$ entre l'échantillon soumis à l'expérience et le terme final de la dissociation, c'est à dire ici Mn_3O_4 vers 1050 °C environ.

La masse m_1 de l'échantillon soumis à l'analyse par thermogravimétrie ainsi que la masse m_3 de Mn_3O_4 formé sont connues par expérience.

Nous avons:

$$\Delta p = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \times 10^2. \quad (5)$$

La masse molaire du $\gamma\text{-MnO}_2$ présent dans le mélange est M_1 .

Nous supposons que le mélange est constitué en masse par:

$a\%$ de $\gamma\text{-MnO}_2$

$b\%$ de $\beta\text{-MnO}_2$

avec:

$$a + b = 100. \quad (6)$$

La masse m_1 d'échantillon est constituée par:

$$m_\gamma = \frac{am_1}{100} \text{ g de } \gamma\text{-MnO}_2 \quad (7)$$

$$m_\beta = \frac{bm_1}{100} \text{ g de } \beta\text{-MnO}_2. \quad (8)$$

A ces masses correspondent les nombres de moles

$$N_\gamma = \frac{m_\gamma}{M_1} = \frac{am_1}{10^2 M_1} \text{ moles de } \gamma\text{-MnO}_2 \quad (9)$$

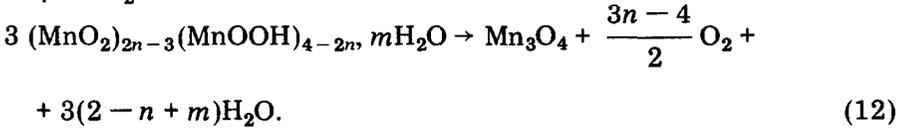
$$N_\beta = \frac{m_\beta}{87} = \frac{bm_1}{10^2 \times 87} \text{ moles de } \beta\text{-MnO}_2. \quad (10)$$

Pour chaque variété, nous pouvons écrire l'équation de dissociation thermique:

Pour β -MnO₂:



et pour γ -MnO₂:



Nous voyons d'après (9), (10), (11) et (12) que les N_γ moles de γ -MnO₂ et N_β moles de β -MnO₂ présentes dans l'échantillon conduisent respectivement à:

$$\frac{N_\gamma}{3} \text{ moles de Mn}_3\text{O}_4$$

$$\frac{N_\beta}{3} \text{ moles de Mn}_3\text{O}_4.$$

Donc les $N_\gamma + N_\beta$ moles du mélange, forment par dissociation:

$$\frac{1}{3} (N_\gamma + N_\beta) = N_3 \text{ moles de Mn}_3\text{O}_4. \quad (13)$$

Ces N_3 moles de Mn_3O_4 constituent la masse m_3 de Mn_3O_4 obtenue par cette dissociation. Il en résulte que nous avons:

$$N_3 = \frac{m_3}{229} \quad (14)$$

(229 masse molaire de Mn_3O_4)

d'où, d'après (9), (10), (13) et (14), la relation:

$$m_1 \left(\frac{a}{M_1} + \frac{b}{87} \right) = \frac{3 \times 10^2}{229} m_3. \quad (15)$$

Posons:

$$\frac{1}{r} = \frac{m_1}{m_3} \quad (16)$$

(15) et (16) donnent:

$$\frac{a}{M_1} + \frac{b}{87} = \frac{3 \times 10^2}{229r} = \frac{1,310 \ 04}{r} \quad (17)$$

Remarque: nous voyons aisément que:

(I) si $a = 100$, $b = 0$, donc γ -MnO₂ pur, de masse molaire M_1 , on obtient:

$$r_\gamma = 0,013 \ 100 \ 4 \ M_1 \quad (18)$$

(II) si $a = 0$, $b = 100$, donc β -MnO₂ pur, on obtient:

$$r_\beta = 1,139 \ 74. \quad (19)$$

Solution du problème

Nous devons, pour un mélange donné, déterminer les valeurs de $a\%$ de $\gamma\text{-MnO}_2$ et $b\%$ de $\beta\text{-MnO}_2$ présentes dans le mélange. En outre, nous devons déterminer la masse molaire M_1 de ce $\gamma\text{-MnO}_2$, son degré d'oxydation n , ainsi que le coefficient m dans la formule (1) du $\gamma\text{-MnO}_2$.

Nous disposons comme données expérimentales, les valeurs analytiques t_a , y_a , n_a et le rapport r obtenu par la courbe de thermogravimétrie. En outre, d'après les équations de dissociation thermique (11) et (12), nous pourrions évaluer la perte de poids $\Delta p\%$ de l'échantillon.

Nous devons donc examiner ces données:

(a) Données analytiques

Nous désignerons par $t\%$ la teneur en MnO_2 , et, par y la teneur en Mn du $\gamma\text{-MnO}_2$ du mélange.

Rappelons que pour $\beta\text{-MnO}_2$: $t_\beta = 100\%$, $y_\beta = 63,218\%$ Mn. Dans le mélange, nous avons pour une masse d'échantillon m_1 :

$$m_1 = m_\gamma + m_\beta \quad (20)$$

m_γ et m_β définies par (7) et (8).

Les m_γ g de $\gamma\text{-MnO}_2$ contiennent:

$$\frac{t}{10^2} \frac{am_1}{10^2} \text{ g de MnO}_2 \quad (21)$$

et les m_β g de $\beta\text{-MnO}_2$ contiennent: m_β g de MnO_2 .

Donc, dans m_1 g du mélange nous avons au total:

$$m_\beta + \frac{t}{10^2} \frac{am_1}{10^2} \text{ g de MnO}_2. \quad (22)$$

Le titre apparent déterminé par l'analyse de l'échantillon est donné par:

$$t_a = \left(m_\beta + \frac{t}{10^2} \frac{am_1}{10^2} \right) \frac{10^2}{m_1}$$

d'où:

$$t_a = \frac{at}{10^2} + b \quad (23)$$

ou:

$$t = \frac{(t_a - b)10^2}{a}. \quad (24)$$

Pour le titre en Mn de l'échantillon, nous savons que:

m_β g de $\beta\text{-MnO}_2$ contiennent $0,63218 m_\beta$ g de Mn

et

m_γ g de $\gamma\text{-MnO}_2$ contiennent $\frac{m_\gamma y}{10^2}$ g de Mn.

Donc, dans m_1 donné par (20) nous avons:

$$\frac{ym_\gamma}{10^2} + 0,632\,18\,m_\beta \text{ g de Mn.}$$

Le titre analytique y_a de la masse m_1 est donc d'après (7) et (8):

$$y_a = 10^2 \frac{0,632\,18 \frac{bm_1}{10^2} + \frac{y}{10^2} \frac{am_1}{10^2}}{m_1}$$

d'où:

$$y_a = 0,632\,18b + \frac{ya}{10^2} \quad (25)$$

ou

$$y = \frac{10^2(y_a - 0,632\,18b)}{a} \quad (26)$$

Or, les analyses conduisent aussi à un degré d'oxydation apparent donné par (4). D'autre part, pour $\gamma\text{-MnO}_2$, le degré d'oxydation n est calculé par:

$$n = 1 + x = 1 + 0,632\,18 \frac{t}{y} \quad (27)$$

D'après (24) et (26) nous obtenons:

$$n = 1 + x = 1 + 0,632\,18 \frac{t_a - b}{y_a - 0,632\,18b} \quad (28)$$

Par combinaison de (24), (26), (27) et (28), on obtient:

$$n = \frac{1,582\,28n_a y_a + 2a - 200}{a + 1,582\,28y_a - 100} \quad (28a)$$

ou

$$a = \frac{1,582\,28y_a(n - n_a) + 200 - 100n}{2 - n} \quad (28b)$$

(b) Données à partir de la thermogravimétrie

D'après (9) et (10), la masse m_1 du mélange contient un nombre de moles apparent:

$$N_a = N_\beta + N_\gamma \quad (29)$$

Ce mélange se comporte comme un composé de masse molaire apparente M_a défini par:

$$M_a = \frac{m_1}{N_a} \quad (30)$$

D'où, d'après (9), (10) et (29):

$$\frac{a}{M_1} + \frac{b}{87} = \frac{100}{M_a} \quad (31)$$

En comparant avec (17), on obtient:

$$M_a = \frac{229}{3} r = 76,3333r. \quad (32)$$

Par suite, grâce à la perte de poids mesurée par la courbe thermogravimétrique, on obtient r donc M_a .

Remarques:

(I) Observons d'après (6), (17), (18) et (19) que l'on peut écrire (17) sous la forme:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_\beta} + \frac{a}{100} \left(\frac{1}{r_\gamma} - \frac{1}{r_\beta} \right). \quad (33)$$

(II) Tenant compte de (6), la relation (31) devient:

$$\frac{a}{87} - \frac{a}{M_1} = 100 \left(\frac{1}{87} - \frac{1}{M_a} \right) \quad (34)$$

ou la relation pratique:

$$\frac{a}{M_1} = \frac{100}{M_a} + 0,011\,494\,3a - 1,149\,43. \quad (35)$$

Cette relation est une des équations recherchées pour résoudre le problème posé.

(III) Si on se place dans les cas particuliers $a = 100$; $b = 0$ ou $a = 0$; $b = 100$, les relations établies présentent évidemment des formes simplifiées.

En particulier, pour $a = 100$, $b = 0$, donc, dans le cas de γ - MnO_2 pur, nous avons la valeur de n qui est identique à n_a et M_1 est identique à M_a . Donc, la relation (32) s'applique, et, d'après (1) nous obtenons:

$$M_1 = 91 + 18m - 2n = 76,3333r_\gamma \quad (36)$$

d'où:

$$m = 4,241r_\gamma - 5,0555 + \frac{n}{9}. \quad (37)$$

Perte de poids par thermogravimétrie

La perte de poids $\Delta p_3 = m_1 - m_3$ de l'échantillon de masse m_1 g lors de la dissociation jusqu'à Mn_3O_4 correspond d'une part à la perte de poids des m_β g du β - MnO_2 et d'autre part des m_γ g du γ - MnO_2 présents dans l'échantillon. Pour l'évaluer, nous considérons les équations de dissociations (11) et (12).

D'après (11) nous voyons que la dissociation de 1 mole de $\beta\text{-MnO}_2$ correspond à une perte de poids de $32/3$ g due au départ d'oxygène.

D'après l'équation (12) la dissociation de 1 mole de $\gamma\text{-MnO}_2$ correspond à une perte de poids due au départ d'oxygène et au départ d'eau. Cette perte de poids par mole de $\gamma\text{-MnO}_2$ est de

$$\frac{3n-4}{6} \times 32 + (2-n+m) 18 \text{ g.}$$

Donc, la dissociation de N_β et N_γ moles de $\beta\text{-MnO}_2$ et $\gamma\text{-MnO}_2$ conduit à la perte de poids totale de:

$$\frac{32}{3} N_\beta + \frac{3n-4}{6} \times 32 + (2-n+m) 18 N_\gamma.$$

Si nous tenons compte des valeurs de N_β et N_γ données par (9) et (10), nous obtenons:

$$\Delta p_3 = \left(\frac{3n-4}{6} \times 32 + 18(2-n+m) \right) \frac{am_1}{10^2 M_1} + \frac{32}{3} \frac{bm_1}{10^2 \times 87} \quad (38)$$

posons

$$2-n+m = \alpha \quad (38a)$$

d'où:

$$\frac{\Delta p_3}{m_1} = \left(\frac{3n-4}{6} \times 32 + 18\alpha \right) \frac{a}{10^2 M_1} + \frac{32}{3} \frac{b}{10^2 \times 87}. \quad (39)$$

Le rapport $\Delta p_3/m_1$ est une donnée expérimentale déterminée à partir de la courbe de thermogravimétrie. Nous avons une équation supplémentaire pour résoudre le problème posé.

Etude de l'eau globale du mélange γ et $\beta\text{-MnO}_2$ et de $\gamma\text{-MnO}_2$

L'eau globale du mélange ne peut provenir que du $\gamma\text{-MnO}_2$. Or pour le mélange, de masse molaire apparente M_a , nous pouvons écrire la formule:



donc dans ce mélange nous avons une teneur en eau globale définie par:

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{18u \times 10^2}{M_a}. \quad (41)$$

Comme cette eau provient du seul $\gamma\text{-MnO}_2$ présent dans le mélange, nous pouvons obtenir la teneur en eau globale dans la masse molaire M_1 du $\gamma\text{-MnO}_2$:

Si nous exprimons $\gamma\text{-MnO}_2$ par la formule (2)



nous obtenons:

$$\tau_{\gamma} = \frac{18\alpha}{M_1} \times 10^2 \quad (42)$$

D'après (41), la masse m_1 du mélange contient une masse:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{18u}{M_a} m_1 \text{ g} \quad (43)$$

qui provient des m_{γ} g de $\gamma\text{-MnO}_2$. Donc, la teneur en eau globale des m_{γ} g de $\gamma\text{-MnO}_2$ est donnée aussi par:

$$\tau_{\gamma} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\gamma}} \times 10^2. \quad (44)$$

Tenant compte des relations (7), (42) et (43), nous obtenons:

$$\tau_{\gamma} = \frac{18u}{M_a} m_1 \times \frac{10^{-2}}{am_1} \times 10^2 = \frac{18 \times 10^4 u}{aM_a}. \quad (45)$$

De (42) et (45) nous déduisons:

$$\frac{a}{M_1} = \frac{10^2 u}{\alpha M_a} \quad (46)$$

u défini par (40) et α par (38a).

L'équation (39), compte tenu de (35), (46) et (28a), donne la relation pratique:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p_3}{m_1} = n \left(\frac{16}{M_a} - 0,002\,909\,14y_a \right) + 0,002\,909\,14n_a y_a + \\ + 1 - \frac{76,3333 + 16n_a}{M_a} \end{aligned} \quad (47)$$

Ainsi par les relations (6), (28b), (32), (35), (46) et (47), le problème est résolu.

En effet, (47) est calculable à partir des données expérimentales $\Delta p_3/m_1$, n_a , y_a et M_a obtenue par (32). On en déduit n pour $\gamma\text{-MnO}_2$. La relation (28b) donne a , donc b par (6). Pour M_1 c'est la relation (35) qui en permet le calcul. La quantité α d'eau globale de $\gamma\text{-MnO}_2$ est donnée par (46) car u est déterminé par (40) à partir de M_a et n_a par

$$M_a - (55 + 16n_a) = 18u. \quad (48)$$

Le paramètre m se calcule à partir de (38a). On a donc bien la totalité de la solution cherchée.

Discussion

Les raisonnements peuvent paraître longs, mais les formules pratiques auxquelles nous avons abouti permettent de faire l'étude complète d'un échantillon présumé formé par le mélange de β et γ - MnO_2 . Naturellement, il convient de discuter la précision des résultats numériques ainsi obtenus.

Les valeurs expérimentales déduites des courbes de thermogravimétrie portant sur la masse initiale m_1 de l'échantillon et de la perte de poids Δp_3 , donc de $\Delta p_3/m_1$, sont aisément déterminées avec grande précision. En effet, les balances permettant de réaliser la thermogravimétrie nous donnent des masses au moins au 1/10 de mg. Les erreurs sont donc de 0,001 g sur des masses de l'ordre de 0,1500 g, donc de 0,07% en valeur relative.

La précision sur les analyses chimiques donnant les termes t_a et y_a , donc finalement n_a , peut être envisagée comme étant de l'ordre 1 à 2% en valeur relative. Aussi pour respecter une précision sur les caractéristiques que nous cherchons à calculer pour le mélange, qui soit surtout due, en fait, à celle des analyses chimiques, il suffira de certaines précautions dans les calculs numériques. Toutes les constantes numériques qui apparaissent dans les diverses équations utilisées dans ces calculs, devront être calculées avec un nombre de décimales suffisant pour n'introduire que des erreurs par exemple au moins 10 fois inférieures à celles résultant des données expérimentales. Cela explique pourquoi, par exemple, dans les relations (35), et (47) nous donnons autant de décimales sur les constantes numériques. Ce point nous semble important à souligner pour les calculs pratiques.

Enfin, comme nous l'indiquions dans l'introduction, nos raisonnements s'appliquent à des mélanges de α et β - PbO_2 , par exemple, ou NiO_2 et NiOOH . Naturellement, il faut bien établir l'équation de dissociation correspondant. Par exemple, pour les variétés α ou β - PbO_2 la dissociation complète a pour terme PbO . De même, pour NiO_2 et NiOOH le terme final sera NiO . Ces équations de dissociation, vont conduire à des modifications légères des relations, telles (32) et (35), par exemple.

Nous pensons avoir ici apporté une certaine contribution qui pourra permettre éventuellement de suivre les préparations de bioxydes de manganèse, ou plomb ou nickel à haute réactivité électrochimique. En particulier, on pourra, en contrôlant le produit obtenu, envisager des modifications dans les phases de préparation de ces oxydes pour favoriser la teneur en phase active. Par exemple, en γ - MnO_2 par rapport à β - MnO_2 ou α - PbO_2 par rapport à β - PbO_2 .

De même, cette méthode peut permettre sans doute de suivre des mécanismes d'électroréduction d'un tel mélange dans une masse positive de générateurs, primaires ou secondaires. Pour cela on peut suivre, lors de l'électroréduction du mélange d'oxyde, l'évolution de la teneur en l'une ou l'autre des deux variétés du mélange. On peut alors voir si l'une est avanta-gée par rapport à l'autre et entre quelles valeurs de potentiel cette électro-réduction a lieu.

Pour le cas de générateurs secondaires, on peut de même suivre l'évolution de la masse positive lors de la recharge et aussi se placer dans les conditions les mieux adaptées pour favoriser la formation d'une des variétés par rapport à l'autre.

Ces suggestions doivent à notre avis conduire à de nouvelles études qui à notre connaissance n'avaient jamais été envisagées jusqu'alors.

Bibliographie

- 1 J. Brenet, A. Grund et F. Jolas, *7ème Réunion du C.I.T.C.E., 1955*, Butterworths, Londres, 1957.
- 2 J. Brenet, J. P. Gabano et L. Seigneurin, *Congrès I.U.P.A.C., Paris, 1957*, Editions Sedes, Paris, 1958.
- 3 K. Traore et J. Brenet, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 563.
- 4 J. Brenet, P. C. Piquet et J. Y. Welsch, *2ème Symp. Int., Tokyo, Nov. 1980*, J. E. C. Press, à paraître, Cleveland, Ohio, 1981.
- 5 J. P. Brenet, P. Chartier, M. T. Dott, M. Gross, K. Lie Tran et K. Traore, Meeting C.I.T.C.E. 1967, *Electrochim. Acta*, 13 (1968) 2167.
- 6 J. Brenet, *5ème Int. Power Sources Conf., Brighton, 1966*, Pergamon Press, Oxford, 1967.
- 7 J. P. Brenet, G. Coeffier et J. P. Gabano, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 273.
- 8 J. P. Brenet, M. Cyrankovska, G. Ritzler, R. Saka et K. Traore, p. 264; J. P. Brenet, K. Traore et J. P. Kappler, p. 290; *1er Symp. Int. MnO₂, Cleveland, 1975, Progress in Batteries and Solar Cells in Japan*, J. E. C. Press, Cleveland, Ohio, 1978.
- 9 G. Coeffier et J. Brenet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2853.
- 10 L. Balewski, J. Brenet, G. Coeffier et P. Lancon, *C. R. Acad. Sci.*, 260 (1965) 106.
- 11 G. Coeffier et J. Brenet, *Electrochim. Acta*, 10 (1965) 1013.
- 12 L. Balewski, J. Brenet et G. Coeffier, *C.R. Acad. Sci.*, 262 (1966) 172.
- 13 J. Brenet, *J. Power Sources*, 4 (1979) 183.