

Short Communication

Caractérisation de la réactivité électrochimique et catalytique des bioxydes de manganèse

Jean Brenet*

Laboratoire d'Électrochimie et Chimie Physique du Corps Solide, U.R.A. au C.N.R.S. no 405, Université Louis Pasteur, Strasbourg (France)

(Reçu Janvier 4, 1991)

Résumé

A partir du mécanisme de réduction en phase solide des bioxydes de manganèse à haute réactivité, on montre que cette réactivité peut s'exprimer par la vitesse de création d'entropie interne au sein du bioxyde et par la valeur de l'énergie de Fermi des électrons intervenant dans la réduction.

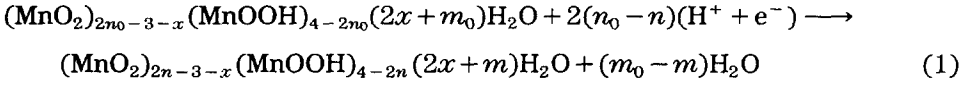
Abstract

Based on the mechanism of the reduction in the solid phase of manganese dioxides, we demonstrate that the reactivity can be expressed by the rate of the creation of internal entropy in the dioxide and with the Fermi energy of the electrons in the solid phase during the reduction.

La réactivité électrochimique des bioxydes de manganèse intervient surtout dans le cas des générateurs électrochimiques dont ils sont le composant essentiel de la cathode. En synthèses chimiques les bioxydes interviennent essentiellement comme oxydants et on leur attribue improprement une 'réactivité catalytique' qui en fait est un pouvoir oxydant [1, 2] car ils évoluent au cours des réactions. Dans les deux cas, la notion de réactivité est mal définie quantitativement. Pour les générateurs, cette réactivité est souvent évaluée par le nombre de coulombs fournis par gramme d'oxyde jusqu'à une valeur donnée du potentiel réactionnel au sens de Pourbaix [3]. En chimie, il ne semble pas que des recherches systématiques aient été entreprises, à notre connaissance, sur ce sujet. On se contente de rechercher expérimentalement le bioxyde qui convient le mieux à telle ou telle réaction d'oxydation.

*Adresse actuelle 34, Bd Victor Hugo, 92200 Neuilly/Seine, France

Nous tentons ici de reprendre le problème sur des bases qui nous semble nouvelles Pour cela nous considérons le processus de réduction suivant la réaction



$\gamma_0\text{MnO}_2$ est le bioxyde initial et γMnO_2 le bioxyde réduit Cela implique que le degré d'oxydation évolue de n_0 à n Nous utilisons une formule de bioxyde [4] déjà introduite avec le taux de lacune x en Mn^{4+} tel que nous l'avons [5] envisagé puis développé [6] Comme le bioxyde est en évolution avec transformation d'énergie chimique en énergie électrique, il constitue un système thermodynamique Cela entraîne la création d'entropie interne du fait de la réaction (1) On peut alors introduire la puissance de polarisation de Van Rysselberghe [7, 8] qui, pour une réaction électrochimique, s'exprime par

$$P = \bar{A}v = T \frac{d_i S}{dt} = \eta i \quad (2)$$

v est la vitesse de la réaction, \bar{A} son affinité électrochimique, $d_i S/dt$ la vitesse de création d'entropie interne, η la surtension, i le courant réactionnel \bar{A} s'exprime en fonction des potentiels électrochimiques $\tilde{\mu}$ de termes de la réaction (1), au sens de Guggenheim [9]

La réaction (1) donne

$$\bar{A} = \tilde{\mu}_{\gamma_0} + 2(n_0-n)\tilde{\mu}_e - \tilde{\mu}_{\gamma} - (m_0-m)\tilde{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} + 2(n_0-n)\tilde{\mu}_{\text{H}^+} \quad (3)$$

Pour les espèces neutres, les $\tilde{\mu}$ s'identifient à leur potentiel chimique μ et pour les électrons $\tilde{\mu}_e$ représente leur énergie de Fermi W_F

Nous avons, par ailleurs, démontré [6] que pour un γMnO_2 on avait

$$\mu_{\gamma} = (1-x)\mu_{\beta} + (2-n+m+2x)\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (4)$$

μ_{β} étant le potentiel chimique de βMnO_2 inactif et isostructural du rutile TiO_2

Cela conduit à

$$\bar{A} = \mu_{\gamma_0} + 2(n_0-n)W_F - \mu_{\gamma} - (m_0-m)\mu_{\text{H}_2\text{O}} + 2(n_0-n)\tilde{\mu}_{\text{H}^+} \quad (5)$$

Comme dans tout système électrochimique [7, 8] on a

$$\bar{A} = \nu n F \quad v = \frac{i}{\nu F} \quad (6)$$

ν étant le nombre de Faradays mis en jeu dans la réaction, on obtient

$$\bar{A} = [2(n_0-n)W_F + 2(n_0-n)\tilde{\mu}_{\text{H}^+}]F \quad (7)$$

Tenant compte de (6) on introduit la surtension η de la réaction (1), ce qui donne

$$\eta = 2W_F + 2\tilde{\mu}_{\text{H}^+} \quad (8)$$

et

$$P = \eta i + T \frac{d_i S}{dt} = i [2W_F + 2\tilde{\mu}_{H^+}] \quad (9)$$

Les électrons qui interviennent dans (1) proviennent de l'anode par le circuit extérieur de la cellule constituée pour étudier la réduction cathodique du bioxyde Or, des mesures de paramagnétisme du bioxyde par Labat et Gabano [10] ont montré que pour $n > 1,75$ environ, la structure orthorhombique du γMnO_2 était maintenue. Cela correspond à la phase dilatation de la maille que nous avons mise en évidence [11] en 1956. Il y a réduction en phase solide des Mn^{4+} avec présence du couple oxydoréducteur $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ en sites [18] octaédriques. Par contre, pour $n < 1,75$ on passe à la structure manganite, phase finale de la réduction du bioxyde.

Comme η dépend de i , comme dans toute réaction électrochimique, W_F dépend donc de i d'après [8]. Le bioxyde sera d'autant plus réactif que P sera faible, donc également que η sera plus faible pour une valeur de i donné. C'est ce que nous avons mis en évidence sur toute une série d'échantillons [12]. Il faut noter [13–15] que tout bioxyde est un semi-conducteur et qu'il est caractérisé par son énergie de Fermi propre W_p résultant des conditions de préparation. Donc, au cours de la réduction cathodique, on pourra suivre l'évolution de W_p en fonction de n , ce qui mettra alors en évidence l'influence de W_F des électrons qui participent à la réduction selon (1). Ces derniers, comme nous l'avons fait remarquer [16] se situent en orbitales e_g et t_{2g} probablement élargies en bandes. Ainsi, W_F nous paraît pouvoir caractériser la 'réactivité intrinsèque' de tout bioxyde, indépendamment des conditions technologiques d'utilisation dans une cathode de générateur.

Ces considérations, nouvelles à notre connaissance, nous paraissent importantes pour la mise en œuvre de méthodes nouvelles [17] de formation de γMnO_2 et surtout des nouveaux types de bioxydes mieux adaptés à divers types de piles comme les piles au lithium et éventuellement rechargeables, ou mieux adaptées à des réactions d'oxydation en chimie.

Bibliographie

- 1 W Feitknecht, W Oswald et H R Feitknecht-Steinman, *Helv Chim Acta*, 43 (1960) 1048–1050
- 2 J O M Bockris et S Srinivasan, *Fuel Cells*, McGraw-Hill, New York, 1969, pp 289–292
- 3 M Pourbaix, *Thermodynamique des solutions diluées, Réédition*, Centre Belge de la Corrosion, Bruxelles, 1963
- 4 J Brenet, *C R Acad Sci Paris, Série II*, 302 (1988) 1147–1148
- 5 J Brenet, *C R Acad Sci Paris*, 231 (1950) 543–544, *Bull Soc Fr de Minéral*, 73 (1950) 409–414, 77 (1954) 797–803
- 6 J Brenet, *Proc Symp MnO₂, Graz, Austria, 1985*, The American Electrochemical Society, 1985, pp 45–55
- 7 P Van Rysselberghe, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol 4, Plenum, New York, 1966, pp 1–45

- 8 J Brenet, *Electrochimie de l'Équilibre et du Non Équilibre*, Masson, Paris, 1980
- 9 E A Guggenheim, *Thermodynamique*, Dunod, Paris, 1965
- 10 J Labat et J P Gabano, *C R Acad Sci Paris*, 264 (1967) 164–166
- 11 J Brenet, *Proc Réunion du C I T C E*, Madrid, 1956, Butherworths, Londres, 1957, pp 395–401
- 12 J Brenet, A Cyrankowska, K Traore et G Ritzler, *Proc Symp MnO₂*, Cleveland, 1975, in *Prog in Batteries and Solar Cells*, Vol 1, 1978, pp 264–297
- 13 J P Chevillot et J Brenet, *Schweiz Arch*, 1 (1960) 10–15
- 14 J Brenet et R Declerck, *Proc Symp Reactivity of Solids, Madrid, 1956*, Madrid, 1959, pp 7–15
- 15 J Brenet et P Faber, *J Power Sources*, 4 (1979) 203–213
- 16 J Brenet, *Progress in Batteries and Solar Cells*, Vol 8, The American Electrochemical Society, 1989, pp 17–20
- 17 J Brenet, Soumis pour publication à *J Power Sources*
- 18 H Nguyen Cong, P Chartier et J Brenet, *J Appl Electrochem*, 7 (1977) 395–402, J Brenet, *J Power Sources*, 4 (1979) 183–188