

Mécanismes de la réduction électrochimique en milieu non aqueux de matériaux cathodiques utilisés dans les piles au lithium. IV. Réduction d'électrodes membranaires d'hexacyanoferrates (II et III) d'argent dans le mélange carbonate de propylène-1, 2-diméthoxyéthane

R. MESSINA, J. PERICHON

Laboratoire d'Électrochimie Organique, ERA no. 469, de l'Université Paris Val de Marne, Centre Multidisciplinaire, Avenue du Général de Gaulle, Créteil, France

M. BROUSSELY

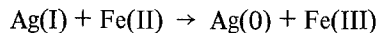
Société des Accumulateurs Fixes et de Traction, Département Piles, Rue Georges Leclanché, 86009 Poitiers, France

Received 20 October 1978

On montre que la réduction électrochimique d'électrodes membranaires de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ dans le mélange de solvant 1,2-diméthoxyéthane/carbonate de propylène s'effectue pour les faibles régimes de décharge en deux étapes successives correspondant, la première à la transition $\text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}(\text{O})$, la seconde à la transition $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$.

Pour les régimes de décharge plus importants on n'observe plus la transition $\text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}(\text{O})$ qui est cinétiquement défavorisée du fait du changement de phase qu'elle provoque. La réduction électrochimique de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ se déclenche alors au niveau de la transition $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ qui est cinétiquement favorisée du fait qu'elle peut s'effectuer sans que n'intervienne de manière instantanée un changement de phase quelconque. A ce niveau énergétique on montre qu'il y a une réduction simultanée de $\text{Ag}(\text{I})$ et $\text{Fe}(\text{III})$.

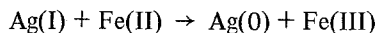
La présence de trace de $\text{Fe}(\text{III})$ dans $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ permet également de déclencher la réduction électrochimique de ce composé au niveau de la transition $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$. Le fait que la réduction électrochimique est quantitative peut s'interpréter dans ce cas par un processus d'oxydoréduction interne entre $\text{Ag}(\text{I})$ et $\text{Fe}(\text{II})$ selon



At low current densities the electrochemical reduction of $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ membrane electrodes in 1,2-dimethoxyethane/propylene carbonate mixtures containing LiClO_4 occurs in two successive steps, the first due to the transition $\text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}(\text{O})$ and the second to the transition $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$.

At higher discharge rates, the transition $\text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}(\text{O})$ is no longer observed; it is kinetically hindered since it requires a change of structure. The electrochemical reduction of $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ then starts with the transition $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$ which does not cause a structural change. At intermediate discharge rates the reduction of $\text{Ag}(\text{I})$ and $\text{Fe}(\text{III})$ occur simultaneously.

The presence of a trace of $\text{Fe}(\text{III})$ in $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ also allows the electrochemical reduction of this compound at the transition $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$. The response may be interpreted quantitatively in terms of an internal redox reaction



1. Introduction

L'étude des mécanismes de la réduction électrochimique des matériaux cathodiques utilisés dans les piles au lithium a déjà été entreprise au laboratoire [1-3] à partir d'électrodes modèles constituées d'un dépôt membranaire des composés actifs sur un support métallique inerte. Les résultats obtenus notamment à propos du chromate d'argent (Ag_2CrO_4) nous ont incités à nous intéresser à d'autres complexes de l'argent.

En particulier le ferricyanure d'argent [$\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$] doit présenter quelques analogies avec Ag_2CrO_4 du fait que ces deux matériaux cathodiques résultent de l'association de deux espèces oxydantes. Nous nous sommes également intéressés au ferrocyanure d'argent [$\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$] qui possède une capacité massique plus grande que $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$.

A notre connaissance, seul un brevet fait état de l'utilisation des hexacyanoferrates (II et III) d'argent dans les piles au lithium [4] en présence de carbonate de propylène.

Dans cet article, nous nous proposons de décrire le comportement électrochimique de ces deux matériaux dans le mélange de solvant constitué par 20% en volume de carbonate de propylène (PC) et 80% de 1,2-diméthoxyéthane (DME) dont nous avons montré déjà l'intérêt [1] et que nous appellerons par la suite PC 20-DME 80.

A la suite de cette description et en nous appuyant sur des résultats antérieurs [1-3] nous proposerons un mécanisme de réduction électrochimique de ces deux matériaux dans le mélange PC 20-DME 80 rendu conducteur par du perchlorate de lithium (LiClO_4) 1 M.

2. Annexe Expérimentale

Les électrodes membranaires de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ et des autres matériaux étudiés sont réalisées en déposant sur une plaque de platine de 1 cm^2 de surface, une faible quantité d'une suspension aqueuse contenant un mélange équipondéral de matière active et de graphite. Ce mélange est lié par de la gélatine dont la teneur n'excède pas 1% en poids de la masse totale du dépôt membranaire qui est elle-même de l'ordre d'une dizaine de milligrammes.

L'électrode est séchée puis percée afin de permettre le passage d'un capillaire relié à une

électrode de référence. Parallèlement au dépôt membranaire est disposé à environ 1 cm un disque de lithium de 1 cm^2 . Ce dispositif à trois électrodes est placé dans un récipient étanche qui permet d'effectuer les mesures en disposant d'un faible volume d'électrolyte de 1 à 5 cm^3 [1].

$\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ a été synthétisé en solution aqueuse par réaction de 3 moles de nitrate d'argent (AgNO_3) avec 1 mole de ferricyanure de potassium [$\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$]. Le précipité jaune orangé obtenu évolue assez rapidement pour prendre une teinte vert olive.

$\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ a été synthétisé en solution aqueuse par réaction de 4 moles de AgNO_3 avec 1 mole de ferricyanure de potassium [$\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$]. Le précipité initialement blanc évolue très rapidement à l'air pour prendre une coloration bleue. Cette coloration n'apparaît pas lorsque la synthèse est effectuée sous azote; au contraire on la provoque brutalement en mettant le produit au contact d'un oxydant comme l'eau oxygénée. Cette coloration résulte donc d'une oxydation au moins partielle du fer [II].

Les ferricyanures et ferrocyanures de lithium [$\text{Li}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ et $\text{Li}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$] ont été isolés en solution aqueuse à partir des sels correspondants de potassium en précipitant les ions K^+ par un large excès de perchlorate de lithium (LiClO_4).

$\text{Li}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ a une coloration jaune orangée stable au cours du temps, tandis que $\text{Li}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ a une couleur blanche qui évolue très lentement vers le bleu pâle, sans doute par oxydation au moins partielle du fer.

Tous les produits ont été conservés simplement en atmosphère déshydratante. Le mélange PC 20-DME 80, LiClO_4 1 M contient de l'ordre de 10^{-2} M en eau.

Le graphite est de provenance Koch-Light de pureté garantie à 99-999%. Une électrode membranaire constituée uniquement de graphite lié par de la gélatine n'est pas électroactive dans le domaine de potentiel que nous avons exploré.

Le dosage des ions $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ a été effectué en précipitant par le sulfate de zinc en milieu sulfurique normal et en présence d'un excès de sulfate de potassium le composé $\text{Zn}_3\text{K}_2(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_2$. Le dosage est suivi par potentiométrie à courant nul à un fil de platine en présence d'ions $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées

au moyen d'un ensemble Tacussel comprenant un potentiostat type PRT 40 2X, un générateur de signaux type Servovit et un enregistreur type EPL 2B. Le type de cellule utilisée et les densités de courant enregistrées ont nécessité l'emploi d'une cage de Faraday.

Tous les potentiels ont été exprimés par rapport au système $\text{Li}_{(s)}/\text{LiClO}_4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ dans le 1,2-diméthoxyéthane (DME).

3. Résultats expérimentaux

3.1. Courbes intensité-potential d'électrodes membranaires de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ et $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$

La Fig. 1 représente la courbe intensité-potential tracée à la vitesse de balayage des potentiels de 1 mV s^{-1} et à partir du potentiel à courant nul (3.7 V), d'une électrode membranaire de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$. Deux étapes de réduction ayant la forme de pics d'intensité sont mises en évidence au balayage cathodique: l'une à 2.8 V , l'autre à 2.5 V . Au balayage anodique qui suit apparaissent également deux étapes d'oxydation: la première à 3.1 V , la seconde à 3.6 V .

Nous avons montré que cette seconde étape d'oxydation se situait au même potentiel que l'oxydation de l'argent en présence de $\text{Li}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ en oxydant dans les mêmes conditions une électrode membranaire constituée d'un mélange de poudre d'argent et de $\text{Li}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$. La courbe intensité-potential d'une telle électrode, après oxydation à 3.6 V , présente bien la même allure que celle de la Fig. 1. L'oxydation à 3.6 V a donc abouti à la formation au moins partielle de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$.

La Fig. 2 représente la courbe intensité-potential d'une électrode membranaire de $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$, tracée à partir du potentiel à courant nul (3.3 V) à la vitesse de balayage des potentiels de 1 mV s^{-1} . Une seule étape de réduction ayant la forme d'un pic d'intensité apparaît à 2.7 V , suivie au balayage retour de deux étapes d'oxydation aux mêmes potentiels que ceux relevés dans le cas de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$. Nous avons montré que la deuxième étape d'oxydation (à 3.6 V) se situait également au même potentiel que celui auquel intervient l'oxydation de l'argent en présence de $\text{Li}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ en oxydant, dans les mêmes conditions, une électrode membranaire constituée de poudre d'argent et de $\text{Li}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$. La courbe intensité-potential d'une telle électrode, après son oxydation partielle à 3.6 V présente la même allure que celle donnée sur la Fig. 1.

Il semble donc que l'oxydation de l'argent en présence de $\text{Li}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$, dans nos conditions expérimentales, conduise à la formation au moins partielle de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$. Ceci signifie donc que $\text{Li}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ est lui même oxydable en $\text{Li}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ à ce potentiel.

3.2. Décharges intensitostatiques d'électrodes membranaires de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ et $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$

Les Figs. 3 et 4 représentent respectivement l'évolution du potentiel pris par des électrodes membranaires de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ et $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$, au cours de leur réduction sous différentes densités de courant imposées, en fonction du bilan électrochimique exprimé en nombre d'électron gramme mis en jeu par mole de matière active.

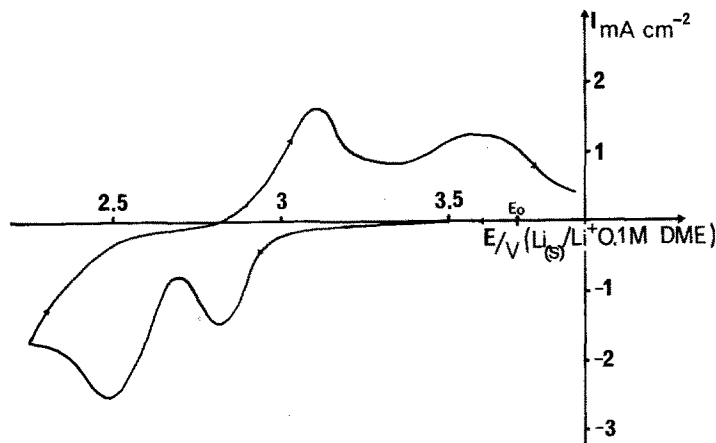


Fig. 1. Courbes intensité-potential d'oxydoréduction d'électrodes membranaires de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ dans le mélange PC 20-DME 80 1 M en LiClO_4 (vitesse de balayage des potentiels, 1 mV s^{-1}).

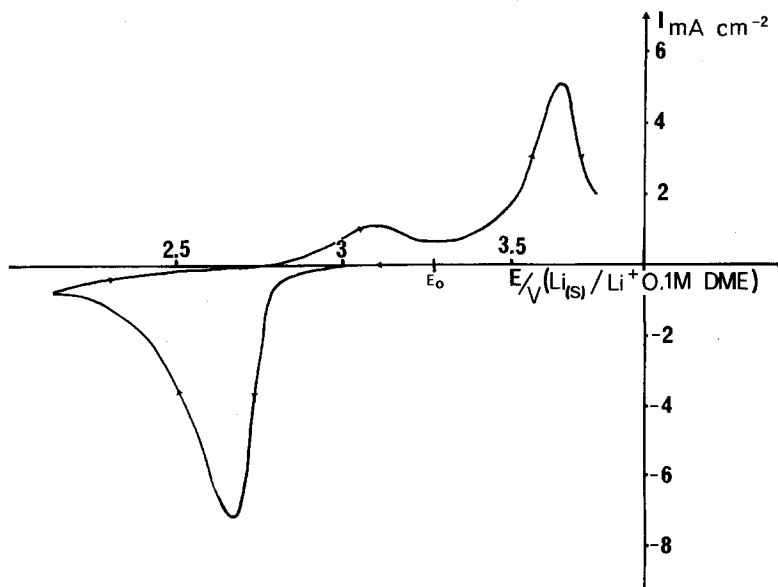


Fig. 2. Courbes intensité-potential d'oxydo-réduction d'électrodes membranaires de $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ dans le mélange PC 20-DME 80 1 M en LiClO_4 (vitesse de balayage des potentiels, 1 mV s^{-1}).

En ce qui concerne $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, ces bilans électrochimiques, relevés pour les densités de courant les plus faibles ($10 \mu\text{A cm}^{-2}$), mettent en évidence que la réduction de $\text{Ag}(\text{I})$ intervient avant celle de $\text{Fe}(\text{III})$ et qu'elle s'effectue dans ce cas de manière quantitative. La réduction

s'effectue en effet en deux étapes: la première met en jeu 3 électrons gramme par mole de produit, traduisant globalement le passage de $\text{Ag}(\text{I})$ à $\text{Ag}(\text{O})$; la seconde met en jeu l'échange d'un seul électron gramme correspondant à la réduction de $\text{Fe}(\text{III})$ en $\text{Fe}(\text{II})$.

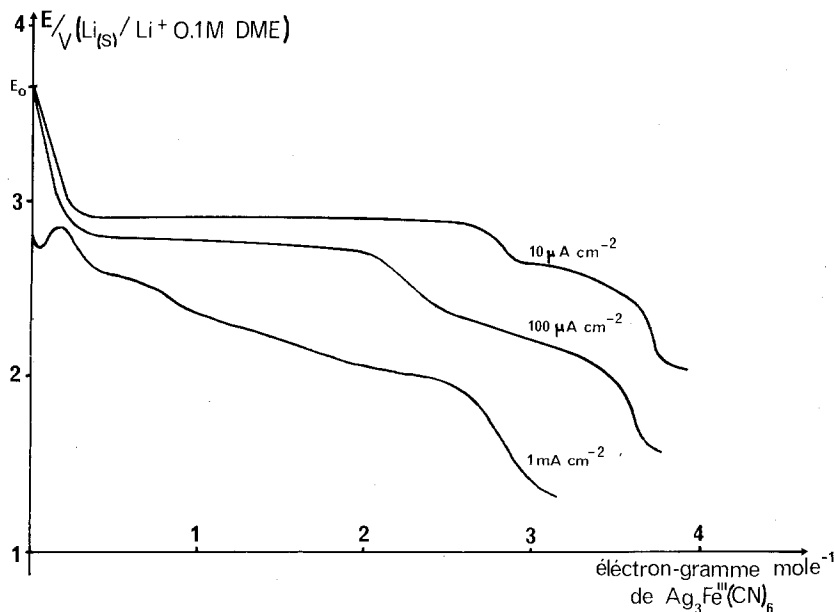


Fig. 3. Variations du potentiel d'électrodes membranaires de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ en fonction du bilan faradique pour différentes densités de courant dans le mélange PC 20-DME 80 LiClO_4 1 M.

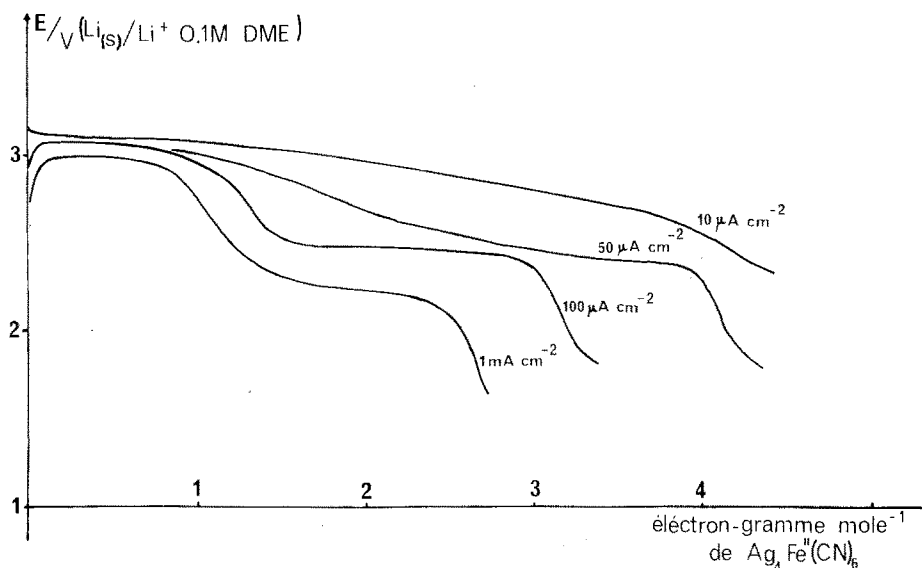


Fig. 4. Variations du potentiel d'électrodes membranaires de $Ag_4Fe^{II}(CN)_6$ en fonction du bilan faradique pour différentes densités de courant dans le mélange PC 20-DME 80 $LiClO_4$ 1 M.

Pour $Ag_4Fe^{II}(CN)_6$, la réduction électrochimique apparaît également comme totale, du moins pour les densités de courant les plus faibles ($10 \mu A cm^{-2}$), puisque le bilan électrochimique est d'environ 4 électrons-gramme par mole de produit, traduisant ainsi globalement la transformation de $Ag(I)$ en $Ag(0)$.

Pour une densité de courant de $100 \mu A cm^{-2}$, dans le cas de $Ag_3Fe^{III}(CN)_6$, la réduction s'effectue toujours avec un bilan électrochimique d'environ 4 électrons-gramme par mole de produit mais la deuxième étape de réduction met en jeu l'échange de plus d'un électron-gramme par mole de produit. On réduit simultanément au cours de cette étape, $Ag(I)$ et $Fe(III)$ de $Ag_3Fe^{III}(CN)_6$.

Ceci est mis en évidence sur la Fig. 5 qui donne en fonction du degré d'avancement de la réaction électrochimique, la quantité d'ions $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ formée après immersion de la membrane en solution aqueuse par rapport à la quantité de $Fe(III)$ présente dans l'électrode sous forme $Ag_3Fe^{III}(CN)_6$.

Sur la même figure, nous avons également reporté la quantité d'ions $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ formée dans les mêmes conditions, par rapport à la quantité de $Fe(II)$ présente dans l'électrode sous forme $Ag_4Fe^{II}(CN)_6$. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir d'une série d'électrodes membranaires de $Ag_3Fe^{III}(CN)_6$ et $Ag_4Fe^{II}(CN)_6$ réduites sous une densité de courant de $1 mA cm^{-2}$ pendant des temps différents. Après chaque

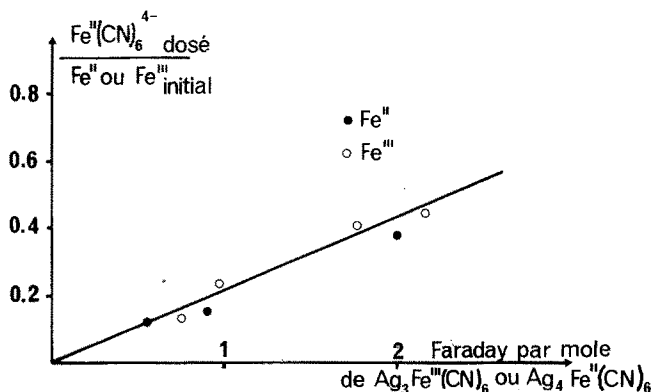


Fig. 5. Evolution de $Fe(II)$ formé ou libéré au cours de la réduction électrochimique d'électrodes membranaires de $Ag_3Fe^{III}(CN)_6$ (\circ) et $Ag_4Fe^{II}(CN)_6$ (\bullet) [la quantité de $Fe(II)$ formée ou libérée est exprimée par rapport à la quantité initiale de $Fe(II)$ ou de $Fe(III)$ initialement présente dans l'électrode].

réduction, l'électrode a été immédiatement mise en contact avec un faible volume d'eau de façon à faire passer en solution les ions $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ formés ou libérés au cours de la réaction électrochimique.

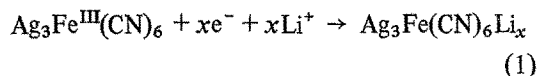
En ce qui concerne $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ la courbe traduit bien que seul l'argent se réduit avec libération de Fe(II) dosé en solution aqueuse sous forme de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. Pour $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, les points expérimentaux montrent que la réduction de Fe(III) en Fe(II) ne s'effectue pas, comme cela devrait être le cas, après celle de Ag(I) en Ag(0) puisque la formation de Fe(II) dosé sous forme $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ n'apparaît seulement dans ce cas que pour un bilan supérieur à 3 électrons grammes par mole de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$. On observe au contraire la formation de Fe(II) dès le début de la décharge, bien que cette formation ne soit pas non plus quantitative. Tout se passe donc comme si les électrons apportés au cristal de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, simultanément aux ions Li^+ , se répartissaient de manière homogène entre les différentes espèces réductibles sans les distinguer. Ceci montre à notre avis, que la réduction électrochimique d'un composé solide peut s'interpréter comme résultant de l'insertion progressive d'électrons et d'ions Li^+ dans sa structure cristalline sans qu'apparaisse, de manière instantanée, une séparation de phase quelconque. Selon cette hypothèse en effet, la matière cathodique subit une réduction électrochimique homogène et globale. Nous avons montré que cela est le cas pour Ag_2CrO_4 [1, 2].

Nous avons montré que la coloration bleue prise par $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ résultait de l'oxydation de Fe(II) en Fe(III). Cette oxydation, n'est cependant que partielle puisqu'on n'observe jamais, au cours de la réduction électrochimique de ce composé, un gain de capacité appréciable.

L'oxydation électrochimique, sous faible densité de courant ($50 \mu\text{A cm}^{-2}$) de $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$, se produit en outre entre 3.7 V et 4.2 V en faisant intervenir l'échange de 0.7 à 0.8 électron-gramme par mole de matière active. Il nous est cependant difficile de préciser la nature du produit formé au cours d'une telle oxydation, du fait que celle-ci doit faire probablement intervenir des espèces anioniques qui peuvent être en partie des ions OH^- , provenant de l'eau résiduelle présente dans le solvant.

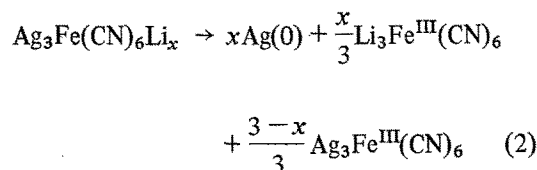
4. Discussion des résultats

D'après les résultats précédents, nous supposons que la réduction électrochimique de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ fait intervenir une insertion progressive d'électrons et d'ions Li^+ au sein du cristal de ce composé. Cette réaction en phase homogène peut se produire du fait que la transition $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ est possible sans que n'intervienne un changement de phase instantané, ce qui n'est pas le cas pour la transition $\text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}(\text{O})$. Cette réaction peut s'écrire:

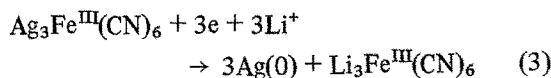


Le remplacement des ions Li^+ par les ions tétrabutylammonium (NBU_4^+) beaucoup plus volumineux, entraîne la disparition de tous les phénomènes électrochimiques que nous avons précédemment décrits ce qui est compatible avec cette hypothèse.

Le composé formé à l'issue de la Réaction 1 peut évoluer par séparation de phase vers la formation d'argent et de $\text{Li}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ puisque nous avons montré (Fig. 3) que Ag(I) se réduisait complètement avant Fe(III) tout au moins pour les densités de courant imposées les plus faibles. Cette réaction s'écrit:

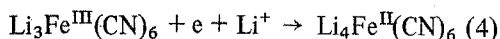


Au niveau du premier plateau de décharge sous $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ vers 2.9 V se produirait alors la réaction globale et quantitative:



résultant des deux réactions (Réactions 1 et 2) rapides.

De la même manière, sur la même courbe de décharge à $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ vers 2.6 V, la réduction électrochimique se poursuivrait de manière quantitative selon



Pour des régimes de décharges plus élevés et notamment pour $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, la courbe de décharge fait apparaître que la Réaction 2 n'est pas suffisamment rapide pour que tout Ag(I) de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ soit réduit en Ag(0) avant que la réduction de Fe(III) n'intervienne. Dans ces conditions, la réduction électrochimique se poursuit néanmoins par insertion d'électrons et d'ions Li^+ dans le cristal d'hexacyanoferrate (III) d'argent selon la Réaction 1. Dans ce cas néanmoins, le composé formé évolue vers la formation de $\text{Li}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ [au lieu de $\text{Li}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ pour les faibles régimes de décharge] et d'argent métallique. Il y a réduction simultanée d'Ag(I) et de Fe(III).

Pour des régimes de décharges très élevés, comme 1 mA cm^{-2} (Fig. 3), on n'observe pratiquement plus que la réduction simultanée de Ag(I) et de Fe(III).

La similitude des phénomènes observés entre $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ et $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ est en accord avec les observations faites précédemment qui montrent que le Fe(II) présent dans ce dernier composé est susceptible de s'oxyder partiellement en Fe(III). Les résultats précédents permettent également d'envisager que Ag(I) lui-même est susceptible d'oxyder au moins partiellement Fe(II) en Fe(III) puisque c'est bien Ag(I) qui se réduit avant Fe(III) dans $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ (voir Fig. 3). Cette réaction d'oxydo-réduction interne qui se produirait dans $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ ne se traduirait pas nécessairement par la formation d'espèces définies comme de l'argent métallique ou de l'hexacyanoferrate (III) d'argent. Elle pourrait ne correspondre qu'à une répartition électronique particulière entre les atomes d'argent et de fer.

Selon une telle hypothèse la réduction électrochimique de $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ ferait intervenir soit un palier de potentiel vers 3 V correspondant à la seule transition $\text{Ag(I)} \rightarrow \text{Ag(0)}$ (Fig. 4), soit deux paliers de potentiels dont le second vers 2.2 V correspondrait à la transition $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ qui entraînerait alors par un processus d'oxydo-réduction interne la réduction de l'argent.

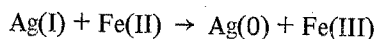
Les courbes intensité-potentiel (Figs. 1 et 2), tracées à partir d'électrodes membranaires constituées de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ ou de $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$,

sont interprétables à partir des hypothèses précédemment avancées.

Pour ce qui concerne $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ (Fig. 1), le premier pic de réduction à 2.8 V correspondrait à la précipitation instantanée d'argent selon une réaction résultant des deux étapes rapides (Réactions 1 et 2). Le second pic de réduction traduirait, quant à lui, la réduction simultanée de Ag(I) et Fe(III) aux environs de 2.6 V. Au cours du balayage anodique qui suit, apparaîtrait bien, d'une part la réoxydation vers 3.1 V de Fe(II) formé au cours de la Réaction 1 et qui n'a pas eu le temps d'évoluer selon la Réaction 2 et, d'autre part, la réoxydation de l'argent en présence de Fe(II) ou Fe(III) vers 3.6 V. A ce propos, on constate bien que l'intensité de l'étape d'oxydation à 3.1 V diminue assez rapidement avec le temps au profit de l'intensité de l'étape à 3.6 V, traduisant ainsi la cinétique de la Réaction 2.

Pour $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ (Fig. 2), une seule étape de réduction apparaît vers 2.7 V correspondant à la réduction de l'argent au niveau énergétique de la transition $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$. Dans ce cas, en effet, la précipitation instantanée d'argent vers 3 V est rendue plus difficile que dans le cas de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ du fait que seules des traces de Fe(III) sont présentes dans ce composé.

Toutefois, lorsque la vitesse de balayage des potentiels est plus faible (0.1 mV s^{-1}) un pic d'intensité supplémentaire est observé vers 2.9 V (Fig. 6), comme dans le cas de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, traduisant cette fois-ci la précipitation instantanée d'argent métallique. Ce retard à la précipitation s'observe dans les courbes de décharge intentionnelle de $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ (voir Fig. 4) où après un début de décharge partielle au niveau de la transition $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ vers 2.6 V, le potentiel remonte au niveau de la transition $\text{Ag(I)} \rightarrow \text{Ag(0)}$ c'est-à-dire vers 3 V. A ce niveau énergétique tout se passerait donc comme si la réduction de Ag(I) en Ag(0) était catalysée par un processus d'oxydo-réduction interne dans le solide selon:



Il apparaîtrait donc que la réduction en phase homogène est facilitée du fait principalement de la présence du réseau d'hexacyanoferrate de Fe(II) ou de Fe(III), lequel est susceptible de donner facilement de nombreux produits d'insertion [5].

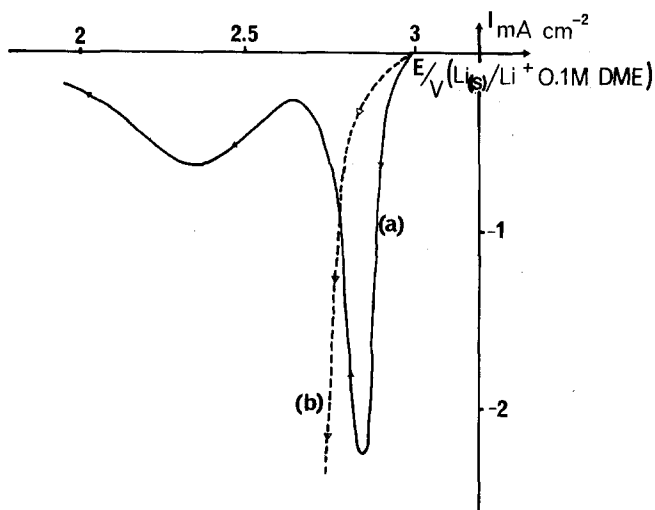


Fig. 6. Courbes intensité-potential de réduction dans le mélange PC 20-DME 80 1 M en LiClO_4 , d'une électrode membranaire de $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ à la vitesse de balayage des potentiels de 0.1 mV s^{-1} (courbe a) et 1 mV s^{-1} (courbe b).

Nous tenterons dans une prochaine étude de nous intéresser plus précisément à ces hexacyanoferrates de Fe(II) et de Fe(III) dans leur combinaison avec les ions ferriques ou ferreux. Ces derniers composés doivent en effet limiter les changements de phases qui apparaissent nécessairement du fait de la présence d'argent dans $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ et $\text{Ag}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ et par là de mieux comprendre la nature de l'insertion d'ions Li^+ . Cette insertion cristalline est à notre avis, nécessaire à la réduction électrochimique d'un bon nombre de matériaux cathodiques utilisés dans les piles au lithium comme c'est le cas par exemple pour les oxydes de chrome [6], de molybdène [7], de manganèse [8] et même de certains chromates comme Ag_2CrO_4 [2].

References

- [1] R. Messina, J. Perichon, M. Broussely and G. Gerbier, *J. Appl. Electrochem.* **8** (1978) 87.
- [2] *Idem, ibid* **8** (1978) 405.
- [3] R. Fournie, R. Messina and J. Perichon, *J. Appl. Electrochem.* **9** (1979) 329.
- [4] SAFT, Brevet Français 2324 127 (1975).
- [5] P. Pascal, 'Nouveau traité de Chimie minérale' tome XVIII (1959).
- [6] J. O. Besenhard and R. Schollhorn, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 968.
- [7] R. Schollhorn, R. Kuhlmann and J.O. Besenhard, *Mat. Res. Bull.* **11** (1976) 83.
- [8] H. Ikeda, T. Saito and H. Tamura, *Meeting of Electrochem. Soc. Japan* paper 21 (1976) p. 384.