

Mécanisme de la réduction électrochimique en milieu non aqueux de matériaux cathodiques utilisés dans les piles au lithium.

V. Utilisation des hexacyanoferrates de fer (II et III) comme matériaux cathodiques réversibles

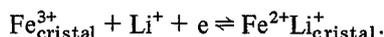
R. MESSINA, J. PERICHON

Laboratoire d'Électrochimie Organique, ERA no. 469, de l'Université Paris Val de Marne, Avenue du Général de Gaulle, 94000, Créteil, France

Received 21 September 1979

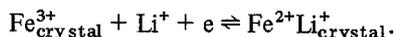
On présente les résultats obtenus concernant la réduction électrochimique dans le mélange solvant 80% en volume de 1,2-diméthoxyéthane-20% en volume de carbonate de propylène rendu conducteur par LiClO_4 1M, d'électrodes membranaires constituées d'hexacyanoferrates de fer (II) et (III). Les hexacyanoferrates étudiés ont pour formule approximative: (a) $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, (b) $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, et (c) $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. Leur réduction électrochimique s'effectue vers 3 V par rapport au système Li^+/Li avec un rendement voisin de 90%. On montre, par voltampérométrie, que cette réduction est réversible et qu'il est même possible d'oxyder partiellement les trois hexacyanoferrates.

Des cycles de charge-décharge effectués sur des électrodes membranaires des différents produits confirment la réversibilité des divers systèmes électrochimiques engagés. Ainsi, pour des décharges du produit (a) jusqu'à 2.5 V et des charges jusqu'à 4 V le rendement électrochimique évolue de 94% au premier cycle à 50% au 300^{ème} cycle. On interprète ces résultats, en supposant que le Fe(III) contenu dans les composés est susceptible de se réduire à l'état (II) sans destruction de la structure cristalline avec probablement insertion de cations Li^+ en provenance de l'électrolyte selon:



Il est donc possible d'utiliser ces hexacyanoferrates comme matières actives dans des générateurs secondaires à électrolyte non aqueux et notamment à électrode négative de lithium.

The results of the electrochemical reduction of membrane electrodes of Fe(II) and Fe(III) hexacyanoferrates in 80 vol% 1,2-dimethoxyethane, 20 vol% propylene carbonate with 1 M LiClO_4 are presented. The hexacyanoferrates studied were of the following formula: (a) $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, (b) $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, and (c) $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. Reduction occurred at about 3 V with 90% efficiency. It is shown by voltammetry that this reduction is reversible and that it is possible to partially oxidize the three hexacyanoferrates. The charge-discharge cycles carried out on the electrode membranes of different composition confirmed this reversibility for various electrochemical systems. For (a), the cycle: discharge at 2.5 V and charge at 4 V gave an efficiency ranging from 94% on the first cycle to 50% on the 300th. These results are interpreted by supposing that the Fe(III) is easily reduced to Fe(II) without the destruction of the crystalline net, but with the probable insertion of Li^+ cations from the solutions:



It is possible to use these hexacyanoferrates as active constituents in secondary cells with non-aqueous electrolytes, particularly with a negative lithium electrode.

1. Introduction

Certains composés solides tels V_2O_5 ou TiS_2 [1] sont électrochimiquement réductibles de manière quasi réversible en milieu non aqueux en présence de cations alcalins et plus particulièrement d'ions Li^+ . La réversibilité des réactions électrochimiques provient du fait que celles-ci interviennent en phase homogène solide sans modification importante de la structure cristalline des matériaux. Au cours de la réduction, les ions Li^+ viennent s'insérer dans le réseau cristallin de la matière cathodique avec formation de composés plus ou moins stables. C'est pourquoi la plupart de ces composés solides permettent en principe la réalisation d'électrodes positives de seconde espèce utilisables dans des générateurs du type secondaire.

Nous avons entrepris la recherche de telles matières cathodiques mais de nature totalement différentes de celles qui sont connues actuellement. C'est, *a priori*, le cas de composés du groupe formé par les hexacyanoferrates de fer [2] lesquels sont obtenus par précipitation en milieu aqueux des sels d'hexacyanoferrate II (ferrocyanure) ou III (ferricyanure) de potassium par les ions ferriques ou ferreux. On peut former ainsi toute une gamme de composés renfermant plus ou moins des ions potassium et dont la stoechiométrie peut varier de manière quasi continue entre le composé qui est couramment appelé 'Bleu de Turnbull' et qui a pour formule $Fe_3^{III}KFe^{II}(CN)_6$ et celui appelé 'Bleu de Prusse' de formule $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$. Le mode de préparation de ces deux produits ainsi que celui d'un composé intermédiaire de formule $KFe_3^{III}Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ est reporté dans la littérature [3].

L'utilisation de ces matériaux qui sont pratiquement insolubles dans les solvants organiques, comme matières actives positives pour des générateurs électrochimiques secondaires à électrolyte non aqueux, doit être possible du fait que le fer présent dans ces composés est susceptible de se réduire de l'état III à l'état II sans *a priori* destruction de la structure cristalline au cours de l'insertion d'espèces cationiques en provenance de l'électrolyte et nécessaire à la neutralité électrique du milieu solide [4]. Cette structure cristalline des hexacyanoferrates de fer est telle que les atomes de fer II ou III sont disposés selon un système

cubique à face centrée dans lequel peuvent s'insérer éventuellement des ions potassium. Les groupements cyanure sont disposés pour leur part entre les atomes de fer de telle sorte à combler les orbitales laissées vacantes par le métal [5].

Les hexacyanoferrates de fer n'ont fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune étude électrochimique approfondie. Les quelques travaux entrepris sur ces composés, soit en milieux aqueux [6] soit en milieu carbonate de propylène [7] montrent toutefois que les systèmes électrochimiques mis en évidence sont quasi-réversibles.

L'étude électrochimique que nous présentons a été effectuée sur des électrodes membranaires de 1 cm^2 de surface et 0.1 mm environ d'épaisseur, ne contenant que de très faibles quantités de matière cathodique (5 mg environ) mélangée en proportion équimoléculaire avec du graphite. Leur mode de fabrication a été décrit par ailleurs [8]; il consiste à enrober les matériaux solides au moyen d'un liant inerte, la gélatine.

Le mélange électrolytique que nous avons utilisé est un mélange de solvant constitué par 80% en volume de 1,2-diméthoxyethane et 20% en volume de carbonate de propylène (PC 20-DME 80) en présence de $LiClO_4$ 1 M [8]. Il contient de l'ordre de 200 ppm d'eau.

L'appareillage électronique utilisé a déjà été décrit [8].

2. Résultats expérimentaux

2.1. Réduction intentiostatique d'électrodes membranaires d'hexacyanoferrate

La Fig. 1 représente les courbes de réduction intentiostatique tracées pour un régime de décharge de 1 mA cm^{-2} en présence de $LiClO_4$ 1 M dans le mélange de solvant PC 20-DME 80, des trois hexacyanoferrate de fer synthésés. En abscisse est portée la capacité déchargée rapportée à la masse de matière active et en ordonnée le potentiel de l'électrode par rapport au lithium.

Les Figs. 2-4 représentent les courbes de décharge pour différentes densités de courant tracées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment pour le 'Bleu de Prusse', le 'Bleu de Turnbull' et le 'Bleu intermédiaire' entre ces deux produits. On constate que les bilans

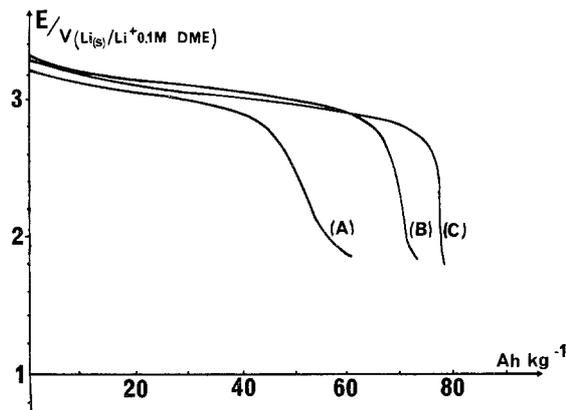


Fig. 1. Courbes de réduction intentiostatique d'électrodes membranaires d'hexacyanoferrates de fer. (A) Bleu de Prusse, (B) Bleu de Turnbull, (C) Bleu intermédiaire.

faradiques sont dans les trois cas compatibles (du moins pour les régimes de décharge les plus faibles) avec une réaction électrochimique globale correspondant à la réduction totale de Fe(III) en Fe(II) laquelle engage de 80 à 90 Ah kg⁻¹ selon la nature du produit. Les bilans faradiques récupérés au cours de la décharge du 'Bleu de Prusse' diminuent très rapidement lorsque le régime de décharge augmente. Cela n'est pas le cas pour les deux autres produits puisque le rendement électrochimique, sous 1 mA cm⁻² et pour une tension d'arrêt de 2 volts atteint 90%.

2.2. Voltampérométrie cyclique à des électrodes membranaires d'hexacyanoferrate de fer.

La Fig. 5 représente l'allure de voltampérogrammes

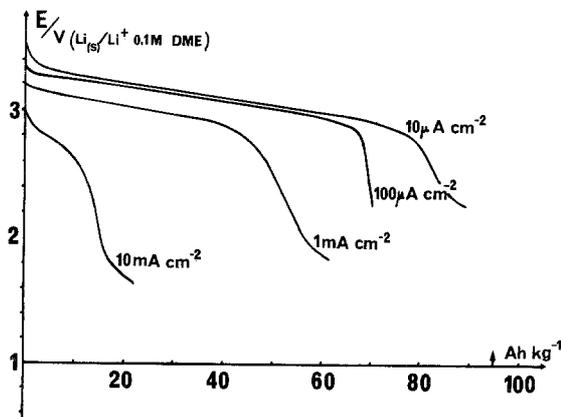


Fig. 2. Influence de la densité de courant sur les courbes de réduction intentiostatique d'électrodes membranaires d'hexacyanoferrate de fer (Bleu de Prusse).

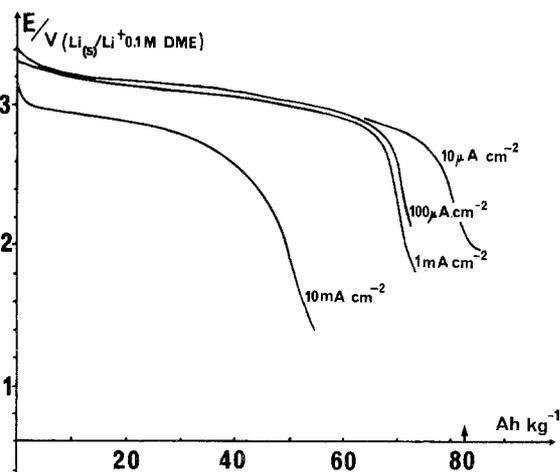


Fig. 3. Influence de la densité de courant sur les courbes de réduction intentiostatique d'électrodes membranaires d'hexacyanoferrate de fer (Bleu de Turnbull).

cycliques tracés à partir du potentiel à courant nul (3.5–3.6 V) à la vitesse de balayage des potentiels de 60 mV min⁻¹, d'électrodes membranaires de 'Bleu intermédiaire'.

Au cours du premier balayage cathodique apparaît un seul processus de réduction dont l'intensité maximum se situe vers 2.9 V et qui ne peut correspondre qu'à la transition Fe(III) → Fe(II). Ce processus s'étend dans une large zone de potentiel puisque la largeur du pic d'intensité à mi hauteur atteint 0.4 V. Le balayage anodique qui suit montre que cette réduction électrochimique de Fe(III) est quasi réversible. On observe en effet

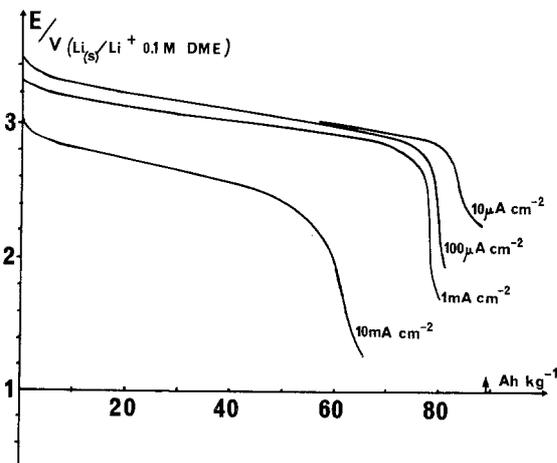


Fig. 4. Influence de la densité de courant sur les courbes de réduction intentiostatique d'électrodes membranaires d'hexacyanoferrate de fer (Bleu intermédiaire).

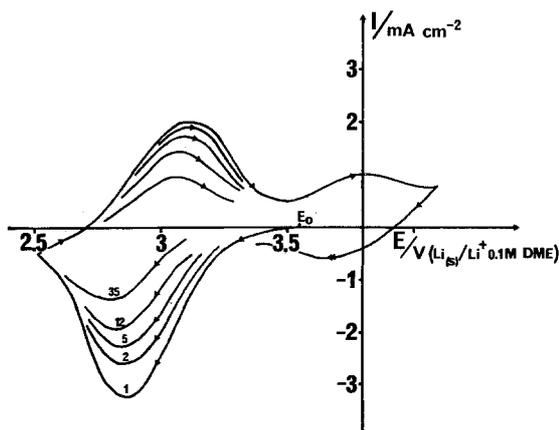


Fig. 5. Voltampérogrammes cyclique à une électrode membranaire d'hexacyanoferrate de fer (Bleu intermédiaire).

un processus d'oxydation vers 3.2 V ayant la même allure que le pic précédent mais mettant toutefois en jeu des quantités d'électricité sensiblement plus faibles.

Au cours de ce premier balayage en oxydation apparaît également une seconde étape d'oxydation vers 3.8 V. Ce processus électrochimique intervient aussi au cours de l'oxydation directe d'une électrode membranaire du même hexacyanoferrate, effectuée dans les mêmes conditions expérimentales. Ce second processus d'oxydation doit donc également correspondre à l'oxydation du Fe (II) mais dans des sites autres que ceux où se trouvaient les atomes de Fe(III) dans le produit de départ et qui ont été réduits au cours de l'étape cathodique. En effet, l'hexacyanoferrate étudié, de formule $\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, n'est pas sous forme complètement oxydée et une certaine proportion de Fe(II) présente initialement dans l'électrode doit être électroxydable.

Cette seconde étape d'oxydation vers 3.8 V est, de même que la première étape vers 3.2 V, quasi réversible. Au cours du second balayage en réduction apparaît en effet un processus électrochimique ayant la forme d'une pic d'intensité vers 3.6 V qui n'est jamais observé du cours du premier balayage cathodique.

Les voltampérogrammes cycliques tracés entre 2.5 V et 3.5 V montrent que le premier processus vers 3 V peut être reproduit un certain nombre de fois bien que l'on enregistre une baisse progressive de la quantité d'électricité mise en jeu au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Cette diminution de la capacité provient du fait que l'on

ne récupère pas, au cours de la première étape d'oxydation, la totalité de la quantité d'électricité mise en jeu au cours de l'étape de réduction précédente. Ces phénomènes montrent néanmoins que le matériau cathodique étudié peut être utilisé, comme sa structure cristalline permet de le prévoir, dans des générateurs du type secondaire.

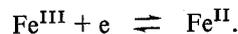
Nous avons remarqué également que les quantités d'électricité récupérées au cours du premier processus de réduction correspondaient exactement à celles théoriquement disponibles à partir de la réduction totale du Fe(III) en Fe(II) initialement présent dans l'électrode. Ce résultat est compatible avec un mécanisme de réduction électrochimique des hexacyanoferrates faisant intervenir un processus de transfert cationique rapide correspondant à la seule diffusion des ions Li^+ .

Cette hypothèse est par ailleurs confirmée par l'influence sur les processus électrochimiques du rayon ionique de l'espèce cationique participant à la réaction. Tous les phénomènes électrochimiques qui viennent d'être décrits disparaissent, en effet, quasi totalement lorsque l'électrolyte utilisé est du perchlorate de tétrabutylammonium (NBu_4ClO_4) au lieu de LiClO_4 à la même concentration. Un tel effet du rayon ionique des espèces cationiques participant nécessairement au processus de réduction électrochimique des matériaux cathodiques signifie bien que la réaction intervient directement au niveau de la structure cristalline de ces composés.

Les courbes intensité-potentiel d'oxydoréduction tracées dans les mêmes conditions expérimentales avec des électrodes membranaires de 'Bleu de Turnbull' et de 'Bleu de Prusse' présentent les mêmes allures que celles précédemment décrites dans le cas du 'bleu intermédiaire' et les mêmes remarques peuvent être faites.

Dans le cas du 'Bleu de Prusse' on remarque néanmoins que les densités de courant mises en jeu sont beaucoup plus faibles que celles relevées avec les deux autres matériaux ce qui confirme les résultats de l'étude intensitostatique qui ont montré que cet hexacyanoferrate possédait les caractéristiques énergétiques les plus faibles.

L'ensemble de ces résultats montrent que les hexacyanoferrates de fer peuvent subir des traitements électrochimiques réversibles qui correspondent à la transition rapide dans l'état solide:



2.3. Charges et décharges successives d'électrodes membranaires d'hexacyanoferrates de fer

Les Figs. 6a à d représentent des courbes de décharge et de charge successive d'une électrode membranaire de 'Bleu intermédiaire'.

Les décharges sont poursuivies jusqu'à une tension d'arrêt de 2.5 V et les charges jusqu'à une tension d'arrêt de 4 V et la densité de courant imposée est de 1 mA cm^{-2} . Les quatre courbes sont relatives respectivement aux 1^{er}, 10^{ème}, 50^{ème}, 300^{ème} cycle de décharge-recharge. On voit que les charges et les décharges autres que la première, se font sur deux paliers de potentiel. Le palier de potentiel situé vers 3.5 V correspond, comme on l'a déjà dit, à l'oxydation et la réduction du fer dans des sites autres que ceux où se trouvaient les atomes de Fe(III) dans le produit de départ. Le rendement électrochimique évolue de 94% au 1^{er} cycle, à 49% au 300^{ème} cycle.

La Fig. 7 représente l'évolution des rendements électrochimiques récupérés au cours de la charge et de la décharge, en fonction du nombre de cycles

effectués. Nous avons reporté sur cette figure d'une part les quantités d'électricité récupérées sur chaque palier de potentiel (courbes b et courbes c) et d'autre part celles mises en jeu au cours de l'ensemble des deux processus électrochimiques intervenant entre 2.5 et 4 V (courbes a). Ces courbes montrent qu'au cours de la décharge, on récupère sur le palier de potentiel situé vers 3 V, une partie de la quantité d'électricité fournie à l'électrode au cours de la charge sur le palier de potentiel situé vers 3.5 V. Ce résultat est compatible avec le fait que les deux processus électrochimiques observés l'un vers 3 V, l'autre vers 3.5 V correspondent à la même transition $\text{Fe(III)} \rightleftharpoons \text{Fe(II)}$ mais concernent des atomes de fer situés sur des sites différents. Il montre en outre que le processus d'oxydation qui intervient vers 3.7 V doit être suivi d'une réaction chimique conduisant assez rapidement à la formation d'un composé de nature quasi identique à celle du produit initial.

Si, comme nous l'avons déjà supposé, les deux processus électrochimiques mis en évidence font intervenir essentiellement la migration des ions Li^+

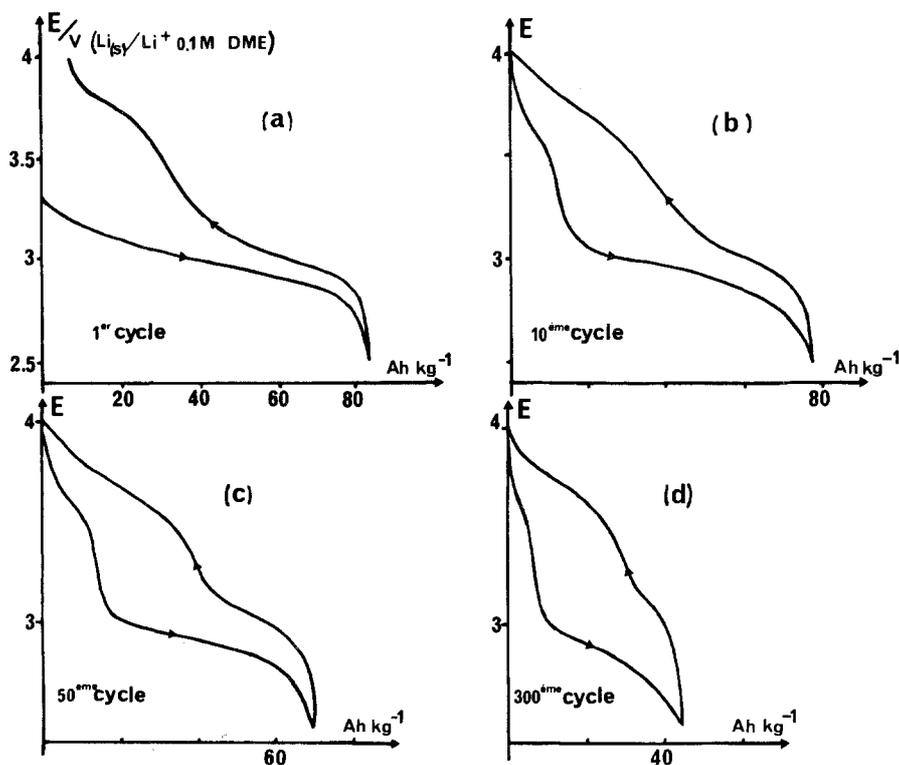


Fig. 6. Courbes d'oxydoréduction intensitostatique (1 mA cm^{-2}) tracées entre 2.5 V et 4 V d'une électrode membranaire d'hexacyanoferrate de fer (Bleu intermédiaire).

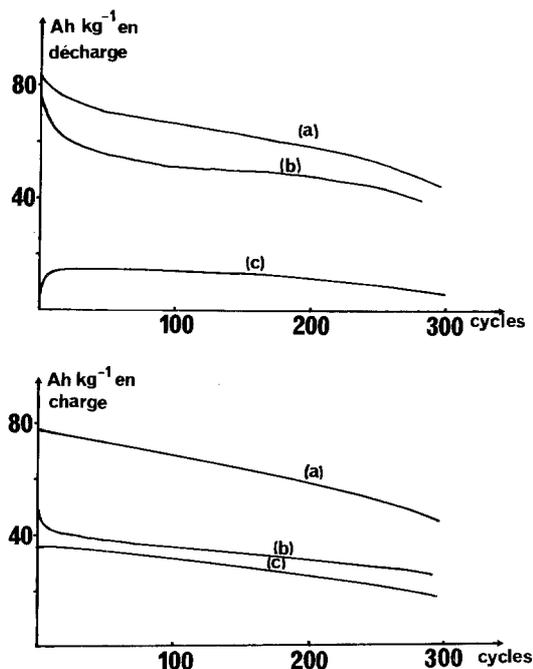


Fig. 7. Evolution des rendements faradiques récupérés au cours de la charge et de la décharge d'une électrode membranaire d'hexacyanoferrate de fer, en fonction du nombre de cycles effectués. (Les rendements sont ceux obtenus soit au cours du processus électrochimiques vers 3.5 V, courbes (b); soit vers 3 V, courbes (c); soit au cours des deux processus, courbes (a).)

dans le cristal d'hexacyanoferrate de fer, on peut penser alors que la réaction chimique précédemment évoquée correspond à un réarrangement cristallin du matériau déformé partiellement au cours du traitement électrochimique.

On constate d'ailleurs que la longueur du premier palier de potentiel observé vers 3.5 V au cours de la décharge, diminue au profit du second palier de potentiel observé vers 3 V, lorsqu'augmente le temps au bout duquel est effectuée cette décharge ou lorsque les cycles de charge et de décharge sont effectués à des températures supérieures à l'ambiante.

Les Figs. 8a à d représentent les courbes de décharge et de charge successive d'une électrode contenant comme matière active du 'Bleu de Turnbull' et tracées dans les mêmes conditions que pour l'hexacyanoferrate précédent. Les quatre figures sont relatives respectivement aux 1er, 10ème, 50ème et 250ème cycle de décharge-recharge. Le rendement observé augmente au début du cyclage (94% au premier

cycle, 110% qu 10ème), puis diminue pour atteindre 53% au 250ème cycle. L'obtention d'un rendement supérieur à 100% n'est pas surprenante, étant donnée que la capacité théorique adoptée pour ce matériau ne tient compte que de l'état d'oxydation du produit initial, lequel peut être dépassé lors de la recharge par le passage à l'état III d'atomes de fer qui étaient initialement à l'état II. Cette suroxydation ne peut résulter que du départ partiel d'ions potassium du réseau cristallin du matériau cathodique. Ceci est possible avec le 'Bleu de Turnbull' qui, rappelons le, est l'hexacyanoferrate de fer de formule $\text{Fe}^{\text{III}}\text{KFe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ qui possède la plus forte proportion d'ions potassium et qui est donc en principe le composé le plus apte à s'oxyder de la sorte. Néanmoins cette suroxydation ne semble pas complète dans nos conditions expérimentales, ce qui montre que les ions K^+ présents initialement dans l'édifice cristallin ne peuvent pas facilement quitter le réseau.

Sur ces courbes on observe en outre que les charges et les décharges se font sur deux paliers de potentiel situés sensiblement aux mêmes niveaux que ceux relevés avec le 'Bleu intermédiaire'.

Les Figs. 9a à c représentent les courbes de décharge et recharge successive d'électrodes contenant comme matière active du 'Bleu de Prusse'. Elles sont relatives respectivement aux 1er, 5ème, et 10ème cycle de décharge-recharge. Le rendement décroît rapidement, de 41% à 24%. La décharge et la charge se font sur un seul palier de potentiel dans le domaine exploré.

Ces résultats peuvent s'interpréter par le fait que cet hexacyanoferrate de fer de formule supposée $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ ne renferme pas en principe d'ions potassium dans sa structure cristalline. Dans ce cas en effet les atomes de fer sont disposés selon une maille cristalline beaucoup plus resserrée que pour les deux autres hexacyanoferrates qui cristallisent avec des ions potassium. La migration des ions Li^+ au sein d'une telle structure doit donc être *a priori* plus difficile.

3. Mécanisme de la réduction électrochimique des hexacyanoferrates de fer

L'ensemble de résultats concernant l'étude électro-

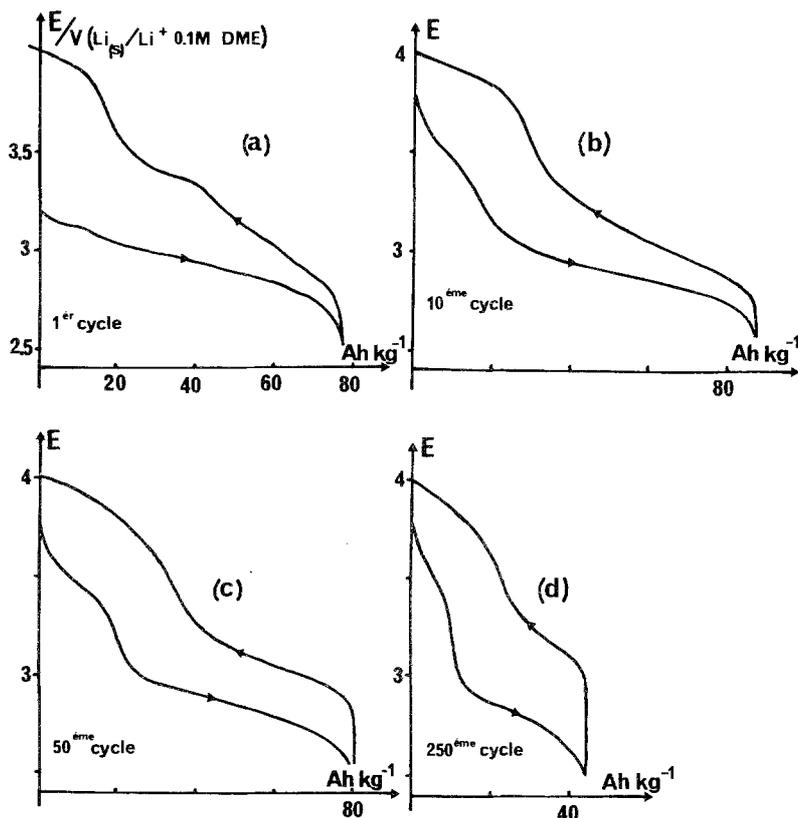


Fig. 8. Courbes d'oxydoréduction intensitostatique (1 mA cm^{-2}) tracées entre 2.5 V et 4 V d'une électrode membranaire d'hexacyanoferrate de fer (Bleu de Turnbull).

chimique des trois hexacyanoferrates de fer synthétisés montre que ce type de matériau doit se réduire électrochimiquement en phase homogène par insertion progressive d'électrons et d'ions Li^+ dans la structure cristalline qui les caractérise.

Cette structure est telle que les atomes de fer (II ou III) sont toujours disposés selon un système cubique à face centrée, seuls les rapports $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ et la teneur en ions potassium qui occupent éventuellement le centre des édifices cristallins peuvent varier d'un hexacyanoferrate à l'autre [4]. La nature particulière de cette structure permet en effet d'admettre qu'au cours de la transition $\text{Fe}(\text{III}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{II})$, seuls les ions Li^+ diffusent dans le cristal, du fait de leur faible rayon ionique, rendant ainsi la réaction électrochimique réversible. Au cours de cette diffusion, ces ions Li^+ occupent les lacunes laissées vacantes par les ions K^+ dans l'édifice cristallin. Il est évident alors que plus ces lacunes seront nombreuses et facilement accessibles, plus la réduction électrochimique sera rapide et quantitative.

La Fig. 10 appuie une telle hypothèse. Elle montre en effet que le potentiel à courant nul pris par une électrode membranaire d'hexacyanoferrate de fer varie de manière continue avec le degré d'avancement de la réduction électrochimique traduisant la présence d'une seule phase solide dont la stoechiométrie évolue donc de manière également continue. Cette courbe a été tracée en interrompant la réduction électrochimique des électrodes au fur et à mesure du degré d'avancement de la réaction et en laissant évoluer le potentiel à courant nul jusqu'à ce que sa valeur ne varie pratiquement plus au cours du temps.

Dans le cas où l'hexacyanoferrate de fer est le 'Bleu de Turnbull' de formule $\text{Fe}^{\text{III}}\text{K Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$, la réduction électrochimique totale conduit alors à un produit du type $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{KFe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ dans lequel les ions Li^+ occupent toutes les lacunes laissées libres par les ions K^+ [5].

Dans le cas où la réduction n'est que partielle, une partie seulement des sites est occupée par les ions Li^+ . Au cours du degré d'avancement de la

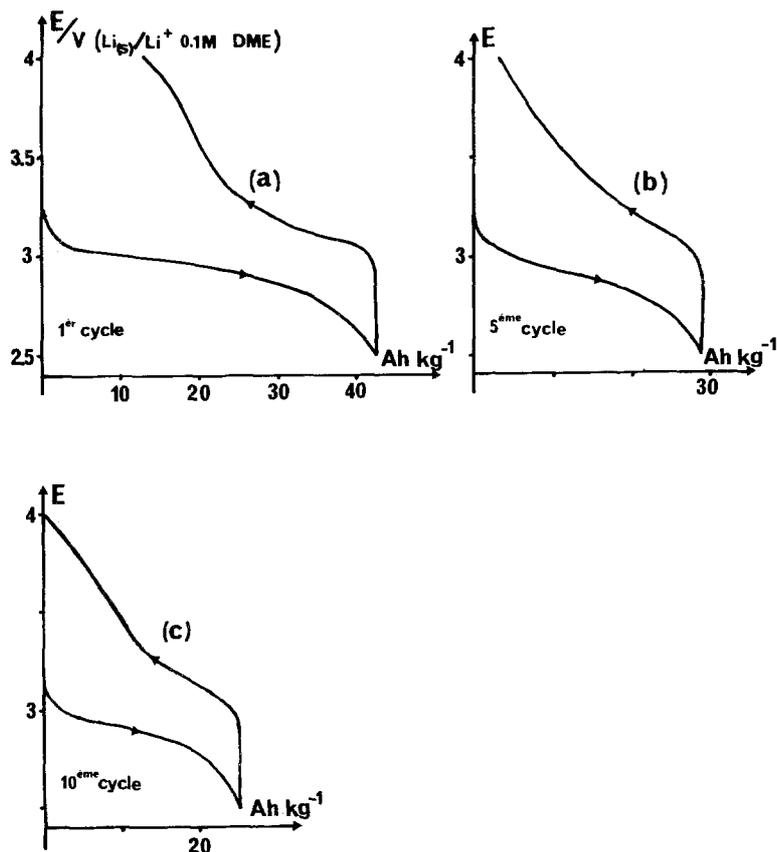
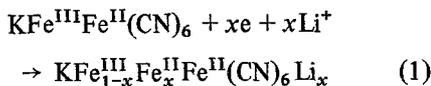


Fig. 9. Courbes d'oxydoréduction intensostatique (1 mA cm^{-2}) tracées entre 2.5 V et 4 V d'une électrode membranaire d'hexacyanoferrate de fer (Bleu de Prusse).

réaction électrochimique se produit donc la formation d'un composé intermédiaire dont la stoechiométrie évolue de manière continue.

Cette insertion progressive en phase homogène des ions Li^+ peut s'écrire dans le cas de $\text{KFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$.



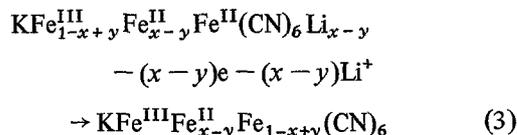
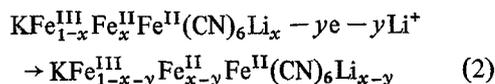
avec $0 > x > 1$.

C'est cette réaction qui intervient au cours du premier balayage en réduction ou de la première courbe de décharge.

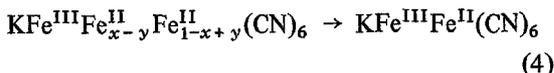
Le produit formé au cours de ce traitement électrochimique est alors oxydable de deux façons différentes selon que la transition $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ s'effectue au niveau des atomes de fer(II) qui viennent d'être formés ou de ceux initialement présents dans le matériau.

On aurait alors selon cette hypothèse, et en admettant que tous les ions Li^+ qui ont pénétré

dans le cristal peuvent en sortir, les deux réactions d'oxydation successives suivantes:



D'après nos résultats le composé formé à l'issue de la Réaction 3 évolue assez rapidement vers le composé initial selon une réaction qui s'écrit:



Les Réactions 2 et 3 correspondent aux deux processus d'oxydation mis en évidence, le premier vers 3 V, le second vers 3.5 V, soit au cours de l'étude voltampérométrique, soit encore sur les cycles de charge et décharge.

Il est probable également qu'au cours de la

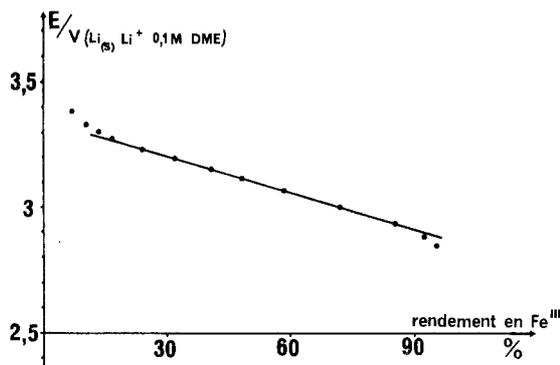
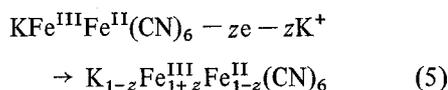


Fig. 10. Evolution du potentiel à courant nul d'une électrode membranaire d'hexacyanoferrate de fer en fonction du degré d'avancement de la réduction électrochimique.

Réaction 3 l'oxydation du matériau conduit partiellement au départ de quelques ions K^+ bien que ceux-ci sont beaucoup moins mobiles que les ions Li^+ . Cette oxydation partielle qui est observée sur le matériau brut d'origine peut s'écrire dans ce cas:



Cette réaction est à l'origine de l'augmentation sensible de la capacité faradique observée sur ce matériau cathodique.

Au cours du second balayage effectué en réduction ou lors de la deuxième décharge intentionnelle, la réduction électrochimique intervient alors selon les deux processus électrochimiques inverses des Réactions 2 et 3. Les quantités d'électricité mises en jeu au cours de ces réactions dépendent alors naturellement de la cinétique de la réaction purement chimique (la Réaction 4). Les phénomènes que nous avons observés montrent en fait que cette réaction qui doit correspondre à un simple réarrangement cristallin est assez rapide puisque le processus principal de réduction intervient toujours vers 3 V.

4. Conclusion

L'ensemble de ces résultats est à rapprocher de ceux que nous avons obtenus au cours de l'étude des hexacyanoferrates d'argent [9] et d'autres matériaux cathodiques comme Ag_2CrO_4 [10] CuS ou CuO [11].

Ils montrent en effet que le mécanisme réactionnel principal de la réduction électrochimique d'un bon nombre de matériaux cathodiques solides utilisés ou utilisables dans les piles au lithium passe par une étape cinétiquement déterminant d'insertion, au moins partielle, en phase homogène solide, d'électrons et d'ions Li^+ dans la structure cristalline des composés.

La stabilité des produits d'insertion formés dépendant de la vitesse des éventuelles réactions de changement de phase qui peuvent intervenir, celles-ci peuvent en particulier correspondre à la précipitation d'un cation métallique. Ces réactions de changement de phase qui limitent nécessairement la réversibilité des processus électrochimiques, ne semblent pas intervenir avec une vitesse appréciable au cours de la réduction des hexacyanoferrates de fer. Il en résulte alors que ces matériaux peuvent être utilisés comme cathodes réversibles dans des générateurs fonctionnant en milieu non aqueux. Leur faible capacité massique comparée à celle d'autres matériaux cathodiques réversibles comme par exemple V_2O_5 ou TiS_2 , est largement compensée par leur plus grande aptitude à conserver la charge même à des températures supérieures à l'ambiante.

Neanmoins, la mobilité plus ou moins grande, dans le réseau cristallin des matériaux, des ions potassium, au cours de la charge, peut être de nature à limiter d'avantage, les possibilités de réversibilité de l'électrode de lithium.

References

- [1] M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 315.
- [2] R. Messina and J. Périchon BFr 785777 (1978).
- [3] P. Pascal, 'Nouveau traité de chimie minérale' tome XVIII Paris, Masson (1959) p. 185.
- [4] A. F. Wells, 'Structural Inorganic Chemistry', Clarendon Press, Oxford (1975) 754.
- [5] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter and A. Ludi, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2704.
- [6] V. D. Neff, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 886.
- [7] G. Gritzner, K. Danksagmuller and V. Gutman, *J. Electroanal. Chem.* **90** (1978) 203.
- [8] R. Messina, J. Périchon, M. Broussely and G. Gerbier, *J. Appl. Electrochem.* **8** (1978) 87.
- [9] R. Messina, J. Périchon and M. Broussely, *ibid* **9** (1979) 677.
- [10] R. Messina, J. Périchon, M. Broussely and G. Gerbier, *ibid* **8** (1978) 405.
- [11] R. Fournié, R. Messina and J. Périchon, *ibid* **9** (1979) 329.