

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU PROTON DANS MnO₂ PAR SIE

J.-P. DIARD, B. Le GORREC¹, C. MONTELLA², C. POINSIGNON

*UMR 5631, CNRS-INPG, Laboratoire d'Électrochimie
et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces,
Domaine Universitaire - B.P. 75
38402 Saint Martin d'Hères.*

¹ Membre de l'Institut Universitaire de Grenoble

² Membre de l'Institut des Sciences et Techniques de Grenoble

Résumé

Lors de la réduction de grains de MnO₂ au contact d'un conducteur électronique, graphite par exemple, et d'un électrolyte, on peut se demander si l'insertion du proton dans l'oxyde se fait selon une géométrie plane ou sphérique. Le but de ce travail est d'évaluer les possibilités d'étude par SIE de la géométrie de l'insertion du proton dans MnO₂ en milieu basique et celles de mesure de son coefficient de diffusion. Les diagrammes d'impédance mesurés dans la potasse 1 M montrent que la réaction ne peut être considérée comme une réaction d'insertion cinétiquement "rapide", comme cela est souvent supposé dans la littérature. L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion estimé par SIE est bien supérieur aux valeurs de la littérature obtenues par saut de potentiel.

Introduction

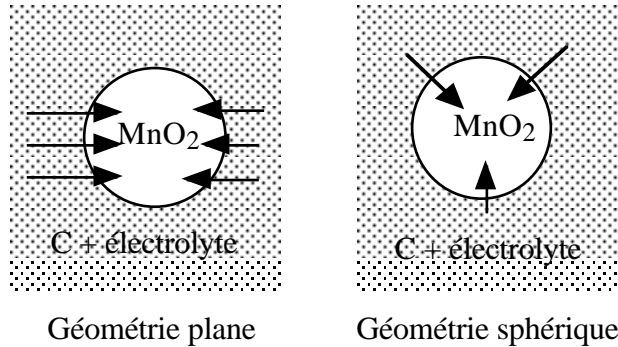
Comme l'ont noté récemment Chabre et Pannetier¹, la détermination précise du coefficient de diffusion du proton dans MnO₂ reste un challenge. Plusieurs hypothèses doivent être vérifiées pour que la méthode de détermination du coefficient de diffusion par la méthode de saut de potentiel et tracé de I vs $t^{-1/2}$ puisse être utilisée : surface active des grains de bioxyde connue, concentration initiale uniforme et diffusion semi-infinie dans les grains, réaction d'insertion en une seule étape et cinétiquement "rapide". Un écart de plusieurs décades (!) existe pour les valeurs de D parfois étonnamment faibles données dans la littérature (10^{-10} à 10^{-18} cm² s⁻¹)².

Impédance de diffusion restreinte

On peut se demander si l'insertion du proton dans l'oxyde se fait selon une géométrie plane ou sphérique lors de la réduction de grains de MnO₂ selon :



au contact d'un conducteur électronique, graphite par exemple et de l'électrolyte.



L'insertion d'une espèce dans une structure hôte fait intervenir une impédance de diffusion restreinte Z_d qui s'écrit sous forme réduite selon³ :

$$Z_d^*(\nu) = Z_d(\nu)/R_i = (j\nu)^{-1/2} I_{d/2-1}(j\nu)^{1/2} / I_{d/2}(j\nu)^{1/2} \quad (2)$$

où I_k est la fonction de Bessel modifiée de première espèce d'ordre k , R_i la résistance d'insertion, $\nu = \tau\omega$ avec $\tau = \delta^2/D$, ω est la pulsation, D le coefficient de diffusion de l'espèce qui s'insère et où d prend la valeur 1, 2 ou 3 selon que la géométrie de l'insertion est plane, cylindrique ou sphérique (δ , longueur caractéristique de diffusion, est la demi-épaisseur de la couche plane, le rayon du cylindre ou celui de la sphère). Pour $d = 1$, l'expression (2) se simplifie :

$$Z_1^*(\nu) = \coth(j\nu)^{1/2} / (j\nu)^{1/2} \quad (3)$$

et, de même, pour $d = 3$:

$$Z_3^*(\nu) = 1 / [(j\nu)^{1/2} \coth(j\nu)^{1/2} - 1]$$

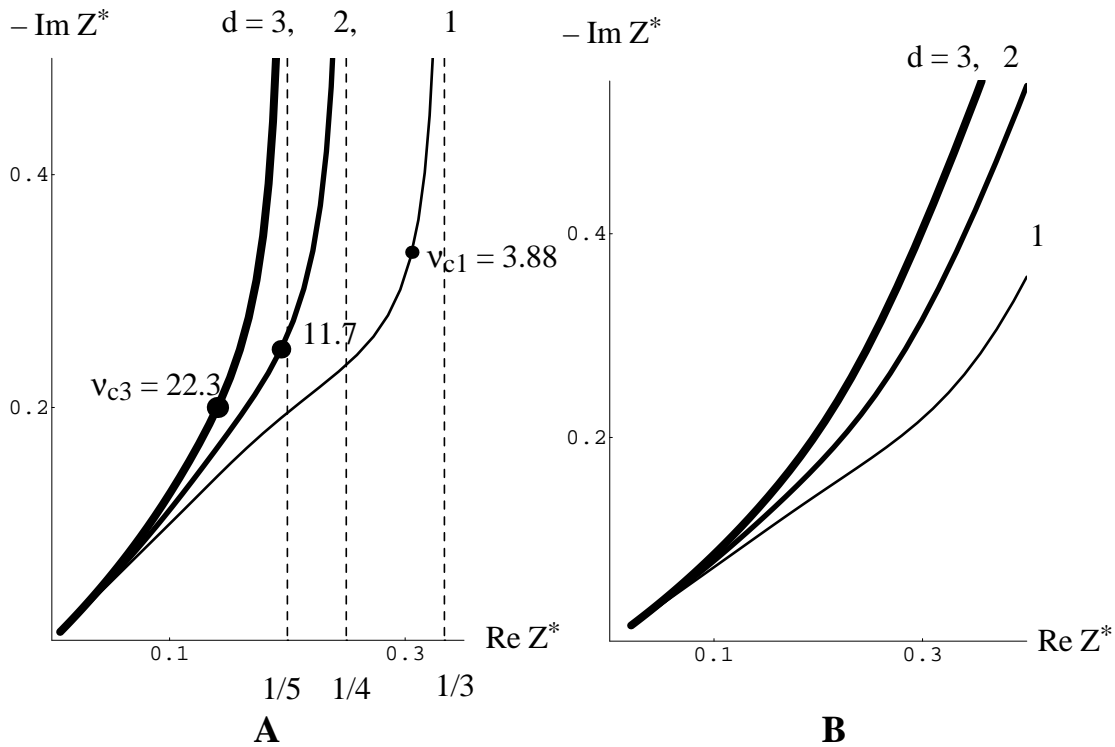


Fig. 1 : Graphes de l'impédance de diffusion restreinte dans le plan de Nyquist.
 A : $\alpha = 1$; B : $\alpha = 0.8$.

Les graphes de ces impédances normalisées, les valeurs des limites basse pulsation des parties réelles et celles des pulsations caractéristiques v_{cd} , définies selon :

$$-\text{Im } Z_d^*(v_{cd}) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re } Z_d^*(v_c) \quad (5)$$

sont rappelées sur la figure 1A. Les formes des graphes dépendent de d et le graphe est plus arrondi lorsque la géométrie de l'insertion est sphérique. La variation de la phase est monotone lorsque d est égal à 2 ou 3. Quel que soit d , le comportement haute fréquence est assimilable à une impédance de Warburg et le comportement basse fréquence est celui d'un condensateur (fig. 1A). Enfin, le paramétrage en pulsation de l'impédance de diffusion restreinte n'est fonction que δ^2/D et ne dépend donc pas de la surface active de l'oxyde. L'identification paramétrique de mesures d'impédance et de l'impédance de diffusion restreinte permet théoriquement d'accéder au paramètre δ^2/D et donc au coefficient de diffusion lorsque δ est connu.

En pratique, le graphe d'impédance basse fréquence observé expérimentalement n'est pas une droite verticale mais est assimilable à une droite qui fait avec l'axe des réels un angle inférieur à $\pi/2$ (fig. 5). Ce comportement est fréquemment observé pour l'insertion dans les oxydes. En généralisant l'expression proposée pour l'étude de l'insertion du

proton dans Nb₂O₅, on peut remplacer l'expression (2) par⁴:

$$Z_d^*(\nu) = (j\nu)^{-\alpha/2} I_{d/2-1}(j\nu)^{\alpha/2} / I_{d/2}(j\nu)^{\alpha/2} \quad (6)$$

avec $0 < \alpha \leq 1$ (fig. 1B), où α est un paramètre empirique. Les expressions (3, 4) s'écrivent alors :

$$Z_1^*(\nu) = \coth(j\nu)^{\alpha/2} / (j\nu)^{\alpha/2} \quad (7)$$

et :

$$Z_3^*(\nu) = 1 / [(j\nu)^{\alpha/2} \coth(j\nu)^{\alpha/2} - 1] \quad (8)$$

Les différences entre les formes des graphes de la figure 1B sont alors moins importantes et l'évolution de la phase devient pratiquement monotone dans le cas de la diffusion plane.

Le circuit électrique équivalent de la réaction d'insertion en une seule étape est présenté sur la figure 2.

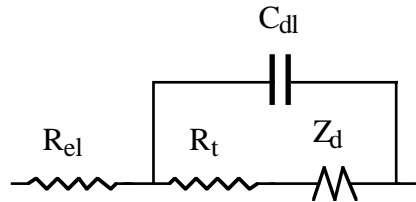


Fig. 2: Circuit électrique équivalent de la réaction d'insertion, Z_d symbolise l'impédance de diffusion restreinte.

R_{el} est la résistance de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, R_t est la résistance de transfert de la réaction d'insertion et C_{dl} est le condensateur de double couche. Le paramétrage en pulsation des impédances de diffusion restreinte ne dépend pas de la surface active de l'électrode, comme indiqué précédemment, mais il dépend fortement de la géométrie d'insertion ($v_{c3}/v_{c1} \approx 6$).

Le but de ce travail est d'évaluer les possibilités d'étude par SIE de la géométrie de l'insertion du proton dans MnO₂ en milieu basique et celles de mesure de son coefficient de diffusion.

Matériau d'électrode

Le dioxyde de synthèse étudié est un EMD (Electrochemical Manganese dioxide) commercialisé par la société Delta (Afrique du Sud). L'analyse de son diagramme de diffraction des Rayons X (fig. 3) à l'aide des tests de calibration établis à partir du modèle structural de Pannetier⁵ montre un fort taux de micromaclage et un taux d'intercroissance de l'ordre de 40%. Ces défauts structuraux sont reliés aux défauts de stoechiométrie représentés par Mn³⁺ et lacunes de Mn induits par le procédé de synthèse : la présence de Mn³⁺ induit les défauts d'intercroissance, celle des lacunes le micromaclage⁶.

Les échantillons étudiés ont été préparés à partir du mélange de 100 mg d'EMD

(granulométrie inférieure à $32\ \mu\text{m}$) et de 300 mg de graphite de Madagascar (granulométrie moyenne : $10\ \mu\text{m}$). Le mélange est comprimé manuellement dans la cellule électrochimique. Cette cellule (fig. 4) est un cylindre de plexiglas au fond duquel un disque de carbone vitreux servant de collecteur de courant, reçoit l'électrode de travail. Un fritté de verre assure un bon contact entre l'électrode composite et le collecteur de courant grâce à la pression exercée par un tube de verre concentrique au cylindre de plexiglas et maintenu par la pression exercée par 3 ressorts métalliques tendus entre le tube de verre support de l'électrode de référence et le corps de cellule en plexiglas. La contre électrode est une spirale de fil de nickel de 0.5 mm de diamètre plaquée contre la paroi du tube de verre. L'électrode de référence Hg/HgO contient une solution aqueuse de KOH de même concentration que celle de la solution électrolytique (KOH 1M). Cette dernière est dégazée par barbottage d'Argon au cours des mesures.

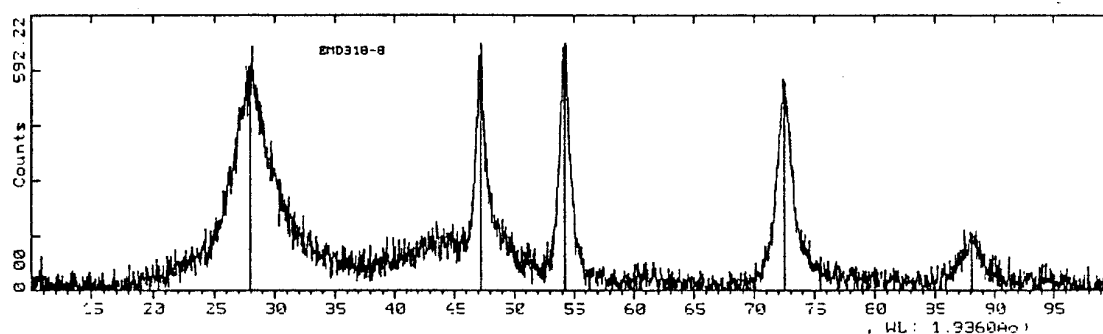


Fig. 3 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'EMD Delta.

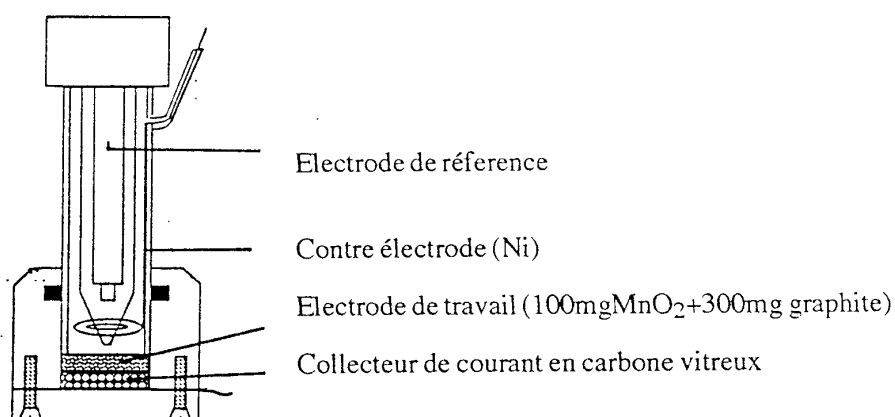


Fig. 4 : Schéma de la cellule électrochimique.

Résultats expérimentaux

La figure 5 présente le diagramme d'impédance de l'électrode de MnO_2 mesuré à l'aide d'un banc constitué d'un Analyseur de Fonction de Transfert Solartron 1250 et d'une Interface électrochimique 1286 dans la plage de fréquence 10^{-3} Hz-65 kHz, à une tension d'électrode ($E = 0.18 \text{ V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$) où le taux d'insertion initial du proton est très faible, c'est-à-dire avant le début de la réduction de MnO_2 . L'allure du graphe est celui de l'impédance d'une réaction d'insertion lorsque la résistance de transfert est faible devant celle d'insertion. La forme de l'impédance de diffusion semble correspondre à une géométrie sphérique. Le comportement inductif hautes fréquences peut être attribué aux connexions électriques et aux entrées de l'AFT.

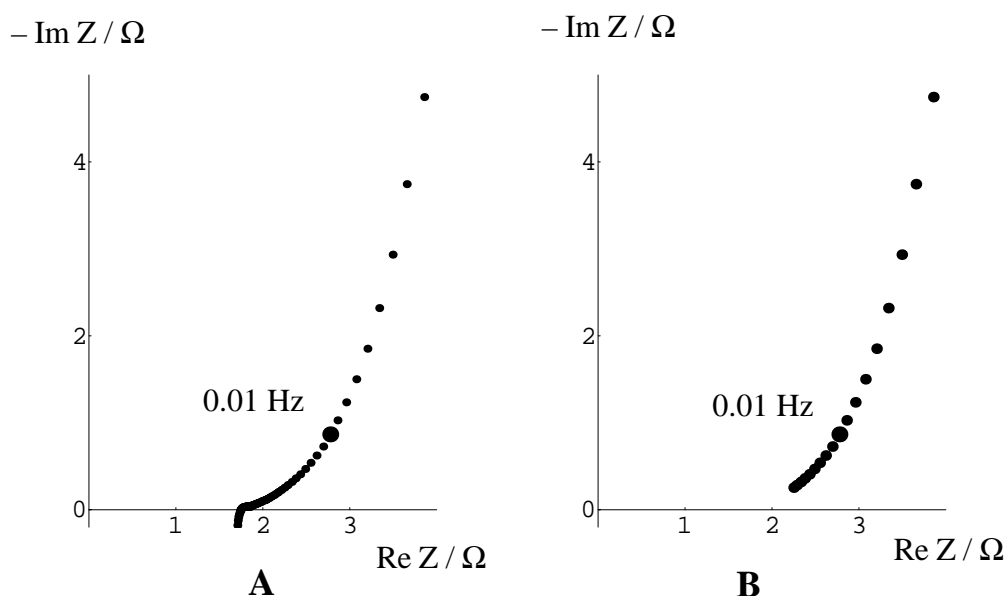


Fig. 5 : Graphe expérimental d'impédance (A) et points basses fréquences utilisés pour l'identification paramétrique (B). $E = 0.18 \text{ V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$.

Les points basses fréquences ont été utilisés pour déterminer τ , α et R_i par identification paramétrique en utilisant successivement les expressions des impédances de diffusion restreinte modifiées (7, 8) pour $d = 1$ ou 3. L'identification paramétrique a été effectuée sur la partie imaginaire des données, indépendante de la valeur de $R_T = R_{el} + R_t$. L'écart quadratique (DOM) entre les données expérimentales et les valeurs théoriques est ensuite calculé dans le plan de Nyquist. La procédure de minimisation utilise la fonction NonlinearFit du logiciel Mathematica. Le résultat des identifications est présenté sur la figure 6; il montre dans les deux cas un accord acceptable entre les courbes théoriques et les points expérimentaux; à l'écart quadratique 2 fois plus grand pour un modèle d'insertion selon une géométrie plane correspond toutefois un moins bon accord visuel.

$-\text{Im } Z / \Omega$

$-\text{Im } Z / \Omega$

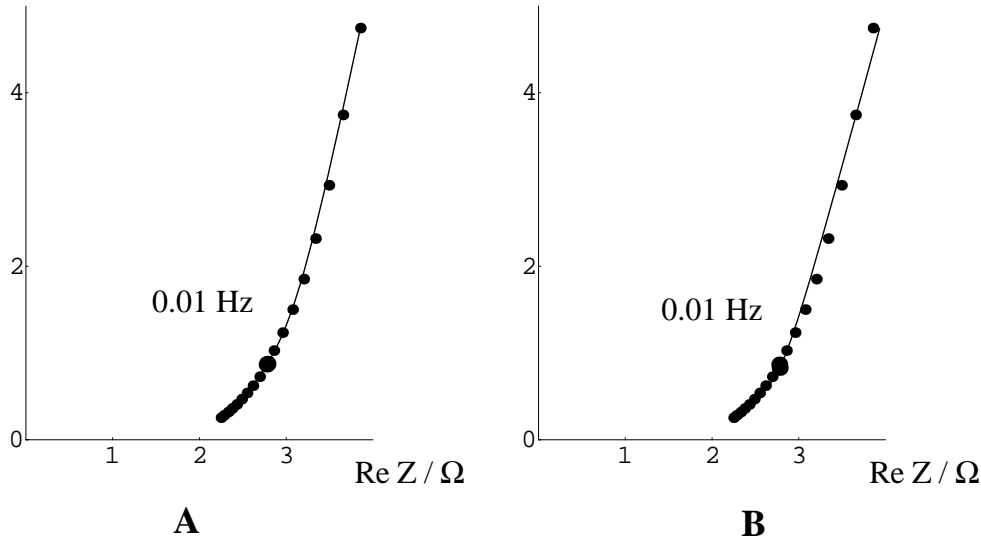


Fig. 6 : Résultats de l'identification paramétrique effectuée en basse fréquence à partir des résultats expérimentaux de la figure 5B. Insertion sphérique (A) et plane (B). Courbe continue : courbe théorique.

A: $R_T = 2.0 \Omega$; $R_i = 4.6 \Omega$; $\tau = 460 \text{ s}$; $\alpha = 0.87$; $D_{OM} = 0.34 \Omega^2$.

B: $R_T = 1.9 \Omega$; $R_i = 2.4 \Omega$; $\tau = 59 \text{ s}$; $\alpha = 0.83$; $D_{OM} = 0.69 \Omega^2$.

Il est possible d'estimer la valeur du coefficient de diffusion du proton dans MnO_2 à partir de la valeur de la constante de temps τ compte-tenu du rayon moyen des grains de MnO_2 . Pour un grain de forme approximativement sphérique et une diffusion de type sphérique ($d = 3$) la longueur caractéristique de diffusion peut être prise égale au rayon du grain soit environ $\delta = 15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ pour le dioxyde utilisé, en supposant pour simplifier une granulométrie régulière, d'où l'on déduit $D_{\text{H}^+} = \delta^2 / \tau \approx 4.9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Notons que cette valeur est obtenue par excès, δ étant pris égal à la valeur maximale du rayon des grains (granulométrie $< 32 \mu\text{m}$). Pour une diffusion linéaire dans un grain de forme sphérique, une distribution de longueur caractéristique de diffusion devrait être prise en compte en toute rigueur et l'impédance de diffusion restreinte globale calculée numériquement sous forme d'intégrale. L'ordre de grandeur de D peut être plus simplement obtenu en prenant une longueur moyenne de diffusion par exemple égale à $2/3$ du rayon du grain, valeur fondée sur des considérations purement géométriques. La valeur estimée de D à partir de la constante de temps de diffusion τ est alors $D_{\text{H}^+} \approx 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur également estimée par excès compte-tenu de la remarque précédente) soit un rapport de 3.5 par rapport à la valeur calculée précédemment pour une diffusion sphérique

La même étude a été effectuée après réduction puis réoxydation complètes de l'oxyde. Les résultats sont présentés figures 7 et 8. La forme des graphes à changé. Aux hautes fréquences un arc supplémentaire apparaît alors que la forme aux basses fréquences est moins arrondie. L'accord visuel avec les deux courbes théoriques est comparable mais c'est l'écart quadratique obtenu pour une diffusion plane qui désormais est le plus faible. Les valeurs obtenues pour le coefficient de diffusion du proton avec les hypothèses précédentes sont :

diffusion sphérique : $D_{H^+} \approx 8.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

diffusion plane : $D_{H^+} \approx 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Elles sont légèrement plus grandes que les valeurs trouvées précédemment. Les écarts déterminés entre les D_{OM} sont trop faibles cependant pour trancher définitivement entre une géométrie ou une autre.

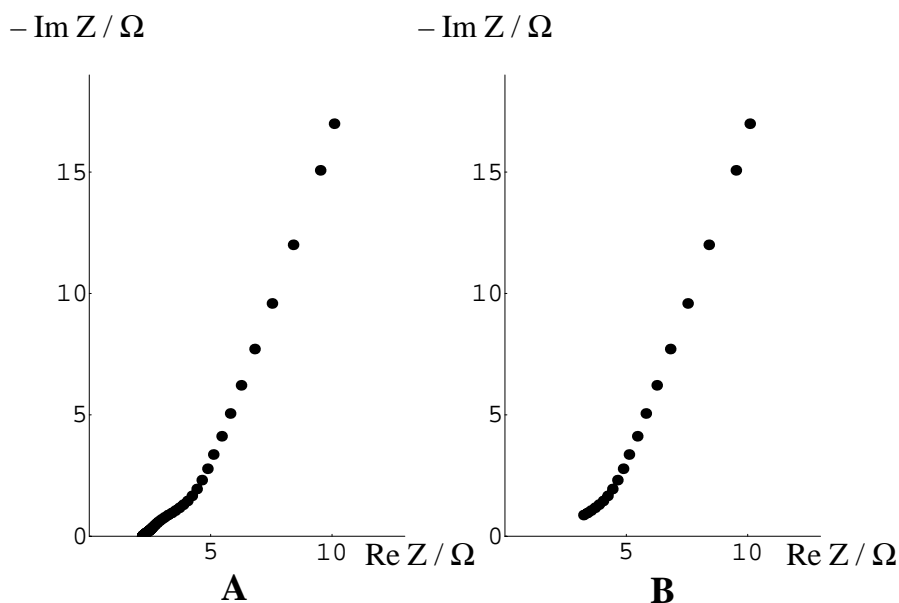


Fig. 7 : Graphe expérimental d'impédance (A) et points basses fréquences utilisés pour l'identification paramétrique (B), après réduction puis réoxydation complète de l'oxyde. $E = 0.3 \text{ V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$.

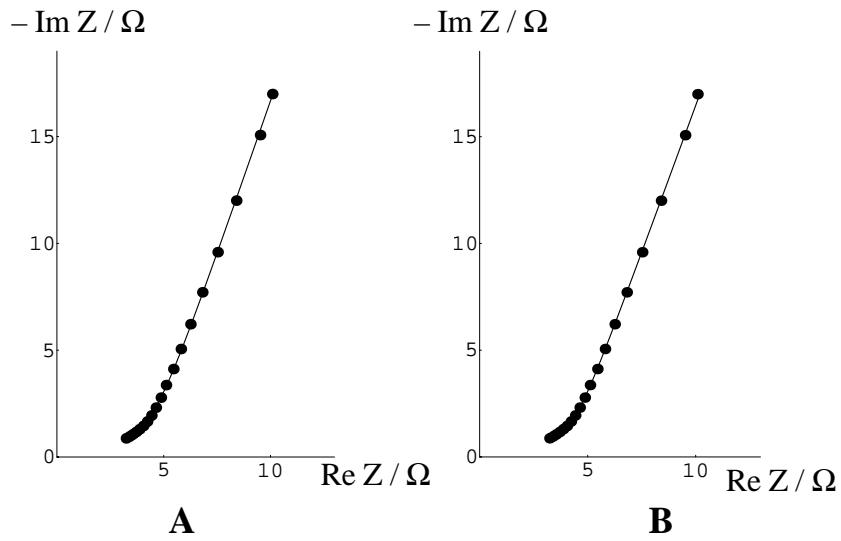


Fig. 8: Résultats de l'identification paramétrique effectuée aux basses fréquences à partir des résultats expérimentaux de la figure 7B. Insertion sphérique (A) et plane (B).

A: $R_T = 2.5 \Omega$; $R_i = 9.1 \Omega$; $\tau = 275 \text{ s}$; $\alpha = 0.79$; $D_{OM} = 1.2 \Omega^2$.

B: $R_T = 2.0 \Omega$; $R_i = 6.3 \Omega$; $\tau = 42 \text{ s}$; $\alpha = 0.78$; $D_{OM} = 0.61 \Omega^2$.

Étude de la réduction de MnO_2

L'évolution de l'impédance avec la tension d'électrode a été étudiée aux faibles taux d'insertion pour une électrode de MnO_2 qui a subi plusieurs cycles complets de réduction- oxydation.

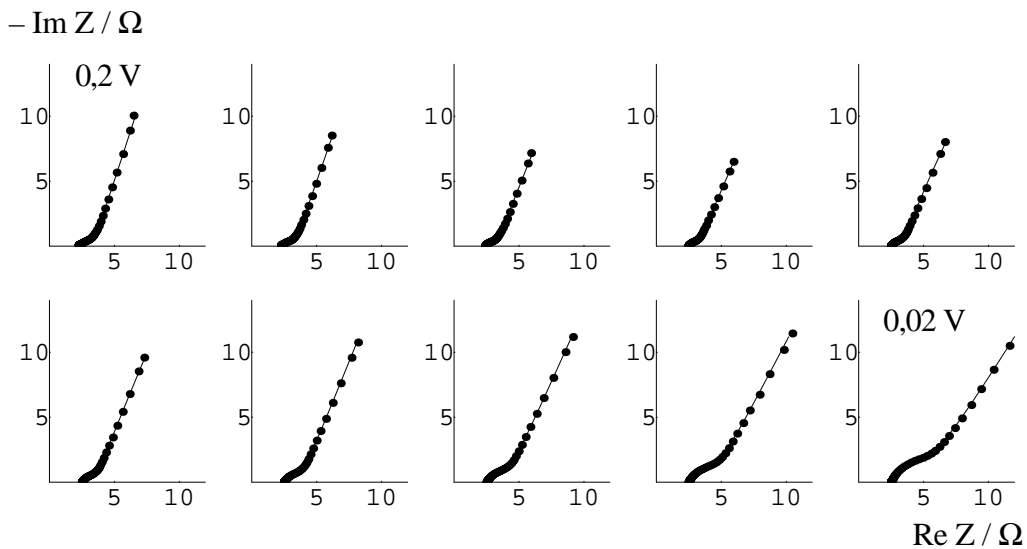


Fig. 9 : Évolution du graphe d'impédance avec la tension d'électrode en réduction de 0,2 V à 0,02 V par pas de 0,02 V et temps d'attente de 5 h avant chaque tracé et résultat de l'identification paramétrique pour une insertion plane. Courbes continues : courbes théoriques.

Tous les diagrammes de la figure 9 sont assimilables aux basses fréquences à une droite sur une décade de fréquence. Ils font apparaître un arc haute fréquence dont la taille augmente et qui coalesce avec la partie basse fréquence lorsque la tension d'électrode diminue. La résistance de transfert n'est rapidement plus négligeable devant la résistance d'insertion.

Il n'est plus possible de réaliser une identification sur la seule partie basse fréquence. L'identification a été conduite en utilisant l'impédance du circuit électrique équivalent de la figure 2 après avoir remplacé le condensateur de double couche par un CPE d'impédance $1/(Cp^\beta)$. Les résultats de l'identification sont présentés sur la figure 9. La figure 10 présente les évolutions de la constante de temps d'insertion et des résistances de transfert et d'insertion avec la tension d'électrode pour une diffusion linéaire ou sphérique. La constante de temps de diffusion varie approximativement de 15 à 40 s et l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion estimé pour les deux géométries de 10^{-7} à $2.5 \cdot 10^{-8}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Conclusion

L'étude par SIE de l'insertion du proton dans MnO_2 montre qu'il n'est pas possible de supposer que la réaction d'insertion est cinétiquement "rapide", hypothèse faite implicitement lors des mesures de coefficient de diffusion par méthode de saut de potentiel. Cette mesure est alors plus difficile⁷. Bien qu'il ne soit pas possible de trancher définitivement entre une géométrie d'insertion plane ou sphérique à partir des mesures d'impédance réalisées, l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion du proton estimé à partir de ces mesures est de $5 \cdot 10^{-9}$ à 10^{-7} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, selon les conditions d'oxydation-réduction de l'oxyde et la géométrie d'insertion envisagée, sans hypothèse préalable nécessaire sur la surface active de l'oxyde. Cet ordre de grandeur est bien plus élevé que celui mesuré par saut de potentiel, méthode nécessitant la connaissance a priori de la surface active réelle.

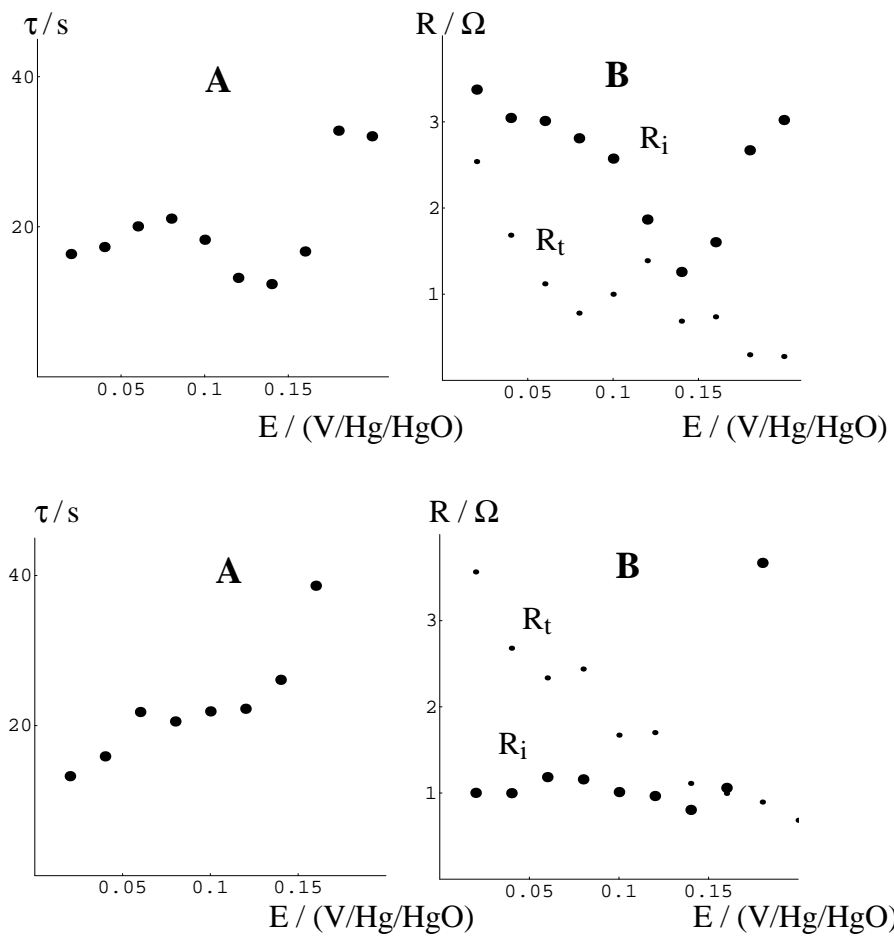


Fig. 10. Évolutions de la constante de temps d'insertion (A) et des résistances de transfert et d'insertion (B) avec la tension d'électrode pour une diffusion linéaire (haut) et sphérique (bas).

Bibliographie

- 1- Y. Chabre et J. Pannetier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 369 (1995) 97.
- 2- Z. Hong, C. Zhenhai et X. Xi, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2771.
- 3- G. Barral, J.-P. Diard, C. Montella, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 239.
- 4- R. Cabanel, G. Barral, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 93.
- 5- J. Pannetier, *Progress in batteries and batteries materials*, 11 (1992) 51.
- 6- C. Poinsignon, M. Amarilla, F. Tedjar, *J. Material Chemistry*, 12 (1993) 1227.
M. Amarilla, C. Poinsignon *J. Power Sources* (1996) soumis.
- 7- J. S. Chen, J.-P. Diard, R. Durand, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.*, 406 (1996) 1.