

118. Etude du comportement électrochimique du manganèse dans le tampon borate

par J. Painot, R. Monnier et J. Augustynski

Laboratoire de Chimie et Electrochimie Appliquées, Université de Genève

(11 XII 72)

Summary. The anodic behavior of the manganese electrode in borate buffer solutions have been studied by potentiostatic and galvanostatic electrochemical techniques. Three distinct steps determined on the charging curves are attributed to the formation of $Mn(OH)_2$, $MnOOH$ and MnO_2 . The manganese dioxide formed anodically in pH 11 borate solution may be reduced cathodically with high faradaic efficiency.

Introduction. – La littérature concernant le comportement électrochimique du manganèse [1]–[8] fournit plusieurs exemples de passivation de ce métal provoquée soit par une couche de $Mn(OH)_2$ (milieux alcalins), soit par formation d'un film de MnO_2 à forte densité de courant (milieux acides). Il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude aux milieux faiblement basiques (pH 9–11) où selon le diagramme d'équilibre tension/pH [9] on pourrait s'attendre à une transition entre la dissolution anodique active et la passivation du manganèse. Ce domaine de pH coïncide également avec la stabilité thermodynamique de toute une série d'oxydes et d'hydroxydes de valences différentes: $Mn(OH)_2$, Mn_3O_4 , $MnOOH$, MnO_2 et il s'agissait de déterminer expérimentalement quels sont ceux, parmi eux, qui peuvent se former directement par l'oxydation anodique du manganèse métallique.

Mode opératoire. – Les électrodes de manganèse ont été préparées par dépôt cathodique sur la section transversale d'un barreau cylindrique d'acier inoxydable ou de cuivre, de 8 mm de diamètre gainé de Teflon. Le dépôt était réalisé à 20° avec une densité de courant de 200 mA/cm², à partir d'une solution contenant 150 g/l de $MnSO_4 \cdot H_2O$, 100 g/l de $(NH_4)_2SO_4$ et 0,1 g/l de SeO_2 (pH 4,5). La durée de l'opération était de 15 à 20 h; on obtenait ainsi des dépôts d'une épaisseur d'environ 1–1,5 mm.

Les électrodes étaient ensuite polies sur papier-émeri fin, lavées à l'eau distillée et placées dans la cellule. Avant le début des mesures, chaque électrode subissait un traitement cathodique à 2 mA/cm² pendant 10 min.; on attendait ensuite environ 2 min. jusqu'à stabilisation de la tension. Les solutions, désaérées par le passage continu d'un courant d'argon, contenaient 0,1 mol/l d'acide borique neutralisé par l'addition de 0,05 ou de 0,1 mol/l d'hydroxyde de sodium (pH 9,2 respectivement 11). Les mesures potentiostatiques et intensitatiques étaient effectuées avec un potentiostat *Amel* 551; les tensions étaient mesurées par rapport à une électrode de référence Hg/HgO préparée avec la solution d'essai.

Résultats. – a) *Essais à pH 9,2.* La fig. 1a représente une courbe typique de polarisation anodique du manganèse dans le tampon borate à pH 9,2. La tension de l'électrode était augmentée progressivement à partir de la valeur au repos, par des échelons de 100 mV (50 mV au voisinage de la tension de passivation). Pour chaque

valeur de tension imposée, on mesurait, après une minute, le courant quasi-stationnaire qui s'était établi.

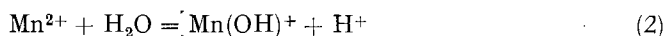
La tension de corrosion du manganèse à pH 9,2 a une valeur d'environ -1320 ± 10 mV vs Hg/HgO, ce qui correspond à une polarisation anodique de plus de 300 mV par rapport à la tension d'équilibre

$$E_{\text{Mn}^0/\text{Mn}(\text{OH})_2}^0 = -1648 \text{ mV vs Hg/HgO}$$

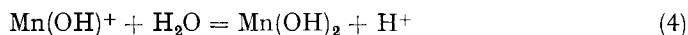
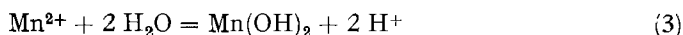
Lorsqu'on applique une surtension anodique, le courant atteint rapidement une valeur d'environ $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et reste pratiquement constant, indépendamment des variations de la tension, jusqu'à -400 mV. Cette partie de la courbe de polarisation correspond à une dissolution anodique active du manganèse avec la formation des cations Mn^{2+} dans la solution.



Etant donné la valeur relativement élevée du pH de la solution il faut également tenir compte de l'apparition possible d'ions complexes $\text{Mn}(\text{OH})^+$ qui peuvent remplacer, au moins partiellement, les ions Mn^{2+} :



On observe aussi localement une précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ gélatineux, non adhérent à la surface de l'électrode.



Dans ce domaine de tension l'agitation a un effet très marqué sur la densité de courant (fig. 1, courbe b).

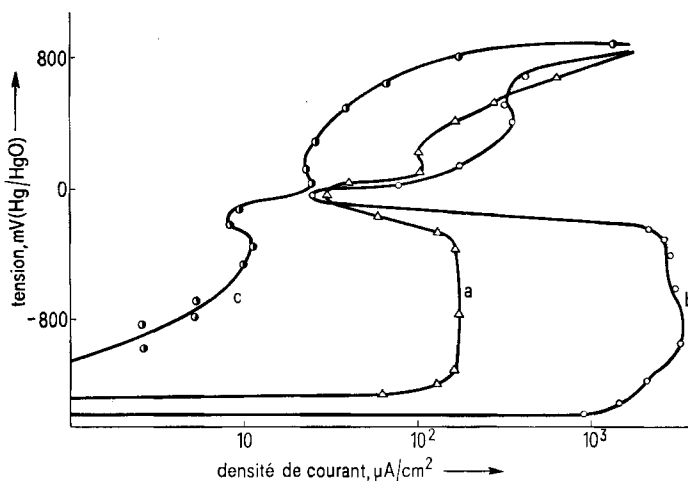


Fig. 1. Courbes quasi-stationnaires de polarisation anodique du manganèse dans le tampon borate: a) pH 9,2, b) pH 9,2, avec agitation, c) pH 11.

A partir de -400 mV commence une lente passivation de l'électrode et c'est seulement après plusieurs minutes que la densité de courant descend à $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à -100 mV. Pour des tensions plus anodiques la densité de courant augmente de nouveau d'une manière sensible et vers 700 mV débute le dégagement d'oxygène.

Pour déterminer la nature de l'oxyde formé à la surface lors de la passivation du manganèse, nous avons essayé de mesurer la tension de *Flade*, en utilisant la méthode classique d'autoactivation [10]. La tension de l'électrode était portée potentiostatiquement à une valeur fixe et maintenue constante pendant plusieurs heures. Ensuite, le circuit potentiostatique était interrompu et on enregistrait la variation de la tension en fonction du temps (fig. 2). Le décroissement de la tension, d'abord lent, devenait très rapide après le passage d'un point d'inflexion; ce point était pris comme tension de *Flade*.

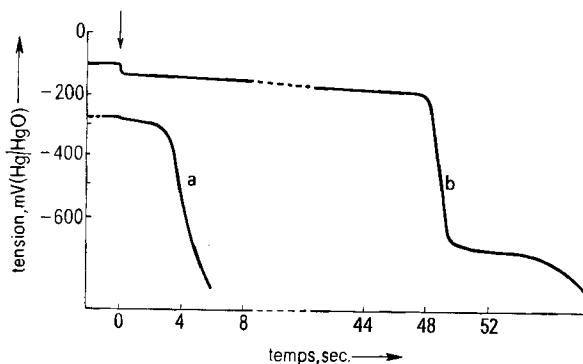


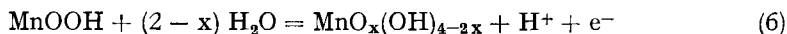
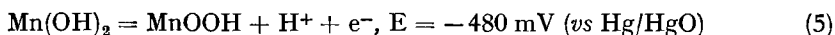
Fig. 2. Détermination de la tension de Flade du manganèse dans le tampon borate à pH 9,2:

a) $E_{\text{pass}} = -275$ mV, b) $E_{\text{pass}} = -100$ mV

Nos essais ont porté sur toute une série de tensions de passivation en commençant par $E_{\text{pass.}} = -400$ mV mais la tension de *Flade* a pu être déterminée seulement à partir de $E_{\text{pass.}} = -275$ mV.

Les tensions de *Flade* obtenues varient dans des larges limites selon la tension et la durée d'oxydation; nous avons déterminé par exemple: $E_{\text{F}} = -315$ mV pour $E_{\text{pass.}} = -275$ mV et $E_{\text{F}} = -185$ mV pour $E_{\text{pass.}} = -100$ mV (fig. 2a et b). Dans les deux cas, l'électrode était soumise à une oxydation de plus de 12 h.

Toutes les valeurs de E_{F} se situent entre la tension de formation de MnOOH , et celle de MnO_2 [11]:



$$E = 220 \text{ mV (vs Hg/HgO) pour } x = 1,90$$

ce qui indique en tous cas la présence de MnOOH à la surface du métal passif. L'apparition de la tension de *Flade* est d'autre part conditionnée par la présence des cations Mn^{2+} dans la solution; en effet, elle n'a jamais pu être déterminée dans le tampon borate à pH 11, où la solubilité de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ est négligeable. Il semble donc quasi

certain que la tension de *Flade* ne peut pas être attribuée ici à un équilibre entre deux oxydes; nous pensons plutôt que l'activation du manganèse est contrôlée dans ce cas par la cinétique de réduction d'un mélange d'oxydes supérieurs comprenant notamment MnOOH par le manganèse métallique. Il faut ajouter à ce propos que le temps d'activation (jusqu'à ce que l'électrode atteigne la tension de *Flade*) dépend de la tension de passivation – il était par exemple de 3 sec. et de 48 sec. respectivement pour les courbes a et b de la fig. 2.

Les informations ultérieures sur le processus de passivation du manganèse ont été obtenues à partir de courbes tension/temps tracées à courant constant (fig. 3). On

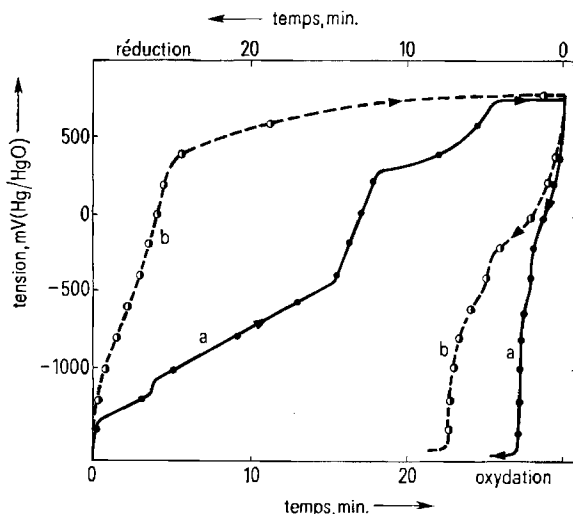


Fig. 3. Courbes intensiostatiques représentant la formation et la réduction des oxydes de manganèse à pH 9,2; a) $i = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, b) $i = 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

remarque que pour les faibles densités de courant (courbe a) la passivation est précédée par un palier incliné dû à la formation anodique des cations Mn^{2+} ¹⁾. Vers -460 mV (vs Hg/HgO) apparaît une seconde réaction anodique, signalée par le changement de pente de la courbe E/t ; le métal se recouvre progressivement d'un film passivant jaunâtre, composé vraisemblablement de MnOOH . On remarque en effet, que la tension de passivation coïncide avec la tension d'équilibre de la réaction (5). Pour les densités de courant plus importantes, de l'ordre de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, le manganèse se recouvre presque instantanément d'un film passivant constitué de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ qui, par la suite, est transformé en MnO_2 . La réduction cathodique du film d'oxyde formé anodiquement ne permet de récupérer qu'une faible partie de l'électricité consommée lors de l'oxydation. Cette partie devient plus importante si on effectue plusieurs cycles d'oxydation-réduction (fig. 4).

La courbe de réduction est composée de deux branches, dont la seconde débute entre -350 et -400 mV . Cette valeur de tension, plus positive que celle correspondant

¹⁾ La longueur de cette partie de la courbe dépend d'une façon très marquée de l'agitation de la solution. Les courbes présentées sur la fig. 3 ont été obtenues en absence d'agitation.

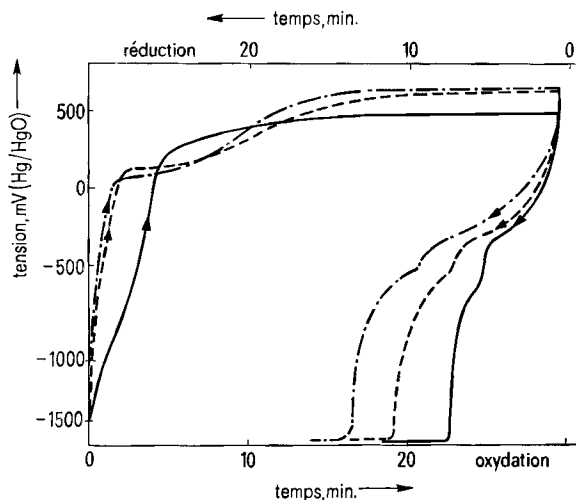


Fig. 4. 3 cycles consécutifs de formation et de réduction des oxydes de manganèse à pH 9,2; $i = 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; — 1er cycle; --- 2ème cycle; - · - · - 3ème cycle.

à l'équation (5), indique la formation probable de l'oxyde intermédiaire Mn_3O_4 ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$).

b) *Essais à pH 11*. L'équation exprimant la solubilité de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en fonction de pH [11]:

$$\log [\text{Mn}^{2+}] = 15,31 - 2 \text{ pH} \quad (7)$$

indique qu'à pH 11, contrairement au pH 9,2 les cations Mn^{2+} ne peuvent être présents en solution qu'en très faible quantité; $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-6,7} \text{ mol/l}$.

La courbe potentiostatique tension/courant (fig. 1, courbe c) représente dans ce cas uniquement les transformations à l'état solide, entre les oxydes de manganèse de valences différentes. L'agitation n'a d'ailleurs aucun effet visible sur l'allure de la courbe. La tension de corrosion (environ $-900 \text{ mV vs Hg/HgO}$) est nettement déplacée vers les valeurs plus positives par rapport à celle observée à pH 9,2 et les courants anodiques quasi-stationnaires sont d'abord très faibles, de l'ordre de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ceci prouve qu'un film de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se forme à la surface de l'électrode déjà au moment de son immersion dans la solution, en absence d'un courant extérieur. La formation des oxydes supérieurs, qui se traduit par une augmentation de la densité de courant, débute à partir d'une tension d'environ -100 mV , mais les courants restent toujours inférieurs à ceux observés à pH 9,2. Les courbes intensitostatiques tension/temps (fig. 5) mettent en évidence deux paliers d'oxydation bien distincts, l'un situé vers -270 mV et l'autre, beaucoup plus long compris entre -70 et 600 mV environ. Le premier de ces paliers est déplacé de plus de 200 mV dans le sens anodique par rapport à la tension de la réaction (5), qui selon *Brenet et al.* [11] serait la seule possible dans ce domaine de tension.

Compte tenu de la faible valeur de la densité de courant ($50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) une surtension de l'ordre de 200 mV semble inhabituelle, même pour une réaction entre deux

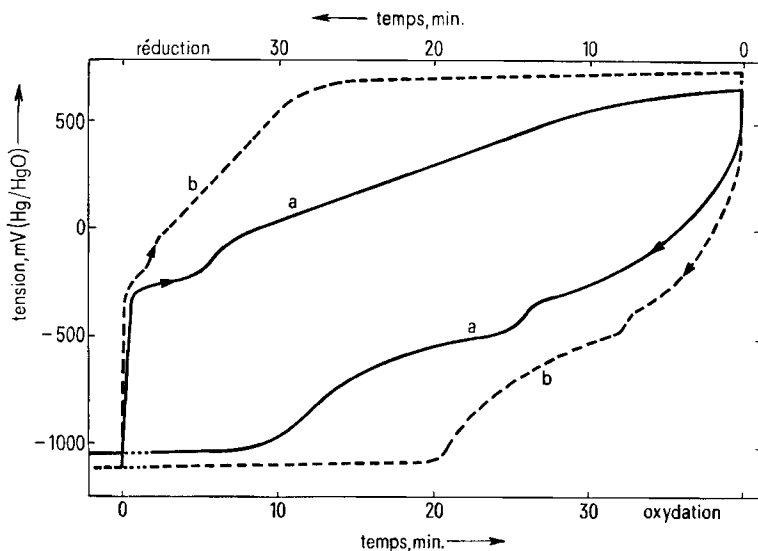
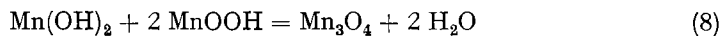


Fig. 5. Courbes intensitostatiques de formation et de réduction des oxydes de manganèse à pH 11 ;
a) $i = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, b) $i = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

phases solides. Une explication possible pourrait consister dans la formation d'un oxyde intermédiaire manganique manganoux :



dont on connaît le caractère fortement passivant [12]. Il faut ajouter à ce propos qu'une diminution de la densité de courant apparaît également sur la courbe tension/courant (fig. 1, courbe c) dans le domaine de tension entre -300 et -100 mV.

Le second palier incliné de la courbe tension/temps (fig. 5) correspond à l'oxydation de MnOOH en phase homogène [13] suivant la réaction (6). La quantité d'électricité consommée dans ce stade de l'oxydation, très importante en comparaison du premier palier, laisse présager des réactions secondaires entre MnO_2 formé anodiquement et le manganèse métallique de l'électrode. En effet, l'épaississement de la couche de MnO_2 serait dans ce cas impossible, sans une reconstitution continue de MnOOH.

La courbe cathodique (fig. 5), obtenue par l'inversion du sens du courant à la fin du cycle anodique, montre que la réduction de MnO_2 conduit dans son stade final à la formation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$. La quantité de charge électrique récupérée lors de la réduction cathodique atteint dans ce cas 70% de la charge initiale par rapport aux 20–30% à pH 9,2.

Discussion. – Les résultats de nos mesures sont sensiblement différents de ceux obtenus par les auteurs qui ont utilisé d'autres milieux, particulièrement en ce qui concerne la réversibilité du système $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{MnOOH}/\text{MnO}_2$.

En milieu neutre, par exemple, la réduction cathodique du bioxyde de manganèse s'arrête au stade de Mn(III), probablement à la suite de la formation d'une faible quantité de Mn_3O_4 . Un composé isostructural de ce dernier $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ est d'ailleurs

considéré comme responsable du mauvais fonctionnement des piles du type *Leclanché* aux forts régimes de décharge.

En milieu basique concentré MnO_2 peut être déchargé jusqu'au Mn(II) , mais la réoxydation est rendue impossible par la présence d'ions complexes Mn(OH)_6^{4-} et Mn(OH)_6^{3-} qui conduisent à la précipitation de $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \gamma$ inactif [14] [15].

Dans le tampon borate à pH 11, où nous avons observé le comportement réversible du système $\text{Mn(OH)}_2/\text{MnOOH}/\text{MnO}_2$, la solubilité de différents oxydes de manganèse est extrêmement faible et de ce fait les réactions d'oxydo-réduction en solution paraissent improbables. La formation et la décharge de MnO_2 doivent être ici considérées comme une série de transformations à l'état solide, dans lesquelles le manganèse métallique joue probablement un rôle important. En raison de la présence simultanée de différents degrés d'oxydation du manganèse, les courbes E/i et E/t obtenues ne permettent pas des conclusions de caractère quantitatif. Le rapprochement avec les données thermodynamiques a pour sa part une valeur toute relative, surtout lorsqu'il s'agit d'une réaction en phase homogène de composition variable, comme dans le cas de la transformation de MnOOH en MnO_2 . La formation de l'oxyde intermédiaire Mn_3O_4 , probable lors de l'oxydation anodique du manganèse à pH 9,2 n'a pas pu être démontrée d'une façon indiscutable. A ce propos, les avis sont d'ailleurs très partagés; *Brenet et al.* [11] par exemple excluent totalement la possibilité de formation de Mn_3O_4 par voie électrochimique en milieu aqueux tandis que *Reynaud* [12] lui attribue l'arrêt prématuré de la réduction cathodique de MnO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Grube & H. Metzger, Z. Elektrochem. 29, 17 (1923).
 - [2] J. Besson & L. Gerhard, Ann. Univ. Saraviensis 4, 25 (1955).
 - [3] R. I. Agladze & G. M. Domanskaja, Zhur. Priklad. Khim. 24, 787, 915 (1951).
 - [4] R. I. Agladze & M. Ya. Gdzlishvili, Elektrochim. Margantsa, Akad. Nauk Gruzin. S.S.R. 7, 139 (1957).
 - [5] R. I. Agladze & N. I. Kharabadze, Elektrochim. Margantsa Akad. Nauk Gruzin. S.S.R. 7, 235, 279 (1957).
 - [6] K. E. Heusler, J. electrochem. Soc. 110, 703 (1963).
 - [7] J. Brenet & T. Markovic, Werkstoffe Korrosion 16, 769 (1965).
 - [8] M. Melendez & J. Brenet, Electrochim. Acta 16, 61 (1971).
 - [9] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, p. 287, Gauthier Villars, Paris (1963).
 - [10] F. Flade, Z. physik. Chem. 76, 513 (1911).
 - [11] J. P. Brenet, J. P. Gabano & J. Reynaud, Electrochim. Acta 8, 207 (1963).
 - [12] J. Reynaud, Bull. Soc. chim. France 1968, 4765.
 - [13] H. Bode, A. Schmier & D. Berndt, Z. Elektrochem. 66, 586 (1962).
 - [14] A. Kozawa & J. F. Yeager, J. electrochem. Soc. 112, 959 (1965).
 - [15] H. Y. Kang & Ch. C. Liang, J. electrochem. Soc. 115, 6 (1968).
-