

Comportement électrocatalytique vis à vis de la réduction d'oxygène des oxydes mixtes $A_xB_yMn_{3-(x+y)}O_4^{*\dagger}$

H. NGUYEN CONG, J. BRENET

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, E.R.A. au C.N.R.S. no. 468
 Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

Received 30 June 1979

Les résultats expérimentaux présentés dans cette étude et ceux publiés précédemment montrent que l'électroréduction de l'oxygène se fait dans les sites actifs formés par des ions Mn^{4+} , et que ceux de Mn^{3+} assurent le transport des électrons au sein du solide.

From the results obtained in this study and those presented in previous publications, it can be deduced that the electroreduction of oxygen occurs via electron transfers at active sites created by Mn^{4+} ions and that Mn^{3+} ions contribute to the transport of the electrons through the bulk of the electrocatalysts.

1. Introduction

Le rôle essentiel des ions manganèse présents dans les oxydes mixtes, lors de la réduction électrocatalytique de l'oxygène sur ces derniers, a été envisagé dans les études précédentes [1–4].

D'une manière plus précise, nous avons trouvé que ce sont les ions de manganèse tétravalents, Mn^{4+} , dont la teneur dépend de la nature et de la proportion d'atomes, autre que Mn, présents dans les oxydes mixtes, qui conditionnent la vitesse de la réduction électrocatalytique de l'oxygène. Ceci explique que les manganites de formule générale $MeMn_2O_4$ (avec $Me \equiv Al, Cr, Zn$), du fait de l'absence d'ions Mn^{4+} , ne présentent pas de propriétés électrocatalytiques vis à vis de la réduction de l'oxygène.

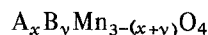
Néanmoins, nous avons établi que la seule présence d'ions Mn^{4+} dans un oxyde ne peut suffire à expliquer son activité électrocatalytique vis à vis de la réduction de l'oxygène. En effet, les oxydes tels que $\beta\text{-MnO}_2$, $ZnNiMnO_4$, malgré l'existence d'ions Mn^{4+} dans leur réseau cristallin, ne possèdent pas d'activité électrocatalytique comme pour les manganites de cuivre, $Cu_xMn_{3-x}O_4$, de nickel dopés au cuivre, $Cu_xNi_{1-x}Mn_2O_4$.

Il est donc fort probable que c'est la présence simultanée des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} qui est nécess-

aire à la formation des sites actifs susceptible de réduire électrocatalytiquement de l'oxygène*

Si cette hypothèse venait à se confirmer, les composés inactifs, vis à vis de la réduction de l'oxygène, tels que $MeMn_2O_4$ ($Me \equiv Al, Cr, Zn$), devraient réduire électrochimiquement de l'oxygène dès que le système Mn^{3+}/Mn^{4+} est créé dans leur réseau cristallin, comme cela existe [1, 2, 4] dans les $\gamma\text{-MnO}_2$ à haute réactivité électrochimique.

C'est donc l'étude de comportement électrocatalytique d'oxydes mixtes de formule générale:



(avec $B \equiv Ni, Cu$; $A \equiv Zn, Al, Cr$; et $0 \leq x, y \leq 1$) que nous aborderons dans ce travail.

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation

Ces composés sont obtenus par des méthodes décrites dans les études précédentes [1, 2, 5]. Nous rappelons en particulier que nous avons opéré avec des pastilles constituées de 15% de carbone pour assurer à l'électrode une bonne conductibilité, et démontré que ce carbone ne joue pas de rôle vis à vis de la réduction de l'oxygène. Il s'agit d'un

*Certains de ces résultats ont fait l'objet d'une communication en *Poster* à la réunion I.S.E. à Varna, Septembre 1977.

† $A = Zn, Cr, Al$; $B = Ni, Cu$; et $0 \leq x, y \leq 1$.

Tableau 1

Composés	Modes d'obtention	Températures de recuit de cristallisation (° C)
$ZnNi_xMn_{2-x}O_4$	Mélanges des oxydes constituant Décomposition thermique des nitrates	950
$Al_{1-x}Me_xMn_2O_4$ (Me \equiv Ni, Cu)	Coprécipitation des hydroxydes Décomposition thermique des nitrates	1200
$Cr_{1-x}Cu_xMn_2O_4$	Décomposition thermique des nitrates	1150

recuit, à l'air, à 800°C, des mélanges des oxydes constituant obtenus, soit par décomposition thermique des nitrates, soit des hydroxydes précipités de ces métaux, dans des proportions convenables. Les produits obtenus subissent, ensuite, un broyage et un recuit de cristallisation aux températures indiquées dans la Tableau 1.

2.2. Contrôles des produits

Les analyses aux rayons X permettent de déterminer la structure des composés obtenus et leurs paramètres cristallins.

2.2.1. $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$. Les résultats expérimentaux montrent que la variation de la teneur en nickel dans les composés $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$ conduit à une transformation structurale de ces derniers. Pour $0 < x < 0.5$, la structure de ces composés est du type spinelle quadratique. Au delà de $x = 0.5$, ils se cristallisent dans la structure cubique spinelle. Ces observations sont concordantes avec celles de SHINA et ses collaborateurs [6].

2.2.2. $Al_{1-x}Me_xMn_2O_4$ (Me \equiv Ni, Cu). Pour $0.2 \leq x < 0.6$, les composés $Al_{1-x}Me_xMn_2O_4$ se cristallisent dans leur structure cubique spinelle et leur paramètre de la maille élémentaire varie de 0.837 nm à 0.8395 nm.

2.3. Détermination du degré d'oxydation globale des oxydes

L'analyse thermogravimétrique sous vide et les

dosages chimiques au sulfate de vanadyle, $VOSO_4$, décrits précédemment [1, 2], permettent de déterminer le degré d'oxydation globale des produits obtenus.

2.4. Electrodes et cellules électrochimiques

La méthode de réalisation des électrodes et la cellule électrolytique, ont été décrites dans des études précédentes [1, 2, 5].

3. Résultats et discussions

3.1. Cas de $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$

La Fig. 1 représente les courbes intensité-potential obtenues sur les électrodes $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$ avec $x = 0, 0.5, 0.9$ et 1, en solution K_2SO_4 0.5 M à 25°C et sous une pression d'oxygène de 1 atm.

Sous atmosphère de N_2 , les densités de courant obtenues sur les électrodes $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$ sont extrêmement faibles quelle que soit la valeur de x (courbe 1, Fig. 1). Cela montre que les densités de courant obtenues sur les électrodes $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$ avec $x = 0.5$ et 0.9 (courbes 3 et 4, Fig. 1) résultent effectivement de la réduction de l'oxygène, et qu'il n'y a aucune réduction de l'oxyde lui-même.

Ces résultats expérimentaux nous prouvent une fois de plus la propriété électrocatalytique des manganites en général, et de $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$ en particulier.

Sur cette figure (Fig. 1), on voit que la vitesse de réduction d'oxygène sur $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$

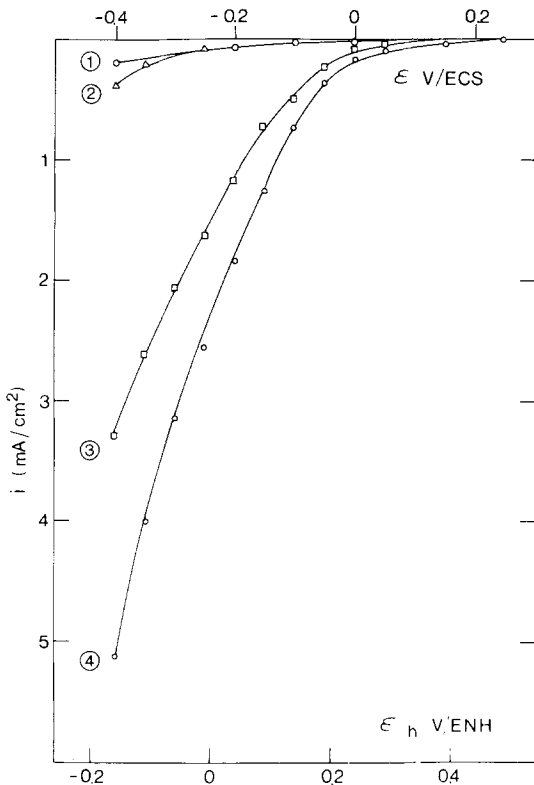


Fig. 1. (1) Courbes de polarisation sur $\text{ZnNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ en absence d'oxygène. Réduction de l'oxygène sur $\text{ZnNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. (2) $x = 1$ ou 0 ; (3) $x = 0.5$; (4) $x = 0.9$.

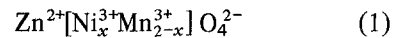
dépend de la teneur en nickel présent dans ces composés. L'activité électrocatalytique vis à vis de la réduction de l'oxygène augmente lorsque la teneur globale en Mn diminue, bien que la présence de ces atomes dans l'oxyde, comme nous l'avions précédemment précisé [1-5] soit absolument nécessaire. D'autre part, l'activité électrocatalytique de ce type de composé, $\text{ZnNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ s'annule non seulement pour la valeur de $x = 0$, mais également pour $x = 1$.

Pour clarifier ce fait expérimental, nous pouvons proposer une explication faisant appel à la distribution des différents cations présents dans ce type de composé.

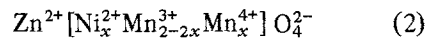
3.1.1. Répartition ionique. D'une manière générale d'une part, on n'a pu mettre en évidence, pour le cas du zinc, des valences différentes de Zn^{2+} , et d'autre part les sites cristallographiques préférentiels occupés par ces cations; selon les avis de différents auteurs, lors de leurs études de pro-

priétés magnétiques et structurales de ces composés [6, 7], ces cations seraient en sites tétraédriques. Il existe alors deux façons simples de répartir des charges, suivant que les cations de nickel existent sous formes Ni^{3+} ou Ni^{2+} .

Si les cations de nickel dans les composés $\text{ZnNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ existent sous forme Ni^{3+} , la répartition ionique possible de ces composés serait:



Dans le cas où les cations de nickel présentent sous forme Ni^{2+} on aurait:



où les parenthèses carrées représentent les sites octaédriques.

Avec une répartition du type 1, le composé ZnNiMnO_4 devrait être quadratique par effet Jahn-Teller [8]. Or nos résultats des analyses par RX montrent que la structure de ZnNiMnO_4 est plutôt du type cubique-spinelle. Un tel phénomène avait été observé par différents auteurs tels que Bongers [7], Shina et Ghare [6]. De plus, en se basant sur les mesures de susceptibilités magnétiques, ces auteurs ont considéré que la présence d'ions Mn^{4+} dans le composé ZnNiMnO_4 est fortement probable.

Enfin, d'après les résultats expérimentaux concernant de faibles variations paramétrique observée sur un certain nombre d'oxydes, Poix [9] a pensé que chaque cation présent dans l'oxyde, devrait être associé à une valeur caractéristique le définissant dans son état de 'valence' et dans son état de coordination (sites cristallographiques). Il a suggéré une méthode de calcul très simple permettant de déterminer avec une bonne approximation le paramètre d'une maille spinelle en fonction de quelques valeurs caractéristiques définissant les différents cations présents dans l'oxyde:

$$a = 2.9095\alpha + (5.8182\beta^2 - 1.4107\alpha^2)^{1/2}$$

avec: a , paramètre de la maille en nm.

$$\alpha = \frac{\sum n_i(\text{Me}_i - \text{O})_4}{\sum n_i}$$

distances cation-oxygène en sites tétraédriques.

Tableau 2

ZnNiMnO ₄	<i>a</i> calculé (nm)	<i>a</i> expérimentale (nm)
Formule du type 1	0.8365	0.826
Formule du type 2	0.8259	

$$\beta = \frac{\sum n_i(\text{Me}_i - \text{O})_6}{\sum n_i}$$

distances cation-oxygène en sites octaédriques. En appliquant cette formule, nous avons constaté que le paramètre de la maille *a*, du composé ZnNiMnO₄, calculé selon cette méthode, présente un bon accord avec celui obtenu expérimentalement (Tableau 2) pour la répartition ionique du type 2.

De ces faits, il nous paraît nécessaire d'envisager la répartition ionique du type 2 pour les composés ZnNi_{*x*}Mn_{2-*x*}O₄, et pour laquelle aucune contre-indication, vis à vis des résultats observés, ne peut être formulée.

3.1.2. Comportement électrocatalytique. Les résultats que nous présentons dans la Fig. 1 ont montré que les manganites de zinc présentent une activité électrocatalytique, vis à vis de la réduction de l'oxygène, lors d'une substitution progressive des atomes de Mn par ceux de Ni. Mais une telle

réactivité électrocatalytique ne serait possible que dans la mesure où la valeur de *x* est inférieure à 1. Ce phénomène s'interprète facilement pour la répartition ionique due type 2. En effet, les teneurs en Mn³⁺ et en Mn⁴⁺ dans les composés ZnNi_{*x*}Mn_{2-*x*}O₄ s'annulent respectivement pour les valeurs *x* = 1 et 0. Ceci explique l'absence de propriétés électrocatalytiques, vis à vis de la réduction de l'oxygène, des composés ZnMn₂O₄ et ZnNiMnO₄, et prouve une fois de plus que la présence simultanée des ions Mn³⁺ et Mn⁴⁺ est nécessaire pour que les propriétés électrocatalytiques des manganites puissent se manifester.

Pour des valeurs de *x* variant entre 0 et 1, l'augmentation de la teneur en nickel dans le composé ZnNi_{*x*}Mn_{2-*x*}O₄ accélère la réduction électrocatalytique de l'oxygène (Fig. 2). Un tel phénomène a été observé sur les composés Cu_{*x*}Mn_{3-*x*}O₄ et Ni_{1-*x*}Cu_{*x*}Mn₂O₄ [1, 2] pour lesquels nous avons attribué la réactivité électrocatalytique croissante à l'augmentation de la teneur en ions Mn⁴⁺. Les résultats de la présente étude (Fig. 2) apparaissent donc comme une confirmation des hypothèses décrites précédemment [1, 2, 4], puisque, dans les composés ZnNi_{*x*}Mn_{2-*x*}O₄, tant que l'augmentation de la teneur en nickel jusqu'à *x* = 0.9, fait croître celle en Mn⁴⁺, la vitesse de la réduction de l'oxygène croît.

Pour une valeur de *x* proche de 0.45, la variation de l'activité électrocatalytique du composé

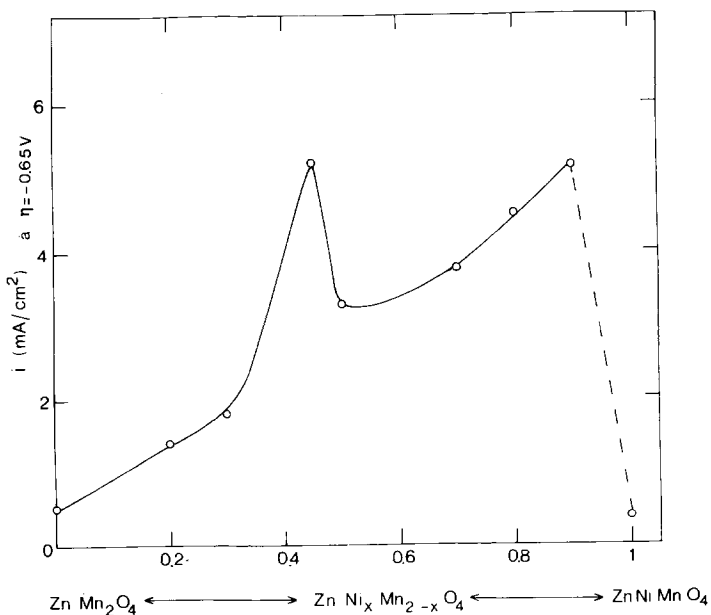


Fig. 2. Influence de la teneur en nickel des composés ZnNi_{*x*}Mn_{2-*x*}O₄ sur la vitesse de réduction d'O₂.

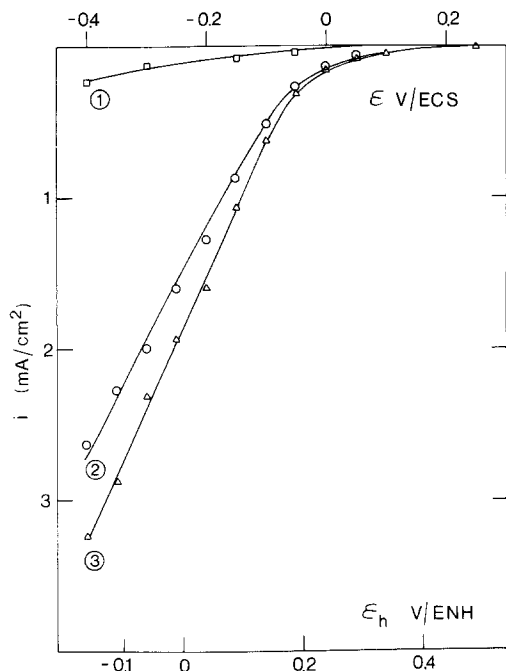


Fig. 3. Réduction de l'oxygène sur $Al_{1-x}Me_xMn_2O_4$. (1) $x = 0$; (2) $x = 0.4$ (Me \equiv Ni); (3) $x = 0.4$ (Me \equiv Cu).

$ZnNi_xMn_{2-x}O_4$ en fonction de x , présente une anomalie qui résulte vraisemblablement d'une transformation structurale: quadratique \rightarrow cubique.

3.2. Cas de $Al_{1-x}Me_xMn_2O_4$ (Me \equiv Ni, Cu)

3.2.1. Comportement électrocatalytique. Les courbes intensité-potential relatives aux composés $Al_{0.6}Cu_{0.4}Mn_2O_4$ et $Al_{0.6}Ni_{0.4}Mn_2O_4$ (Fig' 3), se distinguent de celles observées sur $Cu_xMn_{3-x}O_4$ [1] ou sur $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ par l'ordre de grandeur des intensités atteintes qui sont deux ou trois fois moins importantes dans les mêmes conditions d'exploration expérimentale; c'est à dire dans le même domaine de potentiel.

Cette réactivité électrocatalytique, quoique faible, illustre bien que le fait de substituer partiellement des atomes Al par ceux de Ni ou Cu exerce une influence très nette sur le comportement électrocatalytique des composés de manganites d'aluminium.

D'autre part, la vitesse de la réduction d'oxygène sur $Al_{1-x}Me_xMn_2O_4$, à une surtension donnée, croît avec x (Fig. 4), bien que les sites

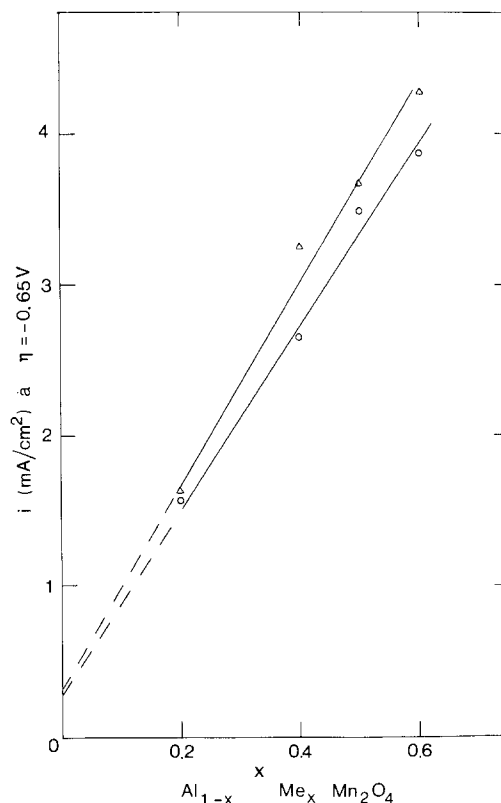
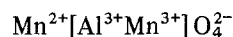


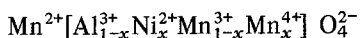
Fig. 4. Influence de la teneur en cuivre ou nickel des composés $Al_{1-x}Me_xMn_2O_4$ sur la vitesse de réduction d' O_2 . Δ , cas de $Al_{1-x}Cu_xMn_2O_4$; \circ , cas de $Al_{1-x}Ni_xMn_2O_4$.

actifs susceptibles de réduire électrocatalytiquement l'oxygène ne soient pas formés par des cations de nickel ou de cuivre [1, 2, 5]. Ces résultats expérimentaux s'interprètent, si on suppose que les répartitions ioniques envisagées au Paragraphe 3.2.2, sont valables.

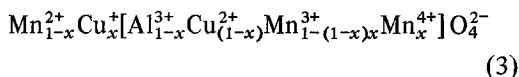
3.2.2. Répartition ionique. Dans le cas du composé $AlMn_2O_4$, les cations de Al ne peuvent être que des ions Al^{3+} . Ils présentent de plus une préférence marquée pour des sites octaédriques. La répartition ionique suivante est généralement admise [10]:



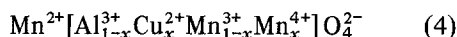
Avec une telle répartition, il est logique de penser que pour chaque ion de Al^{3+} substitué par celui de Ni^{2+} , un autre ion de Mn^{3+} passera à l'état Mn^{4+} pour conserver la neutralité de l'édifice globale. Dans ce cas, la répartition ionique possible pour les composés $Al_{1-x}Ni_xMn_2O_4$ serait:



En ce qui concerne les composés $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, nous pouvons envisager deux répartitions hypothétiques en tenant compte de tout l'ensemble d'observations personnelles et d'autres auteurs [1, 2, 5, 11-13]:



ou



Le dosage chimique par sulfate de vanadyle [1, 2, 5] montre que le nombre d'équivalence-grammes utilisés pour réduire une mole d'oxyde mixte AlMn_2O_4 ($x = 0$) est égal à 0.965. Ceci montre que la présence d'ions Al^{3+} dans cet oxyde ne perturbe pas les dosages chimiques.

Dans de telles conditions, le nombre d'équivalents-grammes, $q(x)$, utilisés pour réduire une mole d'oxyde mixte ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ devrait être:

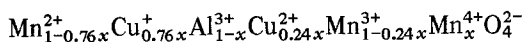
$$q(x) = 1 + (1 + \alpha)x$$

lorsque la répartition ionique du composé $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ est du type 3. On aurait, par contre:

$$q(x) = 1 + x$$

pour la répartition ionique du type 4.

Or, les résultats expérimentaux représentés par la Fig. 5, montre que la pente de la droite représentant la variation $a(x)$ en fonction de x est proch de 1.8. Cela illustre bien qu'une fraction d'ions de cuivre à l'état Cu^+ est pratiquement égale à 76% de tous les ions de cuivre, quel que soit x . Ceci permet d'envisager la répartition ionique du type 3 pour les composés $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.



Cette répartition explique facilement les résultats expérimentaux représentés dans les Figs. 3 et 4, et illustre parfaitement le rôle essentiel du système $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ en général, et de celui de Mn^{4+} en particulier.

3.3. Cas de $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

Après avoir étudié le comportement électrocatalytique et les propriétés physico-chimiques du

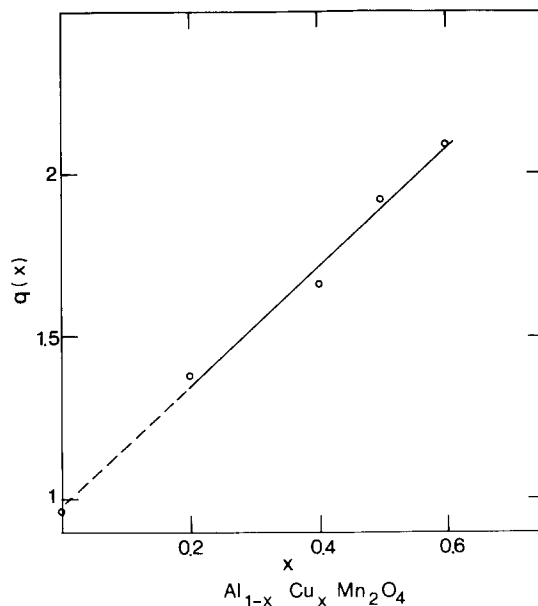


Fig. 5. Variation de nombre d'équivalent-grammes d'ions VO_2^+ utilisés pour réduire une mole d'oxyde mixte, $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, en fonction de x .

composé $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, nous avons constaté que ce composé et celui de $\text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ présentent des analogies frappantes. De ce fait, nous nous limiterons à donner seulement, pour ce

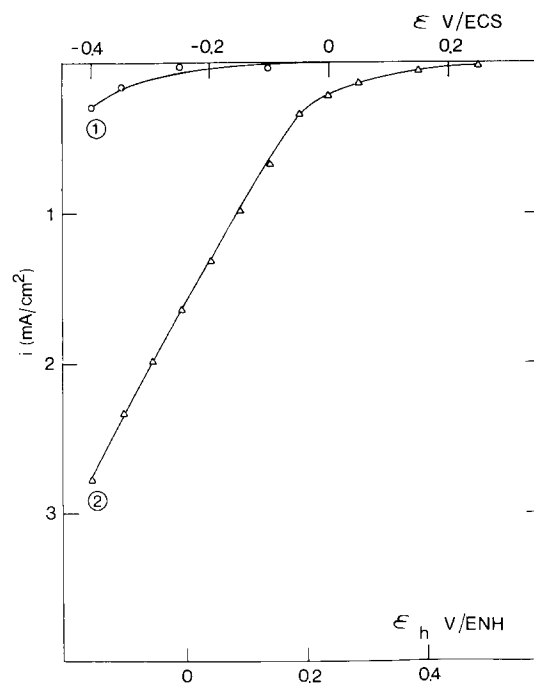


Fig. 6. Réduction de l'oxygène sur $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. (1) $x = 0$; (2) $x = 0.4$.

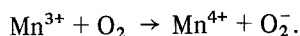
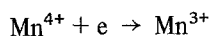
type de composé, une courbe intensité-potentiel, pour les situer par rapport aux composés précédents.

Sur la Fig. 6, on voit que le composé $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ avec $x = 0.4$ présente une propriété électrocatalytique vis à vis de la réduction d'oxygène.

4. Conclusion

Compte tenu de tout un ensemble de résultats expérimentaux acquis dans cette étude et de ceux décrits précédemment [3, 4], nous pensons pouvoir conclure que tous les oxydes mixtes à base de manganèse seraient des électrocatalyseurs, à condition qu'ils comportent dans leur réseau cristallin le système $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

La réduction de O_2 pourrait être envisagée suivant un mécanisme qui pourrait être schématisé de la manière suivante; les ions Mn^{4+} jouant le rôle de sites actifs:



Les ions Mn^{4+} joueraient le rôle d'accepteurs d'électrons vis à vis du solide et de donneur vis à vis des atomes d'oxygène adsorbés.

Quant aux ions Mn^{3+} , ils entraînent l'existence de nouveaux accepteurs dans les oxydes qui sont des semiconducteurs. Ces oxydes seraient alors plutôt des semiconducteurs du type p .

Ce rôle des Mn^{3+} est à rapprocher de ce qui a été précisé [15] pour les $\gamma\text{-MnO}_2$ à haute réactivité électrochimique. Mais dans ce cas les couples rédox en phase solide $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ résultent de l'existence [16] des groupes OH acides dans ces $\gamma\text{-MnO}_2$ que l'un de nous a envisagés il y a plusieurs années.

References

- [1] H. Nguyen Cong, P. Chartier and J. Brenet, *J. Appl. Electrochem.* 7 (1977) 383.
- [2] *Idem. Ibid* 7 (1977) 395.
- [3] H. Nguyen Cong, P. Chartier, J. Brenet and M. M. Beley, *Brevet Français* no. 76.29 350 (June 1976).
- [4] H. Nguyen Cong, P. Chartier and J. Brenet, ISE Varna (Bulgarie) (September 1977).
- [5] H. Nguyen Cong, Thèse, Strasbourg (1977).
- [6] D.G. Ghare and A. P. B. Shina, *J. Phys. Chem. Sol.* 29 (1968) 885.
- [7] P. F. Bongers, Thèse, Leiden (1957).
- [8] M. O'Keefe, *J. Phys. Chem. Sol.* 21 (1961) 172, 314.
- [9] P. Poix, *Bull. Soc. Chim.* 1 (1965) 1085.
- [10] F. C. Romeijn, *Philips Res. Rept.* 8 (1965) 304.
- [11] R. Bühl, *J. Phys. Chem. Sol.* 27 (1966) 383.
- [12] A. P. B. Shina, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 191.
- [13] G. Blasse, *Solid State Commun.* 3 (1965) 67.
- [14] J. Brenet, Réunion CITCE, Madrid (1956), comptes-rendus publiés, Butherworths, Londres (1957).
- [15] J. Brenet, Réunion CITCE, Dubrovnik (1972), *Croat. Acta* 44 (1972) 115.
- [16] J. Brenet and A. M. Moussard, *Rev. Gen. Electricité* 61 (1952) 405.