

# *Reduction electrocatalytique de l'oxygene sur electrodes solides d'oxydes mixtes contenant des ions manganese.*

## *I. Cas des manganites de cuivre $Cu_x Mn_{3-x} O_4$ ( $0 < x < 1.8$ ) en milieu légèrement acide*

H. NGUYEN CONG, P. CHARTIER,\* J. BRENET

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

Received 2 December 1976

L'oxygène peut être réduit électrochimiquement, en milieu légèrement acide (pH = 6.6) sur les manganites de cuivre,  $Cu_x Mn_{3-x} O_4$ , de type spinelle. La réduction se fait probablement sur les sites actifs créés par les ions manganese tétravalents,  $Mn^{4+}$ , jouant le rôle d'accepteur des électrons vis à vis du solide et celui de donneur vis à vis des molécules ou atomes d'oxygène adsorbés. La vitesse de la réduction électrochimique de l'oxygène dépend de la concentration des sites actifs superficiels qui varie en fonction des proportions de cuivre ajoutées. La nature et la concentration des anions de l'électrolyte support influence la vitesse de réduction.

Oxygen is electrochemically reducible in slightly acidic medium (pH = 6.6) on copper manganites,  $Cu_x Mn_{3-x} O_4$ , of the spinel type. The reduction is likely to occur on active sites created by the tetravalent  $Mn^{4+}$  ions. These ions act as acceptors of electrons from the solid and as donors to the adsorbed oxygen molecules or atoms. The rate of the electrochemical reduction depends on the surface concentration of active sites, which itself is a function of copper content. The nature and concentration of the anions of the supporting electrolyte influence the rate of reduction.

### 1. Introduction

La recherche de nouveaux électrocatalyseurs susceptibles de remplacer des métaux rares, dans la réduction électrochimique de l'oxygène, présente certainement un grand intérêt pour le développement de cellules électrochimiques de conversion d'énergie en général, et des piles à combustibles en particulier.

Si de nombreux travaux sont consacrés, soit à l'étude des mécanismes de la réduction de l'oxygène sur les métaux rares, soit à la diminution des quantités de ces derniers, tels que l'argent, platine, rhodium, palladium, dans les électrodes, peu d'entre eux concernent la recherche de catalyseurs de remplacement. Dans de telles conditions, et du fait de faible disponibilité de ces

métaux, le développement des piles à combustibles est fortement ralenti.

Dans l'état actuel de nos connaissances, les matériaux susceptibles de remplacer des métaux rares, sont encore restreints. Nos travaux laissent entrevoir que le remplacement des métaux rares est vraisemblablement possible.

D'une manière générale, les oxydes simples aussi bien que les oxydes mixtes sont les produits les plus étudiés puisqu'ils présentent parfois des propriétés catalytiques intéressantes. Parmi ceux-ci, les oxydes mixtes contenant des ions manganese, grâce aux valences multiples que peut avoir cet élément, sont susceptibles de posséder des propriétés électrocatalytiques particulièrement intéressantes, ce que nos expériences confirment [7, 20].

Nous étudions ici la réduction de l'oxygène en milieu neutre sur des électrodes tournantes de manganites de cuivre,  $Cu_x Mn_{3-x} O_x$  avec  $x = 1.1$ ; 1.2; 1.4. Ces composés sont du type spinelle.

\* Presente adresse: Laboratoire de Chimie Physique et Energétique Electrochimique, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Dakar, Dakar-Fann (Sénégal).

La réduction électrochimique de l'oxygène sur les oxydes a souvent été étudiée en milieu alcalin [1-6] et rarement en milieu neutre ou légèrement acide. Aucune étude n'a été signalée, jusqu'ici, sur la réduction électrochimique de l'oxygène sur  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ , qui est décrite ici pour la première fois [7].

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Préparation des pastilles de $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ avec $x = 1.1; 1.2$ et $1.4$

Ces produits sont préparés par coprécipitation des hydroxydes mixtes de manganèse et de cuivre [4] à l'aide d'une addition lente de NaOH en excès dans des solutions de  $\text{CuSO}_4$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Merck p.a.) en proportions convenables. Le mélange des hydroxydes, sous formes de précipités, est filtré, lavé avec de l'eau distillée bouillante, séché à  $120^\circ\text{C}$  pendant 4 h, puis broyé. Ces poudres sont pressées à 25 t sous forme de pastilles, chauffées pendant un jour dans l'air aux différentes températures indiquées ci-dessous, puis trempées dans l'air.

Ensuite, ces pastilles sont broyées, les poudres obtenues sont pastillées à 25, puis 40 t, chauffées pendant 48 h aux températures indiquées dans le Tableau 1, fournies par le diagramme du système Cu-Mn-O [4].

### 2.2. Contrôle des produits obtenus

Les poudres obtenues sont contrôlées par diffraction X à l'aide d'un diffractomètre Philips. La comparaison avec les tables A.S.T.M. (11-400) montre que les produits  $\text{Cu}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  présentent une phase pure du type

Tableau 1.

Produits	Températures de recuit ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{CuMn}_2\text{O}_4$	910
$\text{Cu}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	790
$\text{Cu}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	730
$\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$	590

spinelle cubique. Tandis que le produit  $\text{Cu}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  présente quelques traces de CuO. Par contre  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  présente toujours un mélange des phases spinelle cubique et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Nos résultats sont concordants avec ceux de Vandenberghe et Robbrecht [4]. Selon ces auteurs, la préparation de  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , sous une forme cubique spinelle, est impossible. Le paramètre 'a' du réseau varie peu avec les valeurs de x:  $a = 8.355$  pour  $x = 1.1$  et  $a = 8.30$  pour  $x = 1.4$ .

### 2.3. Electrodes $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ et cellules électrolytiques

Les électrodes sont des disques de 5 mm de diamètre et de 5.3 mm d'épaisseur pour  $x = 1.4$ ; 3.6 mm pour  $x = 1.2$  et 4.1 mm pour  $x = 1.1$ . La méthode de réalisation de ces électrodes a été décrite dans les études précédentes [5, 6]. Ensuite, ces disques sont vissés sur l'embout d'un axe tournant Tacussel du type E.D.I. (100 à 5000 tours  $\text{mn}^{-1}$ ). La surface est tout d'abord polie sur disque de carborundum (no. 800, par Escil). Entre chaque expérience, la surface est régénérée comme précédemment décrit [5, 6]. Le circuit potentiostatique de polarisation à trois électrodes et la cellule sont de type classique. L'électrolyte support est  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , KCl, KBr ou KI, avec une concentration qui varie entre 0.125 et 1 M. Le pH de ces solutions est proche de 6.6, quel que soit la nature des anions de l'électrolyte support utilisé, et pour toute concentration de l'électrolyte support variant entre 0.125 et 1 M. Les solutions de pH supérieur à 6.6 sont obtenues par addition des quantités convenables de KOH. Des pressions partielles d'oxygène inférieures à 1 atm sont obtenues par barbotage de gazeux d' $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  en proportions variables.

### 2.4. Conductivité des électrodes

Les conductivités des électrodes en fonction de la température sont déterminées à l'aide d'une cellule représentée par la Figure 1.

La pastille d'épaisseur et de diamètre connus est serrée entre deux rondelles de polyéthylène chargé de graphite de résistance négligeable qui assurent le contact électrique. Le tout est serré entre deux rondelles de bronze A et B, dans la chambre de la cellule (voir Figure 1). L'utilisation du polyéthylène chargé de graphite a l'avantage d'éviter la métallisation à l'or des deux faces des pastilles qui peuvent ensuite être utilisées comme électrodes sans avoir à être découpées. En outre, elles

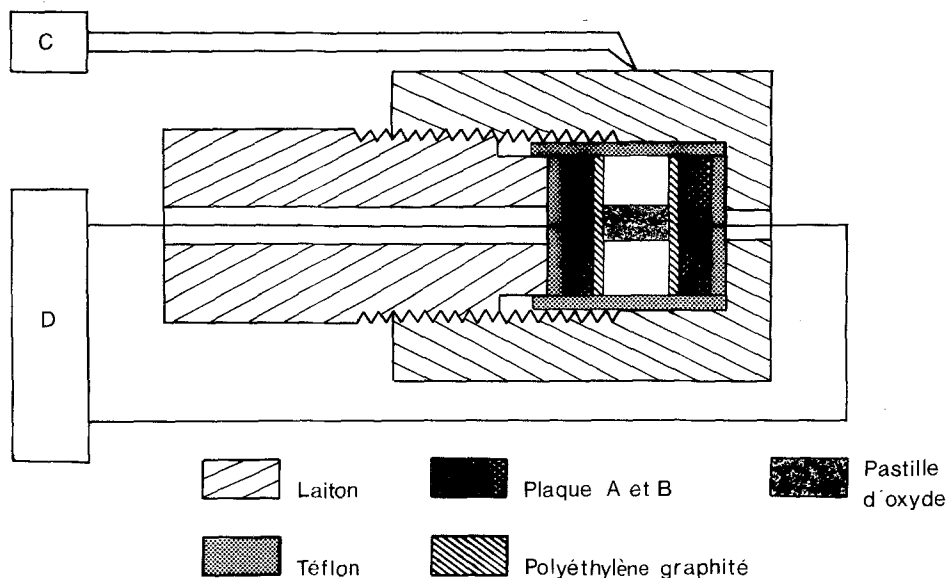


Fig. 1. Montage de mesure de la variation de  $\sigma$  en fonction de la température. A et B sont des plaques de bronze, C: thermocouple de cuivre-constantan, D: pont d'impédance GENERAL RADIO, type 1656.

permettent un serrage efficace sans casser les pastilles. Elles présentent l'inconvénient de limiter à  $120^{\circ}\text{C}$  la montée en température.

Un thermocouple cuivre constantan en contact avec la cellule permet de mesurer la température. L'ensemble du système est introduit à l'intérieur d'un tube en pyrex placé dans un four dont on peut régler la température à  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Les résistances sont mesurées à l'aide d'un pont d'impédance General Radio type 1656. A chaque température, la résistance n'est relevée qu'après l'établissement de l'équilibre thermique, qui n'est réalisé qu'au bout d'une heure. A  $25^{\circ}\text{C}$ , les résistivités, mesurées par cette méthode ( $\rho_{25^{\circ}\text{C}} = 3.13 \Omega \text{ cm}$  pour  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ) sont légèrement plus grandes que celles mesurées précédemment (contact à l'or) [5, 6] ( $\rho_{25^{\circ}\text{C}} = 2.7 \Omega \text{ cm}$  pour  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ). Cette mesure légèrement différente de la résistivité est probablement due aux contacts électriques qui, dans cette méthode, sont moins bons.

### 3. Resultats experimentaux

#### 3.1. Courbes intensité-potential

La Figure 2 représente les courbes intensité-potential obtenues avec trois électrodes disque tournant  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  avec  $x = 1.1; 1.2$  et  $1.4$  ainsi qu'avec une électrode également disque

tournant en platine, en solution  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ M}$  et sous une pression d'oxygène  $1 \text{ atm}$ . La vitesse de rotation des électrodes est fixée à  $3000 \text{ tours mn}^{-1}$ .

On voit que sur les électrodes d'oxyde de composition  $x = 1.1$  et  $x = 1.2$  la réduction de l'oxygène est pratiquement aussi rapide que sur le platine jusqu'à un potentiel de  $-0.100 \text{ V/ECS}$  (soit une surtension,  $\eta = -0.4 \text{ V}$ ). Aux potentiels plus négatifs, les courants cathodiques tendent à être limités, contrairement au platine sur lequel un palier de diffusion n'est pas atteint dans ce domaine de surtension. Cette limitation peut être due aux caractéristiques semi-conductrices de ces matériaux [6].

Par contre, l'électrode de composition  $x = 1.4$  présente une remarquable activité catalytique vis à vis de la réduction de l'oxygène, particulièrement aux faibles surtensions cathodiques, inférieures à  $0.3 \text{ V}$ .

Aux surtensions plus cathodiques, la courbe de polarisation sur l'oxyde  $x = 1.4$  tend à rejoindre celle sur Pt. Dans cette région, le courant dépend de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui montre que le courant est partiellement dépendant des transferts de masse.

Les courants observés sont reproductibles après régénération de la surface de l'électrode. Ils sont relevés point par point au bout de  $8 \text{ mn}$ . Un véritable régime stationnaire est atteint après

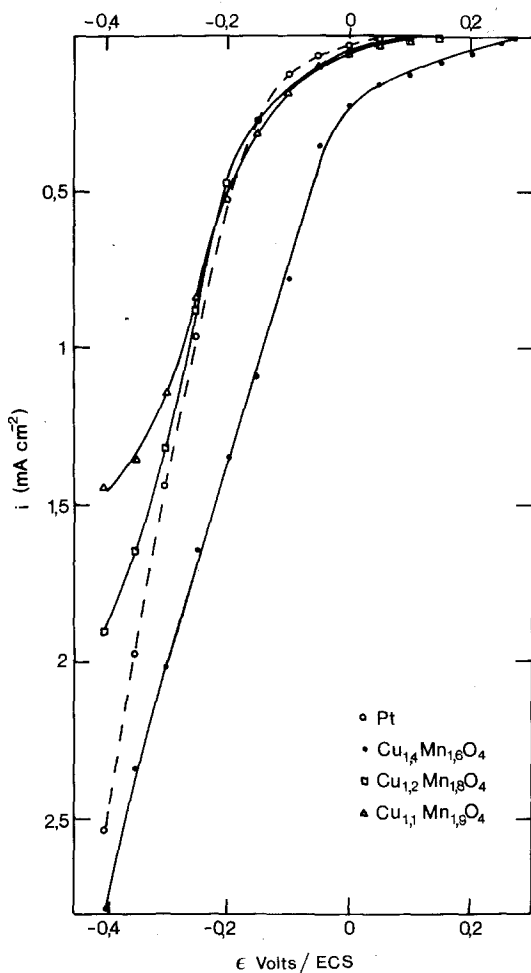


Fig. 2. Courbes de polarisation cathodique, sur disques tournants à 3000 tours  $\text{mn}^{-1}$ , de platine et de manganite de cuivre,  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x = 1.1; 1.2$  et  $1.4$ ), en milieu  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.5 M,  $P_{\text{O}_2} = 1$  atm, surface d'électrode: 0.196  $\text{cm}^2$ ; température = 25° C.

15 mn, mais au bout de 8 mn, le courant n'est que 1% environ inférieur au courant de régime stationnaire. Ce phénomène est sans doute dû à la charge de la double couche, comme cela résulte de nombreux travaux sur les semi-conducteurs.

### 3.2. Influence de la pression d'oxygène

La Figure 3 montre l'influence de la pression d'oxygène, donc de la concentration d'oxygène dissous.

L'abaissement de  $P_{\text{O}_2}$  fait apparaître vers 0 V/ECS un palier qui révèle que la courbe de polarisation comporte deux régions dans lesquelles les mécanismes de réduction ne sont pas les mêmes.

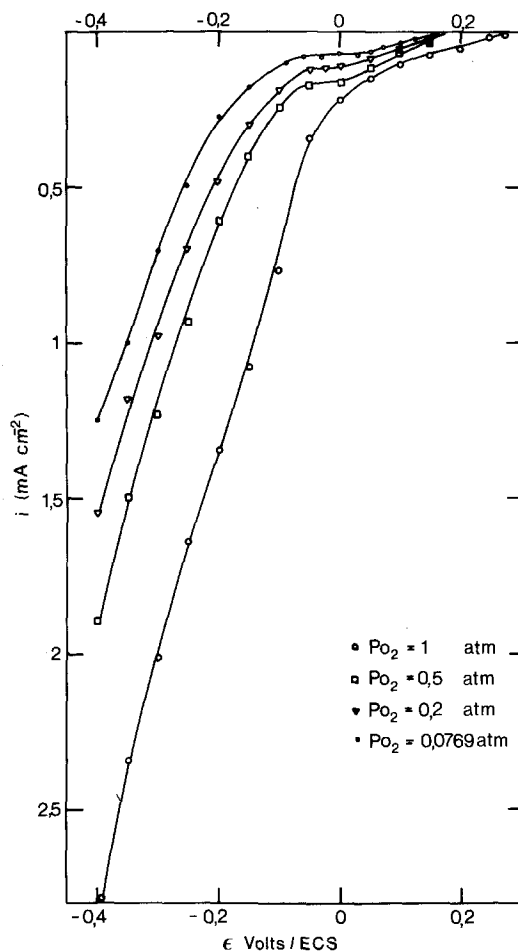


Fig. 3. Courbes de polarisation cathodique sur électrode de  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , à différentes pressions d'oxygène variant entre  $P_{\text{O}_2} = 0.0769$  atm et  $P_{\text{O}_2} = 1$  atm, à 25° C, en milieu  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.5 M, vitesse de rotation d'électrode: 3000 tours  $\text{mn}^{-1}$ .

Aux paliers observés à  $P_{\text{O}_2} < 0.5$  atm, le courant est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode. La relation expérimentale entre la densité de courant et la pression partielle d'oxygène est dans la région de faibles surtensions cathodiques (où n'intervient pas la diffusion).

$$i = KP_{\text{O}_2}^n \quad (1)$$

Comme le montre la linéarité de la variation de  $\log i$  avec  $\log P_{\text{O}_2}$  (Figure 4) on trouve  $n = 0.5$ , soit:

$$i = K\sqrt{P_{\text{O}_2}} \quad (1a)$$

### 3.3. Influence du pH

Le potentiel à courant nul (Tableau 2) varie linéairement en fonction du pH avec une pente de

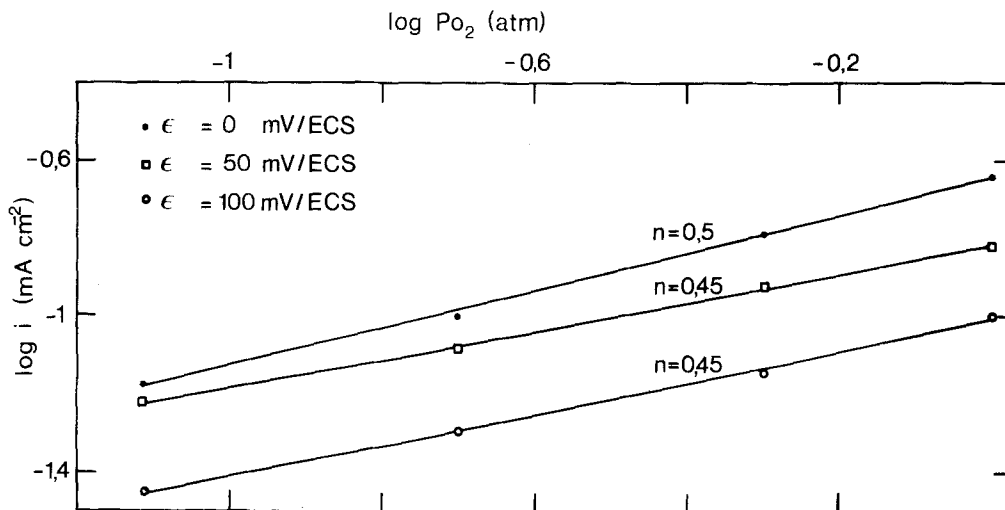
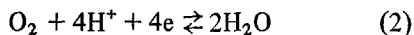


Fig. 4. Variations des densités du courant de réduction cathodique, obtenues sur  $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$ , en solution  $K_2SO_4$  0.5 M, en fonction de la pression partielle de l'oxygène, à différents potentiels.

Tableau 2. Variation du potentiel à courant nul, d'une électrode  $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$  en fonction du pH

pH de l'électrolyte	$\epsilon_{eq}$ (V/ENH)
6.6	0.515
10.9	0.262
12	0.195

58 mV/unité de pH. Les valeurs de potentiels sont de 300 mV inférieures aux potentiels d'équilibre calculé par la relation de Nernst pour l'équilibre rédox



dont le potentiel standard d'électrode est  $\epsilon_h^0 = 1.23$  V/ENH et qui conduit à une variation linéaire des potentiels d'équilibre avec une pente théorique de 0.0595 V à 25° C.

En général, on trouve également sur les métaux des potentiels d'équilibre pour les électrodes à oxygène qui sont inférieures aux potentiels théoriques de 200 mV [8].

### 3.4. Influence de la température

3.4.1. Conductivité des électrodes. La Figure 5 montre que, entre 23 et 83° C, la variation de  $\sigma$  avec  $10^3/T$  est linéaire, donc que

$$\sigma = \sigma_o \exp(-E/kT)$$

avec  $E$ : énergie d'activation; et  $\sigma_o$ : une constante. L'énergie d'activation est  $E = 0.25$  eV pour le composé  $Cu_{1.2}Mn_{1.8}O_4$  et  $E = 0.05$  eV pour  $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$ .

### 3.4.2. Courant de réduction de l'oxygène.

L'influence de la température à surtension constante  $\eta = -400$  mV et sous  $P_{O_2} = 1$  atm sur la densité de courant de réduction de l'oxygène est montrée dans le Tableau 3 sur  $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$  en comparaison de Pt. Alors que, toutes choses égales par ailleurs, la température est sans influence,

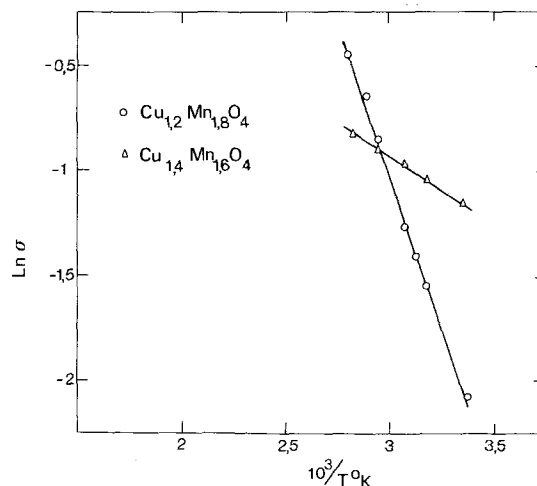


Fig. 5. Variation de la conductivité de  $Cu_xMn_{3-x}O_4$ , avec  $x = 1.2$  et  $1.4$ , en fonction de la température.

Tableau 3. Densités de courant de réduction d'oxygène en  $\text{mA cm}^{-2}$  des électrodes  $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$  et Pt, en solution  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.5 M en fonction de la température

Températures ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$	Pt
19	0.68	0.35
25	0.78	0.35
32	0.88	0.35
40	1.01	0.36
47	1.14	0.32
55	1.3	0.37
60	1.4	0.38

du moins dans la gamme explorée (19 à  $60^{\circ}\text{C}$ ), avec une électrode de Pt, elle augmente la vitesse de réduction sur une électrode d'oxyde mixte.

### 3.5. Influence de l'électrolyte support

Le Tableau 4 montre l'influence non négligeable de la concentration des électrolytes support sur le courant de réduction.

Pour la solution de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , au potentiel de  $-400\text{ mV/ECS}$  et sous pression partielle  $P_{\text{O}_2} = 1\text{ atm}$ , le courant de réduction de l'oxygène augmente de l'ordre de 33% quand la concentration de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  diminue de 0.5 à 0.125 M. D'autre part, le courant et sa dépendance en fonction de la concentration varient avec la nature de l'anion de l'électrolyte support (Tableau 4).

Au potentiel de  $-400\text{ mV/ECS}$ , l'augmentation du courant de réduction est de l'ordre de 21% pour la solution KI, 13% pour la solution KBr et 9% pour KCl quand les concentrations diminuent de 0.5 à 0.125 M. Par contre, avec les solutions  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , KI, KBr et KCl, de même concentration,

Tableau 4. Densités de courant de réduction d'oxygène en  $\text{mA cm}^{-2}$ , à  $-400\text{ mV/ECS}$ , à une électrode  $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$  suivant la nature des anions,  $\text{A}^{n-}$ , de l'électrolyte support, et leur concentration ( $\text{A}^{n-}$ ); sels de potassium;  $P_{\text{O}_2} = 1\text{ atm}$  à  $t = 25^{\circ}\text{C}$

$(\text{A}^{n-})$ (M)	$\text{A}^{n-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{I}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$
0.125		3.74	3.98	4.08	4.33
0.25		3.24	3.64	3.95	4.14
0.5		2.8	3.3	3.58	3.96
1		—	2.94	3.38	3.82

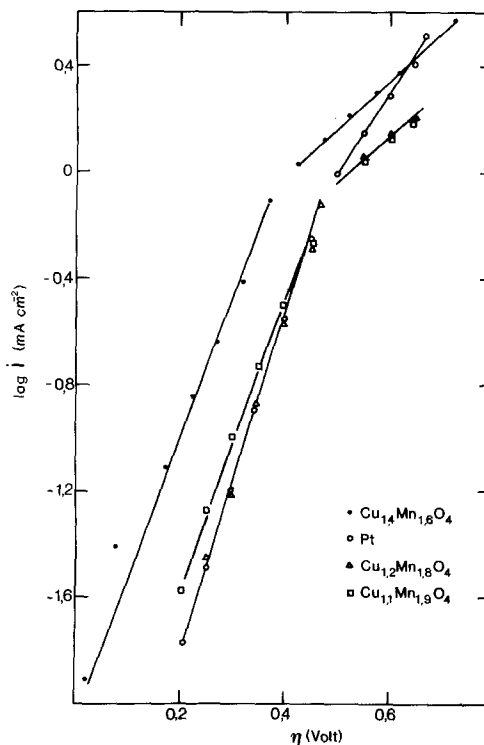


Fig. 6. Droites de Tafel obtenues à partir des données de la Figure 2.

la vitesse de la réduction de l'oxygène, maximum en présence de KCl, est minimum en présence de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Figure 7).

## 4. Discussion

### 4.1. Influence de la teneur en cuivre

L'augmentation de la teneur en cuivre dans les composés  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  diminue la résistivité (partie 3.4) et l'énergie d'activation. D'autre part, cette augmentation accélère la réduction cathodique de l'oxygène.

On peut alors se demander si ce ne sont pas des atomes de cuivre qui créent, dans les oxydes mixtes, des sites actifs susceptibles de réduire l'oxygène. Pour répondre à cette question, nous avons remplacé les atomes de Mn par des atomes différents, tels que des atomes Cr ou La. Nous avons constaté que les composés  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (cubique spinel) et  $\text{CuLa}_2\text{O}_4$  (orthorombique) sont dénués d'activité électrocatalytique vis à vis de la réduction de l'oxygène.

Ces observations nous conduisent à supposer

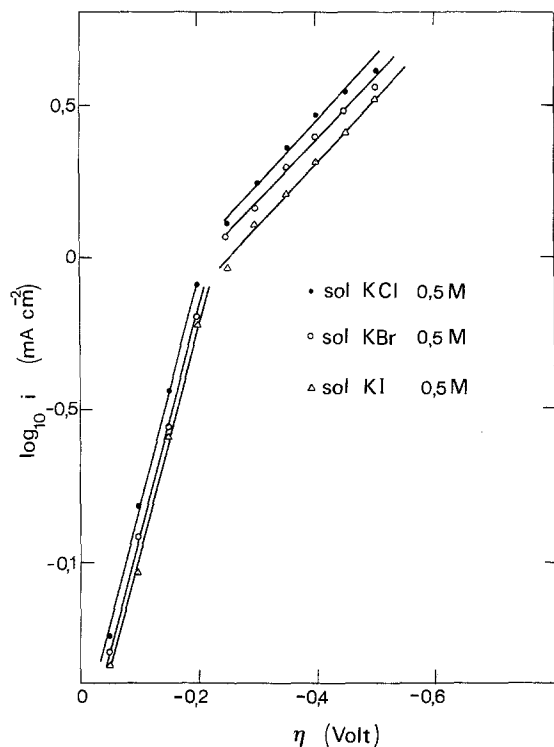
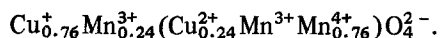


Fig. 7. Influence de la nature des anions de l'électrolyte sur les densités de courant obtenues sur l'électrode  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ,  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ , à  $25^\circ \text{C}$ .

que les 'sites actifs' dans l'oxyde mixte  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ , ne sont pas conditionnés par les atomes de Cu, mais plutôt par les atomes de Mn, et que les proportions de cuivre ajoutées favorisent la formation des sites actifs.

L'étude de la structure des manganites de cuivre de formule  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  a conduit à admettre l'existence d'ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Mn}^{4+}$  dans le réseau cristallin [9-12] pour expliquer leur conductivité élevée, sans que toutefois l'accord ne soit réalisé, dans la littérature, sur leur répartition.

La seule répartition qui nous permet d'expliquer l'augmentation du courant de réduction lorsque la teneur globale en Mn diminue est celle qui a été proposée par Bühl [12] pour  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ( $x = 1$ )



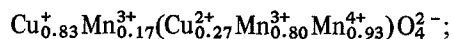
D'après cet auteur, 24% des atomes de cuivre se trouvent sous forme d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans des sites octaédriques. Il est logique de penser que si on enrichit en cuivre le composé, un certain pourcentage d'atomes de cuivre se trouvera encore à l'état

$\text{Cu}^{2+}$  dans des sites octaédriques. En l'absence de mesures physiques précises qui nous permettraient de connaître avec certitude la variation réelle du taux d'ions  $\text{Mn}^{4+}$ , on peut cependant voir que l'accroissement de la teneur en cuivre dans le composé  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ , conduira à une augmentation du taux des ions  $\text{Mn}^{4+}$ , à condition de faire les hypothèses complémentaires suivantes:

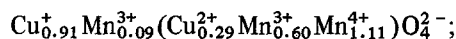
- (1) Les ions  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  continuent à avoir une préférence pour les sites octaédriques,
- (2) Le nombre total des différents atomes occupant les sites octaédriques et tétraédriques est toujours égal à 2 et à 1 respectivement.
- (3) Le pourcentage des atomes de cuivre sous forme  $\text{Cu}^{2+}$  dans des sites octaédriques reste 24% environ. Si ce taux minimum est convenable pour les composés  $\text{Cu}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ , il doit être nécessairement un peu plus élevé, soit 29% pour le composé puisque le nombre d'ions dans les sites tétraédriques ne peut pas dépasser 1.

Ainsi, en équilibrant les charges on aura:

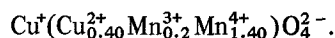
pour  $x = 1.1$ :



pour  $x = 1.2$ :

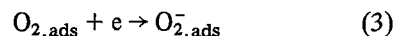


pour  $x = 1.4$ :



Ces formules sont hypothétiques, mais montrent en tout cas que si les hypothèses énoncées sont exactes, les taux en  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  doivent croître avec  $x$ .

Puisque les sites actifs sont dûs aux atomes de manganèse, ce sont, par conséquent, les ions  $\text{Mn}^{4+}$  qui les forment à la surface de l'électrocatalyseur et qui permettent le transfert d'un électron à une molécule adsorbée



ou, en cas d'adsorption dissociative, à un atome adsorbé



Les résultats expérimentaux représentés dans le Tableau 5 mettent en évidence la variation de la vitesse de réduction de l'oxygène, mesurée en  $\text{mA cm}^{-2}$ , à deux surtensions, en fonction de la teneur en  $\text{Mn}^{4+}$  dans le manganite de cuivre.

Tableau 5. Correlation entre la densité de courant en  $\text{mA cm}^{-2}$ , à deux surtensions différentes, et la concentration supposée en  $\text{Mn}^{4+}$  dans les manganites de cuivre, en ions par mole

$(\text{Mn}^{4+})$ ions par mole	$\eta = -0.675 \text{ V}$	$\eta = -0.375 \text{ V}$
0.93	1.45	0.18
1.11	1.9	0.13
1.40	2.8	0.775

#### 4.2. Mécanisme de la réduction de l'oxygène

Les droites de Tafel, Figure 6, obtenues à partir des courbes expérimentales, Figure 2, présentent deux régions suivant la valeur de la densité de courant.

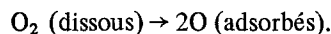
Pour des densités de courant inférieures à  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , on trouve une pente de Tafel de l'ordre de  $0.13$  à  $0.15 \text{ V log}^{-1}$ . Mais une pente nettement plus élevée, de l'ordre de  $0.55 \text{ V log}^{-1}$  pour les densités de courant supérieures. Aux faibles densités de courant, la pente observée sur le platine est voisine de celle observée sur les oxydes. Il convient de remarquer que les pentes de Tafel, dans le cas de l'oxyde, ne sont pas fonction du pH de l'électrolyte support utilisé (domaine de pH exploré allant de 6.6 et 12). On peut donc penser alors, que le mécanisme de la réduction de l'oxygène sur l'oxyde reste le même. Par contre, pour le cas de Pt, ces pentes varient quand le pH change.

Le changement de la pente de Tafel, aux fortes densités de courant, traduit, soit un changement de type d'adsorption de l'oxygène, comme l'ont suggéré Damjanovic et Bockris [13] à propos du platine, soit une modification du mécanisme, faisant intervenir la décomposition de l'eau oxygénée,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Hoare [14], Yeager [15]) pour les seconds,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , intervient comme intermédiaire dans le mécanisme de réduction, alors que pour les premiers,  $\text{H}_2\text{O}_2$  se produit suivant une réaction parallèle, dont la vitesse dépend essentiellement de la pureté, de la solution, tout au moins sur Pt.

De plus, sur les électrodes de manganite de cuivre, la pente de Tafel est vraisemblablement augmentée à cause des propriétés semi-conductrices des électrodes [21].

Les résultats expérimentaux décrits au paragraphe 3.2 s'interprètent, si on suppose que, aux faibles densités de courant, l'adsorption de l'oxygène est rapide et dissociative et que sa dissolution

dans la solution obéit à la loi Henry



On a en effet, avec  $\Gamma_0$  la concentration superficielle en atomes O adsorbés

$$i = K'\Gamma_0 \quad (4)$$

en supposant que la réaction (3a) représente l'étape limitative de la réaction globale. D'autre part, l'équilibre d'adsorption, pour de petits taux de recouvrement s'écrit

$$\Gamma_0 = K''\sqrt{(\text{O}_2)_{\text{dissous}}} \quad (5)$$

D'après la loi de Henry

$$(\text{O}_2)_{\text{dissous}} = K'''P_{\text{O}_2} \quad (6)$$

A partir des relations (4–6), il vient la relation (1a)

$$i = K\sqrt{P_{\text{O}_2}} \quad (1a)$$

avec  $K = K'K''\sqrt{K'''}$ , que vérifie l'expérience.

Sur les sites actifs de l'électrocatalyseur, l'adsorption de l'oxygène, aux faibles densités de courant, est donc vraisemblablement dissociative. D'autres mesures, par des méthodes indépendantes, sont nécessaires pour confirmer ce fait.

#### 4.3. Effet des anions

Les pentes des droites de Tafel, Figure 7, pour les solutions  $\text{KCl } 0.5 \text{ M}$ ,  $\text{KBr } 0.5 \text{ M}$ ,  $\text{KI } 0.5 \text{ M}$ , sont égales à celles observées pour le cas de la solution  $\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.5 \text{ M}$ . Ce fait nous permet de penser que le mécanisme de la réduction de l'oxygène reste le même, quelle que soit la nature des anions présents dans les électrolytes support.

La densité de courant, au potentiel de  $-400 \text{ mV/ECS}$ , présente une augmentation de l'ordre de 40%, lorsqu'on remplace la solution  $\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.5 \text{ M}$  par  $\text{KCl } 0.5 \text{ M}$  (Tableau 4). Une explication possible de cette modification des densités de courant réside dans le différentes absorption spécifique des anions bloquant un certain nombre de sites actifs (voir Section 4.1) à la surface des électrodes, susceptibles de réduire des atomes d'oxygène adsorbés.

Ces sites peuvent devenir des sites d'adsorption d'anions lorsque la surface d'électrode est en contact avec la solution. Plus le nombre de sites est grand, plus la variation de la densité de courant avec la concentration doit être importante, comme



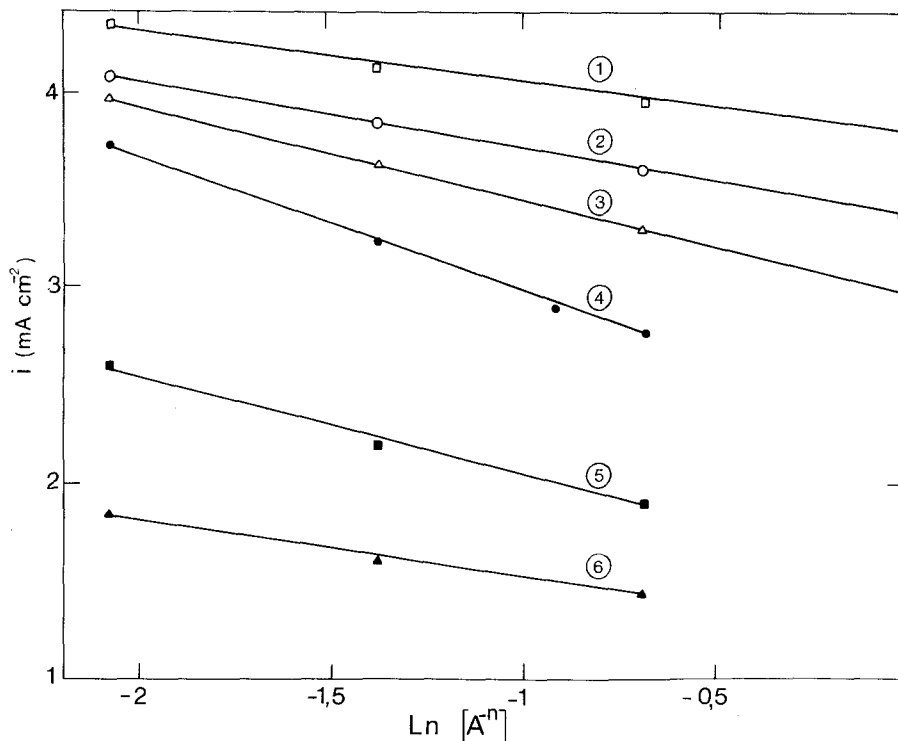


Fig. 8. Influence de l'électrolyte support sur les densités de courant à  $-400$  mV/ECS,  $P_{O_2} = 1$  atm, à une électrode de  $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$ : (1) solution KCl, (2) solution KBr, (3) solution KI, leurs concentrations varient entre 0.125 et 1 M. La concentration de la solution de  $K_2SO_4$  varie entre 0.125 et 0.5 M: (4) électrode  $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$ , (5) électrode  $Cu_{1.2}Mn_{1.8}O_4$  et (6) électrode  $Cu_{1.1}Mn_{1.9}O_4$ .

le montre la relation expérimentale, Figure 8, entre la densité de courant,  $i$ , obtenue à  $-400$  mV/ECS, sur les composés  $Cu_xMn_{3-x}O_4$  (avec  $x = 1.1; 1.2$  et  $1.4$ ) et  $\text{Ln}(\text{SO}_4^{2-})$ .

D'autre part, à  $x$  donné, par exemple  $x = 1.4$ , le nombre des sites actifs bloqués par des anions, dépend de leur nature et de leur concentration [Figure 8, droites (1-4)].

La densité de courant de réduction de l'oxygène est donnée par la relation:

$$i = nFk\Gamma_0 \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \quad (7)$$

avec  $k$  une constante.

En supposant que toute la surface est recouverte par les espèces  $O$  et  $A^{n-}$  adsorbées

$$\Gamma_0 = \Gamma_t - \Gamma_a \quad (8)$$

$\Gamma_t$  représente la concentration totale de sites d'adsorption pour l'oxygène et les anions  $A^{n-}$ , à la surface de l'électrode, qui dépend de la teneur en  $Mn^{4+}$ , et  $\Gamma_a$  est la concentration de sites occupés par des anions adsorbés.

En posant

$$\Theta_a = \frac{\Gamma_a}{\Gamma_t} \quad (\Theta_a: \text{taux de recouvrement des anions})$$

on aura  $\Gamma_0 = \Gamma_t(1 - \Theta_a)$ .

A une surtension donnée, la Relation 7 devient:

$$i = B(1 - \Theta_a) \quad (9)$$

avec  $B = nFk\Gamma_t \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right)$ , constant.

Nous pouvons supposer que l'adsorption des anions, à la surface de l'oxyde, obéit à une isotherme de Temkin comme sur les métaux [16, 17].

Alors

$$\Theta_a = A + \frac{1}{f_a} \ln(A^{n-}) \quad (10)$$

où  $A$  est une fonction du potentiel, et  $f_a$ , le facteur d'adsorbabilité des anions, qui dépend des énergies d'adsorption maximum et minimum à la surface hétérogène de l'électrode, et également du potentiel.

A un potentiel donné, les equations 9 et 10

nous donnent:

$$i = C - B/f_a \ln(A^{n-})$$

avec  $C = B(1 - A)$ .

La relation expérimentale obtenue entre la densité de courant, à la surface d'une électrode  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , à un potentiel constant, et le logarithme de concentration des différents anions, Figure 8, est effectivement linéaire.

D'autre part, la comparaison des pentes nous permet d'écrire

$$f_{\text{Cl}^-} > f_{\text{Br}^-} > f_{\text{I}^-} > f_{\text{SO}_4^{2-}}$$

c'est à dire de classer les anions par adsorbabilité croissante à concentration donnée

$$\Theta_{\text{Cl}^-} < \Theta_{\text{Br}^-} < \Theta_{\text{I}^-} < \Theta_{\text{SO}_4^{2-}}$$

et d'expliquer ainsi que les densités de courant dans les différents électrolytes support étudiés, décroissent dans l'ordre inverse

$$\text{KCl} > \text{KBr} > \text{KI} > \text{K}_2\text{SO}_4.$$

## 5. Conclusion

La manganite de cuivre présente des propriétés électrocatalytiques certaines vis à vis de la réduction électrochimique de l'oxygène\* en milieu légèrement acide [7].

Les électrodes solides que nous avons préparées par la méthode exposée dans ce travail, ont une surface géométrique très voisine de leur surface réelle [5, 6], ce qui nous permet de comparer leurs densités de courant avec celles observées sur des électrodes de platine de même surface géométrique. La vitesse de réduction électrochimique de l'oxygène sur  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  est au moins comparable à celle obtenue sur platine dans des conditions expérimentales semblables. Pour les faibles surtensions, inférieures à  $-0.3\text{ V}$ ,  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  présente même une activité électrocatalytique, environ 3 fois plus importante que le platine.

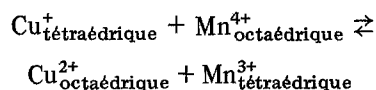
\* Il est évident que nous avons fait les contre expériences en l'absence d'oxygène et en présence d'azote qui permettent bien d'affirmer que l'on réduit l'oxygène [7, 20]. De plus, la réduction en phase solide de la manganite est à éliminer d'après les contrôles par R.X. et aussi du fait s'il s'y avait réduction de la manganite, le courant de réduction diminuerait après une utilisation répétée de la même électrode.

La réduction de l'oxygène est assurée par des transferts électroniques qui se font probablement sur les sites actifs formés par les ions  $\text{Mn}^{4+}$  associés à des ions  $\text{Mn}^{3+}$  [18], jouant le rôle d'accepteur des électrons vis à vis du solide et celui de donneur vis à vis des molécules ou des atomes d'oxygène adsorbés. Les atomes de cuivre, quant à eux, ne forment pas des sites actifs. Cependant, leur présence dans les manganites est nécessaire car ils contribuent à la formation des sites actifs.

## Appendix

Après l'achèvement du manuscrit de cet article, nous avons eu connaissance d'une récente étude de Vandenberghe et Robbrecht [19] sur la structure et la répartition ionique des manganites  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ .

Il apparaît que la répartition ionique déduite de nos hypothèses simples énoncées, Section 4.1 dans cet article, ne s'écarte pas plus de 12% de celle déduite de l'équilibre



proposé par ces auteurs.

## References

- [1] D. B. Meadowcroft, *Nature* **26** (1970) 847.
- [2] A. C. C. Tseung and H. L. Bevan, *Electroanal. Chem.* **45** (1973) 429.
- [3] W. J. King and A. C. C. Tseung, *Electrochim. Acta* **19** (1974) 485.
- [4] R. E. Vandenberghe and G. G. Robbrecht, *Mat. Res. Bull.* **8** (1973) 571.
- [5] H. Nguyen Cong, P. Chartier and J. Brenet, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **79** (1975) 323.
- [6] M. Beley, P. Chartier and J. Brenet, *ibid* **79** (1975) 317.
- [7] H. Nguyen Cong, P. Chartier, J. Brenet and M. Beley, *Brevet Français*, no. provisoire 76.19.350 du 25.06.1976.
- [8] J. P. Hoare, 'Electrochemistry of Oxygen', Interscience, New York (1968) pp. 15-38.
- [9] A. P. B. Shina, *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 191.
- [10] G. Blasse, *Sol. State Comm.* **3** (1965) 67.
- [11] *Idem*, *J. Phys. and Chem. Solids* **27** (1966) 383.
- [12] R. Bühl, *ibid* **30** (1969) 805.
- [13] A. Damjanovic, A. Dey and J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta* **11** (1966) 791.
- [14] J. P. Hoare, *ibid* **13** (1968) 417.
- [15] E. Yeager, *Electrochem. Soc.* **106** (1959) 56.
- [16] M. S. Chemeris, A. G. Stromberg and Y. B. Vasilev, *Sov. Electrochem.* **11**, (4) (1975) 515.
- [17] V. S. Bagotzsky, Yu. B. Vassilyev, J. Weber and

- 
- J. M. Pirtskhalava, *Electroanal. Chem.* **27** (1970) 31.
- [18] H. Nguyen Cong, P. Chartier and J. Brenet, *J. Appl. Electrochem.* **7** (1977) 395.
- [19] R. E. Vandenberghe, G. G. Robbrecht and V. A. M. Brabers, *Phys. Stat. Sol.* **34** (1976) 583.
- [20] J. Brenet, 27th Meeting of International Society of Electrochemistry, Zürich, Switzerland (Sept. 1976).
- [21] J. F. Dewald, 'Surface chemistry of metals and semiconductors' (Ed. H. C. Gatos), Wiley, New York (1960) p. 205.