

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

## *II. Rôle du couple $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ en sites octaédriques*

H. NGUYEN CONG, P. CHARTIER,\* 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 B. Pascal, 67000 Strasbourg (France)*

Received 2 December 1976

On montre, en étudiant la réduction électrochimique de l'oxygène sur les manganites de nickel dopés en cuivre,  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ , que l'électrocatalyse se produit par adsorption sur des sites actifs constitués par des ions  $Mn^{4+}$  associés, en sites octaédriques, à des ions  $Mn^{3+}$ .

It is demonstrated through the example of the electrochemical reduction of oxygen on nickel manganites doped with copper,  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ , that the electrocatalysis occurs through adsorption on active sites formed by  $Mn^{4+}$  ions associated, in octahedral sites, with  $Mn^{3+}$  ions.

### 1. Introduction

Nous avons attribué, dans des travaux précédents [1, 2], l'activité électrocatalytique des manganites de cuivre à la présence de cations  $Mn^{4+}$  associés à des ions  $Mn^{3+}$  dans le solide, à côté des ions  $Cu^+$  et  $Cu^{2+}$  qui contribuent à leur formation. Pour confirmer et préciser cette hypothèse, nous étudions ici l'activité électrocatalytique vis à vis de la réduction de l'oxygène du manganite du nickel,  $NiMn_2O_4$ , dopé au cuivre, autrement dit des oxydes ternaires de formule générale:  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ .

Le manganite de nickel,  $NiMn_2O_4$ , a fait l'objet de nombreuses études du point de vue de ses propriétés électriques, cristallographiques et magnétiques [6-8]; sa structure et sa configuration ionique sont bien établies (voir Section 4.1.1.). Son comportement électrochimique a récemment été étudié dans notre laboratoire en milieu acide [9], et neutre [5], mais la réduction électrochimique de l'oxygène sur ce type de composé est décrite ici pour la première fois [2].

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

### 2. Partie expérimentale

#### 2.1. Préparation des composés $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ ( $0 < x < 0.8$ )

L'obtention de ces composés est très facile, non seulement par la méthode de la coprécipitation des hydroxydes, mais également par la méthode de recuit céramique d'un mélange des oxydes constituants, ou par la décomposition directe d'un mélange de leurs nitrates fondus.

##### 2.1.1. Recuit céramique des oxydes constituants.

Les oxydes utilisés sont de qualité Merck, p.a., à l'exception de l'oxyde de manganèse,  $Mn_2O_3$ , qui a été obtenu par décomposition thermique du nitrate,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , à  $500^\circ C$ . Les oxydes, en proportion convenable, sont broyés et mélangés dans un broyeur Retsch. Le mélange est chauffé, sous air, à  $800^\circ C$  pendant 1 jour. Le produit obtenu est pastillé à 10 t, chauffé à  $800^\circ C$  pendant 1 jour, puis trempé dans l'air.

##### 2.1.2. Coprécipitation des hydroxydes.

Les hydroxydes, sous formes des coprécipités, sont obtenus par addition lente de NaOH en excès dans les solutions de sulfates ou de nitrates en pro-

portions convenables. Les produits obtenus subissent, ensuite, les traitements thermiques et mécaniques décrits précédemment [1].

**2.1.3. Décomposition thermique d'un mélange des nitrates.** Des mélanges de nitrates, en proportions convenables, sont fondus dans leur eau de cristallisation à une température de l'ordre de 80° C, et mélangés mécaniquement.

Après chauffage au bain de sable sous une hotte pour chasser la majorité des produits gazeux, notamment NO<sub>2</sub>, ce mélange est chauffé à 300° C pendant 4 h, puis subit ensuite des traitements décrits précédemment [1].

## 2.2. Contrôles des produits obtenus

**2.2.1. Analyse aux rayons X.** Les poudres obtenues sont contrôlées par diffraction R.X. à l'aide d'un diffractomètre Philips. La comparaison avec les tables A.S.T.M. permet de contrôler l'unicité de phase obtenue, ainsi que le paramètre cristallin 'a' des oxydes préparés. Cette valeur a de la maille élémentaire varie légèrement avec la méthode de préparation bien que la structure soit dans tous les cas, la structure spinelle. En effet, pour le composé, NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, on a, respectivement:

- a = 8.39 Å par la méthode de la coprécipitation;
- a = 8.42 Å par recuit céramique; et
- a = 8.417 Å par décomposition thermique d'un mélange des nitrates.

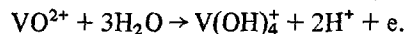
D'autre part, pour une méthode déterminée, par exemple la coprécipitation des hydroxydes, le paramètre de la maille élémentaire, a, varie lorsque les proportions de cuivre ajoutées augmentent:

- a = 8.39 Å pour NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;
- a = 8.374 Å pour Ni<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; et
- a = 8.359 Å pour Ni<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**2.2.2. Analyse thermogravimétrique sous vide.** La thermobalance utilisée est un appareil de marque Setaram; la vitesse de montée de température est de l'ordre de 300° C par h, et le vide est proche de 10<sup>-5</sup> mm Hg, la quantité des produits utilisés varie entre 80 et 150 mg.

**2.2.3. Détermination du degré d'oxydation globale dans l'oxyde.** Le degré d'oxydation globale des produits est déterminé par dosages chimiques au sulfate de vanadyle, VOSO<sub>4</sub> [4]. Tous les ions de

degré d'oxydation supérieure à 2 présents dans l'oxyde mixte sont réduits à l'état divalent par les ions VO<sup>2+</sup> suivant la demi-réaction:



On dissout une masse connue d'oxyde dans une solution titrée de sulfate de vanadyle en excès, en milieu sulfurique (environ de 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré pour 75 ml de solution). La réaction est relativement lente à température ambiante, alors qu'à l'ébullition, elle devient rapide. Une fois l'oxyde est complètement réduit par des ions VO<sup>2+</sup>. La solution est refroidie jusqu'à 60° C et l'excès de sulfate de vanadyle est dosé potentiométriquement par une solution de permanganate de potassium, KMnO<sub>4</sub>, elle-même précédemment titrée par une solution d'acide oxalique, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, étalon. Le point d'équivalence est indiqué par un saut brutal du potentiel d'une électrode de platine par rapport à une électrode de référence au calomel saturé.

## 2.3. Résistivité des électrodes

Les résistivités [1, 3] des oxydes obtenus sont représentées dans le Tableau 1.

Tableau 1.

Oxydes	$\rho$ en $\Omega$ cm, à 25° C
NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3340
Ni <sub>0.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	300
Ni <sub>0.75</sub> Cu <sub>0.25</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	200
Ni <sub>0.4</sub> Cu <sub>0.6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70
Ni <sub>0.2</sub> Cu <sub>0.8</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50

Les résistivités des composés Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont supérieures, même pour le manganite de nickel fortement dopé au cuivre, x = 0.8, que celles des manganites de cuivre, Cu<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, qui varient de 2.7 à 5  $\Omega$  cm. En raison de cette résistivité élevée, nous avons mélangé les oxydes avec le graphite, afin d'abaisser la résistivité des électrodes. La cellule électrolytique et l'appareillage de mesure ont été précédemment décrits [1, 3]. L'électrolyte support est K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KBr, KI ou KCl, de concentrations variables.

## 3. Resultats experimentaux

### 3.1. Courbes intensité-potentiel

La Figure 1 représente les courbes intensité-

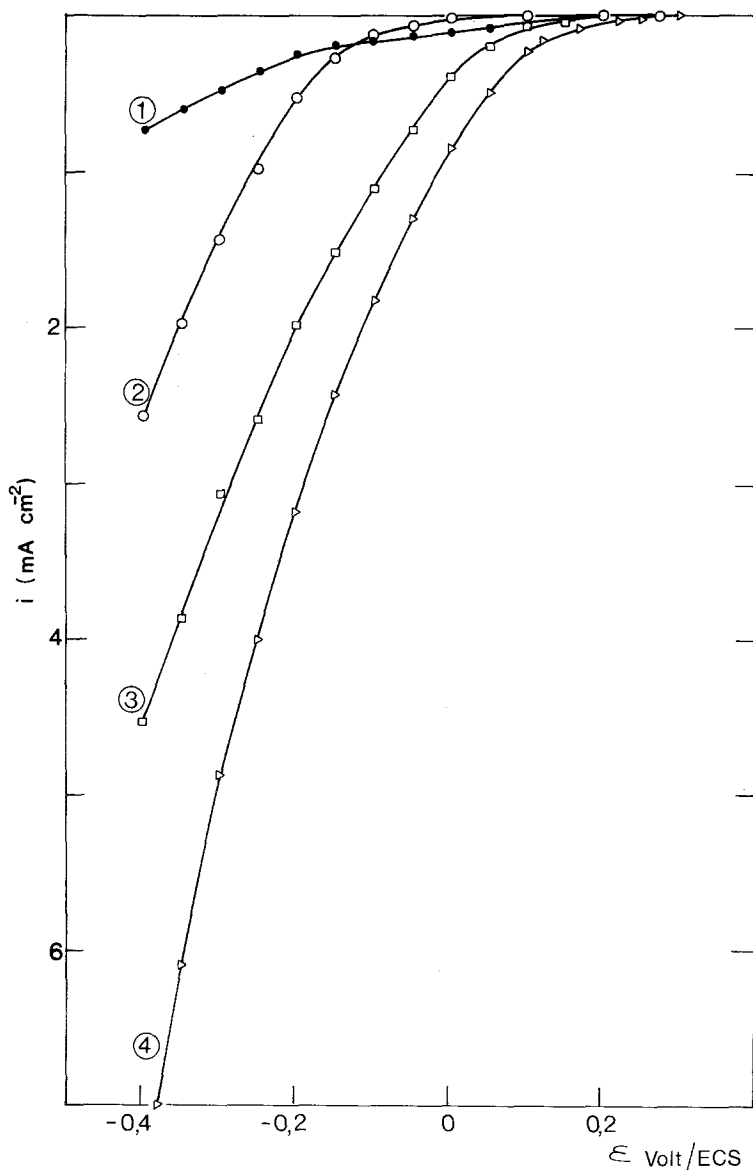


Fig. 1. Courbes de polarisation cathodique, sur différentes électrodes, en milieu  $K_2SO_4$  0.5 M,  $P_{O_2} = 1$  atm, à 25° C. (1) graphite; (2) Pt; (3)  $NiMn_2O_4$  + 14% graphite; (4)  $Ni_{0.75}Cu_{0.25}Mn_2O_4$  + 14% graphite.

potentiel obtenues sur des électrodes disque tournant de  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$  (préparées par la méthode de coprécipitation des hydroxydes) pour  $x = 0$  et  $x = 0.25$ , mélangé à 14% de graphite, ainsi que sur des électrodes disque tournant en platine ou en graphite ordinaire pastillé à  $10 \text{ t cm}^{-2}$ , en solution  $K_2SO_4$  0.5 M, à 25° C, sous une pression d'oxygène de 1 atm, et à  $pH = 6.6$ .

Les courbes intensité-potential obtenues sur les électrodes  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$  avec  $x = 0.1; 0.5; 0.6; 0.7$  et  $0.8$  ne sont pas représentées, mais elles ont même allure que celles observées avec  $x = 0$

et 0.25. On voit que sur les électrodes de  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$  mélangés avec 14% de graphite, l'activité électrocatalytique, vis à vis de la réduction électrochimique de l'oxygène, est remarquable. Les densités de courant, à surtension  $\eta = -0.7 \text{ V}$ , sont respectivement  $7.25 \text{ mA cm}^{-2}$  pour  $x = 0.25$  et  $4.57 \text{ mA cm}^{-2}$  pour  $x = 0$ . L'électrode de graphite, de même surface géométrique, dans les mêmes conditions expérimentales, ne présente qu'une densité de courant de  $0.7 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Si les courants obtenus sur les électrodes de  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ , à surtension égale, dépendent de  $x$ , c'est à dire des proportions de cuivre

ajoutées, par contre, les potentiels d'électrode, à courant nul,  $\epsilon_h$ , restent inchangés lorsque  $x$  varie dans l'intervalle  $0 < x < 0.8$ . Ils sont de l'ordre de  $0.300 \text{ V/ECS}$  ( $\epsilon_h = 0.542 \text{ V/ENH}$ ) et très proche de celui obtenu sur les manganites de cuivre ( $\epsilon_h = 0.517 \text{ V/ENH}$ ). Comme dans le cas des manganites de cuivre,  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ , la densité de courant obtenue sur les électrodes des manganites de nickel, dopés au cuivre, dépend de la vitesse de rotation d'électrode, lorsque la surtension appliquée est suffisamment cathodique [1], ce qui montre que le courant devient partiellement limité par le transfert de masse. Les courants, représentés dans la Figure 1, sont relevés point par point en régime stationnaire [1].

D'autre part, l'activité catalytique des manganites de nickel, dopés au cuivre, dépend de la méthode d'obtention de ces composés. En effet, la densité de courant, obtenue sur l'électrode  $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , préparée par coprécipitation, à  $\eta = -0.7 \text{ V}$  est  $7.25 \text{ mA cm}^{-2}$ , alors que le même composé, formé par recuit céramique ou par décomposition d'un mélange de nitrates, présente une densité de courant de l'ordre de  $5.30 \text{ mA cm}^{-2}$  à la même surtension. En raison de la meilleure activité électrocatalytique des oxydes préparés par coprécipitation, les résultats présentés dans ce travail ont tous été obtenus avec des oxydes fabriqués par cette méthode.

### 3.2. Influence des proportions de graphite ajoutées

La Figure 2 représente les densités de courant obtenues sur les électrodes disque tournant des composés  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , à  $\eta = -0.7 \text{ V}$ ; en solution  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ M}$  à  $25^\circ \text{ C}$ , et sous une pression,  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ , en fonction des proportions de graphite ajoutées.

On voit que la variation des densités de courant en fonction des pourcentages, en poids, de graphite présente un maximum pour une proportion de graphite de l'ordre de 14%. Cette proportion est la même pour tous les composés étudiés, ce qui permet d'affirmer que la majorité du courant obtenu sur une électrode d'oxyde + graphite ne résulte pas de la réduction de l'oxygène sur le graphite.

Le rôle du graphite est assez difficile à interpréter. On peut penser qu'il est probablement d'augmenter la surface de contact entre l'électro-

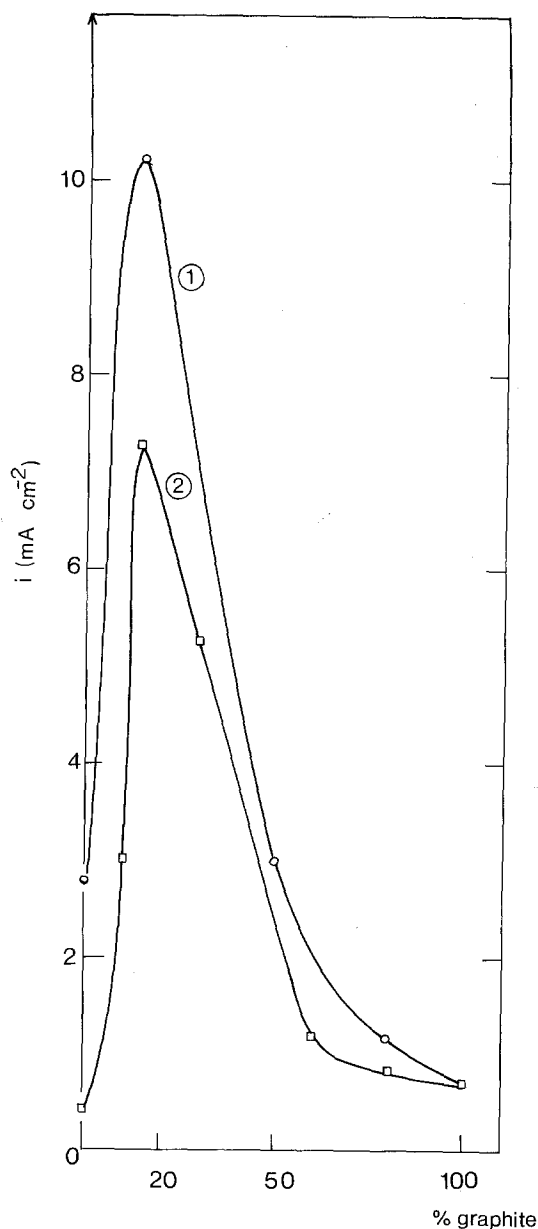


Fig. 2. Variation des densités du courant de réduction cathodique, obtenues sur les électrodes d'oxydes mixtes, en solution  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ M}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ , en fonction du pourcentage du graphite ajouté. (1)  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ; (2)  $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

catalyseur et l'espèce électroactive, autrement dit d'accroître la densité superficielle des centres donneurs-accepteurs accessibles aux molécules d'oxygène adsorbées. D'autre part, l'addition du graphite permet d'accroître la conductivité de l'électrode.

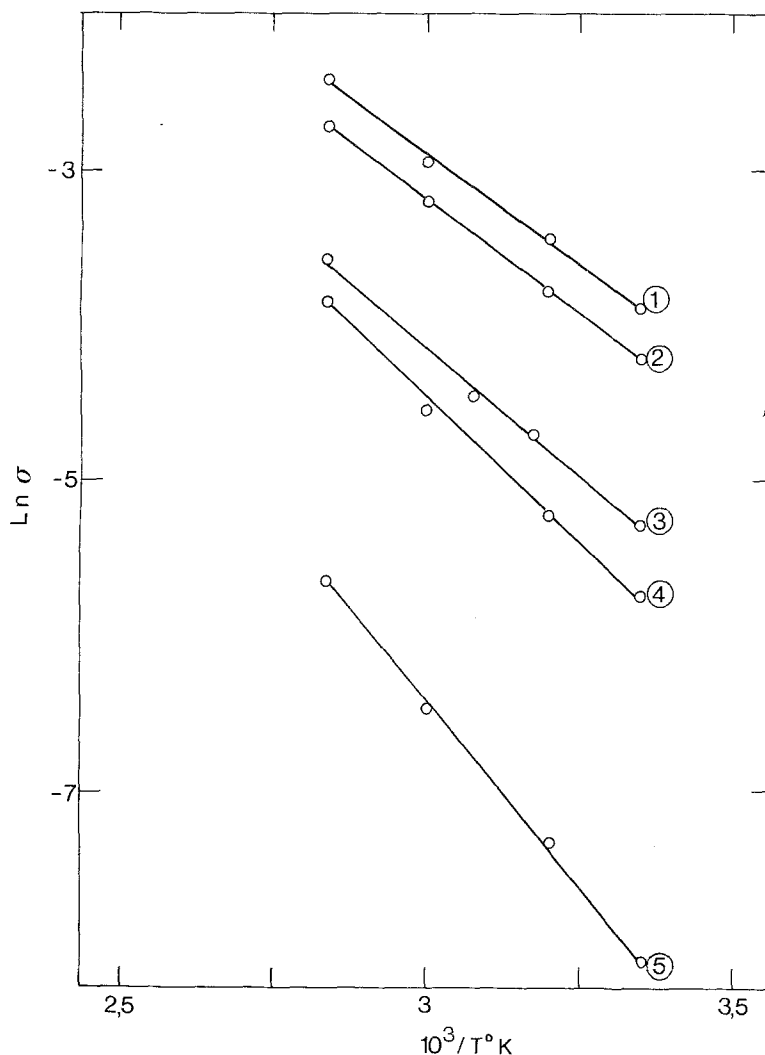


Fig. 3. Variation de la conductivité des composés  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$  en fonction de la température. (1)  $x = 0.8$ ; (2)  $x = 0.6$ ; (3)  $x = 0.25$ ; (4)  $x = 0.1$ ; (5)  $x = 0$ .

### 3.3. Influence de la teneur en cuivre dans les composés $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$

3.3.1. *Conductivité électrique.* La Figure 3 représente les variations de la conductivité  $\sigma$ , pour  $x = 0; 0.1; 0.25; 0.6$  et  $0.8$ , en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius. Les énergies d'activation correspondantes,  $E$ , déduites de l'expression

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$$

pour les différents composés de la famille  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$  sont représentées par la Figure 4, en fonction de  $x$ . Comme avec les manganites de cuivre,  $Cu_xMn_{3-x}O_4$  [1] dans lesquels l'atome de Cu remplaçait l'atome de Mn,

le remplacement progressif de l'atome de nickel, dans les composés  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ , par celui de cuivre, augmente considérablement la conductivité (Figure 3) en diminuant l'énergie d'activation (Figure 4).

3.3.2. *Vitesse de réduction de l'oxygène.* La Figure 5(a) montre la variation de la densité de courant apparente, à une surtension donnée,  $\eta = -0.7$  V, en solution  $K_2SO_4$   $0.5$  M, à  $25^\circ C$  et  $P_{O_2} = 1$  atm, sur les électrodes  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$  à 14% de graphite, en fonction des proportions de cuivre ajoutées.

Cette figure montre que la densité apparente du courant de réduction électrochimique de l'oxygène augmente régulièrement lorsque  $x$  se situe dans

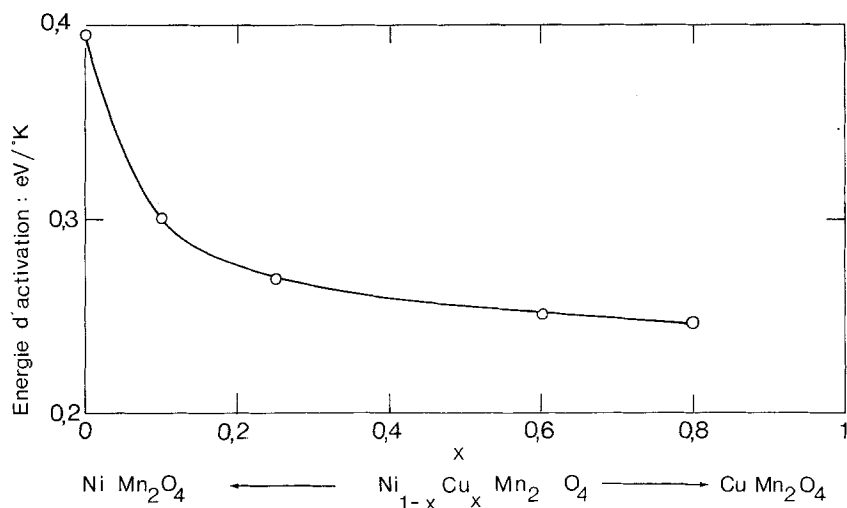


Fig. 4. Energies d'activation des composés  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , en fonction de  $x$ .

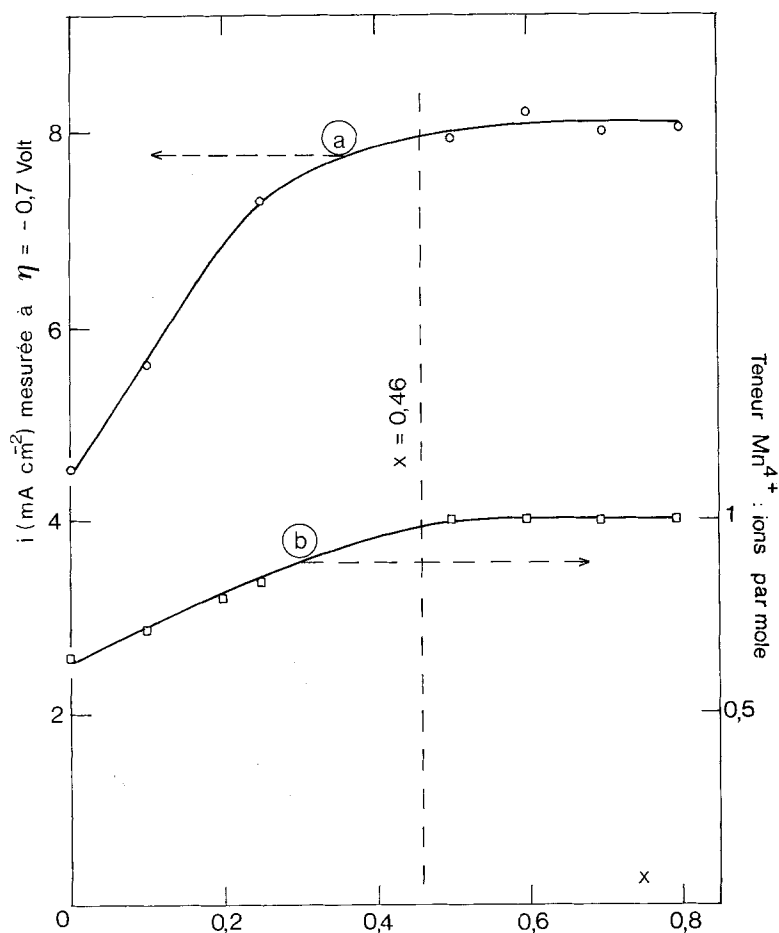


Fig. 5. (a) Variation de densité du courant, obtenue sur les électrodes  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , à surtension,  $\eta = -0.7$  V, en milieu  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.5 M,  $P_{\text{O}_2} = 1$  atm, à  $25^\circ\text{C}$ , en fonction de  $x$ . (b) Variation de teneur en  $\text{Mn}^{4+}$  (calculée) des composés  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  en fonction de  $x$ .

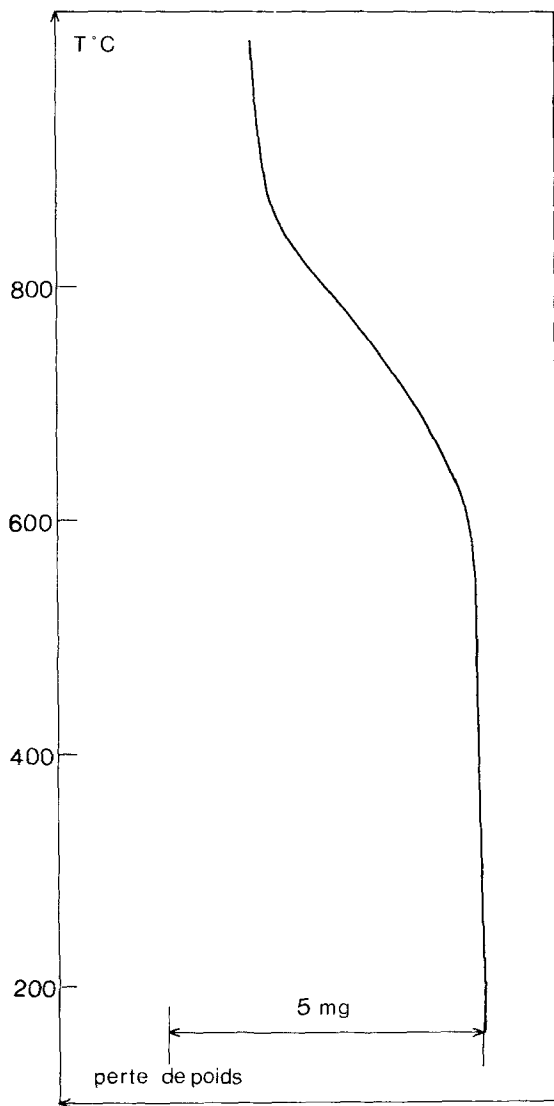
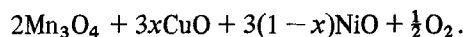
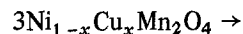


Fig. 6. Thermogramme du composé  $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

l'intervalle  $0 < x < 0.5$  et qu'elle atteint une limite pour  $x > 0.5$ .

### 3.4. Analyses des composés $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

**3.4.1. Analyse thermogravimétrique.** Tous les thermogrammes relatifs aux manganites de nickel dopés au cuivre, sont semblables. Nous ne donnons ici, à titre d'exemple, que le thermogramme du composé  $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (Figure 6). Les analyses par diffraction de RX des produits de décomposition à  $900^\circ\text{C}$  montrent qu'il s'agit d'un mélange de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{NiO}$ . La réaction de décomposition est alors :



L'analyse thermogravimétrique est en bon accord avec cette décomposition (Tableau 2). Cependant, elle montre une perte de poids légèrement supérieure à la perte de poids théorique calculée, pour différentes valeurs de  $x$ , sur la base de la réaction ci-dessus.

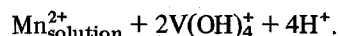
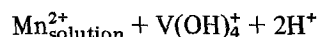
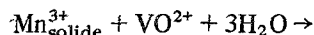
Nous n'avons pas procédé à l'analyse du gaz de décomposition, ce qui aurait permis de savoir s'il était constitué totalement d'oxygène, auquel cas la formule exacte des oxydes est  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\gamma}$ , les valeurs  $\gamma$  sont indiquées dans le Tableau 2;  $\gamma$  varie avec  $x$ .

Il est également possible que les oxydes préparés par coprécipitation des hydroxydes en milieu aqueux retiennent de l'eau, auquel cas, leurs formules seraient  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$ . Etant donnée la faible différence de masse molaire entre  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , l'analyse thermogravimétrique ne permet pas de décider entre ces deux possibilités.

Nous négligerons par la suite le faible écart à la stœchiométrie observée, et nous concluons que, en première approximation, l'analyse thermogravimétrique prouve la validité de la formule  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  et donc que la somme des charges cationiques de ce type de composé doit être égale à + 8.

**3.4.2. Analyse chimique.** Les ions de degré d'oxydation supérieur à 2 présents dans l'oxyde mixte sont réduits à l'état divalent par les ions  $\text{VO}^{2+}$  (voir Section 2.2.3). Il est admis [7, 8, 11, 12] que le nickel, dans  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  est présent uniquement sous forme d'ions  $\text{Ni}^{2+}$ , le manganèse sous celle d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  et le cuivre, comme dans le cas des manganites de cuivre,  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  [1], peut être présenté sous forme d'ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .

Par conséquent, la réduction quantitative de l'oxyde est celle des seuls ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  suivant les réactions:



Soit  $a$  et  $b$  les fractions stœchiométriques, en

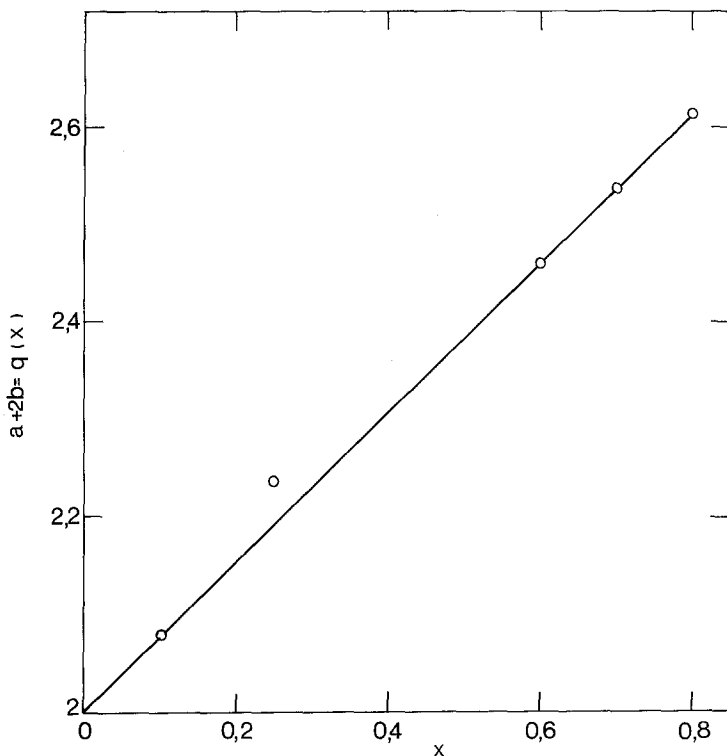
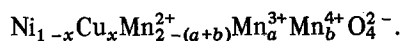


Fig. 7. Variation du nombre d'équivalent grammes utilisés pour réduire une mole d'oxyde mixte,  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ , en fonction de  $x$ .

fonction de  $x$ , des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  dans les composés. Ceux-ci s'écrivent alors:



Le dosage permet de calculer la quantité  $a + 2b = q(x)$ , qui est égale au nombre d'équivalent-grammes utilisés pour réduire une mole d'oxyde mixte.

La Figure 7 montre que, pratiquement

$$a + 2b = q(x) = 2 + 0.76x. \quad (1)$$

L'interprétation de ce résultat est donnée dans la discussion qui suit (Section 4). En outre, nous avons vérifié que la présence d'ions  $Cu^+$  introduits dans la solution, sous forme  $CuCl$  ne modifie pas les résultats des dosages.

#### 4. Discussion

##### 4.1. Influence de la teneur en cuivre dans les composés $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$

4.1.1. Répartitions ioniques. L'augmentation de la teneur totale en  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  avec  $x$  doit nécessairement être compensée par la réduction d'une fraction des ions  $Cu^{2+}$  en ions  $Cu^+$  de manière à maintenir la somme de charges cationiques à + 8 (le nickel n'admettant que la valence 2 pour ce type de composé). Soit  $\alpha x$  la fraction d'ions cuivre à l'état d'ions  $Cu^+$ . La formule du composé est alors

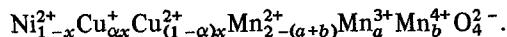


Tableau 2.

$x$	Masse molaire	Masse échantillon (mg)	Perte théorique (mg)	Perte expérimentale (mg)	$\gamma$
0.1	232.98	114.3	2.61	3.52	0.119
0.25	233.71	133	3.035	3.869	0.094
0.5	234.92	118.4	2.688	3.294	0.076
0.6	235.4	145.1	3.287	3.614	0.034
0.7	235.89	123.2	2.785	3.112	0.04
0.8	236.38	98.4	2.22	2.35	0.02



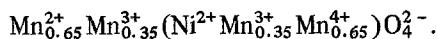
Mais la neutralité électrique du composé exige l'égalité

$$a + 2b = 2 + \alpha x. \quad (2)$$

En comparant à l'équation 1, on obtient, par conséquent

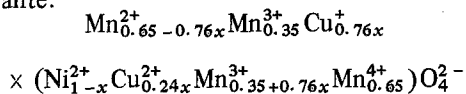
$$\alpha = 0.76.$$

En conclusion, la fraction d'ion cuivre à l'état  $Cu^+$  est constante dans l'oxyde  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ , et égale à 76% de tous les ions de cuivre, quelque soit  $x$ . D'autre part les ions  $Cu^+$  ont une préférence pour les sites tétraédriques et les ions  $Cu^{2+}$  pour les sites octaédriques. Dans l'oxyde  $NiMn_2O_4$  ( $x = 0$ ) les sites octaédriques et tétraédriques sont occupés suivant la répartition établie par Larson *et al.* [12], qui est bien admise:



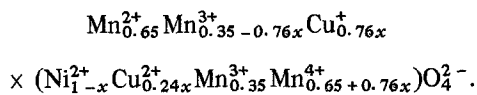
Il existe deux possibilités de réorganisation du réseau, suivant que les ions  $Cu^+$  remplacent les ions  $Mn^{2+}$  ou  $Mn^{3+}$  dans les sites tétraédriques, que nous allons examiner successivement.

$Cu^+$  remplace  $Mn^{2+}$  dans les sites tétraédriques. Dans ce cas, une partie des ions  $Mn^{2+}$  doit s'oxyder en  $Mn^{3+}$  pour conserver l'électroneutralité du réseau. Mais le nombre total des atomes occupant les sites tétraédriques ne peut pas dépasser 1. Les ions  $Mn^{3+}$  résultant de l'oxydation des ions  $Mn^{2+}$  doivent donc migrer dans les sites octaédriques. Nous arrivons alors à la répartition ionique suivante:

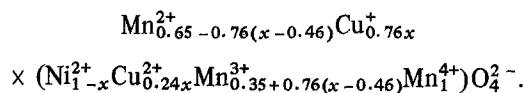


pour tous les composés  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$  avec  $0 < x < 0.8$ .

$Cu^+$  remplace  $Mn^{3+}$  dans les sites tétraédriques. Dans ce cas, une partie des ions  $Mn^{3+}$  passera à l'état  $Mn^{4+}$ , et par conséquent migrera dans les sites préférentiels de ces ions qui sont les sites octaédriques. Nous aurons jusqu'à épuisement des ions  $Mn^{3+}$  en sites tétraédriques, c'est à dire pour  $0 < x < 0.46$ :



Quand tous les ions  $Mn^{3+}$  en sites tétraédriques auront été remplacés,  $Cu^+$  remplacera les ions  $Mn^{2+}$ , c'est à dire pour  $x > 0.46$ , on aura:

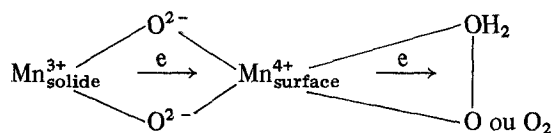


Cependant, la première hypothèse de répartition ionique ne permet pas d'expliquer l'augmentation de la vitesse de réduction de l'oxygène avec  $x$ , comme nous l'avions expliqué sur les électrodes de manganites de cuivre,  $Cu_xMn_{3-x}O_4$  [1] en attribuant la réactivité électrocatalytique croissante à l'augmentation de la teneur en ions  $Mn^{4+}$ . Mais la deuxième interprète facilement cette augmentation et permet même d'expliquer le palier atteint par la densité de courant obtenue sur les électrodes  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$  (Figures 5a et 5b) à partir de  $x = 0.5$ , valeur voisine de la valeur 0.46 déduite du modèle précédent.

**4.1.2. Sites actifs.** Il semble néanmoins que la seule présence d'ions  $Mn^{4+}$  dans un oxyde ne puisse suffire à expliquer l'activité électrocatalytique vis à vis de la réduction de l'oxygène. En effet, les oxydes, tels que  $ZnNiMnO_4$  et  $Mn_3O_4$ , qui contiennent des ions  $Mn^{4+}$  dans leur réseau cristallin [14, 15], ne présentent pas une telle activité.

Il est probable que la présence simultanée des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  en sites octaédriques dans les réseaux cristallins des oxydes  $Cu_xMn_{3-x}O_4$  ou  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$  est nécessaire à la formation des sites actifs à la surface des électrodes.

Les résultats de la présente étude apparaissent donc comme une confirmation, à propos des oxydes contenant des ions manganèse, de la suggestion formulée par Trunov et Presnov [13] que l'électroréduction de l'oxygène sur les oxydes semi-conducteurs se produit à des sites actifs superficiels formés par un groupe d'atomes qui contient, l'un à côté d l'autre, des cations d'un élément de transition dans deux états de valence différents.



Les ions  $Mn^{4+}$  sont des centres donneur-accepteur d'électrons. Ils captent des électrons des ions  $Mn^{3+}$  et les cèdent aux molécules ou atomes d'oxygène adsorbés. Les ions  $Mn^{3+}$ , quant à eux, assurent la conductivité électrique par transport d'électrons

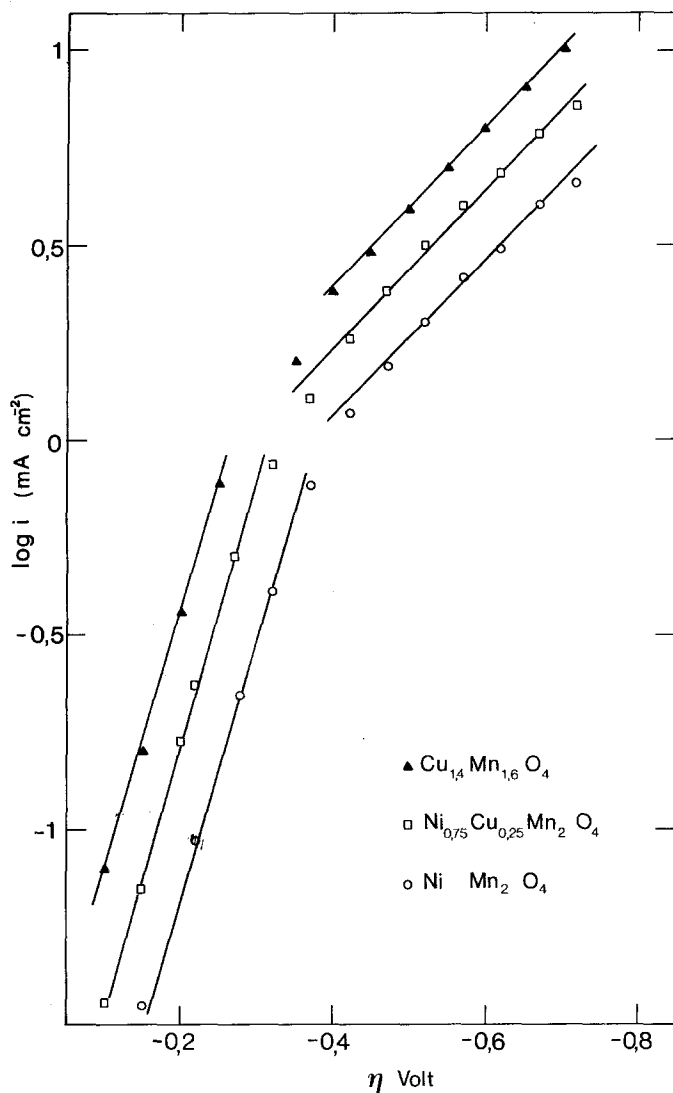


Fig. 8. Droites de Tafel obtenues à partir des données de la Figure 1.

par effet tunnel d'un cation  $\text{Mn}^{3+}$  à un cation  $\text{Mn}^{4+}$ .

Ces hypothèses sont bien confirmées ici, puisque, dans les composés  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , tant que l'augmentation de la teneur en Cu, jusqu'à  $x = 0.46$ , fait accroître celle en  $\text{Mn}^{4+}$ , la vitesse de réduction de l'oxygène croît. Dès qu'elle cesse, la vitesse de réduction de l'oxygène ne croît plus, malgré que la teneur en  $\text{Mn}^{3+}$  commence à croître, pour  $x > 0.46$ , dans les sites octaédriques (Figure 5).

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

Les pentes des droites de Tafel, représentées dans la Figure 8, obtenues à partir des courbes

intensité-potentiel de la Figure 1, sont égales à celles observées pour le cas des oxydes mixtes  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  [1]. Les mécanismes de la réduction de l'oxygène sur les manganites de nickel dopés au cuivre et sur les manganites de cuivre sont donc probablement identiques, et l'addition de graphite dans les oxydes ne modifie pas ce mécanisme.

#### 4.3. Effet de la concentration des anions

L'effet de la concentration d'anions de l'électrolyte support met en évidence la variation de la teneur en  $\text{Mn}^{4+}$  dans les oxydes mixtes par suite de remplacement des atomes Ni par des atomes de Cu.

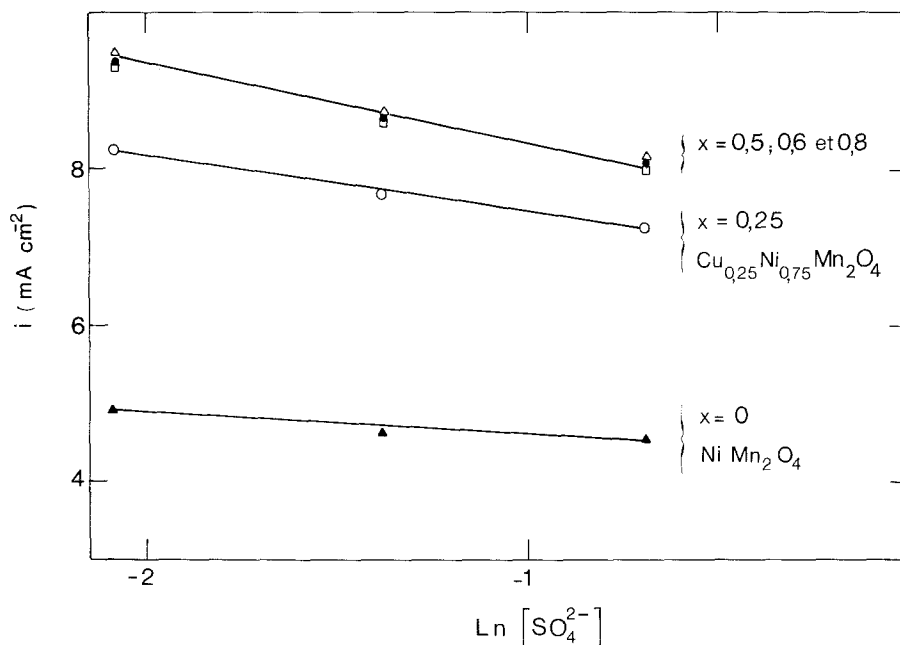


Fig. 9. Influence de la concentration d'électrolyte support ( $K_2SO_4$ ) sur les densités de courant, obtenues sur les électrodes  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ , à surtension  $\eta = -0.7$  V,  $P_{O_2} = 1$  atm, à  $25^\circ$  C.

La Figure 9 représente la variation de la densité de courant obtenue sur les oxydes mixtes  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$  à  $\eta = -0.7$  V,  $P_{O_2} = 1$  atm, en fonction de la concentration des anions,  $SO_4^{2-}$  de l'électrolyte support  $K_2SO_4$ . Elle montre qu'effectivement, les pentes des droites  $i = f(\ln(SO_4^{2-}))$  augmente en fonction des valeurs de  $x$  pour  $0 < x < 0.5$ . Tandis que pour les valeurs  $0.5 < x < 0.8$  la pente de ces droites restent la même, et que, de plus ces droites sont pratiquement confondues. Ces faits montrent bien que la concentration des sites actifs superficiels sur les manganites de nickel dopés au cuivre augmentent en fonction de la proportion de cuivre ajoutée jusqu'à  $x = 0.5$ , puis reste constante.

Nous avons précédemment supposé [1] que les atomes d'oxygène résultant de la rupture de molécule d'oxygène et les anions de l'électrolyte support s'adsorbent compétitivement sur les mêmes sites actifs formés par le couple  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  en sites octaédriques sur l'oxyde mixte  $Cu_xMn_{3-x}O_4$ . Il semble que le même phénomène se produise sur  $Ni_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ .

## 5. Conclusions

Les manganites de nickel dopés au cuivre présent-

ent des propriétés électrocatalytiques remarquables vis à vis de la réduction de l'oxygène en milieu légèrement acide [2], bien que leurs résistivités soient relativement grandes. Nos études de la réduction électrochimique de l'oxygène sur les oxydes mixtes à base de manganèse [1, 2, 16] mettent en évidence le rôle essentiel des atomes de manganèse pour la réduction électrochimique de l'oxygène. D'une manière plus précise, nous croyons pouvoir attribuer l'activité électrocatalytique des oxydes mixtes à base de manganèse aux ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  qui peuvent former des sites actifs à la surface du solide. Le rôle des ions  $Mn^{4+}$  dans la réduction de l'oxygène adsorbé est celui de centres accepteur - donneur des électrons. Alors que les ions  $Mn^{3+}$  associés, quant à eux, assurent le transport des électrons.

La possibilité de créer, et de faire varier de tels sites à la surface des manganites dépend de la nature et de la concentration des atomes qui les composent, tels que cuivre ou nickel, par exemple.

## References

- [1] H. Nguyen Cong, P. Chartier and J. Brenet, *J. Appl. Electrochem.* 7 (1977) 383.
- [2] H. Nguyen Cong, P. Chartier, J. Brenet and

- M. Beley, *Brevet Français*, no. provisoire 76.19.350 du 25.06.1976.
- [3] H. Nguyen Cong, P. Chartier and J. Brenet, *Ber. Bunsenges. physik Chem.* **79** (1975) 323.
- [4] D. G. Wickham and E. R. Whipple, *Talanta* **10** (1963) 314.
- [5] M. Beley, J. Brenet and P. Chartier, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **78** (1974) 456.
- [6] J. Suchet, *J. Phys. Radium* **16**(8) (1955) 417.
- [7] A. P. B. Sinha, N. R. Sanjana and A. B. Biwas, *Acta. Cryst.* **10** (1957) 439.
- [8] B. Boucher, R. Bühl and M. Perrin, *J. Phys. Chem. Sol.* **31** (1976) 363.
- [9] J. Ruch and J. Brenet, *Power Sources* **4**, 437 (1972) 241.
- [10] E. V. Brewer, *Chem. Rev.* **52** (1953) 1.
- [11] J. Leblanc and E. Muller, *Z. Elektrochem.* **39** (1933) 204.
- [12] E. G. Larson, R. J. Arnott and D. G. Wickham, *J. Phys. Chem. Sol.* **23** (1962) 1771.
- [13] A. M. Trunov and V. A. Presnov, *Soviet Electrochem.* **11** (1975) 268.
- [14] D. B. Ghare and A. P. B. Sinha, *J. Phys. Chem. Sol.* **29** (1968) 885.
- [15] D. Krishnan and M. Banerjee, *Z. Krist.* **101** (1939) 507.
- [16] H. Nguyen Cong, P. Chartier and J. Brenet, *I.S.E. Varna (Bulgarie)* Sept. (1977).