

Electrocatalyse de la réduction de l'oxygène sur oxyde mixte: $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ en milieu alcalin. Etude par électrode disque-anneau

J. L. GAUTIER, A. RESTOVIC

Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad de Santiago de Chile, Casilla 5659, Santiago 2, Chili

P. CHARTIER

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide, U.A. au C.N.R.S. No. 405, Université Louis Pasteur, 4, Rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

Received 14 December 1987; revised 2 June 1988

La réduction cathodique de l'oxygène sur des électrodes de manganites de cuivre et liant de Téflon est étudiée par la technique de l'électrode disque-anneau en milieu alcalin. L'interprétation des résultats suggère que la réduction de O_2 en OH^- procède à la fois par la voie directe et, simultanément, par une voie indirecte, parallèle, qui est constituée de deux étapes en série, avec formation de l'intermédiaire HO_2^- . La réduction directe en OH^- (constante de vitesse k_1) et la première étape de la réduction indirecte, formant HO_2^- (constante de vitesse k_2) ne dépendent pas de la même manière du potentiel. En outre les ions HO_2^- peroxyde se décomposent probablement catalytiquement chimiquement sur les manganites de cuivre.

Oxygen reduction on copper manganite Teflon-bonded electrodes in alkaline solution was studied using a rotating ring-disc technique. The interpretation of these data suggests that the cathodic oxygen reduction proceeds through multistep reactions involving a peroxide intermediate. The direct reduction to OH^- (k_1) and the first reduction step to HO_2^- (k_2) were found to have different dependences on the potential. Furthermore a catalytic chemical reaction of decomposition of the peroxide intermediate possibly occurs on the manganese copper oxides.

1. Introduction

L'électrode disque-anneau permet de déterminer les paramètres cinétiques propres au mécanisme supposé d'une réaction d'électrode complexe. La variation du rapport entre le courant de disque et le courant d'anneau, I_D/I_A , en fonction de $\omega^{-1/2}$ (inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation) est le critère qui permet de distinguer les étapes intermédiaires de la réaction qui se déroule sur le disque [1-4]. La méthode a été appliquée à la réduction de O_2 sur disque d'or en milieu alcalin par Wroblowa *et al.* [2], par Tarasevich *et al.* [5-7] et Trunov *et al.* [8] sur disques d'oxydes mixtes de nickel et cobalt. Elle est ici utilisée pour étudier le mécanisme de la réduction électrocatalytique de O_2 sur l'oxyde mixte $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [9, 10].

Le présent travail constitue, à notre connaissance, la première étude systématique de l'électroréduction de l'oxygène sur un oxyde mixte de type spinelle, de la famille des manganites de métaux de transition, en fonction de la teneur en un élément (Cu) par la méthode disque-anneau.

2. Partie expérimentale

2.1 Electrodes disque-anneau à disque d'oxyde et anneau de platine

2.1.1. Préparation des poudres d'oxydes. Les oxydes mixtes $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ sont préparés sous forme de poudre par décomposition thermique des nitrates à des températures comprises entre 530 et 850°C.

Des solutions aqueuses de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$ Merck, p.a., sont mélangées dans le rapport $\text{Mn}/\text{Cu} = (2-x)/(1+x)$ correspondant aux compositions étudiées ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ et $0,4$). Le mélange est acidifié à l'acide nitrique, contrôlé par analyse chimique, chauffé à 120°C sur une plaque chauffante et sous forte agitation, puis décomposé à 250°C pendant 4 h jusqu'à élimination complète des vapeurs de NO_2 . Les poudres ainsi obtenues sont ensuite broyées et retraitées sous atmosphère d'oxygène pendant 24 h dans un four électrique CT5HT à 850°C ($x = 0$), 750°C ($x = 0,1$), 700°C ($x = 0,2$), 600°C ($x = 0,3$) et 530°C ($x = 0,4$), puis refroidies lentement

à la vitesse de $110^\circ \text{C h}^{-1}$. La rapport des métaux dans les oxydes est contrôlé par absorption atomique et la structure cristallographique par analyse aux rayons X à l'aide d'un diffractomètre Philips (rayonnement $K_\alpha \text{Cr}$, filtre de Vanadium).

2.1.2. Fabrication de l'électrode disque-anneau. La fabrication des disques consiste tout d'abord à peser des quantités poudre d'oxyde (moulu à 400 mesh) et de graphite UCAR (Union Carbide Co.) dans les proportions 15 : 85 en poids et à les mélanger pendant 6 h dans l'alcool isobutylique à l'aide d'un agitateur tournant. La pâte obtenue est ensuite elle-même soigneusement mélangée à du Téflon (Du Pont) en suspension, en proportion 10 : 3 [11–13], puis le mélange, qui a une texture gommeuse, est pétri sur un feuille d'aluminium jusqu'à obtenir un cylindre compact et homogène qui est ensuite pressé sous $0,5 \text{ t cm}^{-2}$ pendant 15 min. Ce cylindre de pâte est ensuite chauffé à 340°C dans l'air pendant 3 h. La durée du traitement thermique est décisive car si on traite trop peu de temps (5 min), comme dans la technique de dépôt sur carbone [5], le produit risque de ne pas rester compact à l'issue de traitement.

Des disques de surface géométrique $0,125 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur 2 mm sont ensuite découpés dans le cylindre, puis positionnés sur le disque préalablement encastré d'une électrode disque-anneau Tacussel type E.A.D. à disque et anneau de platine [14]. On obtient des électrodes qui sont compactes, hydrophobes, conductrices, de grande surface spécifique et dont la texture ressemble à celle des électrodes qui sont utilisées dans la pratique [15–17]. La quantité de graphite employée abaisse notablement la résistivité.

Les électrodes disque-anneau sont finalement polies sur des bandes de polissage (BSC 3, BAO 3, Tacussel), rincées à l'eau distillée et déminéralisée, plongées 8 min dans une solution aqueuse de KOH 9 M, puis nettoyées aux ultrasons et lavées à l'eau doublement distillée pour être prêtes à l'emploi.

2.2. Taille des particules des oxydes

La distribution de la taille des particules des oxydes purs est déterminée sur les produits par un appareil Micrométries Instrument Co.

2.3. Mesures électrochimiques

Le courant de disque et le courant d'anneau sont obtenus en fonction du potentiel à l'aide d'un bipotentiostat (Pine Co. RD3) et mesurés à l'aide de deux enregistreurs (Graphtec Co. WX 2300). Les courbes de polarisation $E-I$ sont corrigées de la chute ohmique dans l'électrolyte (correcteur Tacussel CDCO couplé avec un oscilloscope Tektronix R5403). Elles sont également corrigées des chutes ohmiques dues aux résistances de la pastille d'oxyde et des contacts électriques (ohmiques).

L'électrode de référence est une électrode Hg/HgO. La rotation de l'électrode tournante est contrôlée par

Tableau 1. Courant du disque (I_D) et d'anneau (I_A) obtenus à 1500 tours min^{-1} en fonction du potentiel d'anneau en V (vs Hg/HgO); $K_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = K_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 5 \text{ mM}$, v (balayage disque) = 5 mVs^{-1} , KOH 1 M, $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$

	Potential (V)			
	0,15	0,2	0,25	0,3
I_D (μA)	52,2	53,0	52,4	52,3
I_A (μA)	9,4	9,8	10,5	10,5

un stroboscope. Entre chaque expérience, la surface doit être régénérée par polissage, rinçage et nettoyage aux ultrasons et l'état de régénération de la surface est contrôlé en mesurant le courant limite anodique en fonction de la concentration de $K_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, qui sert de critère de reproductibilité [18]. L'électrode est montée dans une cellule en Téflon [19] de 200 ml, thermostatée, qui contient une électrode auxiliaire de Pt et dans laquelle l'électrode de référence est reliée au moyen d'un capillaire de Luggin à l'électrode de travail. La cellule et l'électrolyte (KOH 1 M) sont purifiés selon la méthode de Hoare [20]. L'azote et l'oxygène sont préalablement purifiés avant barbotage dans l'électrolyte.

Le coefficient d'efficacité, N , des électrodes disque-anneau a été déterminé, après polissage, par la méthode classique au ferro-ferricyanure de potassium en solution aqueuse KOH 1 M saturée d'azote pur. Nous avons mesuré $N = 0,2 \pm 0,01$ pour toutes nos électrodes. Cette valeur est comparable à la valeur calculée à partir de la géométrie des électrodes. Quelques résultats sont montrés dans le Tableau 1. On constate que le courant recueilli par l'anneau est maximum à partir de 0,25 V de potentiel imposé au disque.

3. Résultats

3.1. Taille des particules

Au microscope électronique à balayage, on observe que les répartitions de tailles des cristaux d'oxydes purs et des cristaux d'oxydes sur le graphite à la surface des disques sont analogues. La taille des particules d'oxydes purs, quel que soit x , est comprise entre 1 et $60 \mu\text{m}$, et la valeur cumulée à 50% se situe dans un intervalle de 4 à $8 \mu\text{m}$, suivant x (Fig. 1).

3.2. Surface réelle de l'électrode disque

Nous avons estimé le facteur de rugosité (rapport de la surface réelle au contact de l'électrolyte à la surface géométrique) en mesurant la capacité électrique de la double-couche et en la comparant à la valeur théorique de la capacité d'une interphase plane prise comme référence [21]. Nous nous sommes placés à 0,1 V (Hg/HgO), sur la partie capacitive de la double couche en solution KOH 1 M désaérée. Le courant I est parfaitement proportionnel à v et la pente $di/dv = 28\,290 \mu\text{F cm}^{-2}$ (surface apparente). La capacité de

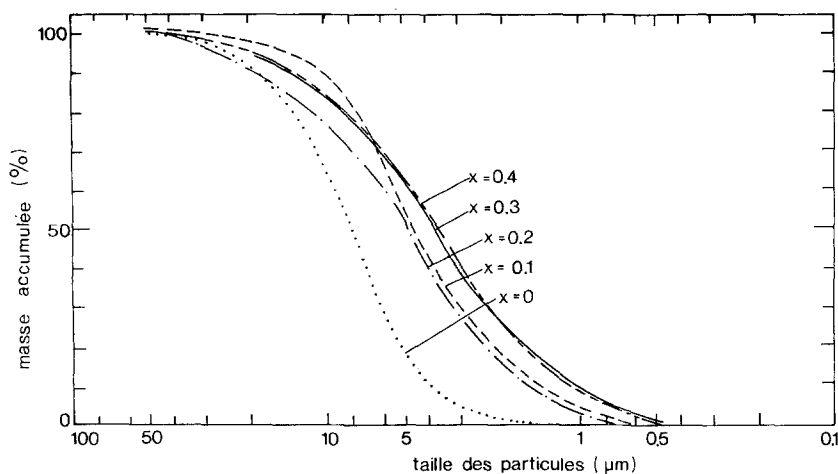


Fig. 1. Taille des particules d'oxydes $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ en fonction de x .

référence que nous avons choisie est celle d'une monocouche de OH^- adsorbés à l'interphase Hg/KOH sur la branche cathodique ($16 \mu\text{F cm}^{-2}$). D'autres valeurs ont été suggérées dont $60 \mu\text{F cm}^{-2}$ [22, 23] et la détermination de la surface réelle est entachée d'une assez large incertitude difficile à préciser. L'objectif de ce travail étant surtout de rechercher des corrélations entre les paramètres cinétiques de la réaction de réduction de O_2 , la composition de l'oxyde et le potentiel, la valeur absolue de la surface réelle peut ne pas être connue avec certitude. En retenant $16 \mu\text{F cm}^{-2}$, on calcule un facteur de rugosité de 1760 environ soit une surface réelle d'électrode de 220 cm^2 environ.

3.3. Mesures à l'électrode disque-anneau

3.3.1. Courant de disque et cinétique globale de la réduction de O_2 . A courant nul, dans KOH 1 M à 15°C , les potentiels d'abandon dans KOH 1 M à 15°C due disque d'oxyde sont $-50, +18, +42, +43$ et $+63 \text{ mV (Hg/HgO)}$ pour $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ et $0,4$, respectivement. Sous polarisation cathodique, en

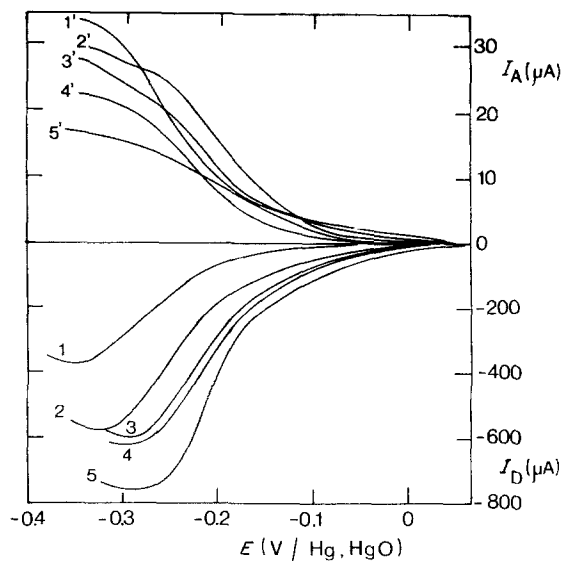


Fig. 2. Réduction de O_2 sur $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ dans KOH 1 M à 15°C en solution, saturée avec O_2 ; $\omega = 2500 \text{ tours min}^{-1}$; courant de disque (I_D) en fonction du potentiel et courant d'anneau à $0,7 \text{ V (Hg/HgO)}$, (1,1') $x = 0$; (2,2') $x = 0,1$; (3,3') $x = 0,2$; (4,4') $x = 0,3$; (5,5') $x = 0,4$.

solution saturée d'oxygène, les courants de disque, I_D , doivent être corrigés du faible courant cathodique qui est observé sous N_2 , et qui est dû à des modifications électrochimiques de la surface des oxydes. De plus, il faut faire plusieurs balayages de potentiel dans chaque direction à différentes vitesses de rotation de l'électrode pour obtenir des courants stabilisés, car, aux premiers balayages, on observe un effet d'hystérésis qui est sans doute attribuable aux processus d'adsorption-désorption de O_2 sur la surface de l'électrocatalyseur. Ceci étant, nous avons obtenu une très bonne reproductibilité des courants de disque pour des électrodes neuves ou régénérées de composition donnée.

La Fig. 2 montre, à côté des courants d'anneau, les courants de disque, I_D , obtenus à 2500 t min^{-1} pour les 5 compositions d'oxyde étudiées, à une vitesse de balayage du potentiel de 5 mV s^{-1} . On observe que, pour un potentiel donné, le courant de réduction de O_2 sur le disque augmente avec la teneur en cuivre dans l'oxyde. On obtient une seule vague de réduction, ce qui montre que le graphite utilisé ne participe pas de façon significative au processus électrocatalytique. En effet, il est connu [14, 21] que sur certains graphites on

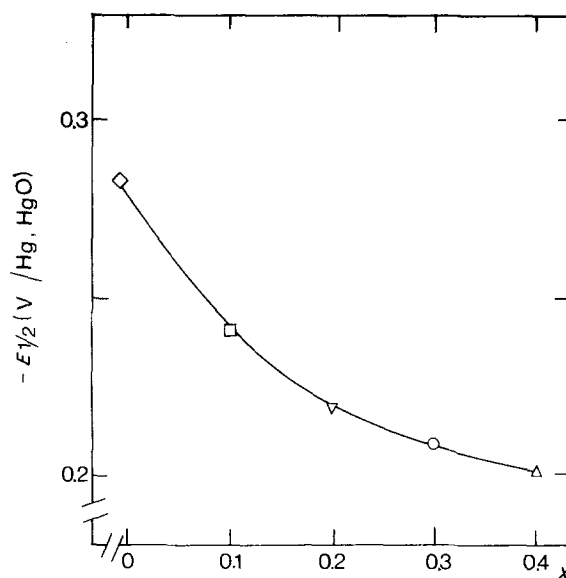


Fig. 3. Variation du potentiel de demie-vague en fonction de x .

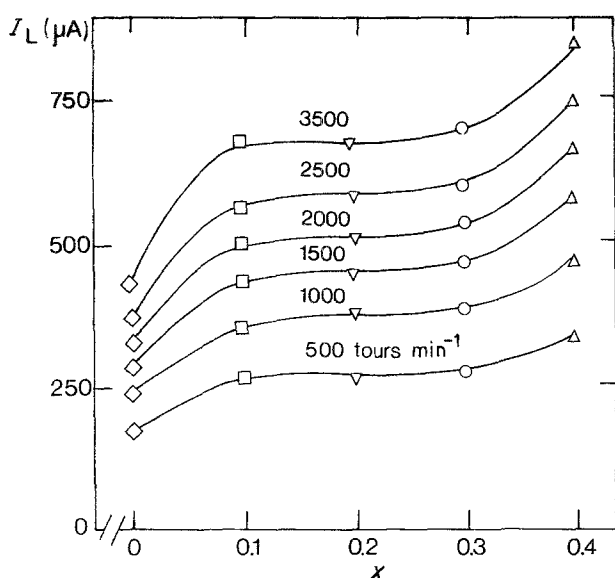


Fig. 4. Courant limite de diffusion pour la réduction de l'oxygène sur les oxydes $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ en fonction de x et de la vitesse de rotation de l'électrode.

observe deux vagues au cours de la réduction de O_2 , la première vague correspondant à l'électroréduction à $2e^-$ de O_2 en HO_2^- . On voit Fig. 3 que le potentiel de demi-vague est déplacé vers les potentiels moins négatifs quand x augmente, c'est à dire que la surtension de réduction de O_2 décroît quand la quantité de cuivre croît: c'est sur l'oxyde de composition $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ que la réaction est la plus rapide. La raison en est qu'au fur et à mesure que l'on substitue des atomes de Mn par des atomes de Cu, en particulier les ions Mn^{3+} par les ions Cu^{2+} et Cu^+ , la concentration des ions Mn^{4+} , qui sont des sites actifs en surface [9, 10] croît pour maintenir l'électroneutralité dans la structure spinelle.

Nous avons observé que le courant limite sur le disque, I_L , était proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, du moins jusqu'à 4000 t min^{-1} , ce qui indique qu'il s'agit bien d'un courant qui est limité par la diffusion de l'espèce électroactive en régime d'écoulement laminaire. Sa valeur est de l'ordre de grandeur de celle qui peut être calculée théoriquement à partir de l'équation de Levich [23]

$$I_L = nFAD^{2/3}v^{-1/6}C\omega^{1/2}$$

avec $n = 4$, $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$, $D = D_{\text{O}_2} = 1,59 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $v = 0,95 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C = C_{\text{O}_2} = 0,89 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ et ω en rd s^{-1} . En utilisant la surface géométrique du disque $A = 0,125 \text{ cm}^2$, on calcule en effet 260, 370, 460, 530, 600 et $700 \mu\text{A}$ pour 500, 1000, 1500, 2000, 2500 et 3500 t min^{-1} , respectivement. L'accord est d'autant plus satisfaisant que l'électrode présente une rugosité de surface très élevée, qu'une fraction de la surface peut être rendue inactive par le Téflon et le graphite non électrocatalytique, et que la densité des sites actifs varie avec la composition de l'oxyde.

La Fig. 4 montre d'ailleurs que I_L dépend de la quantité de cuivre, qui conditionne la concentration des ions Mn à la surface.

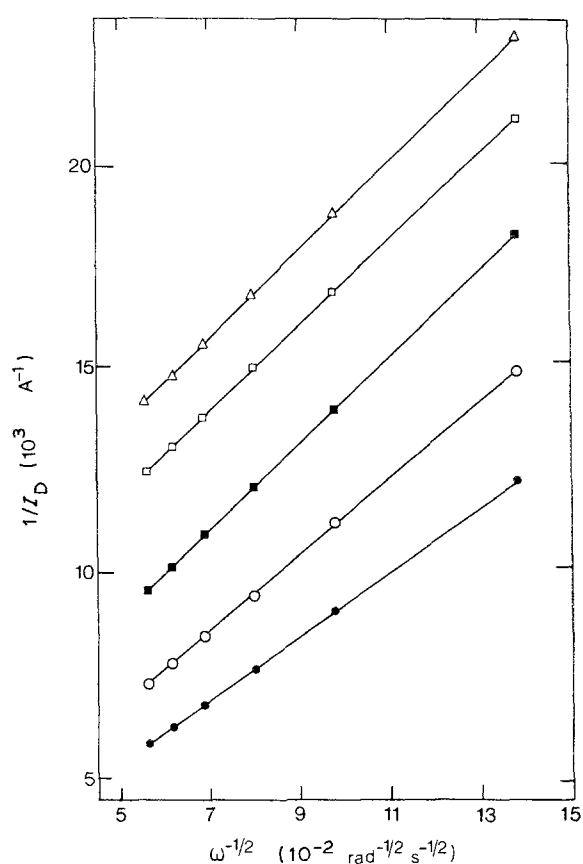


Fig. 5. Relation $1/I_D$ vs $\omega^{-1/2}$ pour la réduction de l'oxygène sur CuMn_2O_4 à différentes surtensions. $\eta = -0,16 \text{ V}$ (Δ); $-0,18 \text{ V}$ (\square); $-0,20 \text{ V}$ (\blacksquare); $-0,22 \text{ V}$ (\circ); $-0,24 \text{ V}$ (\bullet).

Néanmoins, si la profondeur moyenne des rugosités à la surface d'un matériau compact d'électrode est petite devant l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst, une électrode disque tournant de ce matériau se comportera pratiquement, en régime d'écoulement laminaire, comme une électrode à disque tournant lisse ($I_L \propto \omega^{1/2}$) [25, et références citées]. En outre, si la surface réactive d'un disque lisse, en régime d'écoulement laminaire, est partiellement bloquée vis-à-vis de la réaction d'électrode, il a été montré qu'un taux de blocage inférieur à 25% n'entraîne pas une diminution de I_L de plus de 5% [26]. Il y a tout lieu de considérer, en fonction des intensités des courants de disque et de leur dépendance avec ω , que les électrodes d'oxydes étudiées dans ce travail se comportent comme des disques plans obéissant à l'équation de Levich. Le traitement théorique utilisé (voir section suivante) est donc tout à fait justifié, d'autant plus qu'il repose sur les variations des rapports I_D/I_A et $(I_L - I_D)/I_A$ des courants de disques aux courants d'anneaux, et non sur les valeurs absolues de ces courants.

Les Figs 5-9 montrent qu'on observe, en fonction du potentiel d'électrode, comme le prévoit la théorie, des relations linéaires du type $1/I_D = A + B\omega^{-1/2}$ qui s'interprètent en posant $B\omega^{-1/2} = 1/I_L$ et $A = 1/I_K$ [24]. I_K est le courant cinétique sans transport: $I_K = nFA_{\text{réel}}k_f(E)C_{\text{O}_2}$, où $A_{\text{réel}}$ est la surface réelle d'électrode, $k_f(E)$ la constante cinétique de la réaction globale de la réduction de O_2 et C_{O_2} la concentration

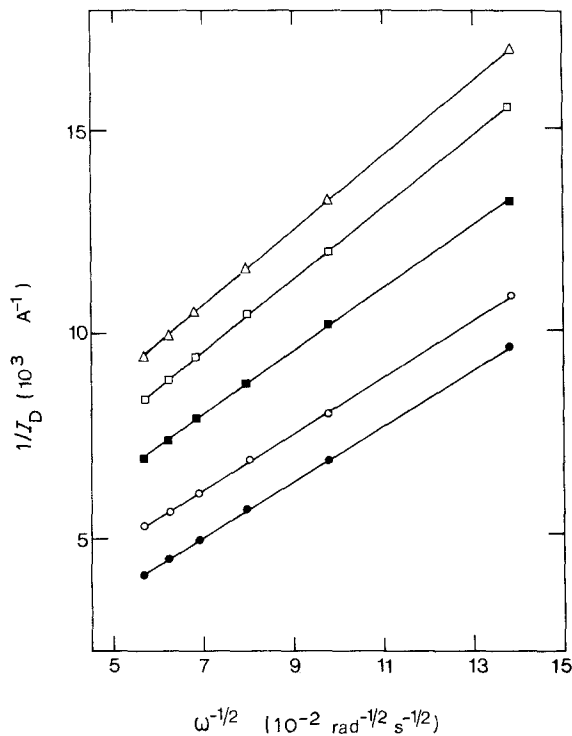


Fig. 6. Relation $1/I_D$ vs $\omega^{-1/2}$ pour la réduction de l'oxygène sur $\text{Cu}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ à différentes surtensions. $\eta = -0,16 \text{ V}$ (Δ); $-0,18 \text{ V}$ (\square); $-0,20 \text{ V}$ (\blacksquare); $-0,22 \text{ V}$ (\circ); $-0,24 \text{ V}$ (\bullet).

volumique en O_2 dissout dans l'électrolyte. $k_f(E)$ est ici une constante cinétique apparente, dans la mesure où on ne prend pas en compte la concentration surfacique des sites actifs du catalyseur qui réagissent avec le dioxygène.

Les droites ont un coefficient de corrélation $r^2 > 0,99$. Le fait d'obtenir des droites confirme que le processus est du 1er ordre en C_{O_2} . L'extrapolation à l'origine ($\omega = \infty$) donne, pour chaque segment, un courant I_K à partir duquel nous avons calculé la densité de courant cinétique (rapporté à la surface réelle)

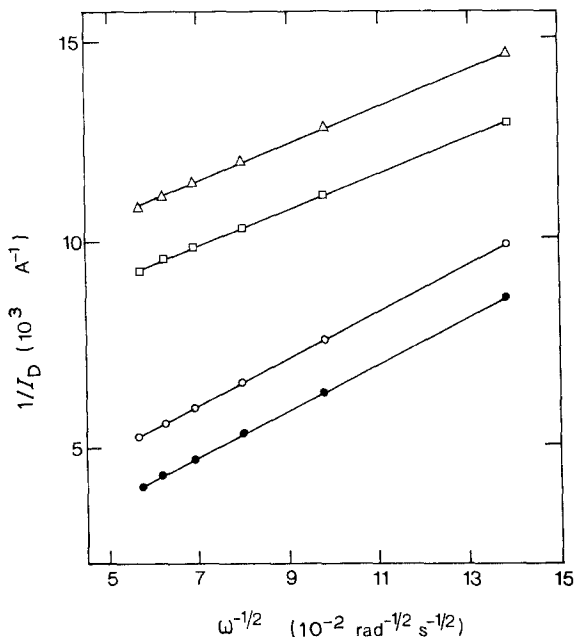


Fig. 7. Relation $1/I_D$ vs $\omega^{-1/2}$ pour la réduction de l'oxygène sur $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ à différentes surtensions. $\eta = -0,16 \text{ V}$ (Δ); $-0,20 \text{ V}$ (\blacksquare); $-0,22 \text{ V}$ (\circ); $-0,24 \text{ V}$ (\bullet).

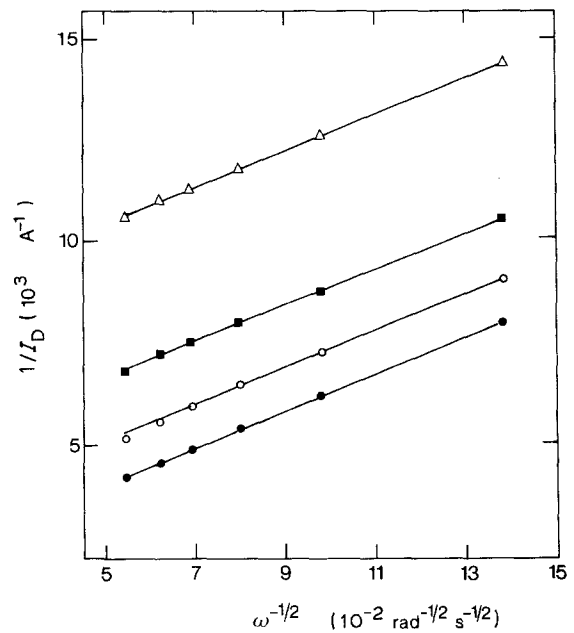


Fig. 8. Relation $1/I_D$ vs $\omega^{-1/2}$ pour la réduction de l'oxygène sur $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ à différentes surtensions. $\eta = -0,16 \text{ V}$ (Δ); $-0,20 \text{ V}$ (\blacksquare); $-0,22 \text{ V}$ (\circ); $-0,24 \text{ V}$ (\bullet).

$i_K = I_K/A_{\text{réel}}$, ainsi que la constante cinétique k_f de la réaction globale d'électro-réduction de O_2 pour chacune des compositions d'oxyde et surtensions considérées (Tableau 2). On constate une augmentation de i_K et donc de k_f , avec la surtension appliquée. Néanmoins à une surtension donnée, ces deux paramètres ne sont pas significativement affectés par la composition des oxydes.

3.3.2. Courants d'anneau. L'anneau est fixé à $+0,7 \text{ V}$ (Hg/HgO). Le courant d'anneau correspond à l'oxydation de l'intermédiaire HO_2^- formé (voir section suivante). En fonction du potentiel réactionnel du disque on observe qu'aux fortes surtensions l'intensité

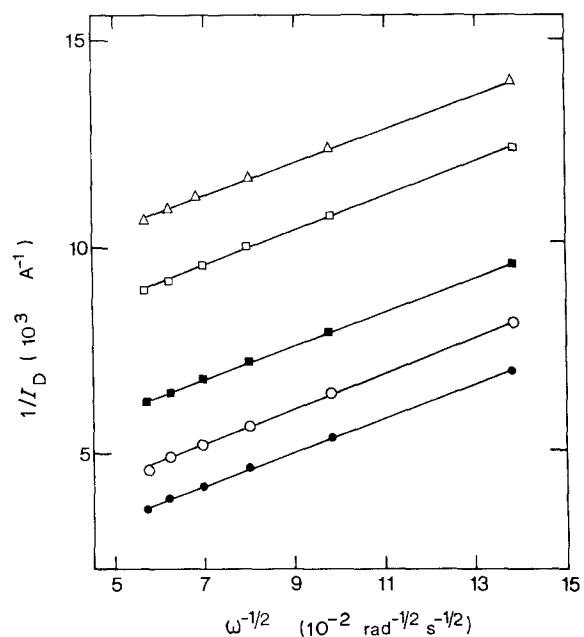


Fig. 9. Relation $1/I_D$ vs $\omega^{-1/2}$ pour la réduction de l'oxygène sur $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ à différentes surtensions. $\eta = -0,16 \text{ V}$ (Δ); $-0,18 \text{ V}$ (\square); $-0,20 \text{ V}$ (\blacksquare); $-0,22 \text{ V}$ (\circ); $-0,24 \text{ V}$ (\bullet).

Tableau 2. Valeurs de i_k et k_f pour la réduction de O_2 sur $Cu_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ à différentes surtensions η (en volt): $C_{O_2} = 0,89 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$

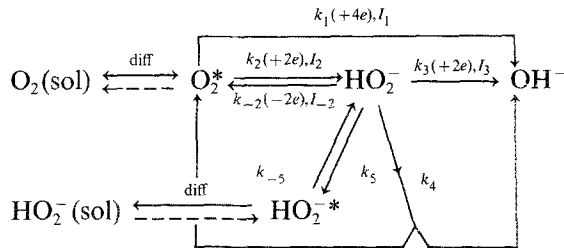
x	η (V)					
	$i_k \times 10^6$ ($A \text{ cm}^{-2}$)			$k_f \times 10^6$ (cm s^{-1})		
	-0,16	-0,20	-0,24	-0,16	-0,20	-0,24
0	0,5	1,1	3,5	3,0	6,6	20
0,1	0,9	1,5	3,5	5,5	8,9	20
0,2	0,5	-	5,1	3,1	-	30
0,3	0,6	1,1	3,3	3,3	6,3	21
0,4	0,6	1,3	3,4	3,4	7,5	21

de courant d'anneau varie avec x suivant la séquence $x = 0 > 0,1 > 0,2 > 0,3 > 0,4$, tandis qu'aux petites surtensions la séquence est inversée et c'est l'oxyde $CuMn_2O_4$ qui produit le moins de HO_2^- . Ceci montre que la réduction de l'oxygène suit sans doute un chemin réactionnel qui est fonction du potentiel appliqué.

4. Discussion

4.1. Analyse à l'électrode disque-anneau

Nous supposons que la réaction globale d'électroréduction de O_2 obéit au schéma réactionnel suivant, qui est généralement accepté en milieu alcalin:



Deux chemins réactionnels peuvent être distingués: la réduction directe, à $4e^-$ (constante k_1) et la réduction par l'intermédiaire HO_2^- , en deux étapes consécutives à $2e^-$ chacune (k_2 et k_3). De plus les ions HO_2^- (adsorbés) peuvent se décomposer chimiquement (k_4) ou bien se désorber (k_5). La réaction de réoxydation de HO_2^- (adsorbé) est prise en compte (k_{-2}), ainsi que l'existence de l'équilibre d'adsorption HO_2^- (adsorbé) \rightleftharpoons HO_2^* (près de l'électrode) (k_{-5} , k_5). Enfin les espèces au voisinage de l'électrode (O_2^* , HO_2^-) y parviennent ou s'en éloignent par diffusion. Dans ce travail, notre objectif se limite à établir quel est le chemin réactionnel emprunté préférentiellement par le système (réduction directe en OH^- , chemin 1, ou par l'intermédiaire HO_2^- , chemin 2) en fonction des deux paramètres que sont le potentiel d'électrode et la composition de l'oxyde, aussi avons-nous analysé les résultats des mesures à l'électrode disque-anneau selon le schéma réactionnel simple ci-dessus, sans prendre en compte le recyclage de O_2 [4].

En régime stationnaire, on obtient à partir des relations qui expriment (i) la constance de la concen-

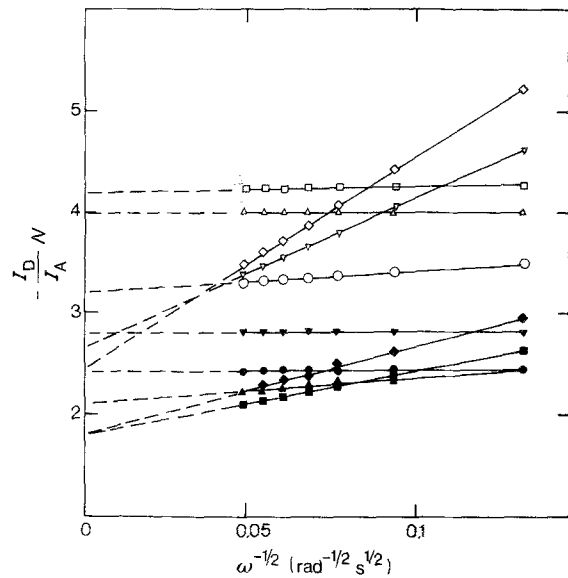


Fig. 10. Relation $(I_D/I_A)N$ vs $\omega^{-1/2}$ pour différentes surtensions; $x = 0$ (symboles noirs) et $x = 0,1$ (symboles blancs). $\eta = -0,16$ V (\blacktriangledown); $-0,18$ V (\blacksquare); $-0,20$ V (\blacktriangle); $-0,22$ V (\blacksquare); $-0,24$ V (\blacklozenge).

tration surfacique de HO_2^- (adsorbé); (ii) les courants I_D et I_A ; (iii) l'équilibre d'adsorption HO_2^*/HO_2^- (adsorbé), les relations [1-4]:

$$-N \frac{I_D}{I_A} = J + S\omega^{-1/2}$$

$$J = 1 + 2 \frac{k_1}{k_2}$$

$$S = \frac{k_{-5}}{k_5} 2k_3 + k_4 + \frac{2k_1}{k_2} (k_{-2} + k_3 + k_4) Z_{HO_2^-}^{-1}$$

avec $Z_{HO_2^-}^{-1} = 0,62 D_{HO_2^-}^{2/3} \nu^{-1/6}$ ($D_{HO_2^-}$, coefficient de diffusion des ions HO_2^- et ν , viscosité cinématique de l'électrolyte).

Le rapport k_1/k_2 peut être obtenu à partir de l'ordonnée, J , des droites $-N(I_D/I_A)$ vs $\omega^{-1/2}$, tracées à surtension constante. Si la réduction de O_2 se déroule uniquement par l'intermédiaire de HO_2^- ($k_1 = 0$), on doit avoir $J = 1$. Par contre, une valeur $J > 1$ signifie que, probablement, la réduction de O_2 emprunte simultanément les deux chemins de réduction ($k_2 \neq 0$, $k_1 \neq 0$), à 2 et 4 électrons. La pente S ne peut être que nulle ou positive. Des droites parallèles à l'abscisse ($S = 0$) sont obtenues si HO_2^- est stable sur le disque (par exemple si k_{-2} , k_3 , $k_4 = 0$). Si $S > 0$, on a une indication selon laquelle les intermédiaires

Tableau 3. Rapport k_1/k_2 en fonction de la composition des oxydes et de la surtension η , en volt

Oxyde	η (V)				
	-0,16	-0,18	-0,2	-0,22	-0,24
$CuMn_2O_4$	0,9	0,6	0,5	0,4	0,4
$Cu_{1,1}Mn_{1,9}O_4$	1,6	1,4	1,1	0,8	0,7
$Cu_{1,2}Mn_{1,8}O_4$	2,4	2,2	1,9	1,5	1,2
$Cu_{1,3}Mn_{1,7}O_4$	2,9	2,7	2,3	1,1	0,7
$Cu_{1,4}Mn_{1,6}O_4$	4,2	3,9	3,6	2	0,7

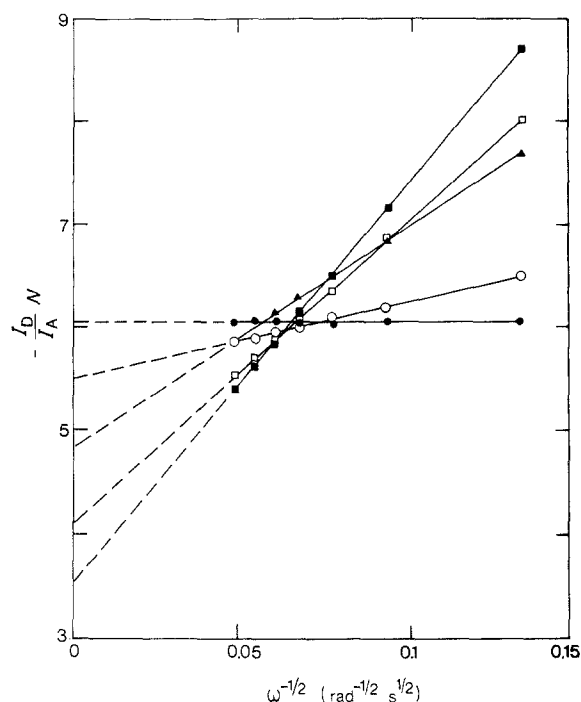


Fig. 11. Relation $(I_D/I_A)N$ vs $\omega^{-1/2}$ pour différentes surtensions; $x = 0,2$. $\eta = -0,16$ V (●); $-0,18$ V (○); $-0,20$ V (▲); $-0,22$ V (□); $-0,24$ V (■).

HO_2^- subissent une transformation ultérieure. J dépend du rapport k_1/k_2 qui est fonction du potentiel imposé.

La constante k_2 peut être obtenue à partir de graphiques $N(I_L - I_D)/I_A$ vs $\omega^{1/2}$, où I_L est courant limite dû à la diffusion de l'oxygène, selon la méthode de double extrapolation qui a été proposée par Bagotzky *et al.* [11].

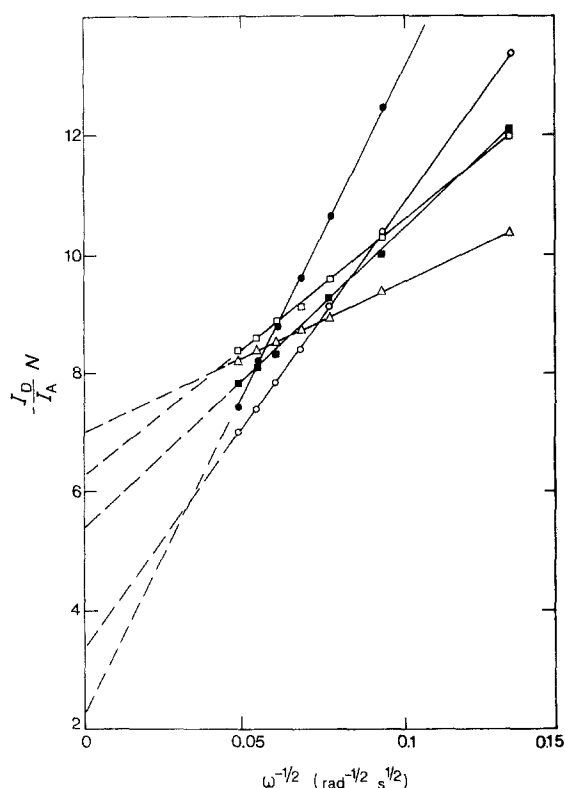


Fig. 12. Relation $(I_D/I_A)N$ vs $\omega^{-1/2}$ pour différentes surtensions; $x = 0,3$. $\eta = -0,16$ V (Δ); $-0,18$ V (□); $-0,20$ V (■); $-0,22$ V (○); $-0,24$ V (■).

Tableau 4. Valeur de $k_2 \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ en fonction de η et x

Oxyde	η (V)				
	-0,16	-0,18	-0,2	-0,22	-0,24
CuMn_2O_4	6,1	8,9	19,7	76,2	87,6
$\text{Cu}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$	5,3	8,9	16,8	29,8	80,9
$\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$	2,9	3,5	7,1	17,0	72,9
$\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$	2,3	2,6	5,2	14,2	39,4
$\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$	1,9	2,4	4,2	8,2	-

Les Figs 10–13 montrent les droites $-N(I_D/I_A)$ vs $\omega^{-1/2}$ obtenues sur les oxydes étudiés à différentes surtensions. Dans tous les cas, on observe que la pente croît et que l'ordonnée à l'origine décroît avec l'augmentation de η , en particulier pour $x = 0,2; 0,3; 0,4$. Etant donné que la pente est positive, tout semble indiquer que les ions HO_2^- formés sont postérieurement décomposés. Si l'on compare l'allure des courbes obtenues avec celles de la littérature, on constate que la réduction électrocatalytique de O_2 sur nos spinelles se déroule comme sur les oxydes mixtes de nickel et cobalt étudiés par Tarasevich *et al.* [5–7]. Dans le cas présent, la proportion de la réduction de l'oxygène via la formation des ions HO_2^- est fonction du potentiel et de la composition des électrocatalyseurs. Ainsi, pour un oxyde de composition donnée, on observe que la quantité de HO_2^- formée (mesurée par k_2) augmente au fur et à mesure que la surtension cathodique croît (Tableau 4), mais que, à potentiel donné, elle diminue avec la teneur en cuivre x des oxydes. Le rapport k_1/k_2 de la vitesse de réduction directe de O_2 en OH^- sur la vitesse de réduction indirecte par l'intermédiaire de HO_2^- décroît, sur tous les oxydes étudiés, en fonction de la surtension appliquée. A surtension égale, ce rapport augmente avec la teneur en cuivre de l'oxyde. Il varie le plus, à composition donnée, entre les fortes et les faibles surtensions, pour l'oxyde $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ le plus riche en cuivre. A partir des graphiques $(I_L - I_D)/I_A$ vs $\omega^{1/2}$ (non représentés) il a été possible de calculer $k_s = k_3 + k_4 - k_{-2}$ (Tableau 5), qui traduit la cinétique de la décomposition des ions HO_2^- . Les variations observées de k_s avec η et la composition des oxydes sont en accord avec les résultats obtenus sur d'autres oxydes mixtes de structure spinelle [5, 7, 8].

Dans ce type de réactions multiélectroniques présentant des intermédiaires adsorbés, il semble que les propriétés des sites donneurs et accepteurs

Tableau 5. Valeurs de $k_s \times 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ en fonction de la surtension et de la composition des oxydes

Oxyde	η (V)				
	-0,16	-0,18	-0,2	-0,22	-0,24
CuMn_2O_4	5	6	16	5,6	16,6
$\text{Cu}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$	1,8	6,9	9,4	9,7	34,3
$\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$	0	0	3,3	11	30,7
$\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$	-	1,6	3,3	12,8	34,6
$\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$	1,4	2,4	1,3	2,2	-

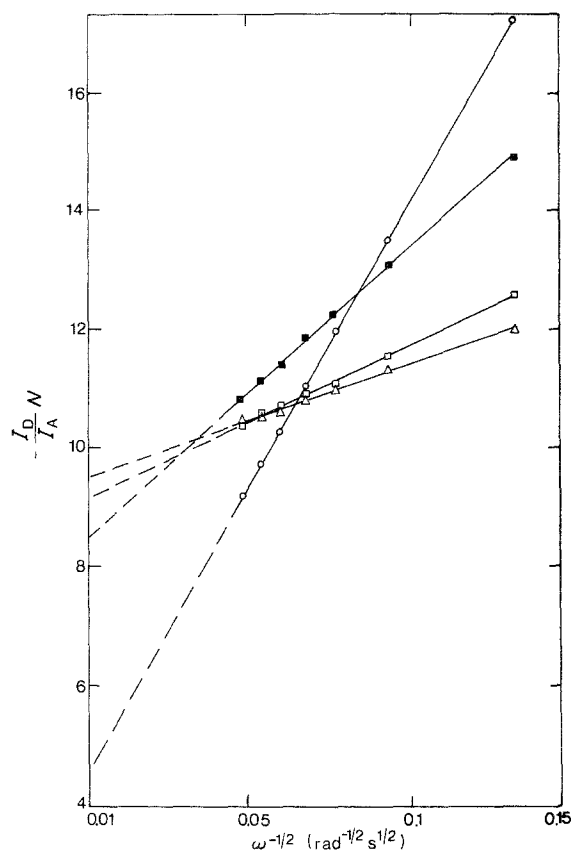


Fig. 13. Relation $(I_D/I_A)N$ vs $\omega^{-1/2}$ pour différentes surtensions; $x = 0,4$. $\eta = -0,16$ V (Δ); $-0,18$ V (\square); $-0,20$ V (\blacksquare); $-0,22$ V (\circ).

d'électrons du catalyseur jouent un rôle important, comme cela a déjà été signalé [27, 28]. Des réactions parallèles semblables ont été également observées sur platine [29] et sur thiospinelles [30] en milieu alcalin.

La relation entre J et S , par contre, n'est pas linéaire (Fig. 14). Un comportement analogue a été observé avec les oxydes Co_3O_4 et NiCo_2O_4 [5, 8], qui montre que k_1 et k_2 sont différemment fonction du potentiel, les deux réactions pouvant se faire indépendamment l'une de l'autre. Cette observation est à relier avec les résultats obtenus ci-dessus, qui montrent en outre que les manganites de cuivre décomposent l'eau oxygénée par un processus de catalyse chimique.

4. Conclusions

L'étude de la réduction électrocatalytique de l'oxygène sur les spinelles $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ en milieu alcalin par électrode disque-anneau a démontré que la réaction se fait bien selon le schéma réactionnel qui met en jeu deux voies parallèles formant des ions OH^- ainsi que des intermédiaires HO_2^- . Le résultat essentiel de l'étude de cet oxyde mixte est que la quantité d'ions HO_2^- formés diminue au fur et à mesure que le contenu en cuivre dans l'oxyde augmente. L'augmentation de la teneur en Cu favorise donc la réduction directe de O_2 au détriment de la réduction indirecte par l'intermédiaire des HO_2^- . Les deux réactions semblent se produire indépendamment l'une de l'autre, les constantes cinétiques k_1 et k_2 qui les caractérisent variant

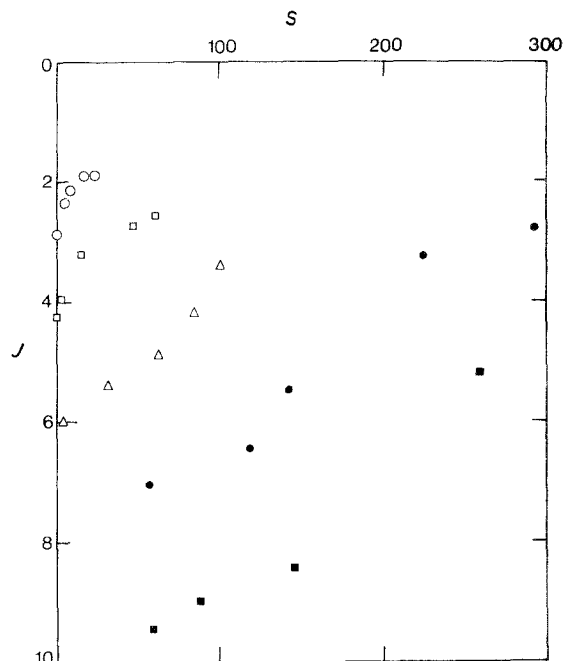


Fig. 14. Relation expérimentale entre J et S (voir le texte). $x = 0$ (\circ); $0,1$ (\square); $0,2$ (Δ); $0,3$ (\bullet); $0,4$ (\blacksquare).

différemment en fonction du potentiel appliqué. En outre, les ions Mn(III) et Mn(IV) jouent probablement le même rôle de donneur-accepteur des électrons vis-à-vis de la décomposition catalytique des ions HO_2^- comme de la réduction de l'oxygène.

Remerciements

Ce travail a été financièrement supporté par le Dicyt, Universidad de Santiago de Chile (Contrat No. 84-32 GZ) et le Fondecyt (Contrat No. 1431-86). On remercie Monsieur José Astrosa de la Comisión Chilena de Energía Nuclear pour les analyses des tailles des particules des oxydes. J. L. Gautier remercie le Ministère Français des Affaires Étrangères pour l'aide financière qui lui a permis de séjourner à Strasbourg.

References

- [1] V. S. Bagotskii, M. R. Tarasevich et V. Yu. Filinovskii, *Elektrokhimiya* **5** (1969) 1218.
- [2] H. S. Wroblowa, Y. Chin-Pan et G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.* **69** (1976) 195.
- [3] Yu. V. Pleskov et V. Yu. Filinovskii, 'The Rotating Disc Electrode', Consultants Bureau, New York (1976).
- [4] A. J. Appleby et M. Savy, *J. Electroanal. Chem.* **92** (1978) 15.
- [5] R. Kh. Burshtein, M. R. Tarasevich, A. M. Khutornoi, V. S. Vilinskaya, F. Z. Sabirov, I. I. Astakhov et G. G. Teplitskaya, *Elektrokhimiya* **11** (1975) 1064.
- [6] M. R. Tarasevich, V. S. Vilinskaya, A. M. Khutornoi, R. Kh. Burshtein, F. V. Makordei et Yu. A. Tkack, *Elektrokhimiya* **12** (1976) 504.
- [7] R. Kh. Burshtein, M. R. Tarasevich, A. M. Khutornoi et V. S. Vilinskaya, *Elektrokhimiya* **11** (1975) 1068.
- [8] A. M. Trunov, A. A. Domnikov, G. L. Reznikov et F. R. Yuppets, *Elektrokhimiya* **15** (1979) 783; A. Trunov et N. Verinikina, *Soviet Electrochem.* **17** (1981) 115.
- [9] H. Nguyen Cong, P. Chartier et J. Brenet, *J. Appl. Electrochem.* **7** (1977) 383, 395.
- [10] H. Nguyen Cong et J. Brenet, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 433.

- [11] L. W. Niedrach et H. Alford, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 117.
- [12] S. M. Jasem et A. C. C. Tseung, *ibid.* **126** (1979) 1353.
- [13] P. Rasiyah et A. C. C. Tseung, in 'Proceedings Symp. on Electrocatalysis, (édité par W. E. O'Grady, P. N. Ross et F. G. Will), Electrochem. Soc., Vol. 82, No. 2, p. 368.
- [14] M. Appel et A. J. Appleby, *Electrochim. Acta* **23** (1978) 1243.
- [15] A. D. S. Tantram et A. C. C. Tseung, *Nature* **221** (1969) 167.
- [16] A. C. C. Tseung et H. L. Bevan, *J. Mater. Sci.* **5** (1970) 604.
- [17] K. Kordesh, S. Jahangir et M. Schautz, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 1589.
- [18] M. Beley, J. Brenet et P. Chartier, *Ber Bunsenges. Physik Chem.* **79** (1975) 317.
- [19] I. Marcos et E. Yeager, *Electrochim. Acta* **15** (1970) 953.
- [20] J. P. Hoare, *Electrochim. Acta* **27** (1982) 1751.
- [21] V. S. Vilinskaya, N. G. Bulavina, V. Ya. Shepelev et R. Kh. Burshtein, *Elektrokhimiya* **15** (1979) 932.
- [22] J. O'M. Bockris et T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 290.
- [23] S. Levine et A. L. Smith, *Disc. Faraday Soc.* **52** (1971) 290.
- [24] A. J. Bard et L. R. Faulkner, 'Electrochimie: Principes, Méthodes et Applications', Masson, Paris (1983) p. 318.
- [25] L. Mollet et M. Daguene, *J. Chim. Phys.* **78** (1981) 61.
- [26] A. Caprani, *J. Chim. Phys.* **72** (1975) 171.
- [27] N. I. Rysintseva, E. I. Khrushcheva, N. A. Shumilova et A. M. Trunov, *Elektrokhimiya* **10** (1974) 822.
- [28] H. Nguyen Cong, P. Chartier et J. Brenet, *J. Appl. Electrochem.* **7** (1977) 395.
- [29] V. S. Bagotskii, N. A. Shumilova, G. P. Samoilov et E. I. Khrushcheva, *Electrochim. Acta* **17** (1972) 1625.
- [30] H. Behret, H. Binder, W. Clauberg et G. Sandstede, *Electrochim. Acta* **23** (1978) 1023.