



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O.B. 588 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 2240-1
CABLE: OENRATOM - TELEX 460882-1

H4.SMR/193 - 6

"COLLQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".
(26 août - 11 septembre 1986).

" LES OXYDES MIXTES EN TANT QUE MATHIAUX D'ELECTRODES POUR
L'ENERGETIQUE ELECTROCHIMIQUE.
STRUCTURE ET REACTIVITE. "

J.L. Gautier
Universidad de Santiago de Chile
Santiago, Chile

Ces notes de recherche provisoires, sont destinées aux participants. Eventuelle-
ment, d'autres copies seront disponibles au bureau 231.

COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE

TRIESTE - 26 AOUT - 11 SEPTEMBRE 1986

LES OXYDES MIXTES EN TANT QUE MATERIAUX D'ELECTRODES POUR L'ENERGETIQUE
ELECTROCHIMIQUE. STRUCTURE ET REACTIVITE.

J.L. GAUTIER

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencia,
Universidad de Santiago de Chile, Casilla 5659, Santiago 2 (CHILI).

La recherche intensive de nouveaux matériaux pouvant concourir aux économies d'énergie ou de matières premières est une priorité reconnue par tous les pays et elle est soutenue par de nombreux programmes internationaux.

L'examen de la réactivité électrochimique des oxydes mixtes métalliques et l'étude de leur structure présentent certainement à l'heure actuelle un intérêt lors des recherches comme électrodes réductibles, électrocatalyseurs et comme photoanodes ou photocathodes pour le développement des cellules de conversion d'énergie. En particulier, les oxydes mixtes contenant des ions manganèse sont susceptibles de présenter des comportements électrochimiques et photoélectrochimiques intéressants compte tenu du niveau électronique favorable $3d^5$ du manganèse.

Nous présentons ici des résultats nouveaux obtenus par mon groupe sur la réduction cathodique des spinelles cubiques $Cu_xNi_{0,6-0,2x}Mn_{2,4-0,8x}O_4$ ($0,75 \geq x \geq 0$), l'activité électrocatalytique vis à vis de la réduction de l'oxygène sur spinelles quadratiques $Cu_xCr_{1-x}Mn_2O_4$ ($1 \geq x \geq 0$) et cubiques $Cu_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0,4 \geq x \geq 0$) ainsi que la photoélectrolyse de l'eau en employant des électrodes solides $Ni_xZn_{1-x}Mn_2O_4$ ($1 \geq x \geq 0$).

Les électrodes des oxydes mixtes ont été préparées par des méthodes thermiques. L'examen des méthodes de synthèse a déjà été présenté dans d'autres travaux⁽¹⁻⁶⁾.

D'une manière générale, les répartitions ioniques des oxydes mixtes sujet de cet étude ont été obtenues par des mesures de diffraction des rayons X et par une série d'analyses comportant mesures des paramètres de la maille, masse volumique, degré d'oxydation global, analyse thermogravimétrique, mesures magnétiques, de conductivité électrique et analyse par spectroscopie i.r. Les deux méthodes permettent aboutir aux mêmes résultats⁽⁷⁾. En outre, on a eu information sur le caractère semiconducteur de la surface en mesurant le potentiel de bande plate, point isoelectrique, constante de Curie et titrage des groupes acides ou basiques en surface. On a examiné la surface des électrodes par BET et MEB. L'étude de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a montré dans tous le cas un comportement ferrimagnétique. D'autre part, les analyses désignées ci-dessus ont permis constater que nous sommes en présence de composés stoechiométriques⁽¹⁾.

(1) Du point de vue de l'électroreduction à l'état solide, par exemple, nous avons déterminé les courbes E-I à $v = 100 \text{ mV mn}^{-1}$ dans H_2SO_4 1N (Fig. 1) et 8N (Fig. 2) des composés du système Cu-Ni-Mn-O. On voit qu'il y a deux processus de réduction avant la décharge du proton. Le premier est attribué à la réduction des ions Mn^{n+} $n \geq 3$ et le deuxième aux ions Ni^{2+} . La Figure 3 montre lors la réduction à $I = \text{cte}$ (1) 1, (2) 3, (3) 5, (4) 10 mA, que la réactivité électrochimique est maximum quand on a remplacé nickel et manganèse par 0,5 atomes de cuivre. En effet, le remplacement progressif par des atomes de cuivre fait diminuer nettement l'énergie d'activation de conduction des spinelles (Figure 4). La réactivité observée ne peut pas être expliquée par la seule concentration des ions manganèse ou le rapport Mn^{4+}/Mn^{3+} en sites octaédriques des spinelles, parce que le produit avec $x = 0,75$ devrait avoir une réactivité supérieure à celle correspondant à $x = 0,5$ (Tableau I). Nous proposons pour les composés avec $x \neq 0$ la répartition générale : $Cu_a^+ Mn_{1-a-b}^{3+} Mn_b^{2+} (Ni_{0,6-0,2x}^{2+} Cu_{x-a}^{2+} Mn_{1,8-1,6x-b}^{3+} Mn_{0,8x-0,4+a+b}^{4+})O_4$ obtenue par comparaison entre les valeurs mesurées et calculées du paramètre de maille 'a' et de la constante de

Curie (Tableau II). La structure ionique du composé avec $x = 0$ a été proposée par Larson et al⁽⁸⁾ : $Mn_{0,8}^{2+}Mn_{0,2}^{3+}(Ni_{0,58}^{2+}Mn_{1,04}^{3+}Mn_{0,38}^{4+})O_4$.

Tableau I. Répartition cationique des spinelles $Cu_xNi_{0,6-0,2x}Mn_{2,4-0,8x}O_4$.

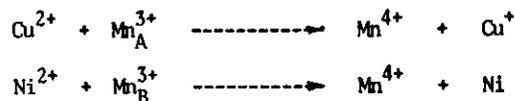
x	Sites A			Sites B				Mn_t^{4+}
	Cu^+	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}	
0,25	0,06	0,94	---	0,55	0,19	0,46	0,8	1,26
0,5	0,22	0,68	0,1	0,5	0,28	0,32	0,9	1,32
0,75	0,38	0,54	0,08	0,45	0,37	0,06	1,12	1,26

où t correspond à la quantité totale.

Tableau II. Paramètres de la maille et constante de Curie calculés et observés pour les oxydes du système Cu-Ni-Mn-O.

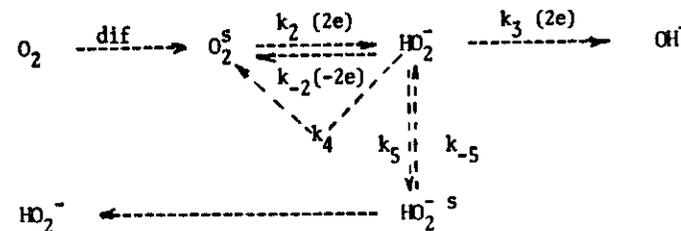
x	$a_{calc} (Å)$	$a_{obs} (Å)$	$C_M calc (^{\circ}K cm^3 mol^{-1})$	$C_M obs (^{\circ}K cm^3 mol^{-1})$
0,25	8,404	8,403	6,7	6,6
0,5	8,373	8,373	5,9	5,9
0,75	8,338	8,338	5,3	5,6

On peut considérer que la réactivité électrochimique des oxydes est liée à la concentration des ions Mn^{4+} provenant des processus rédox en phase solide simultanés suivants :



En effet, la teneur en Mn^{4+} totale (c'est à dire teneur initiale plus celle formée par les processus rédox) est maximum pour $x = 0,5$ (Tableau I). D'après la figure 5 il paraît évident que le comportement cathodique dépend de la teneur en Mn^{4+} provenant des processus rédox comme cela avait été déjà observé pour les spinelles $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$ ⁽³⁾ et $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ⁽⁹⁾.

(2) Du point de vue de l'activité électrocatalytique des oxydes mixtes vis à vis de la réduction de l'oxygène, nous apportons par exemple des résultats nouveaux obtenus en employant des électrodes comme $Cu_xCr_{1-x}Mn_2O_4$ et $Cu_{1+x}Mn_{2-x}O_4$. Le mécanisme de réduction de l'oxygène est généralement représenté de la manière suivante (10,11) :



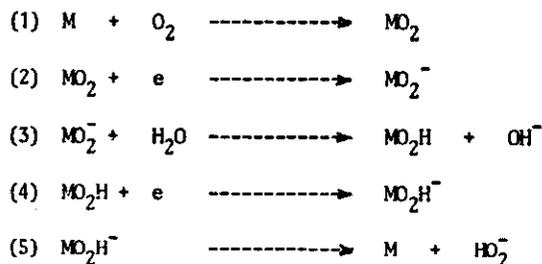
s = au voisinage de l'électrode.

Du point de vue expérimental nous avons utilisé comme électrodes des pastilles avec du graphite, du Teflon et l'oxyde métallique. La taille des particules d'oxydes dans tous le cas est comprise entre 1 et 60 μm . La Figure 6 montre la morphologie des oxydes purs et la Fig 7 celle de l'électrode oxyde-graphite-Teflon.

Les courbes stationnaires, corrigées de la chute ohmique, de réduction d' O_2 en milieu alcalin (KOH 1M) sur $Cu_xCr_{1-x}Mn_2O_4$ (figure 8) et $Cu_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (figure 9) montrent que dans le premier cas l'oxyde avec $x = 0,75$ et dans le deuxième l'oxyde avec $x = 0,4$ présentent la plus grande activité électrocatalytique. Pour

les deux series d'oxydes on constate un changement de pente de la droite Tafel (Fig. 10 et 11 respectivement) qui nous paraît correspondre à un changement de l'étape lente du mecanisme.

A partir de la détermination des paramètres cinétiques $\partial E/\partial \log i$, $\partial E/\partial pH$, $\partial \log i/\partial \log p_{O_2}$, $\partial \log i/\partial \log C_{OH^-}$ nous proposons le mecanisme reactionnel suivant, valable pour les deux familles d'oxydes :



En accord avec les paramètres mesurés et calculés nous avons constaté que :
 - aux fortes surtensions l'étape lente correspond à la réaction 2 et - aux faibles surtensions à la réaction 3 ; ceci entrainant les variations constatées de la pente de la droite Tafel.

L'étude par électrode disque-anneau (Fig. 12) a montré que la quantité d'ions HO_2^- formés, diminue au fur et à mesure que le contenu en cuivre de l'oxyde augmente. Cette augmentation favorise donc la réduction directe de l'oxygène en OH^- au détriment de la réduction à travers d'intermediaires HO_2^- . Ces deux réactions se produisent indépendamment l'une de l'autre comme le montre la Fig. 13. J et S étant l'ordonnée à l'origine et la pente des droites $I_D N/I_A$ vs $\omega^{-1/2}$ respectivement selon la relation :

$$\frac{I_D}{I_A} N = 1 + 2 \frac{k_1}{k_2} + \left[(k_3 - k_{-2}) + k_s \left(1 + \frac{2 k_1}{k_2} \right) \right] \frac{1}{z_{HO_2^-} \omega^{1/2}}$$

où $z_{HO_2^-} = 0,62 \frac{D^{2/3}}{HO_2^-} \nu^{-1/6}$, $k_s = k_3 + k_4 + k_{-2}$, k_1, k_2, \dots correspondent au schéma general rappelé ci-dessus (page 4).

Les Tableaux III et IV montrent les répartitions cationiques que nous proposons en fonction de x des composés $Cu_x Cr_{1-x} Mn_2 O_4$ et $Cu_{1+x} Mn_{2-x} O_4$. Elles conduisent à des paramètres (de maille et de Curie) en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement.

Tableau III. Répartition cationique des oxydes $Cu_x Cr_{1-x} Mn_2 O_4$.

x	Sites A			Sites B				Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺
	Cu ⁺	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	
0	--	1	--	--	1	1	--	--
0,1	0,04	0,96	--	0,06	0,9	0,94	0,1	0,11
0,3	0,135	0,77	0,095	0,165	0,7	0,93	0,205	0,22
0,5	0,38	0,62	--	0,12	0,5	0,88	0,5	0,57
0,75	0,565	0,435	--	0,185	0,25	0,815	0,75	0,92
1	0,03	--	0,97	0,97	--	1	0,03	0,03

Tableau IV. Répartition cationique des oxydes $Cu_{1+x} Mn_{2-x} O_4$.

x	Sites A			Sites B			Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺
	Cu ⁺	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ³⁺	Cu ²⁺	Mn ⁴⁺	
0	0,71	0,29	--	0,71	0,29	1	1,41
0,1	0,68	0,32	--	0,48	0,42	1,1	2,29
0,2	0,62	0,38	--	0,22	0,58	1,2	5,45
0,4	0,7	0,2	0,1	--	0,7	1,2	13

En considerant ces répartitions comme les plus probables, il paraît évident que l'activité électrocatalytique de ces oxydes est liée directement au rapport Mn^{4+}/Mn^{3+} . Par exemple le composé $CrMn_2O_4$ qui ne contient pas d'ions Mn^{4+} ne présente qu'une réactivité catalytique très faible. Ceci prouve une fois de plus que la présence simultanée des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} est nécessaire pour que cette propriété des oxydes mixtes à base de Mn puissent se manifester comme il avait été envisagé précédemment⁽¹²⁾.

(3) Enfin si l'on considère la photoélectrolyse assistée de l'eau sur électrodes $Ni_xZn_{1-x}Mn_2O_4$ dans milieu neutre (K_2SO_4 0,5 M + KI 10^{-2} M) on constate un phénomène semblable.

La Figure 14 montre l'évolution du potentiel de bande plate en fonction de x obtenu d'après les courbes de Mott-Schottky. On observe un changement du type de semiconduction avec la substitution de Zn par Ni qui a pour effet autour de $x = 0,5$ que le dégagement relatif de gas sous illumination change nettement (Figure 15). Ces résultats peuvent être expliqués aussi en fonction du rapport Mn^{4+}/Mn^{3+} dans les oxydes qui croît en fonction de x (Figure 16). En effet, on passe de la spinelle quadratique $Zn^{2+}(Mn^{3+})O_4$ à la spinelle cubique $Mn^{2+}_{0,65}Mn^{3+}_{0,35}(Ni^{2+}Mn^{3+}_{0,35}Mn^{4+}_{0,65})O_4$. Ainsi les quantités d'ions Mn^{3+} et Mn^{4+} sont reliées avec le caractère n ou p. Pour $x > 0,5$ la concentration des ions Mn^{4+} est plus importante que celles des ions Mn^{3+} et les oxydes sont plutôt de type n. Au contraire pour $x < 0,5$ la teneur en ions Mn^{3+} est plus élevée que celle des ions Mn^{4+} et les oxydes sont de type p. Il semble alors que la présence des autres ions dans leur réseau fait varier les sites superficiels donneur ou accepteur.

Conclusion

L'ensemble de ces premiers résultats expérimentaux obtenus met en éviden-

ce que les processus électrochimique, électrocatalytique et photoélectrochimique se font sur les sites octaédriques des spinelles où se trouvent les ions Mn^{4+} associés aux ions Mn^{3+} . Les atomes de cuivre ou de nickel ne forment pas de sites actifs, cependant leur présence dans les manganites étudiées est nécessaire car ils contribuent à la formation des sites actifs.

On confirme la nécessité lors la réduction cathodique, des réactions redox en phase solide entre les ions Mn et les autre ions présents dans le réseau cristallin. La réduction d' O_2 se ferait sur les sites actifs Mn^{4+} à la surface selon deux mécanismes parallèles, l'un avec formation directe des ions OH^- et l'autre une série d'étapes qui comportent l'intermédiaire HO_2^- . L'activité des manganites augmente avec la concentration des ions Mn^{4+} . Les ions associés, quant à eux auraient le rôle de créer niveaux accepteurs d'électrons dans le solide. La photoélectrolyse de l'eau sur manganites de Zn peut être envisagée avec participation du couple Mn^{4+}/Mn^{3+} en surface. En effet, lorsqu'on le fait varier par remplacement partiel des ions Zn par du Ni, les oxydes changent leur semiconductivité et par conséquent le dégagement passe de H_2 à O_2 .

Ces résultats nous semblent d'une part confirmer l'importance du couple Mn^{4+}/Mn^{3+} et d'autre part ouvrir des vues nouvelles sur les oxydes mixtes métalliques grâce aux études électrochimiques et de structure.

Referances

1. J.L. Gautier et E. Trollund, Bol. Soc. Chil. Quim. 31 (2), (1986) sous presse.
2. J.L. Gautier, J. Brenet et E. Trollund, Electrochim. Acta 28, 1153 (1983)
3. J.L. Gautier, P. Bustos, E. Trollund et J. Brenet, Ibid 28, 1889 (1983)
4. H. Nguyen Cong, P. Chartier et J. Brenet, J. Appl. Electrochem. 7, 383 (1977)
5. E. Trollund et J.L. Gautier, Cont. Cien. Tec. 65, 17 (1984)

6. J.L. Gautier et D. Pérez, *LatinAm. J. Met. Mat.* 1, 116 (1981)
7. J. Ortiz et J.L. Gautier (travail en rédaction)
8. E.G. Larson, R.J. Arnott et D.G. Wickham, *J. Phys. Chem. Solids* 23, 1771 (1962)
9. J.L. Gautier et C. Cabezas, *J. Electroanal. Chem.* 159, 137 (1983)
10. V.S. Bagotskii, M.R. Tarasevich et V.Yu. Filinovskii, *Elektrokhimiya* 5, 1218 (1969)
11. M.S. Wroblowa, Y. Chin Pan et G. Razumey, *J. Electroanal. Chem.* 69, 195 (1976)
12. H. Nguyen Cong, P. Chartier et J. Brenet, *J. Appl. Electrochem.* 7, 395 (1977)

Fig 1

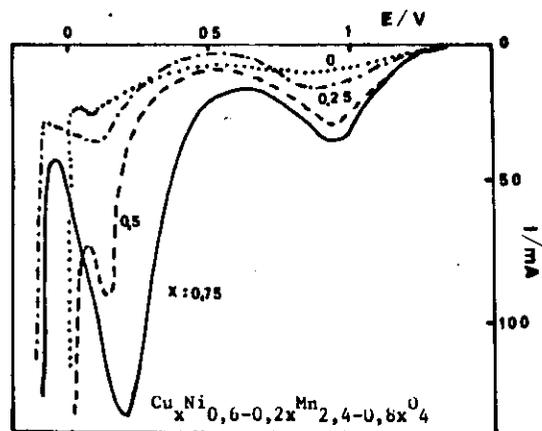


Fig 2

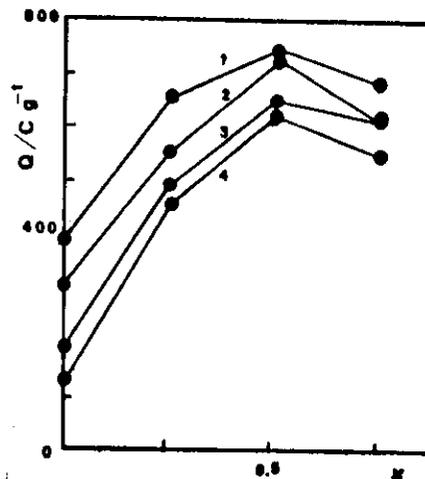
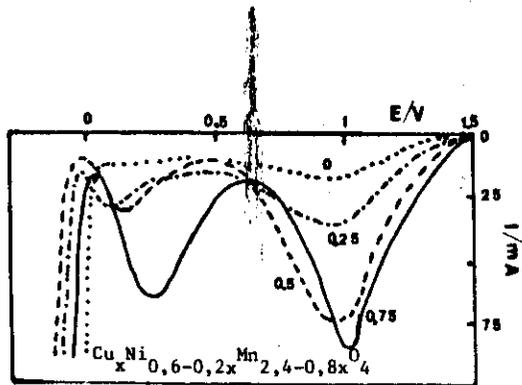


Fig 3

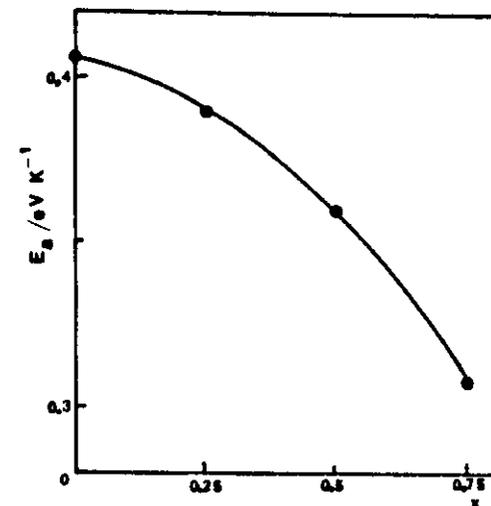


Fig 4

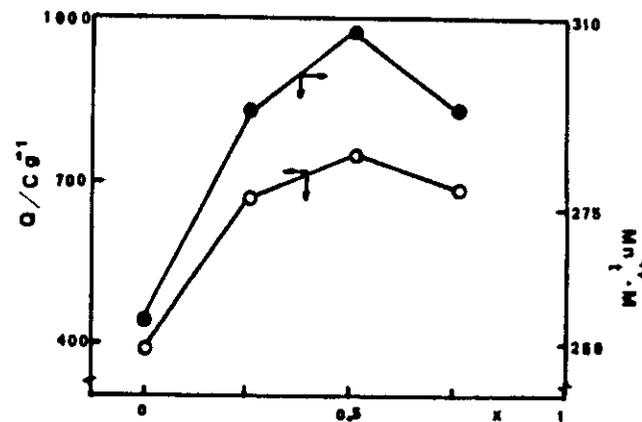


Fig 5

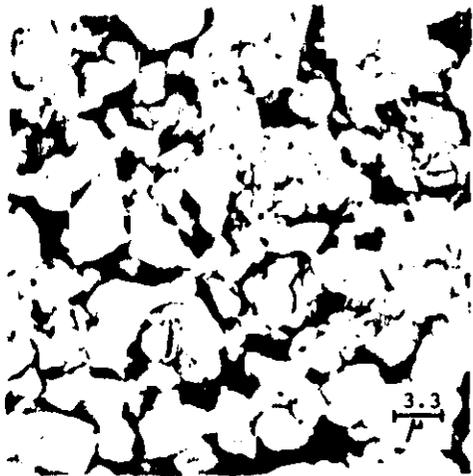


Fig 6



Fig 7

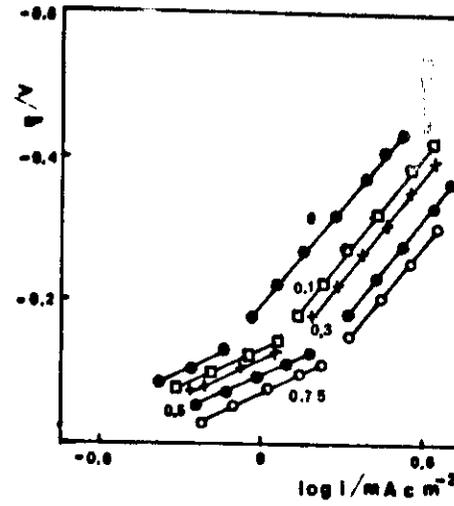


Fig 10

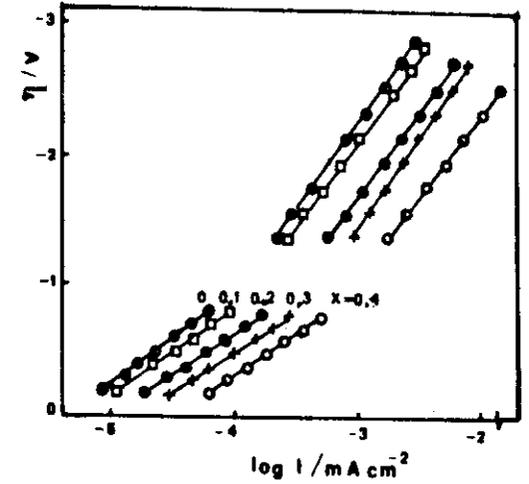


Fig 11

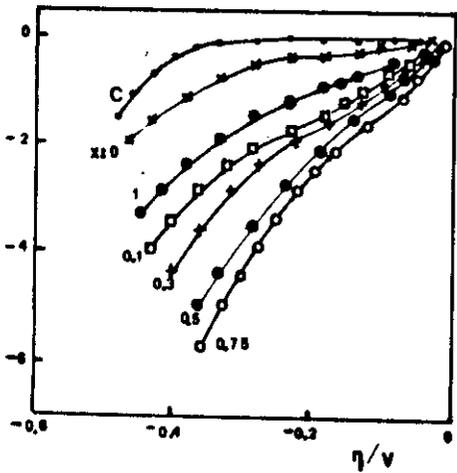


Fig 8

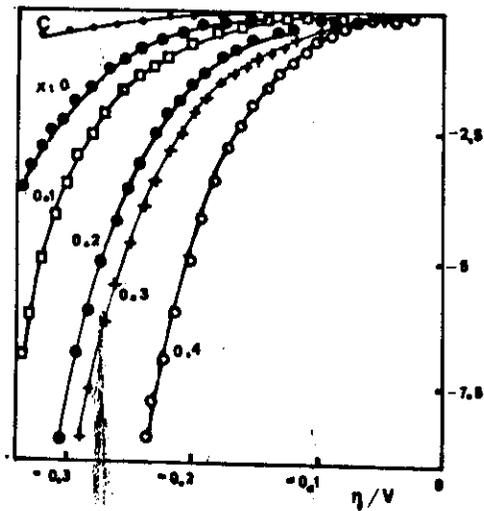


Fig 9

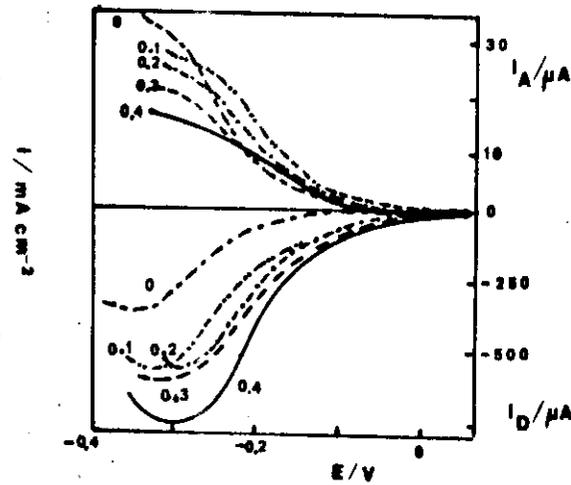


Fig 12

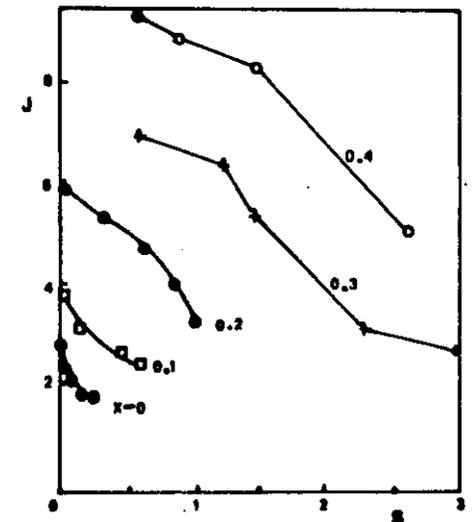


Fig 13

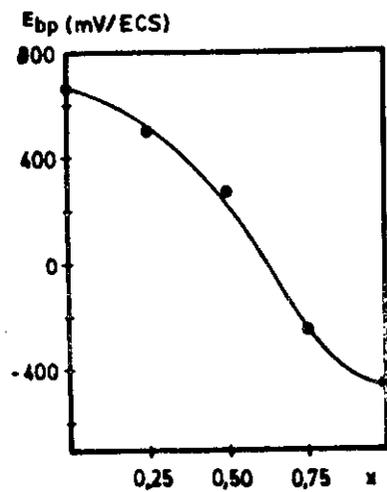


Fig 14

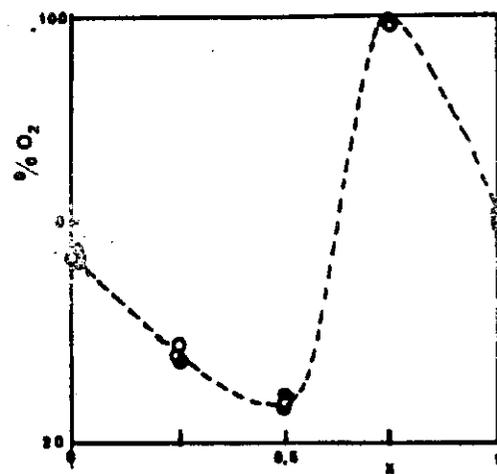


Fig 15

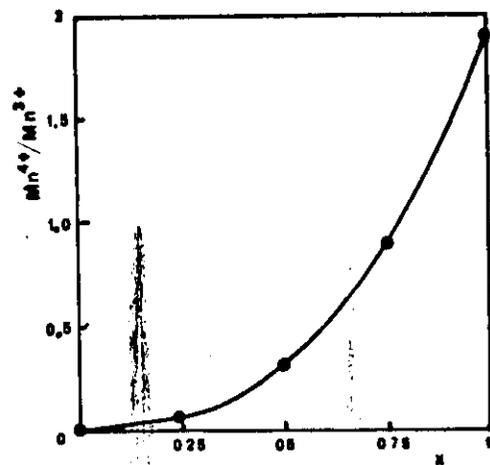


Fig 16