

CCA-689

541.138:541.128.13

Conférence

Relation entre reactivite electrochimique et catalytique d'oxydes metalliques : en particulier pour les bioxydes de manganese*

J. Brenet

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France

Reçu le 13 decembre 1971

It is well known that the manganese dioxides, which exhibit high electrochemical activity, also have catalytic properties. Attempts are made in the paper to pinpoint those physico-chemical properties of the oxides which determine both electrochemical reactivity and ordinary chemical catalytic activity.

It is particularly important to look for possible relations between the electrochemical potential of the electrons in the solid and Fermi level (bulk and surface) on one hand, and the exchange current and work function on the other. It is also necessary to take into account the importance of impurities and lattice defects. In particular, acid OH groups should be considered, although they are not the only important type of impurity.

If one wishes to interpret both the electrochemical and the catalytic properties, we believe that it is necessary to relate the electron exchange processes at the electrodes to certain electronic aspects of catalysis.

Il est bien connu aujourd'hui qu'il y a un parallélisme certain entre réactivité électrochimique et catalytique des bioxydes de manganèse. Nous avons insisté depuis plusieurs années sur ces faits¹⁻⁴. Jusqu'ici il a été à peu près impossible d'établir des relations théoriques ou même expérimentales entre ces deux types de réactivité, faute de pouvoir les caractériser par des grandeurs physiques ou chimiques susceptibles d'être mesurées, telles par exemple que conductibilité électrique, susceptibilité magnétique, surfaces spécifiques, semi-conductibilité, courant d'échange, coefficient de transfert, résultats analytiques de dosages chimiques, et bien d'autres propriétés auxquelles on pourrait penser.

La première difficulté qui apparaît est de définir précisément la notion même de réactivité électrochimique ou catalytique, car ces notions n'ont pas pu encore faire l'objet de développements théoriques suffisants.

Toutefois, depuis quelques années déjà, la notion électrocatalyse est apparue en électrochimie et la théorie électronique de la catalyse a été largement développée. En outre, les divers travaux théoriques en cinétique électrochimique ont apporté une contribution essentielle sur les problèmes

* Conférence présentée à 22 Réunion de la Société Internationale d'Electrochimie, Dubrovnik, Yougoslavie, Septembre 1972.

posés sur la notion de vitesse de réaction et de processus de transferts d'électrons^{5,6}.

Du point de vue de l'électrocatalyse, une définition de Bockris⁷ nous semble essentielle. Cet auteur définit l'électrocatalyse comme *the acceleration of an electronic reaction by a substance which is not consumed in the overall reaction*. Cette conception permet de se rapprocher des vues sur la catalyse hétérogène. Dans les deux cas, en effet, on est amené à étudier l'interface solide-solution. Par suite nous devons, caractériser la surface du solide qui intervient comme électrode en électrochimie, ou comme catalyseur de réactions chimiques. C'est dans ce sens que divers auteurs ont pu poser des prémices à ces travaux^{3,8-11,17}.

Le problème que nous envisageons ici peut être traité sur un plan assez général, mais en fait nous insisterons essentiellement sur le cas des bioxydes de manganèse. Ces composés font depuis longtemps déjà, l'objet d'études à notre laboratoire. Toutefois, nous pouvons envisager le même problème pour des électrodes constituées par des composés métalliques différents: oxydes simples ou mixtes ou tous autres composés.

Toutefois, pour que ces composés puissent convenir comme électrodes, il est nécessaire qu'ils possèdent une conductibilité électronique suffisante. En outre, ces composés possèdent très souvent soit des propriétés semi-conductrices, soit des propriétés conductrices, permettant de les rapprocher éventuellement des métaux.

Cependant ces composés ne répondent pas à la définition d'électrocatalyseur de Bockris. En effet, si nous considérons par exemple les bioxydes de manganèse, on observe une transformation de l'oxyde. Ce dernier subit^{4,11,12} une réduction en phase solide des cations qui le constituent. Ces oxydes sont en effet des cathodes et les cations qui interviennent finalement à l'électrode sont des protons. Or ces derniers ne subissent pas eux-mêmes le transfert d'électrons pour se réduire à l'état de H puis H₂. Thermodynamiquement^{9,11} nous avons démontré qu'il y a une impossibilité de réduction du proton car le potentiel de l'électrode est beaucoup trop positif. Par suite, la première phase du phénomène est¹² une évolution du proton qui se neutralise en se fixant sur des ions chargés négativement. En l'espèce il s'agit de charges négatives portées par des ions O²⁻ liés aux cations. Il en résulte une formation de groupes OH, et c'est finalement le cation de l'oxyde qui se réduit grâce à la capture d'électrons présents dans l'oxyde ou provenant du circuit extérieur à la cellule électrochimique de conversion d'énergie.

Il en résulte donc bien une réduction de l'oxyde par la réduction de ses cations en phase solide homogène et il apparaît simultanément le phénomène de diffusion des protons dans le réseau solide. Ceci est apparu depuis longtemps^{9,11,13} dans le cas des MnO₂ et nous avait permis d'interpréter le phénomène essentiel de dilatation^{9,11} de la maille des MnO₂ γ que nous avons mis en évidence vers 1956.

Ce phénomène, confirmé depuis par d'autres auteurs apparaît aussi bien dans une réduction cathodique que dans une réduction dite chimique¹⁴. Mais dans les deux cas¹⁵ il semble possible d'envisager une interprétation unique par transfert d'électrons sur des cations qui subissent également une réduction. Très récemment même, nous avons observé la dilatation de maille sur des oxydes mixtes¹⁶.

Donc, en toute rigueur, il est certain que ces oxydes ne sont pas de véritables catalyseurs car ils participent en fait aux processus électrochimiques. Toutefois, en raison des observations faites, il nous paraît raisonnable de nous appuyer sur certaines conceptions sur le comportement électrochimique des semi-conducteurs. De plus, nous avons également introduit la notion d'états actifs, ou excités^{9, 18-23} de ces oxydes car il avait été reconnu depuis longtemps que leurs conditions de formation avaient une influence prépondérante sur la réactivité. Donc ces méthodes de formations devaient entraîner des variations des propriétés physicochimiques, et plus particulièrement électroniques.

Aussi, malgré les différences soulignées entre un processus réellement catalytique ou électrocatalytique et les processus réactionnels propres à ces composés, nous nous sommes attachés à relier leurs propriétés électriques de leurs réactivités électrochimiques ou chimiques. Ces vues sont importantes en particulier pour des cellules électrochimiques de conversion d'énergie soit primaires soit secondaires, même si ces cellules primaires devaient être du type cellules à combustion. Elles peuvent également être importantes pour des synthèses par réduction cathodique ou oxydation anodique lorsque l'électrode joue un rôle sur la vitesse de la réaction ou sur l'évolution même du composé formé à l'électrode.

Bases d'interprétation de la réactivité des bioxydes de manganèse

Antérieurement^{24, 25} nous avons déjà considéré que le bioxyde a pour rôle essentiel de diminuer la surtension cathodique. Si nous pouvions considérer que l'électrode est «simple» au sens de Lange, elle serait caractérisée par sa tension U_1 rapportée à l'électrode normale hydrogène. U_1 serait alors calculé par la relation classique de Nernst.

De même lorsque la cellule est traversée par un courant global I , la cathode est traversée par un courant de densité i , que l'on nomme généralement, courant réactionnel.

La surtension est dans ces conditions définie par:

$$\eta = U_1(i) - U_1(0) \quad (1)$$

$U_1(i)$ étant la tension de polarisation de l'électrode ou tension réactionnelle par rapport à E.N.H.

En fait, l'électrode n'est très certainement pas le siège d'une seule réaction, c'est une électrode multiple. De plus, l'origine physique de la surtension est probablement complexe: transfert, diffusion, réaction, concentration, etc. Aussi, dans ce cas, le terme défini par (1) peut être assimilé à la «polarisation» telle qu'elle a été envisagée par Vetter²⁶. Le terme $U_1(0)$ est une tension d'équilibre pour l'électrode lorsque le courant réactionnel est nul. Cette tension ne peut être, en général, calculée théoriquement. Mais si l'on plonge l'électrode d'oxyde dans l'électrolyte, nous observons une tension d'équilibre qui n'apparaît qu'après un temps plus ou moins long. La durée nécessaire à cet équilibre dépend de l'oxyde et elle peut varier de quelques minutes à plusieurs heures^{27, 28}. Donc, en l'absence de tout courant réactionnel imposé, l'électrode est siège de phénomènes complexes dont nous avons cherché l'interprétation²⁷⁻²⁹. Pour simplifier nous pouvons considérer qu'il se produit des processus d'échanges aussi bien dans le sens de la réduction que de l'oxydation à la surface de l'électrode.

La tension $U_h(0)$ est une tension mixte et l'électrode est donc bien une électrode de multiple au sens de Lange.

Nous pouvons aussi poser que la tension $U'_h(i)$, comme $U_h(0)$, représente une différence de potentiel électrique de galvani.

$$U'_h(i) = g' (1/2) = g' El/sol = \varphi^{El} - \varphi^{sol} \quad (2)$$

et

$$U_h(0) = g (1/2) = g El/sol = (\varphi^{El} - \varphi^{sol})_r \quad (2')$$

φ^{El} et φ^{sol} représentent respectivement les potentiels électrostatiques intérieurs de l'électrode et de la solution.

Comme l'électrode à oxyde est polarisée à la tension ($U'_h(i)$), elle est le siège de processus de réduction. Nous pouvons considérer que le courant i est purement cathodique et nous le mettons sous une forme classique

$$i_c = k_c [ox] \exp\left(-\frac{\Delta G_c^* + (1-\alpha)nF U'_h(i)}{RT}\right) \quad (3)$$

$1-\alpha$ est le coefficient de transfert cathodique, et ΔG_c^* l'enthalpie libre d'activation de réduction. Le terme $[ox]$ représente l'activité de l'espèce réductible et k_c une constante de vitesse dont nous devons discuter le sens ultérieurement.

En effet, si l'on était seulement en présence d'une surtension d'activation (ou de transfert) et pour une réaction unique, la constante k_c prendrait la forme déterminée par Eyring

$$k_c = nF \frac{kT}{h} \quad (4)$$

k , constante de Boltzmann, h , constante de Planck.

Dans le cas des oxydes nous pouvons encore considérer que l'électrode est caractérisée par un courant d'échange i_0 que nous exprimons par

$$i_0 = k_c [ox]_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c^* + (1-\alpha)nF U_h(0)}{RT}\right) \quad (5)$$

$U_h(0)$ étant la tension d'équilibre de l'électrode. Or, si U_h se présente sous la forme d'une expression de Nernst, pour une réaction unique, nous avons:

$$U_h = U_{oh} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]_0}{[red]_0} \quad (6)$$

$[ox]_0$ et $[red]_0$ étant les activités des espèces à réduire et à oxyder dans l'état d'équilibre de l'électrode. On sait qu'alors on obtient la relation

$$i_0 = k_c [ox]_0^\alpha [red]_0^{1-\alpha} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^* + (1-\alpha)nF U_0}{RT}\right) \quad (7)$$

Dans notre cas, comme l'électrode est multiple et que de plus la surtension ne dépend pas uniquement des processus de transfert, nous allons conserver comme expression du courant d'échange la relation (5).

Mais la constante k_c va dépendre de la diffusion de protons dans le solide ainsi que de l'état de surface de l'oxyde.

En effet, à côté de la diffusion intervient l'acte de transfert d'électrons entre le niveau de conductibilité et un niveau accepteur.

Le nombre de ces niveaux accepteurs doit être relié aux groupes $MnOOH$ dans la formule que nous avons donnée avec Coeffier¹⁵ $(MnO_2)_{2n-3}(OH)_{4-2n} \cdot mH_2O$. Ces groupes traduisent en effet l'existence des ions Mn^{3+} qui correspondent à des niveaux accepteurs.

Le courant d'échange i_0 , défini par (5) ne peut être qu'un courant apparent puisqu'il dépend du coefficient de diffusion D du proton dans le solide. En fait comme l'ont montré Brouillet³⁰ et ses collaborateurs, c'est essentiellement le terme $S \sqrt{D}$ qui joue un rôle. S étant le rapport exprimé en cm^{-1} de la surface au volume d'une particule compact de l'oxyde. La surface apparente peut être obtenue par les mesures classiques du type BET, mais la surface réactive peut être par exemple obtenue par des mesures de capacité de couche double électrochimique. Malheureusement il existe fort peu de données dans la littérature en raison des difficultés expérimentales à réaliser pour des électrodes en poreuses comme c'est le cas pour les bioxydes de manganèse.

Quant à la surtension de l'électrode, on sait qu'elle dépend de la variation de la concentration en protons sur les couches superficielles de l'oxyde donc toujours de la vitesse de diffusion des protons dans le solide.

D'après Bode³² et ses collaborateurs, il semble qu'il y ait une relation linéaire entre cette surtension et la variation de concentration superficielle des protons.

Pour envisager une relation entre les caractéristiques physiques du solide nous devons alors revenir aux définitions (2) et (2') des tensions de galvani.

Dans ces expressions apparaissent les potentiels électriques intérieurs φ^{El} et φ^{sol} . Ceci conduit naturellement à introduire les potentiels électrochimiques des électrons dans l'électrode et dans la couche superficielle de protons par les relations classiques

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_e^{El} &= \mu_e^{El} - e\varphi \\ \tilde{\mu}_e^{sol} &= \mu_e^{sol} - e\varphi \end{aligned}$$

en introduisant les potentiels chimiques des électrons dans l'électrode et dans la couche de protons.

Comme les potentiels électrochimiques s'identifient avec le niveau de Fermi des électrons dans l'électrode W_F^{El} et dans la couche de proton W_{Fe}^{sol} nous en déduisons:

$$eU_h(i) = eg' \frac{El}{sol} = \mu_e^{El} - \mu_e^{sol} - (W_F^{El} - W_{Fe}^{sol}) \tag{10}$$

L'état d'équilibre est défini par la condition

$$\tilde{\mu}_e^{El} = \tilde{\mu}_e^{sol} \tag{11}$$

ou

$$W_F^{El}(eq) = W_{Fe}^{sol}(eq) \tag{12}$$

d'où d'après (2') et (10) et (12)

$$eU_h(0) = \frac{\mu^{El}}{e} - \frac{\mu^{sol}}{e} \quad (13)$$

Nous savons que l'on a d'autre part, entre potentiel électrochimique, potentiel électrique extérieur et potentiel d'extraction de l'électrode

$$\frac{\tilde{\mu}^{El}}{e} = -e(\psi^{El} + \Phi^{El}) \quad (14)$$

Nous devons introduire le potentiel de surface χ^{El} et on a également

$$\Phi^{El} = \chi^{El} - \frac{\mu^{El}}{e} = -\frac{\tilde{\mu}^{El}}{e} - \psi^{El} \quad (15)$$

Si nous considérons l'expression (1) de la surtension et en considérant que les potentiels chimiques μ^{El} et μ^{sol} sont les mêmes soit sous courant réactionnels i soit à l'équilibre, nous obtenons

$$\eta = -\frac{1}{ne} \left[W_F^{El} - W_F^{sol} \right] \quad (16)$$

La surtension ne dépend que du niveau de Fermi des électrons à la surface de l'oxyde et dans la couche de protons adsorbés.

Comme la surtension dépend du courant réactionnel i il en résulte que les niveaux de Fermi dépendent de ce courant.

DISCUSSION

D'après les relations (5) et (13) nous voyons que pour obtenir une réaction aussi rapide que possible, il faut que i_0 soit aussi élevé que possible, puisque dans ce cas la surtension sera faible.

Dans ces conditions le terme

$$\frac{\Delta G_c^* + (1-\alpha)nFU_h(0)}{RT} \quad (17)$$

doit être faible.

Cette condition peut être réalisée si ΔG_c^* est du même ordre de grandeur en valeur absolue que $(1-\alpha)nFU_h(0)$.

Or, d'après (13) et (15), nous pouvons faire apparaître le potentiel de sortie φ et de surface χ et on obtient:

$$\frac{\mu^{El}}{e} = e(\chi^{El} - \varphi^{El}) \quad (18)$$

et

$$\frac{\mu^{sol}}{e} = e(\chi^{sol} - \varphi^{sol}) \quad (19)$$

D'autre part, en introduisant la constante de Boltzmann k et le nombre d'Avogadro N_A , nous avons

$$\frac{(1-\alpha)nFU_h}{RT} = \frac{(1-\alpha)neN_AU_h}{N_AkT} = \frac{(1-\alpha)neU_h}{kT} \quad (20)$$

d'où d'après (18) et (19)

$$\frac{(1-\alpha) n e U_h}{kT} = (1-\alpha) n e [(\chi^{El} - \chi^{sol}) + (\Phi^{El} - \Phi^{sol})] \quad (21)$$

Or les potentiels de surface χ dépendent des processus d'adsorption, comme φ dépend de l'état de surface.

On peut donc envisager une action sur ces deux facteurs en considérant des électrodes ayant un potentiel de surface dépendant des conditions de préparation de l'oxyde.

Il en est de même pour le potentiel de sortie φ .

Pour modifier la valeur du courant d'échange il est possible d'examiner le rôle de la constante de vitesse k_c . Or cette constante doit dépendre du terme $S\sqrt{D}$ introduit par Brouillet et ses collaborateurs. En outre, k_c peut dépendre très probablement de l'état de surface donc des niveaux accepteurs. Or, comme nous le verrons plus loin, accroître le nombre de ces niveaux revient à accroître le coefficient de diffusion D du proton dans le solide.

Dans ces conditions nous allons poser, au moins en première approximation:

$$k_c [ox]_0 = CS \sqrt{D} n_h \quad (22)$$

C une constante, n_h le nombre des accepteurs en identifiant n_h avec le terme ox_0 activité des espèces réductibles dans le solide.

Il y a une difficulté expérimentale pour chercher à relier n_h et la formule que nous avons proposée^{15,33} sur les bioxydes à haute réactivité pour rendre compte de la présence d'une part des groupes OH acides et des ions Mn^{III} . Cette formule rappelons le ici, précise celle que nous avons proposée avec Balewski³⁴ et ainsi que celle de Brouillet³⁵ et collaborateurs et celle de Vetter³⁶.

Sur le plan expérimental, les travaux sont en cours pour réaliser une vérification, et peut être une modification des hypothèses que traduisent les formules (5) et (22).

De toute manière, les considérations précédentes conduisent toujours à mettre en évidence le rôle de la préparation de ces oxydes.

Plus particulièrement, il est aisé de voir le rôle du niveau de Fermi W_F^{El} toujours en tenant compte de la relation (15).

$$\Phi^{El} = -\frac{\mu^{El}}{e} - \psi^{El} = -\frac{W_F^{El}}{e} - \psi^{El} \quad (15')$$

Pour mieux analyser ce problème, il nous paraît alors nécessaire de relier ces conclusions aux propriétés semi-conductrices des oxydes métalliques et plus spécialement dans notre cas, aux propriétés semiconductrices des bioxydes de manganèse.

En effet, les oxydes métalliques utilisés comme électrodes sont pratiquement toujours des semi-conducteurs, qu'il s'agisse des oxydes de Ni, Pb, Mn en particulier.

Dans le cas des «bioxydes» de manganèse, malgré de nombreux travaux⁴ la nature de la semi-conductibilité reste encore en discussion. Le plus généralement il semble que l'on admette plutôt une semi-conductibilité de type n , mais il est aussi envisagé également une semi-conductibilité p . Dans le cas de βMnO_2 , dont la réactivité est particulièrement faible, on peut même en-

visager une semi-conductibilité du type n et de caractère intrinsèque. De plus, il est bien établi que cette variété est plus conductrice que la variété gamma. Autrement dit, la conductibilité varie en sens inverse de la réactivité électrochimique. Or, on sait également que, selon Lukovtsev³⁷, si la conductibilité est plus faible, la vitesse de diffusion dans le solide augmente. Ce résultat est conforme aux mécanismes réactionnels relatifs à β MnO₂ ou γ MnO₂. On sait en effet^{9,11,12} que β MnO₂ réagit avant tout par sa surface alors que pour γ MnO₂ la réaction a lieu en phase solide avec dilatation de la maille¹¹ comme première étape de la réaction.

Il y a donc bien un certain nombre d'observations qui vont dans le même sens.

Dans ces conditions, il importe de rechercher comment, par un processus de formation convenable du bioxyde de Mn, on peut accroître sa réactivité électrochimique et catalytique. Nous avons suggéré il y a de nombreuses années, l'idée »d'état actif«⁹ et de »niveaux excités«^{12,18} dans ces oxydes. Il est possible de mieux préciser ces notions très rudimentaires en tenant compte des propriétés semi-conductrices.

En effet, nous avons déjà établi également le rôle des groupes acides OH^{3,4} dans la réactivité des bioxydes de manganèse.

Si nous considérons que, conformément à la plupart des auteurs, les bioxydes sont des semi-conducteurs du type n , il faut cependant admettre qu'en réduction, du fait de la réaction en phase solide^{9,10}, ces mêmes oxydes doivent présenter des niveaux accepteurs. Or ces niveaux accepteurs diminuent normalement la conductibilité d'un tel semi-conducteur. Comme les bioxydes à hautes réactivités sont moins conducteurs que β MnO₂, il faut alors penser que les γ MnO₂ possèdent précisément des niveaux accepteurs qui diminuent le nombre des porteurs libres de la bande de conduction.

Or, on sait que lors de l'élaboration de γ MnO₂, et d'après les formalismes chimiques^{33,34} que nous avons proposés, il semble bien que ces bioxydes comportent dans le solide des ions Mn³⁺ qui font apparaître ces niveaux accepteurs. Il en résulte alors un abaissement du niveau de Fermi W_F car la présence des accepteurs crée des niveaux électroniques profonds sans pour cela accroître le nombre total des électrons susceptibles de les occuper.

On peut, conformément à ce qui est bien connu pour les semiconducteurs, dire qu'il y a décroissance de la conductibilité par excès par empoisonnement par les accepteurs. Ces derniers sont les ions Mn³⁺, résultant eux-mêmes de la création des groupes acides OH.

On peut donc, comme en général pour les semi-conducteurs, voir la conductibilité du semi-conducteur n décroître. A la limite, même si le nombre des niveaux accepteurs est suffisant, (dans le cas présent si le nombre des groupes OH et des Mn³⁺ est suffisant), on peut envisager que la semi-conductibilité devienne du type p au lieu de n .

Cette observation permet alors de comprendre pourquoi dans certains cas, des auteurs ont pu observer plutôt, une semi-conductivité p au lieu de n sur des bioxydes de manganèse. En effet, si le nombre des niveaux accepteurs, dus aux OH ou Mn³⁺ devient élevé, il y a capture de tous les électrons de la bande de conduction du MnO₂. A partir de cet instant ce sont des électrons de la bande de valence, qui sont captés d'où la création de la semi-conductibilité

du type p et ceci va encore dans le sens de la décroissance de la conductibilité du bioxyde.

Par ailleurs, nous avons déjà fait observer que MnO_2 doit être d'autant plus actif que son niveau de Fermi est plus bas³⁸. Ceci va encore dans le sens des observations faites, dans les vues de Wolkenstein par exemple, sur la catalyse hétérogène. Cet abaissement du niveau de Fermi est aussi compatible avec l'accroissement des niveaux accepteurs déjà envisagés précédemment.

La réactivité se trouve donc bien liée aux centres accepteurs donc à des ions de valence inférieurs à 4. Nous avons envisagé le cas des Mn^{3+} mais d'autres ions ne sont pas à exclure.

Toutefois on connaît le rôle joué par les groupes acides OH qui proviennent du groupe $MnOOH$ en solution solide dans γ - MnO_2 comme plusieurs auteurs³⁵ l'ont suggéré. Il faut, semble-t-il, admettre que le seul fait d'introduire des ions de valence inférieure à 4 ne suffit pas à accroître la réactivité si, simultanément, il ne se crée pas ces groupes OH de caractère acide.

Ces groupes confèrent aux bioxydes actifs des propriétés échangeuses d'ions bien connues en particulier par les travaux de Kozawa³⁹.

Ainsi, la réactivité est bien conditionnée d'une part par le nombre des porteurs libres donc par les niveaux accepteurs de l'oxyde et d'autre part par la nature des impuretés qui influence la diffusion des protons dans le solide en diminuant la conductivité.

Au cours de sa réduction, l'oxyde évolue et il se crée par la réduction en phase solide des cations de valences inférieures à leur valence initiale. Donc il apparaît de nouveaux niveaux accepteurs.

Toutefois, le nombre de ces niveaux ne peut croître indéfiniment car l'oxyde ne peut dépasser un certain état de réduction. En effet, au delà de cette limite, le nombre des cations réduits conduit à un autre oxyde dont la conductibilité est totalement différente, au point de devenir un isolant. Dans ces conditions, il est normal que les processus d'électrodes ne puissent se poursuivre.

Or les travaux de Labat et Gabano⁴⁰ sur l'évolution du paramagnétisme d'un bioxyde gamma, ont bien démontré que le champ cristallin croît très fortement pour un indice x de MnO_2 , proche de 1,6. Il y a brusque modification du type de réseau simultanément à une forte diminution de la réactivité.

CONCLUSION

Il nous paraît donc, par divers travaux expérimentaux, et à partir de considérations théoriques, que le problème de la réactivité électrochimique des bioxydes de manganèse et d'autres oxydes métalliques, se place de plus en plus dans le cadre des propriétés physiques de ces composés.

En outre, il ne faut pas oublier que pour certains oxydes, le processus de réduction cathodique peut être inversé par un processus d'oxydation anodique. On est dans le cas d'oxydes utilisés en cellules secondaires. C'est le cas des oxydes de Ni, Pb, Ag par exemple. Sans doute le problème se pose d'une manière différente pour les bioxydes de Mn, au moins en milieux acides. En effet, dans le cas des milieux alcalins, on semble envisager la possibilité d'une certaine reoxydation après la réduction cathodique. Toutefois, dans ce cas, le problème doit être envisagé sous un autre aspect pour aborder

le mécanisme, c'est ce que nous avons envisagé par exemple au C.I.T.C.E. en 1962⁴¹.

Cette observation permet alors de comprendre pourquoi dans certains d'autres composés à haute réactivité permettant de reprendre sur d'autres bases, la réalisation d'Électrodes, soit pour des électro-synthèses soit pour des problèmes de conversion d'énergie dans de nouvelles cellules.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Brenet et A. Heraud, *C. R. Ac. Sc. Paris* **226** (1948) 413.
2. J. Brenet, *C. R. Ac. Sc. Paris* **230** (1950) 1950.
3. J. Brenet et A. Moussard-Briot, *Rev. Gen. Electricité* **61** (1952) 405.
4. J. Brenet, *Chimia* **23** (1969) 4411.
5. R. Marcus, *J. Phys. Chem. et Chem. Phys.* (de 1954 à 1970).
6. V. G. Levich, *Advances in Electrochemistry*, Ed. P. Delahay, International Publishers, Vol. 4 p. 249—371.
7. J. O'M. Bockris et S. Srinivasan, *Fuel Cells*, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 289.
8. J. E. Germain, Rencontre sur les piles à combustible, Bellevue, 1964.
9. J. Brenet, C. I. T. C. E. (1958), *Electrochim. Acta* **4** (1959) 231.
10. J. Brenet, C. I. T. C. E. Moscou (1963), *Electrochim. Acta* **9** (1964) 659.
11. J. Brenet, C. I. T. C. E. Madrid (1956) *Proceedings of C. I. T. C. E.*, Butterworth, Londres, 1957.
12. S. Ghosh et J. Brenet, *Electrochim. Acta* **7** (1962) 449.
13. J. J. Coleman, *J. Trans. Electrochem. Soc.* **90** (1946) 545.
14. W. Feitknecht, H. R. Oswald, U. Feitknecht et Steinmann, *Helv. Chim. Acta* **43** (1960) 239.
15. G. Coeffier et J. Brenet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1964) 2835.
16. J. Ruch et J. Brenet, Travail sur les oxydes mixtes en cours au laboratoire.
17. J. Brenet et A. Heraud, *C. R. Ac. Sc. Paris* **230** (1950) 1598.
18. J. Brenet, A. Grund A. M. Moussard, C. I. T. C. E. Stockholm (1953), *Rev. Gen. Electr.* **64** (1955) 513.
19. J. Brenet, Réunions Piles Bournemouth (1962), Pergamon, Londres, 1963.
20. J. Brenet, *C. R. Ac. Sc. Paris* **246** (1958) 2469.
21. J. Brenet, *Bull. Soc. Min.* **73** (1950) 409.; **77** (1954) 797.
22. J. Brenet, Power Sources Brighton, Batteries Ed. Collins, 1967.
23. J. Brenet, *Chimie Ing. Techn.* **6** (1966) 658.
24. J. Brenet, *Electrochim. Acta* **9** (1964) 659.
25. J. Brenet, *Rev. Gen. Electr.* **73** (1964) 511.
26. K. J. Vetter; *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York—London, 1967.
27. J. Brenet et A. M. Moussard, *C. R. Ac. Sc. Paris* **238** (1954) 1296.
28. J. P. Gabano et J. Brenet, *Z. Electrochem.* **62** (1958) 427; **63** (1959) 453.
29. J. Reynaud et J. Brenet, *Electrochim. Acta* **6** (1962) 1.
30. P. Brouillet, A. Grund, F. Jolas et R. Mellet, *3e Symposium Batterie*, Brighton (1964), Pergamon Press, 1965.
31. J. Reynaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11** (1968) 4353; **12** (1968) 4765; **12** (1968) 4769.
32. H. Bode, A. Schmier et J. Berndt, *Z. Electrochem.* **66** (1962) 586.
33. G. Coeffier et J. Brenet, C. I. T. C. E. Londres (1964), *Electrochim. Acta* **10** (1965) 1013.
34. L. Balewski, J. Brenet, G. Coeffier et P. Lancon, *C. R. Ac. Sc. Paris* **260** (1965) 106.
35. P. Brouillet, A. Grund, F. Jolas et R. Mellet, *C. R. Ac. Sc. Paris* **257** (1963) 3390.
36. J. K. Vetter et N. Jaegen, C.I.T.C.E. Moscou (1963) *Electrochim. Acta* **9** (1964).
37. Lukovtsev, C. R. de la 4e Conférence d'Electrochimie d'U.R.S.S., 1961.
38. J. Brenet, *J. Electrochem. Soc. Japan* **35** (1967) 117. Réunion CITCE Tokio (1966).

39. A. Kozawa, *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959) 75.
40. J. Labat et J. P. Gabano, *C. R. Ac. Sc. Paris* **264** (1957) 164.
41. J. P. Brenet, J. P. Gabano et J. Reynaud, *C. I. T. C. E. Rome* (1962),
Electrochim. Acta **8** (1963) 215.

IZVOD

Odnos između elektrokemijske i katalitičke aktivnosti metalnih oksida: mangan dioksid

J. Brenet

U radu su pokazana dosadašnja saznanja koja povezuju elektrokemijsku i katalitičku aktivnost manganovog dioksida. Do sada je ponajčešće bilo nemoguće naći teorijske odnose, ili čak povezati razne eksperimentalne činjenice koje opisuju te dvije vrste aktivnosti. Vršena su mjerenja mnogih fizikalnih i kemijskih parametara koji bi mogli objasniti tu vezu: električka vodljivost, poluvodička svojstva, magnetski susceptibilitet, specifična površina, struja izmjene, koeficijent prijenosa, stehiometrijski odnosi.

Čini se da je posebno važno proučiti moguću povezanost elektrokemijskog potencijala elektrona (Fermi-nivoa), u masi i na površini, s veličinom struje izmjene i radne funkcije. Također treba uzeti u obzir i nečistoće i pogreške u strukturi. Od nečistoća treba posebno uzeti u obzir kisele OH grupe, iako one nisu najvažniji tip nečistoća. Svi ti pokušaji teorijske obrade fenomena aktivnosti zahtijevaju povezivanje saznanja o elektrokemijskim procesima izmjene elektrona na elektrodama s elektroničkom teorijom katalize.

LABORATORIJ ZA ELEKTROKEMIJU
I FIZIKALNU KEMIJU ČVRSTOG STANJA
UNIVERZITET »LOUIS PASTEUR«
STRASBOURG, FRANCUSKA

Primljeno 13. prosinca 1971.