

**L'INFLUENCE DU MATERIAU CATHODIQUE ET DE LA
COMPOSITION DE L'ELECTROLYTE SUR L'ELECTRODEPOSITION
DU MANGANESE DES SOLUTIONS AQUEUSES DE $MnSO_4$.
COURBES DES POLARISATIONS SUR L'ELECTRODE DISQUE
TOURNANTE**

PETRU ILEA*, PAUL TISSOT, LIVIU ONICIU***

* *Université "Babes-Bolyai", Département de chimie physique, Cluj-Napoca, ROMANIA,*

** *Université du Genève, Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée, 30 quai
Ernest. Ansermet, CH-1211 Genève 4, SUISSE*

RÉSUMÉ. L'influence des substrats cathodiques, utilisés pour l'électrodéposition du manganèse (edMn), est analysée par l'intermédiaire des courbes des polarisations sur l'électrode à disque tournante. Les courbes de polarisation tracées sur le platine montrent que la edMn est stimulée par la présence simultanée du H_2SeO_3 et des ions Mn^{2+} qui exercent un effet synergie en ce qui concerne le surpotentiel de la réaction de dégagement d'hydrogène. Les courbes de polarisation sur une cathode en carbone vitreux, révèlent une incompatibilité épitaxiale entre le substrat et le Mn déposé. La présence du H_2SeO_3 améliore la compatibilité entre les deux structures cristallines (carbone vitreux et le manganèse). Parmi les autres substrats cathodiques étudiés, Ti, Cu, Al et acier inoxydable, le dernier présente les meilleures performances.

INTRODUCTION

L'étude de l'électrodéposition du manganèse par voltammétrie sur l'électrode stationnaire [1, 2] a montré les caractéristiques spécifiques de ce processus et en même temps la nécessité d'une étude sur l'électrode tournante pour diminuer les influences qui proviennent de l'absence d'un transport de masse intensif. En plus, les changements du pH autour de la cathode stationnaire, à cause du dégagement d'hydrogène, empêchent l'électrodéposition du manganèse. Il s'agit, de même, du blocage de la surface d'électrode par les bulles d'hydrogène. C'est le motif pourquoi nous avons décidé d'étudier l'électrodéposition du manganèse sur l'électrode à disque tournante (EDT). A la fois, nous avons été intéressé d'élucider l'effet du matériau d'électrode et de la présence de H_2SeO_3 sur l'edMn. Ce-ci permettra d'éviter l'alcalinisation très forte à la proximité de la cathode [3] et de chasser les éventuelles bulles d'hydrogène qui se forment sur la surface de l'électrode.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La manière de travail adoptée c'est tout à fait comparable à celle décrite au cas de l'électrode stationnaire [1,2]. Ainsi qu'en ce cas on a commencé par étudier le système le plus simple, $H_2O-(NH_4)_2SO_4$, lequel représente le fond électrolytique (FE), sur **la cathode en platine**. Sur les courbes on n'observe que la rdH à son commencement vers $-0,350$ V/EHN (fig. 1.a, courbe 1).

L'adjonction du H_2SeO_3 dans l'électrolyte a pour effet une légère augmentation du potentiel cathodique (fig. 1.A, courbes 2 et 3). Le fait peut être attribué à l'augmentation du pH, quoique l'effet tampon du $(NH_4)_2SO_4$ limite ce processus, ou bien à la réduction du sélénium déjà formé sur la surface de la cathode:

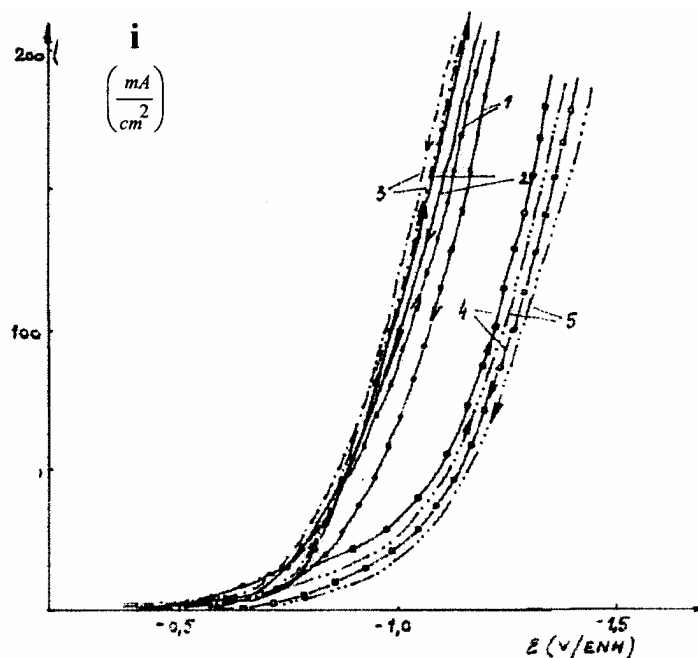
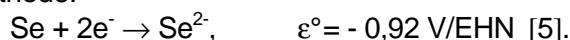


Fig.1.A. Courbes de polarisations sur la cathode en platine correspondant aux systèmes: FE (courbe 1); FE + H_2SeO_3 0,4 mM (courbe 2); FE + H_2SeO_3 1 mM (courbe 3); FE + $MnSO_4$ 0,4 mM (courbe 4); FE + $MnSO_4$ 1 mM (courbe 5).

La présence du $MnSO_4$ dans l'électrolyte (fig. 1.A, courbe 4) déplace le potentiel cathodique vers de valeurs plus négatives, d'à peu près 250 mV, déplacement sensible à la concentration en Mn^{2+} (fig. 1.A, courbes 4 et 5).

Le balayage anodique ne relève pas la réaction d'oxydation du dépôt de manganèse, éventuellement formé, à cause de la superposition de celle-ci avec la rdH.

Dans la présence simultanée de MnSO_4 et H_2SeO_3 dans l'électrolyte (fig. 1.B.), on observe des modifications substantielles. Bien que la rdH commence à l'approximativement même valeur en potentiel, la vitesse de réaction reste toujours basse ce qui permet d'observer les processus dont le début précède le dégagement d'hydrogène. Au balayage cathodique on remarque l'existence de deux ondes mal délimitées. Celles-ci précèdent le dégagement d'hydrogène - déplacé avec 250 mV vers des valeurs plus négatives par rapport à la présence du H_2SeO_3 .

La première onde (attribué à la réduction du sélénium élémentaire) située à $-0,900$ V/EHN est influencé par la concentration du H_2SeO_3 . Cette onde est absente pour une concentration de H_2SeO_3 0.4 mM (fig.1.B. courbe 2) et apparaît pour une concentration de H_2SeO_3 1 mM (fig.1.B. courbe 3). Etant donné que pendant le balayage cathodique la surface de la cathode commence à rougir est évident que dans une première étape se forme le sélénium élémentaire. La valeur du potentiel ainsi que la présence sur la surface de l'EDT, du sélénium rouge constituent des arguments pour une certaine appréciation.

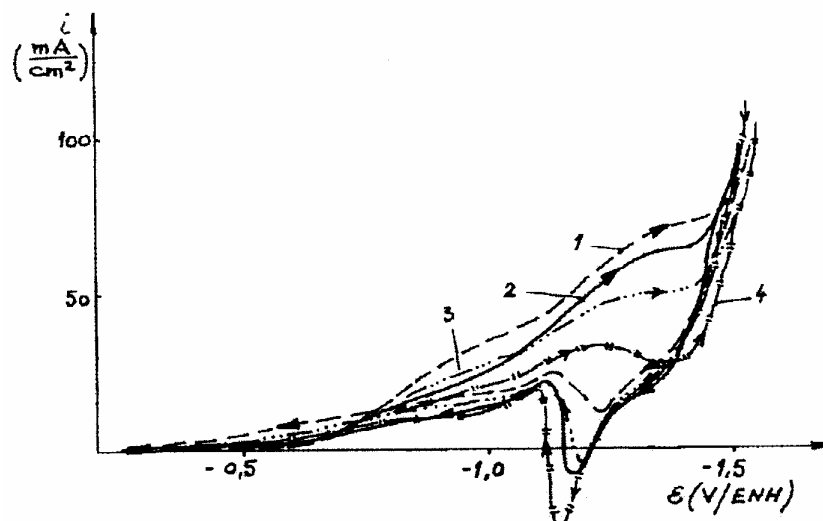


Fig.1.B. Les courbes de polarisations sur la cathode en platine correspondant aux systèmes: FE + MnSO_4 0,4 mM + H_2SeO_3 1 mM (courbe 1); FE + MnSO_4 1 mM + H_2SeO_3 0,4 mM, (courbe 2); FE + MnSO_4 1 mM + H_2SeO_3 1 mM (courbe 3); FE + MnSO_4 2 mM + H_2SeO_3 1 mM (courbe 4).

La vitesse de réduction en étapes du H_2SeO_3 est influencée par la présence du Mn^{2+} , l'augmentation de la concentration du Mn^{2+} inhibe la réduction du H_2SeO_3 (fig.1.B. courbes 1, 3 et 4). Le balayage anodique montre un maximum qui correspond à l'oxydation du manganèse déposé.

En comparant les courbes 1, 2, et 4 (fig. 1.B.) on observe que lorsque la concentration en Mn augmente, la deuxième onde se déplace vers des potentiels positifs et que celle-ci ressemble plutôt à un maximum. Ce maximum est attribué à la réduction des ions Mn^{2+} ; sa présence est moins marquée à des faibles concentrations en Mn^{2+} à cause du dégagement simultané d'hydrogène. La diminution de la vitesse de la rdH avec l'augmentation de la concentration en Mn est confirmée d'ailleurs par la croissance du maximum d'oxydation anodique du métal. Le même maximum baisse avec la l'augmentation de concentration en H_2SeO_3 (courbes 2 et 3, fig.1.b.) ce qui s'explique si on accepte que l'additif exerce aussi un effet d'inhibition sur la edMn elle-même [6].

Sur les courbes tracés en utilisant des électrolytes aqueux (A): $(NH_4)_2SO_4$ 1M + 100 g/l $MnSO_4$ et (B): $(NH_4)_2SO_4$ 1M + 100 g/l $MnSO_4$ + H_2SeO_3 1mM (Fig.1.C.) est à remarquer la diminution de la rdH en présence d' H_2SeO_3 (Fig.1.C. courbe 2) ainsi que le déplacement du maximum anodique vers des valeurs plus positives, d'à peu près 80 mV, ce qui prouve aussi la croissance de la stabilisation du dépôt en Mn, comparativement au processus de corrosion électrochimique.

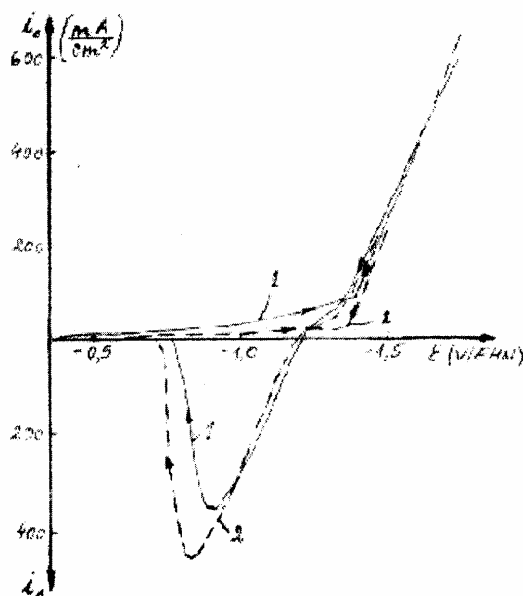


Fig. 1.C. Courbes de polarisations sur la cathode en platine correspondant aux systèmes: FE + $MnSO_4$ 100 g/l (courbe 1), FE + $MnSO_4$ 100 g/l + H_2SeO_3 1 mM (courbe 2).

Sur la cathode en Pt il est difficile de séparer nettement l'edMn et la rdH à cause de son effet catalytique sur la rdH. Pour cela, le substrat en Pt a été changée par **la cathode en carbone vitreux** (fig. 2.A - 2.B), connu pour sa grande valeur de surpotentiel de rdH [6].

En absence d'ions Mn^{2+} on observe l'augmentation du surpotentiel de la rdH. Par exemple sur la platine pour une densité de courant, $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, le potentiel cathodique est $-0,870 \text{ V/EHN}$ (Fig.1A, courbes 1- 3) par rapport à celui sur carbone vitreux $-1,650 \text{ V/EHN}$ (Fig.2A. courbes 1 et 3).

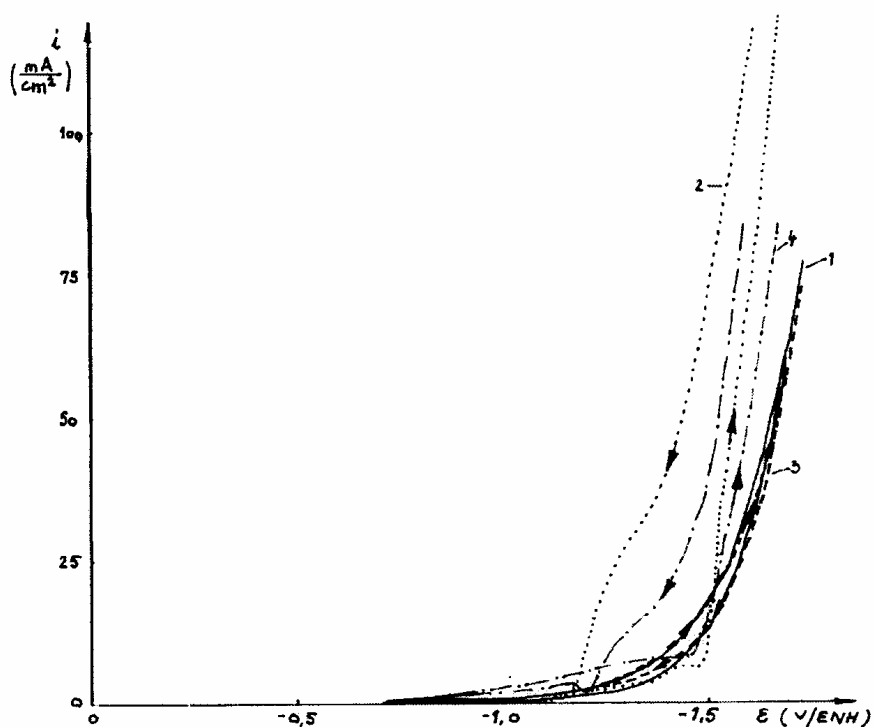


Fig.2A. Courbes de polarisations sur la cathode en carbone vitreux correspondant aux systèmes: FE (courbe 1), FE + $MnSO_4$ 1 mM (courbe 2), FE + H_2SeO_3 1 mM (courbe 3), FE + H_2SeO_3 1 mM + $MnSO_4$ 1 mM (courbe 4).

Au balayage anodique, sur toutes les courbes, on remarque l'existence d'un domaine de potentiel dans lequel la vitesse du processus cathodique reste plus élevée qu'au balayage cathodique. Cette situation est spécifique pour les cas où le processus d'électrode s'accomplit par l'apparition d'une nouvelle phase -l'électrocrystalisation [7].

Ce comportement s'explique par le fait qu'à l'électrodéposition d'un métal, sur un substrat différent la germination nécessite un plus grand surpotentiel. Par la suite, au balayage cathodique l'électrodéposition ne

commence qu'au moment où ce surpotentiel a été atteint, mais une fois la nucléation initiée, la vitesse du processus augmente d'une manière spectaculaire. Au balayage anodique, le métal existe déjà à la surface de l'électrode, pour cela l'électrocristallisation continue tant qu'il est possible du point de vue thermodynamique et cinétique; ensuite le dépôt métallique commence à se dissoudre.

À la fin du balayage anodique on observe sur les courbes, un maximum anodique (Fig.2A courbe 4). L'absence de ce maximum sur la courbe 2 (Fig.2A) s'explique par une possible oxydation chimique du dépôt par les ions capables à libérer l'hydrogène lorsque la polarisation cathodique est diminuée. Le processus n'est pas accompagné par le transfert d'électrons, donc il n'est pas visible sur la courbe.

En traçant les courbes correspondantes à l'électrolyte (A) (fig. 2.B, courbe 1), on observe la conservation du comportement des solutions diluées dans le domaine des courants cathodiques, et l'apparition du maximum de la dissolution anodique.

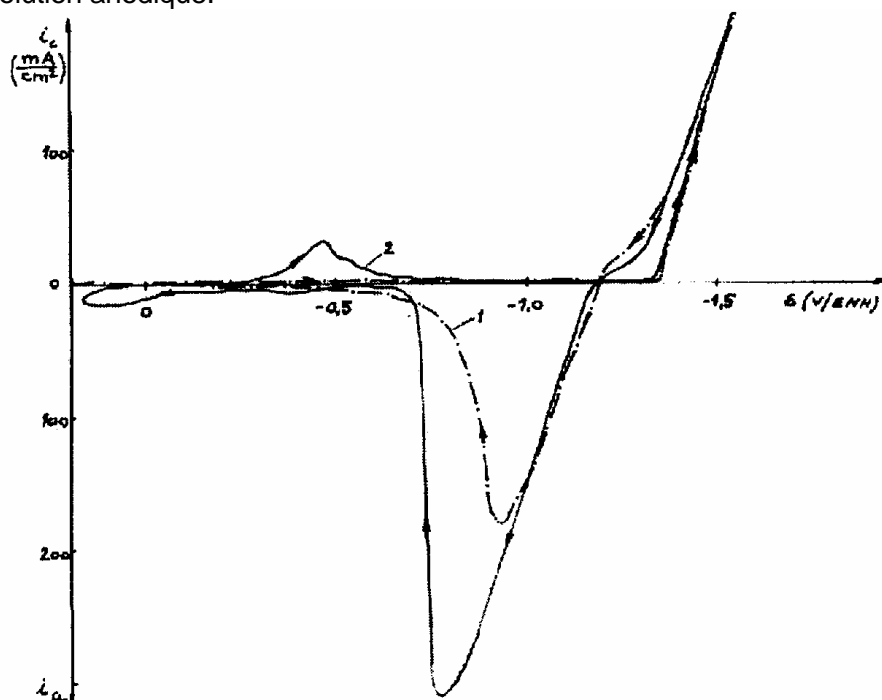
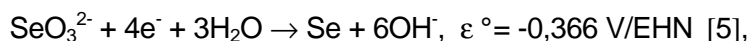


Fig.2B. Courbes de polarisations sur la cathode en carbone vitreux correspondant aux systèmes: FE + $MnSO_4$ 100 g/l (courbe 1), FE + H_2SeO_3 1 mM + $MnSO_4$ 100 g/l (courbe 2).

La courbe du système (B) (fig. 2B. courbe 2) présente un maximum cathodique à -0,470 V/EHN et un maximum anodique à -0,390 V/EHN. Ceux-ci peuvent être attribués à la réaction:



caractérisée dans les conditions expérimentales ($c = 1\text{mM}$) par un potentiel réversible de 0,455 V/EHN. Sur la fig.2B on observe aussi que la présence de H_2SeO_3 ne modifie pas le surpotentiel nécessaire à la germination. La différence relative entre les deux maximas anodiques d'oxydation du manganèse électrodéposé révèle un rendement de courant supérieur en présence du sélénium.

La cathode en acier inoxydable est le matériel le plus fréquemment employé comme matrice cathodique pour l'électrodéposition du manganèse [8-15]. L'évolution de la edMn et de la rdH sur acier inoxydable 316 est représentée dans les fig. 3A et 3B. A cause d'une faible reproductibilité des courbes ayant comme potentiel de départ +0,156 V/EHN, pour ce matériel on est parti d'un potentiel plus négatif, d'environ -0,500 V/EHN. L'apparition d'un maximum au balayage cathodique à -1,230 V/EHN en absence du Mn et du sélénium (fig.3A, courbe 1) est due probablement à la réduction du film d'oxyde existant à la surface de la cathode. Ce maximum disparaît en présence du sélénium grâce au fait que le Se élémentaire couvre la surface de l'électrode.

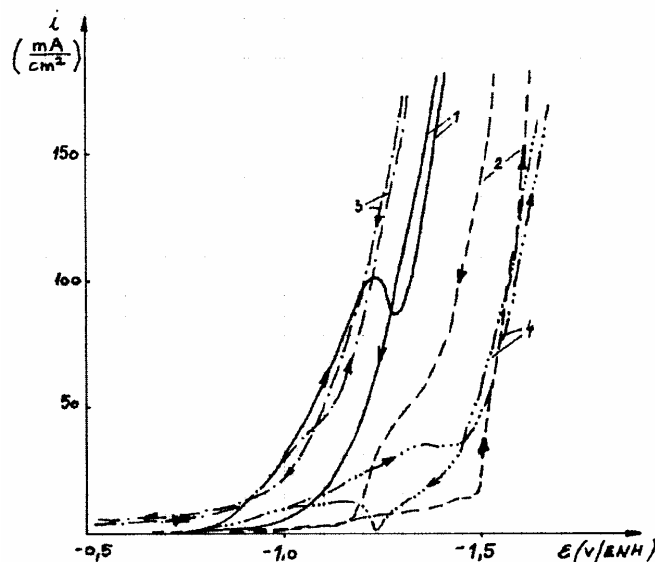


Fig.3A. Courbes de polarisations sur la cathode en acier inoxydable correspondant aux systèmes: FE (courbe 1), FE + MnSO_4 1 mM (courbe 2), FE + H_2SeO_3 1 mM (courbe 3), FE + H_2SeO_3 1 mM + MnSO_4 1 mM (courbe 4).

L'apparition des germes de Mn sur l'acier inoxydable se déroule avec un surpotentiel plus bas en présence de H_2SeO_3 (Fig.3A. courbes 2 et 4) qu'en absence de celui-ci. Au balayage anodique, le courant cathodique décroît plus rapidement (Fig.3A. courbe 4) dans la situation où le sélénium manque (Fig.3A. courbe 2). Sur la courbe 4 on trouve même un maximum anodique, dans le domaine des courants cathodiques qui peut être expliqué par la dissolution du manganèse électrodéposé, dissolution qui s'arrête au potentiel d'équilibre Mn^{2+}/Mn .

A des concentrations élevées en Mn^{2+} (fig. 3B) il y a assez de manganèse déposé lors du balayage cathodique pour former un maximum net à la polarisation anodique. Le dépôt obtenu en présence de H_2SeO_3 (Fig.3B. courbe 4) est plus stable et le potentiel du maximum anodique est déplacé vers des valeurs plus positives d'environ 100 mV.

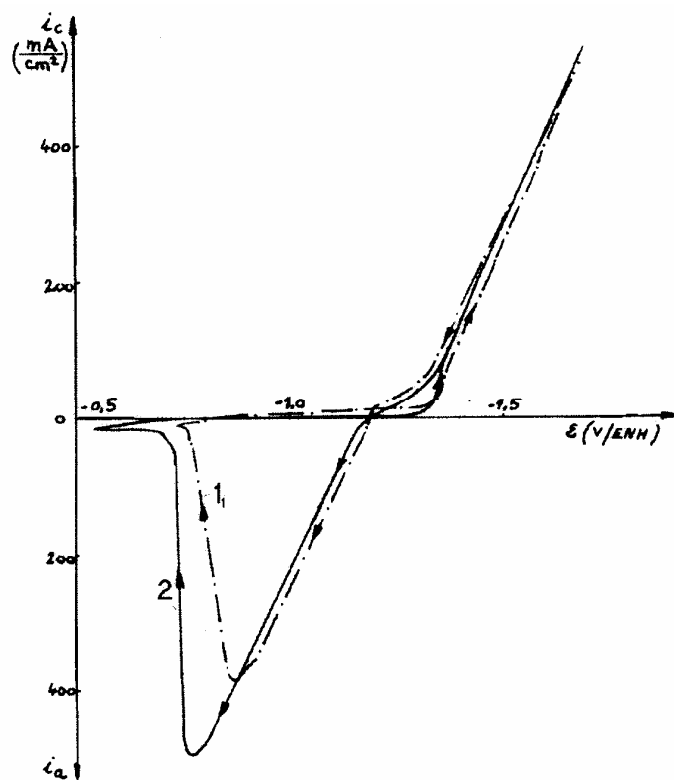


Fig.3B. Courbes de polarisations sur la cathode en acier inoxydable correspondant aux systèmes: FE + $MnSO_4$ 100 g/l (courbe 1), FE + H_2SeO_3 1 mM + $MnSO_4$ 100 g/l (courbe 2).

La courbe sur **la cathode en titane** aux faibles concentrations en manganèse révèle le fait qu'en ce cas la présence du sélénium (fig.4.A, courbes 2 et 4) n'augmente pas le surpotentiel de la rdH, mais au contraire, on remarque aussi un effet réduit à des concentrations plus élevées en manganèse (fig. 4B).

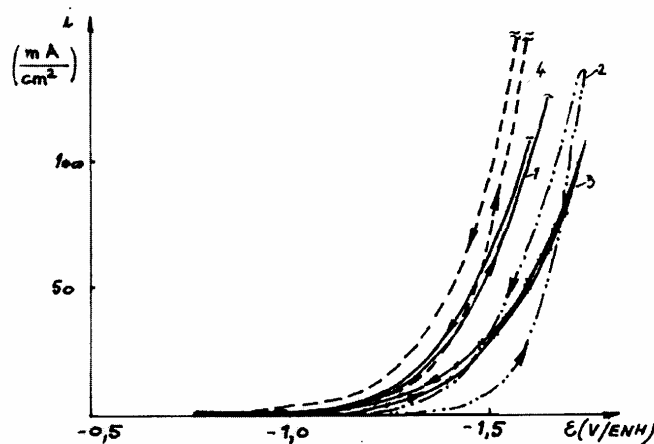


Fig. 4A. Les courbes de polarisations sur la cathode en titane correspondant aux systèmes: FE (courbe 1), FE + MnSO_4 1 mM (courbe 2), FE + H_2SeO_3 1 mM (courbe 3), FE + H_2SeO_3 1 mM + MnSO_4 1 mM (courbe 4).

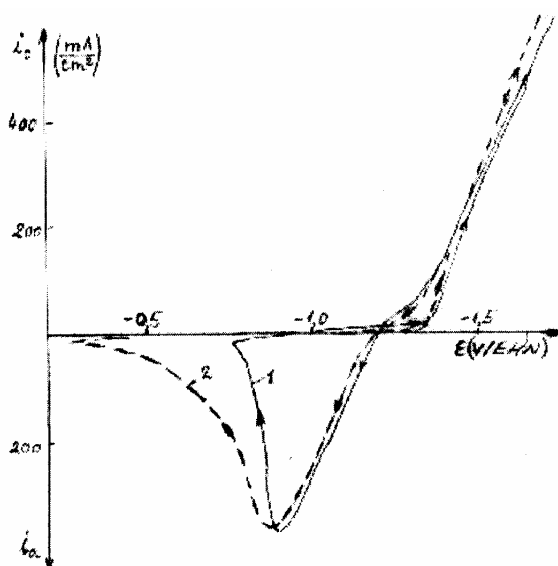


Fig.4B. Les courbes de polarisations sur la cathode en titane correspondant aux systèmes: FE + MnSO_4 100 g/l (courbe 1), FE + H_2SeO_3 1 mM + MnSO_4 100 g/l (courbe 2).

De l'allure du maximum anodique (fig. 4B courbe 2) on peut conclure que le dépôt manganèse est plus difficile à réoxyder, sa dissolution n'étant pas terminée à un potentiel plus positif que -0,500 V/EHN.

Le comportement de **la cathode en aluminium** est représenté dans les fig. 5.A et 5.B. On observe qu'en absence des ions Mn^{2+} (fig.5.A. courbes 1 et 3) la vitesse de la rdH, est faible. En ajoutant du manganèse, le courant cathodique augmente beaucoup si on dépasse le potentiel de -1,500 V/EHN (fig.5A, courbe 2), mais il peut se modifier peu en présence simultanée du sélénium (fig. 5A, courbe 4).

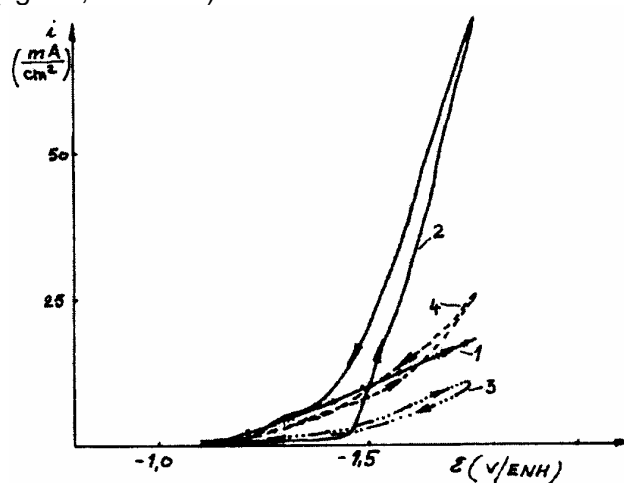


Fig. 5A. Les courbes de polarisations sur la cathode en Al correspondant aux systèmes: FE (courbe 1), FE + $MnSO_4$ 1 mM (courbe 2), FE + H_2SeO_3 1 mM (courbe 3), FE + H_2SeO_3 1 mM + $MnSO_4$ 1 mM (courbe 4).

A des concentrations élevées en manganèse on constate un comportement semblable (fig.5.B). De nouveau, le rendement d'électrodéposition en présence du Se (Fig.5B, courbe 2) est inférieur au celui constaté dans son absence (Fig.5B, courbe 1). Par la suite, sur l'Al la présence du sélénium n'améliore pas le rendement d'électrodéposition du manganèse.

La cathode en cuivre présente quelques particularités révélées sur les courbes tracées pour une faible concentration en manganèse (fig. 6A), ainsi qu'à une concentration plus élevée (fig. 6B). La germination sur cuivre est moins difficile comparativement à la croissance ultérieure du dépôt (fig. 6a, courbe 2) comportement semblable à celui sur platine (fig. 1A, courbe 5), mais le surpotentiel du processus cathodique est plus élevée (d'environ 150 mV). Aux concentrations plus élevées et en présence du sélénium (fig.6B, courbe 2) on constate la plus faible vitesse du processus cathodique de tous les matériaux testés.

L'ELECTRODEPOSITION DU MANGANESE ...

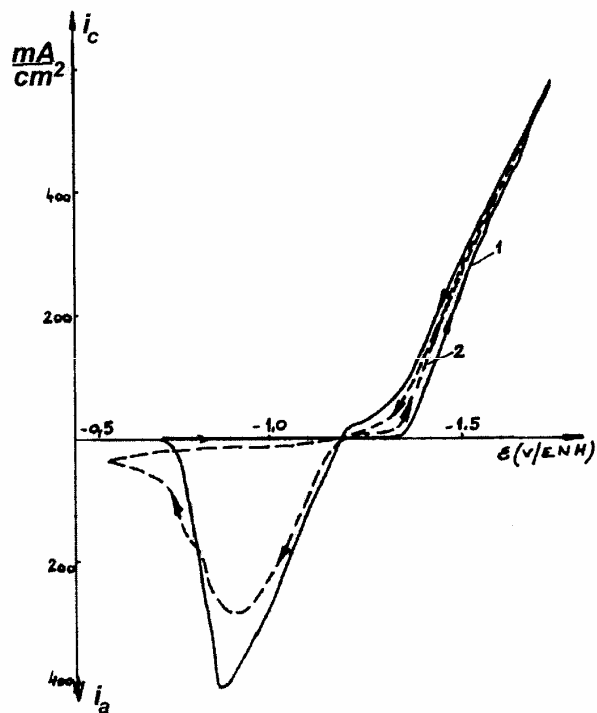


Fig.5B. Les courbes de polarisations sur la cathode en Al correspondant aux systèmes: FE + $MnSO_4$ 100 g/l (courbe 1); FE + H_2SeO_3 1 mM + $MnSO_4$ 100 g/l (courbe 2).

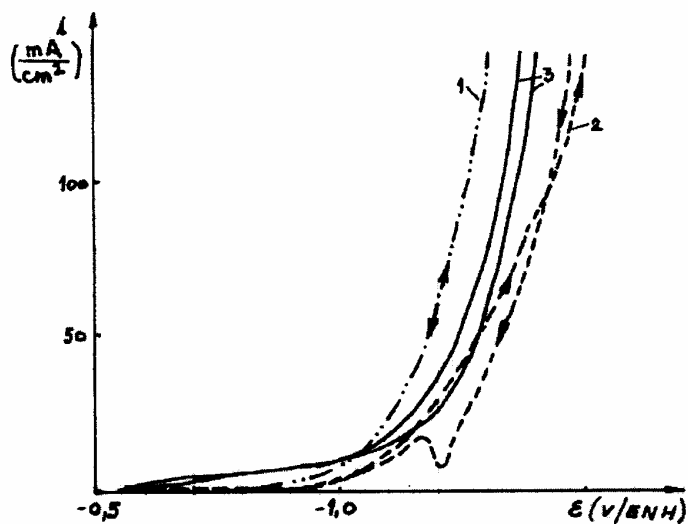


Fig.6A. Les courbes de polarisations sur la cathode en Cu correspondant aux systèmes: FE (courbe 1), FE + $MnSO_4$ 1 mM (courbe 2), FE + H_2SeO_3 1 mM (courbe 3).

La cathode en cuivre présente quelques particularités révélées sur les courbes tracées pour une faible concentration en manganèse (fig. 6A), ainsi qu'à une concentration plus élevée (fig. 6B). La germination sur cuivre est moins difficile comparativement à la croissance ultérieure du dépôt (fig. 6a, courbe 2) comportement semblable à celui sur platine (fig. 1A, courbe 5), mais le surpotentiel du processus cathodique est plus élevée sur cuivre (d'environ 150 mV). Aux concentrations plus élevées et en présence du sélénium (fig.6B, courbe 2) on constate la plus faible vitesse du processus cathodique de tous les matériaux testés.

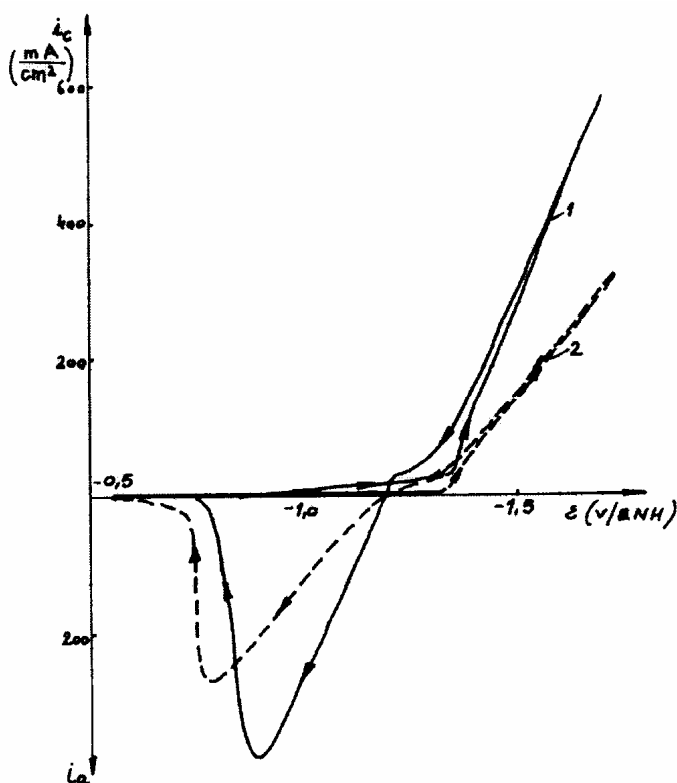


Fig. 6B. Courbes de polarisations sur la cathode en Cu correspondant aux systèmes: FE + $MnSO_4$ 100 g/l (courbe 1), FE + H_2SeO_3 1 mM + $MnSO_4$ 100 g/l (courbe 2).

Les courbes de polarisation cyclique peuvent servir à l'évaluation du rendement de courant [6]. Pour cela, on a fait l'intégration de la quantité d'électricité consommée, pour le processus anodique, respectivement cathodique. Si le processus qui accompagnent la déposition cathodique du métal (par ex. rdH) n'est pas réversible, on peut estimer que pratiquement toute la quantité d'énergie consommée pendant la polarisation anodique, est employée pour que le dépôt de métal obtenu au balayage direct soit réoxydé.

Ainsi, à l'électrodéposition du Mn métallique de solutions ayant un contenu important en manganèse on peut estimer qu'au balayage cathodique le courant consommé est dû à la edMn et à la rdH et que, lors de la polarisation anodique, est dû à la dissolution du manganèse électrodéposé. Dans cette situation, le rapport entre la quantité d'électricité consommée d'une part, à la polarisation anodique, d'autre part, de la polarisation cathodique représente la mesure du rendement de courant d'électrodéposition du manganèse.

En employant les courbes de polarisation tracés en présence des concentrations élevées en manganèse (fig. 1C, 2B, 3B, 4B, 5B et 6B) on a calculé les rendements de courant pour les deux types d'électrolyte. Les résultats obtenus à la suite de ces calculs sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1

Rendement en courant, (%), évalué sur la base des courbes de polarisation cyclique

Matériaux cathodique →	Pt	Al	Carbone vitreux	Ti	Cu	Acier inox
(NH ₄) ₂ SO ₄ 1M MnSO ₄ 100 g/l	31	35	28	33	35	39
(NH ₄) ₂ SO ₄ 1M MnSO ₄ 100g/l H ₂ SeO ₃ 1 mM MnSO ₄ 100g/l	51	31	51	47	45	48

Pour platine, dans l'électrolyte (A), le faible rendement de courant est à cause de son faible surpotentiel pour rdH. Le carbone vitreux, dans l'électrolyte (A), présente le plus faible rendement de courant à cause de la difficulté de la germination du manganèse sur ce substrat cathodique (une incompatibilité épitaxiale entre le substrat et le Mn déposé).

Les autres matériaux présentent un rendement en courant qui augmente dans l'ordre suivant: Ti < Cu < Al < acier inoxydable.

En présence du H₂SeO₃, électrolyte (B), à l'exception de l'Al tous les autres matériaux présentent un rendement de courant élevé par rapport à celui observé en absence du sélénium.

Une situation digne d'être remarquée est la très forte influence du sélénium sur Pt, carbone vitreux mais aussi sur Ti et acier inoxydable.

CONCLUSIONS

Les courbes de polarisation tracés sur platine constituent "l'étalon" pour les comparaisons avec les autres matrices cathodiques mais aussi l'occasion pour mettre en évidence l'influence du H_2SeO_3 dans le cas d'un support cathodique ayant un caractère électrocatalytique pour rdH. Ces courbes montrent que la edMn est stimulée par la présence simultanée du sélénium et des ions Mn^{2+} qui exercent un effet sinégétique en ce qui concerne le surpotentiel de la rdH.

Pendant le balayage cathodique, l'acide H_2SeO_3 est réduit tout d'abord en sélénium élémentaire, ayant $\varepsilon^\circ = -0,366$ V/EHN (i), puis en Se^{2-} ayant $\varepsilon^\circ = -0,920$ V/EHN (ii) [5], les deux processus devançant la edMn [16]. Le processus (ii) peut avoir lieu en même temps avec la rdH, en milieu plus acide; ou bien peut commencer avant la rdH en milieu basique. Par conséquent, en présence d'acide H_2SeO_3 , edMn démarre après l'apparition de Se^{2-} . Dans ces conditions il est possible que l'ion Mn^{2+} forme les complexes $[Mn(HSe)(HO)]$ et $MnSe$ [17]. Si on considère les données fournies par Mehra [17] concernant l'apparition du complexe $[Mn(HSe)(HO)]$, pour une concentration en Mn^{2+} de 10^{-3} mol/l on trouve une constante de stabilité de $10^{11,5}$.

Les courbes de polarisation sur une cathode en carbone vitreux, révèlent une incompatibilité épitaxiale entre le substrat et le Mn déposé. La présence du sélénium améliore la compatibilité entre les deux structures cristallines (carbone vitreux et le manganèse).

Parmi les autres matrices cathodiques l'acier est supérieur aux autres (Al, Cu, Ti), conclusion confirmée également par des mesures de rendement de courant (voir le tableau 1).

En ce qui concerne la stabilité de dépôts du manganèse sur différentes matrices cathodiques, les données obtenues (figures 1C, 2B, 3B, 4B, 5B et 6B), sont présentés synthétiquement dans le Tableau 2.

Pour l'électrolyte (A) le potentiel anodique maximale se déplace vers de valeurs positives en fonction de la nature des matrices cathodique dans l'ordre suivant:

Carbone vitreux < Pt \cong Ti < Cu < Al \cong acier inoxydable,
en même temps la densité de courant maximale augmente dans l'ordre suivant:

Carbone vitreux < Pt = Ti < Cu < acier inoxydable < Al.

Pour l'électrolyte (B) le potentiel anodique maximale se déplace vers de valeurs positives en fonction de la nature des matrices cathodique dans l'ordre suivant:

Al < Ti < Pt < Cu < Carbone vitreux = acier inoxydable,
en même temps la densité de courant maximale augmente dans l'ordre suivant:

Cu < Al < Carbone vitreux < Ti < Pt < acier inoxydable.

Tableau 2

Les paramètres des maximales anodiques des courbes de polarisation cycliques sur différents matériaux cathodiques et électrolytes (A) et (B)

Matériau cathodique	Électrolyte	Potential du maximum anodique, mV/EHN	Densité de courant du maximum anodique, mA/cm ²
Pt	A	- 900	370
	B	- 820	460
Carbon vitreux	A	- 930	180
	B	- 770	310
Acier inoxydable	A	- 870	390
	B	- 770	495
Ti	A	- 900	370
	B	- 870	355
Al	A	- 870	400
	B	- 930	280
Cu	A	- 890	380
	B	- 780	270

PARTIE EXPERIMENTALE

Les expérimentations ont été effectuées dans une cellule en verre, ayant 3 électrodes: l'électrode de travail - une électrode disque tournante (EDT) type Tacussel CTV 101T, l'anode (un disque en Pt, $\phi = 50$ mm) et une électrode de référence de type METROHM, en sulfate mercurique (+ 0,656V/EHN). Les cathodes ont été en Pt, Al, Ti, Cu, acier inoxydable ($\phi = 2$ mm), ou Mn et carbone vitreux ($\phi = 3$ mm).

Les détails concernant cellule et les électrodes nous les avons précisés auparavant [4].

Avant chaque mesure les cathodes ont été polies sur papiers émeris, dans l'ordre 1000, 1200, 2000, puis rincées, dégraissées et séchées. La vitesse de rotation de l'électrode était de 5000 rot/min; de plus une agitation magnétique de l'électrolyte assurait l'élimination des bulles d'hydrogène à la surface de la cathode. Le potentiostat employé a été du type Scanning potentiostat 362, EG&G-PAR, EUA). Pour enregistrer les courbes, nous avons utilisé un enregistreur X-Y (BBC - Goerz Metrowatt, type SE780).

La solution d'électrolyte a été préparée à base des réactifs FLUKA, puriss, p. a. et de l'eau distillée. Le volume d'électrolyte était toujours 250 ml, et le pH = 7,8. Les expériences ont été effectuées sous atmosphère d'argon.

Les courbes ont été tracées avec la vitesse de balayage de 100 mV/s.

REMERCIEMENTS

L'un d'entre nous (Petru Ilea) remercie au Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée de L'Université de Genève pour la bourse de recherche. Des remerciements s'adressent au Professeur Ionel - Catalin Popescu pour son intérêt manifesté pendant la rédaction de cet article. Nous remercions également à Madame H. Lartique pour son assistance technique.

BIBLIOGRAPHIE

1. L.Oniciu, P. Ilea, I.C. Popescu et Melania Urda, Studia Universitatis Babeö-Bolyai, Serie Chemia, 1992. 1-2, 29.
2. P. Ilea, Teza de doctorat, Universitatea "Babes-Bolyai" Cluj-Napoca, 1994.
3. R.U. Bondar, I.V. Gamali et V.V. Stender, Prikl. Khim., 1967. **40**, 5, 1025.
4. P. Ilea, P. Tissot, L. Oniciu, Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara, 1997. **42**, (56), 5.
5. J. Bard, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements" Vol. IV, pag. 362, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1975.
6. M. Gonsalves et D.Pletcher, J. Electroanal. Chem., 1990, **285**, 185.
7. D. Pletcher, "A first course in electrode processes", pag. 174, Alresford Press Ltd., England, 1991.
8. R.S. Dean, "Electrolytic Manganese and its alloys", Ronald Press, New-York, 69, 1952.
9. M.A. Qazi et J. Leaj, J. Electrochem. Soc., 1971. **118**, 548.
10. C.L. Mantell et G.R. Ferment, U.S. Pat., 1959. 3 455 799.
11. N. Dhananjayan, J. Electrochem. Soc., 1959. **117**, (8), 1006.
12. J.E. Lewis, P.H. Scaife et D.A.J. Swinkels, J. Applied Electrochem., 1976. **6**, (3), 453-462
13. P. Radhakrishnamurthy et A.K.N. Reddy, J. Applied Electrochem., 1977. **7**, (1), 113-117
14. G.D. Bagley et M.C. Carosela, U.S. Pat. , 1956. 2 755, 241
15. J. Holasek, V. Tokar, J. Alberty et I. Chladecky, Brevet Czech., 1963. 109 049
16. J. Bard, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements" Vol. I, pag. 351, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1973.
17. M.C. Mehra et A.O. Gubeli, J.Less-Common Metals, 1970. 22, 281.