

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

NOUVEAUX MATÉRIAUX D'ÉLECTRODES À BASE DE Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ POUR
L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU ET LES ACCUMULATEURS MÉTAL-AIR

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
SIMON-CLAUDE POIRIER

AVRIL 2008

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

*À Yvan et Marielle.
Mes parents.*

Remerciements

Toute bonne chose implique une fin. Ce long travail a comporté beaucoup d'efforts mais il m'en reste les meilleurs souvenirs. Pour réussir dans les moments les moins évidents, j'ai toujours pu compter sur la «machine De Koninck» accompagné de son café certainement pas décaféiné et son enthousiasme mordant pour tous les projets qui lui passaient sous la main. Nous avons eu, en effet, d'incroyables discussions et son expérience m'a guidé en toute quiétude. Inévitablement, merci M. Marsan. Toujours là pour rafistoler les derniers détails. Et c'est toujours un succès. Merci pour toute cette liberté et cette confiance que vous m'avez portées.

Aux collègues! Merci Touz, t'es le meilleur coéquipier que je n'ai jamais eu. Autant, on a passé de longues heures au laboratoire, autant on aura pu dire des niaiseries. On en trouve pas partout des gars de party comme toi. Je te souhaite dix enfants et plein de bonheur. Greg, malgré tes quatre enfants, tes deux maisons, tes deux télés et tes deux vies, je me suis bien bidonné avec toi. À Mathieu H., lâche pas! Les Canadiens regagneront la Coupe... un jour. J'espère que Debby sera toujours avec toi pour t'en faire voir de toutes les couleurs... À Fabrice, je dois t'avouer que mes sarcasmes ont plus souvent qu'autrement trahi ma sincère amitié pour le Breton-Français que tu es. À vous, et à Alexandre, Amer, Alina et à toute l'équipe du labo... Merci pour ces moments amicaux dans le parcours difficile de cette maîtrise!

Merci à M. Fauvarque et aux Collègues parisiens qui m'ont accueilli dans leur équipe. J'ai passé un agréable séjour. Vos espressos sont les meilleurs!

Si j'ai pu passer ces années sans trop de soucis, c'est aussi grâce à mes parents toujours derrière moi pour m'appuyer avec de bons conseils dans toutes mes décisions. Merci Papa! Merci Maman! D'être là.

Et puis, à mon petit frère, le cousin, mon coloc et la gang du Seikido, merci d'avoir été là pour toutes les petites choses de la vie qui font qu'elle demeure agréable malgré l'adversité des études.

Table des matières

Liste des figures	viii
Liste des tableaux.....	xv
Résumé	xvi
Chapitre I	
Introduction.....	1
1.1 Problématique énergétique	1
1.2 Objectifs du travail.....	6
Chapitre II	
Principes, théories et enjeux	8
2.1 Les accumulateurs zinc-air.....	8
2.1.1 Fonctionnement	8
2.1.2 Performance des piles zinc-air.....	11
2.2 Évaluation de l'activité électrocatalytique des électrodes.....	13
2.2.1 Considérations cinétiques.....	13
2.2.2 Évaluation de la surface électrochimiquement active	15
2.2.3 Propriétés électrocatalytiques des matériaux d'électrodes	17
2.3 Réaction de dégagement de l'oxygène	17
2.4 Réaction de réduction de l'oxygène	19
2.4.1 Problématique.....	19
2.4.2 Électrode tournante disque-anneau	19
2.5 Synthèse : Méthode sol-gel.....	22
Chapitre III	
Les matériaux d'électrode et supports conducteurs	24
3.1 Les matériaux d'anode pour la RDO	24
3.1.1 Les métaux nobles et leurs oxydes.....	24
3.1.2 Les métaux de transition et leurs oxydes.....	25
3.1.3 Les oxydes perovskites.....	26
3.1.4 Les oxydes spinelles.....	27
3.2 Les matériaux de cathode pour la RRO.....	30
3.2.1 Les métaux rares et nobles.....	30
3.2.2 Les complexes métalliques.....	31

3.2.3	Les oxydes perovskites.....	32
3.2.4	Les oxydes spinelles.....	33
3.3	Les matériaux bifonctionnels en milieu alcalin.....	33
3.3.1	Les pyrochlores.....	34
3.3.2	Les oxydes perovskites.....	35
3.3.3	Les oxydes spinelles.....	36
3.4	Les matériaux supports conducteurs.....	38
3.4.1	Les carbones.....	38
3.4.2	Les oxydes de titane.....	39
3.5	Méthodes de synthèse des matériaux.....	43
3.5.1	Synthèse de Co_3O_4	43
3.5.2	Synthèse de $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	44
Chapitre IV		
	Matériel et méthodes.....	45
4.1	Synthèse des poudres.....	45
4.1.1	Synthèse de l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$	45
4.1.2	Synthèse de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$	46
4.2	Caractérisations physico-chimiques.....	46
4.2.1	Mesures ICP.....	46
4.2.2	Analyses thermogravimétriques (ATG).....	46
4.2.3	Spectroscopie Raman.....	47
4.2.4	Mesures d'isothermes d'adsorption (BET).....	47
4.2.5	Diffraction des rayons X (DRX).....	49
4.2.6	Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	50
4.2.7	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	51
4.3	Caractérisations électrochimiques.....	52
4.3.1	Systèmes électrochimiques.....	52
4.3.2	Films composites.....	53
4.3.3	Détermination de la surface réelle et détermination du facteur de rugosité.....	54

4.3.4	Voltampérométrie cyclique et linéaire dans la cellule RDO	55
4.3.5	Étude dans la cellule de la RRDE	55
Chapitre V		
	Étude de l'effet de l'eau dans la synthèse sol-gel du support $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	57
5.1	Diffraction des rayons X (DRX)	58
5.2	Isotherme d'adsorption	61
5.3	Analyses thermogravimétriques des poudres précurseurs	65
Chapitre VI		
	Effet de la température de recuit sur $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ (50 :1).....	67
6.1	Caractérisations physico-chimiques.....	67
6.1.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	67
6.1.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	74
6.1.3	Spectroscopie Raman des poudres 10% Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	76
6.1.4	Analyse par isotherme d'adsorption.....	80
6.1.5	Analyse par méthode XPS.....	85
6.2	Caractérisations électrochimiques.....	98
6.2.1	Mesure du facteur de rugosité pour les poudres $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ avec ou sans dispersion de 10% Co_3O_4	98
6.2.2	Voltampérométrie cyclique de la RDO.....	100
6.2.3	Pentes de Tafel de la RDO des oxydes 10% Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	104
Chapitre VII		
	Variation du pourcentage de Co_3O_4 dispersé à la surface du support de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ préparé à 775°C.....	107
7.1	Caractérisations physico-chimiques.....	107
7.1.1	Microscopie électronique à balayage.....	107
7.1.2	Diffraction des rayons X des poudres avec différents pourcentages Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	110
7.1.3	Spectroscopie Raman pour différents pourcentages de dispersion de Co_3O_4 sur $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ (775°C)	112
7.1.4	Spectroscopie du photoélectron-X en fonction des différents pourcentages de dispersion sur $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ (775°C).....	114
7.2	Caractérisations électrochimiques.....	119

7.2.1	Voltampérométrie cyclique de la RDO	119
7.2.2	Pentes de Tafel de la RDO	125
7.2.3	La réaction de réduction de l'oxygène	128
7.3	Comparaison entre la dispersion chimique et mécanique de 30% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C)	134
7.3.1	Voltampérométrie cyclique de la RDO	134
7.3.2	Voltampérométrie linéaire pour étude de la RRO	137
Chapitre VIII		
Électrode à air bifonctionnelle à base de 30% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ en milieu alcalin		
8.1	Introduction.....	141
8.2	Matériel et méthode.....	142
8.2.1	Fabrication des électrodes	142
8.2.2	Caractérisations électrochimiques	142
8.3	Résultats	144
8.3.1	L'étude de la RRO.....	144
8.3.2	L'étude de la RDO.....	146
Conclusion		149
Bibliographie.....		153

Liste des figures

Figure 2.1	Schéma d'une pile zinc-air électriquement rechargeable.	8
Figure 2.2	Schéma de l'interface d'une électrode à air bifonctionnelle avec une seule couche catalytique.	11
Figure 2.3	Allure des courbes de charge et décharge d'une pile Zn-air : a) surtension d'activation; b) chute ohmique; et c) surtension de concentration.	12
Figure 2.4	Modèle proposé par Wroblowa <i>et al.</i> pour la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin.	20
Figure 2.5	Electrode tournante disque-anneau : a) vue en coupe latérale; et b) vue en-dessous.	20
Figure 2.6	Gradient de concentration des espèces électroactives générées au disque migrant à l'anneau sous rotation.	21
Figure 2.7	Schéma du processus de la formation des oxydes par une méthode sol-gel : a) suspension colloïdale; b) gel; c) poudre précurseur; et d) poudre d'oxyde.	23
Figure 3.1	Structure cristallographique de l'oxyde ABO_3 de type perovskite.	26
Figure 3.2	Structure cristallographique de l'oxyde $A[B_2]O_4$ de type spinelle normale.	28
Figure 3.3	Structure cristallographique de TiO_2 sous forme a) anatase et b) rutile.	40
Figure 4.1	Schéma de la cellule d'électrolyse utilisée pour l'étude de la RDO des films composites déposés sur carbone vitreux.	53
Figure 5.1	Diffractogrammes des poudres de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ après recuit à $850^\circ C$ pour différents rapports $H_2O:Ti$ dans la synthèse sol-gel. A=phase anatase (JCPDS-ICDD 21-1272), R=phase rutile (JCPDS-ICDD 12-1276) et $TiNb_2O_7$ (JCPDS-ICDD 39-1407).	60
Figure 5.2	a) Taille des cristallites de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ pour le plan R(110) (—) et b) rapport de l'intensité du pic DRX associé à $TiNb_2O_7$ sur celle du pic du plan R(110) (-----), en fonction du rapport $H_2O:Ti$ dans la synthèse sol-gel.	61
Figure 5.3	Isotherme d'adsorption (ads.) et de désorption (dés.) des poudres $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ recuites à $850^\circ C$ pour différents rapports $H_2O:Ti$ dans la solution sol-gel précurseur.	62

Figure 5.4	Variation de la surface spécifique des particules de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ en fonction du rapport $H_2O:Ti$ dans la solution sol-gel précurseur.....	63
Figure 5.5	Graphique NLDFT des poudres $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ recuites à 850°C en fonction du rapport $H_2O :Ti$ dans la solution sol-gel précurseur.....	64
Figure 5.6	Thermogrammes des poudres précurseurs obtenues avec différents rapports $H_2O :Ti$ dans la solution sol-gel. Gradient de température de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ et séchage à $110^\circ C$ pendant 1 h.	66
Figure 6.1	Diffractogrammes de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ recuit à différentes températures. A : phase anatase; R : phase rutile.....	68
Figure 6.2	Diffractogrammes des poudres 10% m/m $Co_3O_4 / Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ recuit à différentes températures. A : anatase; R : rutile et S : spinelle. En agrandi, pic du plan (311) de la phase spinelle.....	72
Figure 6.3	Pourcentage de phase rutile calculé à partir des diffractogrammes des figures 6.1 et 6.2.....	73
Figure 6.4	Taille des cristallites rutile (R) et anatase (A) en fonction de la température de recuit du support $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ avec ou sans dispersion de 10% Co_3O_4	74
Figure 6.5	Micrographies électroniques des poudres $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ sans dispersion (à gauche) et avec une dispersion de 10% m/m Co_3O_4 (à droite), pour différentes températures de recuit.....	75
Figure 6.6	Spectres Raman des poudres dispersées 10% $Co_3O_4 / Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ et Co_3O_4	78
Figure 6.7	Agrandissement des spectres Raman des poudres dispersées 10% $Co_3O_4 / Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ et Co_3O_4	79
Figure 6.8	Rapport des intensités des bandes Raman A_{1g}/F_{2g} associées à Co_3O_4 en fonction de la température de recuit du support (trait pointillé) et largeur à mi-hauteur (LMH) de la bande A_{1g} de Co_3O_4 (trait plein).	79
Figure 6.9	Isotherme d'adsorption typique de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ avec ou sans dispersion de 10% Co_3O_4	80
Figure 6.10	Surface spécifique tirée des mesures d'isotherme d'adsorption des poudres $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ avec ou sans dispersion de 10% Co_3O_4 en fonction de la température de recuit du support.	81
Figure 6.11	Graphiques NLDFT de la distribution du volume de pore en fonction de leur diamètre pour les oxydes supports $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	82
Figure 6.12	Graphiques NLDFT de la distribution du volume des pores en fonction de leur diamètre pour les oxydes 10% $Co_3O_4/Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ et l'oxyde Co_3O_4	83

Figure 6.13	Graphiques NLDT de la distribution du volume des pores en fonction de leur diamètre pour l'oxyde support $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ recuit à 775°C, avec ou sans 10% Co_3O_4 , et l'oxyde Co_3O_4 seul.....	84
Figure 6.14	Spectres XPS du Ti 2p de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ en fonction de la température de recuit.....	86
Figure 6.15	Spectres XPS du Nb 3d de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ en fonction de la température de recuit.....	86
Figure 6.16	Spectres XPS du O 1s de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ en fonction de la température de recuit.....	87
Figure 6.17	Spectres XPS du Ti 2p de 10% Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ en fonction de la température de recuit de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	88
Figure 6.18	Spectres XPS du Nb 3d de 10% Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ en fonction de la température de recuit de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	88
Figure 6.19	Spectres XPS du O 1s de 10% Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ en fonction de la température de recuit de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	89
Figure 6.20	Pourcentage de niobium dans la phase $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ détecté par XPS avant et après dispersion de 10% Co_3O_4	91
Figure 6.21	Graphique de l'énergie de liaison de O 1s en fonction de l'énergie de liaison de Ti 2p pour $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ sans dispersion.....	91
Figure 6.22	Spectre XPS du Co 2p des oxydes avec dispersion de 10% Co_3O_4 en fonction de la température de recuit de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ et spectre de l'oxyde Co_3O_4	92
Figure 6.23	Rapport Co/(Ti+Nb) en fonction de la surface spécifique des poudres $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ recuites à différentes températures et utilisées comme support à 10% Co_3O_4	93
Figure 6.24	Spectres XPS Ti 2p, Nb 3d et O 1s des poudres sans dispersion (gauche) et avec 10% Co_3O_4 (droite) pour l'oxyde support recuit à 700°C.....	96
Figure 6.25	Spectres XPS déconvolués typiques du niveau Co 2p des poudres Co_3O_4 (gauche) et Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ 700°C (droite).	97
Figure 6.26	a) Voltampérogrammes cycliques typiques utilisés pour évaluer le facteur de rugosité et la surface électrochimiquement active des poudres avec ou sans catalyseur; b) courant capacitif total calculé à un potentiel fixe de 0,05 V en fonction de la vitesse de balayage (v) de l'oxyde obtenu à 700°C.....	99
Figure 6.27	Voltampérogrammes cycliques à 20 $mV s^{-1}$ dans KOH 1 M et $T=22^\circ C$ des différents supports en fonction de la température de recuit.	101

Figure 6.28	Voltampérogrammes cycliques à 20 mV s ⁻¹ des oxydes dispersés 10% Co ₃ O ₄ / Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ ou sur Ebonex dans KOH 1 M et T=22°C.....	102
Figure 6.29	Comparaison de la charge du pic A ₁ et du rapport cobalt/titane (Co/Ti) mesuré par XPS en fonction de la température de recuit de l'oxyde support Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂	104
Figure 6.30	Pentes de Tafel des oxydes dispersés 10% Co ₃ O ₄ / Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ ou sur Ebonex dans KOH 1 M, T=22°C. Densités de courant corrigées en fonction de la surface réelle. Potentiel corrigé pour la chute ohmique.....	105
Figure 7.1	Micrographies des poudres Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ (775°C) avec différents pourcentages de Co ₃ O ₄ ; a) 10% (5000x et 2500x) et b) 20%, c) 30%, d) 40% et e) 50% (5000x et 50 000x).....	110
Figure 7.2	Diffractogrammes de Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ recuit à 775°C avec une dispersion de Co ₃ O ₄ à différents pourcentages et spectre de l'oxyde Co ₃ O ₄ . A= anatase, R= rutile et S= spinelle.	111
Figure 7.3	Taille des cristallites de la phase spinelle, calculée à partir du pic (311), en fonction du pourcentage de Co ₃ O ₄ dispersé sur Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ (775°C).	111
Figure 7.4	Spectres Raman de Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ recuit à 775°C seul ou avec une dispersion de Co ₃ O ₄ à différents pourcentages. λ _{ex} = 514,5 nm.....	113
Figure 7.5	Spectres XPS du Ti 2p en fonction du pourcentage de Co ₃ O ₄ / Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ (775°C).	115
Figure 7.6	Spectres XPS du Nb 3d en fonction du pourcentage de Co ₃ O ₄ / Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ (775°C).	115
Figure 7.7	Spectres XPS du O 1s en fonction du pourcentage de Co ₃ O ₄ / Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ (775°C).	116
Figure 7.8	Spectres XPS du Co 2p en fonction du pourcentage de Co ₃ O ₄ / Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ (775°C).	116
Figure 7.9	Rapport des signaux Co/(Ti+Nb) analysés par XPS et rapport des espèces Co ³⁺ /Co ²⁺ obtenu par déconvolution en fonction du pourcentage de Co ₃ O ₄ / Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ (775°C).....	117
Figure 7.10	Pourcentage des différentes espèces chimiques de l'oxygène (O 1s, traits pleins) et signal du cobalt total (Co _{total} , traits pointillés) en fonction du pourcentage de Co ₃ O ₄ / Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ (775°C).....	118
Figure 7.11	Voltampérogrammes cycliques à 20 mV s ⁻¹ de Co ₃ O ₄ /Nb _{0,1} Ti _{0,9} O ₂ (775°C) dispersé à différents pourcentages, dans KOH 1 M et T=22°C. Densités de courant corrigées en fonction de la surface géométrique.	120

Figure 7.12	Charge anodique (A_1) basée sur la surface géométrique et signal total obtenu par XPS pour le cobalt en fonction du pourcentage de Co_3O_4 dispersé sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C).....	120
Figure 7.13	Voltampérogrammes cycliques à 20 mV s^{-1} de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) dispersé à différents pourcentages, dans KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface réelle.....	121
Figure 7.14	Rapports $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ et comptes obtenus par XPS pour les espèces Co^{3+} et Co^{2+} en fonction de la charge anodique A_1 corrigée pour la surface réelle.	122
Figure 7.15	Comparaison des VC à 20 mV s^{-1} dans KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$ de 30% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) corrigés en fonction de la surface réelle, pour les deux type d'électrode de carbone vitreux utilisés : Cellule d'électrolyse (A) et électrode RRDE (B).	123
Figure 7.16	Facteur de rugosité (FR) en fonction du pourcentage dispersé de Co_3O_4 pour l'électrode de la cellule d'électrolyse pour la RDO et de la cellule RRDE.....	124
Figure 7.17	Courbes de polarisation obtenues par balayage linéaire à 1 mV s^{-1} des différents pourcentages de Co_3O_4 sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ recuit à 775°C dans une solution de KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$. Courbes corrigées de la chute ohmique. Densités de courant corrigées en fonction de la surface réelle.....	126
Figure 7.18	RRO à 2 mV s^{-1} et 0 rpm en fonction du pourcentage de dispersion de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C), dans une solution de KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface géométrique.....	130
Figure 7.19	RRO à 2 mV s^{-1} et 0 rpm en fonction du pourcentage de dispersion de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface réelle.....	131
Figure 7.20	Différence de potentiel entre les pics A_1 et C_1 (ΔE_p , tirée de la figure 7.13) et potentiel du pic de la RRO en fonction du pourcentage de dispersion de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C).	131
Figure 7.21	Exemple typique des voltampérogrammes linéaires à 2 mV s^{-1} au disque et à l'anneau de l'électrode disque-anneau tournante, à 500 rpm, dans une solution KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$, saturée en oxygène. Exemple donné pour 30% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C).....	132
Figure 7.22	Nombre d'électrons échangés en fonction du potentiel pour différents pourcentages de $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) à 500 rpm, dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$ saturée en oxygène.	133

Figure 7.23	Pourcentage de peroxyde formé en fonction du potentiel pour différents pourcentages de dispersion de l'oxyde Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C), à 500 rpm, dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$ saturée en oxygène.	134
Figure 7.24	Voltampérogrammes cycliques à 20 mV s^{-1} sur d'une électrode RRDE contenant une poudre dispersée chimiquement ou mécaniquement (30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) dans KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface géométrique.	135
Figure 7.25	Voltampérogrammes cycliques à 20 mV s^{-1} d'une électrode RRDE contenant une poudre dispersée chimiquement ou mécaniquement (30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) dans KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface réelle.	136
Figure 7.26	Voltampérogrammes linéaires à 0 rpm et 2 mV s^{-1} , dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$ saturée en oxygène, à deux électrodes 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) préparées par différentes méthodes de dispersion et à une électrode ne contenant pas de Co_3O_4 . Densités de courant corrigées selon la surface géométrique.	138
Figure 7.27	Voltampérogrammes linéaires à 0 rpm et 2 mV s^{-1} , dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$ saturée en oxygène, à deux électrodes 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) préparées par différentes méthodes de dispersion et à une électrode ne contenant pas de Co_3O_4 . Densités de courant corrigées selon la surface réelle.	139
Figure 7.28	Nombre d'électrons échangés en fonction du potentiel (500 rpm) dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$ saturée en oxygène, pour une dispersion mécanique et chimique de l'oxyde 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) et de l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) seul.	139
Figure 7.29	Pourcentage de peroxyde formé en fonction du potentiel (500 rpm) dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$ saturée en oxygène, pour une dispersion mécanique et chimique de l'oxyde 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) et de l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) seul.	140
Figure 8.1	Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les analyses électrochimiques des électrodes à diffusion gazeuse (électrodes de travail); contre-électrode (C.E.) : titane platinisé; électrode de référence : Hg/HgO dans une solution KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$	143
Figure 8.2	Courbes de polarisation pour la RRO de EDG avec 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) et sans catalyseur. Potentiels corrigés de la chute ohmique.	144

Figure 8.3	Courbes de Tafel pour la RRO de EDG avec 30% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) et sans catalyseur. Potentiels corrigés de la chute ohmique.	145
Figure 8.4	Courbes de polarisation pour la RDO de EDG avec 30% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) et sans catalyseur. Densités de courant géométriques avec correction de la chute ohmique.	146
Figure 8.5	Courbes de Tafel pour la RDO de l'EDG avec 30% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) et sans catalyseur. Densités de courant géométriques avec correction de la chute ohmique.	147

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Énergies spécifiques théorique et pratique de quelques accumulateurs.....	2
Tableau 6.1	Paramètres de maille expérimentaux et théoriques de l'oxyde $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ recuit aux températures indiquées.....	70
Tableau 6.2	Rayon ionique des ions métalliques possiblement présents dans $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ avec une coordination de 6^{107}	70
Tableau 6.3	Énergies de liaison minimales et maximales mesurées et leur attribution pour les oxydes supports $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ préparés à différentes températures, avec ou sans dispersion de 10% Co_3O_4 , et pour l'oxyde Co_3O_4	97
Tableau 6.4	Rapport des intensités du pic satellite à 789 eV / Co $2p_{3/2}$ (non dévolué, $I_{sat}/I_{Co2p3/2}$) et différence d'énergie entre les pics Co $2p_{1/2}$ et Co $2p_{3/2}$ ($\Delta E_{2p1/2-2p3/2}$) pour différentes températures de recuit (T_{recuit}) et pour l'oxyde Co_3O_4 seul.....	98
Tableau 6.5	Facteurs de rugosité (FR) des poudres $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ et 10% $Co_3O_4/Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	100
Tableau 6.6	Valeurs de la pente de Tafel 1 (0,6-0,8 V vs Hg/HgO) pour 10% Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	106
Tableau 7.1	Position des bandes A_{1g} et largeur à mi-hauteur (LMH) des poudres Co_3O_4 et Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ dispersées à différents pourcentages.....	114
Tableau 7.2	Densités de courant réelles (j) à 700 mV vs Hg/HgO, KOH 1 M, déterminées par voltampérométrie cyclique à 20 mV s^{-1} retrouvées dans la littérature pour des électrodes à base de Co_3O_4 non dispersé.....	125
Tableau 7.3	Pentes de Tafel en fonction du pourcentage dispersé de Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ (775°C) dans KOH 1 M et $T= 22^\circ\text{C}$	127
Tableau 7.4	Comparaison des densités de courant de Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ (775°C) selon les pentes de Tafel (figure 7.17) avec la littérature.....	127
Tableau 7.5	Facteur de rugosité (FR) avant et après polarisation cathodique (RRO).....	138

Résumé

Le développement d'électrodes à air bifonctionnelles pour les piles métal-air électriquement rechargeables (ex. Zn-air) nécessite des matériaux stables et performants pour les réactions de réduction de l'oxygène (RRO, mode décharge) et de dégagement de l'oxygène (RDO, mode recharge). Afin de résoudre le problème de l'oxydation du support conducteur lors de la recharge, généralement un noir de carbone, utilisé dans la fabrication de ces électrodes, l'oxyde TiO_2 dopé au niobium ($\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) a été étudié comme support à l'oxyde spinelle Co_3O_4 , catalyseur pour la RRO et la RDO. Les poudres $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$, Co_3O_4 et Co_3O_4 dispersé chimiquement sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ ont été préparées par une méthode sol-gel. Les poudres obtenues ont été caractérisées par des méthodes physico-chimiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la spectroscopie du photoélectron X (XPS), l'isotherme d'adsorption de N_2 et la thermogravimétrie. Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées dans une solution de KOH 1 M à 22°C à partir de films composites contenant 85% de poudre d'oxyde et 15% de polyvinylidène de fluor hexafluoropropylène (PVDF-HFP, un liant), par voltampérométries cyclique et linéaire, courbes de polarisation et électrode disque-anneau tournante.

La composition de la solution sol-gel précurseur au support $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ a été variée suivant le rapport $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$. Le rapport 50 :1 a montré un maximum de surface spécifique ($5,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) pour l'oxyde préparé à 850°C . La variation de la surface a surtout été associée à l'évaporation de l'eau lors de la formation du réseau poreux. Le rapport $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ a aussi montré qu'il influençait la phase cristalline de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ en favorisant la phase anatase avec une faible présence d'eau (1 :1) et la phase rutile avec la présence d'une plus grande quantité d'eau (50 :1).

La température de préparation de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (50 :1) a été variée entre 550°C et 850°C . La phase anatase a été obtenue à plus faible température (550°C) avec une surface spécifique de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et l'apparition de la phase rutile a été observée pour les températures plus élevées accompagnée d'une diminution de la surface spécifique ($5,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour 850°C). La dispersion chimique (méthode sol-gel) de 10% m/m $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ a produit une évolution de la phase anatase vers la phase rutile et une ségrégation plus importante de niobium en comparaison de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ seul, probablement dues à une contribution du support à la décomposition des précurseurs de Co_3O_4 . Les courbes de polarisation pour la RDO des supports préparés à différentes températures avec une dispersion de 10% de Co_3O_4 ont montré une activité électrocatalytique intrinsèque, comparée à une densité de courant de $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, dans l'ordre suivant : $775 > 825,700 > 850 > 550^\circ\text{C}$. Deux pentes de Tafel ont été observées pour cette réaction dont la première varie entre 54 et $63 \text{ mV décade}^{-1}$. Cet ordre d'activité a été associé à la distribution de cobalt à la surface du support, telle que mesurée par XPS.

L'augmentation du pourcentage de dispersion entre 10% et 50% m/m Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ a démontré que l'activité électrocatalytique intrinsèque pour la RDO à 700 mV vs Hg/HgO suivait l'ordre suivant : 20% > 30% > 50% > 40% > 10% > 0%. Cet ordre a été associé à une diminution du rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ observé par XPS, laissant supposer une distribution cationique de type spinelle inverse (Co_3O_4) avec une quantité importante de Co^{2+} dans les sites octaédriques, qui se transforment en espèces Co^{3+} , sites actifs pour la RDO, au contact de la solution alcaline. D'autre part, en regard de la RRO, un maximum de densité de courant intrinsèque a été observé pour 10% Co_3O_4 . Cependant, l'augmentation de Co_3O_4 sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ a produit une diminution de peroxyde formé dû à un meilleur recouvrement du support. Par exemple, à un potentiel de -300 mV vs Hg/HgO pour 40% Co_3O_4 , le nombre d'électrons échangés par molécule d'oxygène est de 3,8, ce qui correspond à un taux de 10% de peroxyde. Globalement, en terme de bifonctionnalité, l'oxyde 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ offre le meilleur compromis entre les performances intrinsèques et extrinsèques pour la RDO et la RRO.

Pour cette composition, la dispersion chimique a été comparée à la dispersion mécanique. La dispersion chimique présente de plus faibles potentiels de polarisation pour la RDO, de même que pour la RRO, en plus de diminuer la quantité de peroxyde formé.

Enfin, la fabrication d'électrodes à air bifonctionnelles a été réalisée avec l'oxyde 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) suite à un stage au Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris. Les courbes de polarisation dans une atmosphère d'oxygène ont donné les résultats suivants: à une densité de courant géométrique de $\pm 100 \text{ mA cm}^{-2}$, les potentiels d'électrode sont de -300 mV et 680 mV vs Hg/HgO, respectivement. Ces résultats permettent de considérer l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ préparé à 775°C comme un matériau support alternatif aux noirs de carbone utilisés dans les accumulateurs métal-air.

Mots-clés : électrochimie, électrocatalyseur, pile métal-air, électrode bifonctionnelle, oxyde métallique.

Chapitre I

Introduction

1.1 Problématique énergétique

L'énergie est une question de taille dans ce 21^e siècle. Comme le rapportait le prix Nobel R. E. Smalley, la capacité à résoudre les problèmes énergétiques actuels est la capacité à résoudre la plupart des maux et souffrances de nos sociétés¹. La diminution des stocks de pétrole brut, le réchauffement climatique et la pollution atmosphérique associés à l'utilisation des hydrocarbures démontrent la nécessité d'envisager des sources alternatives d'énergies abondantes et renouvelables. Le recours à l'énergie éolienne ou solaire implique la capacité de stocker l'énergie emmagasinée durant les pics de production et d'utiliser cette énergie dans notre environnement quotidien. Des accumulateurs efficaces, peu dispendieux et avec une haute cyclabilité sont recherchés. Ceci est d'autant plus vrai lorsqu'on considère les véhicules routiers comme des consommateurs importants d'hydrocarbures et des émetteurs non-négligables de CO₂. En 2003, au Canada, 28% de la consommation d'énergie étaient reliés au secteur des transports avec une contribution de 34% des émissions totales des gaz à effet de serre (GES)². Pour résoudre ce problème, il est primordial de concevoir un système de stockage électrique compétitif avec l'essence permettant un maximum d'autonomie et de sécurité. En parallèle, le développement d'appareils électroniques portables nécessite des accumulateurs permettant un maximum d'autonomie avec une capacité de cyclage (charge/décharge) élevée.

Le tableau 1.1 compare les énergies spécifiques théorique et pratique des piles rechargeables les plus prometteuses. L'énergie spécifique théorique est l'énergie maximale par masse de matériaux actifs qui peut être utilisée. La valeur expérimentale ou pratique est l'énergie soutirée divisée par la masse totale de la pile qui inclut aussi le milieu électrolytique, le séparateur et le contenant. Cette valeur

Tableau 1.1 Énergies spécifiques théorique et pratique de quelques accumulateurs.

	Li-MO _x ^{3,4}	Ni-MH ⁵	Zn-air ⁶
Énergie spécifique théorique (Wh/kg)	275	213	1085
Energie spécifique pratique (Wh/kg)	150-200	70-80	150-250

plus faible est aussi affectée par la perte d'énergie due à différents facteurs tels que les surtensions d'activation (cinétique) et de concentration (problème de diffusion) des réactions électrochimiques, la passivation, la corrosion et la résistivité des matériaux. La résistivité du milieu électrolytique est également impliquée. Au final, ces valeurs d'énergies spécifiques demeurent bien en-dessous des valeurs des hydrocarbures⁷, par exemple l'essence avec $\sim 1,3 \times 10^4$ Wh kg⁻¹ ou 46,9 MJ kg⁻¹.

Les piles lithium-ion, et particulièrement Li-CoO₂ qui est la plus employée commercialement, sont la technologie offrant les meilleures performances avec des puissances et des cyclabilités élevées. Leur coût demeure cependant important en raison du cobalt et des conditions anhydres nécessaires à la chimie de ce type de piles. En plus, celles-ci demeurent dangereuses en raison des électrolytes organofluorés utilisés en combinaison avec les électrodes à base de Co⁸. En raison de ce risque important, le développement de cette technologie dans les véhicules électriques est fortement retardé.

Les piles nickel-métal hydrure (Ni-MH) sont les plus en mesure de remplacer les piles plomb-acide de faibles performances mais d'une chimie bien connue et contrôlée dans les véhicules électriques. Elles offrent, en effet, une plus faible toxicité et une bonne cyclabilité (>1000 cycles) avec une profondeur de décharge de 80%. Leur recharge peut être rapide : la pleine capacité peut être récupérée en 1h.⁵ Les piles Ni-MH sont actuellement employées dans quelques voitures hybrides (Toyota Prius, Honda Civic IMA, par exemple). Bien que les performances soient intéressantes, cette technologie ne supporte pas le dépassement de charge, la

détection de fin de charge est difficile et la durée de vie doit être augmentée. À maturité, cette technologie ne présentera pas une énergie spécifique élevée.

Les accumulateurs métal-air, particulièrement zinc-air, sont très prometteurs. En effet, ils offrent une énergie spécifique élevée et utilisent des matériaux peu toxiques. Cependant, deux problèmes majeurs sont relevés. 1) Tout comme les piles à combustible, la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) à la cathode en mode décharge nécessite des matériaux d'électrode performants et peu coûteux, et 2) lors de la recharge, le zinc n'est que partiellement recouvert. Ce dernier problème explique pourquoi les principaux développements ont fait appel à des piles mécaniquement rechargeables. Dans ce cas-ci, il s'agit de remplacer la plaque de zinc alors oxydée par une plaque neuve. Cette technologie implique à plus grande échelle des infrastructures très spécialisées. Les recherches sont en cours afin de développer des piles électriquement rechargeables utilisant des matériaux bifonctionnels stables dans les conditions d'opération nécessaires à la fois à la réduction de l'oxygène (décharge) et au dégagement de l'oxygène (recharge).

D'autre part, parmi les solutions envisagées à long terme, les véhicules à piles à combustible sont estimés être en mesure de s'approprier le marché du transport routier pour ~2035⁹. Ce marché représente près de 40% des émissions totales de CO₂ du Canada et des États-Unis. Les difficultés techniques rencontrées sont cependant nombreuses¹⁰. Les principales proviennent de la capacité à stocker le combustible H_{2(g)} de manière économique et sécuritaire, du développement de matériaux d'électrodes stables et peu coûteux, et de celui d'une membrane électrolyte-polymère économique et stable dans les conditions idéales d'opération (90°C-120°C)¹¹. De plus, actuellement, pour des raisons énergétiques et économiques, la production d'hydrogène demeure essentiellement obtenue du craquage des hydrocarbures relarguant, de ce fait, une quantité importante de CO₂ dans l'atmosphère. Le bilan des GES n'y gagne pas encore de manière significative.

L'électrolyse de l'eau demeure théoriquement l'un des procédés les plus verts pour la production d'hydrogène. Le rendement énergétique dépend des matériaux électrocatalyseurs employés à l'anode (réaction de dégagement d'oxygène, RDO) et à la cathode (réaction de dégagement d'hydrogène, RDH). La principale perte d'efficacité se situe à l'anode où la RDO nécessite une surtension d'activation représentant environ 20% de la tension totale appliquée à la cellule d'électrolyse. Dans le domaine de potentiel anodique de cette dernière réaction, la plupart des matériaux s'oxydent ou se dissolvent. Le recours à des matériaux stables et peu coûteux, comme les oxydes de métaux de transition, est la solution envisagée face à l'emploi des métaux rares dispendieux tels que le platine, le ruthénium et l'iridium, ou le nickel manquant de stabilité.

En résumé, le développement de vecteurs d'énergie plus propres nécessite la recherche de matériaux d'électrodes peu coûteux qui offrent des propriétés similaires, sinon meilleures, à celles des métaux rares et dispendieux afin de permettre une commercialisation à grande échelle de ces technologies et une réponse au problème environnemental mondial ainsi qu'à l'économie de marché. Les piles zinc-air électriquement rechargeables ont en ce sens un grand potentiel. Cependant, cette technologie nécessite des matériaux d'électrodes à air bifonctionnelles très actifs et stables pour la RDO et la RRO. Il est à noter que les matériaux mis au point pour la RDO peuvent trouver une application dans les électrolyseurs visant la production d'hydrogène.

Dans le but de développer des matériaux possédant les propriétés requises pour les piles zinc-air rechargeables, les oxydes spinelles de type $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0$ et 1) et $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x=0$ à 1) ont été investigués par De Koninck *et al.*¹²⁻¹⁴ comme électrocatalyseurs pour la RRO et la RDO en milieu alcalin. Les résultats ont montré que CuCo_2O_4 est plus performant que Co_3O_4 pour les deux réactions et que la présence de manganèse diminue l'activité électrocatalytique intrinsèque (basée sur la surface électrochimiquement active des électrodes) mais augmente l'activité extrinsèque (basée sur la surface géométrique) avec un maximum pour

$Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$. Par ailleurs, cette composition d'oxyde a présenté la meilleure efficacité de réduction directe de l'oxygène gazeux en ions OH^- . En plus, dans le but de réduire l'instabilité de l'électrode lors de la recharge (réaction anodique) due à la présence de carbone dans la composition des électrodes à air bifonctionnelles, l'oxyde $Nb_xTi_{1-x}O_2$ ($x=0,05$ et $0,1$) a été étudié en remplacement du noir de carbone comme support conducteur aux oxydes spinelles $CuCo_2O_4$ et $Mn_xCu_{1-x}Co_2O_4$ ¹⁵⁻¹⁸. Pour $Nb_xTi_{1-x}O_2$ testés comme électrodes indépendantes, une fenêtre de stabilité électrochimique adéquate en pile (comprise entre 1,6 et 2,3 V) a été observée autant pour la phase cristalline anatase que rutile¹⁶. Comme support conducteur à 20% $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$, la RRO et la RDO sont demeurées performantes¹⁸ avec une meilleure activité pour la RDO que lorsque du Vulcan XC-72R est employé (dégradation oxydative du noir de carbone). Il est intéressant de noter que la phase rutile a démontré une meilleure stabilité électrochimique que la phase anatase pour la RDO. Cependant, la phase rutile obtenue suite à une synthèse à température élevée (1050°C) possède de faibles surfaces spécifiques, diminuant les activités électrocatalytiques extrinsèques pour la RRO et la RDO. Des travaux préliminaires réalisés par De Koninck *et al.*, plusieurs points demeurent à éclaircir avant de pouvoir utiliser l'oxyde $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ supporté sur $Nb_xTi_{1-x}O_2$ (obtenu par une méthode d'imprégnation humide) comme matériau d'électrode à air bifonctionnelles, dont:

- l'effet de la phase cristalline de $Nb_xTi_{1-x}O_2$ (anatase vs rutile) sur la croissance d'oxydes spinelles;
- l'effet de la température de synthèse de $Nb_xTi_{1-x}O_2$ sur les performances électrocatalytiques pour la RDO et la RRO;
- l'effet du pourcentage d'oxyde de cobalt dispersé sur le support conducteur $Nb_xTi_{1-x}O_2$.

1.2 Objectifs du travail

Dans la perspective de développer un matériau d'électrode à air bifonctionnelle stable et performant, avec une attention particulière pour la RDO, ce mémoire rapporte l'étude de la dispersion, par une méthode d'imprégnation humide, de Co_3O_4 sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ sous forme de poudre. D'une part, le recours à l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ s'explique par sa bonne conductivité¹⁹ ($\sim 10 \text{ S cm}^{-1}$) ainsi que par sa stabilité chimique en milieu acide et alcalin rapportée par plusieurs auteurs^{16,20} qui permettent d'envisager ce matériau comme alternative aux noirs de carbone qui s'oxydent dans les conditions de la RDO. D'autre part, le recours à l'oxyde Co_3O_4 constitue une première étape dans la compréhension de la dispersion chimique d'oxydes spinelles mixtes de cobalt, de type $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ (Cu, Mn ou Li) qui sont des électrocatalyseurs plus performants, sur un support conducteur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$.

Un premier objectif de ce projet de recherche est la préparation de l'oxyde spinelle Co_3O_4 sur un support de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ sous forme de poudre, par une méthode d'imprégnation sol-gel à partir de nitrate de cobalt (dispersion chimique). La nature de la phase cristalline du support, anatase vs rutile, peut influencer la dispersion du catalyseur employé en changeant la cristallinité de celui-ci et sa composition de surface. Ainsi, les conditions de préparation de l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$, telles la composition (rapport $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ti}$) des précurseurs sol-gel utilisés et la température de synthèse de l'oxyde, sont variées. La quantité de Co_3O_4 dispersée est ensuite étudiée.

Le premier défi de cette recherche est donc de caractériser la dispersion chimique de l'oxyde spinelle Co_3O_4 sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ par des méthodes physico-chimiques telles que la thermogravimétrie différentielle, l'isotherme d'adsorption, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie du photoélectron X.

Un second objectif du travail est de caractériser le comportement électrochimique de ces poudres, principalement comme électrocatalyseurs pour les piles métal-air avec une attention particulière pour la RDO. Pour ce faire, des films composites sont obtenus avec un mélange de 85% d'oxyde et de 15% de liant polyvinylidène de fluor hexafluoropropylène (PVDF-HFP) sur des électrodes support de carbone vitreux. La RDO est étudiée en ayant recours aux méthodes de voltampérométrie cyclique et linéaire, ainsi qu'à la spectroscopie d'impédance afin de déterminer le matériau ayant la meilleure activité intrinsèque. L'étude de la RRO est réalisée par voltampérométrie linéaire à l'aide d'une électrode tournante disque-anneau afin de déterminer le nombre d'électrons échangés et le pourcentage de peroxyde formé en fonction du potentiel appliqué à l'électrode.

De manière générale, le but de cette recherche est de corrélérer le comportement électrochimique intrinsèque des matériaux d'électrode aux résultats obtenus par les méthodes physico-chimiques de caractérisation afin de faire la lumière sur la possibilité d'utiliser l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ comme support conducteur dans les électrodes à air bifonctionnelles (piles métal-air). Ainsi, l'activité électrocatalytique observée est interprétée en fonction des propriétés cristallines, de surface spécifique et de composition de surface de l'oxyde support et des oxydes dispersés.

Enfin, dans le cadre d'un stage effectué en France, un troisième objectif a été de préparer des électrodes à air bifonctionnelles avec le meilleur matériau obtenu et de caractériser les performances électrocatalytiques dans une cellule conçue à cet effet. Ces travaux ont été réalisés au Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris. Nos intentions étaient de tester notre matériau dans un système similaire aux piles métal-air électriquement rechargeables.

CHAPITRE II

Principes, théories et enjeux

2.1 Les accumulateurs zinc-air

2.1.1 Fonctionnement

Les accumulateurs sont des systèmes électrochimiques en mesure de stocker de l'énergie sous forme chimique pour être redonnée sous forme électrique. Ce sont des piles secondaires qui sont rechargeables. Les piles zinc-air ont des énergies spécifiques théorique et pratique élevées, un potentiel de décharge constant, une longue durée de vie et un faible coût d'exploitation²¹. Leur principal avantage provient de l'électrode à air qui permet une diminution du volume et de l'espace. Un schéma d'une pile zinc-air électriquement rechargeable est présenté à la figure 2.1.

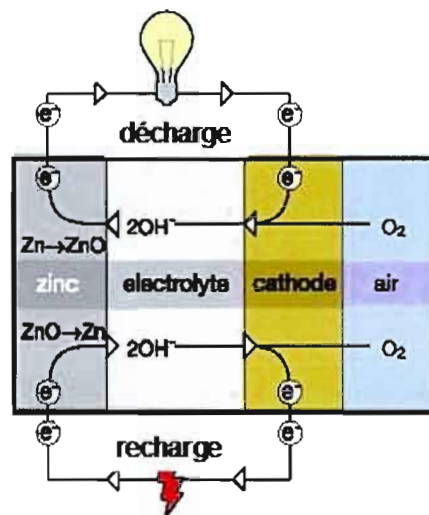
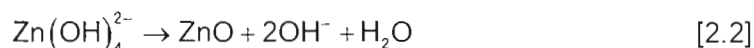
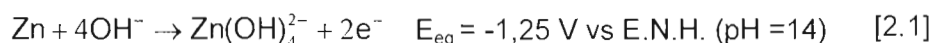
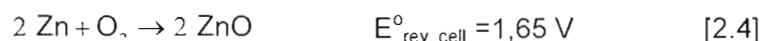
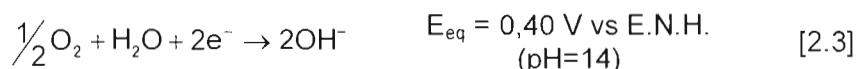


Figure 2.1 Schéma d'une pile zinc-air électriquement rechargeable²².

Le milieu électrolytique est une solution alcaline, généralement une solution de KOH concentrée (5 M – 8 M). Lors de la décharge, le zinc, soit l'anode, est oxydé selon l'équation [2.1] pour former l'oxyde de zinc (ZnO)²¹ selon l'équation [2.2].



À la cathode, suite à la diffusion de l'oxygène gazeux contenu dans l'air au-travers de celle-ci, la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) est réalisée selon l'équation [2.3] et l'équation globale de la pile Zn-air est donnée à l'équation [2.4]. Dans les conditions thermodynamiques standards ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=14$, $p_{\text{O}_2}=1 \text{ atm}$), la force électromotrice pour ce système opérant réversiblement ($E_{\text{rev. cell}}^0$) est de 1,65 V ($E_{\text{eq. cathode}} - E_{\text{eq. anode}}$).



La variation de l'énergie libre du système à température et pression constantes ($\Delta G_{(T,P)}$) peut être reliée à la force électromotrice ($E_{\text{rev. cell (T,P)}}$) :

$$\Delta G_{(T,P)} = -nFE_{\text{rev. cell (T,P)}} \quad [2.5]$$

où n est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction et F , la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$). La force électromotrice sera alors donnée par l'équation [2.6] faisant intervenir l'activité des espèces électroactives (a) et la pression partielle de O_2 (p_{O_2}) considéré comme un gaz parfait. Elle est aussi dépendante de la température (T).

$$E_{\text{rev, cell (T,P)}} = E_{\text{rev, cell}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{Zn}}^2 p_{\text{O}_2}}{a_{\text{ZnO}}^2} = 1,65 \text{ V} + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} \quad [2.6]$$

En considérant $a_{\text{Zn}} = a_{\text{ZnO}} = 1$, la force électromotrice est dépendante uniquement de la pression partielle de O_2 et de la température.

La bifonctionnalité implique l'inversion des réactions aux électrodes lors de la recharge. L'oxyde de zinc est retourné sous forme de zinc métallique et l'ion hydroxyle est transformé en un dégagement d'oxygène à l'anode (RDO). La bifonctionnalité de l'électrode à air de la pile Zn-air dépendra, par conséquent, de l'efficacité et de la stabilité des matériaux employés vis-à-vis des deux réactions impliquées (RRO et RDO).

Le schéma d'une électrode à air bifonctionnelle typique est présenté à la figure 2.2. L'électrode peut être divisée en deux parties. Tout d'abord, il y a le collecteur d'électrons, généralement un grillage de nickel, sur lequel une couche hydrophobe perméable au gaz et empêchant la fuite d'électrolyte est déposée (1). Cette couche est constituée généralement d'un mélange de noir de carbone et de Teflon®. Enfin, une couche catalytique (2) contenant un mélange de catalyseur, de noir de carbone comme agent conducteur et d'un agent liant, par exemple le Teflon®, est pressée sur la partie hydrophobe. Cette couche catalytique sera à l'interface de l'électrolyte. Les performances électrochimiques de cette électrode, bien que dépendantes des propriétés du catalyseur, dépendront grandement des sites de triple interface (gaz-électrocatalyseur-électrolyte)^{23,24}.

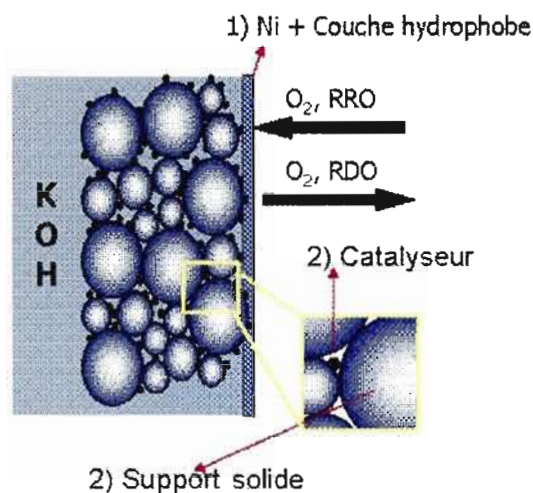


Figure 2.2 Schéma de l'interface d'une électrode à air bifonctionnelle avec une seule couche catalytique²⁵.

2.1.2 Performance des piles zinc-air

La puissance (P) d'une pile est donnée par le produit du voltage (V) et du courant (I) selon l'équation [2.7].

$$P = VI \quad [2.7]$$

La figure 2.3 présente l'allure des courbes de charge et décharge (V vs I) d'un accumulateur zinc-air. Trois régions sont identifiées. La première est associée à la surtension d'activation des réactions électrochimiques (a) qui dépend de l'activité des matériaux d'électrode pour les réactions impliquées à chacune des bornes de la pile. La seconde zone de potentiel (b) est contrôlée par la résistance interne des matériaux d'électrode et du milieu électrolytique (chute ohmique). La dernière zone (c) est contrôlée par la diffusion des espèces électroactives aux interfaces électrode-électrolyte (surtension de concentration). Puisque les réactions électrochimiques ne sont pas parfaitement réversibles, il y a diminution non négligeable du potentiel avec la décharge et la recharge nécessite un voltage bien supérieur au potentiel thermodynamique (1,65 V).

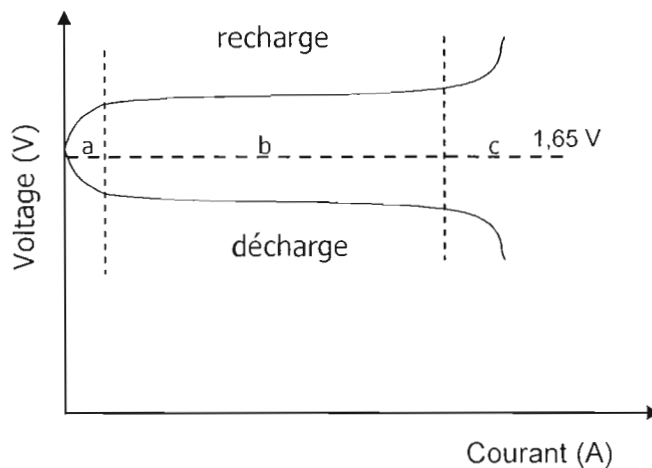
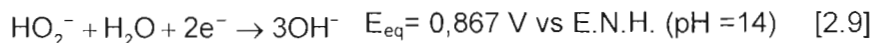
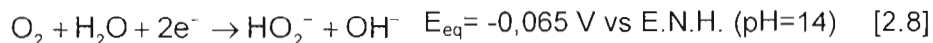


Figure 2.3 Allure des courbes de charge et décharge d'une pile Zn-air : a) surtension d'activation; b) chute ohmique; et c) surtension de concentration.

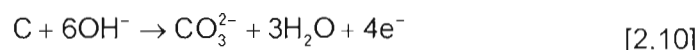
La principale limitation d'une pile métal-air provient de la réduction de l'oxygène gazeux avec des surtensions d'activation élevées (réaction irréversible) où deux mécanismes principaux peuvent être rencontrés. L'un implique la formation du peroxyde sous forme d'ion HO_2^- qui pourra cependant dériver vers un mécanisme à $4e^-$ par la succession de deux étapes à $2e^-$, dont l'ion hydroperoxyde (HO_2^-) est l'intermédiaire et l'ion hydroxyle le produit de la réduction électrochimique rapide de ce dernier (équations [2.8] et [2.9])²¹.



L'autre mécanisme est la voie directe de la réduction de l'oxygène en ions OH^- (réduction complète) par un transfert de $4e^-$ (équation [2.3]). Plusieurs étapes sont ici impliquées. Ces deux mécanismes pourront être en compétition. Bien que la voie indirecte puisse impliquer la réduction complète de l'oxygène, la désorption de l'ion HO_2^- est possible et le courant demeure par conséquent limité. À cela s'ajoute le risque de dégradation de la pile dû à l'oxydation des matériaux par le peroxyde. Le catalyseur recherché permettra donc la RRO par la voie directe à $4e^-$ afin de générer

le plus grand courant tout en offrant une meilleure réversibilité (diminution de la surtension pour la RRO et la RDO).

D'autres limitations importantes des piles Zn-air électriquement rechargeables sont la stabilité des électrodes de zinc en mode décharge²⁶, celle de l'électrode à air à base de charbon activé poreux lors de la recharge et la formation de dendrites avec la réduction du ZnO en Zn conduisant à des court-circuits dans la pile. L'oxydation du noir de carbone (équation [2.10]) lors de l'électrolyse de l'eau (RDO) amène aussi une perte d'activité électrochimique à l'électrode (augmentation de la polarisation pour la RRO et RDO) jusqu'à une désactivation totale de la pile²⁷⁻²⁹



2.2 Évaluation de l'activité electrocatalytique des électrodes

2.2.1 Considérations cinétiques

La différence de potentiel mesurée lors de la décharge d'une pile électrochimique est inférieure au potentiel thermodynamique réversible de la réaction et est donnée par la relation suivante :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{rev, cell}} - \eta_a - |\eta_c| - IR_s - \eta_{\text{concentration}} \quad [2.11]$$

où η_a et η_c représentent, respectivement, la surtension d'activation anodique et cathodique, IR_s est la chute ohmique correspondant au produit du courant (I) passant dans la pile et de la résistance en série des matériaux d'électrodes, des contacts électriques et du milieu électrolytique (R_s), et $\eta_{\text{concentration}}$ est la surtension de concentration. La surtension d'activation, η , est définie comme étant la différence entre la tension appliquée à l'électrode et la tension d'équilibre (E_{rev}) de la réaction électrochimique impliquée:

$$\eta = E_{\text{appl}} - E_{\text{rev}} \quad [2.12]$$

Lors de la recharge de la pile, les surtensions s'ajoutent au potentiel réversible :

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{rev. cell}} + \eta_a + |\eta_c| + IR_s + \eta_{\text{concentration}} \quad [2.13]$$

Les réactions de transfert de charge qui ont lieu à l'interface électrode/électrolyte peuvent être décrites par l'équation de Butler-Volmer (équation [2.14])³⁰. Cette équation relie la densité de courant à travers l'interface (i) et la surtension d'activation, η .

$$i = i_0 (e^{(1-\beta)\eta F/RT} - e^{-\beta\eta F/RT}) \quad [2.14]$$

où i_0 représente la densité de courant à l'équilibre (lorsque $\eta = 0$), nommée densité de courant d'échange, et β représente le facteur de symétrie (pour une réaction se déroulant en une seule étape) dont la valeur est généralement près de $\frac{1}{2}$.

Il existe une relation linéaire entre la surtension d'activation et le logarithme de la densité de courant, relation qui est nommée équation de Tafel (équations [2.15] et [2.16]) qui pourra être simplifiée pour obtenir les paramètres b (pente de Tafel) et i_0 (obtenu du paramètre a), caractéristiques de l'activité électrocatalytique d'un matériau d'électrode.

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a nF} \ln \frac{i_a}{i_0} = a + b \log i_a \quad \text{où } a = \frac{-2,3RT}{\alpha_a nF} \log i_0; \quad b = \frac{2,3RT}{\alpha_a nF} \quad [2.15]$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c nF} \ln \frac{i_0}{|i_c|} = a + b \log |i_c| \quad \text{où } a = \frac{2,3RT}{\alpha_c nF} \log i_0; \quad b = \frac{-2,3RT}{\alpha_c nF} \quad [2.16]$$

où α_a et α_c , dérivés de $1-\beta$ et β , sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique (pour une réaction à plusieurs étapes comme la RDO et la RRO),

respectivement, n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction globale, et i_a et i_c sont les densités de courant anodique et cathodique, respectivement. Ces dernières sont définies par le rapport entre le courant total, I_a ou I_c , et la surface géométrique de l'électrode, A :

$$i_a = \frac{I_a}{A}; i_c = \frac{I_c}{A} \quad [2.17]$$

Les équations de Tafel ne sont valides que pour des surtensions supérieures à environ 52 mV et pour des systèmes non limités par la diffusion des espèces électrochimiques à la surface de l'électrode. Un matériau performant est caractérisé par une valeur de i_0 élevée et par une faible pente de Tafel (b) qui implique une densité de courant élevée pour une petite valeur de η . Pour évaluer l'activité électrocatalytique réelle (intrinsèque) d'un matériau, il faut tenir compte de la surface électrochimiquement active de l'électrode.

2.2.2 Évaluation de la surface électrochimiquement active

La surface réelle des électrodes est plus grande que leur surface géométrique, en raison d'une certaine rugosité. Le facteur de rugosité (FR) d'une électrode est défini par le rapport entre la surface réelle de l'électrode et sa surface géométrique :

$$FR = \frac{\text{surface réelle}}{\text{surface géométrique}} \quad [2.18]$$

L'évaluation de la surface réelle peut être réalisée par différentes méthodes. La méthode utilisée dans ce projet consiste en la mesure du courant capacitif (I_{cap}) à partir de courbes voltampérométriques obtenues dans un intervalle de potentiel compris entre -200 mV et 100 mV vs Hg/HgO, dans le cas des oxydes spinelles, à différentes vitesses de balayage. Pour des matériaux d'électrodes semi-

conducteurs, comme les oxydes de type spinelle, il est important de choisir l'intervalle de potentiel dans la région capacitive près de la zone du potentiel de bandes plates³¹. Cette condition permet d'éviter la contribution de la capacité de la couche diffuse dans le semi-conducteur à la capacité totale mesurée.

En supposant que ce domaine de potentiel corresponde uniquement à la charge de la double couche, un graphique du courant capacitif, exprimé comme dQ/dt , en fonction de la vitesse de balayage, $\frac{\partial E}{\partial t}$, permet d'obtenir, par la pente de la droite, la valeur de la capacité de double couche (C_{dc}) :

$$I_{cap} = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dE} \frac{\partial E}{\partial t} = C_{dc} \frac{\partial E}{\partial t} \quad [2.19]$$

Pour un film d'oxyde (par exemple, préparé par nébulisation réactive, par décomposition thermique ou par une méthode sol-gel), la capacité calculée doit être comparée à une capacité de référence (C_{dc}^0) égale à $60 \mu F \text{ cm}^{-2}$ pour un oxyde lisse³². La surface réelle ou électrochimiquement active ($A_{réelle}$) peut être ainsi déterminée en utilisant la relation suivante :

$$A_{réelle} = \frac{C_{dc}}{C_{dc}^0} \quad [2.20]$$

Cependant, certaines limitations doivent être prises en compte pour la considération de la valeur de $60 \mu F \text{ cm}^{-2}$ comme capacité de référence d'un oxyde. D'une part, cette valeur est considérée comme étant indépendante de la nature du matériau. D'autre part, pour une électrode recouverte d'un oxyde, le mécanisme de charge de la double couche est dépendant de l'échange des protons à l'interface oxyde/électrolyte et donc de la quantité d'ions H^+ à la surface de l'électrode. Puisque les mesures de capacité sont influencées par le pH, celui-ci doit être maintenu constant pour pouvoir effectuer des comparaisons valables entre les électrodes.

2.2.3 Propriétés electrocatalytiques des matériaux d'électrodes

En milieu alcalin, la RDO consiste en une étape préliminaire d'adsorption électrochimique des ions OH^- à la surface de l'électrode, suivie de plusieurs autres étapes jusqu'à la formation du produit final. Pour la RRO, l' O_2 est chimisorbée. L'enjeu est de développer des matériaux d'électrodes qui diminuent l'énergie d'activation de l'étape limitante du mécanisme réactionnel. Les caractéristiques spécifiquement recherchées des matériaux electrocatalyseurs sont énumérées plus bas³¹ :

- excellentes propriétés electrocatalytiques intrinsèques;
- surface active élevée;
- conductivité électrique élevée;
- stabilité mécanique, chimique et électrochimique à long terme;
- sélectivité accrue;
- minimum de problèmes causés par le dégagement gazeux (RDO);
- disponibilité et coût de fabrication minime;
- aucun effet néfaste sur la santé et sur l'environnement.

Toutes ces qualités sont difficilement rencontrées dans un même matériau. Généralement, le choix du matériau sera un compromis entre l'activité electrocatalytique, la stabilité et le coût.

2.3 Réaction de dégagement de l'oxygène

La RDO est une réaction dont le potentiel réversible est de 1,229 V vs E.N.H en milieu fortement acide ($\text{pH} = 0$) et de 0,401 V vs E.N.H en milieu fortement alcalin ($\text{pH} = 14$). Cette réaction demeure difficile dû à l'irréversibilité du processus.

En comparaison avec la réaction du dégagement de l'hydrogène (RDH) impliquant un transfert de deux électrons par molécule de gaz formée, la RDO et la RRO en impliquent quatre. Par conséquent, ces réactions demeurent plus complexes. Elles engendrent d'importantes surtensions dues à différentes étapes cinétiques plus ou moins lentes, dépendantes du matériau d'électrode utilisé. De plus, la RDO se produit dans une gamme de potentiels où la surface de l'électrode subit un changement radical. C'est le cas d'une électrode métallique qui peut être un métal noble comme le platine, le ruthénium, l'iridium et l'or³³. Dans ce cas, il y a formation d'une couche mince d'oxyde sur la surface de l'électrode à des potentiels inférieurs à celui du dégagement d'oxygène. La modification électrochimique de la surface engendre des propriétés catalytiques différentes de celle d'une surface métallique due à une variation de l'énergie d'adsorption de l'espèce électroactive.

La complexité de la RDO engendre différents mécanismes réactionnels en fonction de la composition des électrodes. Comme les objectifs de ce mémoire ne sont pas d'étudier ces mécanismes, une revue mécanistique pour les oxydes, donnée par Kinoshita³⁴ et par Fatih³¹, peut être consultée. La détermination d'un mécanisme probable nécessite plusieurs mesures dont les pentes de Tafel, l'ordre de réaction par rapport aux espèces électroactives (par exemple, ions OH⁻ en milieu alcalin), l'isotherme d'adsorption électrochimique (par exemple, Langmuir ou Temkin) et la détermination du taux de recouvrement de l'électrode par les espèces adsorbées. Ce mécanisme pourra varier pour un même composé en fonction de la méthode de synthèse qui influence directement la distribution cationique et la cristallinité des oxydes.

2.4 Réaction de réduction de l'oxygène

2.4.1 Problématique

Comme il a été expliqué précédemment (section 2.1.2), la réduction de l'oxygène à une électrode peut se produire selon deux voies distinctes. Pour chacune des étapes, une constante de vitesse (k) y est associée comme le présente le modèle de Wroblowa *et al.*³⁵ illustré à la figure 2.4. La voie directe (k_1) implique le transfert de $4e^-$ pour former les ions OH^- sans passer par un intermédiaire peroxyde (HO_2^-). L'autre voie est un mécanisme plus complexe impliquant la formation de l'intermédiaire oxygéné HO_2^- ($k_2, 2e^-$) qui pourra prendre différents scénarios dont celui d'être réduit en ions OH^- ($k_3, 2e^-$) ou celui d'être décomposé chimiquement suite à une désorption ou non selon k_5 et k_6 ou k_4 . Ces deux mécanismes peuvent aussi se produire en parallèle avec une domination de l'un sur l'autre en fonction du potentiel appliqué. De plus, les constantes de vitesse varient de manière importante en fonction de la nature du matériau.

2.4.2 Électrode tournante disque-anneau

Dans ce travail, l'étude du mécanisme réactionnel sera limitée à la quantité de peroxyde formé lors de la RRO. Comme la formation de peroxyde diminue les densités de courant et produit un composé très oxydant, l'objectif sera de déterminer l'électrocatalyseur qui en forme le moins. Pour ce faire, les matériaux seront étudiés à l'aide d'une électrode tournante disque-anneau³⁶. Un schéma est présenté à la figure 2.5. Cette électrode consiste en un disque centré entouré d'une gaine isolante, elle-même entourée d'un mince anneau de platine. En fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, les espèces électroactives contenues dans la solution (par exemple, $O_{2(g)}$) diffusent à la surface de l'électrode pour y être réduites (dans ce travail). Le composé alors généré (par exemple, HO_2^-) migre à son tour vers l'anneau polarisé à un potentiel anodique pour y être oxydé et donc détecté.

Le coefficient de collection (N) représente la fraction de courant du disque collectée à l'anneau. Cette fraction dépend des rayons extérieurs du disque (r_1), de la gaine (r_2) et de l'anneau (r_3) présentés à la figure 2.6. Un schéma des gradients de concentration de l'espèce générée au disque est présenté dans cette figure. Il y a diminution de la concentration de l'espèce générée au disque en s'éloignant de celui-ci (diminution de 6→1). Plus l'épaisseur de la gaine est mince, plus la quantité d'espèces électrogénérées au disque qui est détectée à l'anneau est importante.

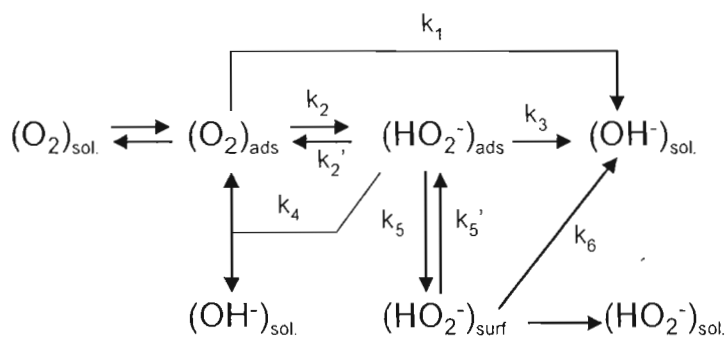


Figure 2.4 Modèle proposé par Wroblowa *et al.*³⁵ pour la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin.

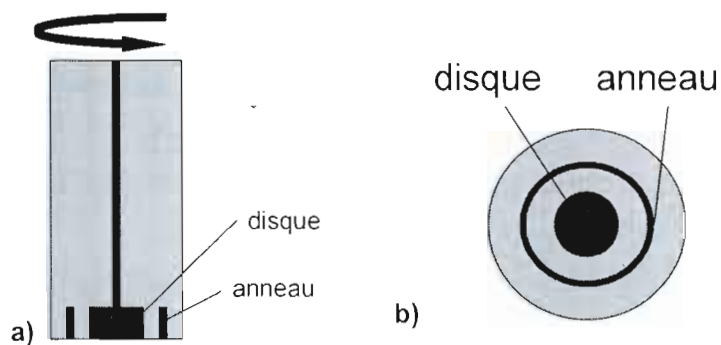


Figure 2.5 Electrode tournante disque-anneau : a) vue en coupe latérale; et b) vue en-dessous.

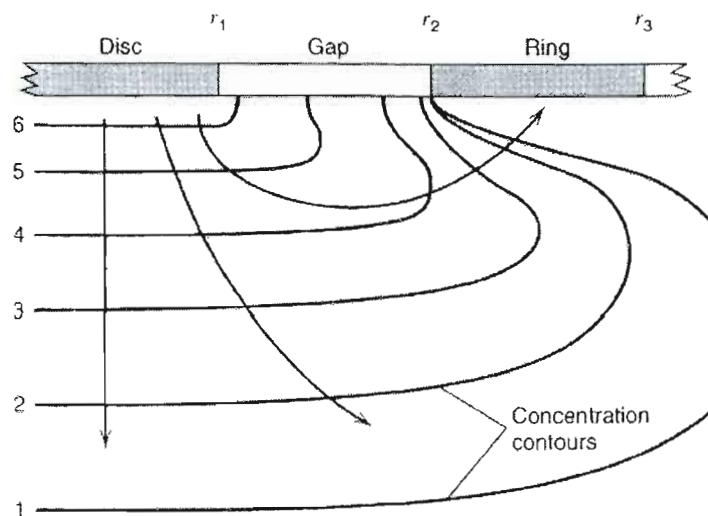
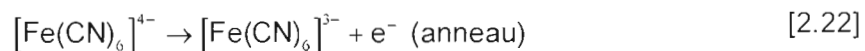
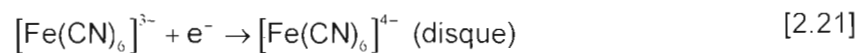


Figure 2.6 Gradient de concentration des espèces électroactives générées au disque migrant à l'anneau sous rotation³⁶.

La valeur de N est déterminée expérimentalement en utilisant l'équation [2.23] pour un couple redox contrôlé par la diffusion tel que le couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ qui génère des espèces électroactives stables :



$$N = -\frac{I_A}{I_D} \quad [2.23]$$

où I_A est le courant mesuré à l'anneau et I_D , le courant mesuré au disque. Le nombre d'électrons échangés lors de la RRO, indicatif du mécanisme, est calculé selon l'équation suivante :

$$n = \frac{4I_D}{\left(I_D + \frac{I_A}{N}\right)} \quad [2.24]$$

Le calcul du pourcentage de peroxyde formé au disque est donné par l'équation [2.25].

$$\% \text{HO}_2^- = \frac{\left(2 \frac{I_A}{N}\right) 100}{I_D + \frac{I_A}{N}} \quad [2.25]$$

Ces équations ne sont valables que si la RRO domine exclusivement dans le domaine de potentiel étudié.

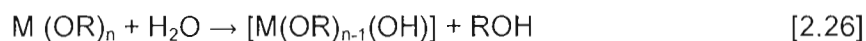
2.5 Synthèse : Méthode sol-gel

Les avantages reliés à une méthode sol-gel en font probablement la plus versatile. En effet, elle offre un bon contrôle de la stoechiométrie et permet la production de particules fines avec une faible polydispersité tout en ayant recours à de faibles températures de synthèses favorisant des surfaces spécifiques élevées. Au point de vue industriel, cette méthode s'adapte très bien dans les processus de fabrication qui nécessitent le contrôle de films poreux, homogènes et sans fissures, bien que cela demande les optimisations nécessaires³⁷.

Les étapes d'une méthode sol-gel³⁷ sont schématisées à la figure 2.7. Celle-ci consiste à réaliser une suspension colloïdale (étape a) à partir d'une solution concentrée en complexe métallique ou en sels métalliques, qui, par la suite, conduit à la formation d'un gel (étape b). La concentration par évaporation du gel constitué d'un réseau polymérique métallique permet d'obtenir une poudre précurseur (étape c) qui est ensuite recuite à une température donnée dans une atmosphère contrôlée

pour donner la poudre d'oxyde finale (étape d). Les propriétés physico-chimiques de cette dernière dépendront des conditions de recuit mais aussi des propriétés du réseau polymérique de la poudre initiale.

La formation de la suspension colloïdale s'effectue selon deux réactions³⁷. La première consiste en une étape d'hydrolyse qui fait intervenir un alkoxyde de métal avec une ou plusieurs molécules d'eau, où R est une chaîne alkyle ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y-$) ou un atome d'hydrogène (-H) dans le cas d'une espèce hydroxymétallique. L'équation [2.26] est donnée pour le cas d'une molécule d'eau.



Par la suite, l'étape de polycondensation se produit avec la formation d'un réseau de métal complexé dans le gel intermédiaire. Cette étape (équation [2.27]) se produit lors de l'évaporation du solvant. Elle pourra aussi être favorisée par une étape de reflux.

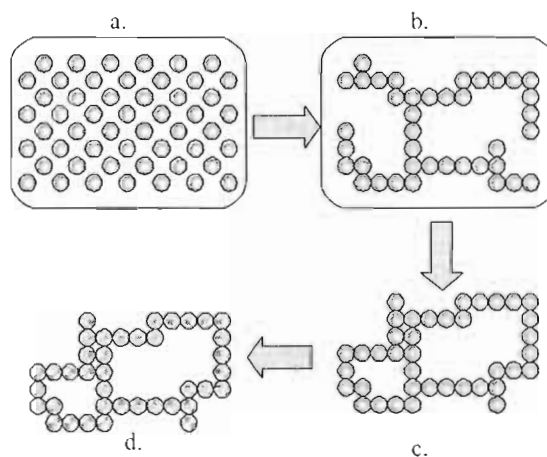
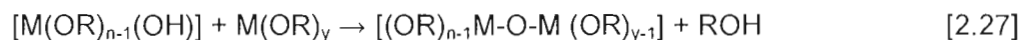


Figure 2.7 Schéma du processus de la formation des oxydes par une méthode sol-gel : a) suspension colloïdale; b) gel; c) poudre précurseur; et d) poudre d'oxyde.

CHAPITRE III

Les matériaux d'électrode et supports conducteurs

Ce chapitre vise, dans un premier temps, à faire une revue des matériaux d'électrode les plus performants étudiés pour la RDO, la RRO, comme matériau bifonctionnel et comme support conducteur dans les piles métal-air alcalines. En second lieu, une revue des méthodes employées pour la synthèse de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ et de Co_3O_4 est donnée sachant que les méthodes de préparation de ces oxydes influencent leur distribution cationique et en conséquence, leurs propriétés électrocatalytiques.

3.1 Les matériaux d'anode pour la RDO

Les matériaux les plus couramment rencontrés et les plus performants pour la RDO sont présentés plus bas avec un résumé de leurs principales qualités et inconvénients. Une attention particulière est donnée aux oxydes spinelles.

3.1.1 Les métaux nobles et leurs oxydes

Les métaux nobles (Ru, Rh, Pd, Pt et Ir) offrent de très bonnes performances pour la RDO et particulièrement en milieu acide grâce à une bonne résistance à la corrosion et à de très bonnes propriétés électrocatalytiques. Les alliages avec le Pt (ex. Ru-Pt, Ir-Pt, Rh-Pt et Pd-Pt) ont démontré de meilleures activités en comparaison des métaux pris séparément^{38,39}. Aucune explication claire n'a été apportée jusqu'à présent. En milieu alcalin comme acide⁴⁰, on rapporte une dissolution partielle avec le temps des oxydes métalliques formés lors de la polarisation anodique. Hoare⁴¹ a démontré qu'il y a formation d'un film d'oxyde préalable à la RDO dû à l'adsorption d'ions OH^- à la surface des métaux. L'épaisseur de ce film influence les propriétés électrocatalytiques du matériau.

Les oxydes de ces métaux ont été étudiés pour la RDO et le RuO₂ a démontré les meilleures performances en milieu alcalin⁴². Ces oxydes ont une structure rutile (voir figure 3.3.b) dans une configuration octaédrique. Ils ont une conductivité métallique, contrairement aux métaux de transition dont les oxydes sont des semi-conducteurs.

3.1.2 Les métaux de transition et leurs oxydes

Le Ni est le matériau de référence pour la RDO en milieu alcalin. Il offre des performances supérieures aux métaux nobles. On rapporte une densité de courant aussi élevée que 250 mA cm⁻² pour une surtension de 250 mV dans les conditions d'un électrolyseur normal⁴³ (KOH 30%, 70°C). Il forme Ni(OH)₂ au contact d'une solution alcaline, en surface, puis, avec la polarisation anodique, il y a adsorption d'un ion OH⁻ pour former NiOOH qui est impliqué dans la RDO^{41,43}. À forte polarisation, il y a formation de la phase résistive NiO₂⁴⁴ qui décroît les performances à plus long terme de l'électrode. Pour limiter ce problème, les stratégies envisagées sont le maintien du potentiel anodique inférieur à 1,56 V vs E.N.H. lors de la RDO, l'utilisation d'électrodes poreuses de grandes surfaces et la stabilisation du Ni³⁺ dans un autre oxyde impliquant un autre métal de transition, notamment l'oxyde spinelle NiCo₂O₄. En ce sens, Chi *et al.*⁴⁵ ont démontré que la méthode de recouvrement d'un substrat de nickel par NiCo₂O₄ avait des impacts importants sur les performances des électrodes ainsi fabriquées. Ces auteurs ont comparé le recouvrement du Ni par une méthode de décomposition thermique, d'électrodéposition phorétique et d'oxydation thermique d'un alliage de Ni-Co. Les meilleures performances sont attribuées à la méthode de décomposition thermique avec des facteurs de rugosité plus élevés (~860), avec cependant une moins grande stabilité électrochimique dû à la destruction du système poreux par le dégagement de bulles d'oxygène à 100 mA cm⁻². De manière générale, les performances du Ni sont fortement améliorées par la présence du cobalt sous la forme d'un oxyde spinelle.

3.1.3 Les oxydes perovskites

Les oxydes perovskites possèdent une structure générale ABO_3 , où A est un gros cation (La^{3+} , Sr^{2+}) et B est un petit cation d'un métal de transition dans un site octaédrique. La figure 3.1 donne une représentation de la structure cristallographique de ce type d'oxyde. Ces matériaux auront différentes propriétés en fonction de leur composition. Pour la RDO, $LaNiO_3$ offre une conductivité métallique avec les plus faibles surtensions parmi les perovskites^{32,46}. Une surtension de 300 mV a permis d'obtenir une densité de courant de 100 mA cm^{-2} dans une solution de KOH 1 M, à 25°C . Ces résultats sont expliqués par le recouvrement approprié des orbitales moléculaires métalliques et de l'ion hydroxyle (OH^-). Un faible lien M^2-OH est créé, favorisant la désorption de l'oxygène qui est l'étape cinétique limitante de la RDO.

Singh *et al.*⁴⁷ ont démontré qu'une substitution partielle du Ni par Fe augmente les performances du $LaNiO_3$. Les oxydes perovskites sont obtenus par différentes méthodes nécessitant des températures minimales de recuit de 550°C . Généralement, des oxydes peu poreux sont obtenus avec des surfaces spécifiques moyennes ($20 - 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et avec des petits facteurs de rugosité.

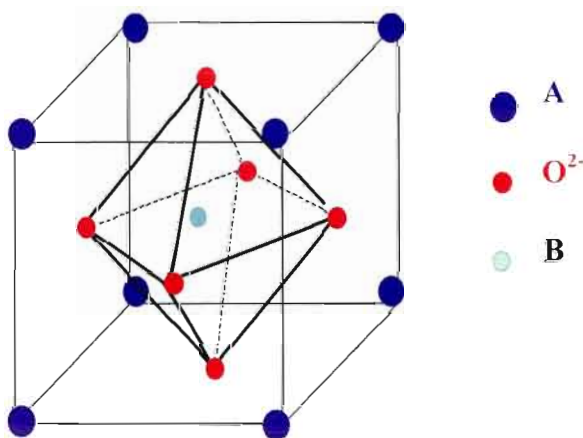


Figure 3.1 Structure cristallographique de l'oxyde ABO_3 de type perovskite⁴³.

3.1.4 Les oxydes spinelles

Les oxydes spinelles englobent une vaste catégorie de composés ayant la structure $A[B_2]O_4$, où A est un cation divalent (A^{2+}) et B est un cation trivalent (B^{3+}). La figure 3.2 présente la structure cristallographique normale de ces oxydes. La maille est constituée de huit unités de formule $A[B_2]O_4$ composée d'anions O^{2-} en configuration cubique face centrée avec le huitième des sites tétraédriques (8 positions) occupés par les cations A^{2+} et la moitié des sites octaédriques (16 positions) occupés par les cations B^{3+} . Cependant, selon la composition, il pourra y avoir une inversion de la phase spinelle avec la formule $B[AB]O_4$, pour laquelle la moitié des cations B sont en coordination tétraédrique et l'autre moitié en coordination octaédrique avec les cations A. Il est aussi possible de rencontrer la forme mixte avec une distribution variable en fonction de la composition entre les sites octaédriques et tétraédriques, qui aura une formule de type $A_{1-x}B_x[A_xB_{2-x}]O_4$. L'activité électrocatalytique pour la RDO de ce type d'oxyde est souvent reliée à la nature et à la quantité de cations trivalents qui sont considérés comme les sites actifs de la réaction.

Les oxydes $M_xFe_{3-x}O_4$, où $M=Cu, Co, Ni$ et Cr , ont été étudiés par Singh *et al.*⁴⁸ qui ont mis en évidence que le choix du métal influence les pentes de Tafel et les ordres de réaction par rapport à l'ion OH^- . La substitution de Fe par Cr est bénéfique pour la RDO et particulièrement pour l'oxyde $CuFeCrO_4$ ⁴⁹. La meilleure électroactivité a été trouvée pour l'oxyde $NiFeCrO_4$.

Pour la RDO, les cobaltites ($M_xCo_{3-x}O_4$) ont démontré des propriétés électrocatalytiques particulièrement intéressantes. La substitution du Co par Ni, Cu et Li permet d'améliorer les performances en comparaison de Co_3O_4 . Cependant, la substitution par Mn est moins favorable qu'avec ces métaux⁵⁰. L'oxyde Co_3O_4 est un semi-conducteur de type p, possédant une conductivité électrique limitée ($10^{-2}-1 \text{ S cm}^{-1}$)^{51,52}. La conductivité d'un semi-conducteur de type p est assurée par les vacances électroniques (porteurs de charge). La substitution partielle du Co par Li favorise, par compensation de charge, une plus grande quantité de Co^{3+} , sites actifs pour la RDO, tout en augmentant la quantité de vacances électroniques et par

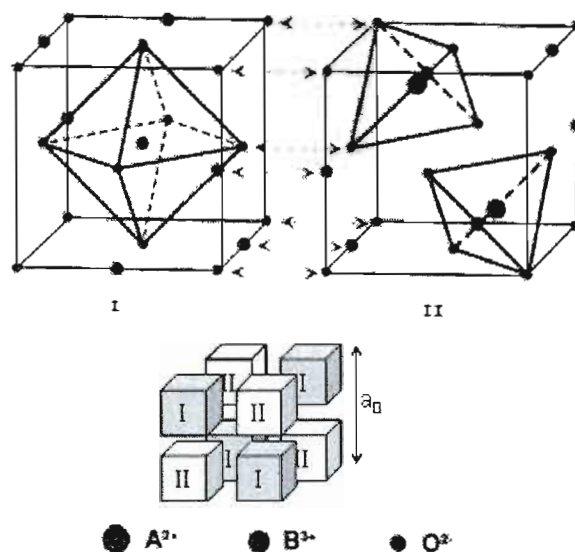


Figure 3.2 Structure cristallographique de l'oxyde $A[B_2]O_4$ de type spinelle normale³¹.

conséquent, la conductivité de l'oxyde. Rasiyah et Tseung⁵³ ont démontré qu'une substitution partielle de 10% Co par Li diminue la surtension pour la RDO de 150 mV dans KOH 5 M à 70 C et 1 A cm⁻², en plus de grandement améliorer la stabilité électrochimique du composé. La substitution par Ni^{44,45,54,55} (pour donner NiCo₂O₄) a pour effet principal d'augmenter le nombre d'ions Co³⁺ dans la structure spinelle, diminuant en conséquence la surtension pour la RDO en comparaison de Co₃O₄. Une valeur de surtension inférieure de 100-150 mV par rapport aux électrodes de nickel métallique dans KOH 30% à 90°C et 830 mA cm⁻² a été observée pour l'électrode de NiCo₂O₄.⁵⁴ Tavares *et al.*⁵⁶ ont étudié le remplacement partiel du Ni ou du Co par Cu et ont observé une diminution de la surtension pour la RDO.

L'oxyde Cu_xCo_{3-x}O₄ a été étudié pour la première fois comme électrocatalyseur pour la RDO en milieu alcalin par Marsan *et al.*^{57,58}. Ce matériau avait été synthétisé par décomposition thermique de sels métalliques précurseurs sur un substrat de titane, de nickel ou de nickel fractal lié par LaPO₄. Basée sur la surface électrochimiquement active, l'électrode CuCo₂O₄/Ni a démontré une meilleure activité pour la RDO que la perovskite LaNiO₃ et une activité beaucoup plus élevée

que Co_3O_4 et NiCo_2O_4 ⁵⁹. Cela est dû à la force de la liaison M–OH beaucoup plus faible (désorption plus facile des radicaux OH•) dans le cas du cuivre en raison d'une plus grande occupation des orbitales antiliantes M^Z-OH. La présence du cuivre mène à une force optimale de la liaison entre la surface de l'électrode et les intermédiaires oxygénés. De plus, le potentiel de bandes plates de l'oxyde (niveau de Fermi en l'absence d'un champ électrique à l'intérieur de ce matériau) a été mesuré à 0,45 V vs E.N.H. en milieu alcalin, indiquant que cet oxyde se comporte comme un métal dans la région de potentiel de la RDO (~0,65 V vs E.N.H.). Toutefois, l'apparition de la phase CuO au-delà d'une température de recuit de 400°C défavorise la RDO dû à une augmentation de la résistivité du matériau. Enfin, une dissolution partielle du cuivre dans le milieu électrolytique a été observée lorsque l'oxyde spinelle est polarisé dans les conditions industrielles⁵⁹.

Un manque de stabilité anodique de CuCo_2O_4 a motivé les travaux de Fatih à substituer une partie du cuivre par du lithium³¹. Les oxydes $\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$) ont été synthétisés par nébulisation réactive de solutions aqueuses des nitrates précurseurs sur un support lisse de nickel. Ces oxydes, lorsque préparés sous forme de poudre par décomposition thermique des nitrates précurseurs à différentes températures, ont une structure spinelle inverse non-stoechiométrique et la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) montre une diminution du volume de la maille cristalline avec une augmentation du contenu en lithium. Les mesures du potentiel de charge nulle (titrages acido-basiques) ont démontré une diminution de la force du lien M-OH avec l'augmentation du taux de substitution du Cu par du Li dans l'oxyde. Les analyses XPS ont montré la présence en surface des cations Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} et Cu^{3+} , avec une concentration maximale des espèces Cu^{3+} pour des substitutions de 10 à 20% Li. Suite à la substitution, la compensation de charge est principalement assurée par la transition $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$ pour les oxydes contenant jusqu'à 20% Li et la transition $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ aux taux de substitution supérieurs. Ces films d'oxyde sont caractérisés par une conductivité métallique de l'ordre 10^3 S cm^{-1} .

La caractérisation électrochimique des électrodes $\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ a révélé que celles possédant une valeur de x comprise entre 0,05 et 0,2 présentent les meilleures activités intrinsèques pour la RDO dans KOH 1 M à 25°C . Cette performance est attribuée à la présence des espèces Cu^{3+} en quantité importante à la surface des électrodes. Ces espèces, considérées comme des sites actifs pour la réaction, favoriseraient l'enrichissement de la surface en oxygène et faciliteraient son dégagement gazeux. À 10% Li, les électrodes présentent deux pentes de Tafel, 38 mV décade⁻¹ à faibles surtensions et 83 mV décade⁻¹ à surtensions élevées. L'ordre de réaction par rapport aux ions OH^- a été évalué à 1.

3.2 Les matériaux de cathode pour la RRO

La réaction de réduction de l'oxygène (RRO) en milieu alcalin est particulièrement étudiée pour une application dans les piles à combustibles alcalines et les piles primaires métal-air. Cette section veut résumer les matériaux les plus prometteurs étudiés principalement pour la RRO en milieu alcalin, avec leurs propriétés majeures. Une comparaison demeure difficile en raison des conditions variables utilisées dans ces études.

3.2.1 Les métaux rares et nobles

En piles à hydrogène alcalines, les principaux matériaux utilisés sont les métaux rares et dispendieux tels que le platine, le ruthénium, le palladium et l'iridium, ou leurs alliages ainsi que l'argent. Le platine est le matériau de référence avec une cinétique améliorée en milieu alcalin par rapport au milieu acide²¹. Ainsi, la compagnie E-Tek développe des matériaux de catalyseurs à base de carbone activé avec une faible dispersion de Pt, Pt-Rh ou Ag pour les milieux alcalins. Ce procédé permet d'augmenter l'activité électrocatalytique pour une masse donnée de matériau et ainsi de réduire le coût des électrodes à air.

Les électrodes à air fabriquées à partir des matériaux à base d'Ag/C, qui est un matériau plus abordable, ont démontré d'excellentes propriétés pour la RRO mais bien inférieures aux performances de Pt/C. De plus, une augmentation de la polarisation avec le temps est observée en raison de sa dissolution en milieu alcalin²¹.

Les métaux de transition, particulièrement le manganèse, sont les meilleurs compromis en termes de coûts et des performances. L'oxyde de manganèse (MnO_x) a démontré une très bonne activité pour la RRO mais semble aussi susceptible à la dissolution²¹. Plusieurs phases cristallines de l'oxyde sont possibles (α , β , γ) et n'ont pas une activité équivalente pour la RRO. L'oxyde γ - MnO_x présente les meilleures performances mais sa synthèse est difficile⁶⁰. La forme réduite γ - $MnOOH$ serait davantage performante⁶¹. L'oxyde γ - $MnOOH$ ⁶², sur une électrode de carbone vitreux, a démontré un mécanisme impliquant la production d' HO_2^- ($2e^-$) mais un mécanisme global à $4e^-$ a été observé grâce à une cinétique rapide de décomposition électrochimique de cette espèce pour former OH^- . Afin d'augmenter les performances, Ohsaka *et al.*⁶² ont développé des mélanges électrocatalyseurs de métaux complexés et de MnO_2 .

3.2.2 Les complexes métalliques

Des composés produits à partir de métaux de transition complexés par des ligands de N_4 -macrocycles ont démontré un mécanisme à $4e^-$ en milieu alcalin⁶³. Les complexes métallophthalocyanines de Fe et Mn ont un nombre d'électrons échangés près de 4. Cette activité est reliée au potentiel cathodique du couple redox du métal (M^{III}/M^{II}), où l'espèce M^{II} est le site d'adsorption⁶⁴. Les complexes métallophthalocyanines de Co impliquent cependant la formation de peroxyde. Càrdenas-Jiròn *et al.*⁶⁵ ont démontré qu'il y a une relation inverse entre la force du ligand donneur et la vitesse apparente de réduction de l'oxygène. Les groupes électro-donneurs sur les macrocycles défavorisent l'adsorption d' O_2 et diminuent la catalyse. Cela peut être expliqué par un recouvrement non approprié des orbitales

moléculaires de O_2 et du complexe. La tétraméthoxyphenylporphyrine de cobalt (CoTMPP) a permis d'améliorer de manière importante les performances des électrodes à air avec une meilleure stabilité à long terme⁶⁶. Ce complexe possède cependant certains désavantages, dont un coût élevé : les précurseurs sont dispendieux. L'activité massique doit ainsi être améliorée par une synthèse appropriée du composé⁶⁷. Le mécanisme observé en milieu alcalin implique la formation de peroxyde (entre 50% et 70%), mais des améliorations de la synthèse pourraient en diminuer la quantité⁶⁸.

3.2.3 Les oxydes perovskites

Parmi les oxydes perovskites, la manganate de lanthane, $LaMnO_{3+\delta}$, présente les meilleures propriétés électrocatalytiques pour la RRO avec une très bonne activité et une bonne stabilité électrochimique. Yuasa *et al.*⁶⁹ rapportent que l'activité croît dans l'ordre $LaCoO_{3+\delta} > LaMnO_{3+\delta} > LaFeO_{3+\delta}$, mais que la stabilité est à l'opposé. L'oxyde $LaMnO_{3+\delta}$ a été synthétisé par une méthode combinant la formation de cristaux nanométriques à l'aide d'une solution précurseur alcoolisée et d'un broyage mécanique à billes. Les caractérisations dans des conditions d'une pile métal-air (KOH 8 M, 60°C, sous un débit d'air) ont permis d'obtenir une densité de courant aussi élevée que 300 mA cm^{-2} à -80 mV vs Hg/HgO pour un recouvrement de $8,1 \text{ mg cm}^{-2}$ dispersé sur un noir de carbone dans une électrode à air. La substitution partielle de La par Ca ou Sr et le remplacement partiel de Mn par Fe ont démontré une augmentation des performances^{25,70}. Ce matériau demeure un composé de choix pour les piles métal-air, mais une méthode simple de préparation de particules finement dispersées est nécessaire pour obtenir des surfaces spécifiques élevées.

3.2.4 Les oxydes spinelles

Les oxydes spinelles sont considérés moins coûteux que les perovskites et démontrent d'excellentes propriétés comme électrocatalyseurs. Parmi les oxydes uniquement étudiés pour leur activité vis-à-vis de la RRO, les manganites ($M_xMn_{3-x}O_4$) ont démontré les meilleures propriétés. Le remplacement du manganèse dans Mn_3O_4 par une certaine quantité de cuivre améliore les performances en favorisant la voie à $4e^-$, grâce à la présence du Cu comme site d'adsorption de l' O_2 ou par effet de compensation de charge et augmentation du rapport Mn^{4+}/Mn^{3+} dû à la présence de Cu^{2+} . Un maximum d'activité a été obtenu avec $Cu_{1,4}Mn_{1,6}O_4$. Pour confirmer cette observation, Rios *et al*⁶⁰ ont étudié l'effet de la présence du Mn dans $Mn_xCo_{3-x}O_4$ et ont démontré que l'activité électrocatalytique augmentait avec le rapport atomique Mn/Co mais suivait aussi le rapport Mn^{4+}/Mn^{3+} . Le cobalt (Co^{3+}) demeure cependant un site actif pour la RDO alors que l'espèce Mn^{4+} est un site spécifique de l'adsorption de O_2 . La substitution partielle du Cr par Cu, avec une composition optimale $Cr_{0,25}Cu_{0,75}Mn_{1,6}O_4$, démontre une augmentation de l'activité avec un rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 de 5,5 versus 2,2 pour $Cu_{1,4}Mn_{1,6}O_4$, suggérant un mécanisme impliquant un transfert de près de $4e^-$. La quantité de peroxyde formé est donc diminuée par la substitution partielle de Cr par Cu⁷¹.

3.3 Les matériaux bifonctionnels en milieu alcalin²⁵

Afin de réduire les surtensions d'activation associées aux réactions irréversibles de réduction et de dégagement de l'oxygène, qui diminuent les performances des piles métal-air secondaires, il est nécessaire de trouver un matériau d'électrode qui puisse supporter les conditions anodiques et cathodiques appliquées. Il faut donc un matériau qui soit stable dans ces gammes de potentiels ($\sim -0,5$ V à $\sim 0,8$ V vs Hg/HgO) afin d'offrir une grande cyclabilité. Un matériau peu coûteux et non dommageable pour l'environnement est particulièrement requis.

Cette section résume, pour chaque type de matériau, les tendances émanant des recherches sur les matériaux d'électrodes à air bifonctionnelles en milieu alcalin.

Comme il est présenté plus haut, les métaux nobles et précieux offrent de très bonnes propriétés électrocatalytiques pour la RRO et la RDO. Cependant, leur stabilité anodique est faible à long terme en milieu alcalin et leur coût est limitant. Le recours aux oxydes pyrochlores permet d'améliorer la stabilité de l'oxyde de ruthénium et d'iridium. Les matériaux à base de métaux de transition actuellement en développement sont moins performants mais offrent une grande stabilité électrochimique qui dépend de leur structure cristalline et de leur composition. Parmi les matériaux, les plus prometteurs, les oxydes perovskites et spinelles de cobalt sont très intéressants.

3.3.1 Les pyrochlores

Les pyrochlores, particulièrement l'oxyde $Pb_2[Ru_{2-x}Pb_x]O_{6.5}$ ($0 \leq x \leq 1$), présentent une très bonne activité pour la RDO, mais moins avantageuse pour la RRO, et manquent de stabilité lorsque l'oxyde n'est pas mélangé avec du noir de carbone⁷². Ce composé offre une conductivité métallique ainsi qu'une bonne surface spécifique ($60-100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et électrochimiquement active basée sur une capacité spécifique de 100 F g^{-1} . Les mesures réalisées dans une électrode à diffusion gazeuse (EDG) (20% Teflon® et 80% catalyseur) avec un recouvrement de 60 mg cm^{-2} donnent des résultats comparables à une électrode contenant 15% m/m Pt/C à 50 mg cm^{-2} , dans une solution de KOH 3 M. La valeur de x influence peu la RRO et la RDO. La cause majeure des différences des activités électrocatalytiques a été associée à la variation de la surface spécifique en fonction de x. En regard de la RDO, $Pb_2[Ru_{1,67}Pb_{0,33}]O_{7.6}$ (62 mg cm^{-2} , $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) présente une meilleure activité que le noir de Pt (33 mg cm^{-2}), que RuO_2 (60 mg cm^{-2}) et que $NiCo_2O_4$ (recouvrement non spécifié). Les travaux pour remplacer le plomb par le bismuth ont démontré que ce dernier métal favorise la formation de peroxyde lors de la RRO tout en maintenant une bonne stabilité pour la RDO⁷³. Prakash *et al.*⁷⁴ ont diminué la

quantité d'oxyde sur l'EDG et obtenu des surtensions très intéressantes. Ils ont aussi réalisé que la substitution partielle de ruthénium par de l'iridium augmentait les performances pour la RDO. Mais de manière générale, en plus du problème de toxicité de ces composés, de la faible stabilité électrochimique et du manque de pureté de la phase cristalline, due à la présence de PbO et de RuO, le développement de ce type de matériau est limité. Le recours à une membrane conductrice anionique à l'interface de la solution peut conduire à une meilleure stabilité électrochimique⁷⁴. Ainsi, Shukla *et al.*⁷⁵ ont étudié, comme matériaux bifonctionnels, le $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$ et le $\text{PbBiRu}_2\text{O}_{7-y}$ qui ont présenté des performances remarquables. Leur stabilité demeurant limitante, le recours à une membrane anionique a permis de stabiliser ces composés en milieu alcalin.

3.3.2 Les oxydes perovskites

Le perovskite de composition $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ a particulièrement démontré d'excellentes performances comme matériau bifonctionnel. Il a été comparé à l'oxyde $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ et il demeure plus performant pour la RRO⁷⁶ et pour la RDO⁴⁶. Avec le cyclage, Bursell *et al.*⁷⁷ rapportent une meilleure stabilité et de meilleures performances pour $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ vs $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$. Par la méthode des céramiques, des surfaces spécifiques limitées ont été obtenues en lien avec des températures de synthèse élevées ($\geq 900^\circ\text{C}$). Par contre, la méthode des précurseurs amorphes de citrates a permis d'augmenter la surface spécifique de ces oxydes entre 20 et 30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Shimizu *et al.*⁷⁶ ont obtenu des densités de courant importantes avec de faibles polarisations ainsi qu'une bonne stabilité avec le cyclage à densité de courant élevée malgré une perte d'activité importante lors des premiers cycles. Les études mécanistiques de la RRO ont démontré que $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$, bien qu'il favorisait une voie à $2e^-$ donc la formation de peroxyde, avait la propriété de mener à la décomposition chimique de ce dernier, permettant une concentration toujours élevée d' O_2 à la surface de l'électrode.

3.3.3 Les oxydes spinelles

Les oxydes spinelles à base de cobalt ont démontré d'excellentes propriétés électrocatalytiques pour la RRO et la RDO. Rios *et al.*⁵⁰ ont démontré que la présence du manganèse dans la cobaltite ($Mn_xCo_{3-x}O_4$) améliorait grandement l'activité comme matériau bifonctionnel par rapport à Co_3O_4 . Ponce *et al.*⁷⁸ ont étudié la manganite dopée avec du nickel et de l'aluminium ($Ni_xAl_{1-x}Mn_2O_4$). Ce composé mène à la formation d'une quantité importante de peroxyde lors de la RRO, mais avec des surtensions acceptables pour la RDO. Les oxydes $LiMn_{2-x}M_xO_4$, où M est un métal de transition tel que Co ou Fe, ont démontré des propriétés bifonctionnelles impressionnantes. Li *et al.*^{79,80} ont rapporté qu'ils pouvaient améliorer les performances de 10% des piles zinc-air en ayant recours à $LiMnCoO_4$.

Depuis plusieurs années, les recherches au Laboratoire Marsan ont permis de mettre en évidence les excellentes propriétés électrocatalytiques de l'oxyde $CuCo_2O_4$ pour la RDO. Plus récemment, les oxydes Co_3O_4 et $CuCo_2O_4$ ont été synthétisés sous forme de poudre par une méthode sol-gel et leurs propriétés électrocatalytiques pour la RDO et la RRO ont été investiguées dans les films composites catalyseur/PVDF-HFP/Vulcan XC-72R. Nous avons montré que l'électrode composite à base de $CuCo_2O_4$ d'une surface spécifique de $16\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ^{12,13} possédait des caractéristiques intéressantes pour la RRO, avec un mécanisme impliquant un transfert de $4e^-$. Son activité électrocatalytique pour la RRO est supérieure à celle de Co_3O_4 . Cette observation a été associée, d'une part, à la plus grande concentration d'espèces Co^{3+} induite par la présence de cations Cu^{2+} . En effet, la présence de Cu^{2+} , préférablement dans les sites tétraédriques de la structure spinelle, provoque une augmentation du rapport Co^{3+}/Co^{2+} , les espèces Co^{3+} étant plus favorables à l'adsorption d'oxygène. D'autre part, les espèces Cu^{2+} sont également considérés comme des sites actifs d'adsorption de l' O_2 . En effet, le Cu^{2+} est reconnu pour favoriser un mécanisme à $4e^-$ pour la RRO en créant une liaison $Cu^{II}-O$ ⁸¹. De plus, globalement, il a été démontré que la RRO sur $CuCo_2O_4$ se produit selon deux voies, soit celle à $4e^-$ en parallèle à la voie à $2e^- + 2e^-$

(formation et réduction du peroxyde), la première prenant plus d'importance lorsque le potentiel appliqué devient plus cathodique. Nous avons ainsi démontré que CuCo_2O_4 est un matériau très prometteur pour les piles métal-air, bien que sa stabilité à des potentiels plus négatifs que $-0,3 \text{ V}$ vs Hg/HgO demeure à améliorer en raison de la réduction partielle des cations Cu^{2+} .

Afin d'améliorer davantage les performances de l'oxyde CuCo_2O_4 et son manque de stabilité dû à la présence importante de Cu, De Koninck et Marsan⁸² ont réalisé une substitution partielle de Cu par Mn qui a permis d'augmenter les surfaces spécifiques des poudres $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) grâce à une mésoporosité accrue, passant de $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à $97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour $x=0$ et $0,6$, respectivement. Cette augmentation est directement proportionnelle à l'augmentation de la surface électrochimiquement active (surface réelle) des électrodes composites contenant ces oxydes. Les caractérisations électrochimiques pour la RRO ont démontré un optimum pour $x=0,6$ avec un pic voltampérométrique le plus anodique ($-0,025 \text{ V}$ vs Hg/HgO KOH 1 M) et une densité de courant géométrique maximale. Basée sur les surfaces réelles, cette composition présente la densité de courant intrinsèque la plus faible associée à une diminution importante de la concentration de surface des espèces Cu^{2+} (sites octaédriques) par rapport à CuCo_2O_4 ($x=0$). Néanmoins, un mécanisme réactionnel impliquant près de $4e^-$ a été observé avec un rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 qui diminue lorsque la surtension devient plus cathodique. Une faible pente de Tafel de $-41 \text{ mV décade}^{-1}$, vs $-36 \text{ mV décade}^{-1}$ (faibles surtensions) et $-73 \text{ mV décade}^{-1}$ (surtensions élevées) pour $x=0$, a été obtenue sur toute la gamme de potentiel étudiée. L'activité intrinsèque pour la RDO suit cette même tendance avec un minimum pour $x=0,6$, expliquée en partie par une faible concentration en surface des espèces Co^{3+} (sites actifs de la RDO) pour cette composition.

3.4 Les matériaux supports conducteurs

3.4.1 Les carbones

Un support conducteur doit être utilisé dans les électrodes composites afin d'assurer le contact électrique entre le matériau électrocatalyseur et le collecteur de courant, d'autant plus qu'il compense la faible conductivité du catalyseur. D'autre part, il pourra agir comme support à la croissance de nanoparticules catalyseurs lors de la synthèse, favorisant ainsi une surface active élevée du matériau. Les noirs de carbone sont les plus couramment utilisés. Ils sont obtenus de la pyrolyse d'hydrocarbures tels que le gaz naturel ou les produits résiduels de procédés pétroliers. Il y a plusieurs types. Les principaux rencontrés sont l'Acetylene Black, le Vulcan XC-72 et le Ketjenblack. Les noirs de carbone divergent en fonction de leurs propriétés physico-chimiques comme la surface spécifique, la porosité, la conductivité électronique et les groupements fonctionnels présents en surface⁸³.

Ces caractéristiques influencent les propriétés des électrodes composites, principalement en regard de la RRO, de la stabilité électrochimique lors de la RDO et de la dispersion du catalyseur^{83,84}. Des surfaces spécifiques comprises entre 50 et 3000 m² g⁻¹ peuvent être obtenues pour les noirs de carbone, ce qui favorise la RRO. Le Ketjenblack est beaucoup moins stable à l'oxydation, lors de RDO, que le Vulcan qui possède une moins grande surface spécifique⁸⁵. En ce qui a trait à la dispersion du catalyseur, la compagnie E-Tek⁸⁶, dont le produit bien caractérisé de carbone platiné domine le marché, réussit à obtenir des dispersions de l'ordre de 100 m² g⁻¹ de Pt avec de très bonnes performances électrocatalytiques.

Deux problèmes se posent avec l'utilisation des noirs de carbone comme support en piles métal-air. Le premier provient de l'oxydation possible de ce matériau lors de la recharge (RDO). Ceci est particulièrement observé dans une perspective de piles métal-air électriquement rechargeables où l'oxydation du

carbone en CO_2 à l'anode²⁷⁻²⁹ compétitionne la RDO au-delà de 0,6 V vs Hg/HgO. Les conséquences sont une perte de contact augmentant la résistance de l'électrode et provoquant une diminution de l'activité catalytique. La solution proposée par Ross *et al.*²⁷⁻²⁹ est un traitement thermique des noirs de carbone à plus haute température (2700°C) toujours sous atmosphère inerte (He). Les résultats présentés démontrent une augmentation de la résistance à l'oxydation d'un facteur de 2,5-20 en milieu alcalin. Cependant, cette méthode engendre une augmentation de l'hydrophobicité du matériau, qui est défavorable à un bon mouillage de l'électrode, avec comme résultat une augmentation de la polarisation lors de la RRO⁸⁷. Le second problème relié aux noirs de carbone provient du peroxyde formé à l'électrode, lors de la RRO, dû principalement à un mécanisme réactionnel limité à un transfert de $2e^-$ ²⁵. Enfin, Sato *et al.*⁸⁸ rapportent que le noir de carbone influence aussi la sensibilité de la cathode à l'empoisonnement par le CO_2 de l'air.

Il est donc nécessaire de développer un support conducteur stable dans les conditions anodiques et possédant les propriétés physico-chimiques (surface spécifique et conductivité électronique) et économique (faible coût, disponibilité) équivalentes à celles des noirs de carbone. Ce nouveau support devra être aussi performant, sinon meilleur, pour la RRO et la RDO.

3.4.2 Les oxydes de titane

Parmi les matériaux chimiquement stables aux conditions de piles métal-air électriquement rechargeables, mentionnons les oxydes de titane. En effet, ces oxydes peuvent avoir différentes cristallographies pour une même formule TiO_2 . Principalement, on retrouve la phase anatase (figure 3.3a) et la phase rutile (figure 3.3b). Ces types de cristaux sont de structure tétragonale où le Ti est coordonné par six atomes d'oxygène. La phase anatase peut être perçue comme un réseau d'octaèdres parallèles, tandis que la forme rutile comme un réseau plus compact d'octaèdres retournés de 90°. La différence s'observe par une maille beaucoup plus longue dans le cas de la phase anatase.

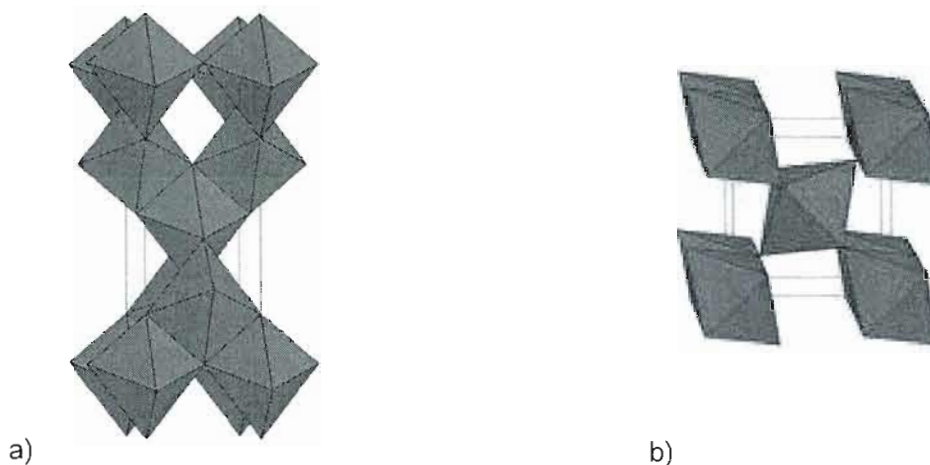


Figure 3.3 Structure cristallographique de TiO₂ sous forme a) anatase et b) rutile⁸⁹.

En milieu alcalin, les travaux de Trasatti et Lodi⁹⁰ ont démontré que l'oxyde TiO₂, malgré une grande résistance du matériau, implique un mécanisme d'échange à 4e⁻ pour la RRO. La substitution partielle d'élément de valence 5⁺, tels que le niobium et le tantale, permet d'augmenter la conductivité de l'oxyde par un dopage de type n. Chen *et al.*²⁰ ont démontré que l'oxyde Nb_{0,1}Ti_{0,9}O₂, sous forme rutile, présente d'excellentes propriétés comme support à un alliage de Pt₄Ru₄Ir₁ en milieu H₂SO₄ 0,5 M dans les conditions de la RDO. Ces auteurs ont comparé ce support à l'Ebonex® de la compagnie Atraverda, qui commercialise un oxyde de magnésie conducteur, assez résistant à l'oxydation en milieu alcalin et acide⁹¹⁻⁹³, et à une phase magnésienne Ti₄O₇. Ils ont montré une perte d'activité électrocatalytique du matériau avec l'Ebonex et Ti₄O₇ suite à une polarisation de 7h à un potentiel fortement anodique de 1,6 V vs l'électrode réversible d'hydrogène (E.R.H.). Ils ont expliqué ces observations par une oxydation des espèces Ti_{métallique} → Ti⁴⁺ engendrant une phase intercalée résistive de TiO₂, alors que ce phénomène n'était pas présent dans Nb_{0,1}Ti_{0,9}O₂. En effet, l'oxyde Ebonex et Ti₄O₇ sont des phases magnésiennes de structure Ti_nO_{2n-1}, où 4 ≤ n ≤ 10, issues d'une réduction à 1050°C en milieu hydrogéné

de la phase rutile TiO_2 . La grande conductivité électrique ($\sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$) de ce type de structure provient de n couches de $\text{Ti}_{\text{métallique}}$ intercalées par des couches déficientes en oxygène entre 2 feuillets de TiO_2 (rutile)⁹⁴. Malgré que ces phases soient suffisamment stables dans des conditions anodiques de courtes durées, les espèces réduites sont amenées à s'oxyder, contrairement au $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ dans lequel la présence de Ti^{3+} est compensée et stabilisée par la présence de Nb^{5+} dans la structure.

Récemment, en milieu alcalin, De Koninck *et al.*¹⁶ ont étudié l'oxyde $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0; 0,05$ et $0,1$) préparé dans les phases anatase et rutile. Ces auteurs ont étudié l'activité électrocatalytique de ces oxydes dans des films composites de 85% oxyde et 15% PVDF-HFP. Ils ont démontré que $\text{Nb}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$, sous forme rutile, avait une fenêtre de stabilité électrochimique légèrement plus grande (électrode moins active) pour la réaction du dégagement de l'hydrogène que l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ et qu'il constituait par conséquent le meilleur choix comme matériau support. La RRO sur $\text{Nb}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$ implique la formation de peroxyde comme intermédiaire mais le nombre d'électrons échangés par molécule de O_2 tend vers 3,6 à surtension élevée. La comparaison des performances intrinsèques de la phase rutile $\text{Nb}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$, après recuit à 1050°C , et de la phase anatase (recuit à 450°C) a permis de constater que la phase rutile tend à produire légèrement plus de peroxyde pour la RRO, avec une densité de courant plus faible, alors que l'activité intrinsèque pour la RDO est similaire pour ces deux phases. De plus, l'étude des propriétés électrocatalytiques de films composites de 60% CuCo_2O_4 , 25% support conducteur et 15% PVDF-HFP a permis de constater que $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ était un matériau support conducteur davantage stable et intrinsèquement actif que le Vulcan XC-72R en regard de la RDO et de la RRO.

De Koninck *et al.*¹⁶ ont démontré que CuCo_2O_4 possède un pic voltampérométrique plus anodique ($\sim -0,1 \text{ V vs Hg/HgO}$) pour la RRO avec un support de carbone qu'avec l'oxyde $\text{Nb}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$, la différence n'étant pas très grande (5-30 mV) et légèrement inférieure pour la phase rutile. À des potentiels

cathodiques plus élevés, l'activité intrinsèque pour la RRO est plus grande sur les oxydes de titane. Cependant, en fonction des surfaces géométriques, le carbone génère des densités de courant beaucoup plus élevées ($\sim 3x$) à $-0,08$ V vs Hg/HgO. Les différences deviennent beaucoup moins significatives à surtensions plus élevées ($< -0,2$ V vs Hg/HgO). Basée sur les densités de courant réelles, la phase rutile comme support conducteur à CuCo_2O_4 présente une plus faible activité pour la RRO mais davantage stable pour la RDO. En résumé, ces auteurs ont rapporté que l'oxyde $\text{Nb}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$ était un matériau de choix comme support conducteur dans les piles métal-air en remplacement du Vulcan XC-72R qui se dégrade dans les conditions de la RDO affectant les performances.

D'autres travaux de De Koninck *et al.*¹⁸ ont démontré que la phase rutile $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (0,05 et 0,1), après recuit à 1050°C , permet une plus grande activité électrocatalytique pour la RDO comme support à 20% m/m $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ (synthétisé par une méthode d'imprégnation) que la phase anatase et permet une meilleure stabilité électrochimique de la phase spinelle suite à une polarisation cathodique. La phase rutile présente cependant des surfaces spécifiques trop faibles, diminuant celle de l'oxyde dispersé et réduisant l'activité pour la RRO. Ils ont aussi démontré que le support déplace la position du pic de réduction de l'oxygène dans une solution de KOH 1 M vers des potentiels plus anodiques en comparaison à un mélange mécanique de $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ et de $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ avec un agent liant. Un mécanisme impliquant le transfert de près de $3e^-$ à faibles potentiels et de $4e^-$ à des potentiels plus cathodiques a été observé sur un film composite de 85% oxyde et de 15% PVDF-HFP déposé sur une électrode tournante à disque-anneau de carbone vitreux.

3.5 Méthodes de synthèse des matériaux

3.5.1 Synthèse de Co_3O_4

Il est bien connu que la méthode de synthèse influence les propriétés chimiques, physico-chimiques et électrocatalytiques des matériaux. Parmi les méthodes les plus employées dans la synthèse des cobaltites (spinelles), mentionnons celles des céramiques, de broyage à billes⁹⁵, de décomposition thermique des sels métalliques^{59,96}, de Pecchini⁹⁷, les méthodes sol-gel⁹⁸ et de précipitation des carbonates⁹⁹ ou des oxalates¹⁰⁰.

Les oxydes spinelles de cobalt (Co_3O_4) ont été synthétisés sous forme de poudres en employant différentes méthodes telles que la méthode sol-gel et la décomposition des sels de nitrates à l'état solide. Ces méthodes ont été comparées à la méthode de nébulisation réactive d'une solution aqueuse de sels de nitrates avec formation d'un film mince sur un substrat de titane⁹⁶. La méthode sol-gel utilisée consistait à produire une poudre précurseur à partir d'un gel de propionate de cobalt. Cette poudre était par la suite recuite entre 300 et 450°C pour obtenir l'oxyde spinelle. Par cette procédure, les poudres offraient une meilleure conductivité électrique et une plus grande surface spécifique que pour celles produites par la méthode de décomposition des nitrates à l'état solide. L'activité électrocatalytique réelle pour la RDO apparaissait cependant équivalente entre les deux méthodes tandis que le film obtenu sur support par nébulisation réactive offrait une conductivité électrique supérieure mais une activité intrinsèque bien inférieure pour la RDO.

Svegl *et al.*⁹⁸ ont synthétisé, sur platine, des films poreux d'oxyde Co_3O_4 dopé au lithium par une méthode sol-gel utilisant les sels de sulfates comme précurseurs. Les films, obtenus à 300°C, ont démontré d'excellentes propriétés électrocatalytiques, avec des surfaces électrochimiquement actives importantes (FR= 300-700), des conductivités électriques de l'ordre de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ et des surtensions pour la RDO très acceptables (~400 mV) pour cet oxyde dans une solution KOH 1 M à 25°C à 100 mA cm^{-2} .

3.5.2 Synthèse de $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

La littérature rapporte la formation de l'oxyde $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ sous forme de films minces pour différentes applications, notamment comme matériau senseur à O_2 , matériau photosensible ou catalyseur¹⁰¹. Cet oxyde a été synthétisé par épitaxie par faisceau moléculaire¹⁰², déposition chimique métallique-organique en phase vapeur¹⁰³, déposition par impulsion laser¹⁰⁴ ou méthode sol-gel¹⁰⁵. Les principales caractéristiques résultant de la synthèse recherchée dans ce travail sont une surface spécifique élevée, associée à une structure amorphe, et une grande conductivité électrique de l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ qui bénéficie d'une seule phase cristalline. Peu de publications relatent la synthèse de poudres de $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Morris *et al.*¹⁰¹ et Chen *et al.*²⁰ ont synthétisé l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ par une méthode des céramiques en utilisant, en proportion appropriée, un mélange moulu de NbO_2 et TiO_2 , recuit à haute température dans un tube de quartz sous atmosphère réductrice ($\text{Ar}/5\% \text{H}_2$). Ces auteurs ont obtenu une phase rutile de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ qu'ils ont analysée par XPS. L'incorporation du niobium (Nb^{5+}) dans la structure rutile a été produite par compensation de charge et formation d'espèces Ti^{3+} .

Afin d'étudier les transitions de la phase anatase à rutile, une méthode sol-gel est la plus couramment utilisée. Celle-ci permet la synthèse à faible température avec une bonne homogénéité des phases cristallines. Ainsi, Ruiz *et al.*¹⁰⁶ ont obtenu $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ en utilisant les isopropoxydes de titane et les éthoxydes de niobium. Ils ont pu étudier les transitions de la phase cristalline en réalisant un recuit entre 450°C et 900°C des poudres précurseurs (gels) obtenues par une précipitation en milieu basique. Les résultats démontrent une transition anatase à rutile entre 600 et 800°C avec un point de transition médian à $\sim 750^\circ\text{C}$ où 50% du matériau était sous forme anatase ou rutile. Cette méthode entraîne un dopage différent de la méthode des céramiques en impliquant davantage des défauts de structure dus à des déficiences en Ti (excès d'oxygène) dans le réseau.

CHAPITRE IV

Matériel et méthodes

Ce chapitre vise à décrire les méthodes de synthèse utilisées ainsi que les méthodes de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques qui ont permis de comprendre davantage le comportement des oxydes électrocatalyseurs.

4.1 Synthèse des poudres

4.1.1 Synthèse de l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$

La méthode sol-gel utilisée pour synthétiser les particules de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ est basée sur une procédure rapportée dans la littérature¹⁶, laquelle a été simplifiée. Un mélange de 27 mmoles (8 ml) d'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$, Acros Organics, 98+%) et de 3 mmoles (680 μl) d'éthoxyde de niobium ($\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5$, Alfa Aesar, 99,95%) a été ajouté à 92 ml d'éthanol anhydre dénaturé (Anachemia). La solution obtenue, légèrement jaunâtre, a par la suite été acidifiée avec 2% v/v HNO_3 (Fischer Chemical, 90% ACS) dans une boîte à gants maintenue sous argon afin d'éviter la précipitation. Par la suite, cette solution a été ajoutée goutte à goutte à une solution eau:éthanol de 250 ml dont le volume d'eau est varié afin d'obtenir des proportions finales $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ de 1; 4; 10 et 50. Les solutions ont été agitées pendant 12 h, puis amenées à sec dans un évaporateur rotatif à 55°C et séchées à 90°C pendant 12 h sous vide pour finalement être recuites sous air pendant 3 heures entre 550°C et 850°C. Un gradient de 10°C min^{-1} a été programmé sur le four tubulaire (Lindberg/blue M, modèle TF55035A) avec un séchage de 1 h à 110°C afin d'éviter les projections indésirables lors de la décomposition des poudres précurseurs à plus haute température.

4.1.2 Synthèse de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$

L'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ a été préparé à partir d'un mélange de 0,4 M de nitrate de cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99,8%) dans l'éthanol. La dispersion de l'oxyde sur le support a été réalisée selon la méthode utilisée au laboratoire¹⁸ en pipetant le volume approprié de la solution précédente et en l'ajoutant à un volume de 25 ml d'éthanol contenant les particules $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ en suspension, avec agitation magnétique, pour des rapports massiques de 10%, 20%, 30%, 40% et 50% m/m $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ après le recuit. Les solutions agitées pendant 24 h ont été séchées à 40°C avec un évaporateur rotatif sous vide. La poudre précurseur a été broyée avec un mortier d'agate. Pour former l'oxyde spinelle sur le support $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$, la poudre précurseur a été finalement recuite sous air à 350°C (3 h) suite à un gradient de chauffe de 10°C min⁻¹ et un séchage de 1 h à 110°C selon l'optimisation réalisée au laboratoire¹⁰⁷. Les poudres non-dispersées ont été produites par la même méthode mais sans ajouter de poudre support avant l'évaporation.

4.2 Caractérisations physico-chimiques

4.2.1 Mesures ICP

Le contenu en niobium et titane de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ a, préalablement, été déterminé à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique couplé à un plasma induit (ICP-AES). Un spectromètre Yvon Jobin-Horiba, modèle JY2000, a été employé¹⁶. Les valeurs correspondent bien à la stœchiométrie métallique désirée $\text{Nb} = 0,10 \pm 0,03$ et $\text{Ti} = 0,90 \pm 0,03$.

4.2.2 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Cette analyse permet d'obtenir des informations sur les températures de transition et de décomposition des poudres précurseurs sous l'effet d'un gradient thermique et permet de quantifier les pertes de masse lors de la décomposition

thermique. Un appareil (SeiKo Instruments Exstar 6000) couplé à un logiciel d'acquisition (TG/DTA Standard Analysis 5.8) a été utilisé. Un débit de 50 ml min⁻¹ d'air extra-sec (Praxair, 2,6 pp) a permis la combustion des poudres précurseurs (~10 mg). Le gradient de température a été de 10°C min⁻¹ dans un domaine compris entre 30°C et 950°C.

4.2.3 Spectroscopie Raman

Afin d'obtenir une méthode sensible à la dispersion de faibles quantités de Co₃O₄ sur les supports, la spectroscopie Raman a été employée pour les oxydes formés. Cette technique utilise un faisceau lumineux incident pour créer un champ magnétique oscillant qui induit une polarisation dans la molécule (échantillon). Le dipôle induit, alors créé, produit une dispersion de la lumière, avec ou sans échange d'énergie avec les vibrations de la molécule (échantillon), qui sont caractéristiques du composé analysé¹⁰⁸. Pour ce faire, un spectromètre Renishaw RM 3000 couplé à un microscope optique Leica a été employé. La longueur d'excitation était de 514,5 nm à une intensité de 0,1 mW. Le balayage entre 1200 nm et 200 nm a été effectué et un temps d'acquisition de 30 s a été appliqué.

4.2.4 Mesures d'isothermes d'adsorption (BET)

Les mesures d'isotherme d'adsorption permettent de déterminer la surface spécifique des poudres étudiées. Pour ces analyses, l'isotherme d'adsorption de l'azote à sa température de liquéfaction (-196°C) a permis d'évaluer l'aire spécifique (m² g⁻¹) de chacune des poudres par application de l'isotherme Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cet isotherme fait appel à la relation entre la quantité de gaz adsorbé sous forme d'une monocouche à l'équilibre et la pression du gaz pour une quantité donnée d'adsorbant à température constante. Cette théorie est valide à basse pression relative (entre 0,05 et 0,3). La théorie BET nécessite plusieurs simplifications et l'isotherme BET peut être donné par la relation suivante³⁰:

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V_{\text{ads}}\left(1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad [4.1]$$

où P/P_0 est la pression relative dans la cellule, V_{ads} , le volume adsorbé, V_m , le volume d'une monocouche d'adsorbant et C , une constante reliée à l'énergie d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé. Le graphique de $\frac{P/P_0}{V_{\text{ads}}\left(1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)}$ en fonction de P/P_0 donne une droite, dont la pente est $C-1/V_m C$, et l'ordonnée à l'origine est $1/V_m C$. La surface spécifique (S_{BET}) est ensuite évaluée à l'aide de l'équation suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m A N_A}{m_e V_{\text{mol}}} \quad [4.2]$$

où A est la surface de la section d'une molécule d'adsorbé (égale à $16,2 \text{ \AA}^2$ dans le cas de l'azote), N_A est le nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ molécules mol}^{-1}$), V_{mol} est le volume molaire dans les conditions standards de N_2 (1 atm, 273,15 K, $22,4 \text{ L mol}^{-1}$) et m_e est la masse de l'échantillon analysé.

L'appareil utilisé est un instrument Quantachrome Autosorb-1 avec de l'azote 4,8 PP procurée chez Praxair. Un dégazage à 200°C des poudres, dont la masse varie entre 0,3 et 0,6 g, a été appliqué avant chaque mesure pendant 12 h.

Étude de la porosité

À des fins de comparaison entre les poudres, la modélisation du système poreux utilisée est celle basée sur la *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT) en utilisant comme adsorbé l'azote et comme adsorbant le zéolite pour les besoins de cette modélisation et ne considérant que la branche d'adsorption. D'autres

modèles sont possibles. Toutefois, cette méthode est plus récente et permet une analyse simultanée de la microporosité (≤ 2 nm) et de la mésoporosité (2 - 50 nm). Elle est basée sur les interactions intermoléculaires fluide-fluide (propriétés dans la masse) et fluide-solide (propriétés à l'interface). La distribution poreuse du solide est déterminée à partir de la déconvolution de l'équation généralisée de l'isotherme d'adsorption selon l'équation [4.3]. Cette équation représente l'isotherme expérimental comme étant équivalent à la sommation normalisée des isothermes théoriques spécifiques à chacun des pores de diamètres différents^{109,110}.

$$N\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} N\left(\frac{P}{P_0}, D\right) f(D) dD \quad [4.3]$$

où $N(P/P_0)$ est l'isotherme expérimental, D , le diamètre du pore, $N(P/P_0, D)$, l'isotherme théorique d'un pore de diamètre D et $f(D)$, la fonction de la distribution poreuse à déterminer. L'équation implique donc que l'intégralité de l'isotherme consiste en un nombre d'isothermes individuels spécifiques à un pore donné multiplié par leur distribution relative, $f(D)$, sur un intervalle de dimension des pores.

4.2.5 Diffraction des rayons X (DRX)

Afin de déterminer la cristallinité des poudres support préparées, les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus. Cette méthode consiste à bombarder un échantillon par un rayonnement X incident monochromatique d'une longueur d'onde connue (λ) et de mesurer l'intensité du rayonnement réfracté à une position 2θ . Selon l'équation de Bragg [4.4], il est possible d'obtenir la distance entre les plans réticulaires (d_{hkl}) caractéristiques d'un réseau cristallographique donné.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad [4.4]$$

où, θ est l'angle du faisceau incident avec la normale au plan et n est un nombre entier. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil Siemens D-5000 avec

des radiations $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$) et $K_{\alpha 2}$ émises par une source de cobalt. L'enregistrement des spectres a été effectué entre $2\theta=20^\circ$ et $2\theta=100^\circ$ à une vitesse de $2\theta \text{ min}^{-1} = 0,5^\circ \text{ min}^{-1}$. Pour chacun des échantillons, un standard de silicium a été utilisé comme référence interne. Le dépouillement des spectres a été réalisé grâce à un logiciel DIFFRACplus EVA software (Bruker AXS inc.) permettant de soustraire les raies secondaires de $K_{\alpha 2}$.

La taille moyenne des cristallites (D_{hkl}) a pu être déterminée pour les particules d'oxyde par la formule de Scherrer en utilisant comme référence le pic principal de la phase selon les équations suivantes :

$$D_{hkl} = K_{sc} \lambda / \beta \cos \theta \quad [4.5]$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation de rayons X, K_{sc} est un coefficient généralement d'une valeur de 0,9, θ est l'angle de Bragg pour le pic sélectionné d'intensité maximale et β est un paramètre (en radians) relié à l'élargissement du pic causé par le diffractomètre pour un oxyde bien cristallisé. Ce dernier paramètre est obtenu de l'équation [4.6] où B est la largeur à mi-hauteur du pic de l'échantillon et b est la largeur à mi-hauteur du pic d'une référence bien cristallisée.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad [4.6]$$

4.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

La morphologie de la surface des poudres a été analysée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un appareil Hitachi S-4300 SE/N. L'analyse semi-quantitative de la composition chimique des poudres a été effectuée par analyse de la dispersion d'énergie des rayons X (EDX Detector, Sapphire) intégré au microscope électronique à balayage.

4.2.7 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Dans le but de caractériser la composition de surface des poudres préparées, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) a été employée car elle permet une analyse à la fois qualitative et semi-quantitative des espèces chimiques présentes (état d'oxydation, coordination et environnement chimique) à la surface de l'analyte (5 Å-50 Å). Cette technique consiste à analyser le spectre d'énergie cinétique des électrons de valence qui sont éjectés des atomes de surface suite à une irradiation par des rayons X. L'énergie des photons X ($h\nu$) excite les électrons de cœur des atomes :

$$h\nu = KE + BE + \phi \quad [4.7]$$

où KE est l'énergie cinétique des électrons éjectés, BE est l'énergie de liaison de ces électrons et ϕ est la fonction travail du spectrophotomètre. L'énergie de liaison est caractéristique d'une couche électronique spécifique pour un élément donné.

Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre Kratos AXIS 165 par le Alberta Center for Surface Engineering and Science de l'Université de l'Alberta. Les spectres C 1s, Ti 2p, Nb 3d, O 1s et Co 2p ont été enregistrés avec une radiation monochromatique incidente Al-K $_{\alpha}$ (1486,6 eV) opérée à une puissance de 210 W avec une énergie passante de 20 eV et un pas de 0,1 eV. La pression dans la chambre d'analyse était inférieure à 3×10^{-7} Pa. Les échantillons ont été déposés sur un support adhésif de Cu. L'échelle d'énergie de liaison a été étalonnée en se référant au niveau des carbones aromatiques en considérant une valeur référence de 284,7 eV. La déconvolution des pics a été possible grâce au logiciel CasaXPS 2.2.107 en utilisant une ligne de base de type Shirley.

4.3 Caractérisations électrochimiques

4.3.1 Systèmes électrochimiques

La RDO a été étudiée par voltampérométrie cyclique dans une cellule de téflon à un compartiment conçue pour permettre l'échappement des bulles d'oxygène des films composites et afin de permettre de remplacer facilement ces films. La figure 4.1 présente un schéma de la cellule d'électrolyse employée. Un système à 3 électrodes a été utilisé comprenant une électrode de référence Hg/HgO KOH 1 M (110 mV vs E.N.H.), une électrode auxiliaire constituée d'une plaque de platine (Alfa Aesar, 99,9%, 4 cm²) et une électrode de travail de carbone vitreux (Tokai, 1,02 cm²) sur laquelle un film composite est déposé. La solution électrolytique est KOH 1 M (Fisher Scientific 85%, ACS et eau bidistillée) à température pièce (22 ± 2°C). La cellule est branchée à un potentiostat Solartron 1470 et à un analyseur de fréquences Solartron 1250.

La RRO a, quant à elle, été étudiée à température de la pièce (22 ± 2°C) sur une électrode tournante disque-anneau de Pine Instrument (AFMTI36DCPTT). Le système utilise les mêmes composantes que pour la RDO à l'exception de l'électrode de travail qui, telle que mentionné à la section 2.4.2, est une électrode tournante à disque-anneau (carbone vitreux-Pt) opérée par un rotor Pine Instrument AFMSRX et un contrôleur de vitesse MSRX, avec un disque de 5 mm de diamètre sur lequel un film composite a été déposé. La cellule employée est une cellule de verre de 125 ml à un compartiment (Ace-flask, Aldrich).

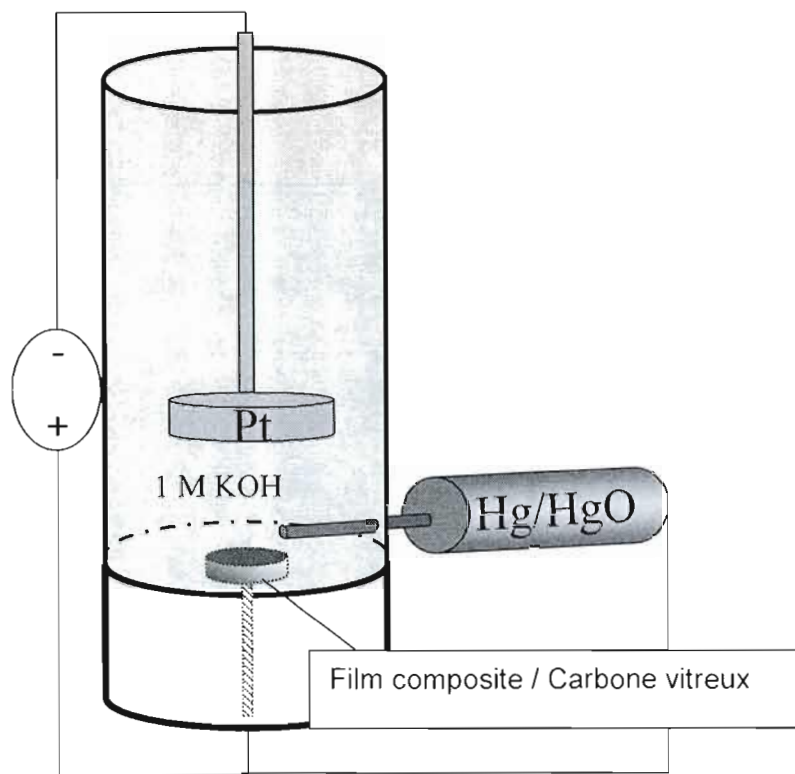


Figure 4.1 Schéma de la cellule d'électrolyse utilisée pour l'étude de la RDO des films composites déposés sur carbone vitreux.

L'électrolyte est une solution de KOH 1 M saturée avec O_2 ou Ar par un bullage intense de 20 min puis, en maintenant lors des analyses un débit de gaz au-dessus de la solution. La concentration en oxygène de 0,93 mM pour la solution saturée a été déterminée à l'aide d'une sonde à oxygène dissous (VWR, modèle SP50D). Un multipotentiostat Solartron 1480 contrôlé par un logiciel Corrware/Corrview (Scribner Associates, version 2.80c) a été utilisé pour le traitement et l'analyse des données.

4.3.2 Films composites

Les films composites ont été déposés sur une électrode de carbone vitreux (CV) à partir d'une suspension composée de 85% m/m (17 mg) en oxyde catalyseur

($\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ ou $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) dans 700 μl d'hexylène glycol (Aldrich, 99 %) et de 15% m/m (3 mg) en poly(vinylidène de fluor)-hexafluoropropylène (PVdF-HFP, KynarFlex 2801, Atofina Chemicals, $M_w = 4,77 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ avec 12% molaire HFP) en ajoutant 51 μl d'une solution 6% PVDF-HFP dans 1-méthyl pyrrolidinone (NMP, Aldrich, 99%). La suspension a été mélangée pendant 5 min à l'aide d'un mélangeur Thinky AR-100. L'évaporation sous vide partiel (-380 mm Hg) et chauffage (60°C) du solvant pendant 16 h a produit les films composites pour l'électrode de la cellule d'électrolyse (RDO seulement), dont la surface plus importante (1,02 cm^2) impliquait d'augmenter la vitesse d'évaporation du solvant. Pour l'électrode disque-anneau (disque=0,196 cm^2), un simple vide de -635 mm Hg a été requis.

Pour la cellule d'électrolyse (RDO), les volumes de la suspension utilisés étaient de 70 μl + 50 μl pour une surface d'électrode de 1,02 cm^2 , alors que pour l'électrode disque-anneau (0,196 cm^2), les volumes utilisés étaient de 2 x 8 μl . La raison de cette différence (120 vs 81 $\mu\text{L cm}^{-2}$) était que l'électrode de la cellule d'électrolyse n'avait pas toute la solution parfaitement distribuée sur la surface et qu'une petite perte par égouttement pouvait avoir lieu lors de l'évaporation. Les électrodes de CV ont été préalablement polies sur un tissu de nylon (Buehler) avec une pâte de diamant (1 μm) puis avec une pâte d'alumine (0,05 μm). Les électrodes ont été nettoyées par sonification durant 5 min, successivement dans l'éthanol et l'acétone.

4.3.3 Détermination de la surface réelle et détermination du facteur de rugosité

La surface réelle (électrochimiquement active) des électrodes étudiées a été calculée de la capacité de double couche (C_{dc}) déterminée par VC dans le domaine de potentiel compris entre -0,20 V et 0,10 V vs Hg/HgO (domaine de courant capacitif) à des vitesses de balayage variant de 5 à 40 mV s^{-1} . Cette capacité a été évaluée selon l'équation suivante:

$$C_{dc} = \frac{d(I_{cap})}{2 d(\partial E/\partial t)} \quad [4.8]$$

où I_{cap} est le courant capacitif total (anodique et cathodique) à un potentiel donné et $\partial E/\partial t$ (ou v) la vitesse de balayage. La surface réelle a été calculée à l'aide de la relation [2.20] avec $60 \mu\text{F cm}^{-2}$ comme capacité d'un oxyde lisse et le facteur de rugosité à l'aide de l'équation [2.18].

4.3.4 Voltampérométrie cyclique et linéaire dans la cellule RDO

Le comportement électrocatalytique des films composites sur carbone vitreux ($1,02 \text{ cm}^2$) pour la RDO a été étudié par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} dans un domaine potentiel compris entre 0 et 0,7 V vs Hg/HgO. Les courbes de polarisation anodique ont été réalisées avec un balayage linéaire de 1 mV s^{-1} , en considérant un état quasi-stationnaire, jusqu'à 0,9 V afin de limiter le risque de bris du film en raison de la formation de bulles d'oxygène. La résistance du milieu électrolytique a été extrapolée de la courbe de Nyquist ($Z_{\text{imaginaire}}$ vs $Z_{\text{réel}}$) obtenue par spectroscopie d'impédance, à $Z_{\text{imaginaire}} = 0$ à fréquences élevées. Cette mesure a été faite à 0,65 V vs Hg/HgO avec une amplitude 10 mV suite à une variation de fréquence de 65 000 Hz à 0,01 Hz.

4.3.5 Étude dans la cellule de la RRDE

Une première étape a consisté à déterminer le comportement pour la RDO dans cette cellule. Un balayage a été réalisé par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} dans un domaine de potentiel compris entre 0 et 0,65 V vs Hg/HgO afin de limiter le risque de bris du film dû à la présence de bulles. Ces résultats ont été ensuite comparés à ceux obtenus en employant la cellule d'électrolyse.

Pour l'étude de la RRO, un balayage linéaire a été réalisé à une vitesse de 2 mV s^{-1} entre $0,05 \text{ V}$ et $-0,7 \text{ V}$ vs Hg/HgO dans une solution initialement saturée en argon pendant 20 min (Praxair; 4,8 pp), utilisée comme blanc, et à l'oxygène pendant 20 min (Praxair; 4,8 pp) par la suite. Tout au long des expériences, un débit de gaz a été maintenu au-dessus de la solution. La vitesse de rotation de l'électrode a été variée entre 0 et 500 rpm. L'anneau de platine a été maintenu à un potentiel de $0,55 \text{ V}$ afin d'oxyder le peroxyde formé (HO_2^-) au disque pour le détecter. Les données ont été traitées à l'aide du programme Origin afin de soustraire le bruit de fond au disque et à l'anneau et de corriger le signal du disque obtenu dans l'argon (blanc).

Au préalable, le facteur de collection de l'électrode disque-anneau a été déterminé dans une solution de ferricyanure de potassium ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) de $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ dans KOH 1 M dégazée à l'argon. Le disque a été balayé entre $0,5 \text{ V}$ et $0,1 \text{ V}$ vs Hg/HgO à 2 mV s^{-1} pour produire l'espèce $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (équation [2.21]) alors que l'anneau a été maintenue à $0,5 \text{ V}$ vs Hg/HgO pour détecter l'oxydation du complexe généré au disque (équation [2.22]). L'efficacité de collection déterminée selon l'équation [2.22] est de 0,23.

CHAPITRE V

Étude de l'effet de l'eau dans la synthèse sol-gel du support $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$

Dans le but de développer un nouveau matériau de support conducteur stable dans le domaine de potentiels appliqués à une électrode à air bifonctionnelle, la poudre d'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ a été synthétisée par une méthode sol-gel. L'oxyde final désiré permettra une bonne stabilité électrochimique ainsi qu'une bonne activité électrocatalytique du catalyseur supporté. Dans un premier temps, la principale qualité recherchée du support est une surface spécifique élevée.

Comme il a été présenté précédemment, la synthèse sol-gel implique une étape de polycondensation associée à l'eau (chapitre 2) qui permet la gélification de la solution. La quantité d'eau présente dans le réseau influencera par conséquent les propriétés de la poudre précurseur et les propriétés des oxydes finaux après recuit. Les travaux de cette synthèse sont basés sur ceux de Traversa *et al.*¹¹¹ Ceux-ci ont développé une méthode sol-gel par précipitation qui demeure longue et fastidieuse, qui rend d'autant plus complexe le contrôle de la stoechiométrie. La poudre précurseur obtenue après séchage du précipité était alors recuite pour obtenir $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.

L'objectif de cette partie de notre travail est de démontrer qu'une méthode plus simple, après évaporation en une seule étape, peut permettre d'obtenir les mêmes résultats et, notamment, de réduire la quantité d'eau et d'éthanol utilisée dans la solution sol-gel précurseur. De plus, l'hypothèse qu'une diminution du rapport $\text{H}_2\text{O} : \text{Ti}$ de cette solution peut jouer un rôle dans la diminution de la cristallinité et l'augmentation de la surface spécifique des poudres a été émise. Cette hypothèse est basée sur le fait que la diminution de la longueur des chaînes polycondensées associée à une faible quantité d'eau devrait réduire la diffusion des espèces

métalliques (Ti et Nb) lors de la formation de l'oxyde final et permettre d'obtenir des poudres amorphes avec des surfaces spécifiques plus grandes. Cette hypothèse ne pouvant être confirmée par la littérature, nous avons entrepris d'en faire l'étude.

5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 5.1 présente les diffractogrammes des différentes poudres après recuit obtenues de solutions contenant un rapport H₂O:Ti variable. Les poudres précurseurs ont été recuites à une température de 850°C afin d'obtenir la phase rutile de faible cristallinité associée à une surface spécifique plus élevée. Cette phase, obtenue précédemment à 1050°C, avait offert les meilleures propriétés électrocatalytiques comme support à Mn_xCu_{1-x}Co₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0,6) avec une bonne stabilité anodique, mais avec de faibles surfaces spécifiques (< 5 m² g⁻¹)¹⁷.

Il est possible de voir, dans ces diffractogrammes, la disparition de la phase anatase avec la quantité d'eau ajoutée à la solution par une diminution de l'intensité du pic principal (101) situé à 2θ = 29° et du pic associé au plan (211) à 2θ = 56°. À l'opposé, globalement, l'intensité des pics de la phase rutile augmente, observé notamment pour le pic principal (110) à 2θ = 32° et celui du plan (211) à 2θ = 63,9°. Cependant, un maximum d'intensité de la phase anatase et un minimum de la phase rutile est observé avec un rapport H₂O : Ti = 4 : 1. Il n'y a pas d'explication à ce jour. De manière générale, l'eau favoriserait la cristallisation de la phase rutile pour cette température de recuit. Une faible quantité d'eau présente dans la solution précurseur apparaît donc jouer un rôle important en retardant la transition de la phase anatase, qui est thermodynamiquement moins stable, vers la phase rutile. Cette faible quantité d'eau diminue la présence d'oxygène dans la formation du réseau cristallin et réduit la mobilité du Ti.

Un pic appartenant à la phase TiNb₂O₇ est présent à 2θ = 27°. La présence de TiNb₂O₇ est liée à la faible solubilité du niobium dans la phase rutile (max 6%)

alors que la phase anatase peut facilement accommoder au-delà de 10%¹⁰⁶. Les travaux de Arbiol *et al.*¹¹² ont démontré que la transition anatase-rutile est retardée par la présence de Nb due à une ségrégation de la phase rutile pour former un film mince de NbO. Mentionnons qu'un mince film de NbO à la surface des grains rutilés sera difficilement observable par diffraction des rayons X. Néanmoins, la phase TiNb_2O_7 a été observée pour tout oxyde de TiO_2 dopé à 10% Nb sous forme rutile^{16,106,111} mais pas sous forme anatase, ce qui apparaît être un indicateur de la ségrégation du niobium. Pour l'oxyde 50 :1 ($\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$), la transition à la phase rutile devrait être reliée à une poudre plus riche en phase TiNb_2O_7 et donc à l'augmentation du pic à $2\theta=27^\circ$. Aucune évidence en ce sens n'est cependant observée.

La figure 5.2 présente la taille des cristallites de la phase rutile de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$, obtenue de l'équation 4.5 pour le pic R(110), et le rapport des intensités des pics de diffraction associés aux phases TiNb_2O_7 et rutile $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (plan (110)) avec un maximum pour un rapport $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti} = 4:1$. La taille des cristallites de la phase rutile augmente avec la quantité d'eau présente dans la solution sol-gel précurseur. Ces résultats sont globalement en accord avec la disparition de la phase anatase, qui est la phase la moins thermodynamiquement stable, pour produire une phase rutile davantage stable et cristallisée à la température de préparation. Cette transition sera davantage étudiée au chapitre suivant. Si la présence de l'oxyde TiNb_2O_7 était uniquement attribuée au manque de solubilité du Nb dans la phase rutile, un rapport ($I_{\text{TiNb}_2\text{O}_7}/I_{\text{R}(110)}$) constant devrait être observé indépendamment de la grosseur des cristallites. Or, ce rapport varie et diminue en partie avec la présence de plus gros cristallites de rutile. Ainsi, l'eau jouerait un rôle dans la diffusion du niobium dans la phase rutile de TiO_2 .

Globalement, en regard de la transition anatase à rutile observée, de l'augmentation de la cristallinité de la phase rutile et de la variation d'intensité du pic TiNb_2O_7 avec le rapport $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$, il est possible de conclure que la présence de l'eau dans la solution sol-gel précurseur permet une meilleure diffusion des atomes de Ti

lors de la formation (850°C) de l'oxyde rutile et favorise une meilleure solubilité du Nb dans cette phase.

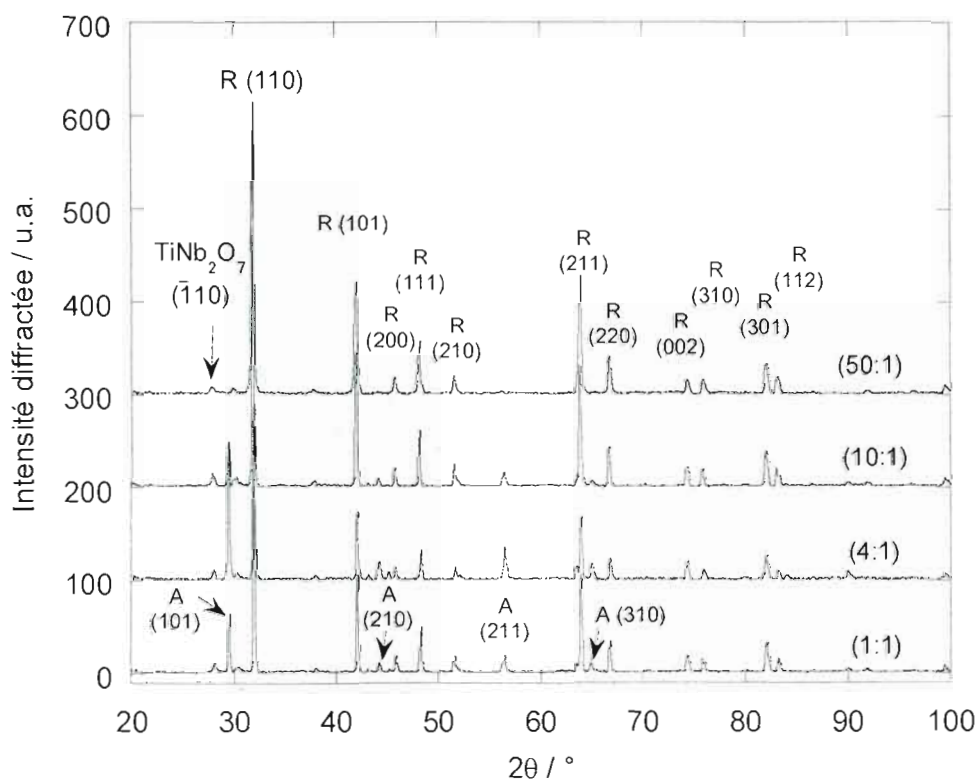


Figure 5.1 Diffractogrammes des poudres de $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ après recuit à 850°C pour différents rapports $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ dans la synthèse sol-gel. A=phase anatase (JCPDS-ICDD 21-1272), R=phase rutile (JCPDS-ICDD 12-1276) et TiNb_2O_7 (JCPDS-ICDD 39-1407).

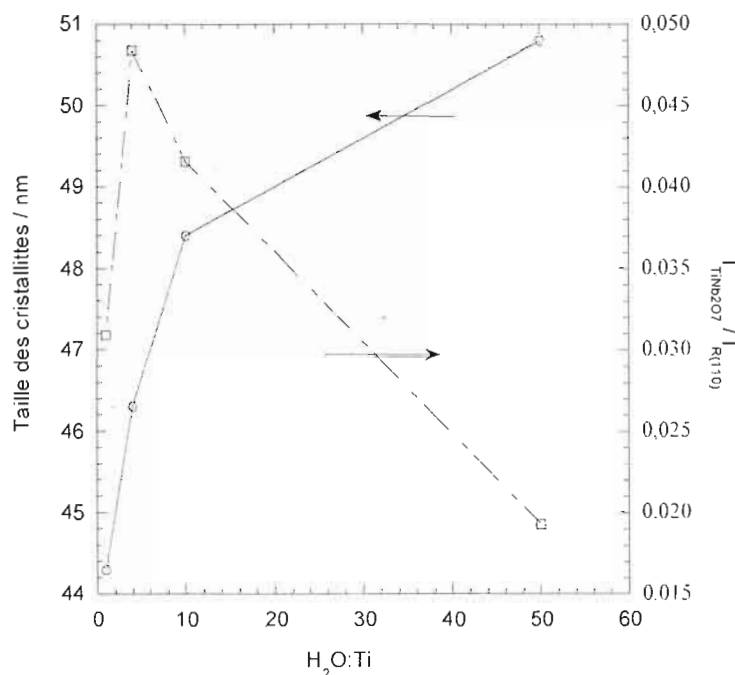


Figure 5.2 a) Taille des cristallites de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ pour le plan R(110) (—) et b) rapport de l'intensité du pic DRX associé à TiNb_2O_7 sur celle du pic du plan R(110) (-----), en fonction du rapport $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ dans la synthèse sol-gel.

5.2 Isotherme d'adsorption

La figure 5.3 présente les isothermes d'adsorption et de désorption pour les poudres $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ recuites à 850°C avec les différents rapports $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ présents dans les solutions initiales précurseurs. Entre les pressions partielles de $P/P_0 = 0,7$ et 1, la différence entre les points pour l'adsorption et la désorption produit une hystérésis provenant d'un phénomène de condensation de l'azote dans les pores³⁰ associée à une structure mésoporeuse. Puisque cette hystérésis démontre une pente non similaire entre l'adsorption et la désorption, qui indique un comportement de type H_2 ¹¹⁰, il est préférable d'utiliser la branche d'adsorption avec le modèle NLDFT pour avoir une distribution plus juste des pores. La variation de la surface de l'hystérésis indique une variation de la mésoporosité.

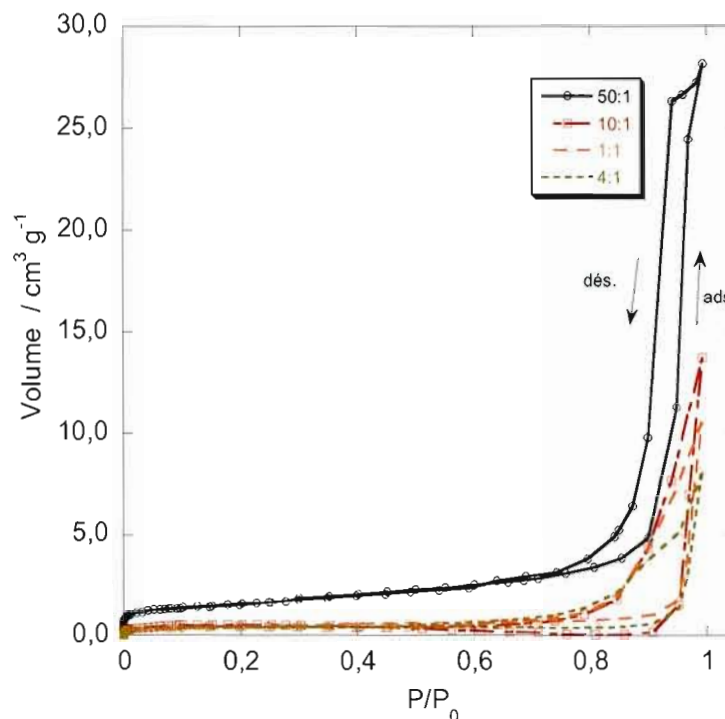


Figure 5.3 Isotherme d'adsorption (ads.) et de désorption (dés.) des poudres $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ recuites à 850°C pour différents rapports $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ dans la solution sol-gel précurseur.

Les valeurs de surface spécifique des poudres $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ obtenues par isotherme d'adsorption sont présentées à la figure 5.4 en fonction des rapports $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ dans la solution précurseur. Contrairement à l'hypothèse de base voulant que la diminution d'eau augmente la surface spécifique, une augmentation proportionnelle de la surface est plutôt observée avec la proportion d'eau. Cette tendance a été observée récemment par Baiju *et al.*¹¹³ qui ont varié le rapport $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ dans la solution sol-gel précurseur pour la formation de TiO_2 sous forme rutile suite à un recuit à 600°C . Cependant, cet effet semblait l'inverse pour la phase anatase avec un recuit à 400°C .

Afin d'associer cette surface spécifique à la porosité, le modèle NLDFT a été utilisé (figure 5.5). Ce modèle, dont l'estimation de l'erreur se situe entre 1,5% et 2,8%, permet de comprendre davantage l'effet de l'eau sur la structure de la poudre

finale. Ainsi, l'eau semble avoir l'effet d'augmenter la profondeur des pores essentiellement mésoporeux (>10 nm). Seul l'oxyde 10:1 présente un signal significatif non expliqué pour des pores entre 2 et 6 nm.

Une explication de ce phénomène serait que la présence d'eau, retenue dans le gel précurseur sous forme de complexe hydroxymétallique $(M(OH)_x)$, favorise la polycondensation et, par conséquent, la croissance du réseau polymérique. Une augmentation de l'entropie dans l'organisation du réseau polymérique formé dans la poudre précurseur favoriserait, lors de la formation sous recuit de la poudre d'oxyde, une structure macroscopique désordonnée conduisant à une porosité plus grande. Une autre explication pourrait provenir de l'évaporation de l'eau qui engendrerait aussi une porosité plus grande dans le gel précurseur, et conséquemment, dans la poudre finale.

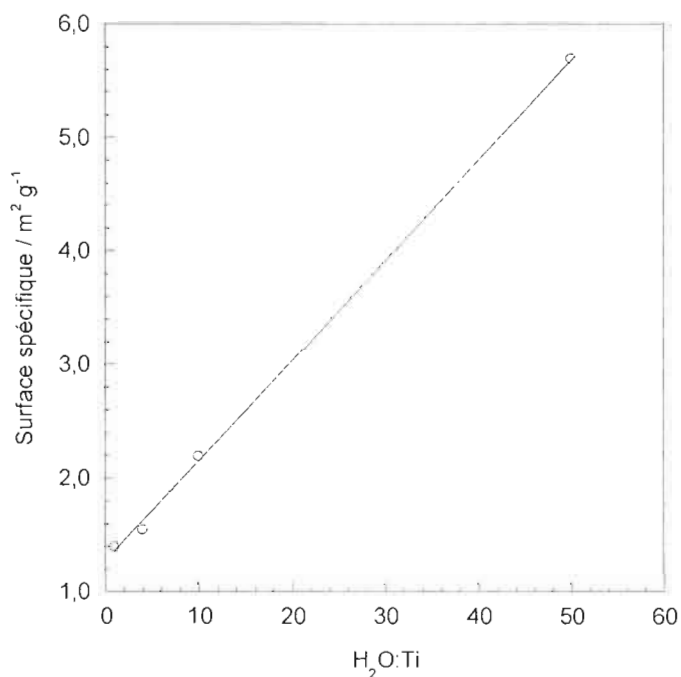


Figure 5.4 Variation de la surface spécifique des particules de Nb_{0,1}Ti_{0,9}O₂ en fonction du rapport H₂O:Ti dans la solution sol-gel précurseur.

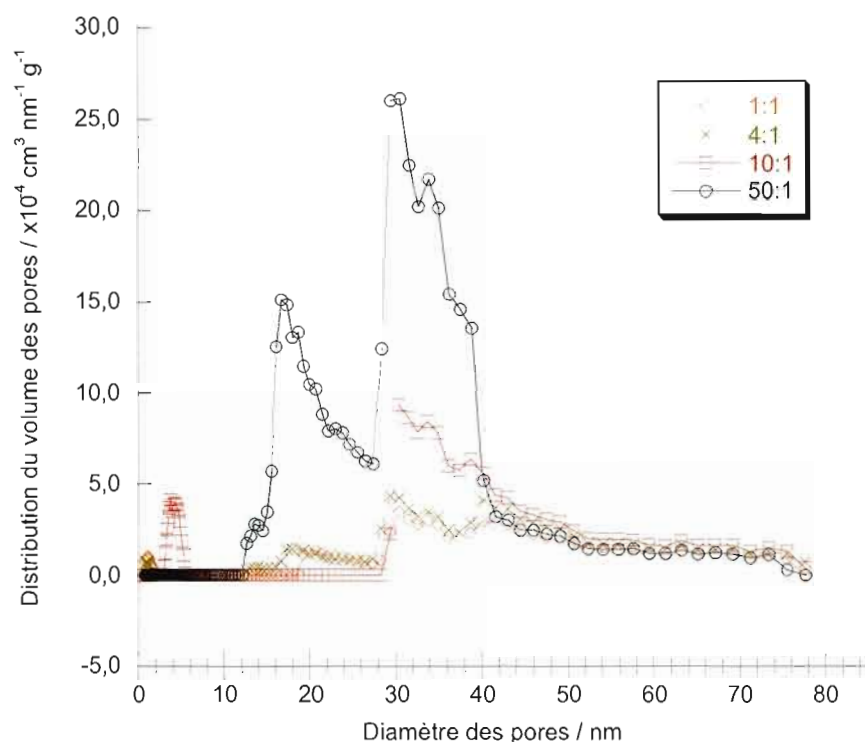


Figure 5.5 Graphique NLDFT des poudres $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ recuites à 850°C en fonction du rapport $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ dans la solution sol-gel précurseur.

La poudre la plus avantageuse de notre étude est celle contenant le plus d'eau ($\text{H}_2\text{O}:\text{Ti} = 50:1$) avec une surface de $5,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De plus, seule la phase rutile désirée est obtenue dans ces conditions. La comparaison de la surface spécifique avec la littérature pour cette température demeure difficile en raison d'un manque de données. De Koninck *et al.*¹⁶ rapportent une surface spécifique de $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour une poudre $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ obtenue à 650°C ($\text{H}_2\text{O}:\text{Ti} = 260:1$), laissant entendre que notre synthèse produit des particules de plus faible surface spécifique. Cependant, dans le cas de ces auteurs, seule la phase anatase caractérise la poudre préparée.

5.3 Analyses thermogravimétriques des poudres précurseurs

La figure 5.6 présente le profil de perte de masse en fonction de la température pour différentes poudres précurseurs. Trois zones sont distinguées. La première (A), située entre 25 et 110°C, est associée à la perte d'eau libre sous forme gazeuse pour former un réseau poreux solide. La perte de masse varie légèrement entre les rapports de 1 :1 et 4 :1 mais la différence devient plus importante avec une plus grande quantité d'eau. La seconde zone (B), entre 110 et 630°C, est associée selon la littérature^{114,115} à la décomposition des chaînes organiques et des nitrates (provenant des sels précurseurs) présents dans le réseau du gel sous forme de CO₂ et NO_x. Cette décomposition se produit dans un domaine de température plus ou moins étendu en fonction des poudres. Pour le rapport H₂O :Ti = 1:1, la décomposition s'étend jusqu'à ~600°C, alors qu'elle est limitée à 400°C pour un rapport de 50 :1. Cette perte de masse, de l'ordre de 13%, est similaire pour toutes les poudres précurseurs indiquant que cette transition ne joue probablement pas un rôle important dans les différences de surface spécifique. La troisième zone (C) est celle de la transition des phases anatase à rutile (600 à 1000°C). Pour une faible quantité d'eau, une légère perte de matière est observée vers 800°C, qui pourrait être associée à la transition anatase vers rutile. Cette étape n'implique généralement pas de perte de masse détectable lorsque la quantité d'eau présente est grande (50 :1). Des études associées à la diffraction des rayons X permettraient de mieux comprendre le mécanisme de décomposition des poudres précurseurs pour de faibles quantités d'eau dans le domaine des températures compris entre 700 et 900°C.

L'objectif, ici, est d'illustrer que la perte de masse à faible température (<110°C) de la poudre précurseur 50 :1, qui possède la surface spécifique la plus élevée (5,7 m² g⁻¹), est plus importante que celle associée aux autres poudres. Cette perte de masse implique un dégagement gazeux étalé sur une courte période de temps qui favorise une augmentation de la porosité et de la surface spécifique des oxydes produits. En considérant les pertes de masses presque équivalentes dans la

zone de température B, l'influence de l'eau pourra être associée à la formation du réseau mésoporeux (10-50 nm) avec le séchage à 110°C, en créant une structure solide poreuse pour le reste des étapes de décomposition.

Ainsi, dans le but d'obtenir des poudres de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ rutile ayant des surfaces spécifiques maximales selon nos résultats, la composition de la solution précurseur sera constituée d'un rapport $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ de 50:1. Néanmoins, les valeurs obtenues pourraient être améliorées en employant davantage d'eau. La méthode de précipitation pourrait en ce sens posséder un meilleur avantage en ayant recours à un rapport $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ de 260:1¹¹¹, mais avec des volumes de solvants (eau et éthanol) plus importants.

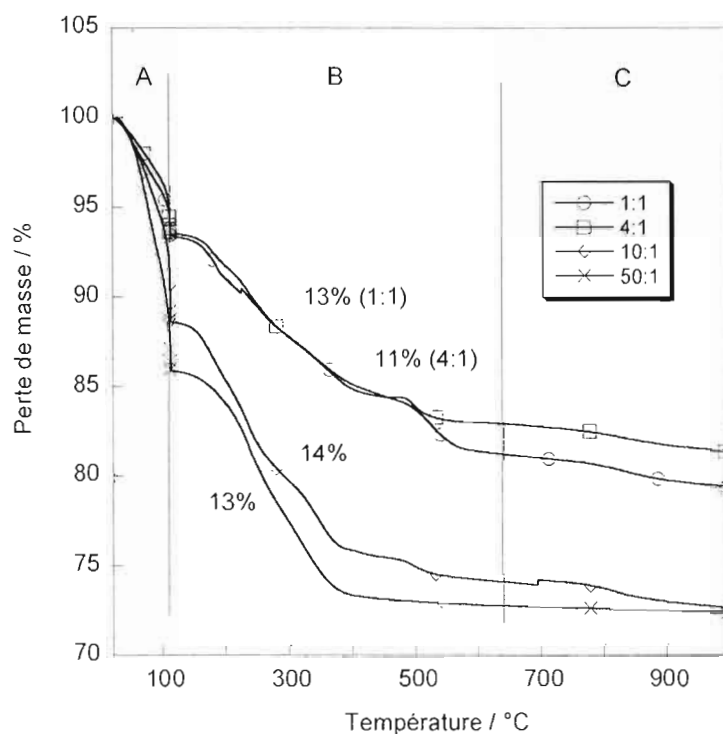


Figure 5.6 Thermogrammes des poudres précurseurs obtenues avec différents rapports $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ dans la solution sol-gel. Gradient de température de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ et séchage à 110°C pendant 1 h. Pertes de masses indiquées pour la zone B.

CHAPITRE VI

Effet de la température de recuit sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (50 :1)

L'oxyde de titane peut se cristalliser sous deux formes principales, anatase à basse température pour évoluer à la phase rutile à plus haute température, celle-ci étant thermodynamiquement plus stable en minimisant la répulsion des cations¹¹². Comme mentionné en introduction, les travaux de De Koninck *et al.*¹⁷ ont démontré que la phase rutile est plus performante avec une meilleure stabilité et une meilleure activité électrocatalytique intrinsèque comme support conducteur pour la RDO que la phase anatase, bien que celle-ci offre des densités de courant réelle et géométrique supérieures pour la RRO grâce à une surface spécifique plus élevée. Cette étude avait été réalisée avec un matériau d'oxyde spinelle mixte $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ dispersé à 12,5% massique préparé par la même méthode chimique que celle utilisée dans ce travail. Dans la présente étude, une dispersion de 10% massique de Co_3O_4 a été réalisée sur la poudre $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (50 :1) recuite à différentes températures pour comprendre la contribution respective des phases cristallines à l'activité électrocatalytique de l'oxyde spinelle de cobalt.

6.1 Caractérisations physico-chimiques

6.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

6.1.1.1 Support $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (50:1) recuit à différentes températures

Les poudres précurseurs $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ ($\text{H}_2\text{O}:\text{Ti} = 50 :1$) ont été recuites à différentes températures. Leurs spectres de diffraction des rayons X sont donnés à la figure 6.1. Une transition de la phase essentiellement anatase à une phase essentiellement rutile est observée entre 550°C et 850°C. Une augmentation de la cristallinité des phases anatase et rutile en fonction de la température de recuit est

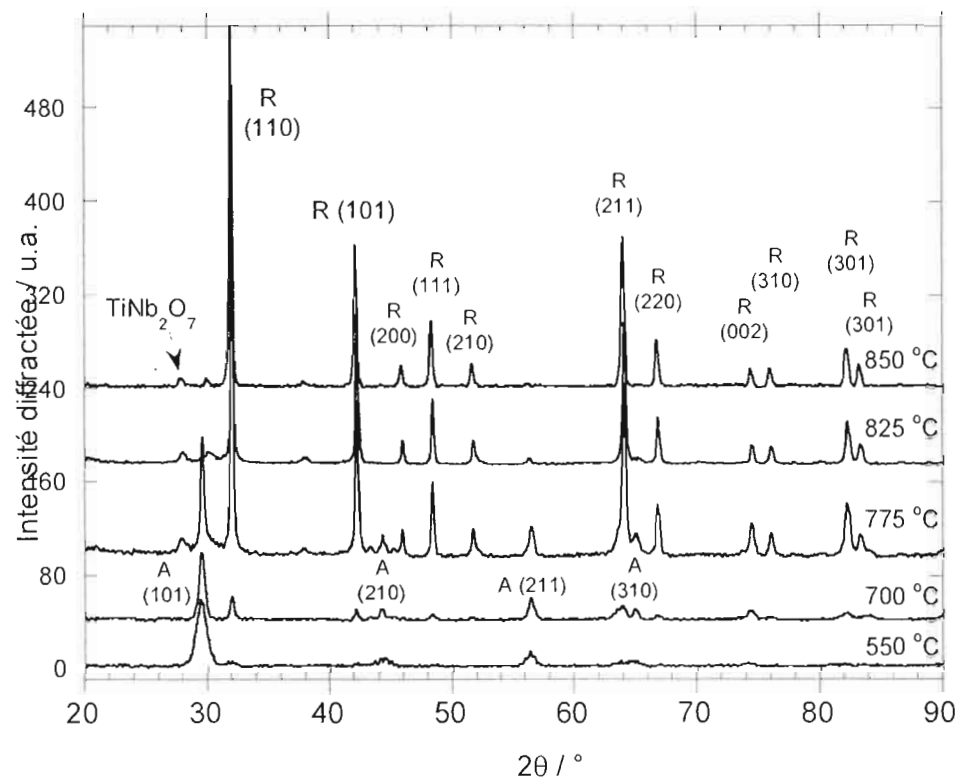


Figure 6.1 Diffractogrammes de $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ recuit à différentes températures. A : phase anatase; R : phase rutile.

globalement observée par un amincissement des pics et une intensité plus grande (moins évident pour la phase rutile). La phase TiNb_2O_7 (JCPDS-ICDD 39-1407) est aussi observée à $2\theta=27^\circ$ avec l'apparition croissante de la phase rutile de 775°C à 850°C .

Le tableau 6.1 présente les valeurs calculées des paramètres de maille des phases anatase (550°C) et rutile (850°C) en comparaison des valeurs de référence pour TiO_2 . Ces deux phases sont tétragonales mais différent par leur groupe de symétrie. La présence de niobium augmente très peu les paramètres a et c de la phase rutile, mais l'augmentation du paramètre c est plus marquée pour la phase anatase. Ces deux paramètres ont été déterminés à partir des plans (101) et (211) de

la phase anatase, et des plans (110) et (101) de la phase rutile selon l'équation [6.1] pour un système tétragonal.

$$\frac{l}{d} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad [6.1]$$

où d est obtenu de l'équation [4.4].

Le tableau 6.2 présente le rayon des ions métalliques possiblement présents dans $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$. Selon ces données, il y a une plus forte probabilité de trouver davantage de Nb^{5+} que de Nb^{4+} qui est plus gros puisque les paramètres de maille varient très peu avec 10% Nb. Néanmoins, Nb^{5+} étant plus gros que Ti^{4+} , sa solubilité sous la forme Nb_2O_5 dans la phase rutile demeure limitée en raison de la distance plus courte entre les cations en comparaison de la phase anatase. L'ion Nb^{4+} serait associé à la phase NbO_2 solubilisée dans la phase rutile. Cependant, les spectres DRX montrent l'apparition de TiNb_2O_7 (Nb^{5+}) qui constitue une phase intermédiaire entre la rutile et Nb_2O_5 . Le niobium, donc, apparaît préférentiellement sous sa forme la plus oxydée, d'autant plus que la synthèse a été réalisée dans une atmosphère oxydante.

Deux types de dopage qui influencent la distribution ionique sont possibles. L'un implique la formation de Ti^{III} (équation [6.2]), moins favorisé en milieu oxydant. L'autre implique le dopage du semi-conducteur par formation d'un site de Ti vacant pour quatre atomes de niobium (équation [6.3]). Ce dernier est le plus souvent rencontré dans la littérature^{106,116,117}. Pour ces deux équations, l'oxyde de niobium est considéré solubilisé dans la phase de TiO_2 où le Nb substitue le Ti dans un site du Ti avec une valence supérieure (Nb_{Ti}^+) pour produire Ti^{III} par compensation de charge (équation [6.2]) avec un excès d'oxygène, ou un défaut structurel avec un trou (V) pour quatre Ti^{IV} et un excès d'oxygène (équation [6.3]). L'équation 6.3 correspond probablement au phénomène produit dans les oxydes $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ préparés dans ce travail.

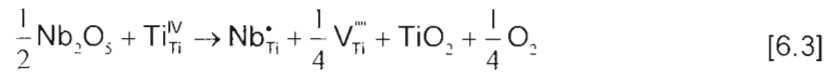
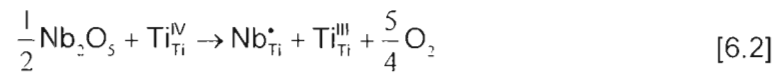


Tableau 6.1 Paramètres de maille expérimentaux et théoriques de l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ recuit aux températures indiquées.

T_{recuit} (°C)	a, c expérimental (±0,01Å)	a, c théorique (TiO_2) ^{A,R} (Å)
850 (R)	$a=4,60$	$a=4,58$
	$c=2,96$	$c=2,95$
550 (A)	$a=3,79$	$a=3,78$
	$c=9,71$	$c=9,50$

A : anatase, JCPDS-ICDD 21-1272 R : rutile, JCPDS-ICDD 21-1276

Tableau 6.2 Rayon des ions métalliques possiblement présents dans $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ avec une coordination de 6¹⁰⁶.

Ti^{4+} 0,0605 nm	Nb^{5+} 0,064 nm
Ti^{3+} 0,067 nm	Nb^{4+} 0,068 nm

6.1.1.2 Poudre 10% m/m Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (50:1) recuit à différentes températures

La figure 6.2 présente les diffractogrammes de poudres 10% m/m Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (50:1) recuites entre 550°C et 850°C. La phase spinelle Co_3O_4 n'apparaît pas particulièrement évidente avec son pic le plus intense du plan (311) (JCPDS-ICDD 9-418), même en agrandi. L'intensité de ce pic est variable avec la température de recuit du support, de même que sa largeur à mi-hauteur. Pour 550°C et 700°C, ce pic est peu défini (voir agrandi). Pour 850°C, l'absence du pic (311) traduit probablement

un écrasement par le fort signal de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ sous sa forme rutile. La largeur à mi-hauteur de ce pic est minimale pour 825°C , traduisant une plus grande cristallinité. Néanmoins, ce faible signal rend difficile une analyse de la taille des cristallites de la phase spinelle. La présence d'autres phases telles que CoO ou Co n'est pas distinguée.

En comparant les diffractogrammes à ceux de la figure 6.1, on note que l'intensité des pics du support (anatase et rutile) varie suite à la dispersion de la phase spinelle. La phase anatase, observée initialement à 550°C , s'est transformée majoritairement en phase rutile. Entre 700°C et 825°C , il y a une augmentation de l'intensité du pic (110) de la phase rutile. La dispersion de la phase spinelle induit un changement de cristallinité de la phase anatase à essentiellement rutile du support pour les plus faibles températures de synthèse (550°C à 775°C). La phase anatase étant thermodynamiquement moins stable que la phase rutile, le traitement thermique (350°C) et les processus de décomposition du précurseur sol-gel de Co_3O_4 peuvent expliquer ce comportement. La phase TiNb_2O_7 apparaît à 700°C , alors qu'elle apparaissait à 775°C à la figure 6.1. Cette apparition pourrait être associée à la phase rutile davantage cristallisée.

Ruiz *et al.*¹⁰⁶ ont développé une équation pour estimer le pourcentage de la phase rutile (% R) dans une poudre. L'équation [6.4] permet d'utiliser les intensités de pics d'un diffractogramme où I_A est l'intensité du pic anatase (101) et I_R est celui du plan (110) de la phase rutile.

$$\%R = 1,369 \frac{I_R}{I_A + I_R} - 0,369 \left[\frac{I_R}{I_A + I_R} \right]^2 \quad [6.4]$$

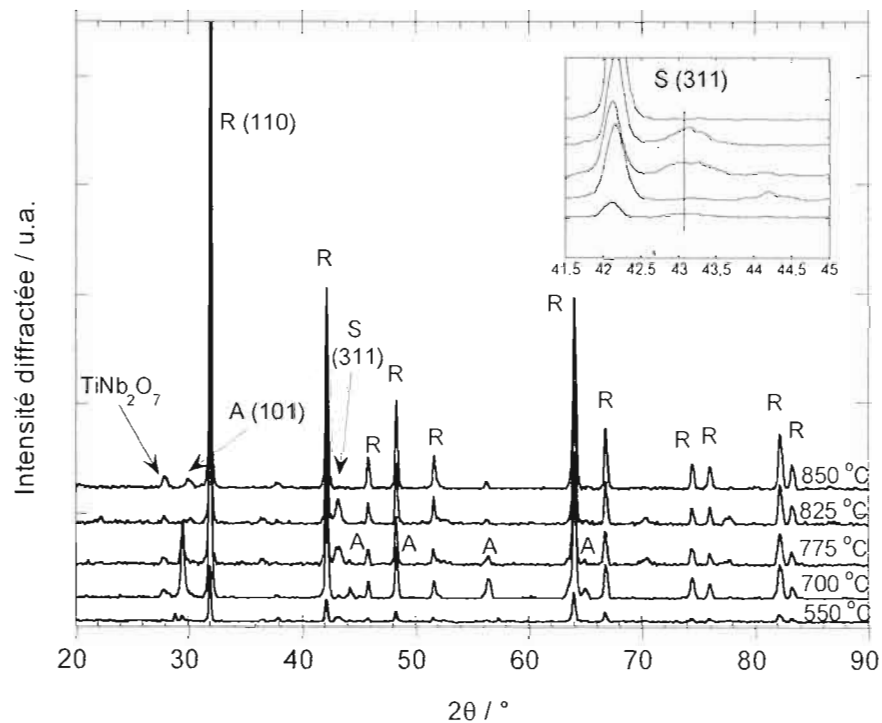


Figure 6.2 Diffractogrammes des poudres 10% m/m $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ recuit à différentes températures. A : anatase; R : rutile et S : spinelle. En agrandi, pic du plan (311) de la phase spinelle.

Les résultats sont présentés à la figure 6.3. Cette figure montre que la phase anatase (A) est majoritaire à 550°C et que la phase rutile (R) augmente rapidement avec la température pour finir majoritaire (~100%) à 850 °C pour le support seul. Cette équation représente bien la tendance des diffractogrammes de la figure 6.1. Ces résultats correspondent aussi à ceux de Ruiz *et al.* avec un pourcentage de rutile de près de 100% à 800°C. Avec 10% Co_3O_4 , la présence de rutile est plus importante. Avec les températures plus élevées, cette différence est moins marquée. Ceci est expliqué par la stabilité thermodynamique moins importante de la phase anatase qui peut évoluer dans les conditions de décomposition du précurseur de Co_3O_4 , tel que déjà discuté.

Le calcul de la taille des cristallites à partir de l'équation de Debye-Scherrer (équation [4.5]) permet de conclure à une croissance des grains rutile (R) et anatase (A) avec la température (cristallisation accrue) pour les poudres sans Co_3O_4 (figure 6.4); les grains sont nanocristallisés. Ces résultats démontrent une taille inférieure à celle obtenue par Ruiz *et al.*¹⁰⁶ (26 vs 35 nm à 700°C pour la phase rutile) dont les oxydes ont été synthétisés par une méthode sol-gel par précipitation. La dispersion engendre une augmentation de la taille des cristallites anatase et rutile, sauf à 850°C où la taille demeure stable. Ceci démontre que cette température de recuit permet de stabiliser suffisamment la phase rutile pour limiter son interaction avec la décomposition du précurseur de Co_3O_4 .

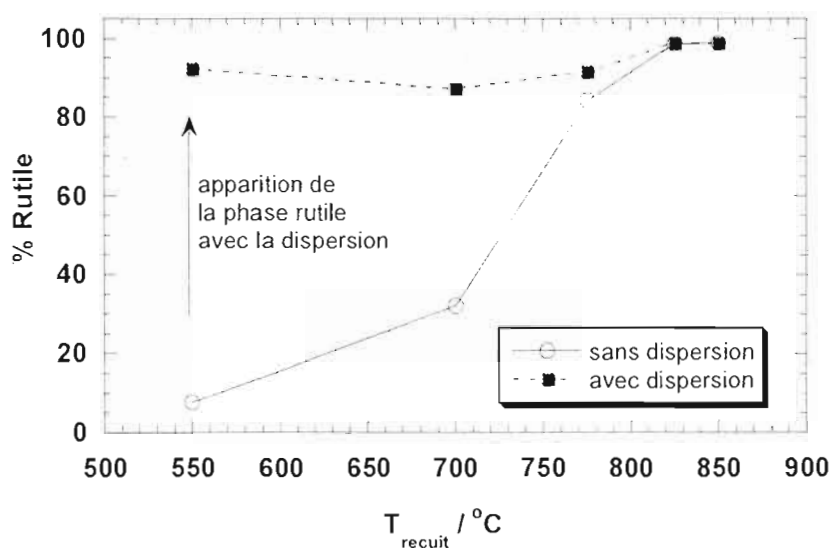


Figure 6.3 Pourcentage de phase rutile calculé à partir des diffractogrammes des figures 6.1 et 6.2.

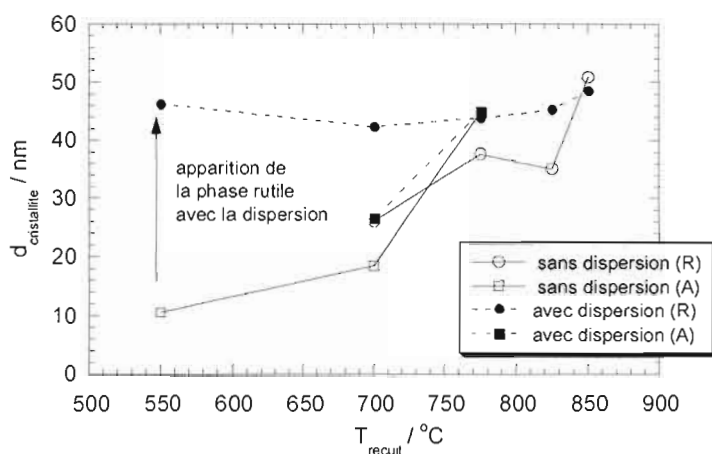


Figure 6.4 Taille des cristallites rutile (R) et anatase (A) en fonction de la température de recuit du support $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ avec ou sans dispersion de 10% Co_3O_4 .

6.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Tout d'abord, la MEB a permis d'observer qu'il y avait bel et bien une dispersion réalisée à la surface des poudres de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$. Sur le côté gauche de la figure 6.5, les poudres supports sans Co_3O_4 sont présentées selon leur température de recuit. Ce sont des poudres blanches. Il y a une augmentation de la taille des particules et l'apparition de la frontière entre ces particules devient plus nette lorsque la température augmente. La dispersion de Co_3O_4 (figures de droite) (N.B. il pourrait s'agir d'autres formes d'oxyde), produisant une poudre noire caractéristique d'un recouvrement par la spinelle, démontre que des particules nanométriques sont présentes à la surface de l'oxyde support. Cette observation est nette pour l'oxyde de 850°C. De plus, la frontière entre ces nanoparticules de Co_3O_4 apparaît influencée par celle du support. Par exemple, pour 550°C, la frontière des particules semble moins clairement délimitée que pour 775°C. De manière générale, l'effet d'une phase rutile (> 700°C) comme support semble produire des particules mieux définies et le contact entre les particules de Co_3O_4 apparaît affecté par la cristallinité du support. Cependant, il est important de mentionner que la dispersion n'est pas tout à fait homogène à ce pourcentage de dispersion et sur certaines parties, l'apparition de particules de Co_3O_4 n'est pas évidente.

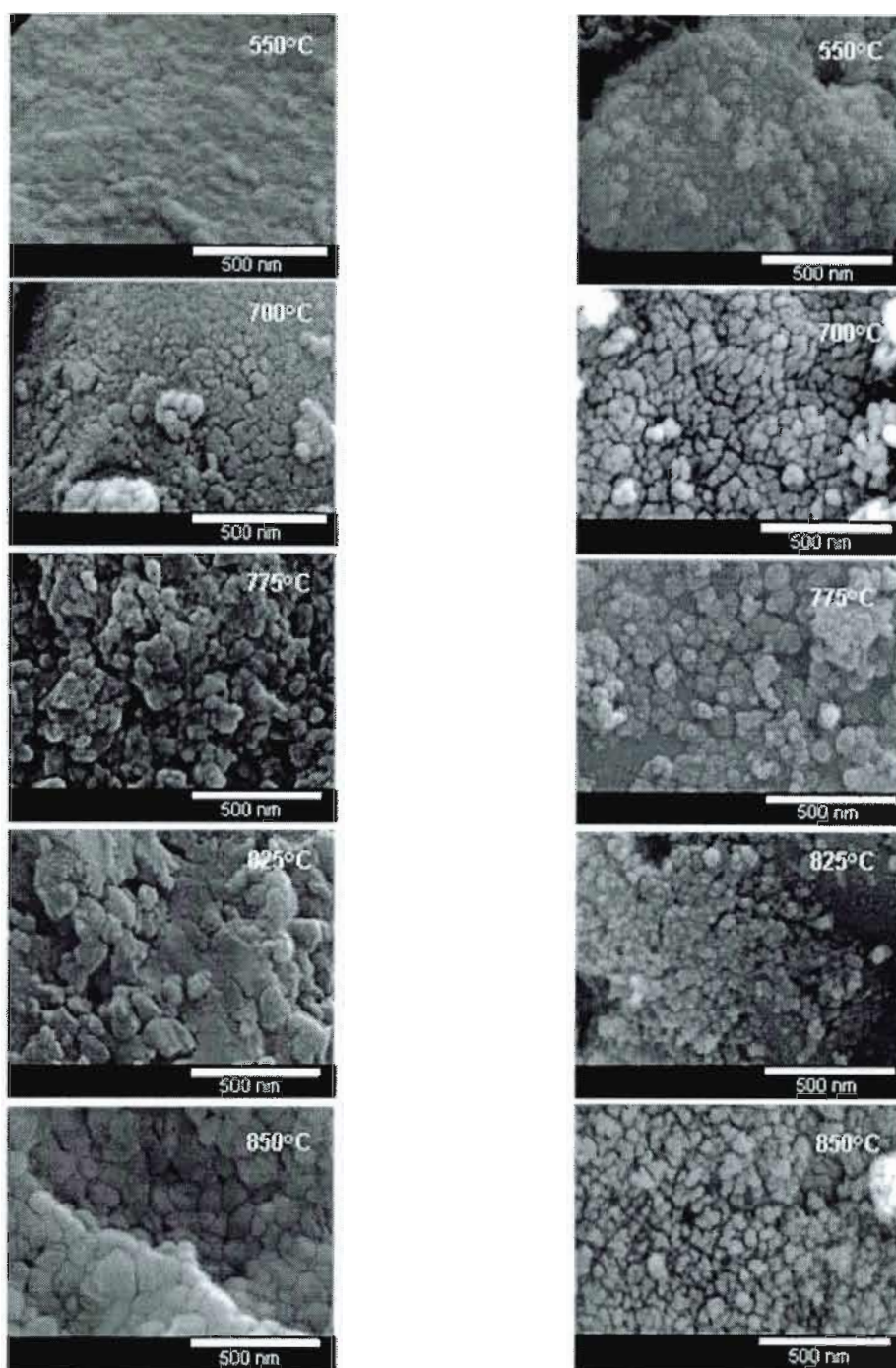


Figure 6.5 Micrographies électroniques des poudres $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ sans dispersion (à gauche) et avec une dispersion de 10% m/m Co_3O_4 (à droite), pour différentes températures de recuit.

6.1.3 Spectroscopie Raman des poudres 10% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$

Dans le but d'avoir une meilleure sensibilité pour la détection de la phase spinelle avec dispersion de 10% m/m qui est difficile à analyser par DRX, la spectroscopie Raman a été utilisée. Les figures 6.6 et 6.7 présentent les spectres des oxydes dispersés et l'attribution des bandes en accord avec la littérature^{106,112,118}. Le spectre de la phase anatase est bien caractérisé par la bande E_g à 140 cm^{-1} . Cette bande augmente en intensité et diminue en fréquence entre 550 et 775°C pour disparaître à 850°C . Avec une plus grande cristallinité associée à une température de recuit plus élevée telle qu'observée par DRX, il y a diminution de la largeur à mi-hauteur et déplacement des bandes vers des fréquences plus faibles. Il est possible d'observer un pic plus intense à 700°C qu'à 775°C en accord avec le spectre DRX de la figure 6.2. Pour les autres bandes, un agrandissement est présenté à la figure 6.7. Il est possible d'y observer les bandes des phases anatase et rutile moins intenses et celles de Co_3O_4 . Le déplacement de la bande E_g de la phase rutile (420 cm^{-1}) vers des fréquences plus faibles avec T_{recuit} est associé dans la littérature à une augmentation des défauts stoechiométriques dans les cristaux de TiO_2 , appuyée par des résultats observés par DRX¹¹⁸. Toutefois, dans notre cas, ce déplacement ne pourrait pas suivre le rapport (O/Ti) en raison de la présence de Nb. D'autre part, ni la présence¹¹⁹ de Nb_2O_5 caractérisée par une bande à 992 cm^{-1} , ni la phase TiNb_2O_7 caractérisée par des bandes¹²⁰ à 998 et 884 cm^{-1} ne sont observées (spectres présentés jusqu'à 800 cm^{-1} aux figures 6.6 et 6.7).

Les bandes de Co_3O_4 ont été attribuées selon Hadjiev *et al.*¹²¹ Ces bandes varient en position et en intensité, démontrant une variation de l'environnement chimique avec la température de recuit du support malgré que cet oxyde soit synthétisé à une même température de 350°C . Ainsi, la figure 6.8 démontre que le rapport des intensités des bandes A_{1g}/F_{2g} , utilisé pour illustrer la variation d'environnement cristallin de la phase spinelle, varie en fonction de la température de recuit et que la largeur à mi-hauteur de la bande principale A_{1g} , associée à la liaison Co-O, varie aussi en

mi-hauteur de la bande principale A_{1g} , associée à la liaison Co-O, varie aussi en fonction de la température de synthèse de l'oxyde support. Cette bande a un déplacement maximal vers des fréquences plus élevées à 775 et 825°C, synonyme possiblement d'un oxyde plus amorphe.

La figure 6.8 présente les valeurs de la largeur à mi-hauteur (LMH) pour les bandes A_{1g} de Co_3O_4 . Deux régions sont observables, (550 et 700°C) et (775, 825 et 850°C). Une largeur à mi-hauteur plus grande est généralement attribuée à un caractère plus amorphe de l'oxyde dû à un déplacement aléatoire du phonon à l'intérieur des particules^{122,123}. Cette figure laisse entendre que la phase rutile du support favorise un oxyde Co_3O_4 plus amorphe que la phase anatase. Pour ce faible pourcentage de dispersion, la corrélation entre cette méthode et la diffraction des rayons X demeure difficile. Au prochain chapitre, l'augmentation du pourcentage dispersé permettra de mettre en lumière la correspondance de ces deux techniques.

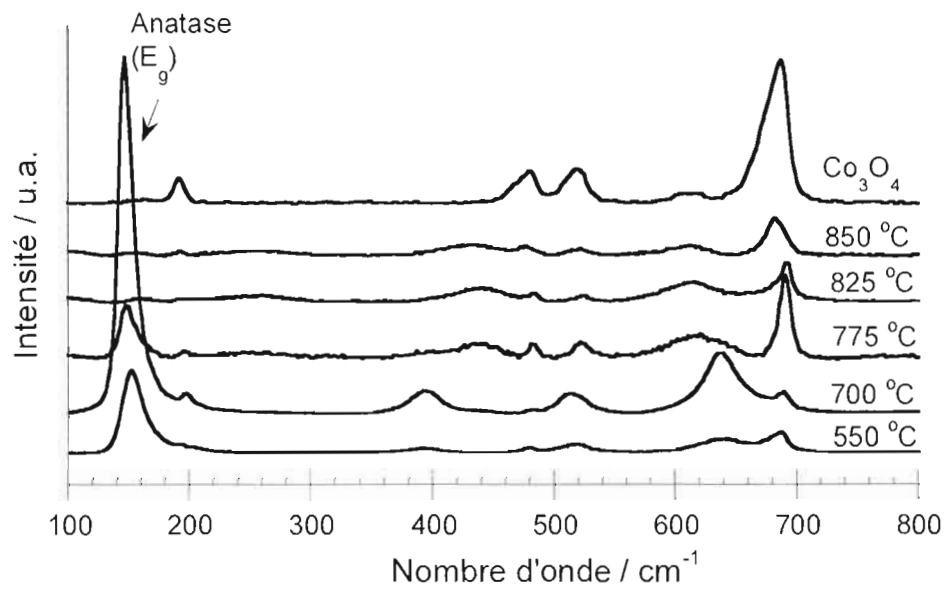


Figure 6.6 Spectres Raman des poudres dispersées 10% Co₃O₄ / Nb_{0,1}Ti_{0,9}O₂ et Co₃O₄.

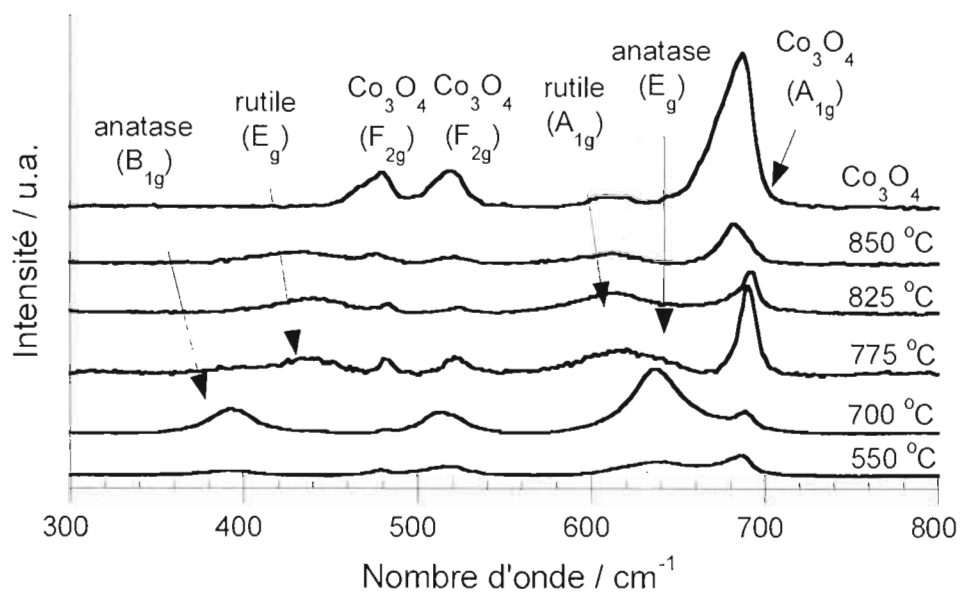


Figure 6.7 Agrandissement des spectres Raman des poudres dispersées 10% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ et Co_3O_4 .

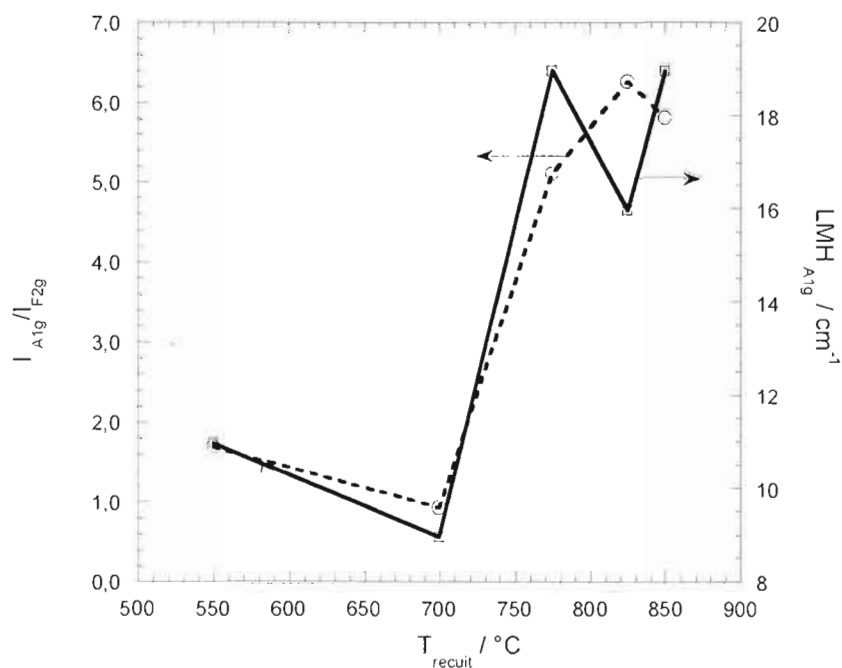


Figure 6.8 Rapport des intensités des bandes Raman A_{1g}/F_{2g} associées à Co_3O_4 en fonction de la température de recuit du support (trait pointillé) et largeur à mi-hauteur (LMH) de la bande A_{1g} de Co_3O_4 (trait plein).

6.1.4 Analyse par isotherme d'adsorption

Un graphique typique de l'isotherme d'adsorption de N_2 est présenté à la figure 6.9 qui démontre bien le phénomène d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption pour les poudres avec et sans Co_3O_4 . Dans le cas présenté ici ($550^\circ C$), cela indique une diminution de la mésoporosité avec 10% Co_3O_4 (surface de l'hystérésis moins importante).

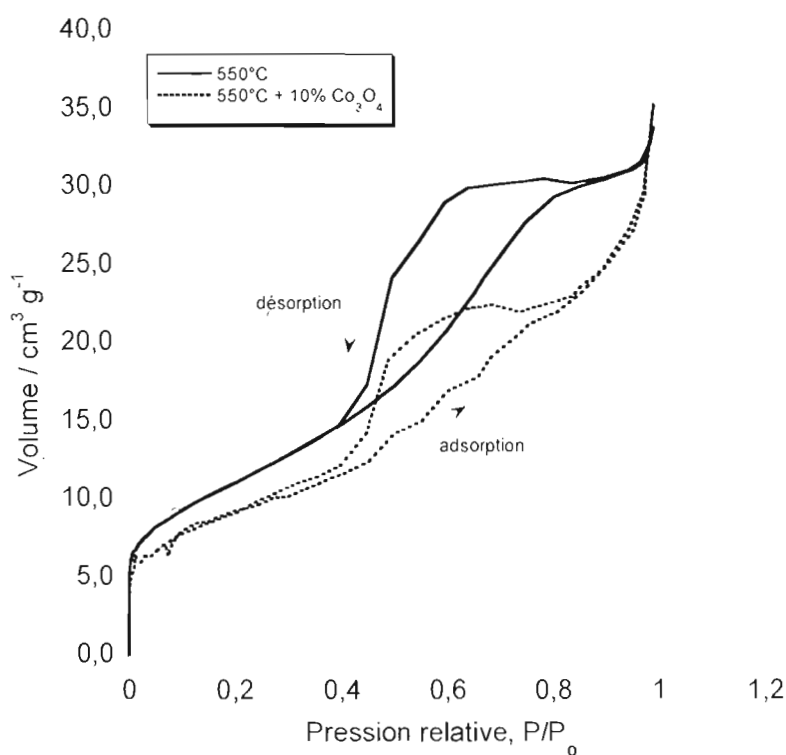


Figure 6.9 Isotherme d'adsorption typique de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ avec ou sans dispersion de 10% Co_3O_4 .

La figure 6.10 met en graphique la surface spécifique des poudres dispersées et non dispersées en fonction de la température de recuit du support. Celle-ci diminue de manière continue avec une augmentation de la température de recuit jusqu'à 825°C, puis augmente légèrement. La dispersion de l'oxyde Co_3O_4 montre une légère diminution de surface spécifique à 550°C et une légère augmentation à plus haute température par rapport au support seul. La surface spécifique du matériau avec Co_3O_4 apparaît contrôlée par celle du support, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la faible proportion de Co_3O_4 .

L'étude de la distribution des pores nous permet de comprendre davantage que la surface du support contrôle la dispersion du catalyseur. La figure 6.11 présente la distribution poreuse des oxydes supports. L'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ synthétisé à 550°C offre une mésoporosité plus profonde pour des diamètres de pores plus petits (<10 nm). Entre 700 et 825°C, il y a une augmentation du diamètre des pores (10-40 nm) mais une diminution de leur volume. À 850°C, les pores sont plus grands en diamètre et prennent de la profondeur, ce qui produit une augmentation de la surface spécifique tel que discuté précédemment. Il y a donc une évolution des pores avec la température

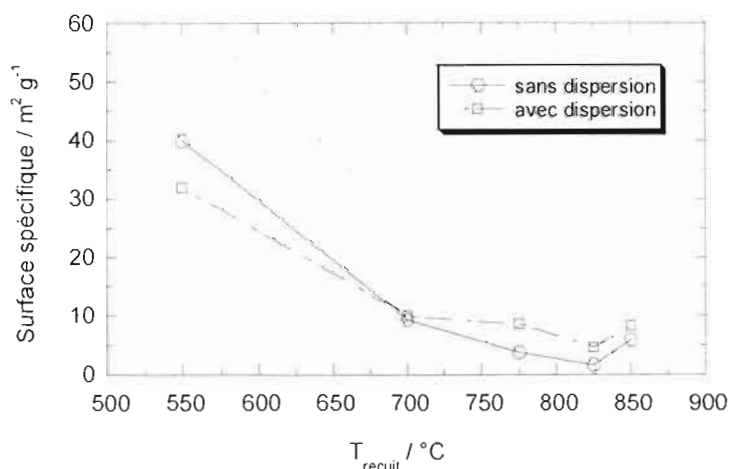


Figure 6.10 Surface spécifique tirée des mesures d'isotherme d'adsorption des poudres $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ avec ou sans dispersion de 10% Co_3O_4 en fonction de la température de recuit du support.

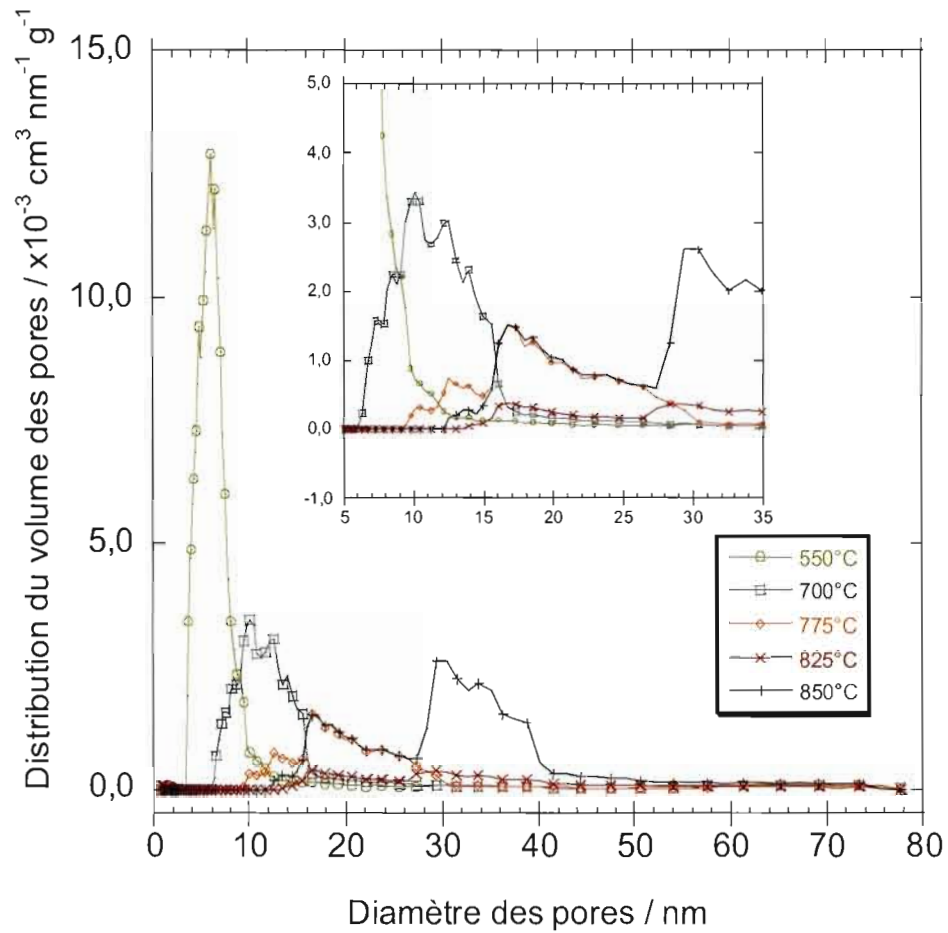


Figure 6.11 Graphiques NLDFT de la distribution du volume de pore en fonction de leur diamètre pour les oxydes supports $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$.

tout comme il y a une évolution des phases cristallines. La température associée à l'évolution de la phase rutile du support influence la distribution poreuse du matériau avec un minimum de surface spécifique à 825°C.

La dispersion de 10% Co_3O_4 (figure 6.12) montre que la distribution des pores est conservée pour l'oxyde de 550°C (<10 nm), bien que leur volume soit diminué, et montre l'apparition d'une seconde zone moins volumineuse comprise entre 40 et 80

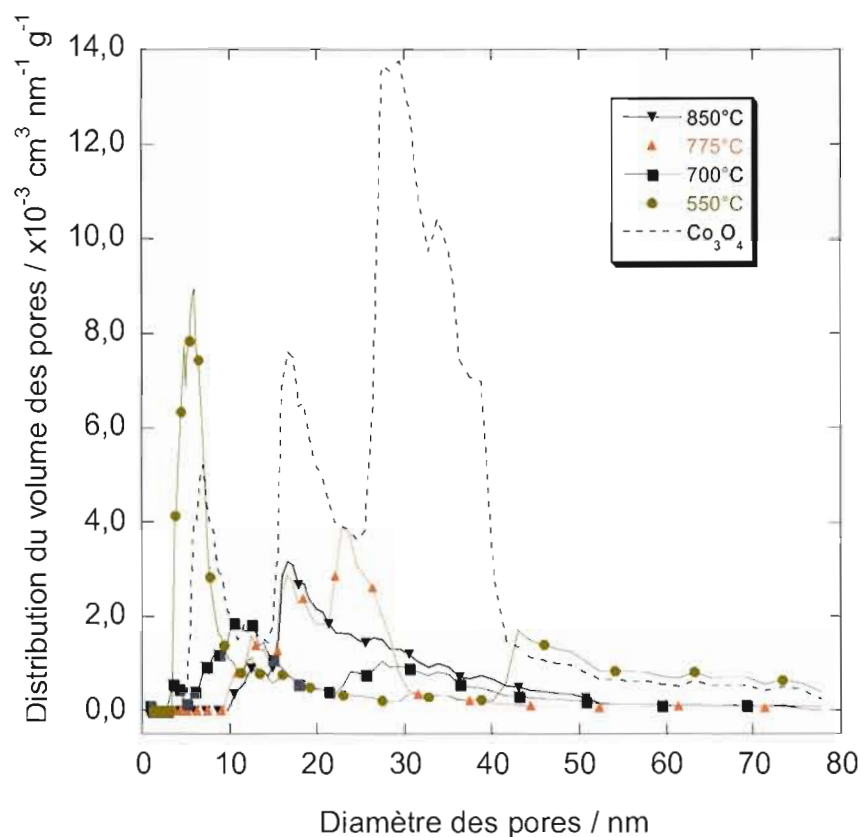


Figure 6.12 Graphiques NLDFT de la distribution du volume des pores en fonction de leur diamètre pour les oxydes 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ et l'oxyde Co_3O_4 .

nm. Pour les autres poudres, une augmentation du système mésoporeux est observée avec une augmentation variable de la surface spécifique due à une contribution de Co_3O_4 en surface. Cela s'explique par une contribution de Co_3O_4 avec une surface spécifique de $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et une distribution poreuse comprise entre 5 et 80 nm pour cet oxyde. Dans le cas de l'oxyde préparé à 825°C , la modélisation de sa distribution poreuse n'est pas présentée en raison du manque de reproductibilité des mesures.

Globalement, de ces résultats, on peut supposer qu'il y aura une augmentation de la concentration de Co en surface pour les oxydes 10% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (700°C à 850°C) en comparaison de l'oxyde à 550°C, puisque la porosité est davantage changée pour les premiers par la contribution poreuse de Co_3O_4 . Un exemple comparatif avec et sans Co_3O_4 est présenté à la figure 6.13 pour $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ recuit à 775°C. La modification par Co_3O_4 produit une distribution poreuse influencée à la fois par le support et par l'oxyde spinelle.

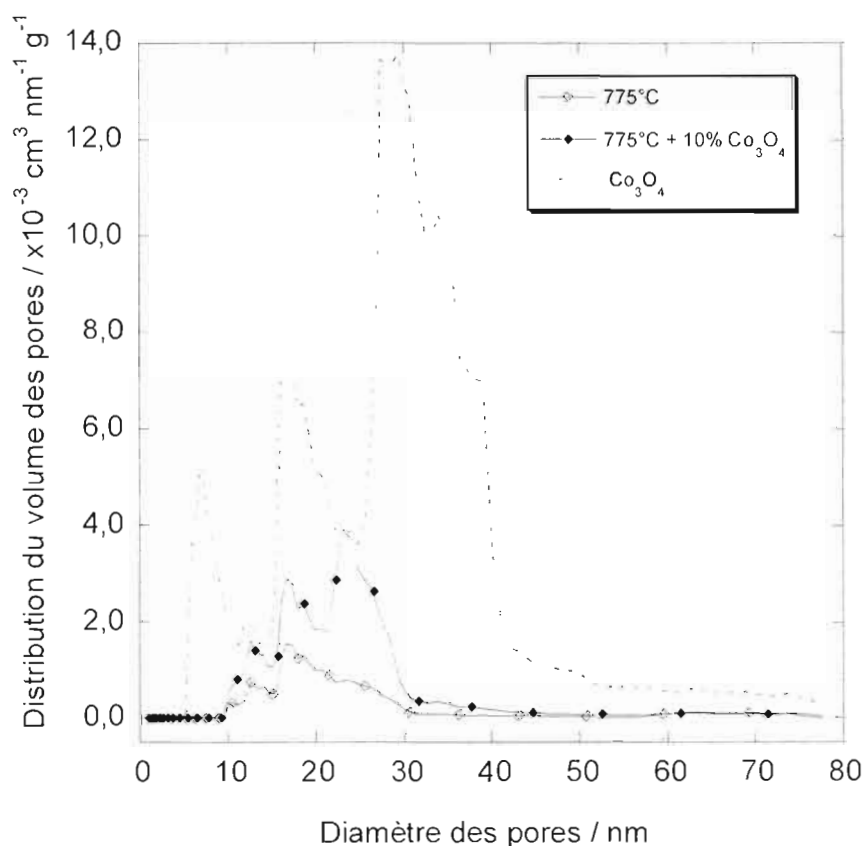


Figure 6.13 Graphiques NLDFT de la distribution du volume des pores en fonction de leur diamètre pour l'oxyde support $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ recuit à 775°C, avec ou sans 10% Co_3O_4 , et l'oxyde Co_3O_4 seul.

6.1.5 Analyse par méthode XPS

6.1.5.1 Oxyde support $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ seul

Cette partie des analyses physico-chimiques permet une analyse semi-quantitative des espèces chimiques en surface des matériaux jusqu'à approximativement 50 nm de profondeur. Les figures 6.14 à 6.16 présentent les spectres Ti 2p, Nb 3d et O 1s des poudres $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ sans Co_3O_4 en fonction de la température de recuit. On y observe une augmentation de l'intensité des signaux pour l'oxyde recuit à 775°C avec un déplacement maximal vers des énergies de liaison plus élevées dans chacune des figures, sauf pour le Nb dont le déplacement maximal est observé à 700°C. La variation d'intensité pourrait s'expliquer, en partie, par une diminution de la porosité avec comme conséquence une augmentation de la densité d'atomes en surface qui améliore le signal perçu. La variation des positions des bandes Ti 2p et O 1s démontre un déplacement maximal à des énergies plus élevées pour des recuits à 700 et 775°C. Dans le cas de grains nanocristallisés, le déplacement des bandes pourrait être associé à une modification du niveau de Fermi à la surface des matériaux qui dépend de celui de la masse du matériau et de la courbure de bande des grains nanométriques, laquelle est influencée par la concentration des états de surface¹⁰⁶. Ruiz *et al.*¹⁰⁶ ont observé que le déplacement des bandes est proportionnel entre les espèces chimiques O et Ti. Ils ont associé ce phénomène au changement de niveau de Fermi dans l'oxyde dû à l'introduction de différentes concentrations de niobium dans la phase de TiO_2 (niveau de Fermi plus près de la bande de conduction de TiO_2). Nous y reviendrons.

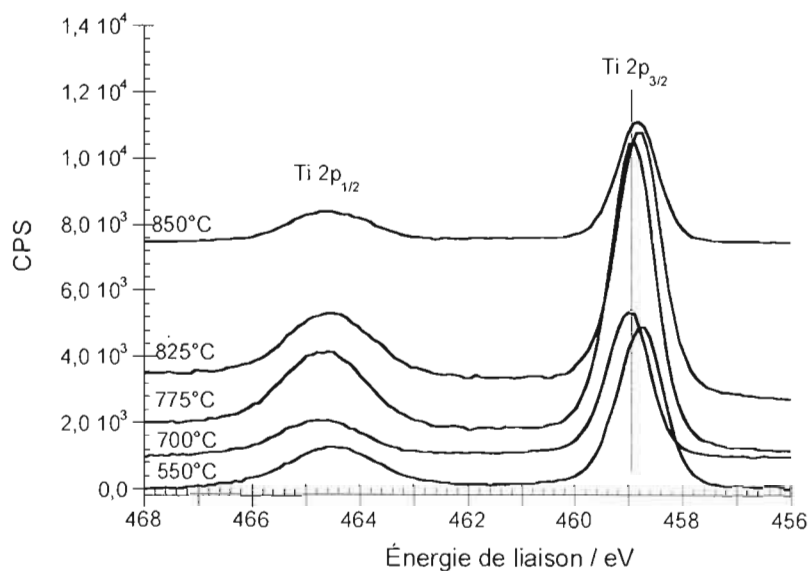


Figure 6.14 Spectres XPS du Ti 2p de $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ en fonction de la température de recuit.

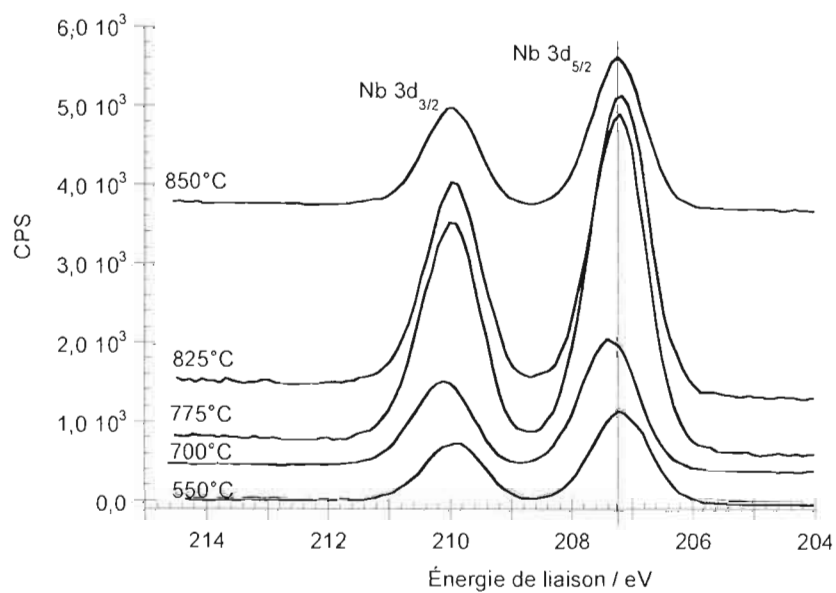


Figure 6.15 Spectres XPS du Nb 3d de $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ en fonction de la température de recuit.

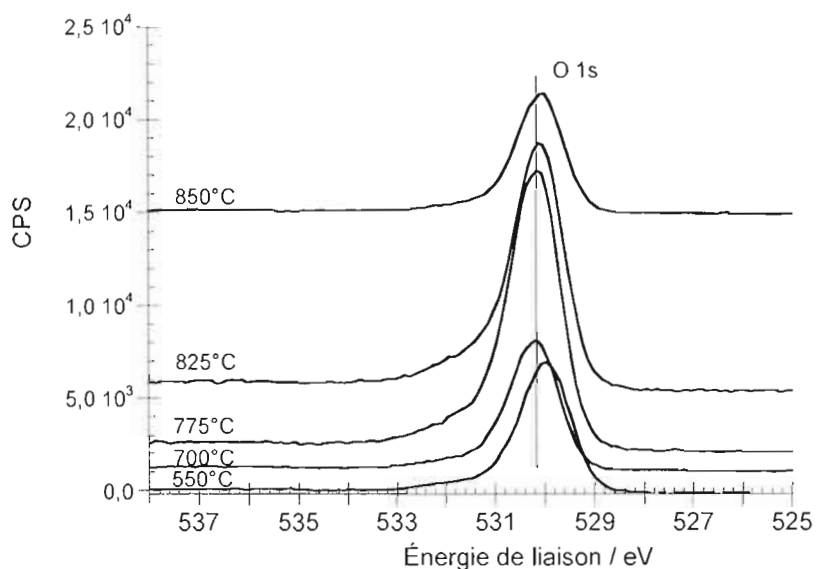


Figure 6.16 Spectres XPS du O 1s de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ en fonction de la température de recuit.

6.1.5.2 Oxyde support $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ avec dispersion de 10% Co_3O_4

Les figures 6.17 à 6.19 présentent les spectres Ti 2p, Nb 3d et O 1s des poudres supports contenant 10% Co_3O_4 en fonction de la température de recuit du support. Par rapport aux spectres du support seul, on a noté que les bandes sont moins intenses dû à un recouvrement partiel de Co_3O_4 , mais les tendances demeurent les mêmes avec un maximum de déplacement des pics vers des énergies plus grandes pour la poudre dont le support est recuit à 775°C. Une observation importante demeure la perte de symétrie des bandes et leur élargissement avec le phénomène de dispersion pour les trois espèces chimiques du support (Ti, Nb et O).

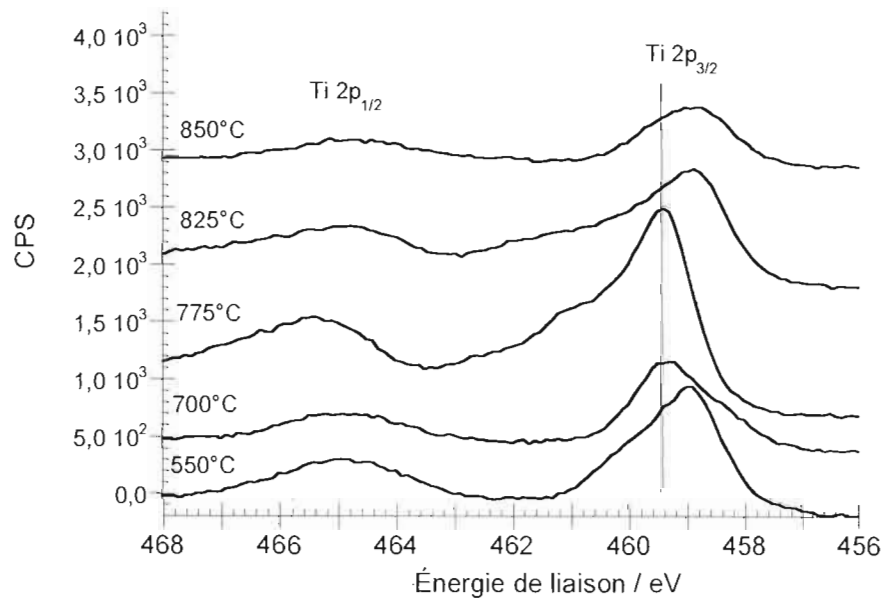


Figure 6.17 Spectres XPS du Ti 2p de 10% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ en fonction de la température de recuit de $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$.

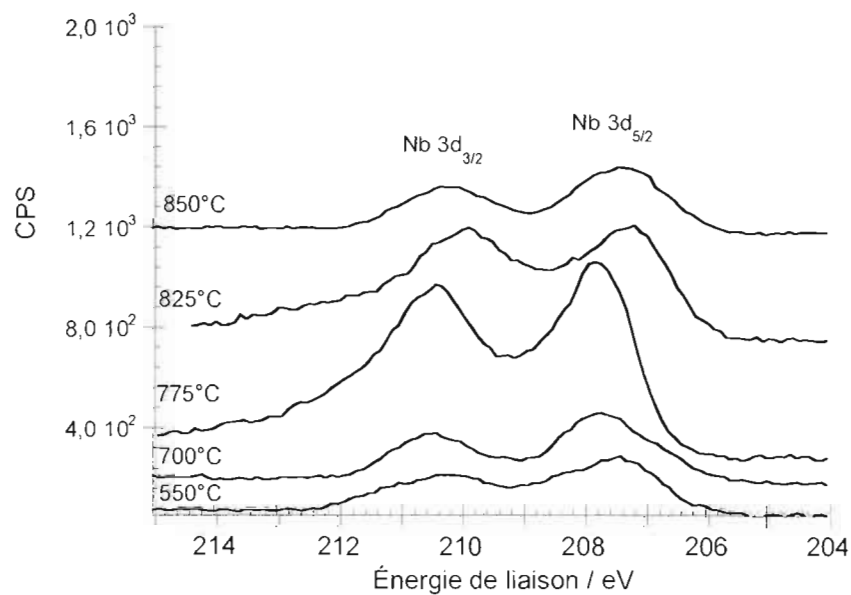


Figure 6.18 Spectres XPS du Nb 3d de 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ en fonction de la température de recuit de $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$.

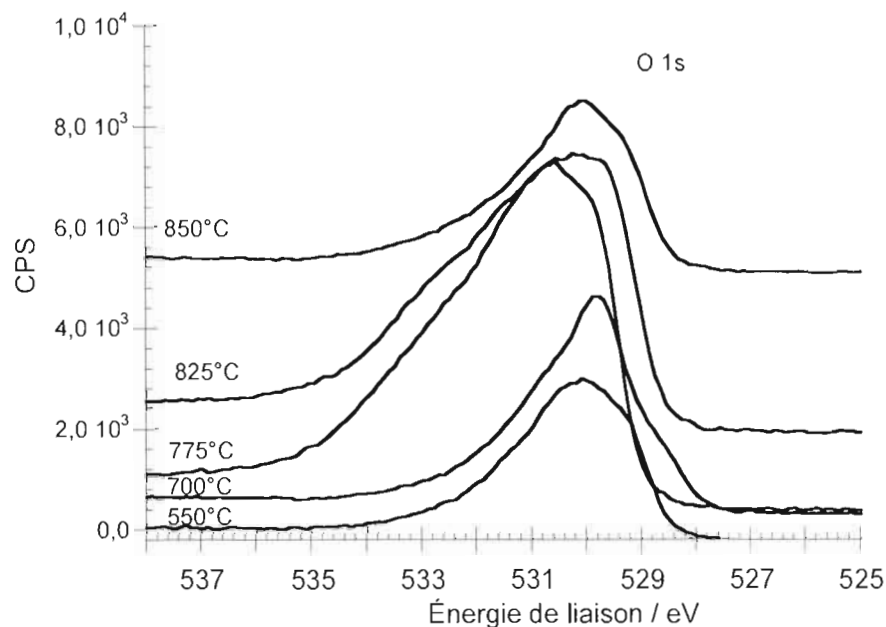


Figure 6.19 Spectres XPS du O 1s de 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ en fonction de la température de recuit de $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$.

Lors de la discussion des diffractogrammes (section 5.1), il a été question du phénomène de ségrégation du Nb hors de la phase rutile qui était amplifié par l'effet de la température. La figure 6.20 montre qu'il y a au-dessus de 10% de niobium, même à 550°C, en surface des poudres non-dispersées et que ce phénomène s'amplifie avec l'apparition de la phase rutile lorsque la température augmente. La dispersion de Co_3O_4 maintient cette tendance mais accroît ce phénomène en raison de l'augmentation de la phase rutile dans le support (figure 6.3) qui engendre une ségrégation du Nb plus importante pour les plus hautes températures de recuit (775 et 850°C). Ce phénomène de ségrégation peut être relié au rôle probable que doit jouer le support lors de la décomposition des poudres précurseurs à la formation de Co_3O_4 . Le niobium étant reconnu comme catalyseur de la décomposition de plusieurs composés organiques¹²⁴, son interaction lors de la formation de la spinelle peut aussi conduire à sa ségrégation.

Afin de comprendre le déplacement des bandes XPS O 1s et Ti 2p, la figure 6.21 permet d'observer une relation entre l'énergie de liaison de O 1s en fonction de

celle de Ti 2p pour les oxydes supports $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ sans dispersion. Avec une augmentation de la température de recuit, il y a déplacement des deux bandes vers des énergies de liaison plus faibles. Cette relation peut s'expliquer comme suit. À mesure que la température augmente, la ségrégation du niobium à la surface de l'oxyde support intensifie la densité des états de surface, produisant ainsi une courbure de bande vers le bas. Cela a pour effet de diminuer la distance énergétique entre les niveaux O 1s et Ti 2p, et la position du niveau de Fermi à mesure que la courbure de bande augmente (les énergies de liaison sont diminuées). La pente approximative de 0,56 (figure 6.21) implique que le niveau d'énergie du Ti varie plus rapidement que celui de l'oxygène. Cette observation peut être attribuée à la présence de la phase TiNb_2O_7 à partir de 775°C (figure 6.1) qui produit une énergie de liaison différente pour Ti. Pour l'oxyde obtenu à 550°C, la figure 6.21 révèle un comportement différent de la tendance générale en raison de sa phase anatase qui implique un environnement chimique différent sans TiNb_2O_7 apparent.

Aucune relation claire entre l'énergie de liaison de O 1s et Nb 3d n'a été observée dû probablement à la présence de la phase de TiNb_2O_7 qui engendre des environnements chimiques différents. De même, avec la dispersion de 10% Co_3O_4 , la complexité des signaux XPS engendrés par les multiples phases présentes (rutile, Co_3O_4 et TiNb_2O_7) ne permet pas d'établir une relation claire entre les déplacements des bandes XPS.

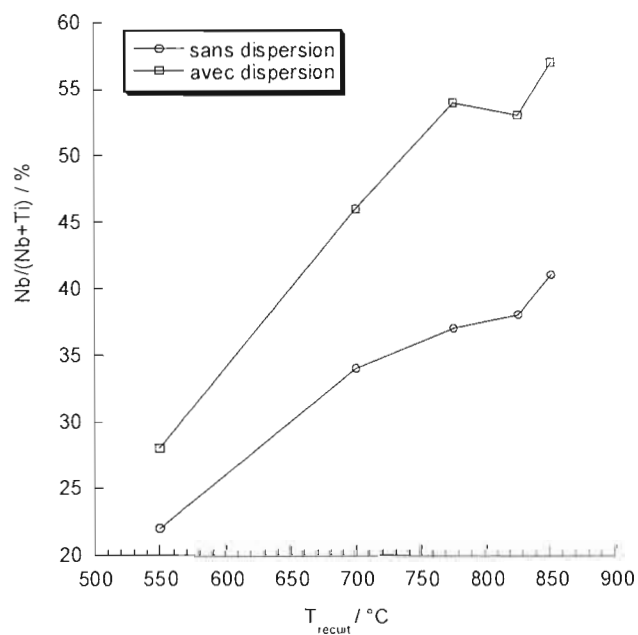


Figure 6.20 Pourcentage de niobium dans la phase $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ détecté par XPS avant et après dispersion de 10% Co_3O_4 .

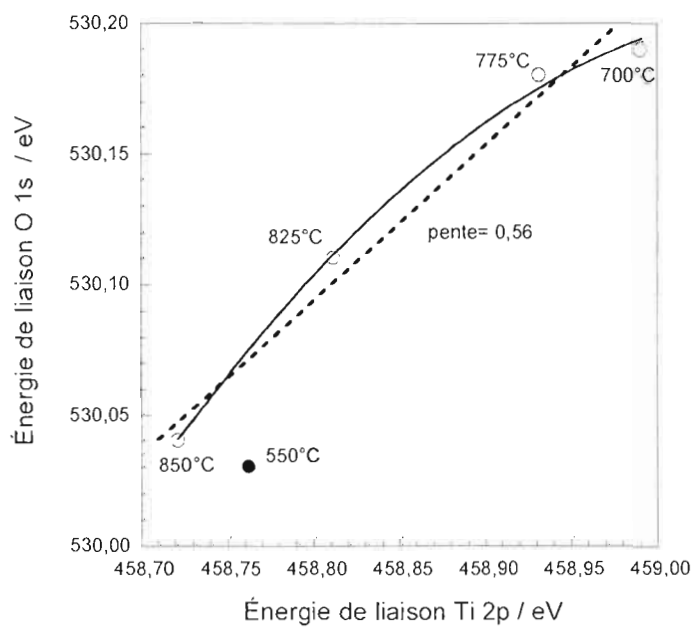


Figure 6.21 Graphique de l'énergie de liaison de O 1s en fonction de l'énergie de liaison de Ti 2p pour $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ sans dispersion.

La figure 6.22 présente les spectres XPS du niveau d'énergie Co 2p des poudres avec dispersion en comparaison du signal obtenu pour l'oxyde Co_3O_4 seul dont les bandes sont plus intenses. L'énergie de liaison des bandes de 775°C et 825°C est maximale vers des énergies de liaison plus élevées et est supérieure à la bande d'énergie de l'oxyde Co_3O_4 . Le profil des bandes varie aussi en fonction du support.

La figure 6.23 présente la variation du rapport Co/Ti+Nb en fonction de la surface spécifique. Les résultats montrent qu'il y a deux zones de distribution et que le support recuit à 550°C présente beaucoup moins de cobalt à sa surface alors que, pour les autres poudres, les valeurs se regroupent. Comme il a été présenté, dans le modèle de porosité par NLDFT pour l'oxyde support recuit à 550°C, la profondeur des pores est

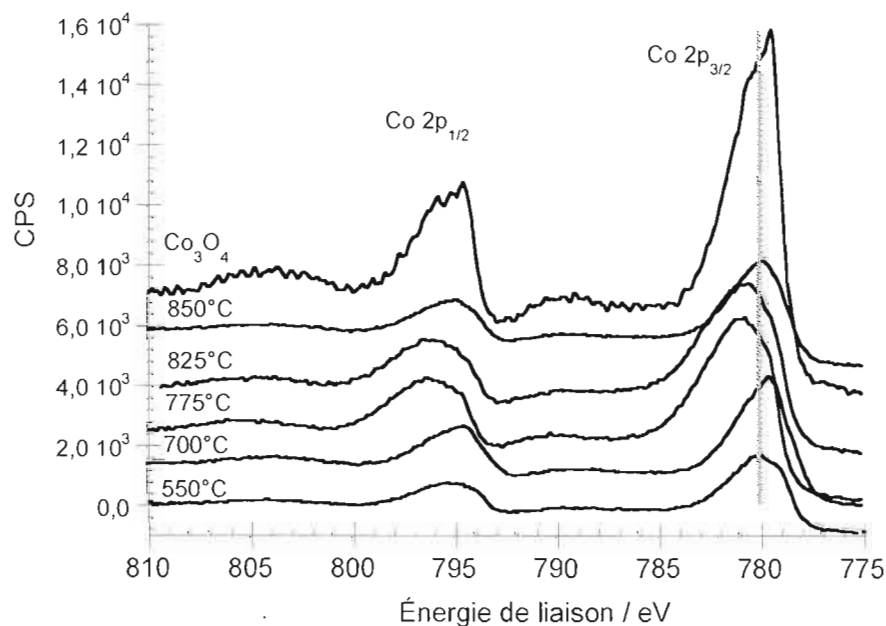


Figure 6.22 Spectre XPS du Co 2p des oxydes avec dispersion de 10% Co_3O_4 en fonction de la température de recuit de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ et spectre de l'oxyde Co_3O_4 .

plus importante (figures 6.11 et 6.12), ce qui permet la croissance d'oxyde de cobalt à l'intérieur du support et ainsi réduit le signal obtenu par XPS qui est limité à une profondeur d'analyse entre 10 nm dans la masse du matériau. Pour les autres températures, un maximum est observé à 775°C. De manière générale, la figure 6.23 permet de constater que les oxydes préparés sur des supports $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ synthétisés à une température plus grande que 700°C, qui ont une mésoporosité plus grande mais moins volumineuse, favorisent une concentration plus élevée de cobalt en surface que dans la masse du support. Ainsi, le spectre XPS du cobalt apparaît plus important pour ceux-ci, soit pour 775°C et 825°C (voir figure 6.22).

6.1.5.3 Analyse semi-quantitative des spectres XPS avec et sans dispersion

Des spectres déconvolués typiques sont présentés à la figure 6.24 pour les oxydes avec ou sans dispersion. Pour les spectres Ti 2p et Nb 3d, l'élargissement des bandes et la présence d'asymétrie avec la dispersion de Co_3O_4 se concrétisent par l'apparition d'une seconde bande à énergie plus élevée.

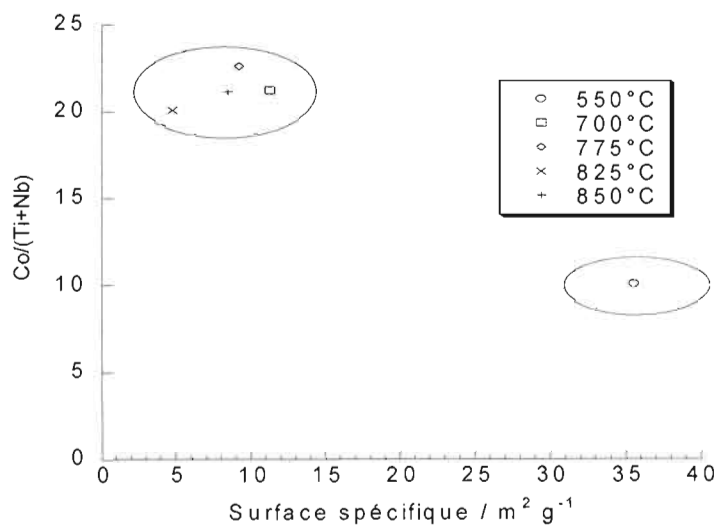


Figure 6.23 Rapport $\text{Co}/(\text{Ti}+\text{Nb})$ en fonction de la surface spécifique des poudres $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ recuites à différentes températures et utilisées comme support à 10% Co_3O_4 .

Le tableau 6.3 présente l'attribution des pics déconvolués avec ou sans dispersion. Les valeurs données pour les poudres sont les minimales et maximales observées entre les cinq températures étudiées. Les attributions pour les spectres de Ti, Nb et O non-dispersées sont basées sur les résultats de De Koninck et al.¹⁶ et Ruiz et al.¹⁰⁶. Pour les bandes de Ti, la présence de Ti^{4+} est indéniable. Pour Nb, la symétrie des pics conduit à considérer une seule espèce qui, par la présence de $TiNb_2O_7$ par DRX, laisse supposer l'espèce Nb^{5+} . Toutefois, la position de cette bande est discutable quant à la nature de cette espèce (Nb^{4+} vs Nb^{5+}) dans $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ comme l'expliquent Ruiz et al.¹⁰⁶, en raison de la taille nanométrique des particules.

Avec dispersion de Co_3O_4 , la symétrie des spectres est perdue. Pour Ti et Nb, une seconde bande apparaît à plus haute énergie de liaison qui, suite aux analyses par déconvolution, n'apparaît pas reliée à l'autre. Il s'agit toujours de Ti^{4+} et Nb^{5+} mais dont l'énergie de liaison est plus élevée. Il est difficile d'associer cet effet à la présence de cobalt étant donné que la littérature rapporte peu d'études XPS approfondies du Ti 2p avec la dispersion d'oxyde de cobalt sur $Nb_xTi_{1-x}O_2$. Aucune tendance claire ne ressort de la surface intégrée de ces bandes d'énergie apparues de Nb 3d et Ti 2p avec la présence de Co (vs les bandes de Co^{2+} , Co^{3+}). Néanmoins, leur présence signifie une modification de surface avec la dispersion. Pour l'oxygène, la dispersion produit l'apparition d'une troisième bande à 529 eV associée à la phase spinelle¹². Une augmentation de l'intensité de cette bande avec le pourcentage de dispersion est observée au chapitre suivant.

Les bandes XPS Co 2p de Co_3O_4 seul, présentées à la figure 6.25, sont situées à des énergies généralement moins élevées que celles de l'oxyde dispersé et l'intensité du pic satellite (pic non déconvolué) demeure faible comme dans toutes les poudres dispersées (figure 6.22), ce qui est particulièrement caractéristique de la phase spinelle. Yang et al.¹²⁵ ont étudié la formation d'oxyde de cobalt à faible température sur TiO_2 et ont comparé les différentes phases possibles retrouvées à la surface de TiO_2 . La phase spinelle, après recuit à 350°C, a été identifiée par une position de pic à 779,9 eV (pic non déconvolué). La présence de cobalt sous la phase $CoTiO_3$ ou

Co_2TiO_4 est caractérisée par une énergie de liaison plus élevée (781,3 eV) et d'importants pics satellites¹²⁵. La présence de CoO ou $\text{Co}(\text{OH})_2$ se différencie difficilement par la position des pics 2p, mais se caractérise aussi par d'importants satellites. À 775°C et 825°C, le pic $2p_{3/2}$ du cobalt se retrouve à une énergie plus élevée qu'aux autres températures (figure 6.22).

Le tableau 6.4 présente le rapport de l'intensité du pic satellite à 789 eV sur celle de la bande Co $2p_{3/2}$ (non-déconvoluée). Ces valeurs correspondent bien aux valeurs de la littérature pour la phase Co_3O_4 (0,15)¹²⁶, qui laisse entendre que la dispersion engendre la phase spinelle. Des valeurs plus élevées pour 775°C et 825°C pourraient traduire une interaction plus importante avec le support de ces oxydes, mais qui n'est pas confirmée par la différence d'énergie entre les niveaux Co $2p_{1/2}$ et Co $2p_{3/2}$ caractéristique d'une phase cristalline impliquant une liaison Co-O-Nb ou Co-O-Ti (>16 eV)^{125,126}.

Il demeure ainsi difficile de définir s'il y a une interaction spécifique par comparaison des spectres XPS obtenus pour le Ti et Nb avec ceux du Co. Toutefois, Noronha *et al.*¹²⁶ rapportent la diffusion de cobalt dans le support de TiO_2 et Nb_2O_5 pour de faibles pourcentages de dispersion (<2%), générant des phases d'oxyde $\text{Co}_n\text{TiO}_{n+2}$ avec une énergie de liaison pour Co 2p plus élevée. À plus haut taux de dispersion, la phase spinelle a été observée. Il faut aussi préciser que la synthèse de Co_3O_4 à 350°C implique essentiellement la phase spinelle, comme rapporté par Yang *et al.*¹²⁵ sur un support de TiO_2 . Ainsi, en accord avec la littérature, pour les oxydes supports recuits à 775° et 825°C, la phase $\text{Co}_n\text{TiO}_{n+2}$ pourrait être présente à un faible pourcentage dû aux bandes observées à des énergies plus élevées, mais globalement, il est plus juste d'affirmer que la phase spinelle domine comme pour les autres températures de recuit.

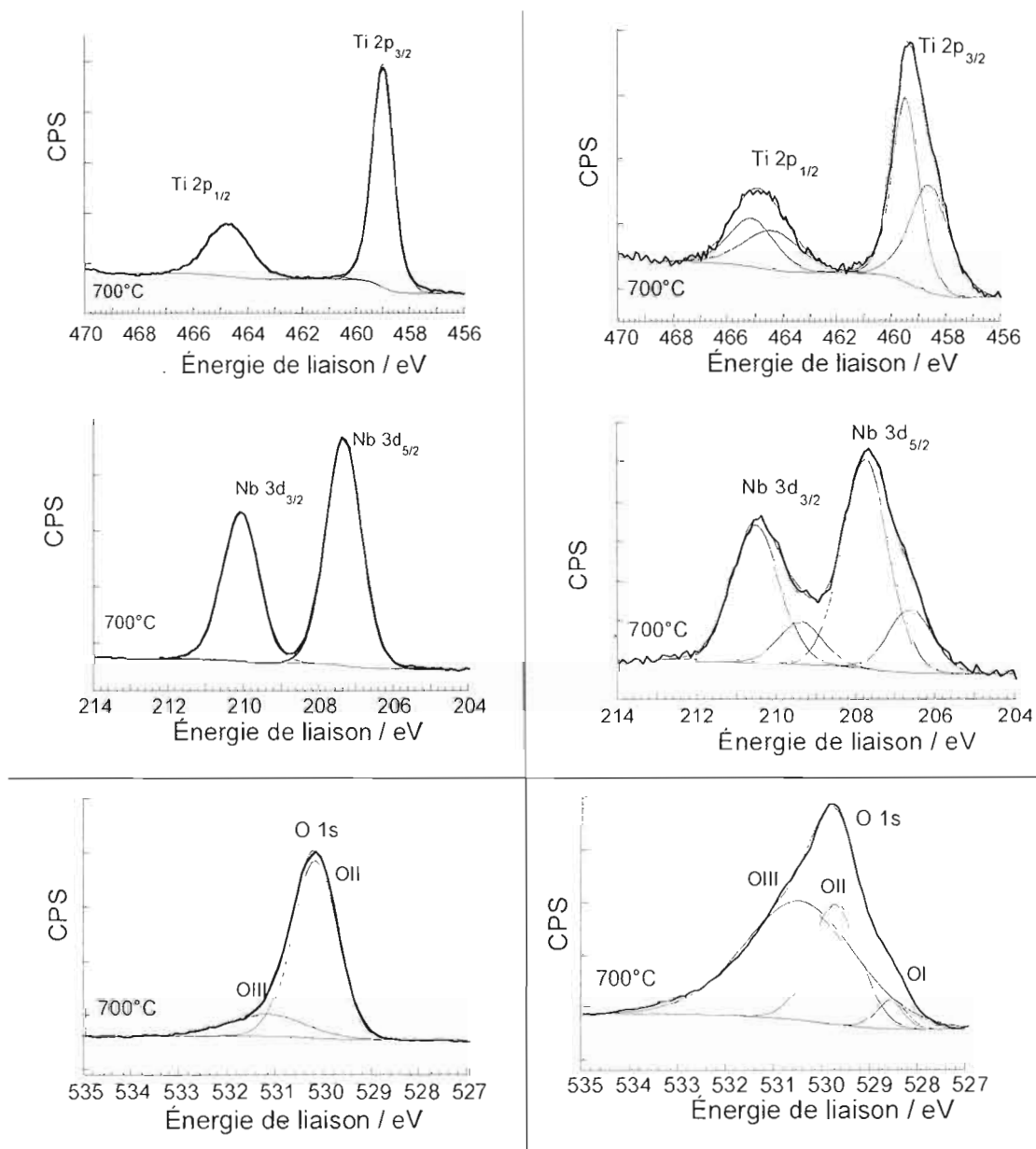


Figure 6.24 Spectres XPS Ti 2p, Nb 3d et O 1s des poudres sans dispersion (gauche) et avec 10% Co_3O_4 (droite) pour l'oxyde support recuit à 700°C.

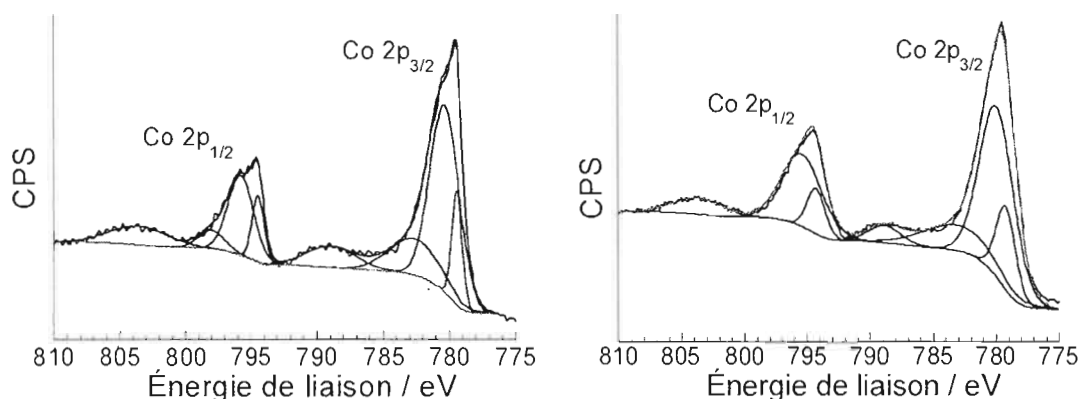


Figure 6.25 Spectres XPS déconvolués typiques du niveau Co 2p des poudres Co_3O_4 (gauche) et $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ 700°C (droite).

Tableau 6.3 Énergies de liaison minimales et maximales mesurées et leur attribution pour les oxydes supports $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ préparés à différentes températures, avec ou sans dispersion de 10% Co_3O_4 , et pour l'oxyde Co_3O_4 .

	$\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$	$\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$	Co_3O_4	Attribution
Ti 2p _{3/2}	458,8-459,0	458,6-459,3 459,4-460,6	-----	Ti ⁴⁺
Ti 2p _{1/2}	464,5-464,7	464,3-465,0 464,7-466,3	-----	Ti ⁴⁺
Nb 3d _{5/2}	207,2-207,4	206,6-207,7 207,6-209,1	-----	Nb ⁵⁺
Nb 3d _{3/2}	209,9-210,1	209,4-210,5 210,4-211,8	-----	Nb ⁵⁺
Co 2p _{3/2}	----	779,4-779,9 780,5-781,7	779,4 780,4	Co ³⁺ Co ²⁺
Satellite I	-----	781,7-784,8	782,6	Co ²⁺ paramagnétique
Satellite II	-----	787,2-789,6	788,4	Co ³⁺ paramagnétique
Co 2p _{1/2}	-----	794,4-795,1 795,9-797,0	794,5 795,7	Co ³⁺ Co ²⁺
Satellite III	-----	----- 802,3-803,4	798,0 803,2	Co ³⁺ + Co ²⁺
O 1s	530,0-530,2	529,0-529,9	529,7	O ²⁻ du réseau Co_3O_4
	531,1-531,3	529,8-530,8	-----	O ²⁻ du réseau TiO_2
		530,7-532,5	531,1 533,0	OH ⁻ adsorbé / O ⁻ non-stoech. H ₂ O adsorbé

Tableau 6.4 Rapport des intensités du pic satellite à 789 eV / Co 2p_{3/2} (non-déconvolué, $I_{\text{sat}}/I_{\text{Co}2\text{p}3/2}$) et différence d'énergie entre les pics Co 2p_{1/2} et Co 2p_{3/2} ($\Delta E_{2\text{p}1/2-2\text{p}3/2}$) pour différentes températures de recuit (T_{recuit}) et pour l'oxyde Co₃O₄.

T_{recuit}	$I_{\text{sat}}/I_{\text{Co}2\text{p}3/2}$	$\Delta E_{2\text{p}1/2-2\text{p}3/2}$ (eV)
Co ₃ O ₄	0,16	15,4
550	0,19	15,0
700	0,17	15,0
775	0,21	15,1
825	0,22	15,5
850	0,17	15,1

6.2 Caractérisations électrochimiques

6.2.1 Mesure du facteur de rugosité pour les poudres Nb_{0,1}Ti_{0,9}O₂ avec ou sans dispersion de 10% Co₃O₄

La figure 6.26a présente un exemple typique de voltampérogrammes cycliques utilisés pour évaluer la capacité de double couche obtenue de la pente de la figure 6.26b selon l'équation [4.8]. Les facteurs de rugosité (FR, équation [2.18]) sont donnés au tableau 6.5 pour les poudres dispersées et non dispersées. Ces facteurs ne varient pas de manière significative : à l'exception de 850°C, aucune tendance claire n'en ressort. Ainsi, la dispersion de 10% Co₃O₄ ne contribue généralement pas à modifier ce facteur de manière évidente. Ces observations sont probablement dues à de petites différences de surfaces spécifiques qui sont masquées par l'agent liant (PVDF-HFP) des électrodes composites. En ce sens, pour l'oxyde obtenu à 550°C, un RF plus grand devrait être calculé avec une surface spécifique jusqu'à 6x celle de 825°C (figure 6.10). À 550°C, la surface BET est essentiellement produite par une mésoporosité inférieure à 10 nm de diamètre (figures 6.11 et 6.12), qui est facilement bloquée par le polymère, impliquant une perte de surface électroactive (faible FR). De Koninck *et al.*¹² ont ainsi démontré qu'en comparant la surface BET de mélanges de poudre Co₃O₄ et Vulcan XC-72R à la surface électroactive

déterminée par voltampérométrie cyclique d'une électrode composite, il y avait perte significative de surface due à l'agent liant (PVDF-HFP). Pour 825°C, un FR inférieur à 1 suppose un blocage partiel de la surface; le polymère produit une diminution de surface importante. Néanmoins, puisqu'il joue un rôle important dans la fabrication des films composites comme agent liant, il est impossible de s'en départir. Les proportions utilisées dans la composition des films sont cependant basées sur des optimisations de stabilité mécanique, de surfaces électrochimiquement actives et d'activités électrocatalytiques réalisées précédemment au laboratoire selon différentes proportions d'oxyde électrocatalyseur, de Vulcan XC-72R (agent conducteur) et de PVDF-HFP (agent liant), mais non présentées dans ce travail. Pour l'oxyde obtenu à 850°C, contrairement aux surfaces spécifiques mesurées (figure 6.10), un maximum est observé à la fois sans et avec dispersion. Sa surface spécifique, davantage associée à une mésoporosité plus volumineuse entre 26 et 40 nm, diminue l'effet de masquage du polymère et permet d'observer une surface électrochimique plus grande (FR plus grand). Avec la dispersion de Co_3O_4 , cette explication est moins évidente.

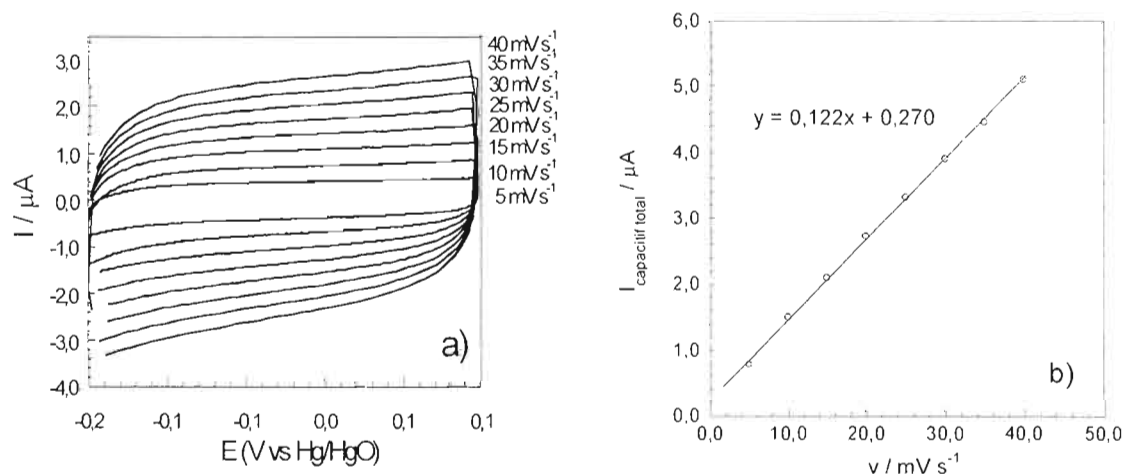


Figure 6.26 a) Voltampérogrammes cycliques typiques utilisés pour évaluer le facteur de rugosité et la surface électrochimiquement active des poudres avec ou sans catalyseur; b) courant capacitif total calculé à un potentiel fixe de 0,05 V en fonction de la vitesse de balayage (v) de l'oxyde obtenu à 700 °C.

Tableau 6.5 Facteurs de rugosité (FR) des poudres $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ et 10% $Co_3O_4/Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$.

T_{recuit} (°C)	FR	FR
	$Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	10% $Co_3O_4/Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$
550	1,1	1,0
700	1,3	1,5
775	1,0	1,0
825	0,8	0,9
850	3,2	6,4

6.2.2 Voltampérométrie cyclique de la RDO

6.2.2.1 VC de $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ préparé à différentes températures

La figure 6.27 présente le comportement des différents supports dans le domaine de faibles potentiels pour la RDO. Le potentiel d'initiation de la RDO est moins anodique pour les phases rutile (850°C) ou anatase (550°C) que pour les phases mixtes R+A obtenues à 700, 775 et 825°C. Ce phénomène s'explique par les frontières des particules observées par MEB (figure 6.5) qui sont davantage présentes (en quantité) pour les températures intermédiaires de notre étude, augmentant la résistance électrique du matériau. Néanmoins, l'oxyde recuit à 775°C démontre une activité particulière pour la RDO avec une montée rapide de la vague anodique à 0,625 V vs Hg/HgO. Cet oxyde, en majorité rutile, peut ne pas être limité dans la frontière entre les particules et offrir des caractéristiques physico-chimiques permettant une meilleure activité électrocatalytique selon sa composition cristalline.

Globalement, ces oxydes offrent une bonne stabilité électrochimique. Sur plusieurs cycles, leurs performances par voltampérométrie cyclique demeurent stables bien que l'on observe une diminution des densités de courant. En fait, des bulles importantes demeurent coincées à la surface des films, retenues

probablement par la présence du PVDF-HFP qui a une bonne affinité pour l'oxygène. Chasser ces bulles permet de retrouver les densités de courant initiales.

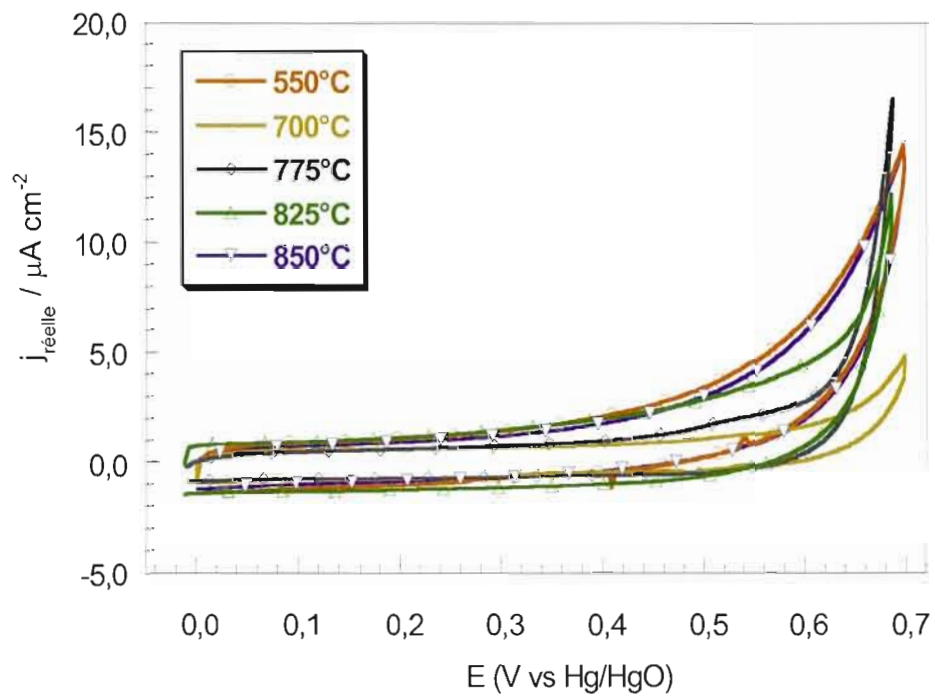


Figure 6.27 Voltampérogrammes cycliques à 20 mV s^{-1} dans KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$ des différents supports en fonction de la température de recuit.

6.2.2.2 VC de 10% Co_3O_4 sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ préparé à différentes températures

La comparaison des VC avec une dispersion de 10% Co_3O_4 sur les oxydes conducteurs (figure 6.28) démontre une importante augmentation du courant pour la RDO apportée par le Co_3O_4 . Le courant du support demeure par conséquent négligeable. Les troisièmes cycles sont présentés. L'activité électrocatalytique (ex. à 0,7 V) n'est pas proportionnelle à la température de recuit du support où un maximum est obtenu pour l'oxyde de 775°C. Le VC du support de 550°C n'est pas présenté parce que son activité est trop petite pour être comparée aux autres. Ces résultats peuvent être reliés à la dispersion de la phase spinelle Co_3O_4 reconnue pour être un matériau performant pour la RDO. Cette phase cristalline est caractérisée par la présence du couple redox A_1/C_1 selon l'équation [6.5]⁵⁷. Le fait que les densités de courant réelles et géométriques (non présentées car non significatives) observées pour la RDO à 0,7 V ne suivent pas la température de

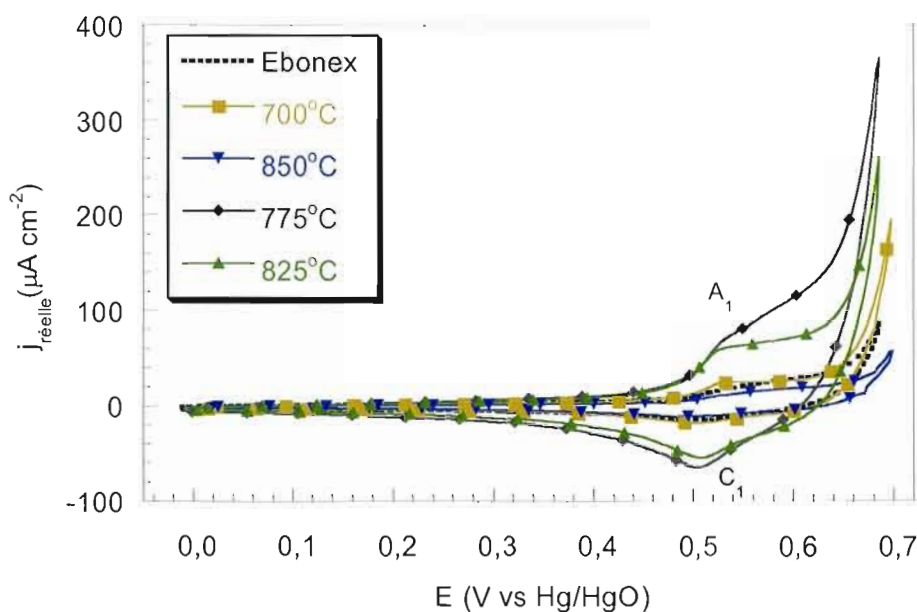


Figure 6.28 Voltampérommes cycliques à 20 mV s^{-1} des oxydes dispersés 10% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ ou sur Ebonex dans KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$.

recuit du support peut s'expliquer en comparant la charge du pic A_1 au rapport Co/Ti observé par XPS. Ces résultats sont présentés à la figure 6.29.



On remarque, sauf pour l'oxyde support préparé à 850°C, que la charge du pic A_1 varie dans le même sens que le rapport Co/Ti, avec un maximum pour le support obtenu à 775°C. A cette température, le support permettrait une croissance plus importante de Co_3O_4 en surface et donc plus active pour la RDO dû à la faible porosité du support (figure 6.10). Le recouvrement imparfait des poudres par l'oxyde Co_3O_4 implique que le support contribue de manière désavantageuse à la RDO et peut diminuer l'activité électrocatalytique et influencer les résultats.

D'autre part, la comparaison de la dispersion de Co_3O_4 sur une poudre Ebonex (phase magnétite dont la surface spécifique est très petite, $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), avec les autres poudres, démontre que la conductivité ($\text{Ebonex} \gg \text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$) ne joue pas un rôle primordial dans les résultats obtenus. Ceci laisse entendre que les interactions atomiques observables par XPS (énergie de liaison et distribution cationique variées du support et de Co_3O_4) jouent un rôle sur les performances des poudres obtenues. La spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X laissent aussi entendre que le catalyseur dispersé peut être influencé par le support lors de sa croissance. Des études approfondies par microscopie électronique à transmission permettraient certainement d'observer des différences dans la croissance des particules de Co_3O_4 à la surface de l'oxyde de $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$, soit en terme de leur taille ou de leur orientation cristalline.

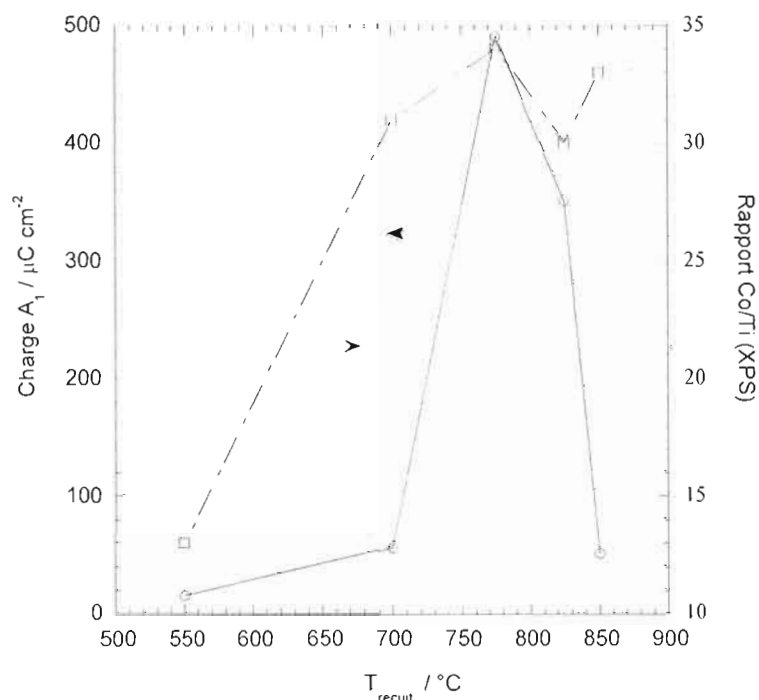


Figure 6.29 Comparaison de la charge du pic A_1 et du rapport cobalt/titane (Co/Ti) mesuré par XPS en fonction de la température de recuit de l'oxyde support $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$.

6.2.3 Pentés de Tafel de la RDO des oxydes 10% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$

Les pentés de Tafel de la RDO pour les différents supports avec dispersion de Co_3O_4 sont présentées à la figure 6.30. Les potentiels appliqués ont été limités à 0,9 V. Deux pentés sont observables mais la pente la plus caractéristique est située entre 0,6 V et 0,8 V. La pente à potentiels plus élevés n'est pas suffisamment définie et peut grandement être influencée par les bulles restant en surface dues à la présence de PVDF-HFP dans la composition des films. Les valeurs de la pente 1 sont données dans le tableau 6.6. Celles-ci varient entre 54 et 63 mV décade⁻¹ en accord avec les travaux de la littérature pour Co_3O_4 .^{55,96,127} Une comparaison plus exhaustive sera réalisée au chapitre suivant. L'activité électrocatalytique évaluée par le potentiel obtenu à une densité de courant réelle de 100 $\mu\text{A cm}^{-2}$ va dans l'ordre suivant : 775°C > 825, 700°C > 850°C, Ebonex > 550°C. Toutefois, à plus hautes densités de courant (>10⁻³ A cm⁻²), l'oxyde de 825°C offre de plus faibles surtensions

avec une seule pente. Ce résultat pourrait être expliqué par un film plus lisse (voir tableau 6.5) avec moins de bulles d' $O_{2(g)}$ restant en surface.

En conclusion de cette partie du travail, le support le plus avantageux demeure l'oxyde $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ recuit à $775^\circ C$ avec une plus grande concentration de Co en surface. Ce support sera retenu pour la dispersion d'une quantité plus grande d'oxyde de cobalt.

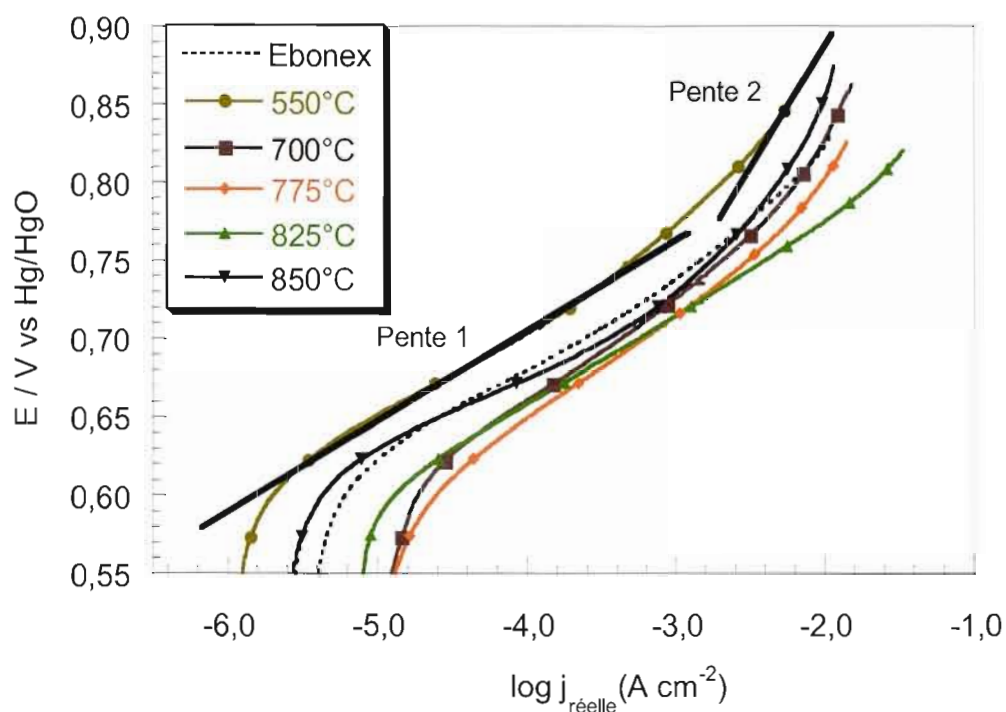


Figure 6.30 Pentas de Tafel des oxydes dispersés 10% $Co_3O_4 / Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ ou sur Ebonex dans KOH 1 M, $T=22^\circ C$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface réelle. Potentiel corrigé pour la chute ohmique.

Tableau 6.6 Valeurs de la pente de Tafel 1 (0,6-0,8 V vs Hg/HgO) et du potentiel correspondant à $j_{réelle} = 100 \mu\text{A cm}^{-2}$, pour $10\%\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$.

T_{recuit}	Pentes de Tafel (mV décade ⁻¹)	$j=100 \mu\text{A cm}^{-2}$ (E vs Hg/HgO)
550°C	55	0,70
700°C	62	0,66
775°C	63	0,65
825°C	59	0,66
850°C	54	0,67
Ebonex	56	0,68

CHAPITRE VII

Variation du pourcentage de Co_3O_4 dispersé à la surface du support de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ préparé à 775°C

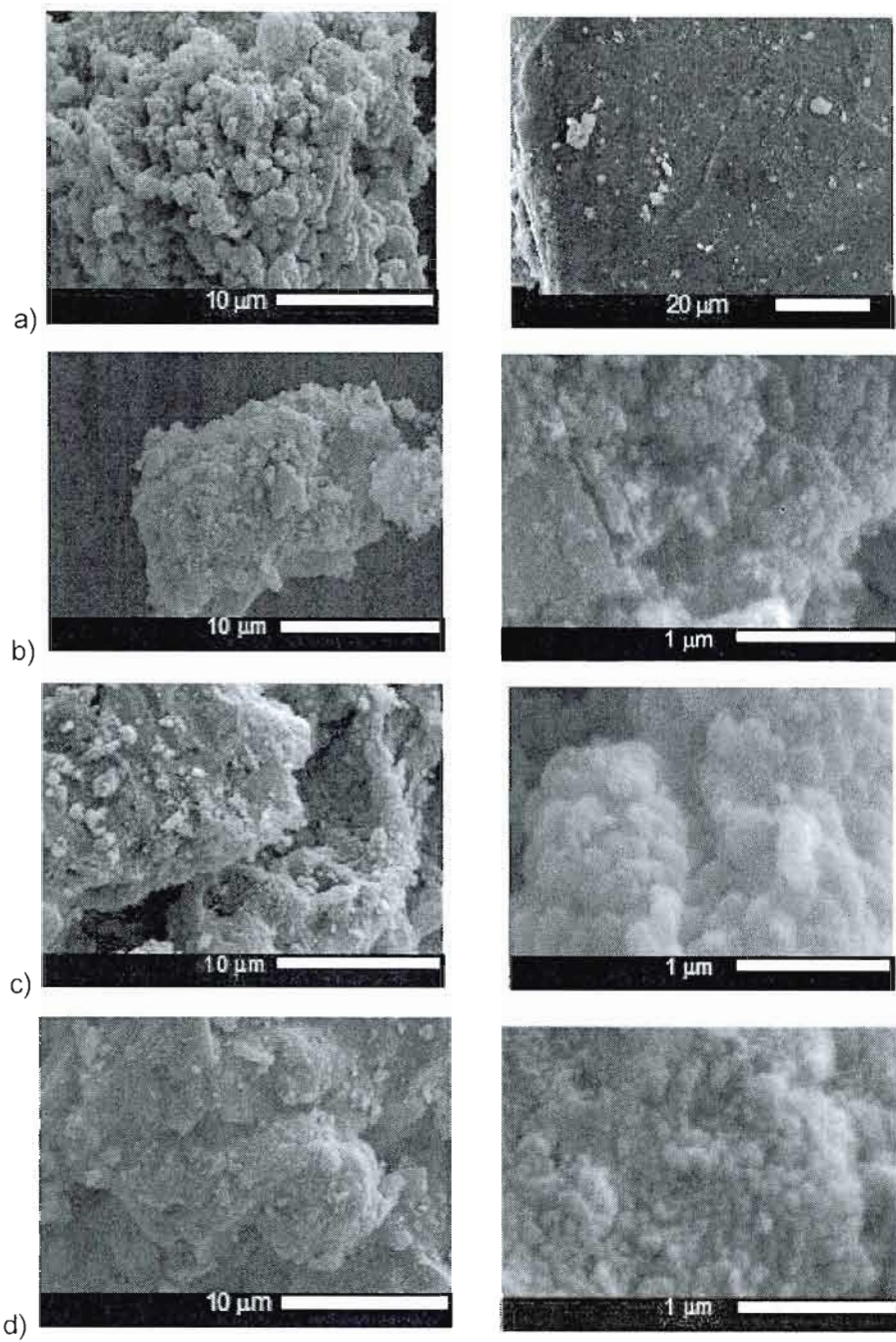
Ce chapitre vise à optimiser le pourcentage dispersé de Co_3O_4 avec le meilleur oxyde support obtenu selon les deux chapitres précédents, soit $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ ($\text{H}_2\text{O}:\text{Ti} = 50:1$) recuit à 775°C . Un autre objectif de ce chapitre est d'optimiser le pourcentage de dispersion (varié entre 10% et 50% Co_3O_4) et de déterminer le meilleur matériau bifonctionnel pour fabriquer une électrode à air. Les poudres ont été étudiées pour la RRO et la RDO à l'aide d'une électrode tournante à disque-anneau. De plus, la RDO a été étudiée dans une cellule d'électrolyse pour obtenir les pentes de Tafel. Nous avons comparé les résultats obtenus dans deux cellules électrochimiques, puisque les conditions de formation des films composites diffèrent légèrement. Enfin, une comparaison entre la dispersion chimique et la dispersion mécanique (mélange mécanique de poudres de Co_3O_4 et de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) a été réalisée sur l'électrode RRDE.

7.1 Caractérisations physico-chimiques

7.1.1 Microscopie électronique à balayage

Les micrographies électroniques des poudres préparées avec différents pourcentages de Co_3O_4 sont présentées à la figure 6.1 selon deux agrandissements. Pour l'échantillon contenant 10% de Co_3O_4 , un agrandissement de 2500x a été préféré à 50 000x afin de démontrer que certaines zones de l'oxyde support ne sont pas complètement recouvertes par Co_3O_4 , avec une surface lisse à la surface du support indiquant une faible modification par l'oxyde spinelle. Les analyses EDX (non présentées) ont ainsi permis de voir des variations importantes de concentration en Co en fonction des zones d'analyse choisies pour cette poudre. Avec 30% Co_3O_4 , un maximum dans la taille des particules est observé avec une

connection beaucoup plus régulière des particules. Pour 50% Co_3O_4 , une très fine dispersion est remarquée. Il est difficile de dire si l'oxyde spinelle a une préférence à croître sur Co_3O_4 ou sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$. Néanmoins, pour toutes les poudres préparées, le résultat de la dispersion produit un composé noir foncé caractéristique d'un recouvrement apparemment complet par la cobaltite (à l'exception de 10%).



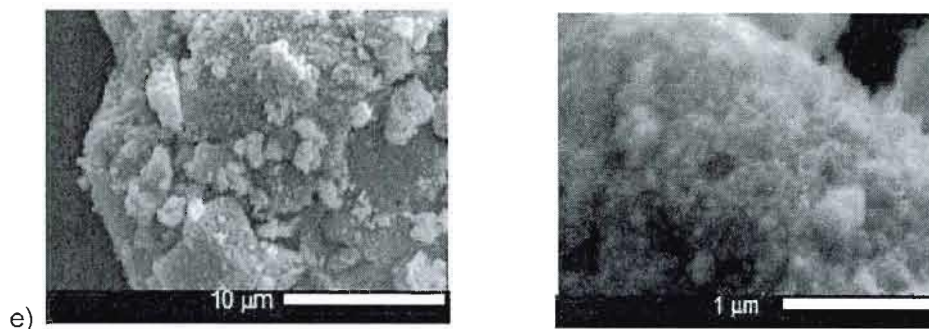


Figure 6.1 Micrographies des poudres $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) avec différents pourcentages de Co_3O_4 ; a) 10% (5000x et 2500x) et b) 20%, c) 30%, d) 40% et e) 50% (5000x et 50 000x).

7.1.2 Diffraction des rayons X des poudres avec différents pourcentages Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$

Les diffractogrammes des oxydes supports avec différentes quantités de Co_3O_4 dispersées sont présentés à la figure 6.2. L'intensité du pic principal (311) (JCPDS ICDD 9-418) et des autres pics de la phase spinelle augmente avec le pourcentage de dispersion, alors que celle des pics du support diminue en raison du recouvrement plus important par l'oxyde spinelle. Outre TiNb_2O_7 (10% Co_3O_4), aucune autre phase n'est observée. La largeur à mi-hauteur du pic (311) diminue avec la quantité dispersée, témoignant d'une augmentation de la grosseur des cristallites qui passe de 16 nm à 38 nm. L'échantillon contenant 30% Co_3O_4 fait exception avec un minimum à 13 nm comme présenté à la figure 6.3. L'oxyde spinelle seule apparaît davantage cristallisé avec une taille des cristallites de 40 nm.

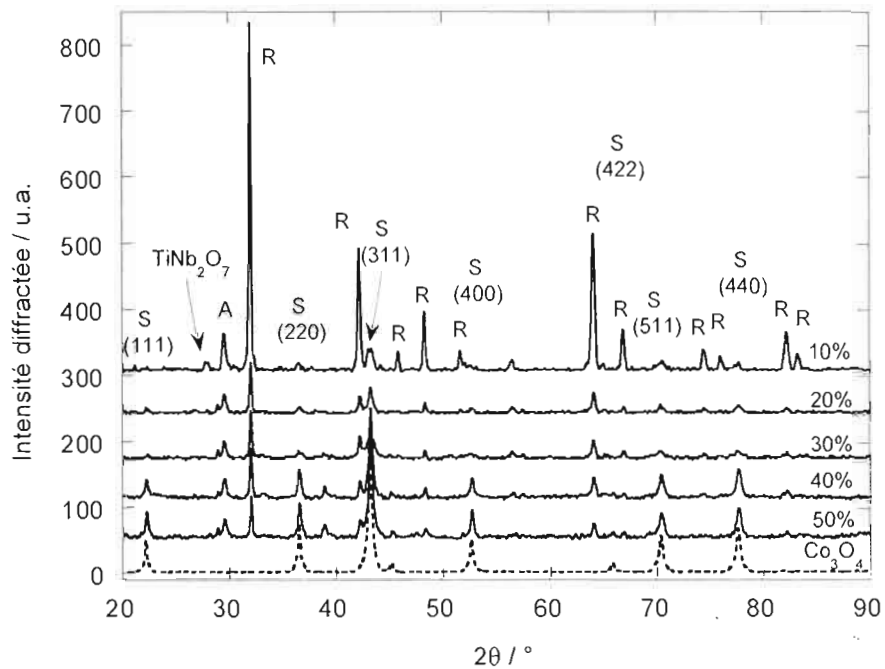


Figure 6.2 Diffractogrammes de $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ recuit à 775°C avec une dispersion de Co_3O_4 à différents pourcentages et spectre de l'oxyde Co_3O_4 . A= anatase, R= rutile et S= spinelle.

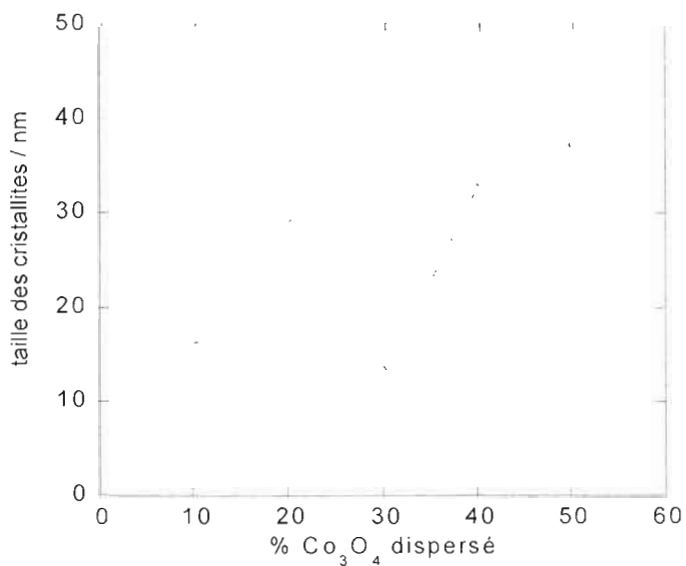


Figure 6.3 Taille des cristallites de la phase spinelle, calculée à partir du pic (311), en fonction du pourcentage de Co_3O_4 dispersé sur $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ (775°C).

7.1.3 Spectroscopie Raman pour différents pourcentages de dispersion de Co_3O_4 sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C)

Les spectres Raman présentés à la figure 6.4 sont associés aux divers pourcentages de Co_3O_4 dispersés sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ recuit à 775°C. Les bandes de la phase rutile du support (E_g et A_{1g}) diminuent en intensité et celles de Co_3O_4 diminuent d'ampleur avec le pourcentage de cobaltite, en raison du coefficient d'absorption plus élevé pour Co_3O_4 (poudre noire) que pour $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (poudre blanche). L'absorption de l'énergie incidente réduit alors la réponse du signal Raman diffusé. L'attribution des bandes a été faite comme au chapitre précédent; aucune autre phase n'a été détectée.

La position des bandes A_{1g} de Co_3O_4 , présentée au tableau 7.1, varie avec un maximum à 20% de dispersion (695 cm^{-1}) et une position minimale est observée à 30% ($686,6\text{ cm}^{-1}$). Ceci dénoterait un environnement cristallin différent pour ces deux températures. L'évaluation de la largeur à mi-hauteur (LMH) de cette bande, qui est un indicateur de la cristallinité^{122,123}, démontre une augmentation du caractère amorphe des oxydes avec la dispersion (20-50%), qui n'apparaît pas reliée au déplacement de la bande. Cette tendance s'approche de l'oxyde Co_3O_4 , seul qui présente une LMH la plus importante, mais elle n'est pas valide pour 10% Co_3O_4 . De plus, ces résultats vont à l'opposé des résultats DRX (augmentation générale de la cristallinité avec le pourcentage de Co_3O_4). Toutefois, ces deux méthodes démontrent que l'augmentation de cobalt en surface de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ tend à ressembler à l'oxyde Co_3O_4 non dispersé. Ainsi, la présence de la phase spinelle est prouvée par ces deux méthodes d'analyse.

La diffraction des rayons X est essentiellement sensible à des systèmes ordonnés (cristallins) alors que la spectroscopie Raman donne une réponse en fonction de la polarisabilité d'une structure. Ainsi, l'augmentation du pourcentage de dispersion peut à la fois favoriser des cristaux plus gros mais peut produire une quantité encore plus importante d'oxyde amorphe. Globalement, il demeure réaliste d'estimer un environnement cristallin différent en fonction du pourcentage dispersé

relié au processus de nucléation, lui-même influencé par la structure de surface du support et sa composition chimique en Ti, Nb et O. Ces espèces chimiques pourraient interagir lors de la décomposition des précurseurs de Co_3O_4 . Beaucoup d'études seraient à continuer en ce sens, notamment par microscopie électronique à transmission (MET) afin d'obtenir une meilleure compréhension de la distribution cristalline de la spinelle sur l'oxyde support.

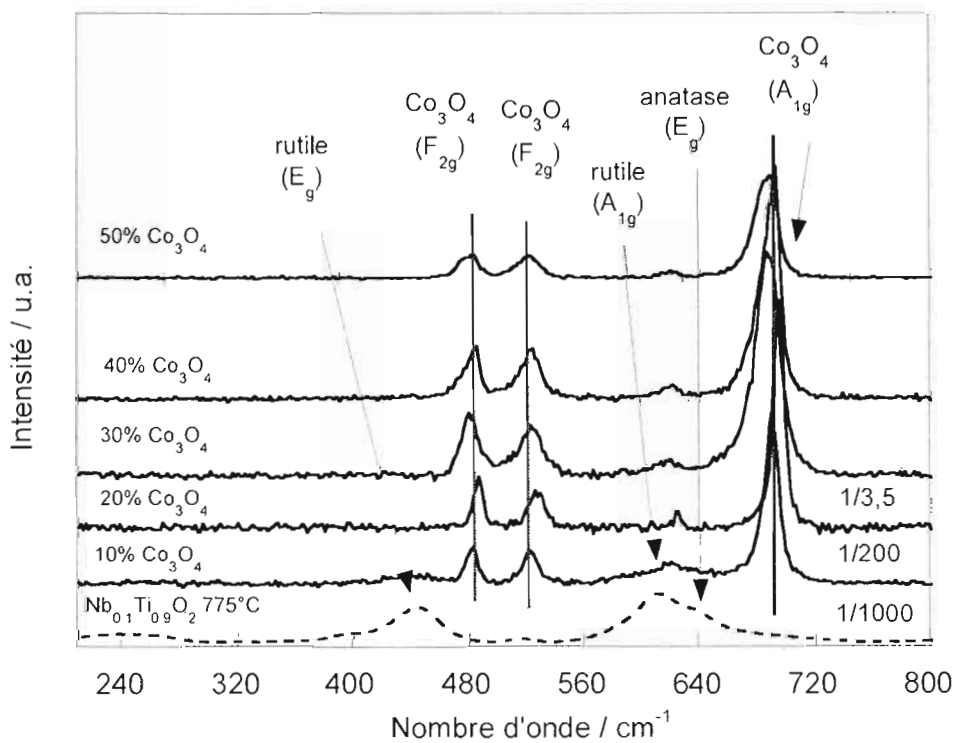


Figure 6.4 Spectres Raman de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ recuit à 775°C seul ou avec une dispersion de Co_3O_4 à différents pourcentages. $\lambda_{\text{ex}} = 514,5 \text{ nm}$.

Tableau 7.1 Position des bandes A_{1g} et largeur à mi-hauteur (LMH) des poudres Co_3O_4 et $Co_3O_4 / Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ dispersées à différents pourcentages.

Poudre (% $Co_3O_4 / Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$)	A_{1g} (Position) (cm^{-1})	A_{1g} (LMH) (cm^{-1})
10	689,9	17
20	695,0	10
30	686,6	11
40	691,6	13
50	687,9	18
Co_3O_4	686,5	23

7.1.4 Spectroscopie du photoélectron-X en fonction des différents pourcentages de dispersion sur $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ (775°C)

L'étude par XPS des poudres a été utilisée comme méthode qualitative et semi-quantitative afin d'étudier l'effet du pourcentage de dispersion à la surface des poudres. Les figures 7.5 à 7.8, comme au chapitre 6, démontrent qu'un maximum d'énergie de liaison est observé pour une poudre. Dans ce cas-ci, il s'agit de l'oxyde contenant 20% Co_3O_4 suivi de 30%. Ce phénomène s'est retrouvé dans le spectre de tous les éléments analysés : Nb 5d, Ti 2p, O 1s et Co 2p. Les spectres ont été déconvolués comme présentés dans le chapitre précédent et leur attribution est similaire (section 6.1.5).

Avec le recouvrement par l'oxyde spinelle, le signal du support associé à Ti 2p et Nb 3d diminue (figures 7.5 et 7.6). La figure 7.9 présente le rapport Co / (Ti+Nb) qui augmente quasi-linéairement en fonction du pourcentage de dispersion. En fonction de la déconvolution du pic du Co 2p_{3/2}, le rapport Co^{3+}/Co^{2+} , où l'espèce Co^{3+} est considérée comme le site électrocatalytique pour la RDO, indique aussi que la contribution du Co^{3+} n'affecte pas de manière significative le déplacement de la

bande Co 2p puisque, pour les oxydes contenant 20% et 30% Co_3O_4 , leur déplacement identique à 780,4 eV correspond aux rapports $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ extrêmes.

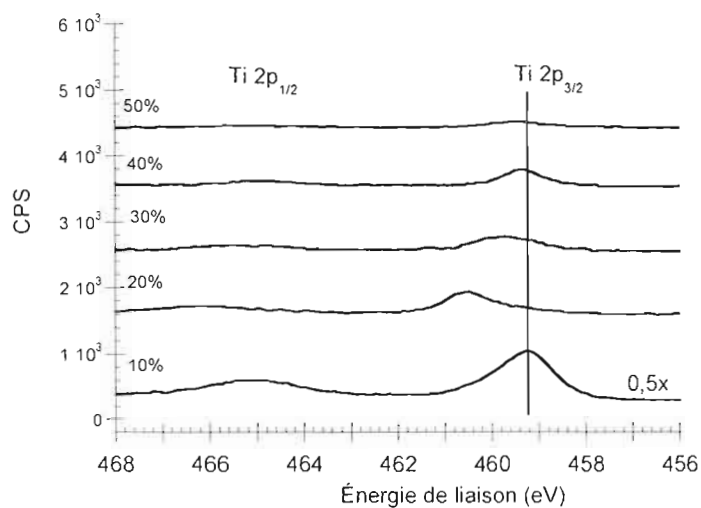


Figure 7.5 Spectres XPS du Ti 2p en fonction du pourcentage de $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C).

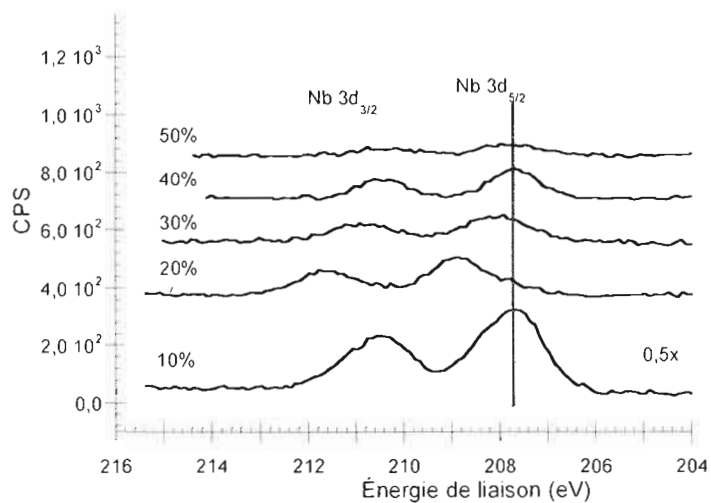


Figure 7.6 Spectres XPS du Nb 3d en fonction du pourcentage de $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C).

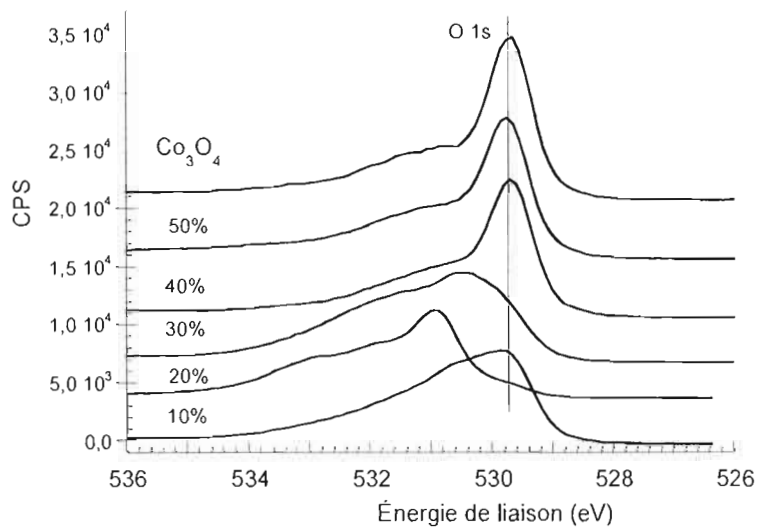


Figure 7.7 Spectres XPS du O 1s en fonction du pourcentage de $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C).

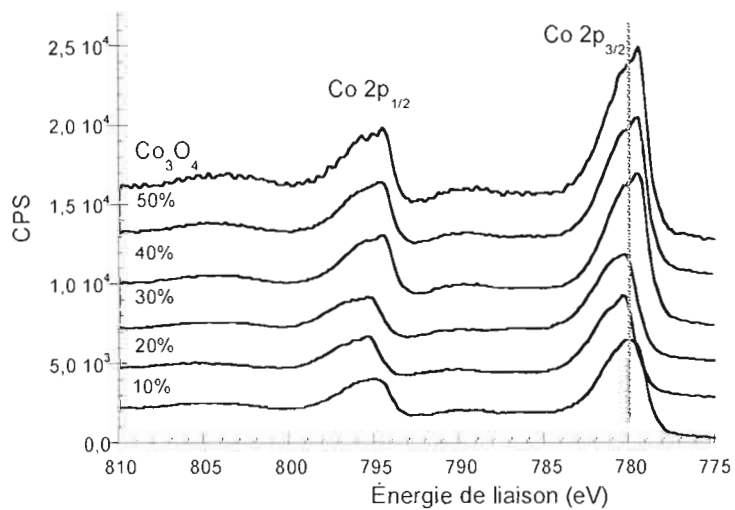


Figure 7.8 Spectres XPS du Co 2p en fonction du pourcentage de $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C).

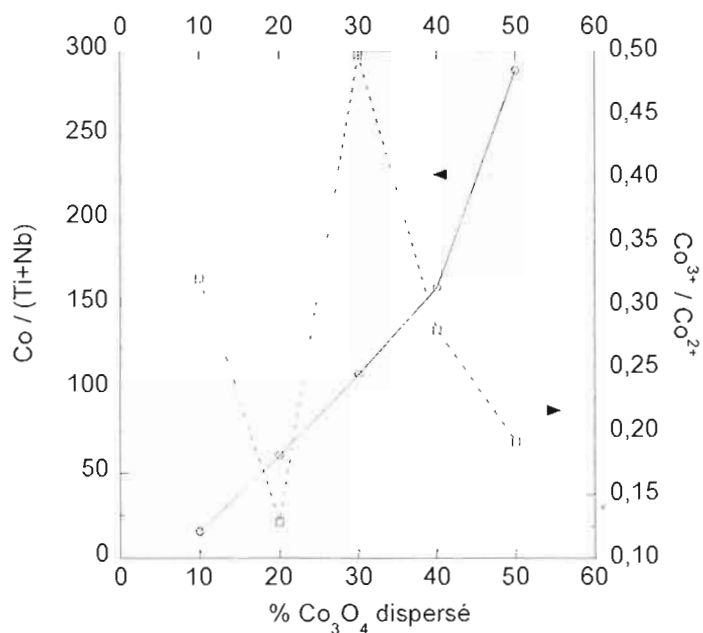


Figure 7.9 Rapport des signaux $\text{Co}/(\text{Ti}+\text{Nb})$ analysés par XPS et rapport des espèces $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ obtenu par déconvolution en fonction du pourcentage de $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C).

Un point qu'il demeurerait à confirmer du chapitre précédent était celui de l'oxygène O 1s à 529 eV attribué au réseau de l'oxyde spinelle (OI). En fonction du pourcentage dispersé, la figure 7.10 démontre qu'il y a augmentation de son intensité relative, de manière particulièrement claire à 30% Co_3O_4 . Ce phénomène s'explique par une croissance du signal de la phase spinelle (Co 2p) avec la dispersion qui est présenté sur cette même figure. Une tendance claire en fonction de la dispersion provient de la diminution de la bande d'oxygène non stoechiométrique (OIII) associée à des espèces du réseau en surface (-OH, -O) (tableau 6.3). Le mélange des phases rutile/ spinelle à plus faible taux de dispersion pourrait engendrer un nombre plus grand de défauts stoechiométriques démontrant une interaction importante du support dans la croissance des oxydes. L'intensité relative de la bande OII, associée à la phase $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$, demeure variable et n'apparaît pas reliée au rapport $\text{Co}/(\text{Ti}+\text{Nb})$ (relation non présentée). Pour l'oxyde

Co_3O_4 seul, De Konink *et al.*¹² ont associé la position de la bande OII à des oxygènes non-stoechiométriques (-OH) du réseau spinelle en lien avec la présence d'espèces CoOOH en surface (Co^{3+}). La diminution du rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ pour 30, 40 et 50% de dispersion ne concorde pas avec l'augmentation de la bande OII observée. La présence des deux types d'oxydes (Co_3O_4 et $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) rend difficile une explication claire sur la nature de cette bande.

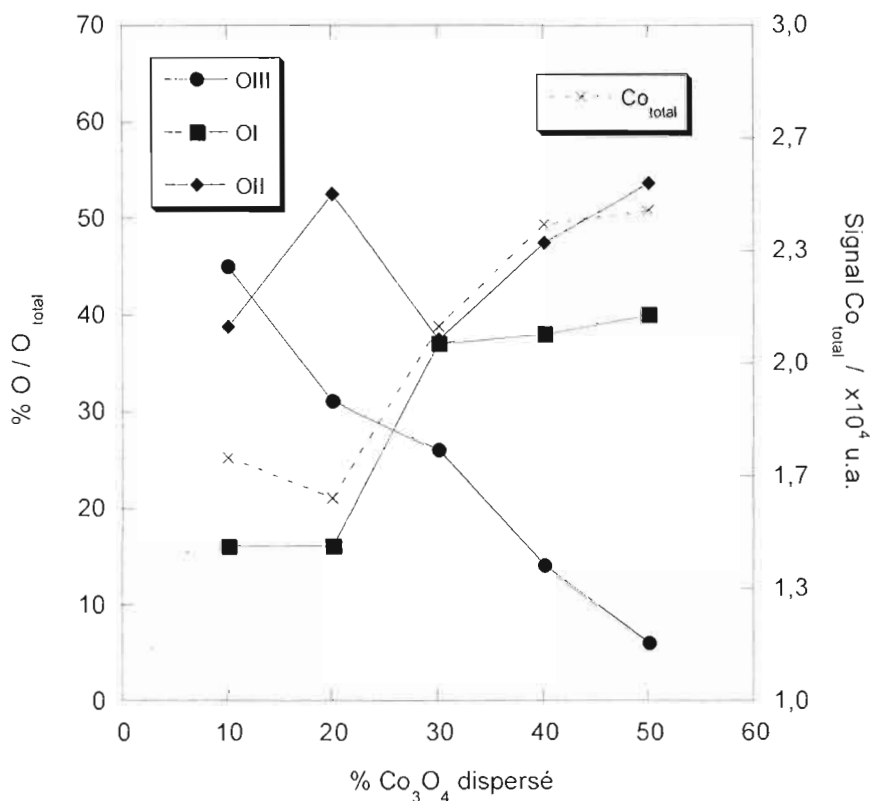


Figure 7.10 Pourcentage des différentes espèces chimiques de l'oxygène (O 1s, traits pleins) et signal du cobalt total (Co_{total} , traits pointillés) en fonction du pourcentage de $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C).

7.2 Caractérisations électrochimiques

7.2.1 Voltampérométrie cyclique de la RDO

La figure 7.11 présente les VC obtenus dans une solution KOH 1 M pour les poudres avec différents pourcentages de Co_3O_4 dispersé sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$. Cette figure, basée sur la surface géométrique, montre que l'intensité des pics A_1 et C_1 (équation [6.5]) augmente avec le pourcentage de Co_3O_4 dispersé à l'exception de 30% Co_3O_4 qui montre une charge sous le pic plus faible que 20% Co_3O_4 avec une activité électrocatalytique pour la RDO équivalente à celle de 50% Co_3O_4 dans le domaine de potentiel étudié. Globalement, cette tendance est due à une proportion directement plus grande de cobalt dans la composition du catalyseur, comme le laisse entendre la figure 7.12 (à l'exception de 20%). Cette figure met en relation la charge anodique du pic (A_1) et le signal XPS total du cobalt en fonction du pourcentage de Co_3O_4 dispersé. Cependant, en considérant les surfaces réelles corrigées en fonction du facteur de rugosité (figure 7.16 pour la cellule d'électrolyse), un maximum d'activité intrinsèque est obtenu avec un pourcentage de 20% de dispersion (figure 7.13). La charge sous le pic A_1 , caractéristique de l'activité électrocatalytique réelle, ne suit pas, dans ce cas, le pourcentage de dispersion.

La figure 7.14 présente le rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ qui diminue avec une augmentation de la charge A_1 . La charge apparaît davantage reliée à la présence de Co^{2+} que Co^{3+} comme le démontre cette même figure. Puisque le Co^{3+} est rapporté comme étant le site actif de la RDO, mais que la charge mesurée n'est pas reliée à sa concentration observée par XPS, il est possible de considérer que la charge A_1 est reliée à la présence de Co^{2+} en surface des poudres. Basés sur des observations¹² dénotant que les espèces Co^{2+} peuvent instantanément s'oxyder au contact de la solution alcaline pour former Co^{3+} (CoOOH), il est probable que les oxydes préparés dans ce travail consistent en une spinelle inverse où les ions Co^{2+} se retrouvent dans les sites octaédriques et les ions Co^{3+} dans les sites tétraédriques moins actifs (voir p.27). Ainsi, l'ordre décroissant de la charge A_1

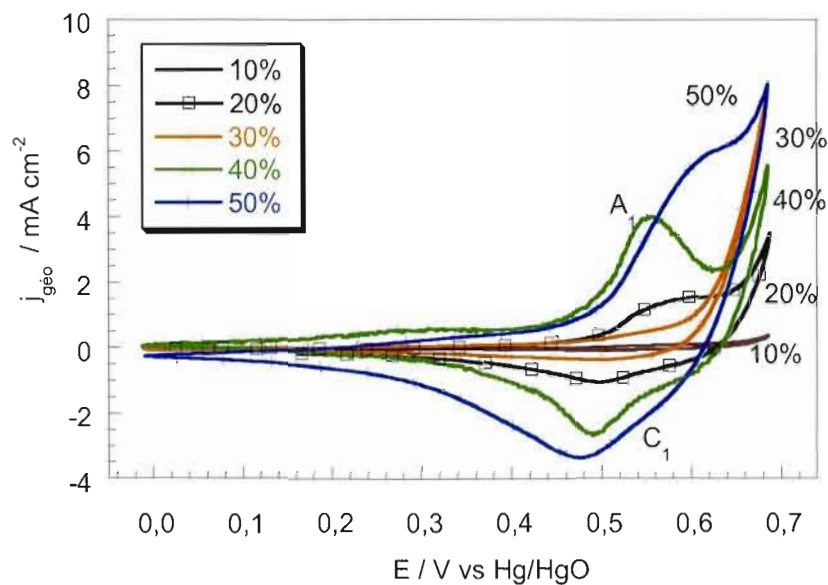


Figure 7.11 Voltampérogrammes cycliques à 20 mV s^{-1} de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) dispersé à différents pourcentages, dans KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface géométrique.

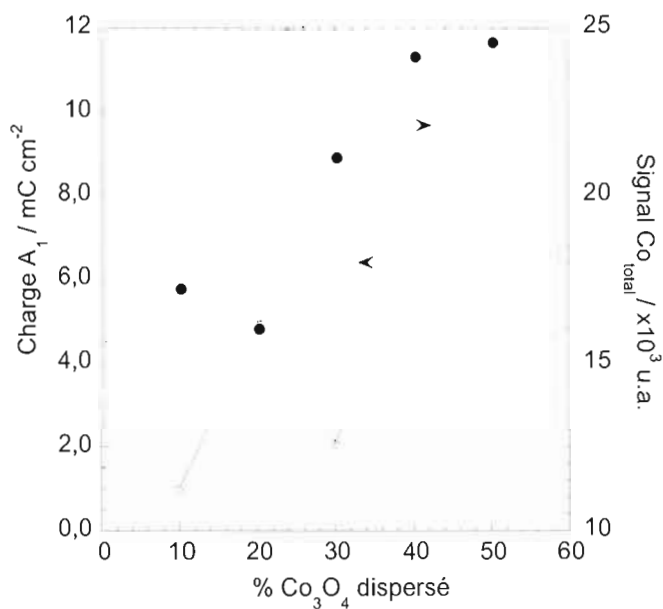


Figure 7.12 Charge anodique (A_1) basée sur la surface géométrique et signal total obtenu par XPS pour le cobalt en fonction du pourcentage de Co_3O_4 dispersé sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C).

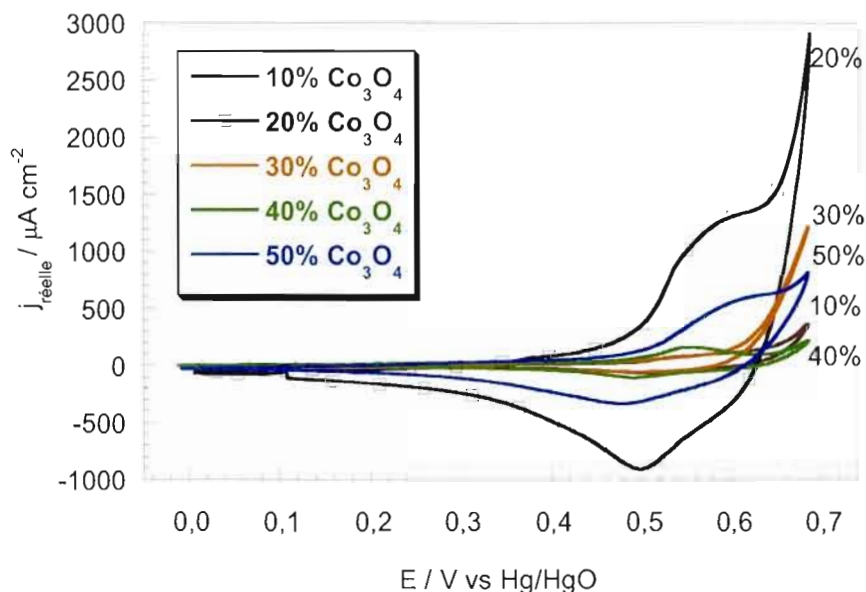


Figure 7.13 Voltampérommes cycliques à 20 mV s^{-1} de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) dispersé à différents pourcentages, dans KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface réelle.

basée sur la surface réelle ($20 > 50 > 40 > 10 > 30\%$ Co_3O_4) est l'inverse du rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ calculé par XPS qui est de $30 > 10 > 40 > 50 > 20\%$ Co_3O_4 . Il semblerait donc que l'activité électrocatalytique intrinsèque soit liée à la teneur en ions Co^{2+} en surface, à l'exception de l'électrode à base de la poudre 30% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$. Cette teneur de Co^{2+} en surface serait possiblement liée à des défauts de surfaces dus à des oxydes plus amorphes. Il faut seulement spécifier que ni la spectroscopie Raman ni la diffraction des rayons-X ne concordent parfaitement avec ces observations.

Une comparaison des VC obtenus sur RRDE (B) et dans la cellule d'électrolyse (A) à la figure 7.15 permet d'observer que l'activité électrocatalytique varie en fonction du type de film formé avec un maximum dans la cellule d'électrolyse. Une différence des facteurs de rugosité (FR) est observée à la figure 7.16. Bien que les tendances demeurent les mêmes, les valeurs nominales varient

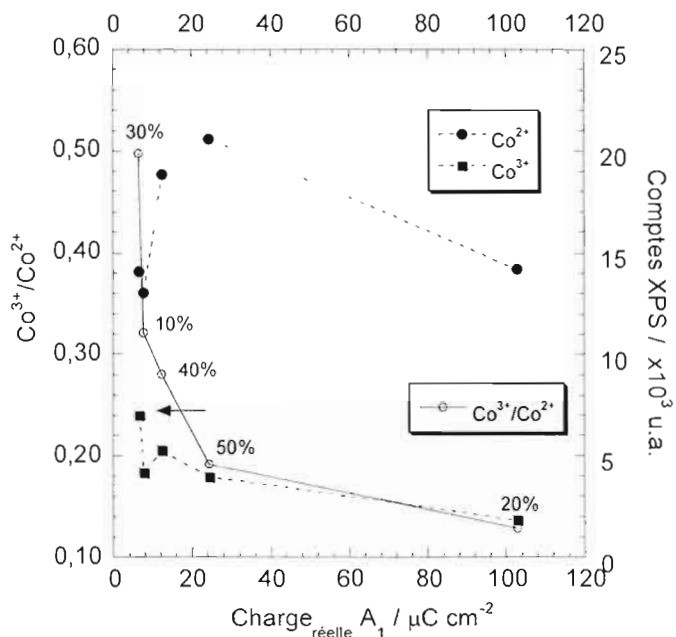


Figure 7.14 Rapports $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ et comptes obtenus par XPS pour les espèces Co^{3+} et Co^{2+} en fonction de la charge anodique A_1 corrigée pour la surface réelle.

avec des facteurs de rugosité plus élevés pour l'électrode B. Ce phénomène peut être lié à la méthode de préparation des électrodes. Le chauffage dont est l'objet l'électrode A, lors de la formation du film, pourrait influencer la dispersion du polymère et engendrer une activité électrocatalytique différente de l'électrode B. Les particules moins recouvertes de B auraient un FR plus grand. Par spectroscopie d'impédance, la résistance en série de la cellule A ne dépasse pas $3,5 \Omega$, alors que celle de la cellule B est près de 9Ω . Bien que ces valeurs n'incluent pas uniquement la résistance du film, mais aussi celle de la solution et des contacts électriques, elles pourraient expliquer les différences d'activité observées.

Les valeurs des densités de courant réelles à un potentiel de 700 mV vs Hg/HgO , pour des VC réalisés à 20 mV s^{-1} dans les mêmes conditions expérimentales que celles rapportées dans la littérature pour des oxydes Co_3O_4 non dispersés, sont données dans le tableau 7.2. Les performances sont dépendantes

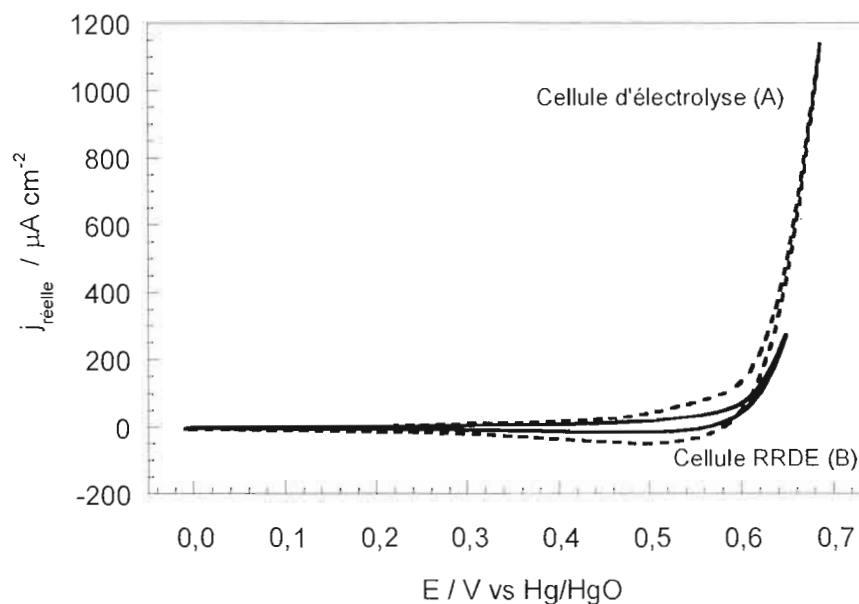


Figure 7.15 Comparaison des VC à 20 mV s^{-1} dans KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$ de $30\% \text{ Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) corrigés en fonction de la surface réelle, pour les deux type d'électrode de carbone vitreux utilisés : Cellule d'électrolyse (A) et électrode RRDE (B).

de la méthode de synthèse et des substrats. Néanmoins, en considérant la plus conservatrice des valeurs (électrode B), les résultats démontrent une performance accrue selon notre méthode de dispersion qui implique une faible quantité de cobalt. Ceci peut être associé soit à une contribution du support qui demeure pourtant faible, soit à un effet synergétique important entre le support et le matériau électrocatalyseur.

En catalyse, ce phénomène est connu sous le nom de « interaction métal-support forte » qui est aussi retrouvé pour des supports d'oxydes de différentes natures. Cette interaction est retrouvée entre un métal ayant des orbitales d vacantes (d^1-d^5), tel le titane, et un métal possédant des orbitales antiliantes remplies (d^6-d^9) tel le cobalt. La conséquence d'une telle interaction est une liaison M-M plus forte, ou dans le cas d'oxydes, une liaison M-O-M plus forte, diminuant

l'énergie d'adsorption des espèces en surface et facilitant leur désorption ayant comme résultats une augmentation de la cinétique des réactions¹²⁸.

Les résultats obtenus avec l'électrode A sont particulièrement prometteurs, avec une densité de courant entre 5x et 380x celle d'électrodes contenant un oxyde Co_3O_4 non dispersé.

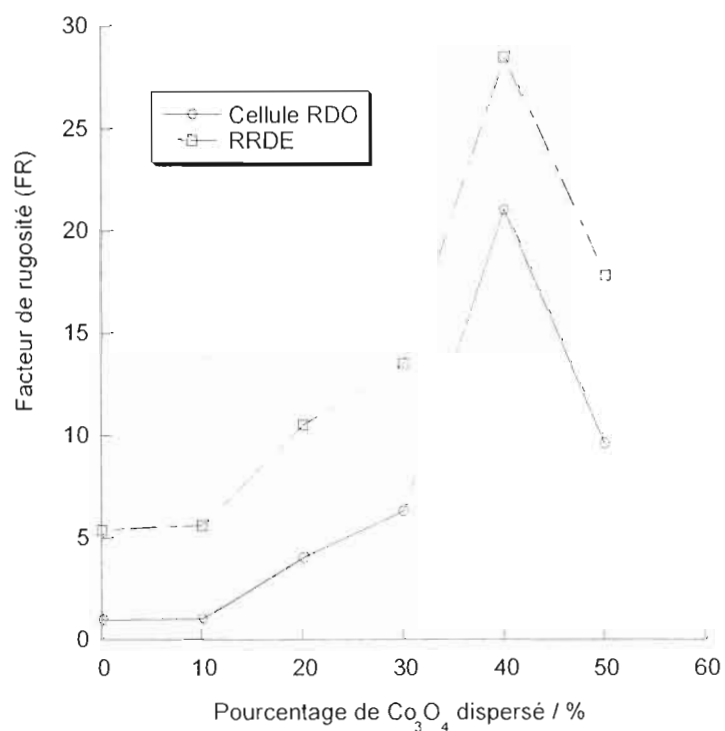


Figure 7.16 Facteur de rugosité (FR) en fonction du pourcentage dispersé de Co_3O_4 pour l'électrode de la cellule d'électrolyse pour la RDO et de la cellule RRDE.

Tableau 7.2 Densités de courant réelles (j) à 700 mV vs Hg/HgO, KOH 1 M, déterminées par voltampérométrie cyclique à 20 mV s^{-1} retrouvées dans la littérature pour des électrodes à base de Co_3O_4 non dispersé.

Électrodes	Méthode de préparation	j ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CdO}/\text{verre}^{129}$	nébulisation réactive	96
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CdO}/\text{verre}^{52}$	nébulisation réactive	29
$\text{Co}_3\text{O}_4^{127}$	précipitation des carbonates	218
$\text{Co}_3\text{O}_4^{130}$	sol-gel	103
$\text{Co}_3\text{O}_4^{96}$	sol-gel	150
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}^{55}$	nébulisation réactive	3
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}^{31}$	nébulisation réactive	14
30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$		1140
	sol-gel (électrode A)	610 (à 650 mV)
	sol-gel (électrode B)	280 (à 650 mV)

7.2.2 Pentas de Tafel de la RDO

Les courbes de polarisation sont présentées à la figure 7.17 dont les densités de courant sont corrigées en fonction de la surface réelle. La RDO a été observée pour des potentiels au-delà de 0,6 V vs Hg/HgO comme le présentent les voltampérogrammes cycliques de la figure 7.13. Les courbes montrent un ordre semblable aux VC obtenus à la figure 7.13. En comparaison avec l'oxyde support sans dispersion, la contribution intrinsèque de Co_3O_4 est notoire. Deux pentes sont observées : la première se situe entre 10^{-5} et $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ et la seconde est à plus haute densité de courant. Afin de limiter la destruction du film par la présence de bulles de O_2 , cette dernière pente n'a pas été prolongée à des densités de courant supérieures. La meilleure activité électrocatalytique est associée à l'électrode à base de 20% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$.

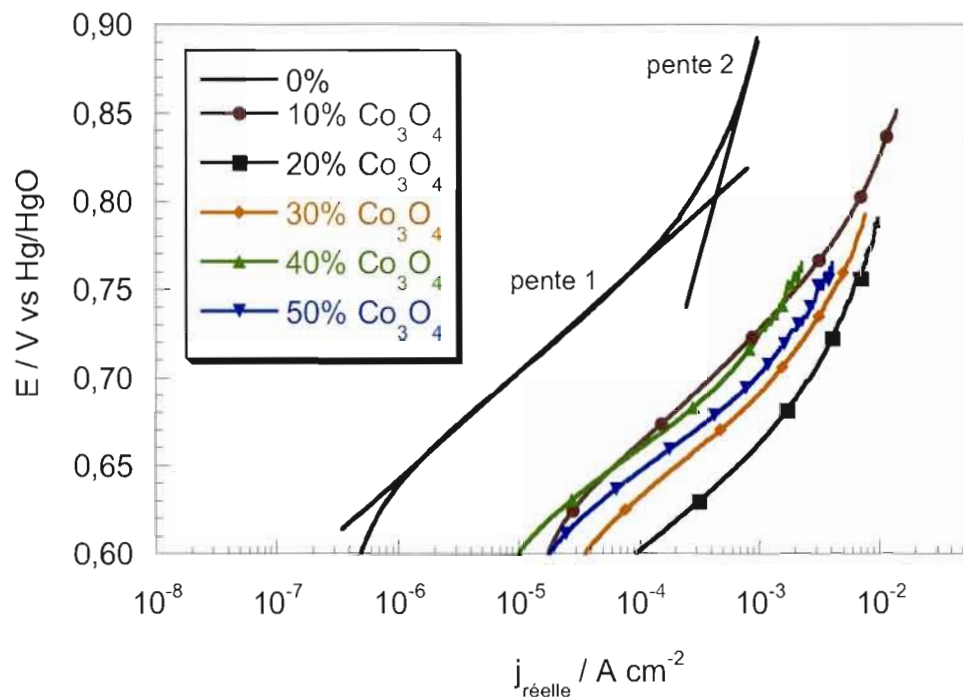


Figure 7.17 Courbes de polarisation obtenues par balayage linéaire à 1 mV s^{-1} des différents pourcentages de Co_3O_4 sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ recuit à 775°C dans une solution de KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$. Courbes corrigées de la chute ohmique. Densités de courant corrigées en fonction de la surface réelle.

Les valeurs des pentes de Tafel, présentées au tableau 7.3, varient entre 50 et $63 \text{ mV décade}^{-1}$. Avec une augmentation du pourcentage de cobalt, ces pentes tendent à diminuer, ce qui laisse entendre que le mécanisme peut changer. Encore une fois, l'interaction possible avec le support influence les performances de l'électrocatalyseur dispersé.

La comparaison aux valeurs de la littérature à $0,7 \text{ V}$ obtenues des courbes de polarisation (pentes de Tafel) démontre une grande activité électrocatalytique de nos oxydes, jusqu'à $2x$ ($20\% \text{ Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) le meilleur résultat présenté de la littérature, pour un composé de faible dispersion (tableau 7.4).

Tableau 7.3 Pentas de Tafel en fonction du pourcentage dispersé de Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) dans KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$.

Pourcentage dispersé	Pentes de Tafel (mV décade ⁻¹)
0%	60
10%	63
20%	58
30%	58
40%	51
50%	50

Tableau 7.4 Comparaison des densités de courant réelles de Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) selon les pentas de Tafel (figure 7.17) avec la littérature.

Matériau et synthèse	$j_{\text{réelle}} / \mu\text{A cm}^{-2}$ (à 0,7 V vs Hg/HgO)
Co_3O_4 / Ni ¹²⁷ (précipitation des carbonates)	220
Co_3O_4 / Ni ¹³¹ (précipitation des hydroxydes)	1350
Co_3O_4 / Ni ⁵⁵ (recouvrement sous forme de film mince)	420
Co_3O_4 / C ⁹⁶ (sol-gel)	150
Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (sol-gel)	400-2780

7.2.3 La réaction de réduction de l'oxygène

La réduction de l'oxygène sur les oxydes $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C), a été étudiée dans une solution KOH 1 M saturée en oxygène. Les voltampérogrammes linéaires (0 RPM) sont présentés à la figure 7.18. Le maximum de densité de courant de pic géométrique est observé pour 30% et suivent 20% > 50% > 10% > 40% > 0%. Le potentiel d'initiation de la RRO demeure le même à l'exception de 40%; celui-ci offre un minimum en courant et en potentiel en comparaison aux autres oxydes. Ces résultats ne correspondent pas à la tendance des facteurs de rugosité (figure 7.16), donc de la surface des électrodes. En fonction de la surface réelle, pour 30%, la densité de courant du pic de la RRO devient équivalente à celle du support mais avec une meilleure activité electrocatalytique à un potentiel plus cathodique (figure 7.19). En termes de densités de courant (à $-0,3 \text{ V vs Hg/HgO}$), l'ordre d'activité electrocatalytique intrinsèque (10% > 20% > 30% > 50% > 40%) est similaire à celui de la RDO (à l'exception de 10% de Co_3O_4). Cette tendance pourrait être due en partie à une plus faible conductivité de l'oxyde Co_3O_4 lorsque l'épaisseur du film dispersé augmente. D'autant plus que le comportement semi-conducteur de type p rapporté pour Co_3O_4 implique, à des potentiels plus cathodiques, un appauvrissement en porteurs de charge majoritaires (trous).

La résistance d'un matériau de type spinelle peut être estimée par la différence de potentiels des pics anodique et cathodique A_1/C_1 de la figure 7.13, exprimée selon ΔE_p , qui devrait tendre vers 59 mV pour un système réversible impliquant un transfert d'électron contrôlé par la diffusion. La figure 7.20 montre que le ΔE_p ne varie pas de manière constante avec l'augmentation du pourcentage de dispersion. Toutefois, on peut observer que le potentiel de pic de la RRO varie de manière inverse au ΔE_p , devenant plus cathodique avec une augmentation du ΔE_p . La variation du ΔE_p peut provenir du recouvrement variable des poudres par un film polymère (PVDF-HFP) qui bloque la diffusion des ions OH^- ou de la résistance intrinsèque du matériau des électrodes. La répétabilité des mesures (2x) démontre

que la distribution du polymère n'est pas une explication totalement appropriée. En considérant que le recouvrement par le PVDF-HFP est similaire pour les différentes électrodes composites étudiées, la variation du ΔE_p peut être associée à une résistance apportée par les frontières entre particules observées par MEB. Ces frontières résultent de l'effet de la structure de surface des poudres $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ sur la dispersion de Co_3O_4 . Par conséquent, la RRO se retrouve influencée avec des potentiels de pics voltampérométriques plus négatifs pour des ΔE_p plus grands.

À la figure 7.21, un exemple typique des courants mesurés au disque et à l'anneau sous une vitesse de rotation de 500 rpm est présenté. Le nombre d'électrons échangés par molécule d' O_2 et le pourcentage de peroxyde formé sont calculés de cette figure en utilisant les équations [2.24] et [2.25]. Le nombre d'électrons transférés (figure 7.22) montre un maximum pour l'électrode avec 40% Co_3O_4 dispersé, tendant vers $4e^-$ transférés (3,68 à -0,7 V vs Hg/HgO) comme rapporté dans la littérature pour Co_3O_4 .¹³² Ce pourcentage présente aussi à la figure 7.23 un minimum de peroxyde formé (17% à -0,7 V). Les tendances entre les figures 7.22 et 7.23 sont inévitablement les mêmes. Ces résultats démontrent que le support produit une contribution non-négligeable à la formation de peroxyde qui est minimisée par la contribution du catalyseur à pourcentages plus élevés, avec un maximum à 40%.

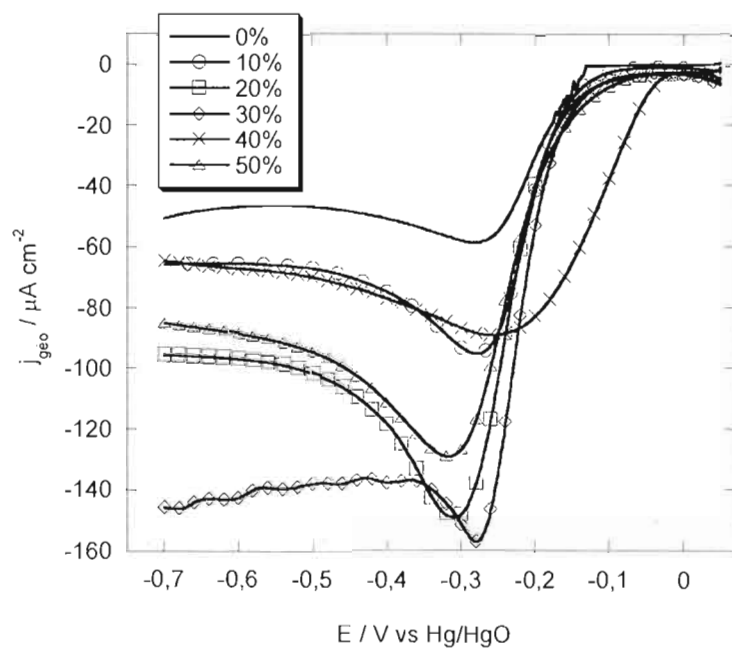


Figure 7.18 RRO à 2 mV s^{-1} et 0 rpm en fonction du pourcentage de dispersion de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ (775°C), dans une solution de KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface géométrique.

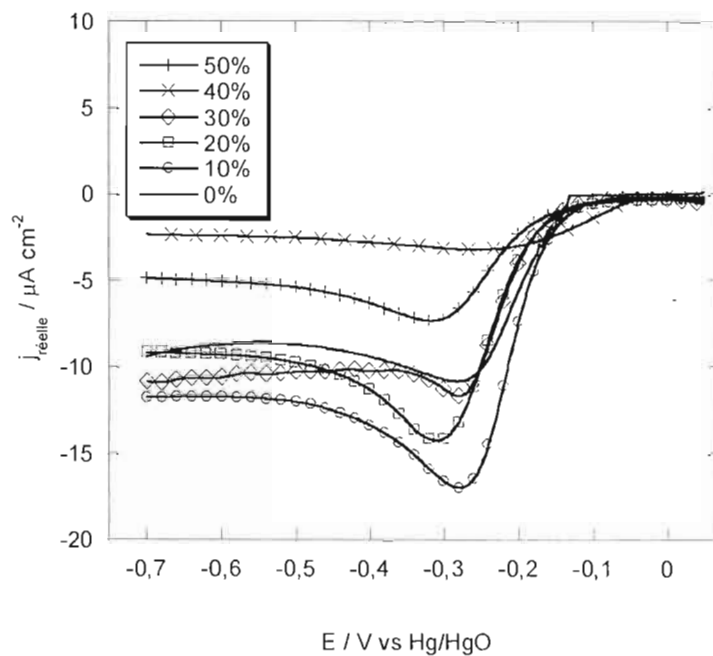


Figure 7.19 RRO à 2 mV s^{-1} et 0 rpm en fonction du pourcentage de dispersion de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface réelle.

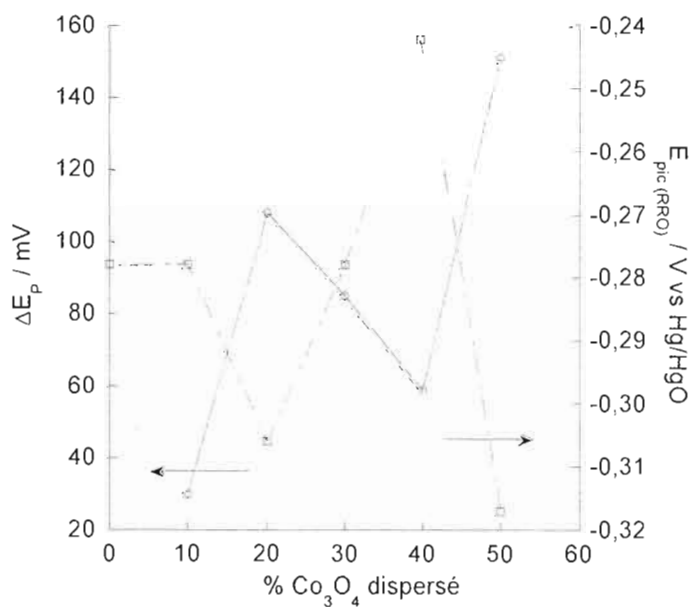


Figure 7.20 Différence de potentiel entre les pics A_1 et C_1 (ΔE_P , tirée de la figure 7.13) et potentiel du pic de la RRO en fonction du pourcentage de dispersion de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C).

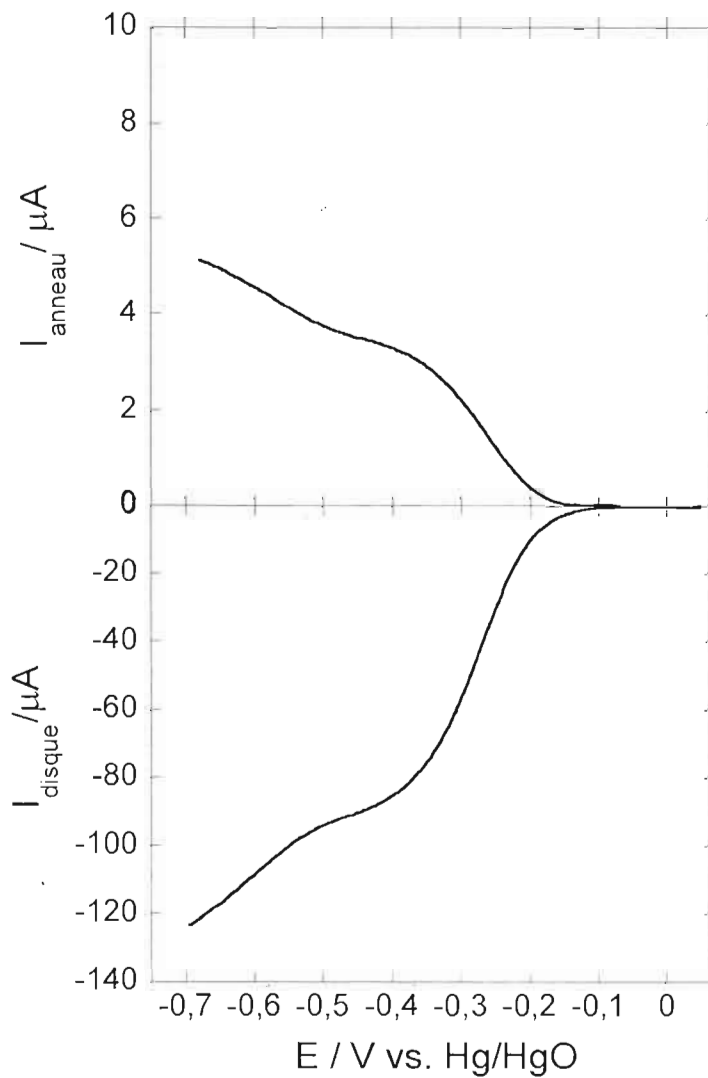


Figure 7.21 Exemple typique des voltampérogrammes linéaires à 2 mV s^{-1} au disque et à l'anneau de l'électrode disque-anneau tournante, à 500 rpm, dans une solution KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$, saturée en oxygène. Exemple donné pour 30% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ (775°C).

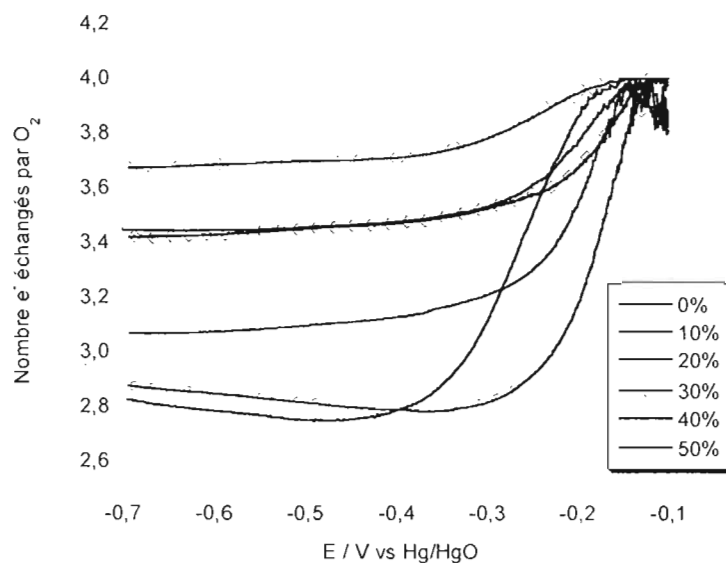


Figure 7.22 Nombre d'électrons échangés en fonction du potentiel pour différents pourcentages de $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) à 500 rpm, dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$ saturée en oxygène.

Le meilleur pourcentage de Co_3O_4 apparaît être celui de 30% avec une bonne activité électrocatalytique géométrique et intrinsèque pour la RDO couplé à une très bonne activité géométrique et intrinsèque à surtension élevée ($n=3,4$) pour la RRO. De plus, la faible masse de Co_3O_4 utilisée permet de diminuer la quantité de cobalt dans un contexte de coût de production.

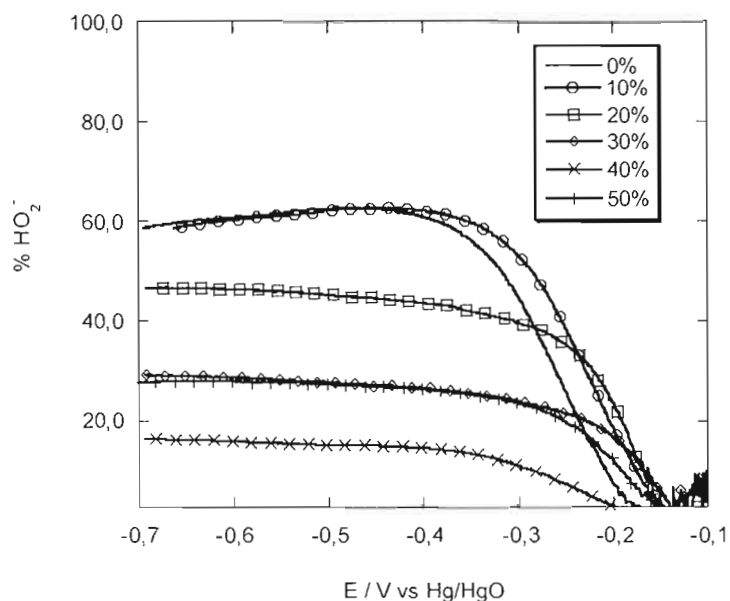


Figure 7.23 Pourcentage de peroxyde formé en fonction du potentiel pour différents pourcentages de dispersion de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C), à 500 rpm, dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$ saturée en oxygène.

7.3 Comparaison entre la dispersion chimique et mécanique de 30% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C)

Dans cette partie du travail, la dispersion chimique par imprégnation d'une solution sol-gel des particules de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ est comparée à un mélange mécanique des poudres d'oxyde Co_3O_4 (non-dispersée) obtenues par méthode sol-gel dans les mêmes proportions, soit 30% Co_3O_4 et 70% $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$. Le comportement electrocatalytique avant et après RRO a été étudié sur la RRDE pour les films composites préparés.

7.3.1 Voltampérométrie cyclique de la RDO

La figure 7.24 présente les voltampérogrammes cycliques pour les deux types de dispersion, basés sur les surfaces géométriques. La charge du couple redox

A_1/C_1 est plus grande pour le mélange mécanique alors que le début de la RDO s'effectue à un potentiel plus anodique. La position des pics A_1 et C_1 n'apparaît pas modifiée. Pour un potentiel dans la région de la RDO, par exemple 0,62 V, la densité de courant est plus élevée pour la dispersion chimique. En fonction de la surface réelle tenant compte du facteur de rugosité (tableau 7.5), la RDO est présentée à la figure 7.25. L'activité électrocatalytique demeure plus élevée pour la dispersion chimique malgré que les charges A_1 et C_1 soient plus importantes pour la dispersion mécanique. Le rapport d'espèces $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (Co_3O_4), révélé par XPS, est cependant beaucoup plus élevé pour la dispersion chimique (0,49) que pour la méthode mécanique (0,19). Étant donné que l'oxyde Co_3O_4 est reconnu comme étant de type spinelle normale avec Co^{3+} dans les sites octaédriques¹², cela appuie le raisonnement d'une distribution cationique inverse dans le cas de la dispersion chimique. Cela implique en conséquence que les espèces Co^{3+} dans les sites tétraédriques sont moins actives pour la RDO mais que l'interaction avec le support pourrait favoriser une activité électrocatalytique plus élevée.

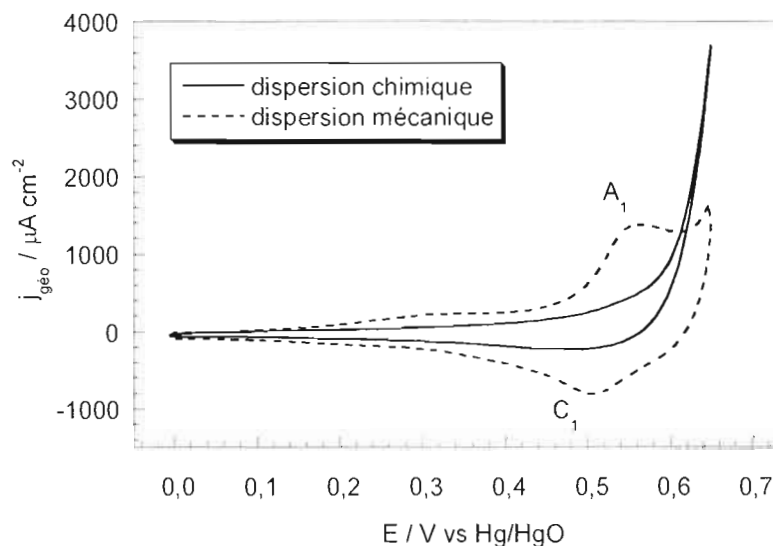


Figure 7.24 Voltampérommes cycliques à 20 mV s^{-1} sur d'une électrode RRDE contenant une poudre dispersée chimiquement ou mécaniquement ($30\% \text{ Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) dans $\text{KOH } 1 \text{ M}$ à $T=22^\circ\text{C}$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface géométrique.

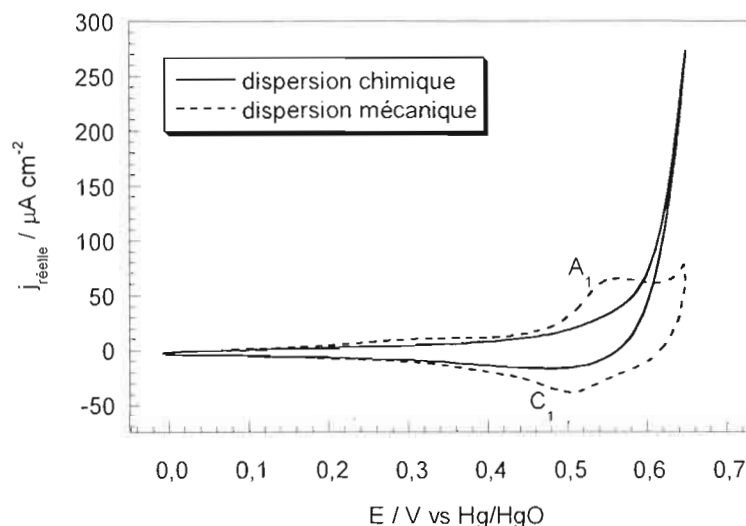


Figure 7.25 Voltampérogrammes cycliques à 20 mV s^{-1} d'une électrode RRDE contenant une poudre dispersée chimiquement ou mécaniquement ($30\% \text{ Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) dans KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$. Densités de courant corrigées en fonction de la surface réelle.

Le facteur de rugosité (FR), présenté au tableau 7.5, démontre que les poudres dispersées mécaniquement ont une plus grande surface électrochimiquement active due à une contribution importante de la surface de l'oxyde Co_3O_4 (seul), telle qu'observée au chapitre 6. Toutefois, les mesures BET n'ont pas été réalisées en fonction du pourcentage de dispersion en raison des faibles quantités synthétisées. Après polarisation cathodique (RRO), les FR montrent une légère perte de surface suite probablement à une détérioration mécanique des films due au dégagement gazeux lors de la RDO. Toutefois, cette perte de surface est petite et l'activité électrocatalytique n'est pas affectée (résultats non présentés).

Il est intéressant de comparer nos résultats du mélange mécanique avec la densité de courant ($j_{\text{réelle}}$) obtenue à $0,65 \text{ V vs Hg/HgO}$, dans les mêmes conditions

expérimentales que celles utilisées dans ce travail à une électrode (RRDE) recouverte d'un film composite contenant, en plus du PVDF, 23,5% Co_3O_4 et 76,5% Vulcan XC-72R mélangés mécaniquement. Les résultats obtenus de $8,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ vs $75 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30% Co_3O_4 et 70% $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) mettent en relief l'avantage du support $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ par rapport au noir de carbone.

7.3.2 Voltampérométrie linéaire pour étude de la RRO

La figure 7.26 montre que le potentiel de pic voltampérométrique pour la RRO (0 rpm) n'est pas affecté par la méthode de dispersion et correspond au potentiel de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (seul). Les densités de courant géométriques sont, comme pour la RDO, plus élevées pour l'oxyde dispersé chimiquement et beaucoup plus grandes que celles associées au support seul. Les densités de courant intrinsèques (figure 7.27) sont aussi plus élevées pour Co_3O_4 dispersé chimiquement mais équivalentes à celles du support seul. L'ajout de Co_3O_4 sur le support amène cependant un nombre d'électrons échangés plus élevé (figure 7.28) avec deux fois moins de peroxyde formé pour la dispersion chimique (figure 7.29). Cette méthode de dispersion est donc davantage performante que la dispersion par méthode mécanique pour laquelle le support doit contribuer de manière non négligeable à la RRO par la formation de peroxyde.

Comme pour la RDO, un net avantage du support conducteur est observé par rapport au noir de carbone en comparant les résultats à la littérature pour un mélange mécanique. Sur une électrode RRDE de carbone vitreux, un film composite, constitué de 23,5% Co_3O_4 et 76,5% Vulcan XC-72R, a montré une densité de courant ($j_{\text{réelle}}$) de $-0,45 \mu\text{A cm}^{-2}$ vs $-5,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30% Co_3O_4 et 70% $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) à $-0,30 \text{ V}$ vs Hg/HgO avec un nombre d'électrons échangés de 3,0 dans les deux cas.

Tableau 7.5 Facteur de rugosité (FR) avant et après polarisation cathodique (RRO).

30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C)	FR avant	FR après
Dispersion chimique	13,7	12,8
Dispersion mécanique	21,1	20,4

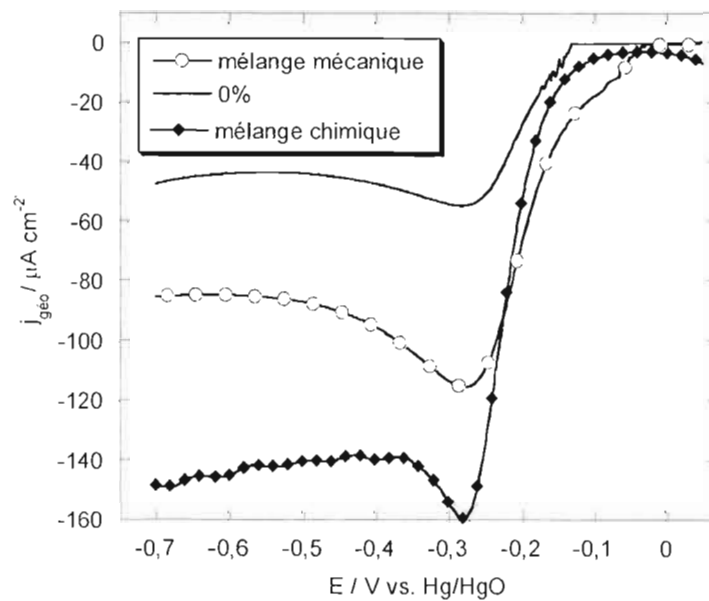


Figure 7.26 Voltampérommes linéaires à 0 rpm et 2 mV s^{-1} , dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$ saturée en oxygène, à deux électrodes 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) préparées par différentes méthodes de dispersion et à une électrode ne contenant pas de Co_3O_4 . Densités de courant corrigées selon la surface géométrique.

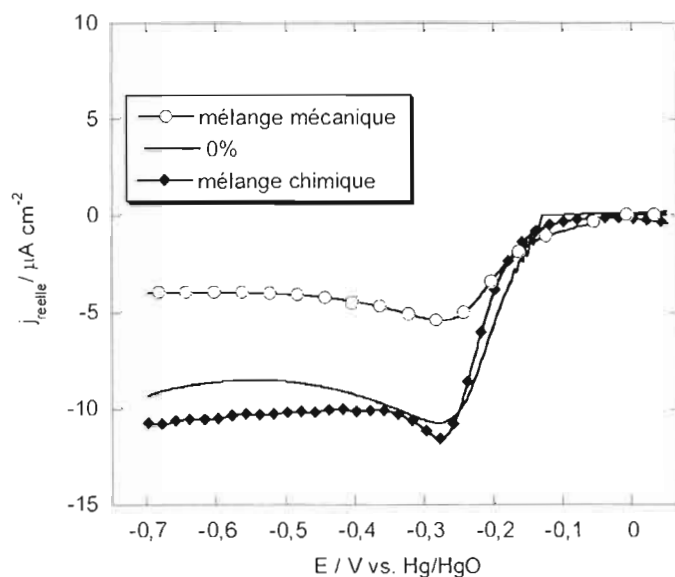


Figure 7.27 Voltampérommes linéaires à 0 rpm et 2 mV s^{-1} , dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$ saturée en oxygène, à deux électrodes 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) préparées par différentes méthodes de dispersion et à une électrode ne contenant pas de Co_3O_4 . Densités de courant corrigées selon la surface réelle.

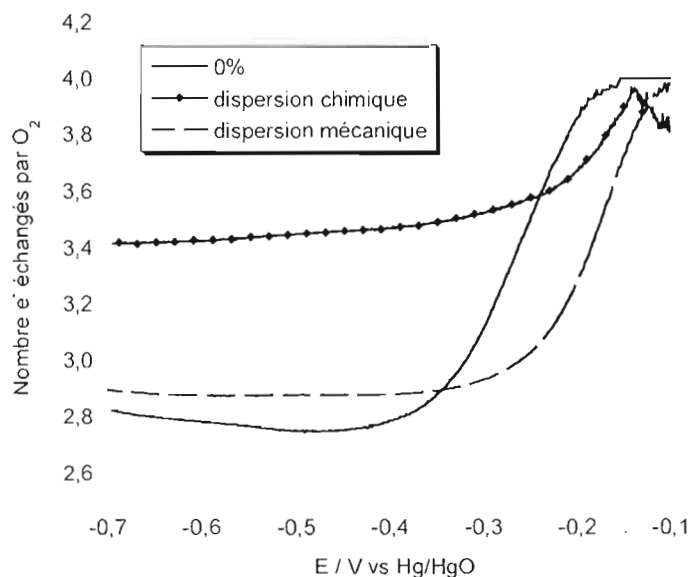


Figure 7.28 Nombre d'électrons échangés en fonction du potentiel (500 rpm) dans une solution de KOH 1 M à $T=22^\circ\text{C}$ saturée en oxygène, pour une dispersion mécanique et chimique de l'oxyde 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) et de l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) seul.

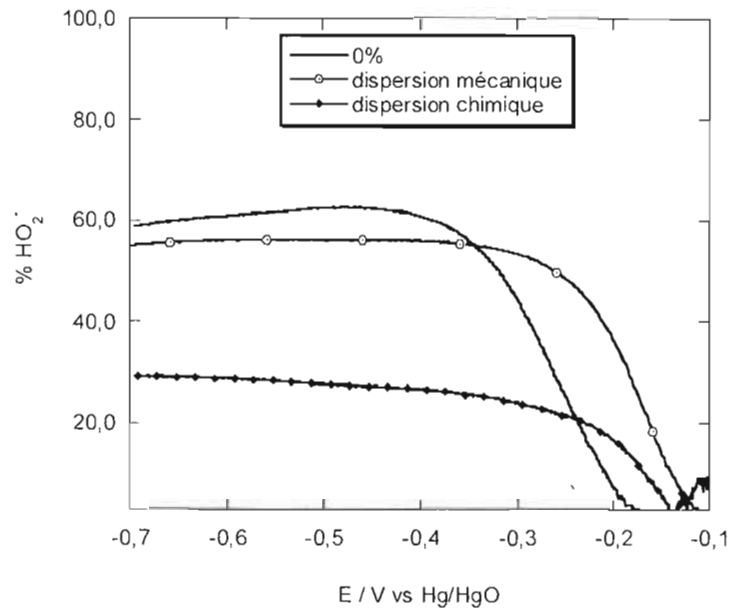


Figure 7.29 Pourcentage de peroxyde formé en fonction du potentiel (500 rpm) dans une solution de KOH 1 M à $T=22^{\circ}\text{C}$ saturée en oxygène, pour une dispersion mécanique et chimique de l'oxyde 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) et de l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) seul.

CHAPITRE VIII

Électrode à air bifonctionnelle à base de 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ en milieu alcalin

8.1 Introduction

Ce chapitre rapporte une partie des résultats obtenus lors d'un stage au Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris (CNAM) dans le laboratoire d'Électrochimie Industrielle du professeur émérite Jean-François Fauvarque. Ce dernier a développé une expertise dans le domaine des piles à combustible alcalines à électrolyte solide. L'objectif principal du projet était d'apprendre à construire des électrodes à diffusion gazeuse (EDG) bifonctionnelles dans les règles de l'art pour les accumulateurs métal-air afin d'avoir une idée des densités de courant obtenues avec notre matériau d'électrode 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C). La méthode de fabrication étant préalablement optimisée pour des carbones platinisés, il a été nécessaire de le faire pour les poudres catalyseurs développées dans notre laboratoire. Ces résultats, basés sur des oxydes $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0,6$) mélangés mécaniquement avec un noir de carbone (Vulcan XC-72) et un agent liant (Teflon), ne seront pas présentés dans ce chapitre. Néanmoins, nous en retenons que les électrodes de ce chapitre seront fabriquées avec un recouvrement de $3,5 \text{ mg cm}^{-2}$ de catalyseur (oxyde) avec une couche électrocatalytique composée de 12% Teflon® et 88% de Co_3O_4 (30%) / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C). Les électrodes à diffusion gazeuse ainsi fabriquées ont été étudiées comme matériau bifonctionnel pour la RRO et la RDO, puis comparées à des EDG sans couche catalytique composées de 30% Teflon® et 70% Vulcan XC-72.

8.2 Matériel et méthode

8.2.1 Fabrication des électrodes

Tout d'abord, les électrodes à diffusion gazeuse ont été fabriquées en déposant une couche hydrophobe (couche de diffusion gazeuse) composée de 30% Teflon® et 70% Vulcan XC-72 (Cabot Corp.) sur une mousse de Ni (380 g cm^{-2} , $580 \mu\text{m}$ d'épaisseur, Inco Europe Ltd). Cette étape consistait à ajouter 5 g d'une solution de polytetrafluoroéthylène ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, PTFE, 60% m/m dans l'eau, Aldrich) à 20 ml d'eau distillée et d'y ajouter 7 g de Vulcan XC-72. La pâte obtenue a été mélangée et une quantité appropriée d'éthanol (95%) a été ajoutée afin d'obtenir une pâte malléable. Cette pâte a été étendue et pressée (153 kg cm^{-2}) sur une mousse de Ni (288 cm^2) pour être ensuite séchée à 80°C pendant 12 h. Par la suite, la suspension catalytique composée de 88% Co_3O_4 (30% m/m) / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) et 12% PTFE dans une solution H_2O distillée: EtOH (95%) de 1 :4 a été déposée sur l'électrode (Ni+couche de diffusion) chauffée à 200°C à l'aide d'un fusil à vaporisation jetable (Preval Sprayer) par minces couches successives. La couche active déposée a été par la suite séchée à 80°C pendant 12 h et pressée (14 kg cm^{-2}) pour être utilisée comme telle dans les analyses. Le recouvrement de catalyseur est de $3,5 \text{ mg cm}^{-2}$ pour une surface totale d'électrode de 4 cm^2 .

8.2.2 Caractérisations électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans la cellule fabriquée à trois électrodes illustrée à la figure 8.1. L'électrode à diffusion gazeuse (EDG) est insérée au-dessus du compartiment à gaz alors que le compartiment supérieur contient la solution électrolytique KOH 1 M à la température de la pièce (22°C), la contre-électrode (C.E., titane platinisé) et l'électrode de référence Hg/HgO/KOH 1M (110 mV vs E.N.H.) amenée le plus près possible de la EDG par un capillaire de Luggin fritté à l'une des extrémités. Le compartiment à gaz était saturé par de $\text{O}_{2(\text{g})}$ (4,8 pp) à un débit de 600 ml min^{-1} . Les mesures électrochimiques ont été obtenues à l'aide d'un potentiostat VoltaLab 40 (Radiometer Analytical). Les mesures ont été

enregistrées en mode galvanostatique jusqu'à l'obtention de potentiels stables (5-20 min) suite à un trempage dans une solution KOH 1 M de 24 h. La chute ohmique (IR_u) a été calculée à partir de mesures d'impédance réalisées entre 65 000 et 0,1 Hz (polarisation de 0 V vs Hg/HgO). La valeur de la résistance non compensée (R_u) a été obtenue par l'intersection du diagramme de Nyquist ($Z_{\text{imaginaire}}$ vs $Z_{\text{réel}}$) avec l'axe des $Z_{\text{réel}}$ à fréquences élevées.

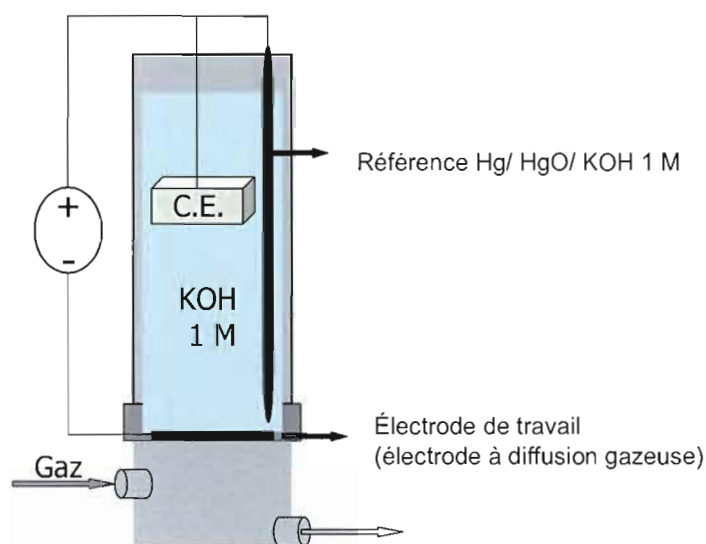


Figure 8.1 Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les analyses électrochimiques des électrodes à diffusion gazeuse (électrodes de travail); contre-électrode (C.E.): titane platinisé; électrode de référence : Hg/HgO dans une solution KOH 1 M et $T=22^{\circ}\text{C}$.

8.3 Résultats

8.3.1 L'étude de la RRO

Les courbes de polarisation obtenues avec et sans catalyseur pour la RRO sont présentées à la figure 8.2. L'activité electrocatalytique sans catalyseur est reliée au carbone de la couche hydrophobe qui demeure actif avec un mouillage partiel de l'électrode. Son activité est connue pour être associée à la formation de peroxyde (processus à 2é). La présence du catalyseur 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) améliore grandement les performances avec une densité de courant géométrique de -100 mA cm^{-2} à $-0,3 \text{ V}$ vs Hg/HgO.

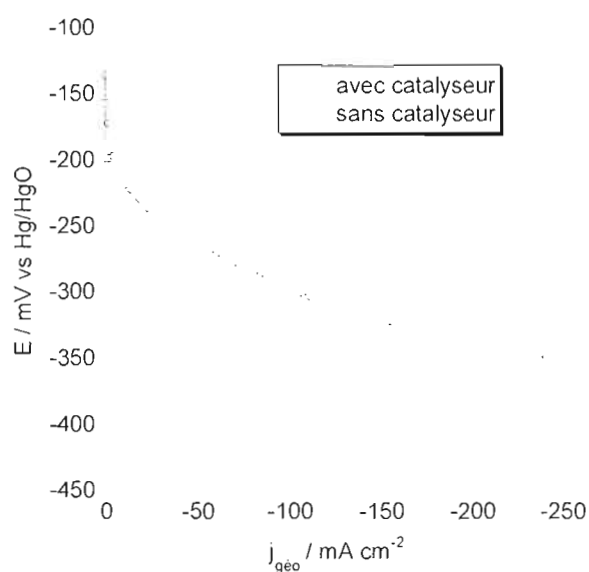


Figure 8.2 Courbes de polarisation pour la RRO de EDG avec 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) et sans catalyseur. Potentiels corrigés de la chute ohmique.

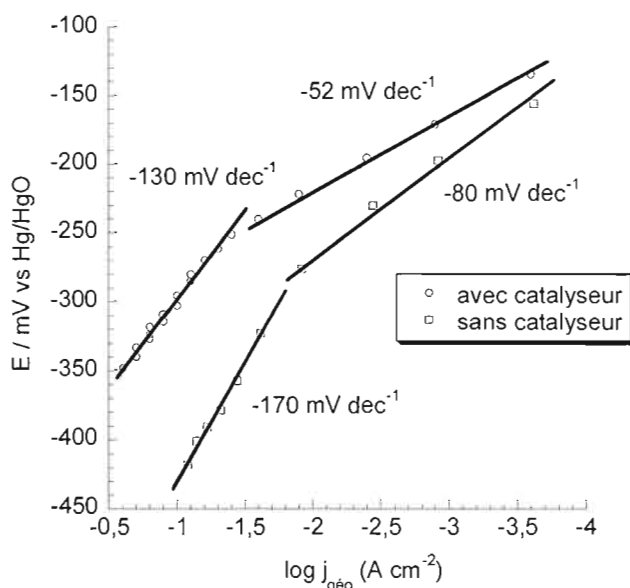


Figure 8.3 Courbes de Tafel pour la RRO de EDG avec 30% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) et sans catalyseur. Potentiels corrigés de la chute ohmique.

Les valeurs des pentes de Tafel de la RRO sont données à la figure 8.3. Deux pentes sont observées pour le carbone tout comme pour le catalyseur. Sans catalyseur, les pentes sont plus importantes dans les deux cas témoignant d'une moins bonne électrocatalyse. Les valeurs de -80 et $-170 \text{ mV décade}^{-1}$ sont très supérieures à la valeur de $-45 \text{ mV décade}^{-1}$ retrouvée dans la littérature¹³³ pour un noir de carbone produisant du peroxyde, dû probablement au caractère hydrophobe de l'électrode. Avec catalyseur, la première pente est inférieure à la pente unique de $-93 \text{ mV décade}^{-1}$ obtenue par De Koninck *et al.*¹³ et inférieure à la première pente de $-74 \text{ mV décade}^{-1}$ de Rios *et al.*⁵⁰ obtenue pour Co_3O_4 mélangé mécaniquement à des noirs de carbone. Notons que dans ces derniers cas, il ne s'agissait pas de EDG. Rios *et al.*⁵⁰ ont cependant observé une seconde pente de $-131 \text{ mV décade}^{-1}$ similaire aux valeurs expérimentales de ce travail. L'étude d'électrodes à diffusion gazeuse avec divers taux de recouvrement (mg cm^{-2}) d'oxyde 30% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ dans différentes concentration en KOH et à diverses températures ainsi

qu'à différentes pressions en O_2 permettrait d'éclaircir le mécanisme de réduction sur la spinelle dispersée.

8.3.2 L'étude de la RDO

Pour la RDO, également, les courbes de polarisation permettent d'observer une contribution importante du matériau de 30% $Co_3O_4 / Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ à la diminution de la surtension de l'électrode (figure 8.4). Sans catalyseur, la polarisation est instable et les potentiels présentés sont une moyenne du signal observé. Avec le catalyseur, le signal est apparu stable sur le temps d'analyse réalisé (5 min). Une densité de courant géométrique de 100 mA cm^{-2} a été obtenue à $0,68 \text{ V}$ vs Hg/HgO.

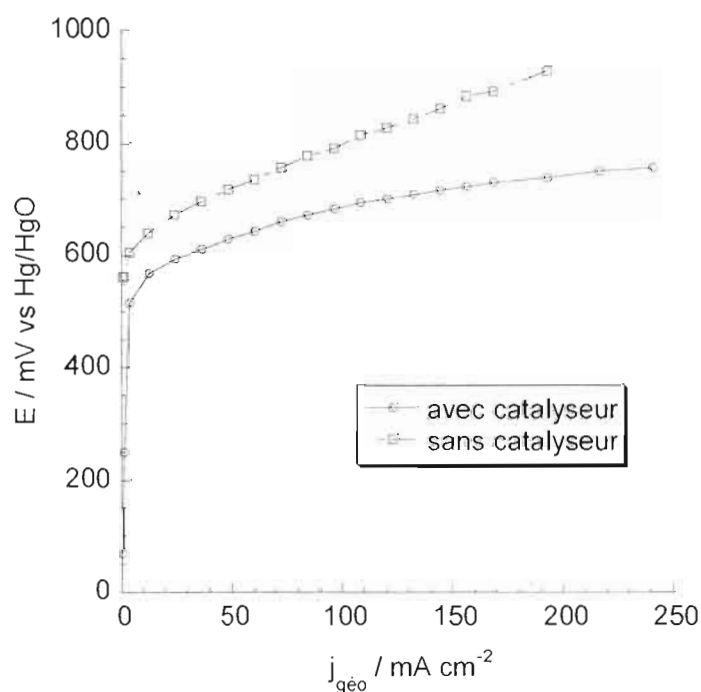


Figure 8.4 Courbes de polarisation pour la RDO de EDG avec 30% $Co_3O_4 / Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ (775°C) et sans catalyseur. Densités de courant géométriques avec correction de la chute ohmique.

Les pentes de Tafel pour la RDO sont présentées à la figure 8.5. Pour le carbone (sans catalyseur), puisque les potentiels sont apparus peu stables, les pentes sont variables. Ces pentes correspondent à la fois à l'oxydation du carbone (équation 2.10) et à la RDO. Pour l'électrode avec catalyseur, la première pente observée à plus faibles surtensions est plus élevée que 60 mV déc^{-1} , valeur généralement observée dans la littérature, et plus élevée que celle observée dans le chapitre précédent (58 mV déc^{-1}). Cela peut être causé par le caractère partiellement hydrophobe de l'électrode composite et par une diffusion plus lente des espèces OH^- à la surface du matériau électrocatalyseur. Des études cinétiques approfondies devraient être réalisées pour éclaircir ce dernier point en regard des ordres de réaction par rapport aux ions OH^- et en fonction de la température.

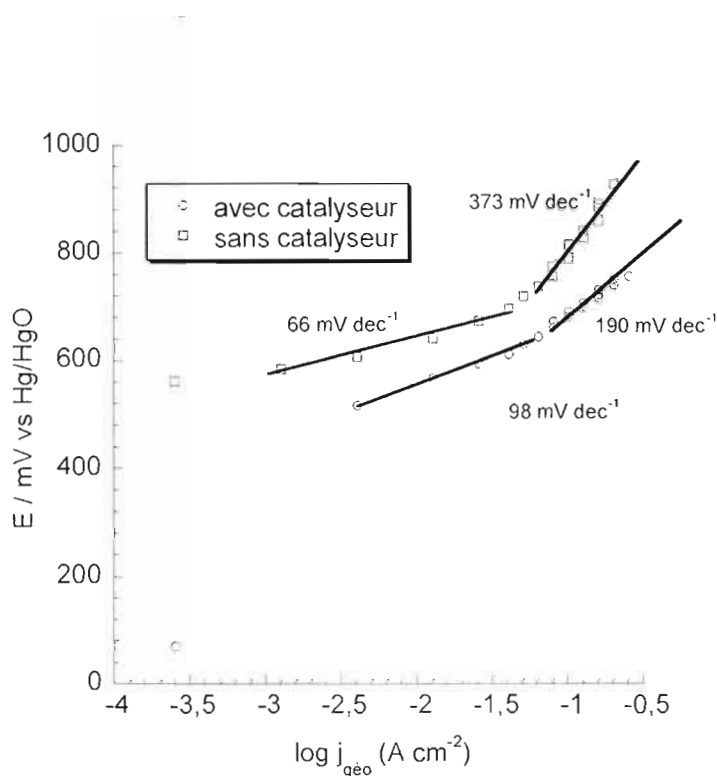


Figure 8.5 Courbes de Tafel pour la RDO de l'EDG avec 30% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ (775°C) et sans catalyseur. Densités de courant géométriques avec correction de la chute ohmique.

Les résultats partiels présentés dans ce chapitre permettent de considérer les électrodes à air bifonctionnelles à base de 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ comme un matériau prometteur pour les accumulateurs métal-air. Les surtensions obtenues avec cet oxyde spinelle simple (Co_3O_4) se comparent aux valeurs d'électrodes bifonctionnelles à base d'oxydes mixtes tels que $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ (structure perovskite) souvent considéré comme étant l'un des matériaux d'oxyde les plus performants pour cette application. Pour ce matériau, les potentiels pour la RRO et la RDO sont respectivement de -100 mV vs Hg/HgO à -100 mA cm^{-2} et de 600 mV vs Hg/HgO à 100 mA cm^{-2} dans une solution de KOH 6 M ($T=22^\circ\text{C}$) et avec un recouvrement de 11-12 mg cm^{-2} en catalyseur (3x supérieur au recouvrement utilisé dans ce travail)⁷⁷. Pour $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, le recours au graphite comme support conducteur pour la fabrication de l'EDG cause un manque de stabilité sous polarisation anodique. Les électrodes fabriquées dans ce travail montrent une activité électrocatalytique pour la RDO comparable à celle l'oxyde perovskite alors que pour la RRO, des potentiels plus cathodiques sont mesurés pour une densité de courant équivalente. Il faut cependant considérer que la solution alcaline employée dans le présent travail est 6 fois moins concentrée. Notre étude est bien entendu préliminaire. La stabilité sur plusieurs cycles ainsi que l'étude dans des conditions plus alcalines (ex. 5 M à 7 M) et à des températures plus élevées (50°C à 70°C) sont nécessaires. De plus, l'optimisation de la composition de l'oxyde spinelle ($\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$, où $0 < x \leq 0,6$) dispersé chimiquement sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ pourrait diminuer les surtensions des électrodes bifonctionnelles, particulièrement pour la RRO^{13,17}.

L'intérêt de ce chapitre était, en premier lieu, d'apprendre à fabriquer des électrodes à air bifonctionnelles selon les règles de l'art. Cet objectif a été atteint. De plus, les résultats obtenus donnent une perspective des performances envisageables pour la RRO et RDO de l'électrocatalyseur 30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) inséré dans une électrode pratique.

Conclusion

Ce travail s'est divisé en quatre études : 1) optimisation de la synthèse du support $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ par une variation de la composition de la solution sol-gel initiale, 2) optimisation de la température de décomposition (recuit) des poudres précurseurs à $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$, 3) optimisation du pourcentage de Co_3O_4 dispersé sur $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$, et 4) étude partielle du comportement en électrode à air bifonctionnelle de 30% Co_3O_4 / $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ (775°C) qui a montré un très bon compromis entre la RRO et la RDO par un bon facteur de rugosité, une bonne activité électrocatalytique pour ces deux réactions et un recouvrement faible en cobalt.

Une augmentation du rapport H_2O : Ti (entre 1 et 50) dans la solution sol-gel initiale a démontré une augmentation de la surface spécifique des poudres $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ pour une température de recuit de 850°C. Alors que notre hypothèse initiale suggérait le contraire, cette augmentation de surface a été associée au dégagement de vapeur d'eau à faible température (<110°C) produisant une structure poreuse maintenue à plus haute température. Une surface spécifique maximale a donc été obtenue pour une solution contenant H_2O : Ti = 50 :1. Une plus grande surface spécifique doit conduire à des propriétés électrocatalytiques plus importantes et cet oxyde a été choisi pour les études suivantes.

L'oxyde $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ (50 :1) a été synthétisé à différentes températures de recuit (550°C-850°C) afin d'observer la transition de phase anatase à rutile. Avec l'augmentation de cette température, la transition s'est accompagnée d'une diminution de la surface spécifique. La ségrégation croissante du niobium en surface a conduit à observer la phase $TiNb_2O_7$ entre 775°C et 850°C. Un recouvrement de ces oxydes de 10% m/m de Co_3O_4 par voie chimique a produit la transition anatase à rutile du support, mais a montré que la porosité de celui-ci contrôlait la dispersion de la spinelle et sa distribution en surface. Une cristallinité variable de la phase

spinelle Co_3O_4 a été observée en fonction des oxydes supports par spectroscopie Raman et DRX. Les études électrochimiques ont démontré que le maximum d'activité intrinsèque pour la RDO correspondait à un oxyde plus riche en cobalt en surface avec un oxyde support de $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ préparé à 775°C . Les pentes de Tafel ont permis d'observer une activité intrinsèque maximale à $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ avec cet oxyde comme support conducteur à 10% m/m Co_3O_4 .

L'augmentation du pourcentage de Co_3O_4 (10% à 50%) sur $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ (775°C) a permis de réaliser un recouvrement appréciable des poudres précurseurs tout en améliorant les activités électrocatalytiques pour la RDO et la RRO. Par diffraction des rayons X, cette augmentation du pourcentage de Co_3O_4 a démontré une augmentation de la grosseur des cristallites de l'oxyde spinelle alors que par spectroscopie Raman, une augmentation du caractère amorphe a été observée. Cette augmentation de Co_3O_4 dispersé a ainsi produit une croissance des cristaux mais a favorisé aussi une quantité plus importante de Co_3O_4 qui est demeurée amorphe. Ces deux techniques ont toutefois prouvé la croissance de la phase Co_3O_4 par comparaison avec les spectres de l'oxyde spinelle seul. L'analyse par XPS a également confirmé la présence d'une phase spinelle à la surface des poudres mais avec des interactions importantes, selon les énergies de liaison, avec le support pour 20% et 30% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$. Les analyses électrochimiques ont révélé un maximum d'activité électrocatalytique avec 20% Co_3O_4 pour la RDO, associé à un rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ plus faible dû à la possibilité de formation d'une spinelle inverse avec une quantité importante de Co^{2+} dans les sites octaédriques. Les densités de courant intrinsèques pour la RDO sont jusqu'à 5x supérieures aux meilleures valeurs de la littérature, malgré une variation observée des valeurs obtenues en fonction des cellules électrochimiques utilisées. Pour la RRO, un maximum de densité de courant intrinsèque est observé pour 10% Co_3O_4 avec une contribution importante à la formation de peroxyde. Une poudre plus riche en cobalt (20%-50%) a montré une diminution de la formation de peroxyde. Comme le facteur de rugosité augmente avec la présence de cobalt, l'électrode composite offrant le meilleur compromis en

termes d'activité électrocatalytique pratique pour la RDO et la RRO est celle contenant 30% Co_3O_4 .

Pour cette composition (30% Co_3O_4 et 70% $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$), la comparaison entre une dispersion mécanique et chimique a été réalisée. De manière intrinsèque et extrinsèque, l'activité électrocatalytique pour la RDO et la RRO est la plus élevée pour la dispersion chimique, et la RRO présente moins de peroxyde formé dû à un meilleur recouvrement du support par l'oxyde Co_3O_4 . La stabilité électrochimique pour la RDO après la RRO (polarisation cathodique) ne démontre pas de différence notable entre les deux méthodes de dispersion avec une perte peu significative de surface réelle. La comparaison des densités de courant réelles à 0,65 V vs Hg/HgO du mélange mécanique ($75 \mu\text{A cm}^{-2}$) avec des électrodes composites de composition similaires mais à base de Vulcan XC-72R ($8 \mu\text{A cm}^{-2}$) a permis de mettre en évidence l'avantage d'utiliser l'oxyde $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ comme support conducteur.

La fabrication d'une électrode à diffusion gazeuse avec et sans catalyseur (30% Co_3O_4 / $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$) a permis de comparer l'activité de notre matériau, dans KOH 1 M et $T=22^\circ\text{C}$, à celles de la littérature. Pour la RDO, la présence de notre catalyseur diminue l'oxydation du carbone de la couche hydrophobe et diminue de beaucoup les surtensions. Une densité de courant géométrique de 100 mA cm^{-2} a été obtenue à 680 mV vs Hg/HgO. Les pentes de Tafel indiquent qu'il y a une contribution de la couche hydrophobe à la cinétique électrochimique en comparaison des films composites étudiés sur carbone vitreux. Pour la RRO, une densité de courant géométrique de -100 mA cm^{-2} a été obtenue à -300 mV vs Hg/HgO. Il faut finalement mentionner que la spinelle Co_3O_4 n'est pas un matériau particulièrement actif pour la RRO en comparaison de l'oxyde $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ commercialisé.

En ce qui a trait au support $\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$, des travaux futurs qui compléteraient ce travail, mentionnons d'une part l'augmentation du rapport ($\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$) dans la composition des solutions sol-gel précurseurs afin d'augmenter la surface spécifique

des poudres et d'autre part, la variation de la composition du support, notamment $Nb_{0,05}Ti_{0,95}O_2$ qui a démontré des meilleures propriétés en milieu alcalin¹⁶. Pour la dispersion de Co_3O_4 , des études plus approfondies de la distribution cationique en surface, par susceptibilité magnétique, et de la croissance des particules, par microscopie à transmission électronique, permettraient de comprendre davantage l'interaction de la spinelle avec le support. Il serait particulièrement approprié de compléter l'étude de la cinétique électrochimique pour la RRO et la RRO par une variation des conditions expérimentales du milieu électrolytique telles que le pH et la température afin de déterminer le mécanisme réactionnel impliqué pour chacune de ces réactions.

De plus, basé sur des études réalisées dans notre laboratoire, la variation de la composition de la phase spinelle dispersée sur $Nb_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ préparé à 775°C, par une substitution partielle du cobalt par le cuivre ($CuCo_{3-x}O_4$) ou le cuivre et le manganèse ($Mn_xCu_{1-x}Co_2O_4$), pourrait permettre d'améliorer l'activité électrocatalytique pour la RDO et la RRO. L'activité électrocatalytique d'électrodes à air bifonctionnelles basées sur les matériaux étudiés dans ce travail, ainsi que sur des matériaux éventuellement optimisés, devrait être aussi évaluée dans des conditions réelles d'accumulateurs métal-air (KOH 5-7 M, T=50-70°C, O_2 vs air) afin d'évaluer les performances éventuelles pour le marché. Des études de stabilité (cyclabilités) devraient aussi être réalisées avec les électrodes les plus performantes.

Bibliographie

1. Smalley, R. E., *Mat. Res. Soc. Bull.*, 30, 412 (2005).
2. Office de l'efficacité énergétique du Canada, « L'état de l'efficacité énergétique au Canada », Gouvernement du Canada (2006).
3. Tarascon, J.-M. et M. Armand, *Nature*, 414, 359 (2001).
4. Whittingham, M. S., *Chem. Rev.*, 104, 4271 (2004).
5. Zhan, F., L. J. Jiang, B. R. Wu, Z. H. Xia, X. Y. Wei et G. R. Qin, *J. Alloys Compd.*, 293-295, 804 (1999).
6. Beck, F. et P. Rüetschi, *Electrochim. Acta*, 45, 2467 (2000).
7. Köhler, U., J. Kümpers et M. Ullrich, *J. Power Sources*, 105, 139 (2002).
8. Hammami, A., N. Raymond et M. Armand, *Nature*, 424, 635 (2003).
9. Jacoby, M., *Chem. Eng. News*, 83, 30 (2005).
10. Chalk, S. G. et J. F. Miller, *J. Power Sources*, 159, 73 (2006).
11. Bagotzky, V. S., N. V. Osetrova et A. M. Skundin, *Russ. J. Electrochem.*, 39, 919 (2003).
12. De Koninck, M., S.-C. Poirier et B. Marsan, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A2103 (2006).
13. De Koninck, M., S.-C. Poirier et B. Marsan, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A381 (2007).
14. De Koninck, M. et B. Marsan, *Electrochim. Acta*, sous presse, (2007).
15. De Koninck, M., P. Manseau et B. Marsan (2005), « Preparation and Characterization of $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ - and Carbon-Supported CuCo_2O_4 Used as Bifunctional Electrocatalyst in Alkaline medium », 207^e Conférence, The Electrochemical Society, Québec, Canada, 15-20 mai.
16. De Koninck, M., P. Manseau et B. Marsan, *J. Electroanal. Chem.*, 611, 67 (2007).
17. De Koninck, M., S. C. Poirier et B. Marsan (2006), « Pure and $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ -supported $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ Studied as Oxygen Bifunctional Electrocatalyst », 210^e conférence, The Electrochemical Society, Cancun, Mexique, 4-10 octobre.
18. De Koninck, M., S.-C. Poirier et B. Marsan (2005), « Preparation and Characterization of $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Supported $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ Used as Bifunctional Electrocatalyst in Alkaline Medium », *Pacificchem*, Honolulu (Hawaii, États-Unis), 16-20 décembre.
19. Sakata, K., I. Nishida, M. Matsushima et T. Sakata, *J. Phys. Soc. Japan*, 27, 506 (1969).
20. Chen, G., S. R. Bare et T. E. Mallouk, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1092 (2002).
21. Littauer, E. L., « Métal-air Batteries », dans « Handbook of batteries and Fuel Cells », D. Linden, Vol. (1995), Mcgraw Hill, Montréal.
22. Evonyx, site internet: www.evonyx.com, accédé le: 25 janvier 2007.
23. O'hayre, R., D. M. Barnett et P. B. Fritz, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A439 (2005).
24. Passalacqua, E., F. Squadrito, F. Lufrano, A. Patti et L. Giorgi, *J. Appl. Electrochem.*, 31, 449 (2001).

25. Jörissen, L., *J. Power Sources*, 155, 23 (2006).
26. Müller, S., F. Holzer et O. Haas, *J. Appl. Electrochem.*, 28, 895 (1998).
27. Ross, P. N. et H. Sokol, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1742 (1984).
28. Ross, P. N. et M. Sattler, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 1464 (1988).
29. Staud, N. et P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1079 (1986).
30. Atkins, P. W. et J. D. Paula, « Chimie Physique », (2002), W. H. Freeman, New York, 1151 p.
31. Fatih, K., « Effet de la substitution du Cu par du Li sur les propriétés de l'oxyde spinelle $\text{Li}_y\text{Cu}_{y-x}\text{Co}_{3-y}\text{O}_4$ étudié pour l'électrocatalyse de la réaction de dégagement de l'oxygène en milieu alcalin », thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (2000).
32. Bockris, J. O. M. et J. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 290 (1984).
33. Trasatti, S., *Z. Phys. Chem.*, 98, 75 (1975).
34. Kinoshita, K., « Electrochemical Oxygen Technology », (1992), John Wiley & Sons, New York, 533 p.
35. Wroblowa, H. S., Y. C. Pan et G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, 69, 195 (1975).
36. Bard, A. J. et L. R. Faulkner, « Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications », (2001), John Wiley & Sons, Inc., Toronto, 833 p.
37. Pierre, A. C., « Introduction to Sol-Gel Processing », (1998), Kluwer Academic Publishers, Norwell, 484 p.
38. Brooman, E. W. et T. P. Hoar, *Platinum Metals Rev.*, 9, 122 (1965).
39. Chen, G., D. A. Delafuente, S. Sarangapani et T. E. Mallouk, *Catal. Today*, 67, 341 (2001).
40. Lukaszewski, M. et A. Czerwinski, *J. Electroanal. Chem.*, 589, 38 (2006).
41. Hoare, J. P., « The Electrochemistry of Oxygen », (1968), Wiley (Interscience), 423 p.
42. O'Grady, W., C. Iwakura et E. Yeager (1976), *Proc. Intersoc. Conf. Environ. Syst., Am. Soc. Mech. Eng.*, San Diego, pp. 37-48.
43. Rauliuc, M., « Optimisation d'électrodes composites $\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ /nickel (Ni) pour la réaction de dégagement de l'oxygène en milieu alcalin », mémoire de maîtrise, UQAM, Montréal (2004).
44. Tseung, A. C. C. et S. Jassem, *Electrochim. Acta*, 22, 31 (1977).
45. Chi, B., J. Li, Y. Han et Y. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 605 (2004).
46. Bockris, J. O. M. et T. Otagawa, *J. Phys. Chem.*, 87, 2960 (1983).
47. Singh, R. N., A. N. Jain, S. K. Tiwari, G. Poillerat et P. Chartier, *J. Appl. Electrochem.*, 25, 1133 (1995).
48. Singh Rn, J.P. Singh, B. Lal, M.J.K. Thomas et S. Bera, *Electrochim. Acta*, 51, 515 (2006).
49. Singh, R. N., J. P. Singh, B. Lal et A. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 11 (2007).
50. Rios, E., J. L. Gautier, G. Poillerat et P. Chartier, *Electrochim. Acta*, 44, 1491 (1998).
51. El Baydi, M., K. S. Tiwari, R. N. Singh, J. L. Rehspringer, P. Chartier, J.-F. Koenig et G. Poillerat, *J. Solid State Chem.*, 116, 157 (1995).

52. Nkeng, P., J.-F. Koenig, J. L. Gautier, P. Chartier et G. Poillerat, *J. Electroanal. Chem.*, 402, 81 (1996).
53. Rasiyah, P. et A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 365 (1983).
54. Davidson, C. R., G. Kissel, S. Srinivasan et J. Electroanal. Chem. *J. Electroanal. Chem.*, 132, 129 (1982).
55. Singh, R. N., J.-F. Koenig, G. Poillerat et P. Chartier, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1408 (1990).
56. Tavares, A. C., M. A. M. Cartaxo, M. I. Da Silva Pereira et F. M. Costa, *J. Electroanal. Chem.*, 464, 187 (1999).
57. Marsan, B., N. Fradette et G. Beaudoin, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1889 (1992).
58. Fatih, K. et B. Marsan, *Can. J. Chem.*, 75, 1597 (1997).
59. Fradette, N. et B. Marsan, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2320 (1998).
60. Fang, Z.-Q., M. Hua, W.-X. Liu, Y.-R. C. Li, Zhen-Ya et G.-Y. Liu, *Electrochim. Acta*, 51, 5654 (2006).
61. Lima, F. H. B., M. L. Calegaro et E. A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.*, 590, 152 (2006).
62. Ohsaka, T., L. Mao, K. Arihara et T. Sotomura, *Electrochem. Commun.*, 6, 273 (2004).
63. Wang, B., *J. Power Sources*, 152, 1 (2005).
64. Zagal, J. H., M. Gulppi, M. Isaacs, G. Cardenas-Jiron et M. J. Aguirre, *Electrochim. Acta*, 44, 1349 (1998).
65. Càrdenas-Jiròn, G. I., M. A. Gulppi, C. A. Caro, R. Del Rio, M. Pàez et J. H. Zagal, *Electrochim. Acta*, 46, 3227 (2001).
66. Hayashi, M., H. Uemura, K. Shimano, N. Miura et N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A158 (2004).
67. Mocchi, C. et S. Trasatti, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 204–205, 713 (2003).
68. Huang, J. C. (1987), « Structural aspects of pyrolyzed cobalt macrocyclic complexes for alkaline air cathodes », Proc. Symp. Electrode Mater. Processes Energy Convers. Storage, 2nd,
69. Yuasa, M., G. Sakai, K. Shimano, Y. Teraoka et N. Yamazo, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1690 (2004).
70. Singh, R. N., M. Malviya, Anindita, A. S. K. Sinha et P. Chartier, *Electrochim. Acta*, 52, 4264 (2007).
71. Ortiz, J. et J. L. Gautier, *J. Electroanal. Chem.*, 391, 111 (1995).
72. Horowitz, H. S., J. M. Longo et H. H. Horowitz, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1851 (1983).
73. Markovic, N. M. et P. N. J. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2590 (1994).
74. Prakash, J., D. A. Tryk et E. B. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 4145 (1999).
75. Shukla, A. K., A. M. Kannan, M. S. Hedge et J. Gopalakrishnan, *J. Power Sources*, 163, 35 (1991).
76. Shimizu, Y., K. Uemura, H. Matsuda, N. Niura et N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3430 (1990).
77. Bursell, M., M. Pirjamali et Y. Kiros, *Electrochim. Acta*, 47, 1651 (2002).

78. Ponce, J., J. L. Rehspringer, G. Poillerat et J. L. Gautier, *Electrochim. Acta*, 46, 3373 (2001).
79. Li, N., X. Yan, Y. Jin, S. Li et B. Lin, *J. Appl. Electrochem.*, 29, 1351 (1999).
80. Li, N., X. Yan, W. Zhang et B. Lin, *J. Power Sources*, 74, 255 (1998).
81. Nabae, Y., I. Yamanaka et K. Otsuka, *Appl. Catal., A*, 280, 149 (2005).
82. De Koninck, M. et B. Marsan, *J. Phys. Chem. C*, en révision (2007).
83. Liu, H., C. Songa, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang et D. P. Wilkinson, *J. Power Sources*, 155, 95 (2006).
84. Pirjamali, M. et Y. Kiros, *J. Power Sources*, 109, 446 (2002).
85. Arai, H., S. Müller et O. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 3584 (2000).
86. E-Tek Division, site internet: <http://www.etek-inc.com/home.php>, accédé le: 10 juillet 2006.
87. Müller, S., F. Holzer, H. Harai; et O. Haas, *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, 2, 227 (1999).
88. Sato, M., M. Ohta et M. Sakaguchi, *Electrochim. Acta*, 35, 945 (1990).
89. University of Colorado, site internet: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>, accédé le: 10 juillet 2007.
90. Trasatti, S. et G. Lodi, « Electrode of Conductive Metallic Oxides (Part B) », dans « Studies in Physical and Theoretical Chemistry », S. Trasatti, Vol. 11 (1981), Elsevier, Amsterdam.
91. Slavcheva, E., V. Nikolova, T. Petkova, E. Lefterova, I. Dragieva, T. Vitanov et E. Budevski, *Electrochim. Acta*, 50, 5444 (2005).
92. Farndon, E. E. et D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, 44, 1281 (1997).
93. Farndon, E. E. et D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, 44, 1281 (1997).
94. Dieckmann, G. R. et S. H. Langer, *Electrochim. Acta*, 44, 437 (1998).
95. Bhowmik, R. N. et R. Ranganathan, *J. Mater. Sci.*, 37, 4391 (2002).
96. El Baydi, M., G. Poillerat, J. L. Rehspringer, J. L. Gautier, J.-F. Koenig et P. Chartier, *J. Solid State Chem.*, 109, 281 (1994).
97. Wu, S. H. et H. Jui, *Mater. Chem. Phys.*, 78, 189 (2003).
98. Svegl, F., B. Orel, I. Grabec-Svegl et V. Kaucic, *Electrochim. Acta*, 45, 4359 (2000).
99. Lal, B., N. K. Singh, S. Samuel et R. N. Singh, *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, 2, 59 (1999).
100. Lee, B. W., *J. Power Sources*, 109, 220 (2002).
101. Morris, D., Y. Dou, J. Rebane, C. E. J. Mitchell, R. G. Egdell, D. S. L. Law, A. Vittadini et M. Casarin, *Phys. Rev. B*, 61, 13445 (2000).
102. Y. Gao, Y. Liang et S. A. Chambers, 348, 17 (1996).
103. Gao, Y., *Thin Solid Films*, 346, 73 (1999).
104. Furubayashi, Y., T. Hitosugi, Y. Yamamoto, Y. Hirose, G. Kinoda, K. Inaba, T. Shimada, T. Hasegawa et, *Thin Solid Films*, 496, 157 (2006).
105. Tsuzuki, A., H. Murakami, K. Kani, S. Kawakami et Y. Torii, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 624 (1990).
106. Ruiz, A. M., G. Dezaneeau, J. Arbiol, A. Cornet et J. R. Morante, *Chem. Mat.*, 16, 862 (2004).

107. Poirier, S.-C. et B. Marsan (2005), « Study of Annealing Conditions of Co_3O_4 used as Bifunctional Electrode in Alkaline Medium », Electrochemical Society's Fall Symposium, Sherbrooke (Canada), 30 septembre.
108. McCreery, R. L., « Raman Spectroscopy for Chemical Analysis », 157 (2000), John Wiley & Sons Inc., New York, 420 p.
109. Ravikovitch, P. I. et A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B*, 105, 6817 (2001).
110. Thommes, M., « Powder technical note 31: Pore Size Analysis by Gas Adsorption. Part I: Aspects of the Application of Density Functional Theory (DFT) and Monte Carlo simulation (MC) for micro/mesopore size analysis », Quantachrome Instruments.
111. Traversa, E., M. L. Di Vona, S. Licoccia, M. Sacerdoti, M. C. Carotta, L. Crema et G. Martinelli, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 22, 167 (2001).
112. Arbiol, J., J. Cerdà, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiro, A. Cornet et J. R. Morante, *J. Appl. Phys.*, 92, 853 (2002).
113. Baiju, K. V., S. Shukla, K. S. Sandhya, J. James et K. G. K. Warriar, *J. Phys. Chem. C*, 111, 7612 (2007).
114. Liu, X., X. Wang, J. Zhang, X. Hu et L. Lu, *Thermochim. Acta*, 342, 67 (1999).
115. Sugimoto, T., X. Zhou et A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, 252, 339 (2002).
116. Valigi, M., D. Cordischi, G. Minelli, P. Natale, P. Porta et C. P. Keijzers, *J. Solid State Chem.*, 77, 255 (1988).
117. Zakrzewska, K., M. Radecka et M. Rekas, *Thin Solid Films*, 310, 161 (1997).
118. Mazza, T., E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, D. Cattaneo, A. Li Bassi, C. E. Bottani et C. Ducati, *Phys. Rev. B*, 75, 045416 (2007).
119. Pittman, R. M. et A. T. Bell, *J. Phys. Chem.*, 97, 12178 (1993).
120. Eror, N. G. et U. Balachandran, *J. Solid State Chem.*, 45, 276 (1982).
121. Hadjiev, V. G., M. N. Iliev et I. V. Vergilov, *J. Phys. Chem. C*, 21, L199 (1988).
122. Le Van, K., H. Groult, A. Mantoux, L. Perrigaud, F. Lantelme, R. Lindström, R. Badour-Hadjean, S. Zanna et D. Lincot, *J. Power Sources*, 160, 592 (2006).
123. Parker, J. C. et R. W. Siegel, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 943 (1990).
124. Ziolk, M., *Catal. Today*, 78, 47 (2003).
125. Yang, W.-H., M. H. Kim et S.-W. Ham, *Catal. Today*, 123, 94 (2007).
126. Noronha, F. B., C. A. Perez, M. Schmal et R. Frety, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 2861 (1999).
127. Lal, B., N. K. Singh, S. Samuel et S. R.N., *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, 2, 59 (1999).
128. Neophytides, S. G., K. Murase, S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, F. E. Paloukis, N. V. Krstajic et M. M. Jaksic, *J. Phys. Chem. B*, 110, 3030 (2006).
129. Singh, R. N., M. Hamdani, J.-F. Koenig, G. Poillerat, J. L. Gautier et P. Chartier, *J. Appl. Electrochem.*, 20, 442 (1990).
130. Singh, R. N., J. P. Pendey, S. N.K., L. B., P. Chartier et J.-F. Koenig, *Electrochim. Acta*, 45, 1911 (2000).
131. Singh, J. P. et R. N. Singh, *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, 3, 137 (2000).
132. Morales, U., A. Campero et O. Solorza-Feria, *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, 2, 89 (1999).

133. Alcaide, F., E. Brillas et P.-L. Cabot, *J. Electrochem. Soc.*, 149, E64 (2002).