REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Élaboration et caractérisation de nickelâtes de Néodyme comme cathode en milieu alcalin

---

Présenté par

Cheriet Hadjer

Chikhi Zineb

Proposé et dirigé par

Dr. Rekaik Mouna

Promotion 2022

Remerciement



Je tiens à remercier « Allah » le tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce mémoire.

La présentation de ce travail j'offre l'occasion d'exprimer toute mes reconnaissance aux personnes qui m'ont aidé et conseillé de façons inestimable durant la préparation de ce présent mémoire.

Je tiens à exprimer ma plus haute gratitude à M^{me} **Rekaik Mouna**, ma promotrice pour son aide, et aux professeurs du Département de Génie des Opérations pour leur aide et leurs conseils pendant ma formation.

Je remercie encore toutes les personnes qui ont contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Je souhaite que ce mémoire soit utile a tous les futures des étudiants et qu'il leur apport un progrès dans leur cursus universitaire

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents : ma mère pour ses sacrifices pour sa tendresse, son amour et ses encouragements.

A mon très cher père, pour ses encouragements et son soutien pendant toute la durée de ce travail

A mes frères et sœurs.

A toute ma famille : CHERIET et KEFAIFI

A tout mes chers amis et mes collègues

A toute les promotions de Génie des procédés

CHERIET HADJER

Dédicaces

Ce projet fin d'étude est dédié à mes très chers parents source de vie d'amour et d'affection
Mes chers frères et leurs enfants source de joie et de bonheur
Mes sœurs et leurs enfants source de force et de solidarité
Mes toutes mes familles source d'espoir et de motivation
Tous mes amis, tout particulièrement **Hadjer** chère amie avant d'être binôme
Vous chers lecteurs.

CHIKHI ZINEB

Résumé

الملخص

البطاريات زنك- هواء هي أنظمة كهر وكيميائية يحدث فيها تفاعل اختزال الأكسجين عند الكاثود. يعتمد عمر هذه الأنظمة بشكل أساسي على مواد الكاثود. يتجه البحث الحالي نحو مواد أكسيد موصلة مختلطة بهدف تقليل تكلفة إنتاج المعادن النبيلة ومن ناحية أخرى تحسين أدائها الكهروكيميائي.

يركز عملنا على تركيب وتنفيذ مواد الكاثود الجديدة من الصيغة العامة $Ln_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ والتي يمكن أن تقدم ، من حيث تطبيقها المحتمل كمواد مهبطية للبطاريات القلوية في درجات الحرارة المحيطة ، خصائص كهر وكيميائية جيدة فيما يتعلق بتفاعل إرجاع الأكسجين .تعتمد دراسة هذه المواد على استخدامها ككاثود على شكل قرص دوار بسرعات دوران مختلفة. تم تصنيع المواد في شكل مسحوق بطريقة السترات (عملية سول-جل). وقد تم دراسة الخصائص الهيكلية و المورفولوجية و الكهروكيميائية لهذه المواد الكاتودية بواسطة انكسار الأشعة السينية قبل وبعد عملية إرجاع الأكسجين, المجهر الالكتروني الماسح و الكمون الحركي على التوالي. .
النتائج التي تم الحصول عليها واعدة ، وتظهر أن أنواع OH^- الممتصة كيميائيًا هي المسؤولة عن آلية تقليل جزيئات الأكسجين على سطح القطب.

***الكلمات المفتاحية** : بيل زنك- هواء ,كاتود , طريقة السترات, تفاعل إرجاع الأكسجين , قطب القرص الدوار ,النيكلات , انكسار الأشعة السينية ,المجهر الالكتروني الماسح ,الكمون الحركي*

Résumé

Les piles zinc-air sont des systèmes électrochimiques dont la réaction de réduction d'oxygène se fait au niveau de la cathode. La durée de vie de ces systèmes dépend essentiellement des matériaux de cathode. Les recherches actuelles s'orientent vers des matériaux d'oxydes conducteurs mixtes dans le but de minimiser le coût de production des métaux nobles et d'autre part améliorer ses performances électrochimiques.

Notre travail se focalise sur la synthèse et la mise en œuvre de nouveaux matériaux de cathode de formule générale $Ln_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ (Ln: Nd; x = 0, 0.05 et y = 0, 0.05) qui peuvent présenter, en terme de leur application possible comme matériau de cathode de piles alcalines à des températures ambiantes, de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis la réaction de réduction d'oxygène (RRO). L'étude de ces matériaux est basée sur son utilisation comme cathode sous forme de disque tournant (EDT) à différentes vitesses de rotation. Les matériaux ont été synthétisé sous forme de poudre par la méthode citrate (procédé sol-gel). Les propriétés structurelle, morphologique et électrochimique de ces matériaux de cathode ont été étudiées et caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) avant et après la RRO, en microscopie électronique à balayage (MEB) et en voltamètrie linéaire respectivement.
Les résultats obtenus sont prometteurs, et montrent que les espèces d'OH^- chimisorbés sont responsables du mécanisme de réduction des molécules d'oxygène à la surface de l'électrode.

***Mots clés** : Pile* zinc-air*, Cathode, Méthode citrate, RRO, EDT, Nickelâtes, DRX, MEB, Voltamètrie linéaire.*

Abstract

Zinc-air batteries are electrochemical systems whose oxygen reduction reaction takes place at the cathode. The lifetime of these systems depends essentially on the cathode materials. Current research is moving towards mixed conductive oxide materials with the aim of minimizing the production cost of noble metals and on the other hand improving its electrochemical performance.

Our work focuses on the synthesis and implementation of new cathode materials of general formula $Ln_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ (Ln: Nd; x = 0, 0.05 and y = 0, 0.05) which can present, in terms of their possible application as a cathode material for alkaline batteries at ambient temperatures, good electrochemical properties with respect to the oxygen reduction reaction (ORR). The study of these materials is based on its use as a cathode in the form of a rotating disc (RDE) at different rotational speeds. The materials were synthesized in powder form by the citrate method (sol-gel process). The structural, morphological and electrochemical properties of these cathode materials were studied and characterized by X-ray diffraction (XRD) before and after ORR, scanning electron microscopy (SEM) and linear voltammetry respectively.
The results obtained are promising, and show that the chemisorbed OH^- species are responsible for the mechanism of reduction of oxygen molecules at the surface of the electrode.

***Keywords:** Zinc-air battery, Cathode, Citrate method, ORR, RDE, Nickelates, XRD, SEM, Linear voltammetry.*

Remerciements …..... /

Dédicaces...../

Résumé...../

Sommaire ..... /

Liste des figures...../

Liste des tableaux ...../

Liste des abréviations ...../

Introduction général.....1

Chapitre I : Piles à combustibles

I.1 Introduction.....3

I.2 Généralité sur les piles à combustibles 3

I.2.1 Introduction 3

I.2.2 Historique.....3

I.2.2 Définition.....4

I.2.3 Les différents types de pile à combustible …….....4

I.2.4 Composition de la pile à combustible (PAC) 6

I.2.5 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (PAC) 7

I.2.6 Les avantages et les inconvénients de la pile à combustible 9

I.2.8 Applications des piles à combustibles.....10

I.2.8.1 Applications stationnaires 11

I.2.8.2 Applications transport 12

I.2.8.3 Applications portables 13

I.3 Pile à combustible à Oxyde Solide (SOFC).....14

I.3.1 Introduction 14

I.3.2 Définition de SOFC.....15

I.3.3 Principe de fonctionnement.....15

I.3.4 Les matériaux utilisés dans la pille à combustible (SOFC) 15

I.3.4.1 L'électrolyte.....15

I.3.4.2 La cathode.....16

I.3.4.3 L'anode 17

I.4 Les piles à combustible alcalin AFC.....18

I.4.1 Définition.....18

I.4.2 Principe de fonctionnement 18

I.5 Réaction de réduction d'oxygène à haute température.....18

I.6 Conclusion 20

Chapitre II : Réaction de Réduction d'Oxygène (RRO) à basse température

II.1 Introduction.....21

II.2 Définition.....21

II.3 Mécanisme réactionnel de RRO.....23

II.3.1 Cas de carbone.....23

II.3.2 Cas de platine.....24

II.3.2.1 Sur le platine massif.....24

II.3.2.2 Sur nanoparticule de Platine.....26

II.4 Techniques de caractérisation.....27

II.4.1 Les techniques physico-chimiques.....27

II.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) 28

II.4.1.2 L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) 30

II.4.2 Les techniques électrochimiques.....32

II.4.2.1 Voltampérométrie cyclique.....32

II.4.2.2 Voltamétrie à balayage linéaire.....33

II.4.2.3 Voltamétrie à disque tournant.....35

II.5 Conclusion.....36

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1 Introduction.....37

III.2 Élaboration des nickelâtes.....37

III.2.1 Protocol expérimental.....38

III.3 Étude de la RRO en milieu alcalin.....40

III.3.1 Préparation et dépôt des encres.....40

III.3.2 Réaction de réduction d'oxygène (RRO) 41

III.4 Conclusion 42

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction.....43

IV.2 Caractérisations des matériaux de cathode (nickelâtes) 43

IV.2.1 Caractérisations structurales des matériaux de cathode (DRX) 43

IV.2.2. Caractérisation microstructurale des poudres (MEB) 46

IV.3 Caractérisations électrochimiques.....48

IV.3.1 Voltapérimétrie linéaire.....48

IV.4 Conclusion.....59

Conclusion générale.....60

Perspectives.....61

Références bibliographiques.....62

Figure I.1 : Représentation d'un stack.....6

Figure I.2 : Principe élémentaire d'une pile à combustible.....7

Figure 1.3 : Pile à combustible CELLIA fabriqué par MTU.....12

Figure 1.4 : Le premier bus d'europe à pile à combustible entre en service régulier à Madrid.....13

Figure I.5 : Exemples des piles à combustible dans les applications portables.....14

Figure I.6 : Schéma d'une cellule élémentaire SOFC.....14

Figure I.7 : Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC.....15

Figure. I.8 : Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode/électrolyte.....19

Figure II.1: Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin.....22

Figure II.2 : Mécanisme réactionnel de la réaction de la réduction de l'oxygène proposé par Appelby et Savy……25

Figure II.3 : Mécanisme réactionnel de la réaction de la réduction de l'oxygène proposé par Yeager……...26

Figure II.4 : Mécanisme de réduction de l'oxygène sur les nanoparticules de platine……27

Figure II.5 : Image d'un appareil de la diffraction des rayons X…….28

Figure II.6 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X…….29

Figure II.7 : Image d'un appareil de la microscopie électronique à balayage (MEB)…….30

Figure II.8 : Schéma du principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage (MEB)……31

Figure II.9 : Exemple de diagramme voltampérométrie cyclique……...33

Figure II.10 : Variation linéaire du potentiel en fonction du temps ……..……34

Figure II.11 : Le courant correspondant au taux de transfert de masse maximal d'un ion ou d'une molécule à une surface d'électrode.....35

Figure III.1 : Schéma du montage expérimental de la préparation citrate des nickelâtes.....39

Figure III.2 : Diagramme typique de synthèse des différents étapes d'élaboration de matériaux de cathode par voie citrate……..….40

Figure III.3 : Montage à trois électrodes équipées d'un potentiostat avec un PC……..41

Figure IV.1 : Diffractogrammes (DRX) des poudres N2NO et NSNCO005 avant la RRO..44

Figure IV.2 : Diffractogrammes (DRX) des poudres N2NO et NSNCO005 après la RRO…45

Figure IV.3 : Images MEB pour les matériaux : a) N2NO et b) NSNCO005 frittées à 1000 °C pendant 4h avant la RRO avec un grossissement de 2µm……...47

Figure IV.4 : Images MEB pour les matériaux : c) N2NO et d) NSNCO005 frittées à 1000 °C pendant 4h après la RRO avec un grossissement de 2µm……...47

Figure IV.5 : Voltamogrammes i = f(E) du matériau N2NO pour différentes vitesses de rotation……..49

Figure IV.6 : Voltamogrammes i = f(E) du matériau NSNCO005 pour différentes vitesses de rotation……..49

Figure IV.7 : Voltamogrammes i = f(E) du matériau Carbone Vitreux (CV) pour différentes vitesse de rotation…….50

Figure IV.8 : Voltamogrammes i = f(E) du matériau Noire de Carbone (NC) pour différentes vitesse de rotation……...50

Figure IV.9 : Voltamogrammes i = f(E) du matériau Platine (Pt) pour différentes vitesse de rotation……..51

Figure IV.10 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau N2NO……..54

Figure IV.11 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau NSNCO005…….54

Figure IV.12 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau carbone vitreux (CV)……...55

Figure IV.13 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau noire de carbone (NC)…….55

Figure IV.14 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau Platine (Pt)……..56

Figure IV.15 : Variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour le matériau N2NO…….58

Figure IV.16 : Variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour le matériau NSNCO005……59

.

Tableau I.1 : Principaux types de piles à combustible……...5

Tableau II.1 : Récapitulatif des différents catalyseurs utilisés pour la RRO……...23

Tableau II.2 : Mécanismes réactionnels de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin sur les différentes formes allotropiques du carbone…….24

Tableau III.1 : Différents matériaux à base de Néodyme synthétisés et ses abréviations…...38

Tableau III. 2 : Sels métalliques utilisés au cours l'élaboration……..38

Tableau IV.1 : Les paramètres de maille avant la RRO…….45

Tableau IV.2 : Les paramètres de maille après la RRO……..46

Tableau IV.3 : Densité du courant limite et les éléments en excès à la surface de différents matériaux……...57

ABO_3: Oxydes type pérovskite.

AFC: Alcaline Fuel Cell.

CH_4: Méthane.

CH_3OH: Méthanol.

CV: Carbone Vitreux

D: Coefficient de diffusion.

d_{hkl}: Distance entre les plans réticulaires.

D_{DRX}: Taille des cristallites du pic considéré.

DRX: Diffraction des rayons X.

EDT: Électrode à disque tournant

GDC: Godolinia Doped Ceria.

ID: Diffusion Interne.

JCPDS-ICDD: Joint Committee on Power Diffraction Standards of the International Centre for Diffraction Data.

K: Facteur de forme.

K_2NiO_4: Les nickelâtes.

KOH: Hydroxyde de potassium.

LSGM : LaxSr1-xGayMg1-yO3.

MEB: Microscopie Électronique à Balayage.

n: Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion

NaOH: Hydroxydes de sodium.

NC: Noire de Carbone.

Ni: Nickel.

$\mathbf{O_O^x}$: Atome d'oxygène inséré.

PAC: Pile à Combustible.

PEMF: Polymère Exchange Membrane Fuel Cell.

pH: Potentiel d'hydrogène.

Pt: Platine.

rpm: Rotation par minute.

RRO: Réaction de réduction d'oxygène.

SOFC: Solid oxide fuel cell (pile à combustible à oxyde solide).

TPB: Triple Phase Boudry.

V: Viscosité cinématique de la solution ($cm^2 .s^{-1}$).

VO.. : Lacune d'oxygène.

YSZ: Yttria-stabilized zirconia (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium).

λ : Longueur d'onde du rayonnement.

Ɵ (°): Angle de Bragg.

δ: Épaisseur de la couche de diffusion

Introduction générale

La demande sans cesse croissante d'énergie et les impacts environnementaux négatifs imposés par l'utilisation de combustibles fossiles ont exigé des technologies efficaces pour la conversion et le stockage de l'énergie. Les piles à combustible à membrane électrolytique, les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), les batteries au lithium et les batteries zinc-air sont parmi les technologies les plus prometteuses pour répondre à cet appel. La réaction de réduction de l'oxygène (RRO) est une réaction cathodique dans ces différents systèmes électrochimiques **[1]**.

Les piles à combustible suscitent beaucoup d'intérêt principalement en raison de leurs rendements énergétiques élevés et de leurs faibles émissions de gaz polluants. Ces systèmes, dont le coût reste encore relativement élevé, sont capables de produire de l'électricité et de la chaleur, en ne dégageant que de l'eau comme déchet lorsqu'ils sont utilisés à partir de dihydrogène et de dioxygène, et ce, avec un rendement bien supérieur à celui des moteurs à combustion interne pour lesquels la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique nécessite un intermédiaire mécanique **[2]**. Il existe différents types de piles à combustible qui se distinguent par ; la nature chimique de leur électrolyte, leurs domaines d'application et le fonctionnement à des températures de 60°C à 1000°C **[3]**.

Un accumulateur métal-air est une cellule électrochimique composée d'une anode composée de métal pur, d'une cathode externe faisant intervenir l'air ambiant et d'un électrolyte généralement aqueux. Ils offrent une énergie spécifique élevée et utilisent des matériaux à faible toxicité **[4]**. Les recherches s'orientent vers le développement de nouveaux matériaux de cathode dans le but d'améliorer ses performances par rapport à la réaction de réduction de l'oxygène (RRO).

La présente étude se déroule en quatre parties distinctes:

Le **chapitre I** de cette étude est consacré à un bilan bibliographique dans lequel sont présentées les informations qui ont servi de base lors de ce travail. Nous aborderons en premier, un rappel historique et une présentation des différents types de piles à combustible, le principe de fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide (SOFC ; Solid Oxide Fuel Cell) et les différents types de matériaux utilisés comme cathode, et comme électrolyte.

Dans le **chapitre II**, nous présentons la réaction de réduction d'oxygène en milieux alcalin à basse température ainsi que son mécanisme réactionnel. A la fin de ce chapitre, nous décrivons les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail

Le chapitre III est dédié à l'élaboration et la caractérisation des matériaux de cathode $Nd_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ sous forme de poudres par la méthode citrate vis-à-vis la réaction de réduction de l'oxygène à basse température.

Dernièrement **le chapitre IV** est présenté les résultats obtenus et leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale permettra de clore ce manuscrit en résumant les travaux de cette mémoire et en donnant quelques perspectives de la recherche dans nos futures recherches.

Chapitre I

I.1 Introduction

Dans une pile à combustible (Fuel Cell en anglais) les réactifs sont amenés en continu jusqu'à la surface des électrodes. Ainsi, en théorie, un tel dispositif peut fonctionner indéfiniment tant que l'on apporte le combustible (dihydrogène notamment) à l'anode et le comburant (dioxygène) à la cathode. Il existe différents types de pile à combustible se distinguant en premier lieu par la nature de l'électrolyte utilisé.

I.2 Généralité sur les piles à combustibles

I.2.1 Introduction :

Les avantages environnementaux des piles à combustible (rendements électrique et énergétique élevés, très faibles émissions de gaz nocifs, faible nuisance sonore, production localisée...) sont des atouts qui deviennent importants pour notre société. Cependant, ils ne sont pas suffisants si les coûts d'investissement sont trop élevés ; c'est sur ce critère que les efforts les plus importants restent à faire pour que cette technologie soit utilisée.

Depuis leur invention en 1839, les piles à combustible ont subi un développement cyclique, le cycle précédent datant des années 1970. Les perspectives d'un développement commercial n'ont jamais été aussi bonnes, par suite des efforts de plusieurs grands groupes industriels et de constructeurs automobiles. Les filières gagnantes seront probablement celles utilisant un électrolyte solide : les PEMFC et les SOFC. Ces deux technologies ont maintenant atteint le niveau de prototype et un début de commercialisation est possible avant 2005. Elles ont toutes les deux une bonne compacité, de bonnes perspectives de réduction de coût et des durées de vie suffisantes (40 000 heures) **[5**].

I.2.2 Historique :

En 1839, William Robert Grove découvrit qu'il était possible de générer de l'électricité grâce à l'électrolyse inverse de l'eau. C'est à partir de cette découverte que l'histoire de la pile à combustible a commencé **[6]**. En 1889, Charles Langer et Ludwig Mond, deux chercheurs, inventent le terme "fuel cell" lorsqu'ils essayaient de fabriquer la première pile à combustible utilisant de l'air et du gaz de houille. Alors que plusieurs tentatives ont été réalisées au début des années 1900 pour développer des piles à combustible qui convertiraient le charbon ou le carbone en électricité, l'arrivée des moteurs à combustion interne a considérablement freiné

les espoirs de développement des piles à combustible. Ce n'est qu'en 1932, soit un siècle après la découverte de W. R. Grove, que Francis Bacon a développé la première pile à combustible à base d'hydrogène et d'oxygène utilisant un électrolyte alcalin et des électrodes en nickel. Ce n'est qu'en 1959, après avoir rencontré de nombreux problèmes techniques, que Bacon et son équipe ont conçu une pile à combustible de 5 kilowatts. À la fin des années 1950, la NASA a commencé à construire un générateur d'électricité pour être utilisé lors de missions spatiales. Ensuite la NASA a commencé à financer de nombreux projets de recherche impliquant la technologie des piles à combustible. Les piles à combustible ont montré leur rôle important dans le programme spatial, après avoir fourni de l'électricité et de l'eau lors de nombreuses missions spatiales. Les années suivantes les grands constructeurs automobiles ont financé des projets de recherche dans le développement de la technologie des piles à combustible. L'énergie produite par les piles à combustible a pour objectif à long terme de se substituer à des énergies actuellement utilisées. Les recherches sur les piles à combustible vont de la micro-pile à combustible pour une application dans les téléphones cellulaires par exemple aux piles à combustible pour des applications aux voitures automobiles ainsi qu'à des applications stationnaires de forte puissance **[6]**.

I.2.3 Définition :

La pile à combustible est un convertisseur électrochimique qui permet de transformer l'énergie chimique d'un gaz ou d'un liquide combustible en énergie électrique. Le combustible utilisé dans la plupart des piles à combustible est l'hydrogène. Le méthanol peut aussi être utilisé directement dans certaines piles à combustible **[7, 8]**.

I.2.4 Différents types de piles à combustible :

Différents types de pile à combustible existent et leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau I.1 **[9]**. Leur dénomination est directement liée à la nature de leur électrolyte. Leur température de fonctionnement varie dans une large gamme (60- 1000°C) couvrant ainsi un large champ d'applications. Parmi les applications stationnaires, on peut citer la production électrogène et la cogénération (électricité et chaleur). Dans le domaine des transports, les piles à combustible seraient utilisées comme groupe auxiliaire de puissance (APU : Auxiliary Power Unit) ou comme systèmes couplés à des batteries **[10]**.

Tableau I.1 : Principaux types de piles à combustible **[10, 11]**.

Description	Électrolyte	Température de fonctionnement	Domaines d'application
AFC *Alkaline Fuel Cell* Pile à combustible alcaline	Hydroxyde de potassium	60°C à 90°C	Transport
DMFC *Direct methanol Fuel Cell* Pile à combustible au méthanol direct	Membrane Polymère	60°C à 120°C	Portable
PEMFC *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* Pile à combustible à membrane	Membrane Polymère	60°C à 100°C	Portable Stationnaire Transport
PAFC *Phosphoric Acid Fuel Cell* Pile à combustible à acide phosphorique	Acide Phosphorique	200°C	Stationnaire
MCFC *Molten Carbonate Fuel Cell* Pile à combustible à carbonate fondu	Carbonate de métaux alcalins	650 °C	Stationnaire
SOFC *Solid Oxide Fuel Cell* Pile à combustible à oxyde solide	Céramique	600°C à 1000°C	Stationnaire Transport

La filière AFC était la première à être développée (applications spatiales), mais les problèmes liés à la gestion d'un électrolyte liquide corrosif ont limité sa progression. Au niveau actuel de la technologie, les DMFC sont limitées sur le plan de la puissance mais peuvent produire une faible quantité d'énergie sur une longue période. Ce fonctionnement rend les DMFC appropriées pour des applications dans les téléphones ou les ordinateurs portables.

Malgré un coût encore élevé, les PEMFC ont un spectre potentiel d'applications très large, ce qui devrait leur ouvrir un marché important, notamment dans le domaine automobile. Les PAFC ont l'avantage de fonctionner à une température suffisamment élevée permettant une cogénération intéressante et un fonctionnement avec du gaz naturel. Cependant, l'utilisation d'un électrolyte liquide limite leur durée de vie (par évaporation de l'électrolyte), et les possibilités de réduire les quantités de métaux nobles utilisées sont faibles.

Pour la filière MCFC, l'utilisation d'un électrolyte très corrosif à haute température et l'évaporation de cet électrolyte limitent sa durée de vie et donc son marché potentiel. Les SOFC bénéficient d'un rendement électrique élevé et leur température de fonctionnement leur permet d'augmenter ce rendement. Par exemple, pour les systèmes de cogénération (électricité et chaleur), le rendement peut atteindre 80% **[10]**. Nous reviendrons sur ce type de pile dans la suite de ce manuscrit.

I.2.5 Composition de la pile à combustible (PAC) :

Les piles sont composées d'empilement de cellules élémentaires appelé "stack" : la puissance d'une pile dépend donc du nombre de cellules élémentaires. Chaque cellule élémentaire comporte une cathode alimentée en comburant (oxygène, air) et une anode alimentée en combustible (hydrogène, méthane), et d'un électrolyte qui peut être solide, liquide ou membranaire. Le tout est relié par l'intermédiaire d'interconnecteurs ou plaques bipolaires permettant à la fois le transport du courant électrique, d'amener et de distribuer les gaz **[12]** selon la figure I.1.

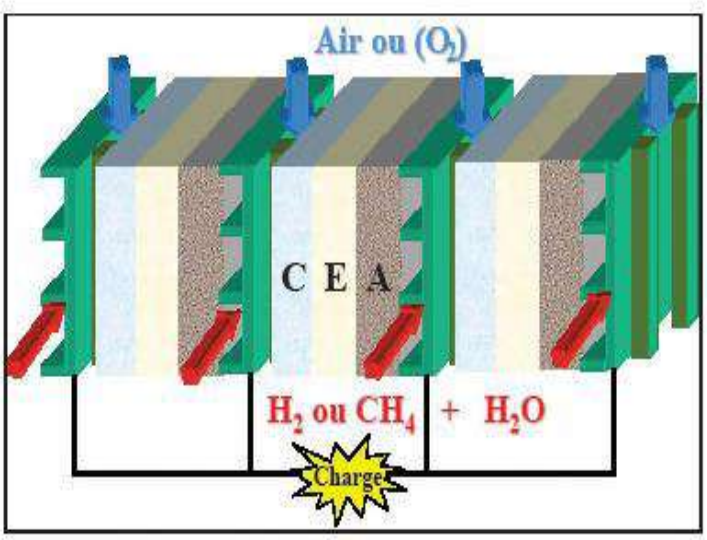


Figure I.1 : Représentation d'un stack **[12]**.

I.2.6 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (PAC) :

La pile à combustible permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique. A la différence des moyens traditionnels de production de l'énergie, son rendement ne dépend pas du cycle de Carnot. Par ailleurs, le combustible est fourni en continu contrairement aux piles traditionnelles (pile au Zinc). On peut ainsi obtenir du courant de façon continue. L'un des intérêts de la pile à combustible est que les températures sont plus faibles que dans les turbines ou les moteurs à combustion. Cependant à ce niveau de température, la plupart des carburants carbonés traditionnels sont trop peu réactifs et seul l'hydrogène convient. Le méthanol peut aussi être utilisé dans les piles directes à méthanol. Pour utiliser des combustibles type méthane ou alcools, il faut des températures de fonctionnement bien plus élevées 800 à 1000°C. La réalisation de piles fonctionnant à de telles températures est problématique: on préfère donc utiliser de l'hydrogène, ou le méthanol. Une cellule élémentaire est constituée de 3 éléments:

- deux électrodes ;
- un électrolyte.

Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte. A l'anode, on amène le combustible (le plus souvent de l'hydrogène, parfois du méthanol). La cathode est alimentée en oxygène (ou plus simplement en air, enrichi ou non en oxygène) **[13, 14]**. La figure I.2 donne le principe élémentaire d'une PAC **[13]**.

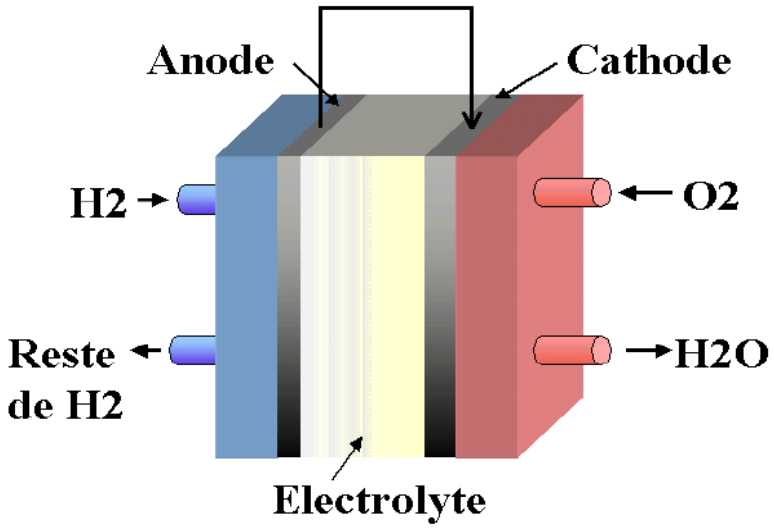


Figure I.2 : Principe élémentaire d'une pile à combustible **[13]**.

- Dans le cas d'une pile hydrogène-oxygène (ou PEMFC), il se produit l'oxydation de L'hydrogène à l'anode selon:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad \text{électrolyte acide} \quad \textbf{(I.1)}$$

$$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^- \quad \text{électrolyte basique} \quad \textbf{(I.2)}$$

Il s'agit d'une réaction catalysée. L'atome d'hydrogène réagit en libérant deux électrons, qui passent dans le circuit électrique qui relie l'anode à la cathode.

A la cathode, on assiste à la réduction cathodique (également catalysée) de l'oxygène selon:

$$1/2\ O_2 + 2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \quad \text{électrolyte acide} \quad \textbf{(I.3)}$$

$$1/2\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ OH^- \quad \text{électrolyte basique} \quad \textbf{(I.4)}$$

Le bilan donne donc:

$$H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O + \text{chaleur} \quad \textbf{(I.5)}$$

Cette réaction est exothermique: à 25°C, l'enthalpie libre de la réaction est de (- 237) ou (- 229) kJ/mol selon que l'eau formée soit liquide ou gazeuse. Ceci correspond à des tensions théoriques de 1.23 et 1.18 V. Cette tension dépend aussi de la température.

- Dans le cas d'une pile à combustible directe de méthanol (DMFC), le méthanol est oxydé à l'anode selon :

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6\ e^- \quad \textbf{(I.6)}$$

Le comburant (le dioxygène) est réduit à la cathode selon:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad \textbf{(I.7)}$$

La température d'ébullition du méthanol à la pression atmosphérique est assez basse (65°C), et nécessite donc une température de fonctionnement autour de 60-70°C (pour éviter une tension de vapeur trop élevée) **[13]**.

Ces piles se différencient selon la nature de leur électrolyte, leur température de fonctionnement, leur architecture et les domaines d'application dans lesquels chaque type peut être utilisé. Par ailleurs, chaque pile a des exigences différentes en termes de combustibles **[13]**.

I.2.7 Les avantages et les inconvénients des piles à combustible :

Les piles à combustible sont souvent présentées comme la solution du futur dans le domaine de production d'énergie électrique. Les avantages et inconvénients des piles à combustible dépendent bien entendu du type de pile considéré, SOFC ou MCFC par exemple, mais aussi du type d'application visé, portable ou stationnaire par exemple. Toutefois, des avantages et inconvénients généraux ressortent souvent.

En général, les piles à combustible sont caractérisées par les avantages suivants **[15]**:

- Un haut rendement énergétique : actuellement, le rendement de conversion en énergie électrique varie selon le type de pile et est généralement supérieur à 50 % (généralement varie entre 40 % et 70 %). L'énergie non convertie en énergie électrique est émise sous forme de chaleur et est évacuée sous forme d'eau chaude ou de vapeur. Une spécificité des piles est que le rendement électrique ne diminue pas et même augmente à charge partielle. Ce rendement ne diminue donc pas dans le cas de petites installations, à la différence des installations conventionnelles où les petites unités de quelques kW ont de faibles rendements : leur rendement chute à très faible charge en raison de la consommation des accessoires **[16]**.

- Émissions limitées : les piles à combustible rejettent moins de gaz nocifs, en particulier la limitation des gaz à effet de serre. Les émissions produites par un système pile dépendent étroitement du carburant utilisé et de son origine. Les émissions à considérer sont :

- ✓ Les gaz à effet de serre, en particulier le CO_2 et le CH_4;
- ✓ Le CO ;
- ✓ Les NO_x (oxydes d'azote) ;
- ✓ Les particules carbonées ;
- ✓ Les poussières.

- Modulable : les piles à combustible ont la caractéristique importante d'être très modulables dans le sens où elles peuvent être facilement de tailles différentes. La taille d'une pile à combustible peut facilement être augmentée ou réduite et le rendement électrique est relativement indépendant de la taille de la pile.

- Silencieuses : Le cœur d'une pile n'émet pas de bruit, son fonctionnement est silencieux contrairement aux moteurs ou aux turbines à gaz, seuls la ventilation, le convertisseur et la circulation des fluides sont audibles (compresseurs, pompes, ventilateurs) : un atout pour

réduire la pollution sonore des villes. De ce fait, les piles à combustible peuvent très bien être à proximité de quartiers résidentiels.

Malgré l'intérêt qu'elle suscite, la pile à combustible est encore loin d'une véritable percée sur le marché. Sa situation actuelle demande encore plus de recherche et de développement avant d'être commercialiser. En effet, parmi les problèmes principaux faisant obstacle au développement des piles à combustible on retrouve **[16]**.

- Coûts importants liés aux matériaux : c'est le plus gros problème actuellement : dans les applications automobiles, le prix des piles est 100 fois supérieur à celui assurant la compétitivité. Cela est dû à plusieurs choses, notamment à l'utilisation de catalyseur composé en platine (matériau rare et relativement cher) et aussi à l'utilisation de membranes aux prix coûteux.

- Durée de vie : la durée de vie estimée est de 40000 heures pour les PAFC, de 20000 heures pour les MCFC et d'environ 8000 heures pour les AFC. Pour les PEMFC et les SOFC, on a donc peu de renseignements sur leur durée de vie, elles sont encore au stade de prototypes. Les contraintes diffèrent selon l'application :

- Automobile : quelques milliers d'heures.
- Stationnaire : au moins 40000 heures.

- Economique : l'introduction de dispositifs sur le marché de l'énergie implique pour le moment un capital important pour faire face au coût des retours sur investissements. En effet, il n'y a pas de réseau de distribution d'hydrogène par exemple **[16]**.

I.2.8 Applications des piles à combustibles :

La pile à combustible peut être utilisée dans quasiment toutes les situations où de l'énergie électrique est demandée. Nous distinguons principalement trois familles d'applications **[17, 18]**:

- Les applications stationnaires où les piles fournissent de l'énergie électrique et thermique dans des réseaux ou dans des installations décentralisées.

- Les applications de transport dans lesquelles les piles sont utilisées pour l'entraînement ou la fourniture d'électricité pour les appareils de bord dans des systèmes mobiles embarqués (automobile, ferroviaire, aéronautique, spatiale, sous-marine).

- Les applications portables qui couvrent un grand champ d'appareils électriques (ordinateurs et téléphones portables, caméscopes, etc.).

I.2.8.1 Applications stationnaires :

Les applications stationnaires sont les plus diversifiées parmi les applications des piles cela tient à plusieurs choses. Notamment :

- Un large spectre de puissance du kW à plusieurs MW. On distingue deux secteurs d'applications : la production collective où la puissance varie de 200 kW à quelque MW et la production domestique, où la puissance varie de 2 à 7 kW. Un grand nombre d'installations de démonstration avec une puissance entre 1kW pour des maisons individuelles et quelques certaines de kW pour des résidences a été installé dans différents pays **[19]**. Les piles les plus utilisés sont qui ont une température de fonctionnement élevée (MCFC, SOFC), où l'utilisation de la chaleur dégagée pour le chauffage et la production de la vapeur d'eau permet d'accéder le maximum rendement énergétique.

- La diversité du carburant utilisable pour fonctionnement.

- La cogénération permet une production d'énergie très élevée, car les pertes sont valorisées sous forme de chaleur.

- Elles répondent aux besoins de plusieurs types de clients possibles (particuliers, entreprises, services publics, militaires) avec des objectifs, des spécifications et des budgets différents.

Dans les applications stationnaires, la pile à combustible délivre de l'énergie électrique à des endroits ou un réseau n'est pas disponible ou quand la production simultanée de chaleur et de l'électricité (cogénération) permet un rendement élever. Un autre concept de production décentralisée voit aujourd'hui le jour. Il s'agit des centrales de production électriques virtuelles construites à l'aide d'un grand nombre de piles à combustibles disposées dans la zone alimentée. Dans ces applications, un apport de combustible est moins cher que l'établissement d'une alimentation continue par câble. L'hydrogène peut être produit sur place par des éoliennes ou par des panneaux photovoltaïques. Un autre avantage des piles à combustible dans ces applications se manifeste par la diminution du bruit et de la maintenance comparativement au générateur diesel utilisé habituellement.

Toutefois, actuellement, la commercialisation des piles à combustible ne vise que des utilisations finales et non des grands systèmes pour la vente au réseau de distribution. Il y a

plusieurs raisons à cela : d'une part, le coût reste encore élevé par rapport à d'autres moyens de production d'énergie électrique qui demandent souvent de grandes puissances **[20]**.



Figure 1.3 : Pile à combustible CELLIA fabriqué par MTU **[20]**.

I.2.8.2 Applications transport :

Le domaine de transport est à l'origine du développement de la pile à combustible vers le début des années 90, pour résoudre les problèmes de l'augmentation du prix du pétrole et de la dégradation climatique. Utilisée dans des véhicules routiers, les piles à combustible peuvent contribuer à une baisse de pollution et à un comportement plus agréable lors la conduite. Le rendement plus élevé par rapport à un moteur à explosion permet de diminuer le besoin d'énergie du véhicule.

On distingue deux sous-familles assez différentes selon qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Ce domaine conditionne que la pile à utilisation dans un temps le plus court possible, a une duré de vie importante et a une densité de puissance volumique acceptable. Sa convient avec les piles qui ont une température de fonctionnement basse, et particulièrement les piles de type PEMFC.

Au cours de ces dernières années, les constructeurs automobiles ont développé de nombreux prototypes de voitures fonctionnant avec des piles à combustible. Les plus avancés d'entre eux sont : Daimler Chrysler avec ses NECAR et ses F-Cell, Honda avec les FCX, Toyota avec les FCHV, General Motors avec les Hydrogen, BMW avec Clean Energy, Ford avec Focus FCV et P2000, Nissan avec Xterra, Renault avec FEVER, PSA avec H_2O, Volkswagen avec Touran Hy Motion et finalement Audi avec A_2H_2 **[1]**.

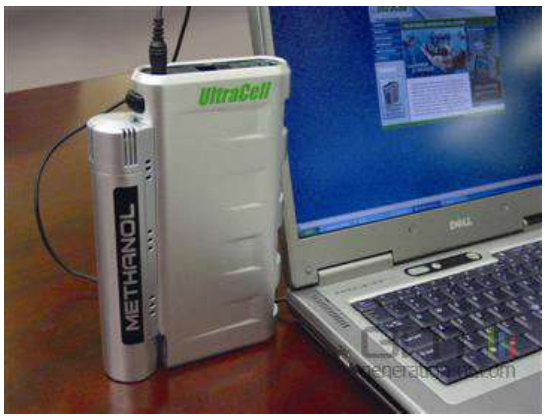


Figure 1.4 : Le premier bus d'Europe à pile à combustible entre en service régulier à Madrid **[21]**.

I.2.8.3 Applications portables :

Dans les applications portables, ça concerne le téléphone mobile d'une puissance moyenne de l'ordre de 400 mW et l'ordinateur portable d'une puissance moyenne de 10 W. Ces applications connaissent une très forte croissance et les recherches les plus importantes sont axées sur l'utilisation d'une pile à combustible chargeant une petite batterie qui assure mieux l'apport d'énergie lors des pics d'émission. L'autonomie n'est alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol. L'utilisateur recharge son portable comme on recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes et chaque recharge donne 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle, pour le même encombrement.

Parmi les différents types de piles, deux seulement sont susceptibles d'avoir des applications portables : il s'agit des PEMFC et des DMFC. Ces deux piles sont caractérisées par leur faible température de fonctionnement (entre 60 °C et 80 °C), ce qui diminue les problèmes de gestion thermique. Cependant, leur miniaturisation reste un grand défi du point de vue architecture. Le méthanol est le combustible préféré pour les petites applications car, il est liquide et peut être facilement transporté. Cette famille d'applications inclut l'ensemble des appareils électroniques portables (ordinateurs, téléphones, assistant de poche, etc.). L'avantage principal de la pile à combustible dans de telles applications est que l'autonomie ne dépend que de la taille du réservoir de carburant qui peut être rechargé instantanément. L'engouement pour ce secteur est tel qu'aujourd'hui de nombreux congrès internationaux ne traitent que de ce sujet : on en est actuellement au stade des prototypes **[21]**.





a. Pile à combustible au méthanol b. Chargeur de téléphone à pile combustible

Figure I.5 : Exemples des piles à combustible dans les applications portables **[21]**.

I.3 Pile à combustible à Oxyde Solide (SOFC)

I.3.1 Introduction :

Ces dernières années, les SOFC ont connu un développement très important, de par leurs rendements élevés et la relative simplicité de leur mise en œuvre. Les SOFC ne nécessitent qu'un seul combustible (H_2, CO, CH_4) et un comburant (air ; O_2) comme réactifs chimiques.

La première tentative d'élaboration d'une pile à combustible à haute température (≅ 1000 ºC) mettant en œuvre un électrolyte solide est attribuée à Baur et Prises au début des années 30, mais c'est grâce à l'exploitation des propriétés de conduction ionique de la zircone stabilisée, dans les années 60 que ce type de pile a fait l'objet d'études plus approfondies **[9]**.

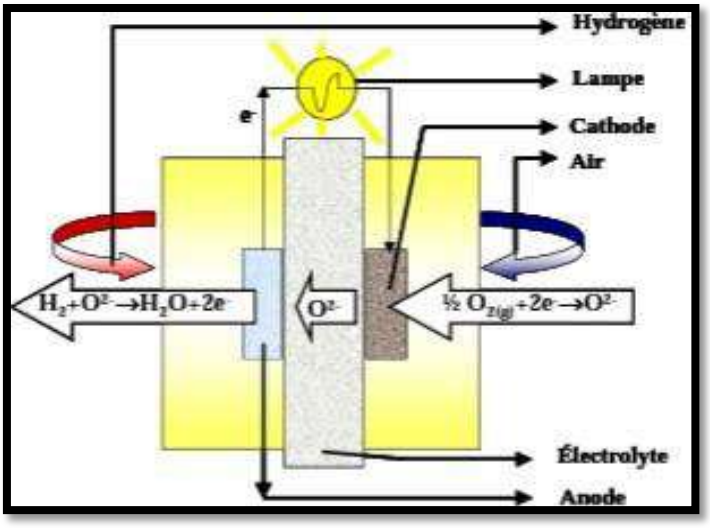


Figure I.6 : Schéma d'une cellule élémentaire SOFC **[22]**.

I.3.2 Définition de SOFC :

Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) sont les piles à combustible (PAC) les plus prometteuses dans la mesure où leur fonctionnement à haute température (700 – 1000°C) permet la cogénération. Leur rendement électrique est de l'ordre de 40%. Couplées à des turbines à gaz avec un alternateur, le rendement de l'ensemble atteint 60% et 70% si les gaz sont pressurisés à l'entrée de la pile. Leur puissance peut aller de 10 kilowatts à quelques mégawatts **[23]**.

I.3.3 Principe de fonctionnement :

Le principe de fonctionnement d'une SOFC est illustré sur la figure I.7. La réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode conduit à la formation d'ions oxyde qui diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique pour atteindre le matériau d'anode où se produit l'oxydation électrochimique du combustible (hydrogène ou hydrocarbure) avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. La réaction globale est la suivante :

$$H_2 + ½O \rightarrow H_2O$$

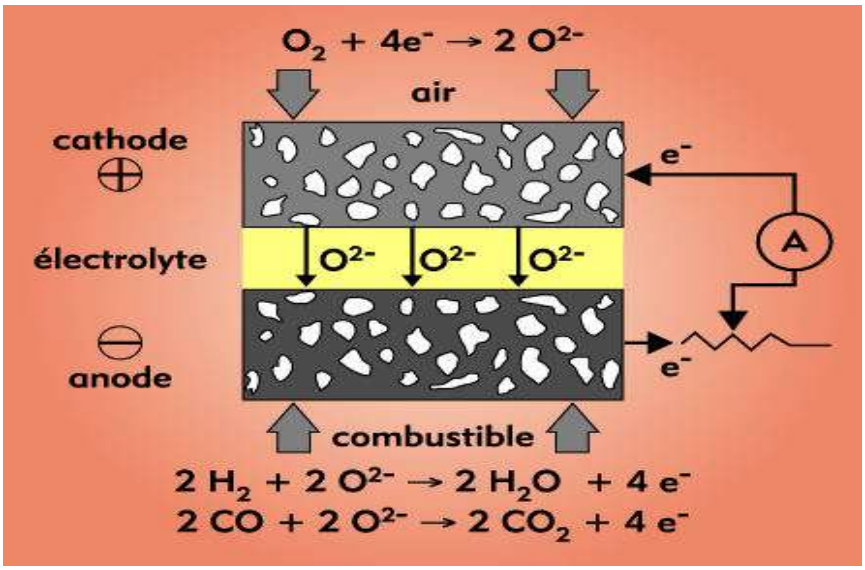


Figure I.7 : Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC **[23]**.

I.3.4 Les matériaux utilisés dans la pile à combustible (SOFC) :

I.3.4.1 L'électrolyte :

L'électrolyte doit être un matériau dense afin de séparer les gaz combustible et comburant.

Il doit être conducteur ionique pour permettre la migration des ions oxyde O^{2-} de la cathode vers l'anode tout en étant isolant électronique afin d'empêcher les court-circuits entre les électrodes. Le cahier des charges couramment admis pour le matériau d'électrolyte est le suivant :

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions oxyde O^{2-} de l'ordre de 0,1 $S.cm^{-1}$ à 900 °C ;
- Être stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < p_{O2} < 0.2$ atm) ;
- Être stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile,
- Posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, comme par exemple une bonne résistance mécanique aux gradients thermiques ;
- Posséder un coefficient de dilatation adapté à ceux des autres composants de la pile.

La zircone dopée à l'oxyde d'yttrium est généralement utilisée comme matériau d'électrolyte dans les piles SOFC **[24]**. Dans le système Y_2O_3-ZrO_2, la conductivité la plus élevée est observée pour 8% mol de Y_2O_3 ($\sigma = 3x10^{-1}$ $S.cm^{-1}$ à 900 °C) (YSZ) et diminue rapidement lorsqu'on diminue le taux de dopant ($\sigma = 4x10^{-2}$ $S.cm^{-1}$ à 900°C pour 3% en mole de Y_2O_3, TZP) **[25]**. Cependant, cette composition à 3% mol de Y_2O_3 présente des propriétés mécaniques supérieures : à titre d'exemple, la résistance mécanique est de l'ordre de 1000 MPa pour 3% mol de Y_2O_3 comparée à 280-300 MPa pour les compositions à 8% mol de Y_2O_3.

I.3.4.2 La cathode :

À ce jour, la plus forte chute ohmique au sein du cœur de pile est due au matériau de cathode, siège de la réduction de l'oxygène. Le matériau le plus usité est ABO_3, oxyde de structure pérovskite, conducteur électronique. Tout comme pour l'anode, la réaction a lieu au point triple, contact entre l'électrolyte, la cathode et le gaz. Cependant, les matériaux de cathode aujourd'hui étudiés sont généralement des conducteurs mixtes (conducteurs des électrons et des ions oxygène) pour lesquels une délocalisation de la réduction de l'oxygène sur toute la surface de l'électrode **[26]**.

- **Propriétés requises sur la cathode :**

Tout matériau utilisé comme cathode doit posséder les caractéristiques suivantes :

- Action catalytique vis-à-vis de l'ionisation de l'oxygène ;

- Grande conductibilité électronique (et ionique si possible) ;
- Grande stabilité chimique durant l'élaboration des cellules et l'utilisation ;
- Compatibilité avec l'électrolyte.

Les métaux nobles : Ag, Pt, Au... ont été les premiers matériaux sélectionnés ; cependant, leur utilisation est fortement freinée par leur coût et, pour certains, par les températures limites d'utilisation. C'est pourquoi les recherches ont rapidement porté par la suite sur les oxydes métalliques de type pérovskite ABO_3, ces composés peuvent être à la fois conducteur électronique et conducteur ionique à partir d'une certaine température caractéristique du couple AB **[27]**.

I.3.4.3 L'anode :

Le matériau un animement utilisé pour l'anode est le nickel. Il possède une grande action catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène et du gaz naturel, et, de plus, il est très stable en atmosphère réductrice et totalement inerte en présence de zircone dopée à l'yttrium. L'absence de conductibilité ionique est l'inconvénient majeure de ce matériau ; c'est pourquoi on lui associe de la zircone pour former un cermet Ni/YSZ, le réseau de nickel offrant la conductibilité électronique et le réseau de zircone la conductibilité ionique.

L'utilisation d'un cermet limite toutefois la zone de réaction aux points triples {Ni, YSZ, gaz}. Cette zone correspond à la frontière entre deux grains adjacents de nickel et de zircone dopée exposés à l'environnement gazeux. Les points triples ne seront actifs que si les trois sous réseaux de nickel, de zircone et de porosité percolent. Seule cette percolation multiple permettra aux ions O_2^- de diffuser vers l'ensemble des points triples et aux électrons d'être récupérés par les interconnecteurs [**27**].

- **Propriétés de conductibilité :**

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation du carburant par les ions O_2^-. Afin que cette réaction soit possible, il faut qu'il y ait rencontre entre le carburant et les ions, et que les électrons cédés lors de l'oxydation puissent être collectés par les interconnecteurs.
Le matériau d'anode doit donc être :

- Catalyseur de la réaction d'oxydation du carburant ;
- Conducteur électronique et ionique ;

- Compatible avec l'électrolyte (YSZ) ;
- Inerte en milieu réducteur ;
- Éventuellement catalyseur du reformage du gaz naturel **[27]**.

I.4 Les piles à combustible alcalin AFC

I.4.1 Définition :

Les piles AFC (Alcaline fuel cell) sont utilisées depuis les années 50, elles se trouvaient à bord des premiers vols spatiaux habités. Depuis, elles ont été utilisées dans les applications spatiales (Apollo), automobiles et militaires (sous-marins et véhicules armés) **[28]**.

I.4.2 Principe de fonctionnement :

Cette pile est la plus anciennement développée, elle a été utilisée pour les programmes spatiaux de la NASA. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH) sous forme liquide. Ces piles nous imposent à utiliser comme combustible le H_2 pur et le O_2 pur comme oxydant, car le CO_2 contenu dans l'aire ou issu de reformage, réagit avec le OH^- pour former le carbonate ($CO^{-3}{}_2$). Ce phénomène réduit la conductivité ionique de l'électrolyte et bouche les pores à cause de la formation de carbonate de potassium (K_2CO_3) insoluble. La conséquence est une réduction importante du rendement de la pile à combustible **[29]**. Les électrodes sont en nickel poreux. On a donc :

$$\textbf{À l'anode :} \quad H_2 + 2(OH^-) \rightarrow 2H_2O + 2e^- \quad \textbf{(I.8)}$$

$$\textbf{À la cathode} \quad H_2O + 1/2(O_2) + 2e^- \rightarrow 2\,(OH^-) \quad \textbf{(I.9)}$$

$$\textbf{La réaction globale est :} \quad H_2 + 1/2(O_2) \rightarrow H_2O \quad \textbf{(I.10)}$$

La pile à combustible alcaline fonctionne à des températures de 80 °C à 150 °C pour les applications terrestres et de 200 °C à 250 °C pour les applications spatiales. Dans le premier cas, la pile travaille à la pression atmosphérique tandis que dans le second cas, la pression est de l'ordre de 0,5 MPa. La tension par élément est comprise entre 0.7 V et 1 V. Le rendement peut atteindre 60 % **[17]**.

I.5 Réaction de réduction d'oxygène à haute température

La réaction électrochimique globale qui se produit à la cathode d'une pile SOFC est la réduction de l'oxygène **:** $\textbf{½ } O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$**.**

Elle peut être décomposée en plusieurs étapes, les principales étant schématiquement représentées à la figure I.8 **[30]**. Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour.

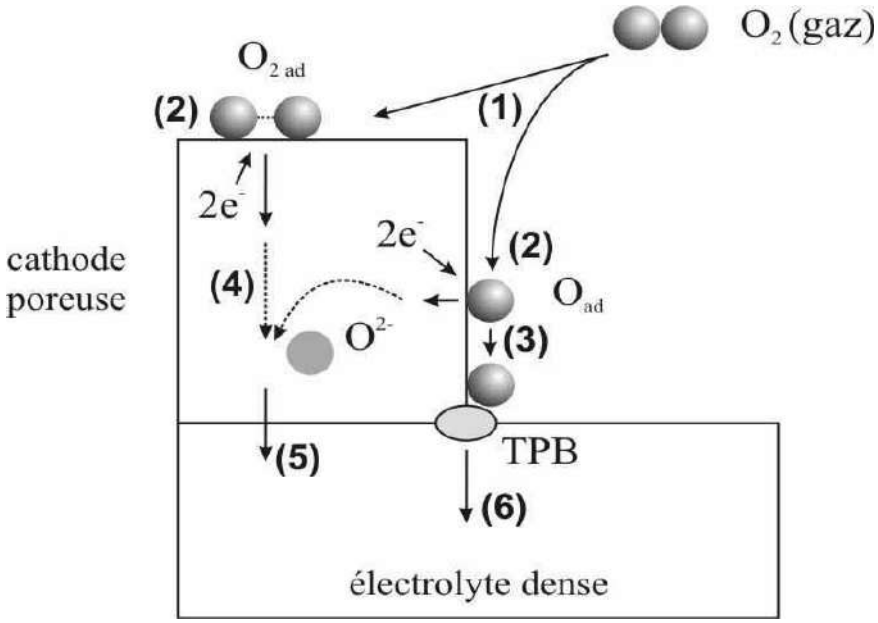


Figure I.8 : Représentation schématique de la réduction électrochimique de l'oxygène à l'interface cathode/électrolyte **[30]**.

1. diffusion de molécules gazeuses O_2 ;
2. adsorption, dissociation, réduction d'O_2 et insertion des ions O^{2-} dans la cathode ;
3. diffusion en surface de l'oxygène adsorbé ;
4. diffusion à cœur des ions O^{2-} ;
5. transfert des ions O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte ;
6. incorporation dans l'électrolyte de l'oxygène adsorbé via le point triple TPB.

Selon le type de matériau utilisé, c'est-à-dire selon sa composition chimique et, de ce fait, selon ses propriétés de transport (matériau conducteur électronique pur ou conducteur mixte électronique et ionique), certaines des étapes précédentes sont privilégiées :

- pour un conducteur essentiellement électronique, elles peuvent être résumées de la manière suivante **[31, 32]** :

Étape n°1 : diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores de la cathode ;

Étape n°2 : adsorption moléculaire ou dissociative de l'oxygène à la surface de l'électrode ;

Étape n°3 : diffusion de l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode jusqu'à la ligne de triple contact cathode / électrolyte /gaz

Étape n°6 : réduction et insertion de l'oxygène au niveau du point de triple contact, diffusion des ions O^{2-} dans l'électrolyte.

- pour un conducteur mixte, les étapes élémentaires sont :

Étape n°1 : diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores de la cathode ;
Étape n°2 : adsorption de l'oxygène à la surface du matériau de cathode, dissociation et réduction en O_2^- à l'aide des e- provenant de la cathode ;
Étape n°4 : diffusion de l'ion O_2^- au sein du matériau de cathode ;
Étape n°5 : transfert des O_2^- de la cathode vers l'électrolyte.

Dans le cas des matériaux conducteurs électroniques, la réduction ne peut avoir lieu qu'au point de contact gaz/électrolyte/cathode (**TPB**). L'ensemble de ces points forme "la ligne de triples contacts" où les électrons issus de la cathode, les sites lacunaires de l'électrolyte et les molécules d'oxygène gazeux peuvent réagir.

Dans le cas des matériaux conducteurs mixtes, les électrons et les molécules d'oxygène peuvent réagir sur toute la surface des grains de cathode. Le matériau étant conducteur des ions O_2^-, ceux-ci peuvent migrer vers l'électrolyte, puis s'insérer dans ses lacunes. Ce sont des électrodes dites à double interface ou à diffusion interne (**ID**). Cette situation est largement plus favorable du point de vue cinétique.

I.6 Conclusion

La pile à combustible offre à un faible coût de découverte d'un système énergétique qui entre le domaine des énergies renouvelables.

Dans cette partie, nous avons commencé par une introduction sur les piles à combustible en débutant par un bref historique qui donne un aperçu du développement qu'a connu la pile à combustible depuis 1839. Les différents types de pile ont été présentés puis classés selon leur température de fonctionnement et la nature de leur électrolyte.

Chapitre II

II.1 Introduction

L'électrocatalyse de l'oxygène est une des réactions les plus étudiée en l'électrochimie et la catalyse en raison de son importance pour les dispositifs de conversion et de stockage d'énergie électrochimique. Il traite des réactions des électrodes à oxygène dans les systèmes électrochimiques. La réaction de réduction d'oxygène (RRO) est la branche cathodique des réactions d'électrode à oxygène. La RRO dans les solutions aqueuses est hautement irréversible et consiste en plusieurs étapes d'adsorption/désorption et de réaction impliquant des espèces contenant de l'oxygène telles que O, OH, O_2, HO_2 et H_2O_2 **[33]**. Malgré des travaux de recherche approfondis sur des décennies, les aspects mécanistes de la réduction de l'oxygène n'ont pas été bien compris en raison de l'implication du transfert net de 4 électrons et 4 protons vers O_2 et du clivage de la double liaison formelle d'O_2. Outre l'importance scientifique, l'électrocatalyse de l'oxygène est d'une importance vitale pour l'industrie, en grande partie en raison de la demande croissante de technologies d'énergie renouvelable qui reposent sur l'électrochimie de l'oxygène, telles que les batteries métal-air, les piles à combustible, la séparation électrocatalytique et photocatalytique de l'eau, la synthèse de carburant, etc.. **[34, 35]**.

II.2 Définition

La réaction de réduction d'oxygène (RRO) en milieu alcalin à fait l'objet de nombreuses études, en raison de sa complexité et de son importance dans de nombreux domaines **[36]**. Le milieu alcalin confère des énergies d'adsorption réduites des anions. Le potentiel de travail des processus électrochimiques en milieu aqueux se déplace de -59 mV, ce qui équivaut à un affaiblissement de l'énergie d'adsorption de 0,059 eV pour un anion monovalent **[37]**. Hauteur d'application de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) OH^- ou HO_2 selon le produit concerné **[38]**. Cette RRO peut continuer directement via un processus à quatre électrons ou via une voie à deux électrons **[36]**, donnant en milieu alcalin, les réactions suivantes ont été réalisées :

$$O_2 + 2H_2O + 4é \rightarrow 4OH^-; E^0(V/NHE) = 0.401V \quad \text{(Voie à quatre électrons)} \qquad \textbf{(II.1)}$$

Et

$$O_2 + H_2O + 2é \rightarrow HO_2^- + OH^-; E^0(V/NHE) = -0.065V \quad \text{(Voie à deux électrons)} \qquad \textbf{(II.2)}$$

Celles-ci suivies soit par une réaction de réduction :

$$HO_2^- + H_2O + 2é \rightarrow 3OH^-; E^0(V/NHE) = +0.867 \quad \textbf{(II.3)}$$

Ou une réaction de décomposition :

$$2HO_2^- \rightarrow 2OH^- + O_2 \quad \textbf{(II.4)}$$

Le passage direct ou par un peroxyde dépend du choix du catalyseur. Selon Yeager **[39]** le passage par 2 ou par 4 électrons dépendrait de la vitesse de désorption de l'ion peroxyde : Ainsi si la vitesse de désorption est élevée, la réduction se ferait en deux étapes avec un intermédiaire peroxydé présent en solution alors que si la vitesse est faible l'oxygène serait réduit en eau.

La figure II.1 résume le mécanisme de la réduction de l'oxygène moléculaire en ions hydroxyles qui peut se produire suivant plusieurs chemins impliquant plusieurs étapes **[40]**.

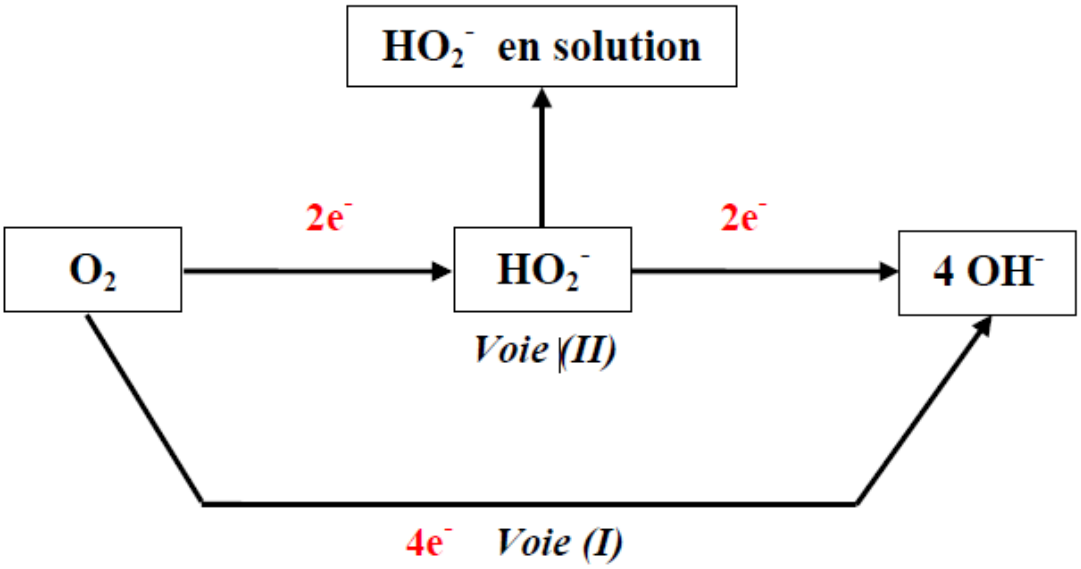


Figure II.1: Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin **[40]**.

- **La voie (I) :** correspond à la réduction directe de l'oxygène impliquant l'échange de 4 électrons.
- **La voie (II) :** la réaction peut se poursuivre en suivant plusieurs étapes intermédiaires de réduction avec production d'ions peroxydes impliquant l'échange de 2 électrons à chaque étape.

Les ions peroxydes peuvent soit se désorber de la surface catalytique soit se réduire avec deux autre électrons échangés en ions hydroxyles.

Il existe deux grandes classes de catalyseurs. Le Tableau II.1, ci dessous, donne un aperçu des différents catalyseurs utilisés et de leur efficacité **[41]**.

Tableau II.1 : Récapitulatif des différents catalyseurs utilisés pour la RRO **[41, 42]**.

Passage direct par 4 électrons	Passage par un peroxyde
- Platine, alliage de platine et dérivé du platine - Autre métaux : argent, palladium, ruthénium, l'acier inoxydable… - Oxydes métalliques : SnO_2, TiO_2… -Oxydes à valences mixtes : Co_3O_4 et $NiCoO_4$ -Quelques macrocycles de métaux de transition,…	- Carbone, Graphite, carbone vitreux, noir de carbone - Autre métaux : l'or, le mercure - Quelques oxydes de métaux de transition : MnO_2, NiO… -Macrocycles avec des métaux de transition

II.3 Mécanisme réactionnel de RRO

Différents mécanismes dans la littérature ont été proposés pour la réaction de réduction d'oxygène en milieu alcalin majoritairement effectué sur le platine et le carbone

II.3.1 Cas de carbone :

La réduction de l'oxygène sur carbone est majoritairement deux électrons par molécule de dioxygène : elle conduit quasi exclusivement la formation d'ions peroxydes (HO_2^-) **[43]**.

Le mécanisme diffère selon la nature du carbone ; il est présenté pour quelques variétés allotropiques de carbone dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Mécanismes réactionnels de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin sur les différentes formes allotropiques du carbone **[44, 45]**.

Carbone graphite	$O_2 \rightarrow (O_2)_{ads}$ $(O_2)_{ads} + e^- \rightarrow [(O_2)_{ads}]^-$ $2[(O_2)_{ads}]^- + H_2O \rightarrow O_2 + HO_2^- + OH^-$
Carbone vitreux	$O_2 \rightarrow (O_2)_{ads}$ $(O_2)_{ads} + e^- \rightarrow [(O_2)_{ads}]^-$ $[(O_2)_{ads}]^- + H_2O \rightarrow (HO_2)_{ads} + OH^-$ $(HO_2)_{ads} + e^- \rightarrow [(HO_2)_{ads}]^-$ $[(HO_2)_{ads}]^- \rightarrow HO_2^-$
Noir de Carbone	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ $O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2^- + OH$ $OH + e^- \rightarrow OH^-$

II.3.2 Cas de platine :

Aucun métal polycristallin ne catalyse la RRO aussi efficacement que le Pt **[46]**. Des travaux approfondis sur les monocristaux de Pt et les nanoparticules de Pt supportées sur une matrice de noir de carbone (Pt/C) ont été réalisés en milieu acide, compte tenu de son excellente activité et des intérêts considérables sur son application technique dans les piles à combustible à électrolyte polymère acide. Les travaux de recherche sur le Pt/C en milieu alcalin attirent de plus en plus l'attention en raison de l'intérêt croissant pour les piles à combustible et les batteries alcalines **[47-49]**.

II.3.2.1 Sur le platine massif :

Les premières études sur la cinétique de réduction de l'oxygène sur le platine massif dans des solutions alcalines ont débuté dès la fin des années 1960 avec les travaux pionniers de

Domanovic et al **[50, 51]**. Ces auteurs concluent à l'existence de deux processus parallèles : dans l'un peroxyde d'hydrogène HO_2^- est un intermédiaire réactionnel qui est ensuite partiellement réduit en OH^- dans l'autre l'oxygène est réduit directement en OH^-.

Appleby et Savy **[52]** proposent un schéma réactionnel avec une étape d'électro sorption d'O_2 sur le platine. Cette première étape est suivie soit par une réduction directe à 4 électrons pour donner l'ion hydroxyde, soit par réduction à 2 électrons pour donner l'ion peroxyde qui peut se réduire de nouveau par échange de 2 électrons ou bien diffuser en solution (Figure II.2).

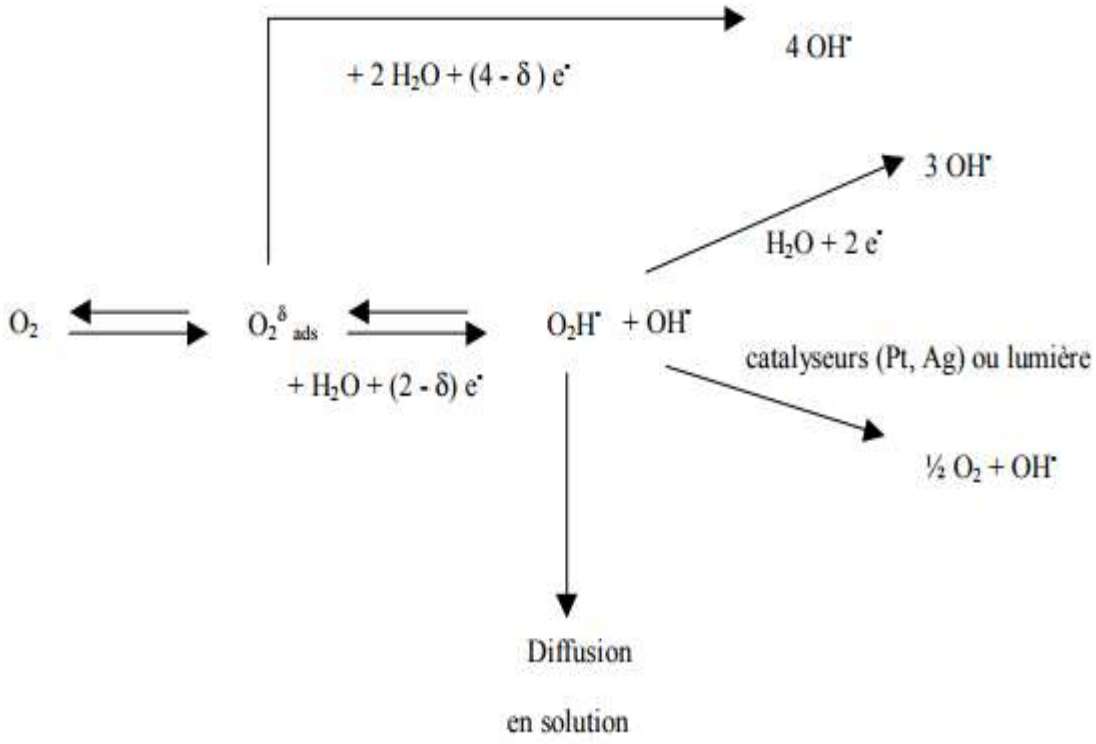


Figure II.2 : Mécanisme réactionnel de la réaction de la réduction de l'oxygène proposé par Appelby et Savy **[53]**.

Selon Yeager **[54]** le facteur déterminant le mécanisme de la réduction de l'oxygène selon l'un ou l'autre des processus électrochimiques serait la vitesse de désorption des peroxydes : la réduction de l'oxygène se ferait préférentiellement selon un mécanisme à deux électrons sur un matériau permettant une vitesse de désorption élevée alors que le processus à quatre électrons prédominerait sur des surfaces où cette vitesse est faible. On compte donc des matériaux sur lesquelles la réduction complète en eau se produit avec la formation d'un intermédiaire peroxyde d'hydrogène (graphite, or, mercure...). Le mécanisme est dit en série par opposition au

mécanisme parallèle qui implique une réduction à quatre et deux électrons. Le platine notamment catalyse la réduction directe de l'oxygène selon le processus à 4 électrons.

Yeager **[36]** propose pour sa part deux mécanismes conduisant à la formation d'ions OH^- comme indiqué sur la figure II.3.

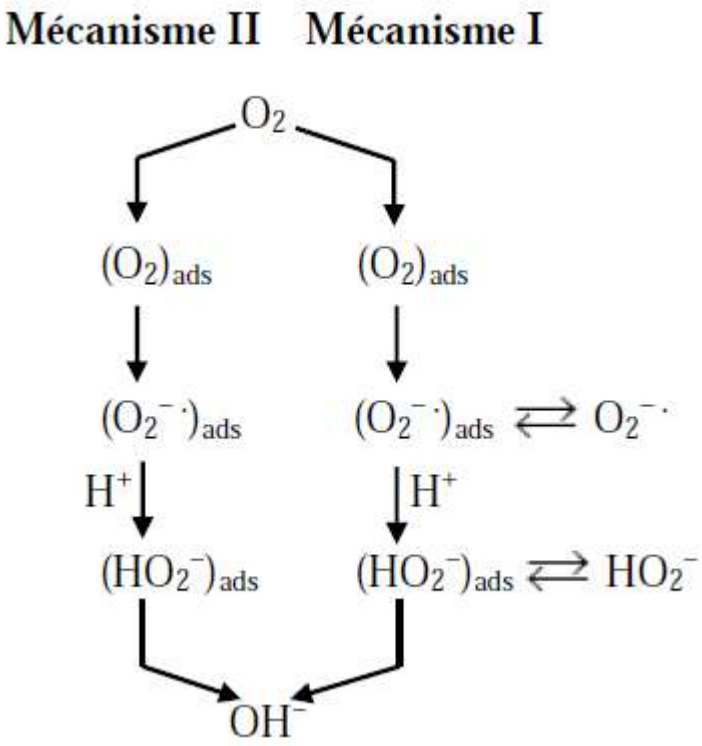


Figure II.3 : Mécanisme réactionnel de la réaction de la réduction de l'oxygène proposé par Yeager **[36]**.

II.3.2.2 Sur nanoparticule de Platine :

Les nanoparticules ont l'avantage de permettre l'augmentation de l'aire active de platine à masse constante de catalyseur ce qui revient à une augmentation de la surface spécifique de platine. Lorsque la taille des particules diminue, la proportion d'atomes de surface, actifs électrocatalytiquement, s'accroit. Par ailleurs, les propriétés catalytiques et physico-chimiques sont influencées par le changement de taille de particule **[45]**. Ces modifications comportementales sont d'ordre cinétique et n'induisent probablement pas de modifications des mécanismes réactionnels. L'étape limitante serait dans ce cas l'adsorption des espaces oxygénées

intermédiaires **[55, 56]**, bien que des expériences récentes, certes effectuées principalement en milieu acide, semblent infirmer cette hypothèse **[45]**.

Cependant en milieu alcalin Geniès-Bultel a également mis en évidence que le mécanisme de l'oxygène sur nanoparticules de platine est de type ECE (Electrochimique, Chimique, Electrochimique) **[45]**. Deux mécanismes mettant en jeu, comme indiqué sur la figure II.4.

$$O_2 \overset{(1)}{\longleftrightarrow} (O_2)_{ads}$$

$$(O_2)_{ads} + H_2O + e^- \overset{(2)}{\longrightarrow} (HO_2)_{ads} + OH^-$$

$$(HO_2)_{ads} + H_2O \overset{(3)}{\longrightarrow} 3(OH)_{ads}$$

$$(OH)_{ads} + e^- \overset{(4)}{\longleftrightarrow} OH^-$$

1 : Etape rapide et à l'équilibre d'adsorption de l'oxygène sur le platine.

2 : Etape électrochimique limitant.

3 : Etape chimique globale.

4 : Etape électrochimique.

Figure II.4 : Mécanisme de réduction de l'oxygène sur les nanoparticules de platine **[45]**.

II.4 Techniques de caractérisation

La caractérisation d'un matériau consiste à en analyser les propriétés. Elle s'effectue par des essais pouvant être normalisés, qui sont de plusieurs classes : mécaniques, physiques, chimiques, physico-chimiques et électrochimiques. Ceux-ci mettent en œuvre des principes physiques de mécanique, thermodynamique, interactions rayonnement-matière, etc.

II.4.1 Les techniques physico-chimiques :

Les caractéristiques physico-chimiques ont été contrôlées régulièrement à l'aide des méthodes suivantes:

- la Diffraction des Rayons X (DRX) ;
- la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

II.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est un procédé connu et précis pour mesurer les contraintes résiduelles et l'austénite résiduelle dans les matériaux cristallins. La méthode permet d'évaluer les contraintes dans les couches superficielles (de quelques µm à 1mm environ) des matériaux cristallins **[57]**.

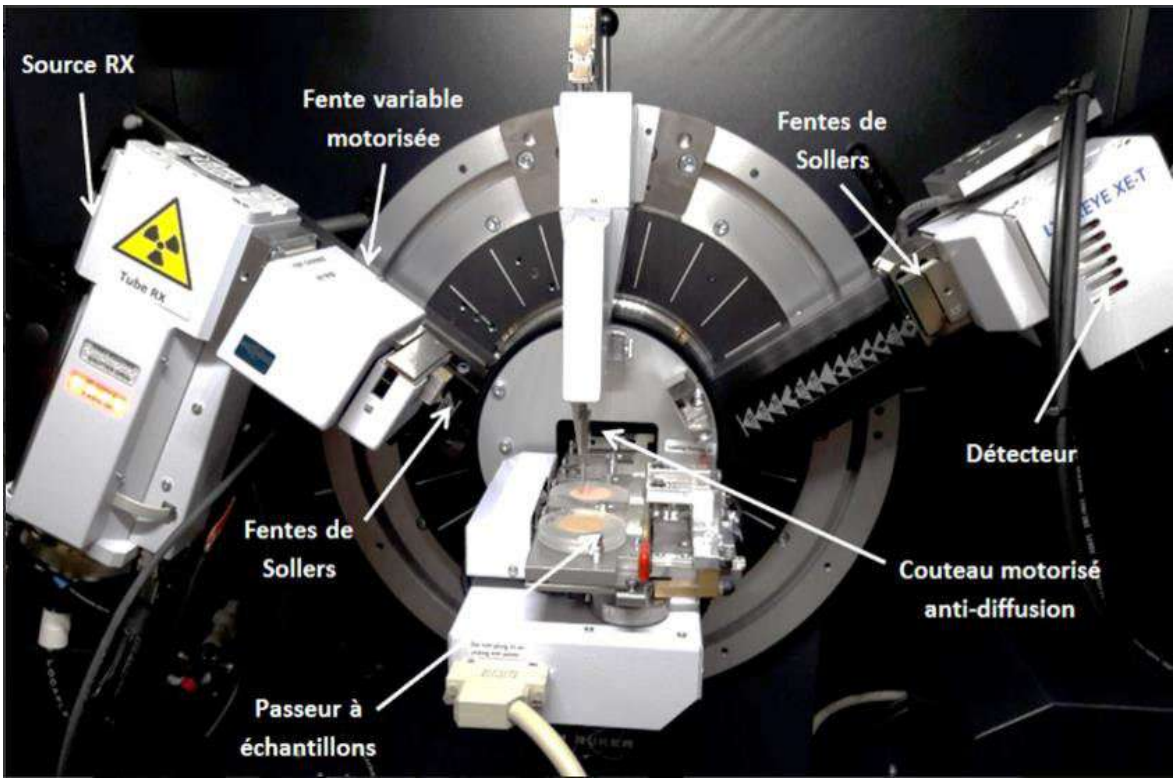


Figure II.5 : Image d'un appareil de la diffraction des rayons X **[58]**.

La découverte des rayons X en 1895 a eu lieu à peu près au même moment que les études sur les organisations symétriques des structures cristallines. Les rayons X sont constitués de photons qui vont rencontrer un maillage d'atomes organisés selon une structure cristalline. Les rayons X sont diffractés en suivant la loi de Bragg (pour les matériaux où elle s'applique). L'étude de la diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations sur le matériau étudié et en particulier le niveau de contraintes résiduelles **[57]**.

Le principe de la mesure des contraintes résiduelles par diffraction de rayon X (DRX) est d'envoyer un flux de rayons X selon un angle donné par rapport à la surface du matériau considéré. Un capteur permet ensuite de compter les photons qui ont été diffractés par le

matériau. En utilisant la loi de Bragg, et connaissant l'organisation atomique du matériau étudié, il est possible d'en déduire la distance des plans inter-réticulaires, et en déduire les contraintes résiduelles **[57]**.

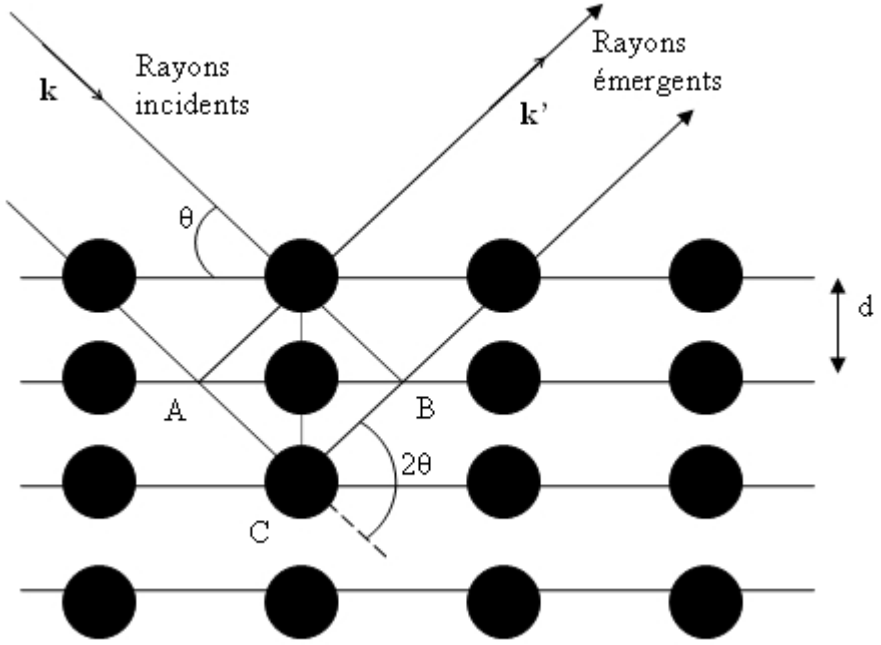


Figure II.6 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X **[59]**.

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la figure II.6. Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d. L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut AC + CB = 2 d sinθ. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier n de longueur d'onde **[59]**.

C'est la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \qquad \textbf{(II.5)}$$

Où:

n : un nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion ;

λ : la longueur d'onde des rayons X ;

$\mathbf{d_{hkl}}$: la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans identiques des atomes.

II.4.1.2 L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Comment définir cette technique ? C'est une **Microscopie**, c'est à dire essentiellement une technique d'observation (bien que d'autres informations puissent être obtenues), **Électronique**, c'est à dire qu'elle utilise un faisceau d'électrons pour obtenir les informations sur la cible, « **à balayage** », c'est à dire que l'image de la cible est obtenue, non pas comme dans un microscope classique par un traitement optique mais par un balayage du faisceau d'électrons finement focalisé sur la cible, celui étant synchronisé avec celui d'un écran cathodique sur lequel l'image va se former, technique identique à celle utilisée en télévision **[60]**.



Figure II.7 : Image d'un appareil de la microscopie électronique à balayage (MEB) **[61]**.

Plus précisément, un microscope électronique est constitué d'une source d'électrons, le canon, d'une colonne électronique composée de plusieurs lentilles électromagnétiques,

d'un dispositif de balayage et de différents détecteurs associés aux diverses émissions électroniques et électromagnétiques issues des interactions entre les électrons incidents et les atomes de la cible **[60]**.

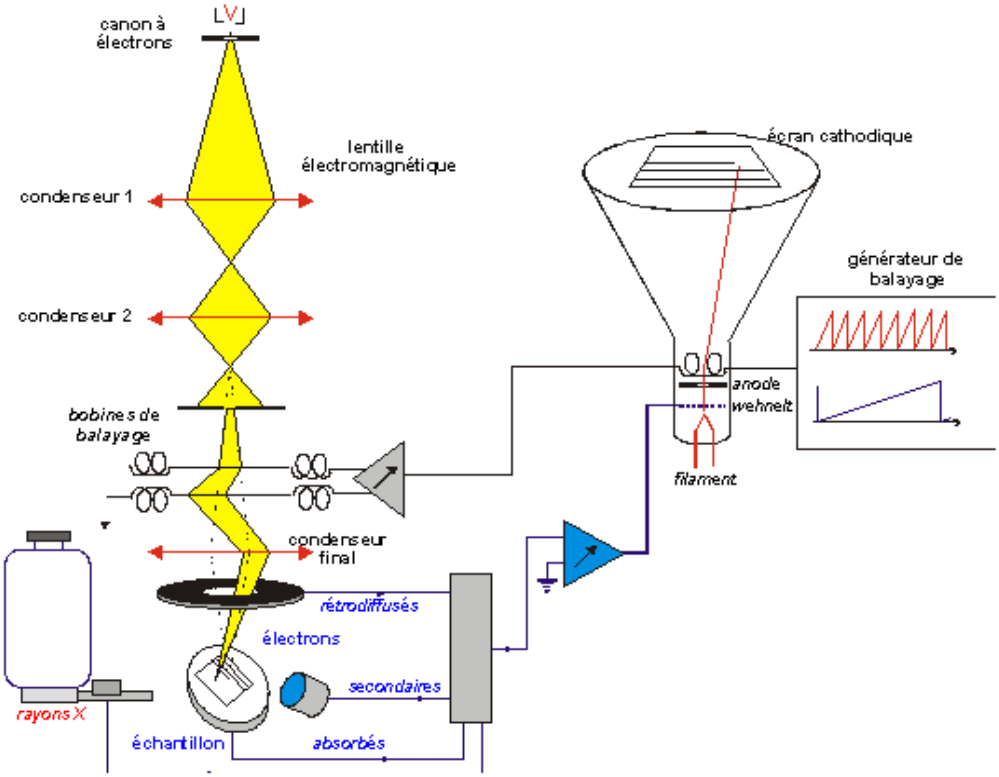


Figure II.8 : Schéma du principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage (MEB) **[60]**.

Depuis la fin des années 80, la formation d'image sur l'écran d'observation n'est plus synchronisée automatiquement avec le balayage sur l'échantillon (mode « analogique ») mais après numérisation du signal, celui-ci est transféré dans une mémoire sous la forme d'un fichier informatique et visualisée sur un écran vidéoscopique (mode « numérique ») **[60]**.

Remarque :

Par rapport aux autres microscopies (optique ou électronique par transmission), la microscopie électronique à balayage permet l'observation d'échantillons massifs, sans préparation particulière, avec une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de fois

plus grande qu'en optique et permettant l'observation d'échantillons à très fort relief) et une résolution spatiale en image pouvant atteindre le nanomètre (10^{-9} m) autorisant des grandissements pouvant dépasser 100 000 ! **[60]**.

Un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes de fonctionnement suivant les particules analysées:

- Imagerie en électrons secondaires ;
- Imagerie en électrons rétrodiffusés ;
- Imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés ;
- Imagerie en courant d'échantillon ;
- Imagerie chimique élémentaire par spectrométrie de rayons X **[61]**.

II.4.2 Les techniques électrochimiques :

II.4.2.1 Voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est une technique électrochimique dans laquelle on enregistre la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel de l'électrode de travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique étudiée. On parle de voltampérométrie cyclique parce que le potentiel est varié, à vitesse constante, de façon répétée entre deux bornes, appelées "potentiels d'inversion". On appelle "cycle", un aller-retour entre les deux bornes. On montre souvent le résultat en traçant la réponse en courant en fonction du potentiel. Un paramètre expérimental important est la vitesse à laquelle on fait varier le potentiel, appelée vitesse de balayage (qu'on exprime en V/s).

Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés des molécules qui peuvent être oxydées ou réduites en échangeant des électrons avec l'électrode de travail: leurs potentiels d'oxydoréduction, mais aussi dans certains cas la vitesse de réactions couplées au transfert d'électrons **[62, 63]**.

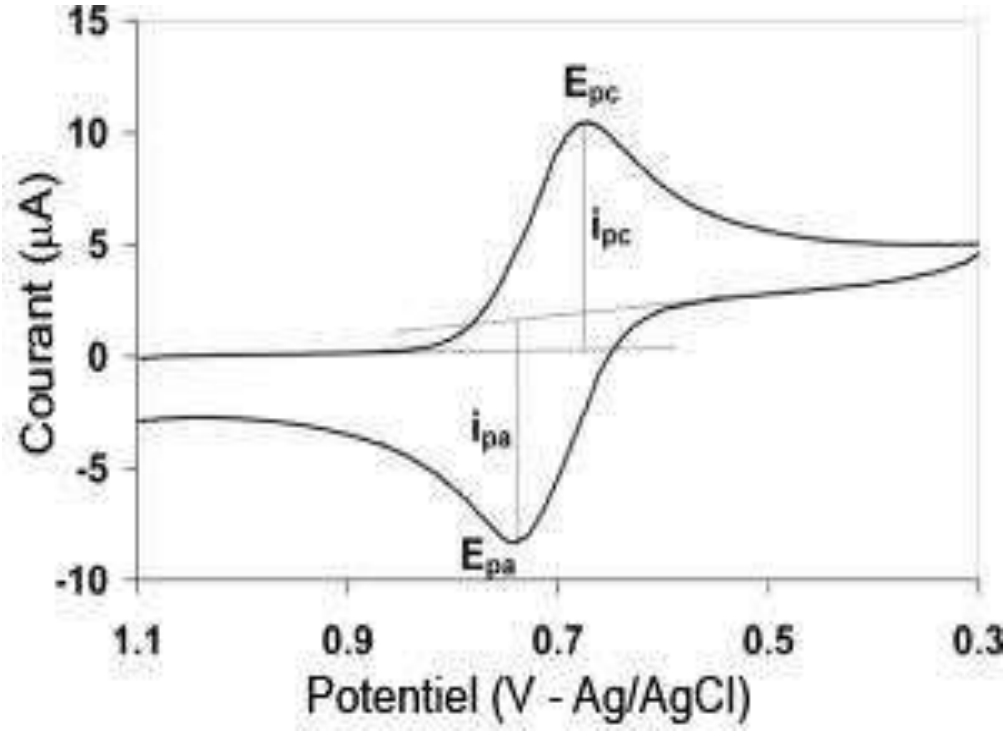


Figure II.9 : Exemple de diagramme voltampérométrie cyclique **[64]**.

II.4.2.2 Voltamétrie à balayage linéaire :

La voltamétrie à balayage linéaire (en anglais : linear sweep voltammetry (LSV) est une méthode de voltamétrie où le courant d'une électrode de travail, immergée dans une solution, est mesuré lors d'une variation du potentiel appliqué à la solution à analyser. Le potentiel appliqué est calculé à partir de la différence entre le potentiel de l'électrode de travail et celui d'une électrode de référence .

Si une espèce électroactive trouvée en solution est capable de réduire ou de s'oxyder dans la gamme de potentiel utilisée, elle échangera des électrons avec l'électrode de travail générant un courant électrique , qui est le signal d'intérêt. L'oxydation et/ou la réduction des espèces chimiques est enregistrée sous la forme d'un pic dans le graphique de l'intensité du courant en fonction du potentiel appliqué.

Ce pic indique à quel potentiel le transfert d'électrons commence et quand ce processus cesse en raison de l'épuisement de la substance impliquée **[65]**.

En voltamétrie à balayage linéaire, une plage de potentiel fixe est utilisée un peu comme les mesures de pas de potentiel. Cependant, dans LSV, la tension est balayée d'une limite inférieure à une limite supérieure, comme indiqué ci-dessous **[66]**.

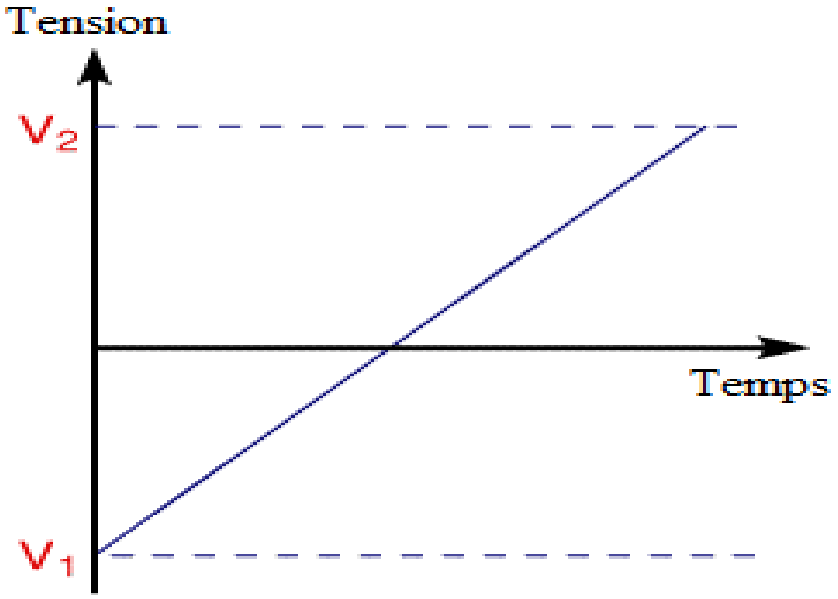


Figure II.10 : Variation linéaire du potentiel en fonction du temps **[66]**.

Le taux de balayage de tension (V) est calculé à partir de la pente de la ligne. De toute évidence, en modifiant le temps nécessaire pour balayer la plage, nous modifions la vitesse de balayage. Les caractéristiques du voltammogramme à balayage linéaire enregistré dépendent d'un certain nombre de facteurs, notamment :

■ La vitesse de la ou des réactions de transfert d'électrons ;

■ La réactivité chimique des espèces électroactives ;

■ Le taux de balayage de tension.

Dans les mesures LSV, la réponse actuelle est tracée en fonction de la tension plutôt que du temps, contrairement aux mesures de pas de potentiel **[66]**.

II.4.2.3 Voltamétrie à disque tournant :

L'électrode à disque tournant ou EDT (Rotating Disk Electrode ou RDE en anglais) est une électrode de travail hydrodynamique utilisée dans une cellule à trois électrodes **[63]**. Elles sont couramment utilisées pour des études de cinétique électrochimique en régime stationnaire. Cela vient du fait qu'il est possible, sous certaines hypothèses, de résoudre les équations de Navier-Stokes dans le cas d'une EDT, c'est-à-dire de connaître la vitesse et la direction du flux d'électrolyte au voisinage de l'EDT. Et, ainsi, de connaître les concentrations volumiques des espèces électroactives à la surface de l'EDT.

Une EDT est tout simplement un disque en rotation autour de son axe à une vitesse angulaire constante **[67]**.

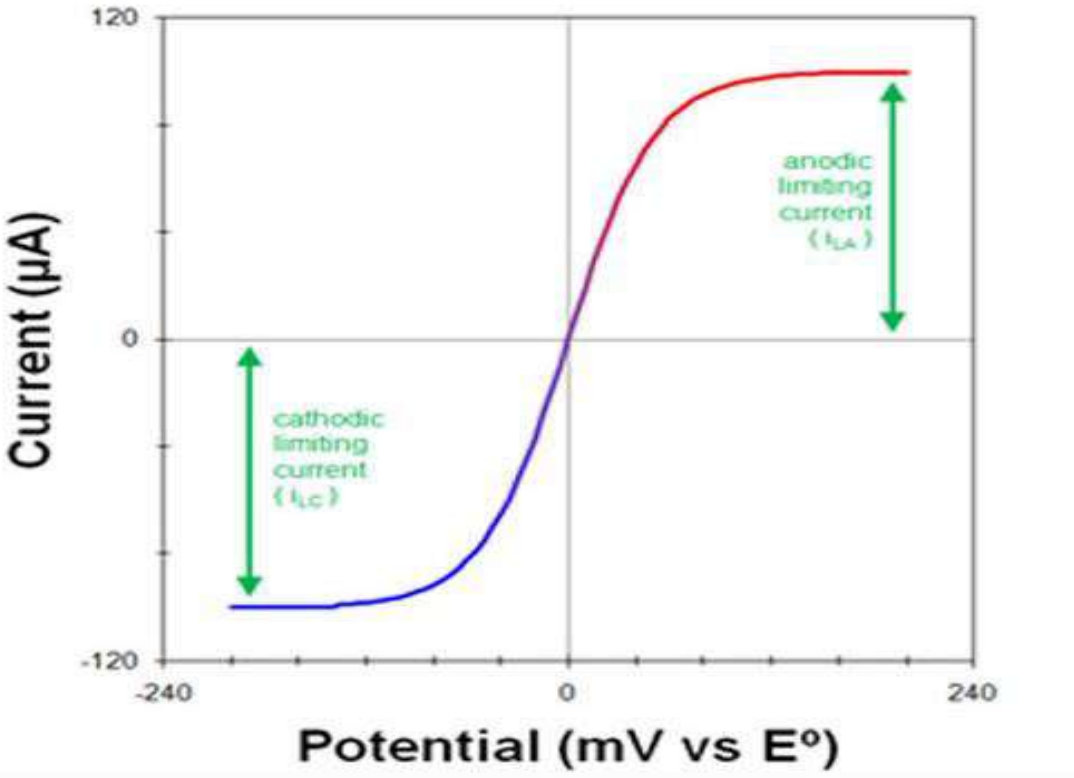


Figure II.11 : Le courant correspondant au taux de transfert de masse maximal d'un ion ou d'une molécule à une surface d'électrode **[68]**.

II.5 Conclusion

Une pile est constituée de deux demi-piles, chacune comportant une électrode métallique plongée dans un électrolyte. Dans certains cas, il est nécessaire d'ajouter une jonction pour séparer les deux demi-piles tout en permettant le passage d'un courant ionique. Les piles zinc-air sont des systèmes électrochimiques réversibles c'est à dire qu'une fois déchargés, on peut les réutiliser un certain nombre de fois supplémentaires en les rechargeant, de leurs électrodes qui convertissent de l'énergie chimique en énergie électrique, à partir de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) à la cathode. Toutes les recherches dans ce domaine sont orientées vers l'étude des cathodes qui peuvent permettre de travailler à de basses températures.

La caractérisation d'un matériau consiste à en analyser les propriétés. Elle s'effectue par des essais pouvant être normalisés, qui sont de plusieurs classes : mécaniques, physiques, chimiques et physico-chimiques. Ceux-ci mettent en œuvre des principes physiques de mécanique, thermodynamique, interactions rayonnement-matière, etc.

Chapitre III

III.1 Introduction

Un accumulateur métal-air est une cellule électrochimique constituée d'une anode composée de métal pur, d'une cathode externe impliquant l'air ambiant et d'un électrolyte généralement aqueux **[69]**. Ce sont, de même, des générateurs électrochimiques très prometteurs. En effet, ils offrent une énergie spécifique élevée et utilisent des matériaux peu toxiques. Les recherches s'orientent vers le développement de nouveaux matériaux de cathode dans le but d'améliorer ses performances par rapport à la réaction de réduction de l'oxygène (RRO).

Dans le cadre de ce travail, l'étude s'est portée d'une part sur la recherche, la caractérisation et l'optimisation de matériaux de cathode de type Nickelâtes ($A_2NiO_{4\pm\delta}$) appartiennent à la famille des phases de Ruddlesden Popper (RP). D'autre part le développement de nouveaux matériaux ($Nd_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$) possédant des propriétés requises pour les piles Zinc-air rechargeables, comme électrocatalyseurs pour la RRO en milieu alcalin à basse température.

La réduction de l'oxygène à basse température a été largement étudiée en utilisant des matériaux pérovskites **[70-74]**. Pour ces systèmes, il a été confirmé que les matériaux de formule générale ABO_3 (A = La, Ca, ou Sr et B = Co, Mn ou Fe) ont de très bonnes propriétés éléctrocatalytiques.

L'activité catalytique est liée aux oxydes en particulier aux métaux de transition qui ont la possibilité d'accéder à différents états d'oxydation principalement lors de la formation des redox dans la zone de réduction de l'oxygène **[75]**.
Les nickelâtes sont des oxydes contenant une couche de pérovskite ABO_3 liée à une feuille A-O, qui ont d'intéressantes propriétés électriques et catalytiques par rapport à d'autres composés. Le dopage du cobalt peut dans certains cas améliorer leurs propriétés pour les RRO.

III.2 Élaboration des nickelâtes

Dans notre étude, notre objectif est de développer des matériaux cathodiques pour la réaction de réduction de l'oxygène (RRO). Cette partie se focalise sur la synthèse et la mise en œuvre de nouveaux matériaux de cathode de formule générale $Ln_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ (Ln: Nd; x = 0 et 0.05 ; y = 0 et 0.05) qui peuvent présenter, en terme de leur application possible comme matériaux de cathode de piles alcalines à des températures ambiantes, des bonnes

propriétés électrochimiques vis-à-vis la réaction de réduction d'oxygène (RRO). La méthode citrate *(procédé sol-gel)* **[76, 77]** est utilisée pour la synthèse de ces matériaux. L'étude de ces matériaux est basée sur son utilisation comme cathode sous forme de disque tournant (EDT) à différentes vitesses de rotation. Les matériaux $\mathbf{Nd_2NiO_{4\pm\delta}}$ et $\mathbf{Nd_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}}$ seront symbolisés dans le reste de notre travail par **N2NO** et **NSNCO005** selon le tableau suivant :

Tableau III.1 : Différents matériaux à base de Néodyme synthétisés et ses abréviations.

La valeur de x et y	Matériau	Abréviation
x = y = 0	$Nd_2NiO_{4\pm\delta}$	N2NO
x = y = 0.05	$Nd_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$	NSNCO005

III.2.1 Protocol expérimental:

Tableau III. 2 : Sels métalliques utilisés au cours l'élaboration.

Précurseurs	Pureté (%)	Source
$Nd(NO_3)_3.6H_2O$	99.9 %	SIGMA- ALDRAICH
$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	97.0 %	SIGMA- ALDRAICH
$Co(NO_3)_2.6H_2O$	98.0 %	SIGMA- ALDRAICH
$Sr(NO_3)_2$	/	BIOCHEM

Les sels métalliques sont utilisés comme précurseurs de départ pour l'élaboration des nickelâtes. Les précurseurs utilisés sont : $Nd(NO_3)_3.6H_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, et $Co(NO_3)_2.6H_2O$.

Les précurseurs à base de nitrates sont, préalablement, dissous dans l'eau distillée avec les quantités bien calculées. Le mélange de cations est agité sous une agitation moyenne, pour homogénéiser le milieu, et sous une température entre 75 et 80 °C.

La complexassions des cations, se fait par l'ajout de l'acide citrique ($C_6H_8O_7$) goutte à goutte sous la température indiquée et l'agitation moyenne est toujours maintenue (**figure III.1**). Après le départ du solvant, on observe une formation d'une solution visqueuse « gel ». Le gel

obtenu est, ensuite, séché à l'étuve à 120 °C. Cette poudre est mise sous une température de 174 °C afin d'évacuer l'acide citrique. A cette température, la poudre se transforme en meringue en libérant une chaleur importante par une réaction exothermique. Un programme de frittage a été réalisé. La poudre est calcinée sous 300 et 500 °C pendant 1h pour chaque température.

Ces deux étapes ont pour objet d'éliminer les nitrates et l'eau. L'étape de recuit est finie par un traitement thermique à 1000 °C pendant 4 h qui représente la température de cristallisation des matériaux. L'organigramme ci-dessous résume les différentes étapes d'élaboration (**figure III. 2**).

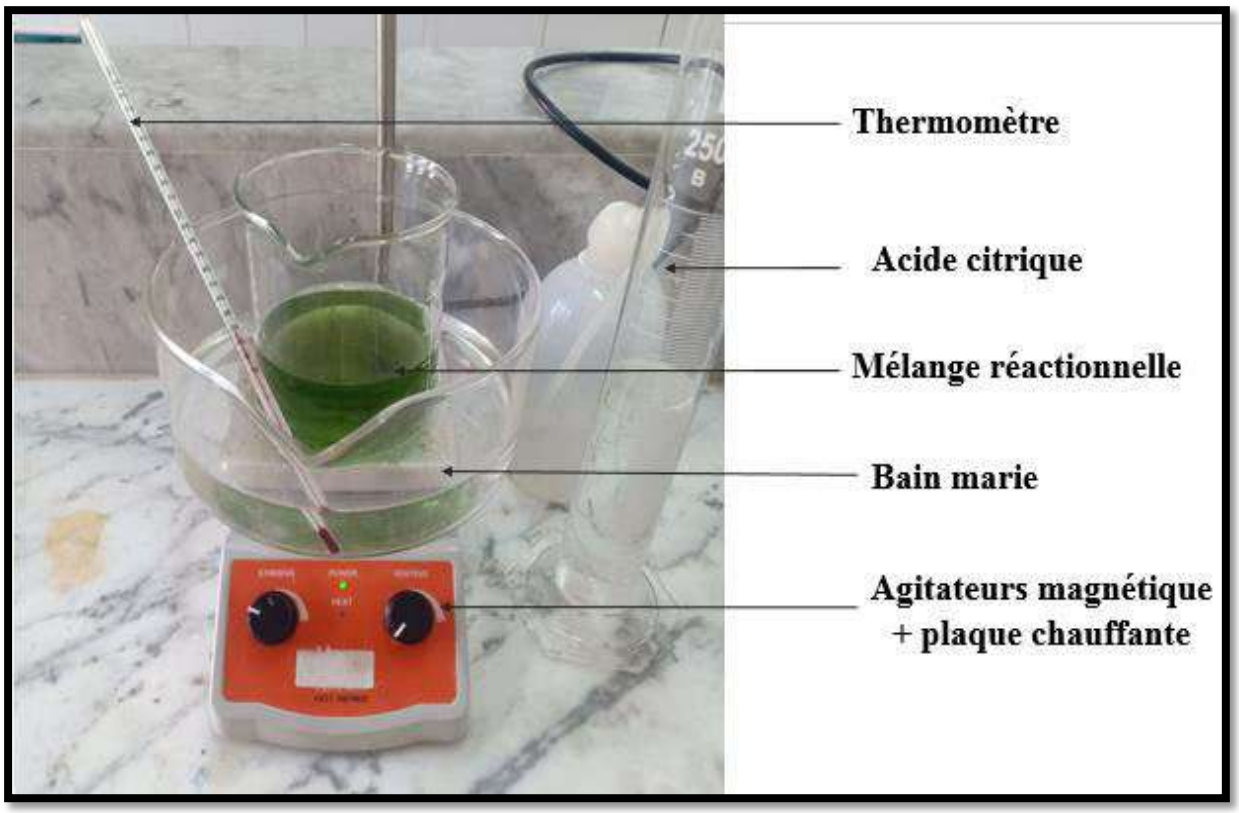


Figure III.1 : Schéma du montage expérimental de la préparation des nickelâtes.

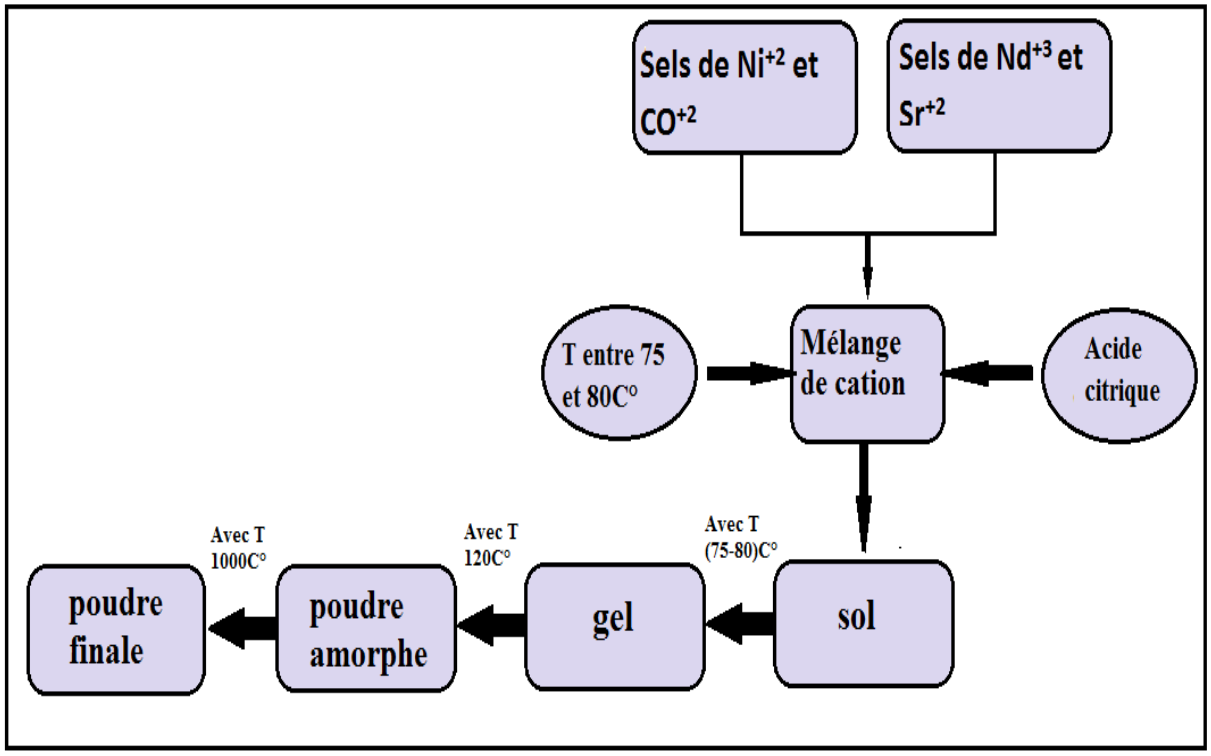


Figure III.2 : Diagramme typique de synthèse des différents étapes d'élaboration de matériaux de cathode par voie citrate.

III.3 Étude de la RRO en milieu alcalin

Nous présentons ici, la méthode utilisée pour étudier l'activité électrocatalytique des composés préparés préalablement pour la réaction de réduction d'oxygène en milieu alcalin. A fin de mener à bien cette étude. Les techniques électrochimiques utilisées sont : la voltampérométrie linéaire et la voltampérométrie cyclique.

III.3.1 Préparation et dépôt des encres :

Pour réaliser les mesures électrochimiques, il faut mettre en forme les poudres afin de pouvoir les déposés sur l'embout d'électrode en carbone vitreux. A cet effet, une encre catalytique est préparée pour chaque matériau. La méthode de préparation de l'encre est la suivante **[78]**:

- L'encre catalytique des matériaux ont été faites en mélangeant **3.4 mg** de poudre d'oxyde (N2NO et NSNCO005) (30 % en poids) et **8 mg** de carbone (Vulcan XC-72) avec **250 ml** de solution de nafion et **1250 ml** de l'eau distillée. La solution obtenue est homogénéisée dans l'ultrason pendant **2h** environ. Une fois cette encre est préparée, un volume convenable (en moyenne **3 µl**) est déposé par une micropipette sur un embout de carbone vitreux préalablement nettoyer avec l'acide sulfurique bien diluée et poli avec la poudre d'alumine Al_2O_3 afin de nettoyer la surface et faire

immobiliser l'encre. L'embout est ensuite séché sous air. La surface géométrique de l'embout est égale à **0.047 cm^2**.

III.3.2 Réaction de réduction d'oxygène (RRO) :

La réaction de réduction de l'oxygène (RRO) a quant à elle été étudiée par voltampérométrie cyclique à température ambiante sur une électrode à disque tournant (EDT). Le montage utilisé est une cellule en verre à double paroi à trois électrodes :

- L'électrode de travail est une électrode tournante constituée d'un embout en carbone vitreux de diamètre **3 mm**, sur lequel une couche mince de l'encre a été déposée.

L'électrode opère à laide d'un moteur d'asservissement pouvant contrôler la vitesse de rotation et permettant de la faire varier ;

- Une électrode de référence (Hg-HgO, **1**M KOH **/** E ≈ **0,1** V vs. ENH) ;
- Une électrode auxiliaire en platine (contre électrode) ;
- L'électrolyte est une solution de NaOH de **0.5 M** saturé avec O_2.

Les trois électrodes sont reliées à un ensemble qui constitue la chaîne de mesure (potentiostat-galvanostat, analyseur de réponse en fréquences….).

Le dispositif des mesures électrochimiques est constitué d'un potensiostat de marque solartron **SI1287** relié à un ordinateur. L'acquisition des données s'effectue à l'aide du logiciels Corrware /Corrview et Zplot /Zview solartron instruments (**Figure III.3**).



Figure III.3 : Montage à trois électrodes équipées d'un potentiostat avec un PC **[79]**.

Avant chaque essai électrochimique, toujours nous suivons les deux étapes suivantes :

- Barbotage de l'électrolyte par le dioxygène O_2 pendant **45 min** en absence de l'électrode tournante ;
- L'électrode tournante est soumise sous **20** cycles de nettoyage de la surface par la voltampérométrie cyclique dans une gamme du potentiel de **0.2 V** à **-0.9 V/ Hg-HgO** avec une vitesse de balayage de **5 mV.S^{-1}**.

Les différents tracés ont été enregistrés à partir d'une solution de NaOH (**0.5** M) saturée en O_2 dans les conditions suivantes :

- Les courbes de polarisation cathodique i = f(E) ont été tracées dans une gamme de potentiel de **0.2** à - **0.9** V, en balayant le potentiel d'électrode par rapport à Hg-HgO avec **5 mV/S** pour différente vitesse de rotation (**400**, **900**, **1225**, **1600** et **2500 rpm**).

III.4 Conclusion

Quelque soit la nature des matériaux à synthétiser, on doit choisir les techniques appropriées pour les élaborer. Il existe plusieurs méthodes de préparation de matériaux de cathode (dans notre cas les nickelâtes). Les conditions de synthèses jouent un rôle très important sur les propriétés chimiques et physiques des matériaux finales (poudres finales) par l'influence, directement, sur la taille des grains et des particules du matériaux, l'adsorption et la réduction de l'oxygène à la surface et dans le volume de la cathode.

Chapitre IV

IV.1 Introduction

Les poudres N2NO et NSNCO005, sont caractérisées par diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB). Les testes électrochimiques seront également présentés en utilisant les techniques décrites précédemment.

IV.2 Caractérisations des matériaux de cathode (nickelâtes)

Les analyses par Diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisées pour la caractérisation structurale. La morphologie des matériaux synthétisés a été suivie par microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.2.1 Caractérisations structurales des matériaux de cathode (DRX) :

La détermination de la structure cristalline des matériaux élaborés nécessite l'utilisation des diffractions des rayons X (DRX) qui donne une idée sur la pureté de la phase obtenue ainsi que sa structure cristalline.

Les spectres de diffraction de rayon X ont été obtenus par une radiation de Cu-Kα1 (λ_{Cu}=1.54056 Å) d'un diffractomètre de type PANalyticalX'pert. Le diagramme de l'échantillon enregistré sur un domaine angulaire compris entre 20 et 80° (2θ) par pas de 0.02 avec un temps de comptage fixe de 2.3 s et la rotation de 3 rpm.

Les diffractogrammes de rayons X enregistrés à température ambiante pour les composés à 1000 ºC pendant 4h avant et après la réaction de réduction de l'oxygène sont reportés sur la figure IV.1 et IV.2 respectivement. Ils ont été affinés par le logiciel JANA 2006.

La taille moyenne des cristallites est déterminée à partir de la relation de **Deby-Scherrer *(Eq. IV.1)*,** en suivant la position de raie plus intense **[80]**:

$$\mathbf{D_{(hkl)} = \frac{0.9\,\lambda}{H\cos\theta}} \qquad (\mathbf{IV.1})$$

Avec :

D: Taille moyenne des cristallites en (nm) ;

λ : Longueur d'onde de la radiation Cu Kα (Å);

H : Largeur à mi-hauteur en (rad) ;

θ : Angle de Bragg en (degré).

L'analyse par DRX, a révélé la présence de phases cristallines unique selon la fiche JCPDS 21-1274, existant dans les différentes poudres **[81-84]**.

Les diffractogrammes de DRX montrent que des composés N2N et NSNCO005 avant et après la RRO se cristallisent dans une structure de type K_2NiF_4, de symétrie quadratique (de groupe d'espace *I4/m*mm) avec des paramètres théoriques: a = b = 3.86 Å et c = 12.05 Å. Ces résultats sont en accord avec la littérature **[81-84]**.

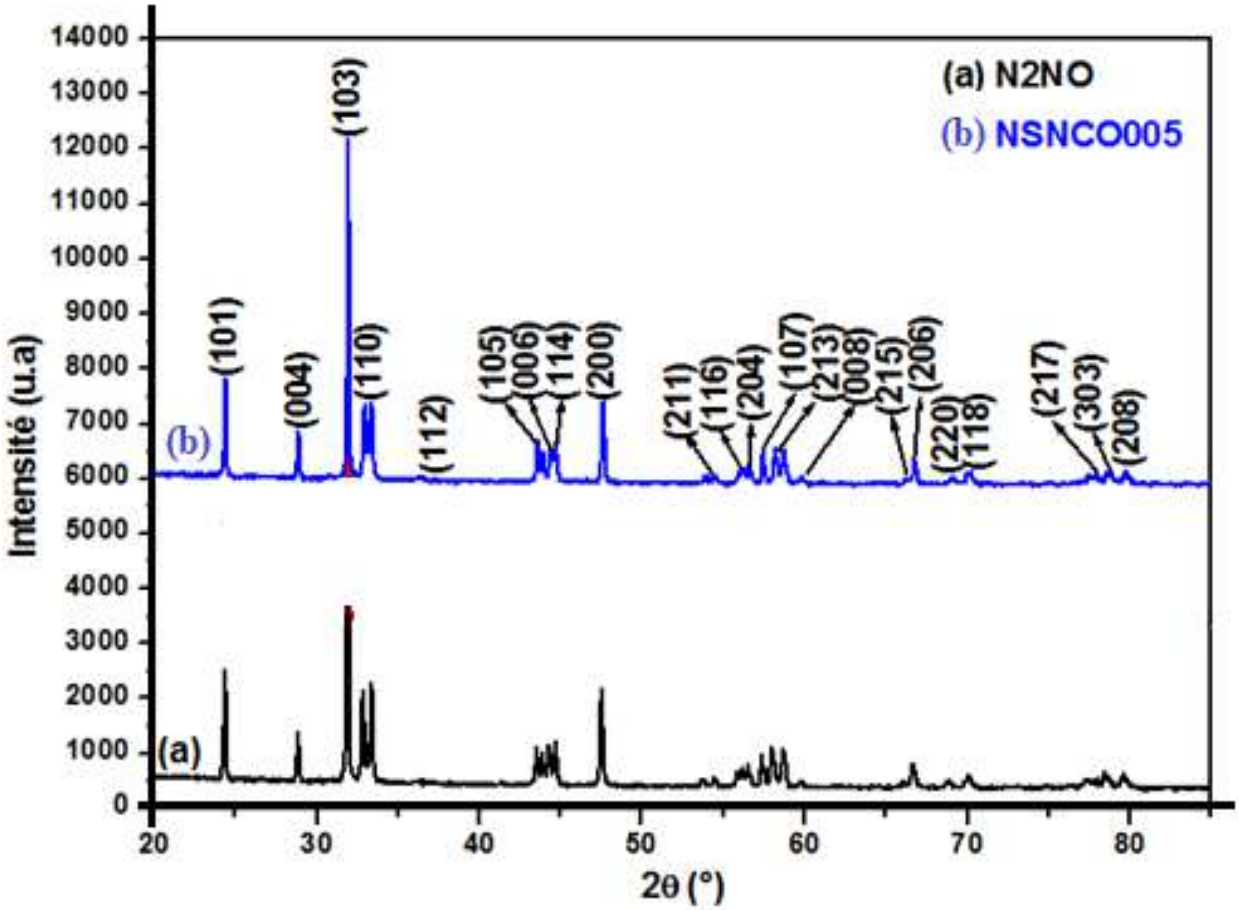


Figure IV.1 : Diffractogrammes (DRX) des poudres N2NO et NSNCO005 avant la RRO.

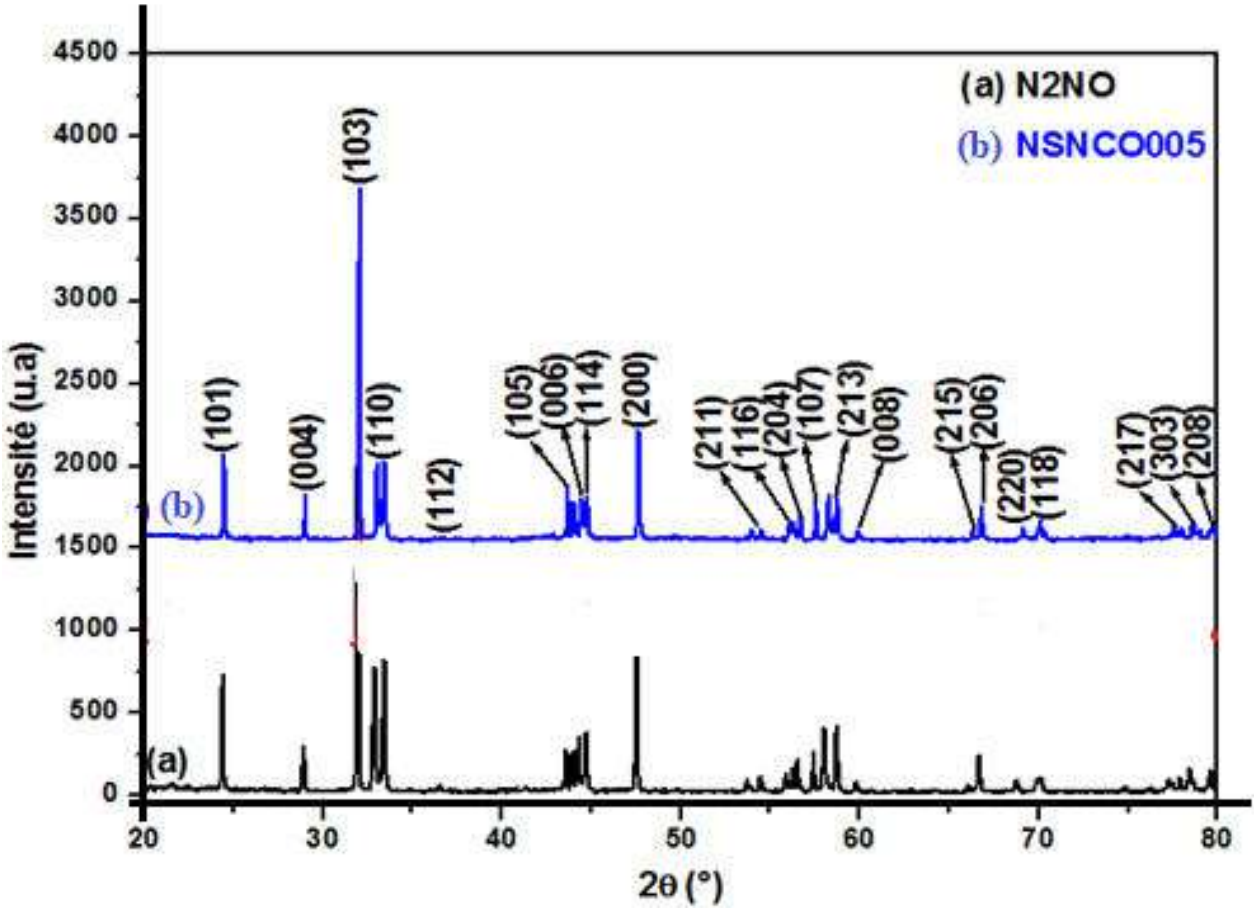


Figure IV.2 : Diffractogrammes (DRX) des poudres N2NO et NSNCO005 après la RRO.

Les tableaux IV.1 et IV.2 résument les caractéristiques cristallines de ces phases détectées ainsi que la taille des cristallites, pour chaque élément avant et après la RRO, calculée par la formule de Scherrer (Equ. IV.1).

Tableau IV.1 : Les paramètres de maille avant la RRO.

Matériaux	Groupe D'espace	Paramètres de maille (Å)			Volume de la maille (Å)^3	D (nm)
		a=b	c	α=β=γ		
N2NO	I4/mmm	3.8281	12.3698	90°	181.273	59.41
NSNCO005	I4/mmm	3.8135	12.3636	90°	179.806	59.39

Tableau IV.2 : Les paramètres de maille après la RRO.

Matériaux	Groupe D'espace	Paramètres de maille (Å)			Volume de la maille $(Å)^3$	D (nm)
		a=b	c	α=β=γ		
N2NO	I4/mmm	3.8268	12.3779	90°	181.27	89.99
NSNCO005	I4/mmm	3.8342	12.3351	90°	181.343	73.12

D'après les tableaux IV.1 et IV.2, on observe que le paramètre c augmente dans le cas de N2NO et diminue dans le cas de NSNCO005 après la RRO, ceci expliqué par l'insertion favorable des molécules d'oxygène dans le réseau cristallin pour N2NO.

D'autre part, on constate que la taille des cristallites (D) du matériau N2NO varie avec le dopage d'une manière décroissante en passant de N2NO à NSNCO005.

La taille des cristallites diminue avec le dopage par le Strontium (Sr^{2+}) dans ce cas. Ce qui probablement dû à la concurrence entre deux facteurs: (1) Le dopage par un dopant de rayon ionique inferieure favorisant la diminution des paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites et (2) d'autres part la création d'un excès d'oxygène favorise l'expansion du la matrice et, par conséquent, augmente la taille des cristallites

Au cours de la RRO, les molécules d'oxygène peuvent interagir avec le matériau NSNCO005 en augmentant la valeur de δ et peuvent, probablement, provoquer une expansion des particules. En revanche, le matériau N2NO, ne subit presque aucun changement.

IV.2.2. Caractérisation microstructurale des poudres (MEB) :

La morphologie des oxydes N2NO et NSNCO005 avant et après la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) a été examinée par la microscopie électronique à balayage (MEB) avec un model SU-70 Hitachi Feg SEM fitted. La taille du grain a été évaluée par MEB, les photographies étant enregistrées en deux positions pour chaque échantillon. Les images MEB obtenues lors de l'observation à 2 μm des différentes poudres, analysées par la microscopie électronique à balayage, avant et après la RRO pour les matériaux non dopés (N2NO) et dopés (NSNCO005) sont présentée sur les figures IV.3 et IV.4 respectivement.

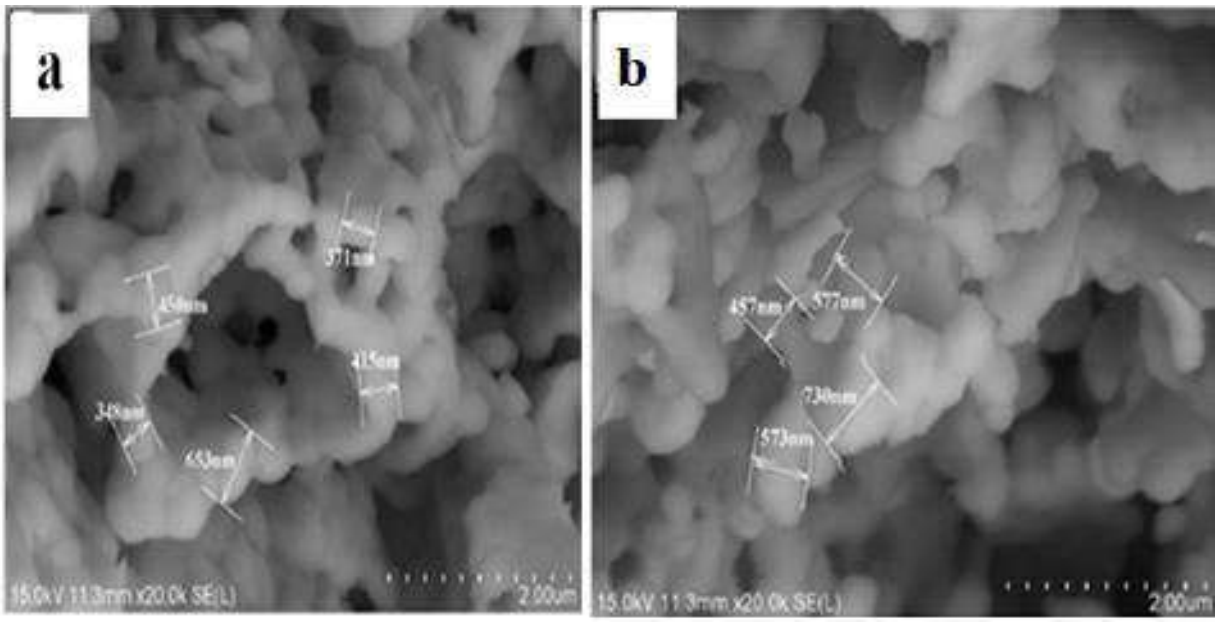


Figure IV.3 : Images MEB pour les matériaux : a) N2NO et b) NSNCO005 frittées à 1000 °C pendant 4h avant la RRO avec un grossissement de 2µm.

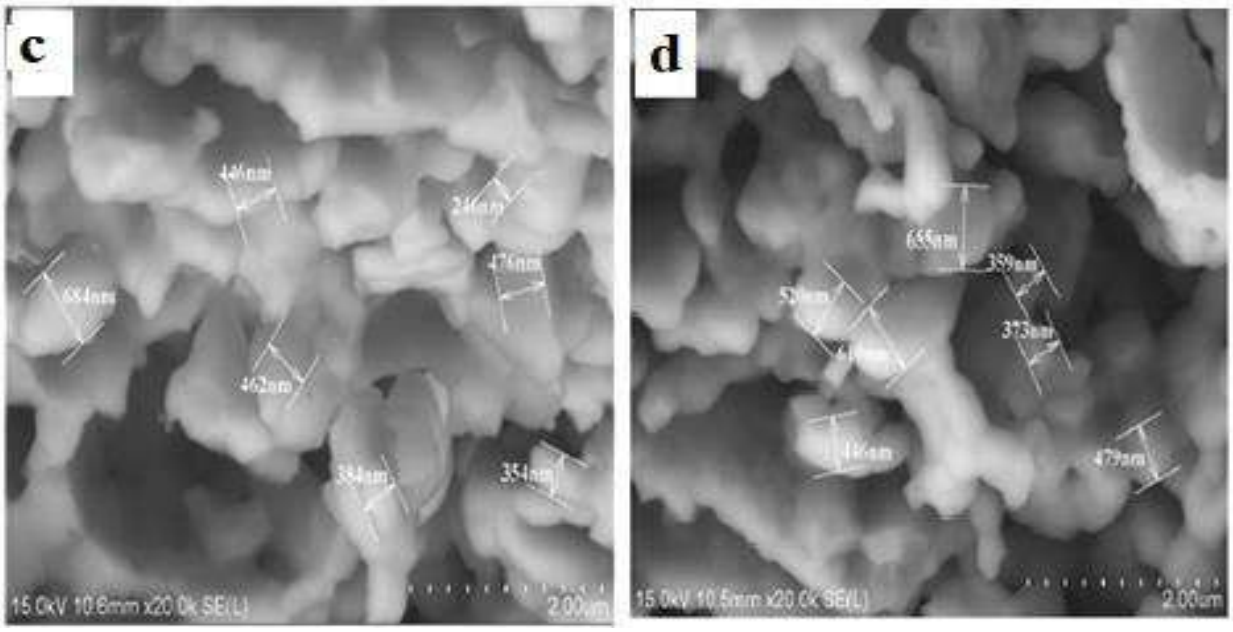


Figure IV.4 : Images MEB pour les matériaux : c) N2NO et d) NSNCO005 frittées à 1000 °C pendant 4h après la RRO avec un grossissement de 2µm.

Dans le cas de l'échantillon N2NO non dopé, une seule phase homogène est présente avant la RRO, avec une forme tubulaire et une porosité uniforme. La taille des grains est d'environ 515 nm et la porosité montre une forme de tunnel.

Après la RRO, la forme du matériau ne subie aucun changement. De plus, la taille passe de 515 à 461 nm et on note la présence de gros grains.

Concernant, le matériau NSNCO005, avant la RRO, leurs grains sont de forme tubulaire avec une granulométrie d'environ 566 nm. Après la RRO, le matériau est plus poreux avec un changement significatif de forme des grains qui deviennent sphériques, avec une taille inférieure et d'environ 497 nm.

IV.3 Caractérisations électrochimiques

Dans cette partie, les propriétés électrochimiques des différents matériaux de cathode, en les comparants avec celle du platine et le carbone vitreux, à la température ambiante ont été étudiés pour une éventuelle application comme matériau de cathode pour piles Zinc-Air.

III.3.1 Voltapérimétrie linéaire :

Les courbes de polarisation cathodiques i = f(E) ont été effectuées pour différentes vitesses de rotation situées entre **400** et **2500 rpm** (rotation par minute) à température ambiante (**25 °C**) avec une vitesse de balayage de **5 mV/ S** dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) **0.5 M**, saturée en oxygène, sur un embout en carbone vitreux (**CV**). Les figures IV.5, IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9 représentent des modèles typiques des courbes enregistrées pour les matériaux, N2NO, NSNCO005, Carbone Vitreux (CV), Noire de Carbone (NC) et le Platine (Pt) respectivement.

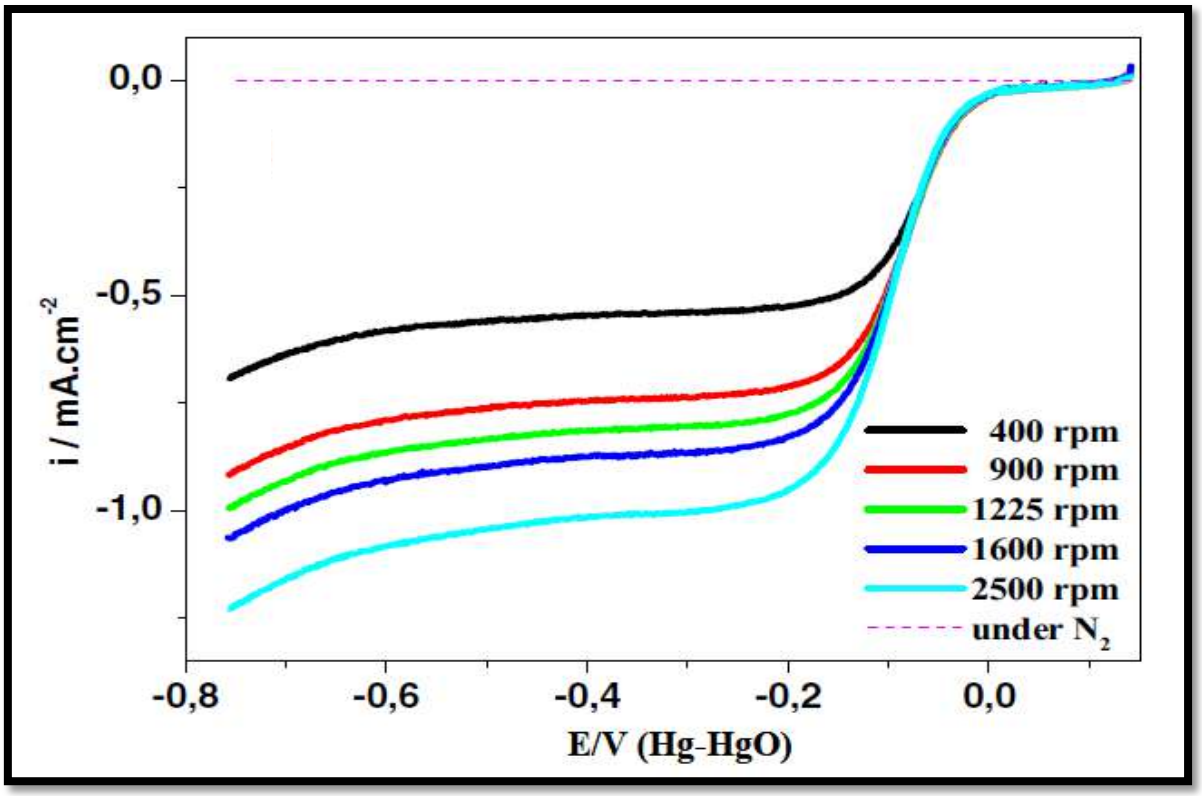


Figure IV.5 : Voltamogrammes i = f(E) du matériau N2NO pour différentes vitesses de rotation.

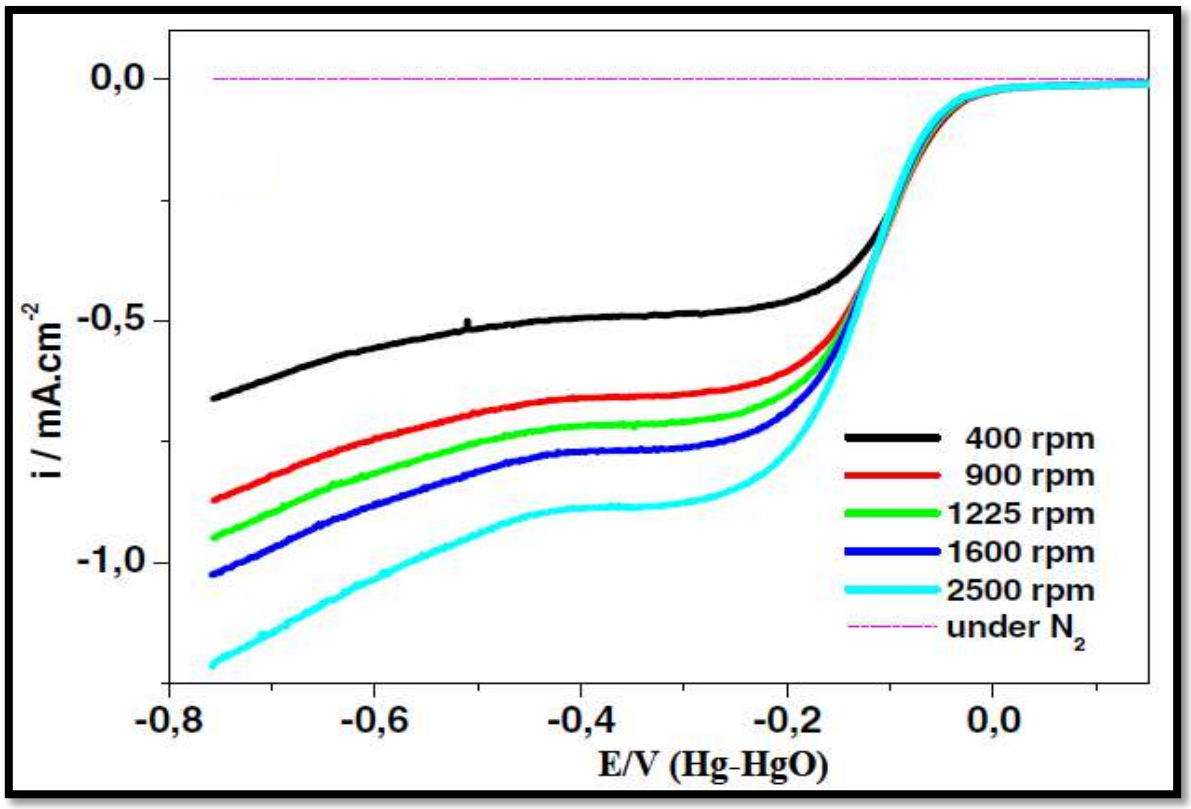


Figure IV.6 : Voltamogrammes i = f(E) du matériau NSNCO005 pour différentes vitesses de rotation.

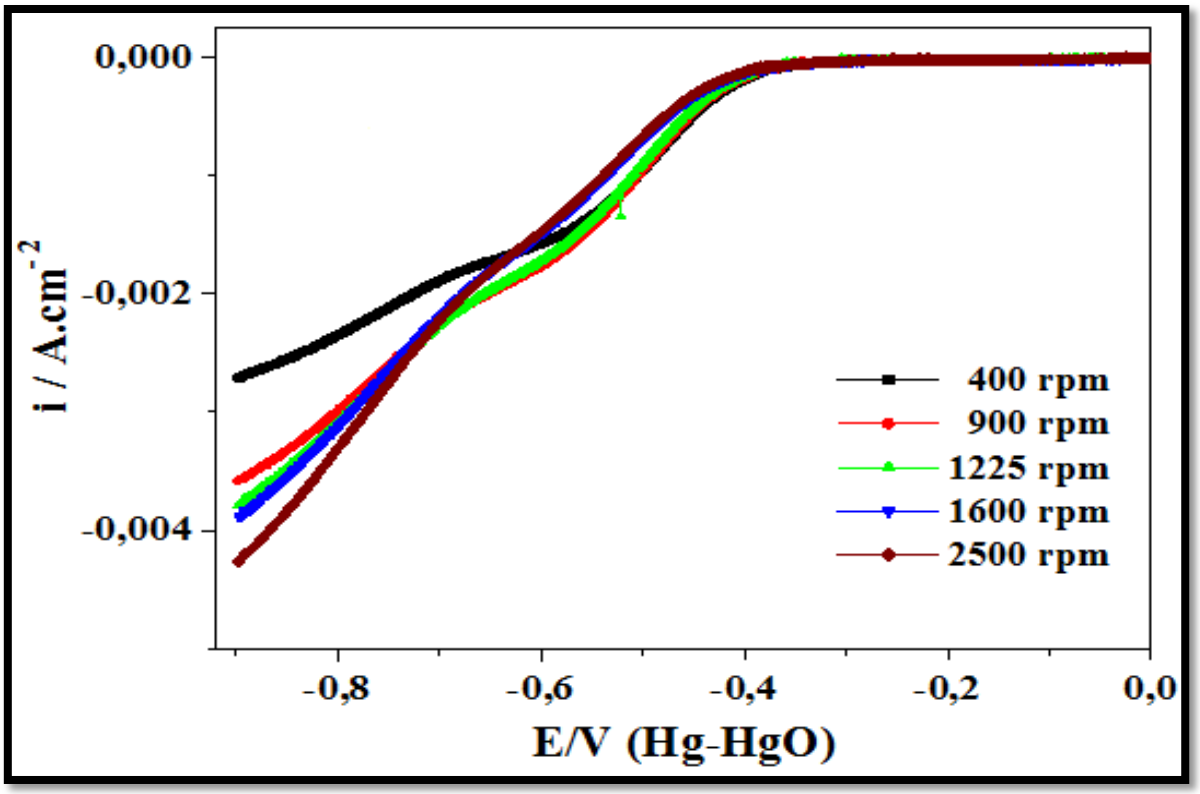


Figure IV.7 : Voltamogrammes i = f(E) du matériau Carbone Vitreux (CV) pour différentes vitesse de rotation.

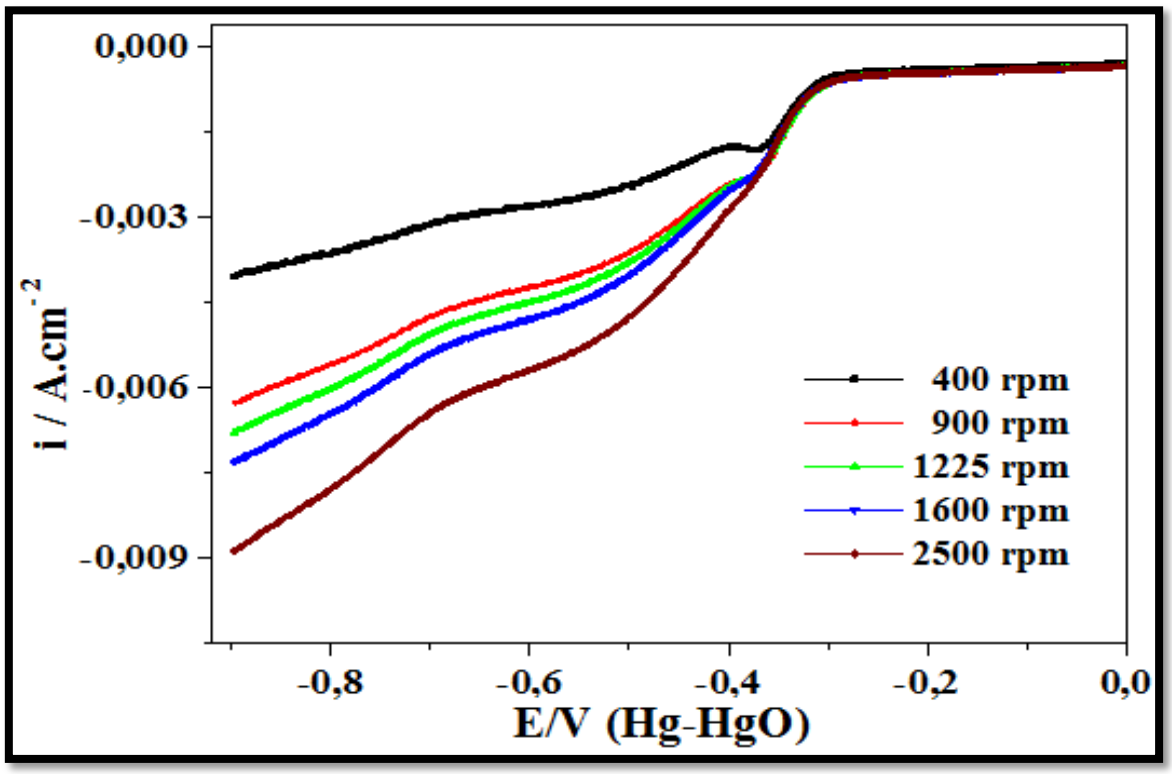


Figure IV.8 : Voltamogrammes i = f(E) du matériau Noire de Carbone (NC) pour différentes vitesse de rotation.

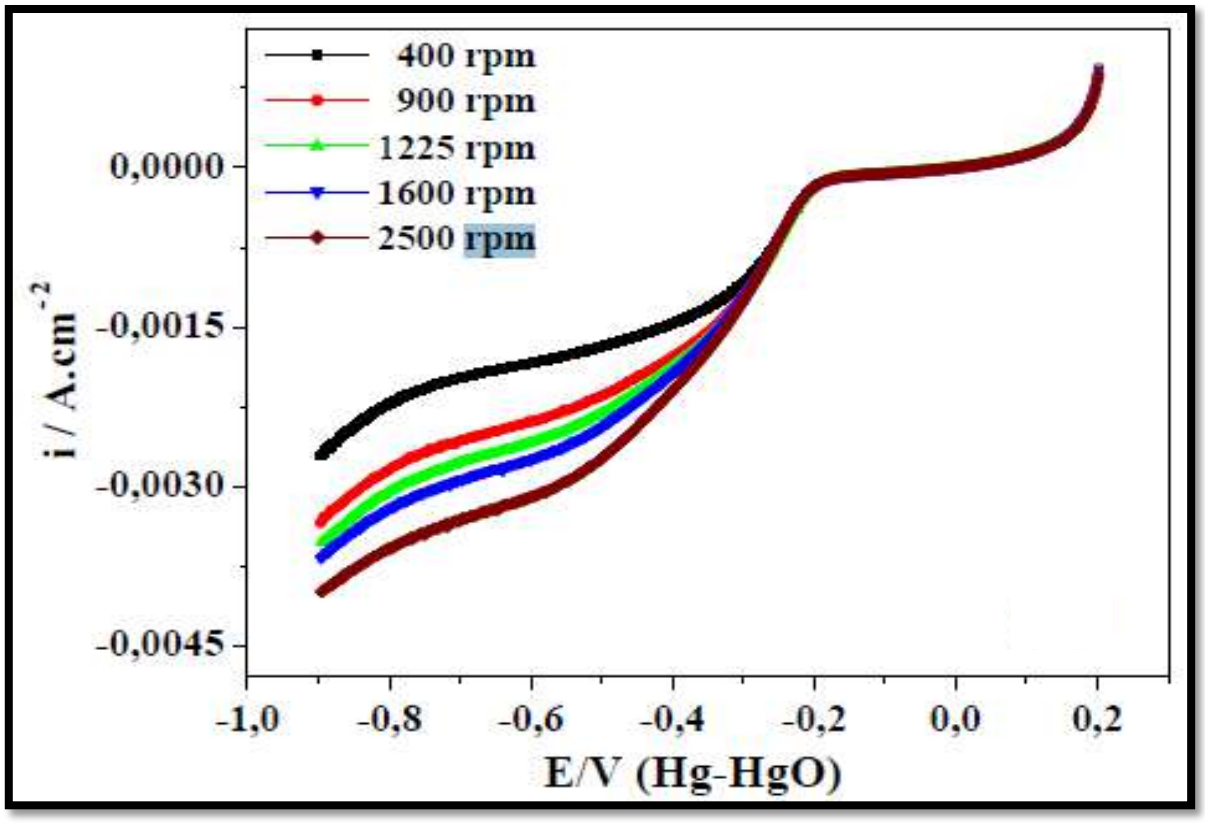


Figure IV.9 : Voltamogrammes i = f(E) du matériau Platine (Pt) pour différentes vitesse de rotation.

Plusieurs remarques ont été constatées d'après les voltammogrames obtenus, dans le cas des électrocatalyseurs carbone vitreux (CV) et le noire de carbone (NC) de deux paliers sont bien distingués ; un vers -0.28 V/ Hg-HgO et un autre vers -0.6 V/ Hg-HgO. Concernant le matériau NSNCO005 ; le premier palier est apparait à -0.02 et le deuxième vers -0.5 V/ Hg-HgO qui correspondent respectivement à la réaction de réduction d'oxygène en deux étapes écrites comme suit :

$$\mathbf{O_2 + H_2O + 2é \rightarrow HO_2^- + OH^-;} \quad \mathbf{E^0(V/NHE) = -0.065\ V} \qquad \mathbf{(IV.2)}$$

et

$$\mathbf{HO_2^- + H_2O + 2é \rightarrow 3OH^-;} \quad \mathbf{E^0(V/NHE) = +0.867\ V} \qquad \mathbf{(IV.3)}$$

Les valeurs de deux variations n'est pas le même par rapport aux autres électrocatalyseurs, il y a un petit déplacement vers d'autres valeurs négatives, probablement dû à la nature de l'interaction oxygène-matériaux.

Ces deux valeurs de potentiels correspondent à:

(1) La première variation représente la vague du processus de transfert de charge et de diffusion des espèces électroactives ;

(2) La deuxième variation, le palier est correspond au phénomène de diffusion pure réfléchie par la stabilisation du courant.

Par rapport à d'autres travaux **[78, 85]**, les deux variations correspondent à la formation des ions peroxyde et les hydroxydes; ceci est le résultat de l'insertion de molécules d'oxygène dans les pores des matériaux et de la création de sites sous l'influence du dopage par le strontium et le cobalt.

D'autre part, dans le cas du Platine et le matériau N2NO, on constate la présence d'une variation importante du courant dès - 0.28 V/ Hg-HgO, cette valeur représente la vague du processus de transfert de charge et de diffusion. Ce qui montre un mécanisme avec une seule étape dont le nombre d'électrons est de quatre consommés en une seule étape lors de la réaction de réduction de l'oxygène qui peut être écrite comme suit:

$$\mathbf{O_2 + 2H_2O + 4é \rightarrow 4OH^-}; \qquad \mathbf{E^0(V/NHE) = +0.401\ V} \qquad (\mathbf{IV.4})$$

La différence dans le comportement électrochimique entre les différents électrocatalyseurs dépend du changement de la nature de l'adsorption des espèces d'oxygène dans les lacunes et même dans la nature d'interaction oxygène-Cobalt et oxygène-Nickel. Le cobalt et le nickel constituants les éléments catalyseurs dans les matériaux de nickelates synthétisés pouvant influencés sur ce mécanisme. De même, le mécanisme de réduction dépend de type d'interaction des molécules d'oxygène à la surface des oxydes.

Le comportement des matériaux via la RRO dépend de plusieurs facteurs ; la nature des éléments catalyseurs à la surface, l'adsorption de l'oxygène et leur interaction avec les différents éléments et la présence d'OH^- à la surface.

Le changement du comportement des matériaux dépend :

- la modification de la nature des espèces d'oxygène adsorbé ;
- les éléments constitutifs du cobalt et du nickel dans les matériaux catalyseurs ;
- les molécules d'oxygène à la surface des métaux de transition.

En effet, l'interaction des molécules d'oxygène avec l'électrode N2NO s'effectue latéralement entre les orbitales (π) de l'oxygène et les orbitales d^2_z du Nickel (modèle de Bridge) favorisant la voie directe à quatre électrons **[39]**. Par contre dans l'autre matériau (NSNCO005) l'interaction se déroule latéralement entre les orbitales (π) de l'oxygène et les

orbitales d^2_z du Cobalt (modèle Pauling) **[78, 39 86]**. A cet effet le cobalt, dans le matériau avec favorise un mécanisme à deux étapes.
Cette différence est probablement due à la vitesse de désorption de l'ion peroxydes. Donc les peroxydes réagissent rapidement juste après leur formation.

Grâce aux courbes des tracées de polarisation cathodique de différents matériaux, il est possible de déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réaction de réduction du dioxygène, en utilisant le modèle de diffusion de Koutecky-Levich. En régime stationnaire, pour un potentiel E et une vitesse de rotation de l'électrode ω donnés, le courant cathodique de réduction vérifie l'équation **(IV.5)** :

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{i}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{i_k}} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{B\omega^{\frac{1}{2}}}} \qquad (\mathbf{IV.5})$$

Avec:

i : courant limite (ou courant de pic) ;

i_k : densité de courant cinétique;

ω : vitesse de rotation de l'électrode.

La valeur théorique de la pente B est calculée selon la relation :

$$\mathbf{B = 0.62nFC_{O_2}D_{O_2}^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}} \qquad (\mathbf{IV.6})$$

Avec :

n: Nombre d'électron (transféré par molécule d'Oxygène) ;

F: Constante de faraday (96500 C. mol^{-1});

C_{O_2}: Concentration d'oxygène dans 0.5 M NaOH (0.843 * 10^{-6} mol. cm^2. s^{-1}) ;

D_{O_2}: Coefficient de diffusion de l'oxygène (1.43 * 10^{-5}. cm^2. s^{-1}) ;

ν: Viscosité cinématique de la solution de 0.5 M NaOH (9.784 * 10^{-3}) **[78]**.

Les figures IV.10, IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14 représentent les tracés des courbes de Koutecky-Levich pour les matériaux N2NO, NSNCO005, Carbone Vitreux (CV), Noire de Carbone (NC) et le Platine (Pt). Ces courbes ont été tracées à partir des figures IV.5, IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9 respectivement.

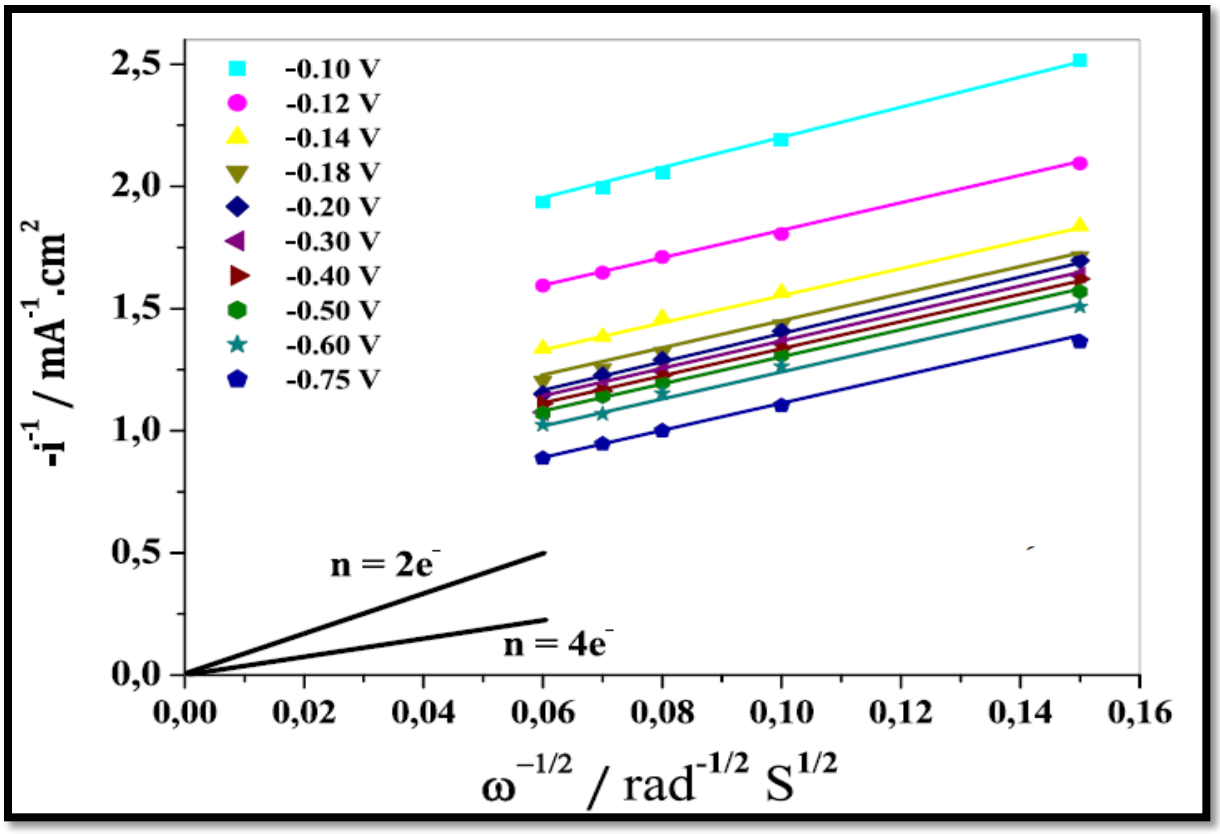


Figure IV.10 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau N2NO.

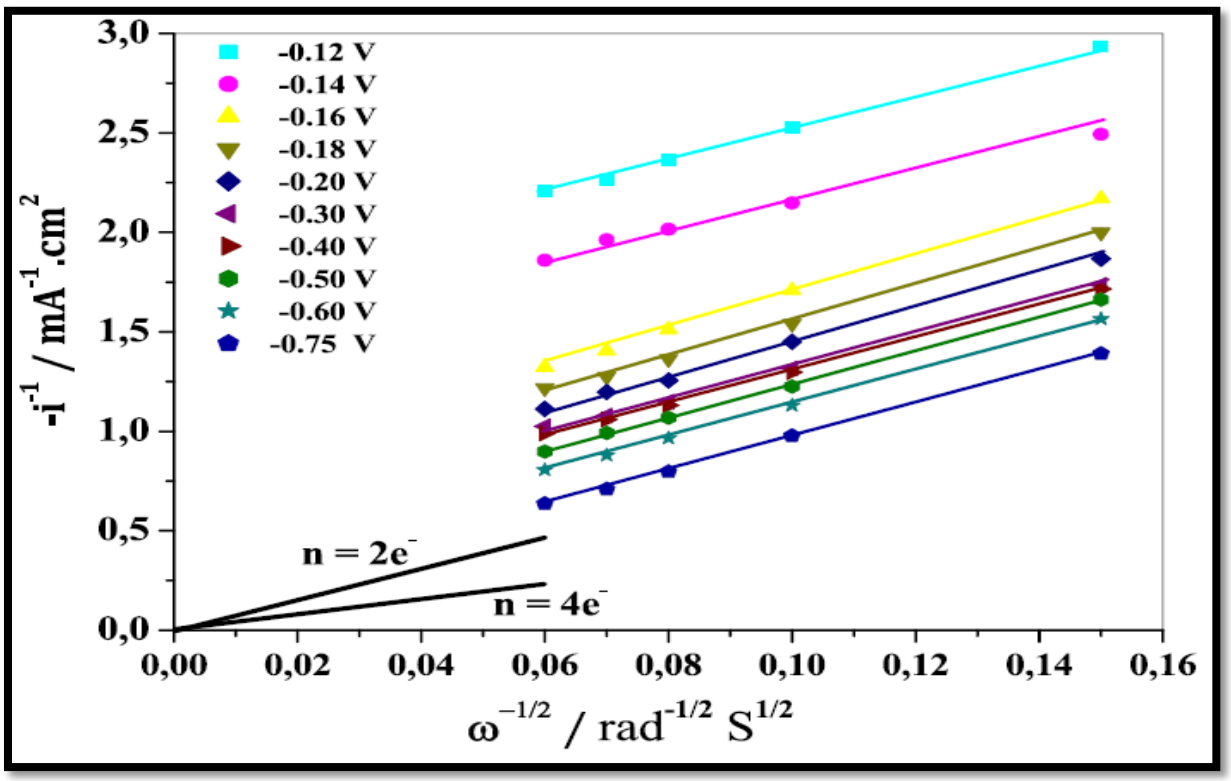


Figure IV.11 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau NSNCO005.

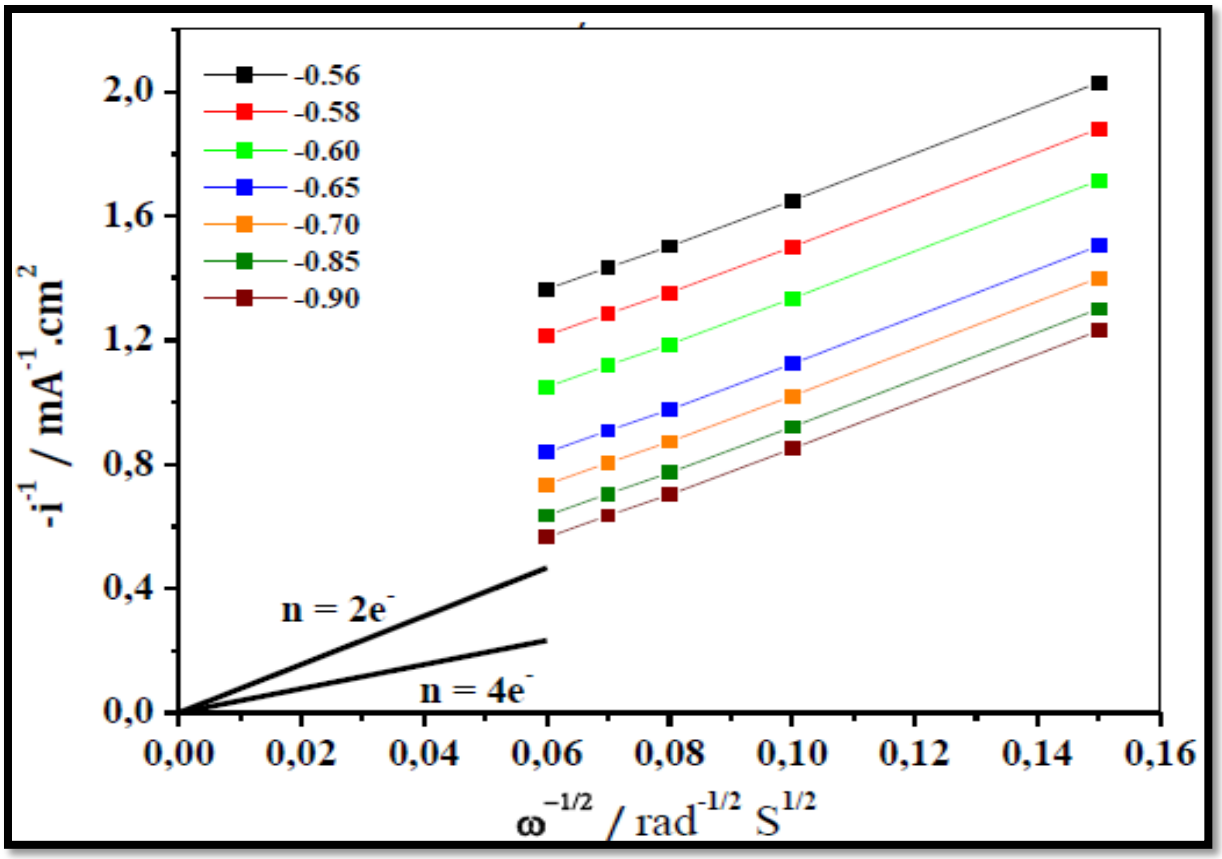


Figure IV.12 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau carbone vitreux (CV).

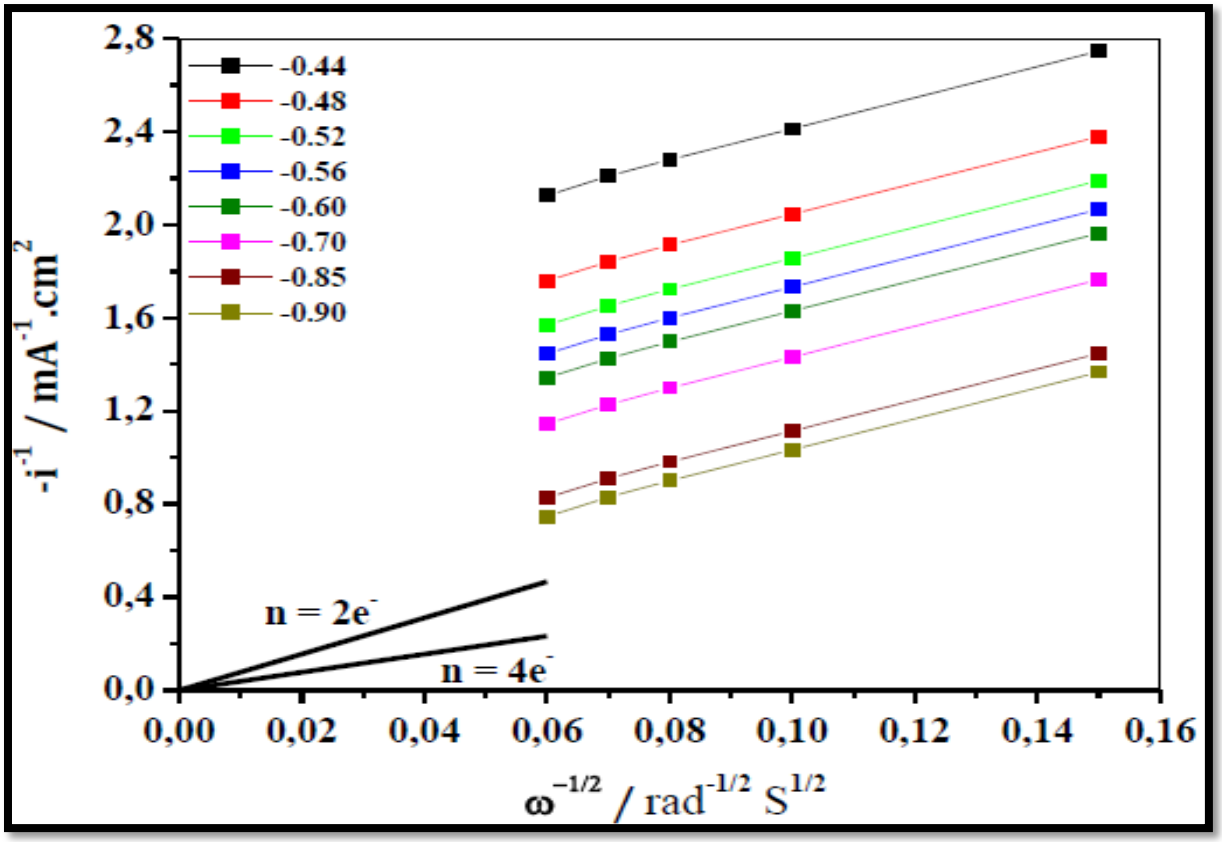


Figure IV.13 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau noire de carbone (NC).

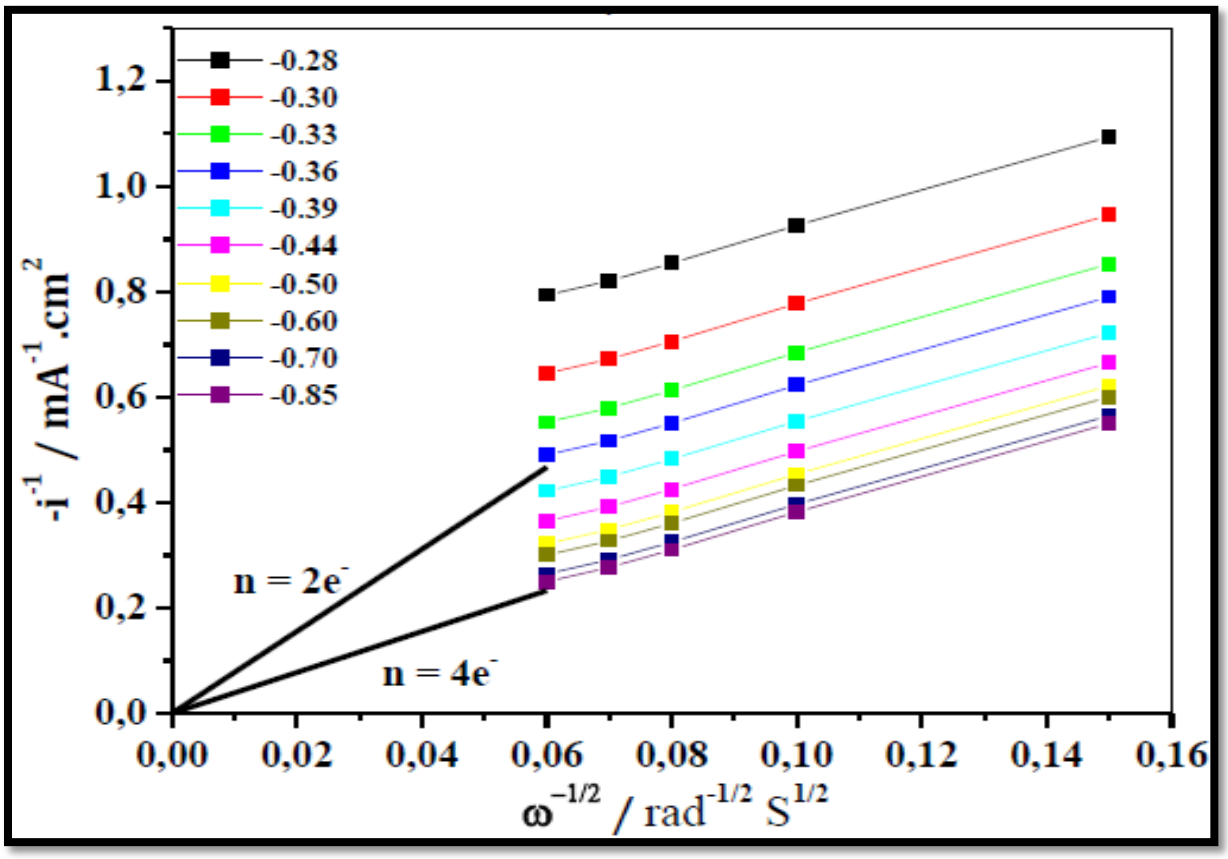


Figure IV.14 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau Platine (Pt).

Les points des courbes de Koutecky- Levich (figure IV.10, IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14) sont bien alignés, ils montrent une relation linéaire et parallèle à différentes valeurs de potentiels indiquant une cinétique de premier ordre pour la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire. Les lignes droites marquées (en couleur) représentent les données expérimentales, alors que les deux lignes en trait plein à l'origine, n = $2e^-$ et n = $4e^-$ indiquant le tracé théorique pour la réaction de réduction de l'O_2 par deux et quatre électrons, et qui sont tracées à partir des valeurs de B, le calcul est effectué à partir des données de la littérature indiqués ci-dessus.

En accord avec les résultats des voltammogrammes, on constate que pour les matériaux N2NO et le platine (Pt), les lignes expérimentales sont en parallèle avec la droite théorique avec n = $4e^-$, ce qui signifie que la réaction de réduction de l'oxygène se produit selon un modèle d'une seule étape. Par contre, dans le cas des matériaux NSNCO005, CV et NC, les lignes expérimentales sont en parallèles aux lignes théoriques avec n = $2e^-$ pour chaque étape, ce qui signifie un mécanisme en deux étapes.

La comparaison entre les résultats obtenus avec les travaux de Štrbac et. al **[87-89]** et Cheriti et. al **[78, 86]**, signifie que le rapport entre l'oxygène adsorbé et l'oxygène de réseau est plus grand pour le matériau N2NO par rapport à NSNCO005. Suite à ces valeurs indiquées on peut, par conséquent, attribué que le mécanisme de réduction de l'oxygène est lié à la quantité des espèces OH^- chimisorbés qui est à l'origine de la cinétique de la réduction de l'oxygène, son augmentation favoriserait la RRO en une seule étape mettant en jeu 4 électrons à la fois. Au contraire, la diminution des espèces OH^- conduit à une cinétique en deux étapes en mettant en jeu deux électrons pour chaque étape ; C'est effectivement ce qui est observé dans le cas du matériau NSNCO005.

A fin de déterminer l'activité électrocatalytique des nickelâtes, la densité du courant limite (i_l) de différents matériaux a été mésuré à l'aide des courbes potentiodynamiques représentés ci-dessus. Pour cela, on prend les trois vitesses de rotation 400 rpm, 1225 rpm et 2500 rpm comme exemple, les valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau IV.3

Tableau IV.3 : Densité du courant limite et les éléments en excès à la surface de différents matériaux.

Les Matériaux	**Densité du courant (- i / A.cm^2)**			**Les éléments en excès à la surface**
	400 rpm	**1225 rpm**	**2500 rpm**	
N2NO	0.00058	0.00085	0.00107	Nd^{3+}
NSNCO005	0.00066	0.00094	0.00120	Sr^{2+} , Co^{2+} , Nd^{3+}
CV	0.00108	0.00151	0.00171	**/**
NC	0.00073	0.00103	0.00134	**/**
Pt	0.00271	0.00353	0.00400	**/**

D'après le tableau IV.3, on constate que le courant augmente d'une manière croissante avec le dopage. Dans le cas des matériaux à base de néodyme, Cette amélioration du courant est due, d'une part, au taux élevé d'oxygène à la surface et d'autre part à la présence des éléments catalyseurs tel que ; Ni^{2+}, Co^{2+} qui favorise la réaction de réduction d'oxygène à la surface du matériau NSNCO005.

Afin de mieux déterminer le mécanisme réactionnel de réaction de réduction de l'oxygène (RRO), on trace le courant cathodique (I_p) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour chaque matériau (N2NO et NSNCO005) (Figure IV.15 et IV.16).

Le tracé de courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour ces matériaux est se forme d'une droite. Ce qui montre que la réaction de réduction de l'oxygène est régie par un phénomène de diffusion pure qui est l'étape limitante. D'autre part, la réaction de réduction de l'oxygène est beaucoup plus active dans le cas du matériau N2NO confirmé par la valeur de courant de pic comparée avec celle trouvée dans le matériau NSNCO005.

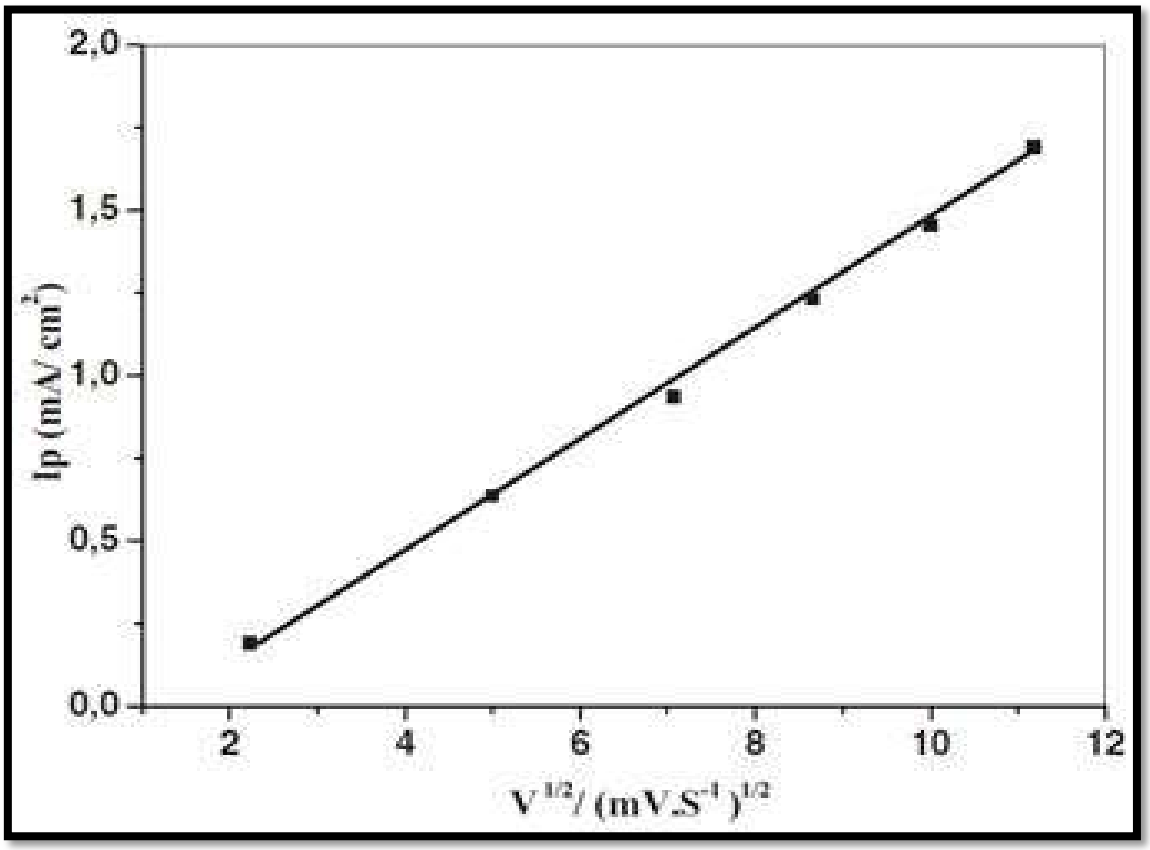


Figure IV.15 : Variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour le matériau N2NO.

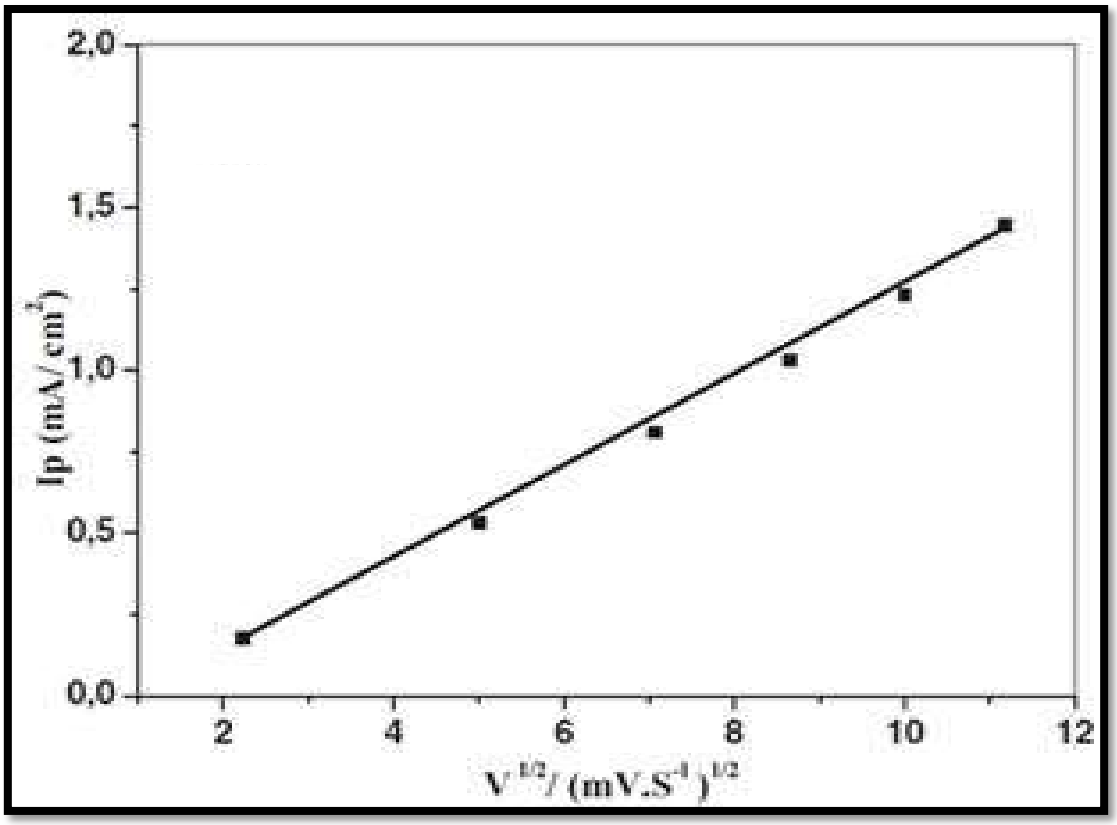


Figure IV.16 : Variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour le matériau NSNCO005.

Pour cette raison, les groupes hydroxylés (OH^-) chimisorbés encouragent ou découragent la réaction de réduction de l'oxygène, ce qui entraîne une augmentation ou une diminution des valeurs du courant. La quantité d'espèces OH^- chimisorbée est directement proportionnelle au courant mesuré.

IV.4 Conclusion

La caractérisation des matériaux de nickelâtes élaborés par la méthode citrate a conduit à l'obtention des matériaux avec des phases purs.

L'étude électrochimique vis-à-vis la réaction de réduction d'oxygène et l'estimation de l'effet de dopage sur le mécanisme de la réaction a été évalué.

Les matériaux dopés influent sur le mécanisme de réduction de l'oxygène en augmentant le nombre des étapes de réduction. Ce qui n'est pas le cas pour les matériaux non dopé dont la réaction de réduction se fait en une seule étape avec de faibles courants limites.

Conclusion générale

Les travaux reportés dans ce mémoire ont eu pour but la préparation et la caractérisation des propriétés physico-chimiques et électrochimiques de deux matériaux d'électrode à oxygène de type $Nd_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ (avec x = 0 et 0.05 ; y = 0 et 0.05). Le mécanisme de la réduction électro-catalytique de l'oxygène dans les phases $Nd_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ à basse température dans une solution alcaline a été étudié dans le but de déterminer le nombre des étapes de réduction de l'oxygène pour une éventuelle utilisation de ces matériaux comme cathodes dans les piles zinc-air. Les phases $Nd_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ ont été préparées en mettant en œuvre la voie liquide dite « citrate».

L'analyse par DRX a permis de confirmer l'obtention des phases pures avant et après la RRO.

Les tailles moyennes des grains observées par MEB avant la RRO sont à échelle nanométrique. Après la réaction de réduction de l'oxygène, la taille des grains diminue d'une manière significative.

La cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) est évaluée par voltampérométrie linaire (VL). Le dopage par les ions de Sr^{2+} et par le cobalt améliore les performances de l'électrode progressivement. La cinétique de la RRO change d'un matériau à un autre, dans le cas du matériau non dopé (N2NO) la réaction se fait en une seule étape avec quatre électrons. Cependant, dans le cas du matériau dopé (NSC005) cette réaction se fait en deux étapes mettant en jeu deux électrons pour chaque étape. Le dopage par Sr^{2+} dans le site B (A_2BO_4) dans le cas des matériaux à base de néodyme et par les métaux de terre rare (Nd^{3+}) est à l'origine du changement au niveau du mécanisme réactionnel. De plus la quantité des OH^- joue un rôle important sur le mécanisme de réduction de l'oxygène.

Le tracé des courbes Kouteckey-Levich confirme les résultats de la voltampérotrie linaire. En comparaison avec d'autres travaux, nos résultats sont beaucoup plus importants.

Perspectives

À la fin de cette étude, plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- À basse température :
  - ✓ Rechercher de nouveaux matériaux de cathode présentant les meilleures performances électrocatalytiques par rapport au platine ;
  - ✓ Analyser les matériaux élaborés par spectroscopie photo électronique des rayons X (XPS) ;
  - ✓ Étude de la décharge pile zinc-air pour les matériaux élaborés.
- À haute température :
  - ✓ Tester le matériau N2NO sur les électrolytes $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (**CGO**) et $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ (**YSZ**) ;
  - ✓ Étude du matériau NSNC005 sur les électrolytes CGO et YSZ.

[1] Ahmad Haddad, Modélisation dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolyte, thèse de doctorat de l'université de technologie de Belfort Montbéliard, 2009.

[2] Julien Jacquens, Stabilité, réactivité et performances de conducteurs par ions oxyde de la famille LAMOX comme éléments de cœur de pile à combustible SOFC mono-chambre, thèse de doctorat de l'université du Maine, 2010.

[3] Jérôme Lachaize, Étude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à pile à combustible (PAC) destinées à la traction, thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2004.

[4] Sandrine Coste, Évolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de tellure élaborés par voie sol gel, thèse de doctorat de l'université de Limoges (France) 2003, N° d'ordre 12, 2003.

[5] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Piles à combustible, techniques de l'ingénieur, D3340 v1, 2000.

[6] Kevin Dumaisnil, Élaboration et caractérisations de matériaux de cathode et d'électrolyte pour pile à combustible à oxyde solide, thèse de doctorat de l'université du Littoral Côte d'Opale, 2015.

[7] Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia 26507- 0880 November 2004.

[8] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, Chinchester, 1er édition, Wiley, 2000.

[9] C. Déportes, M. Duclot**,** P. Fabry**,** J. Fouletier**,** A. Hammou**,** M. Kleitz**,** E. Siebert**,** J. L. Souquet, Électrochimie des Solides, Collection Grenoble Sciences, EDP Sciences, France, 1994.

[10] Slimane Laribi, Étude de la conduction protonique de la membrane nafion 117 : utilisation dans une pile à combustible, mémoire de magister de l'université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran, 2012-2013.

[11] Malika Hammoum et **Thafsouth Haddadi**, Modélisation et simulation d'une pile à combustible (SOFC), mémoire d'ingénieur d'état de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011-2012.

[12] Julian Dailly, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible à conduction protonique PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell), thèse de doctorat de l'université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009.

[13] Aurélie Taguet, Greffage d'amines et de phénolates sur des copolymères fluores pour l'élaboration de membranes électrolytes pour piles à combustible, thèse de doctorat de l'université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc France, 2005.

[14] Site internet:

http://lycees.ac-rouen.fr/moulin/ressources/site%20web%2012/energiesrenouvel/index.html

[15] Site internet : www.annso.freesurf.fr

[16] Sorina-Nicoleta Udroiu, Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre, thèse de doctorat de l'école Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2009.

[17] P. Mayé, Générateurs Électrochimiques : Piles, Accumulateurs et Piles à Combustibles, Techn.et Ingenerie, Dunod, Paris, 2010.

[18] Site internet : www.fuelcells.org/basics/apps.html

[19] Klaus Wolfgang Friede, Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM, thèse de doctorat de l'institut National Polytechnique de Lorraine du France, 2003.

[20] Ramzi Saadi, Convertisseurs basse tension (42V, 540V): application source hybride utilisant une pile à combustible, thèse de doctorat de l'université de Mohamed Khider de Biskra, 2015.

[21] Fayssal Ouagueni, Modélisation et commande des piles à combustible, thèse de doctorat de l'université de Mohamed Khider de Biskra, 2021.

[22] Rene Fabian Cienfuegos, Synthèse par voie sol-gel et mise en forme de couches épaisses de nickelates de lanthane. Applications comme cathodes de piles à combustible SOFC, thèse de doctorat de l'université de Toulouse délivré par l'université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008.

[23] W. Vielstich , A. Lamm , H. A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, 1er édition, Wiley, 2003.

[24] S. C. Singhal, H. Iwahara, SOFC III, Pennington, USA, The Electrochemical Society Inc., PV 93-4, 1993.

[25] S. P. S. Badwal, J. Drennan, Sciences of Ceramic Interfaces II, International Workshop on Interfaces of Ceramic Materials, 1er édition, Australia, 1993.

[26] Annabelle Brisse, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour piles à combustible SOFC fonctionnant à température réduite, thèse de doctorat de l'université Joseph- Fourier de Grenoble, 2006.

[27] Nadia Madoui, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs, thèse de doctorat de l'université de Mohamed Khider de Biskra, 2017.

[28] El-Hassane Aglzim, Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge. Evaluation de l'influence de l'humidité, thèse de doctorat de l'université Henri Poincare-Nancy 1, 2009.

[29] V. Estrada-Manzo, Zs. Lendek, T. M. Guerra, An alternative LMI static output feedback control design for discrete-time nonlinear systems represented by takagi–sugeno models, Journal of ISA Transactions, 84 (2019) 104-110.

[30] E. I. Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, Materials and technologies for SOFC-components, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 1805-1811.

[31] W. V. Gool, Fast Ion Transport in Solids, Solid State batteries and Device, North Holland American Elsevier, New York, 1973.

[32] B. C. H. Steele, Behaviour of porous cathodes in high temperature fuel cells, Journal of Solid State Ionics, 94 (1997) 239-248.

[33] F. Cheng, J. Chen, Metal–air batteries: from oxygenreduction electrochemistry to cathode catalysts, Journal of Chemical Society Reviews, 41 (2012) 2172-2192.

[34] J. Lee, B. Jeong, J. D. Ocon, Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies, Journal of Current Applied Physics, 13 (2013) 309-321.

[35] P. N. Ross, J. Lipkowski, Electrocatalysis, Frontiers of Electrochemistry, Wiley-VCH, New York, 1998.

[36] E. Yeager, Electrocatalysts for O_2 reduction, Journal of Electrochimica Acta, 29 (1984) 1527-1537.

[37] J. S. Spendelow, A. Wieckowski, Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media, Journal of Physical Chemistry Chemical Physics, 9 (2007) 2654-2675.

[38] C. C. Chang, T. C. Wen, An investigation of thermally prepared electrodes for oxygen reduction in alkaline solution, Journal of Materials Chemistry and Physics, 47 (1997) 203-210.

[39] K. Kinoshita, Electrochemical Oxygen Technology, Electrochemical Society series, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.

[40] Diabaté Donourou, Synthèse et caractérisation de nanocatalyseurs à base de palladium pour l'oxydation du glucose et la réduction de l'oxygène moléculaire en milieu alcalin, thèse de doctorat de l'université de Poitiers, 2012.

[41] S. Yoshimoto, E. Tsutsumi, K. Suto, Y. Honda, K. Itaya, Molecular assemblies and redox reactions of zinc (II) tetraphenylporphyrin and zinc (II) phthalocyanine on Au (1 1 1) single crystal surface at electrochemical interface, Journal of Chemical Physics, 319 (2005) 147-158.

[42] J. Yang, J. J. Xu, Nanoporous amorphous manganese oxide as electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline solutions, Journal of Electrochemistry Communications, 5 (2003) 306-311.

[43] M. S. Hossain, D. Tryk, E. Yeager, The electrochemistry of graphite and modified graphite surfaces: the reduction of O_2, Journal of Electrochimica Acta, 34 (1989) 1733-1737.

[44] Marian Chatenet, Cathode à air pour l'électrolyse chlore-soude, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2000.

[45] Genies Bultel Laurence, Réduction de l'oxygène moléculaire en milieu alcalin, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble du France, 1999.

[46] Y. Wang, P. B. Balbuena, Design of oxygen reduction bimetallic catalysts: ab-initio-derived thermodynamic guidelines, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 18902-18906.

[47] S. Guo, S. Zhang, S. Sun, Tuning nanoparticle catalysis for the oxygen reduction reaction, Journal of Angewandte Chemie International Edition, 52 (2013) 8526-8544.

[48] N. Markovic, H. Gasteiger, P. N. Ross, Kinetics of oxygen reduction on Pt (hkl) electrodes: implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997) 1591-1597.

[49] A. Chen, P. Holt-Hindle, Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications, Journal of Chemical Reviews, 110 (2010) 3767-3804.

[50] A. M. Damjanovic, M. A. Genshaw , John O'M. Bockris, The Mechanism of oxygen reduction at platinum in alkaline solutions with special reference to H_2O_2, Journal of the Electrochemical Society, 114 (1967) 1107-1112.

[51] A. M. Damjanovic, A. Dey, J. O'M. Bockris, Electrode kinetics of oxygen evolution and dissolution on Rh, Ir, and Pt-Rh alloy electrodes, Journal of Electrochemical Society, 113 (1966) 739-746.

[52] Noua Bouhssira, Élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, thèse de doctorat de l'université du Constantine 1, 2013.

[53] A. Babel, S. A. Jenekhe, Field-effect mobility of charge carriers in blends of regioregular poly (3-alkylthiophene), Journal of Physical Chemistry B, 107 (2003) 1749-1754.

[54] E. Yeager, Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure, Journal of Molecular Catalysis, 38 (1986) 5-25.

[55] A. Gamez, D. Richard, P. Gallezot, F. Gloagen, R. Durand, R. Faure, Oxygen reduction on well-defined platinum nanoparticles inside recast ionomer, Journal of Electrochemica Acta, 41 (1996) 307-314.

[56] P. S. D. Brito, C. A. C. Sequeira, Cathodic oxygen reduction on noble metal and carbon electrodes, Journal of Power Sources, 52 (1994) 1-16.

[57] Site internet: https://www.meliad-sas.com/fr/service-laboratoire/analyse-par-diffraction-des-rayons-x.

[58] Site internet: https://ites.unistra.fr/services-plateformes/diffractometre-rx

[59] C. Aronica, E. Jeanneau, Techniques et Études des Structures Cristallines, Ressources Scientifiques pour l'Enseignement de la Physique, 2009.

[60] Site internet : https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage

[61] Site internet : https://www.gn-meba.org

[62] R. S. Nicholson, I. Shain, Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems, Journal of Analytical Chemistry, 36 (1964) 706-723.

[63] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2éme édition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.

[64] Site internet : https://fr.wikipedia.org/wiki/Voltamp%C3%A9rom%C3%A9trie_cyclique

[65] Site internet : https://fra.wiki/wiki/Voltammetria_a_scansione_lineare

[66] Site internet : https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles

[67] Site internet : https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrode_%C3%A0_disque_tournant#cite_note-1.

[68] Site internet : https://www.c3-analysentechnik.eu/hersteller/rde710-rotating-electrode

[69] site internet : https://fr.wikipedia.org/wiki/Accumulateur_m%C3%A9tal-air#cite_note-1

[70] F. R. V. Buren, G. H. J. Broers, C. Boesveld, A. J. Bouman, Properties of $La_{1-x}Sr_xBO_{3-y}$ (B = Co or Fe) compounds as oxygen electrodes in alkaline solution: General aspects, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**,** 87 (1978) 381-388.

[71] G. Karlsson, Perovskite catalysts for air electrodes, Journal of Electrochimica Acta, 30 (1985) 1555-1561.

[72] A. Kahoul, A. Hammouche, F. Nâamoune, P. Chartier, G. Poillerat, J. F. Koenig, Solvent effect on synthesis of perovskite-type $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ and their electrochemical properties for oxygen reactions, Journal of Materials Research Bulletin**,** 35 (2000) 1955-1966.

[73] M. El Baydi, S. K. Tiwari, R. N. Singh, J. L. Rehspringer, P. Chartier, J. F. Koenig, G. Poillerat, High specific surface area nickel mixed oxide powders $LaNiO_3$ (Perovskite) and $NiCo_2O_4$ (Spinel) via sol-gel type routes for oxygen electrocatalysis in alkaline media, Journal of Solid State Chemistry**,** 116 (1995) 157-169.

[74] A. Hammouche, A. Kahoul, D. U. Sauer, R. W. De Doncke, Influential factors on oxygen reduction at $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ electrodes in alkaline electrolyte, Journal of Power Sources**,** 153 (2006) 239-244.

[75] W. Vielstich, H. Yokokawa, H. A. Gasteiger, Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability, in: Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications, John Wiley **&** Sons, New York, 2009.

[76] M. Ferkhi, S. Khelili, L. Zerroual, A. Ringuedé, M. Cassir, Synthesis, structural analysis and electrochemical performance of low-copper content $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ materials as new cathodes for solid oxide fuel cells, Journal of Electrochimica Acta, 54 (2009) 6341-6346.

[77] M. Ferkhi, H. Ahmed Yahia, Electrochemical and morphological characterizations of $La_{2-x}NiO_{4\pm d}$ (x = 0.01, 0.02, 0.03 and 0.05) as new cathodes materials for IT-SOFC, Journal of Materials Research Bulletin, 83 (2016) 268-274.

[78] M. Cheriti, A. Kahoul, Double perovskite oxides Sr_2MMoO_6 (M = Fe and Co) as cathode materials for oxygen reduction in alkaline medium, Journal of Materials Research Bulletin, 47 (2012) 135-141.

[79] Laboratoire pédagogique de la chimie à l'université Mohamed Seddik Ben Yahia-jijel.

[80] A.P. Khandale, S.S. Bhoga, Combustion synthesized $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (x = 0-0.25) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell applications, Journal of Power Sources, 195 (2010) 7974-7982.

[81] A. Murata, T. Uchikoshi, M. Matsuda, Fabrication and characterization of oriented Nd_2NiO_4 bulk and cathode for low-temperature operating solid oxide fuel cell, Journal of Power Sources, 293 (2015) 95-100.

[82] M. Zaghrioui, F. Giovannelli, N. Poirot, D. Brouri, I. Laffez, Anomalies in magnetic susceptibility of nonstoichiometric $Nd_2NiO_{4+\delta}$ (δ = 0.049, 0.065, 0.077, 0.234), Journal of Solid State Chemistry, 177 (2004) 3351-3358.

[83] S. Ruddlesden, P. Popper, New compounds of the K_2NIF_4 type, Journal of Acta Crystallographica, 10 (1957) 538-539.

[84] N. Gunasekaran, A. Meenakshisundaram, Kinetics and mechanism of Co Oxidation on Ln_2NiO_4 oxides (Ln ≡ La, Pr or Nd), Journal of Surface Technology, 22 (1984) 89-98.

[85] R. R. Adžić, N. M. Marković, Structural effects in electrocatalysis: Oxygen and hydrogen peroxide reduction on single crystal gold electrodes and the effects of lead ad-

atoms, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 138 (1982) 443-447.

[86] J. Hu, L. Wang, L. Shi, H. Huang, Oxygen reduction reaction activity of $LaMn_{1-x}Co_xO_3$-graphene nanocomposite for zinc-air battery, Journal of Electrochimica Acta, 161 (2015) 115-123.

[87] S. Štrbac, N. A. Anastasijević, R. R. Adžić, Oxygen reduction on Au (100) and vicinal Au (910) and Au (11, 1, 1) faces in alkaline solution: A rotating disc-ring study, Journal of Electroanalytical Chemistry, 323 (1992) 179-195.

[88] S. Štrbac, N. A. Anastasijević, R. R. Adžić, Oxygen reduction on Au (111) and vicinal Au (332) faces: A rotating disc and disc-ring study, Journal of Electrochimica Acta, 39 (1994) 983-990.

[89] S. Štrbac, R. R. Adžić, The influence of OH^- chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions, Journal of Electroanalytical Chemistry, 403 (1996) 169-181.