REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Synthèse et caractérisation électrochimique des nickelâtes de Praséodyme pour pile à combustible

---

Présenté par

Gasmi Sara

Dine Zineb

Proposé et Dirigé par

Dr. Rekaik Mouna

Promotion 2021

Remerciements

Tous d'abord nous remercions énormément Dieu tout puissant et Miséricordieux, qui nous a tout donné pour vivre sur terre et chercher à apprendre pour accomplir la mission pour laquelle il nous a crée.

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide des personnes aux quelles nous voulons adresser nos sincères remerciements.

En premier lieu nous tenons à adresser nos plus vifs remerciements à notre encadreur M^me^ Rekaik Mouna de nous avoir proposé le sujet de ce mémoire et d'avoir porté une attention constante à notre travail. Aussi pour ces précieux conseils, son aide, son soutien, sa discipline. Nous tenons à lui exprimer nos chaleureux remerciements pour la qualité de son enseignement.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail de recherche.

Dédicaces

A mon père mon plus haut exemple et mon modèle de persévérance pour aller toujours vers l'avant, ne jamais baisser les bras et pour son enseignement continu.

À l'esprit de ma précieuse mère qui m'a souhaité le succès

À ma belle-mère qui m'a encouragé pendant le parcourt de mes études.

A mes chers frères et sœurs : Mouloud, Salim, Zoulikha, Zahra,

Djaouida, Ahmed, pour vous exprimer toute mon affection et ma tendresse.

A la famille Slimani

A tous mes amis : Anisa, Somia, Massouda, Ma binôme de mémoire Zineb Dine

Sara

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes parentes c'est difficile d'exprimer mes sentiments envers eux par de simples mots ; merci pour votre amour, votre affection vos encouragements, que dieu vous garde

Ces dédicaces vont également à mes frères Mohammed, Mofid

À ma chère sueur Asma

Mes amis et surtout mes cher amies : Sara ; Massouda ; Somia ; Assia ; Anissa ; Nabila ; Djamila ; Nawel

À la famille dine

À la famille bradei

A nos enseignants de l'école Primaire jusqu'à l'université À toutes nos cher(e)s ami(e)s À tous ceux qui nous sont chers.

Zineb

ملخص

البطاريات زنك - هواء هي خلايا كهر وكيميائية التي تسمح بتحويل مباشرة الطاقة الكيميائية إلي الطاقة الكهربائية ، انطلاقا من إرجاع الأكسجين في الكاتود. جميع الأبحاث في هذا المجال موجهة نحو دراسة الكاتودات التي يمكن استخدامها للعمل في درجات حرارة صغرى. في هذا الإطار قمنا بتشكيل مواد بناقلية مزدوجة وهي أكسيد البراسيوديميوم بواسطة طريقة السترات. وقد تم دراسة الخصائص الهيكلية و المورفولوجية و الكهروكيميائية لهذه المواد الكاتودية بواسطة انكسار الأشعة السينية, المجهر الالكتروني الماسح و الكمون الحركي. اظهرت النتائج التى تم الحصول عليها ان المركب $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ يتبلور في نظام orthorhombique ,التهجين في هذه البنية ينتج عليه نقص في معلمات الشبكة من 5.45 Å الى 3.80 Å ويتغير النظام من نظام orthorhombique الى نظام quadratique.المحفزات الكهربائية المصنعة بمواد الاكاسيد والكربون تم مزجهم ووضع طبقة رقيقة على سطح الكربون الزجاجي. في درجة حرارة عادية, اظهر المحفزين حركية التفاعل.

كلمات البحث: بيل زنك-هواء, كاتود, تفاعل إرجاع الأكسجين, الدورية القطب القرص, نيكلات, انكسار الأشعة السينية, المجهر الالكتروني الماسح, الكمون الحركي.

Résumé

Les piles Zinc-Air sont des systèmes électrochimiques pouvant transformer directement 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. Dans ce cadre nous sommes intéressés à l'élaboration des matériaux conducteurs mixtes de nickelâtes de Praséodyme $Ln_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ (Ln: Pr ; x = 0, 0.05 et y = 0, 0.05) par la méthode sol-gel. Les propriétés structurelle, morphologique et électrochimique de ces matériaux de cathode ont été étudiées et caractérisées par DRX, MEB, volampérométrie linéaire. Les résultats obtenus montrent que le composé $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ se cristallise dans un système orthorhombique et des paramètres a = 5.4571 Å, b = 5.3955 Å et c =12.4407 Å, le dopage de cette structure entraine une diminution de ces paramètres en allant de 5.45 Å à 3.80 Å en changeant le système cristallin de l'orthorhombique à un système quadratique. Les électrocatalyseurs ($Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ / C; dopé et non dopé) constitué par les oxydes nickelâtes et carbone (Vulcan XC-72) ont été mélangés et déposés en une couche mince sur un substrat de carbone vitreux. A température ambiante, une activité électrocatalytique significative est observée pour les deux électrocatalyseurs.

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

Abstract

Zinc-Air batteries are electrochemical systems that can directly transform chemical energy into electrical energy, from the oxygen reduction reaction ORR at the cathode. All research in this area is directed towards the study of cathodes, which can allow towork at low temperatures. In this context we are interested in the development of mixed conductive materials of nickelates Praséodymium $Ln_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ (Ln: Pr ; x = 0, 0.05 and y= 0, 0.05) by the sol-gel method the structural, morphological and electrochemical properties of these cathode materials have been studied and characterized by XRD, SEM, linear volampérométry. The results obtained show that the compound $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ crystallizes in an orthorhombic system and parameters a = 5.4571 Å, b = 5.3955 Å and c = 12.4407 Å, the doping of this structure leads to a decrease in these parameters going from 5.45 Å at 3.80 Å by changing the crystal system from orthorhombic to a quadratic system.The electrocatalysts ($Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ /C; doped and undoped) consisting of the nickelate oxides and carbon (Vulcan XC-72) were mixed and spread out into a thin layer on a glassy carbon substrate. At room temperature, a significantly electrocatalytic activity is observed for both electrocatalysts.

***Keywords:** Zinc-air battery, Cathode, ORR, RDE, nickelates, XRD, SEM, linear voltammetry.*

Sommaire

Remerciements ……..... /
Dédicaces ..... /
Résumé..... /
Sommaire……../
Liste des figures ..... /
Liste des tableaux..... /
Liste des abréviations..... /
Introduction générale 1
Chapitre I : Piles à combustibles 3
I.1 Généralité sur les piles à combustibles..... 4
I.1.1 Introduction 4
I.1.2 Définition et aperçu historique 4
I.1.3 Les différents types de pile à combustible et leurs caractéristiques 6
I.1.4 Composition de la pile à combustible (PAC) 7
I.1.5 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (PAC) 8
I.1.6 Les avantages et les inconvénients de la pile à combustible 9
I.1.6.1 Les avantages 9
I.1.6.2 Les inconvénients 10
I.2 Pile à combustible à Oxyde Solide (SOFC) 10
I.2.1 Introduction 10
I.2.2 Définition et Principe de fonctionnement d'une cellule SOFC 11
I.2.3 Les matériaux utilisés dans la pille à combustible (SOFC) 12
I.2.3.1 Anode 12
I.2.3.1.1 Propriétés de conductibilité 12
I.2.3.2 Electrolyte 12
I.2.3.3 Cathode..... 13
I.3 Réaction de réduction d'oxygène à haute température..... 14
I.4 Conclusion..... 17
Chapitre II : Réaction de Réduction d'Oxygène (RRO) à basse température..... 18
II.1 Généralités..... 19

II.2 Définition 19
II.3 Mécanismes de la RRO en milieu alcalin 21
II.3.1 RRO sur le carbone 21
II.3.1.1 Mécanismes réactionnels de réduction sur le carbone 22
II.3.2 Réaction de réduction de l'oxygène sur le Platine 22
II.3.2.1 Mécanismes réactionnels de réduction sur le Platine 22
II.4 Techniques de caractérisation 25
II.4.1 Les techniques physico-chimiques 25
II.4.1.1 Diffraction de rayon X (DRX) 25
II.4.1.2 L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) 28
II.4.2 Les techniques électrochimiques 29
II. 4.2.1 Voltampérométrie cyclique 29
II. 4.2.2 Electrode à disque tournant 31
Chapitre III : Partie expérimentale 32
III.1 Intrduction 33
III.2 Élaboration des nickelâtes 33
III.2.1 Protocol expérimental 33
III.3 Etude de la RRO en milieu alcalin 36
III.3.1 Préparation et dépôt des encres 36
III.3.2 Réaction de réduction d'oxygène (RRO) 36
Chapitre IV : Résultats et discussions 39
IV.1 La caractérisation physico-chimique des nickelâtes 40
IV.1.1 Caractérisation par diffraction de rayon X (DRX) 40
IV. 1.2 Caractérisation microstructurale par microscope électronique à balayage (MEB) 42
IV.2 La caractérisation électrochimique des nickelâtes 43
IV.2.1 Meures potentiodynamiques (Voltamétrie linéaire) 44
Conclusion générale 54
Perspectives 55
Références bibliographiques 457

Liste des figures

Figure I.1: Expérience de sir W.Grove en 1839 ..... **5**
Figure I.2: Représentation d'un stack..... **8**
Figure I.3: Principe élémentaire d'une pile a combustible..... **9**
Figure I.4: Schéma d'une cellule élémentaire SOFC ..... ……**10**
Figure I.5: Principe de fonctionnement d'une cellule SOFC **11**
Figure I.6: Point triple (TPB)..... **15**
Figure I.7: Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5)……**16**
Figure II.1: Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin..... **20**
Figure II.2: Mécanisme réactionnel de la réaction de la réduction de l'oxygène proposé par Appelby et Savy..... **23**
Figure II.3: Mécanisme réactionnel de la réaction de la réduction de l'oxygène proposé par Yeager……....**24**
Figure II.4 : Mécanisme de réduction de l'oxygène sur les nanoparticules de platine……...**24**
Figure II.5: Schéma du principe de la diffraction des rayons X…….....**26**
Figure II.6: Principe de détermination de la grandeur des cristallites profil lorentzien de raie .. **27**
Figure II.7: Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB) **29**
Figure II.8: Allure d'un voltammogramme obtenue en cellule électrochimique **30**
Figure II.9: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système**31**
Figure III.1: Schéma du montage expérimental de la préparation citrate des nickelâtes…….**35**
Figure III.2: Diagramme typique de synthèse des différents étapes d'élaboration de matériaux de cathode par voie citrate…….**35**
Figure III.3: Montage à trois électrodes équipées d'un potentiostat avec un PC……..…**37**
Figure IV.1: Difractogramme des Rayons X correspond aux matériaux : a) $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$, b) $Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$…….....**41**

Figure IV.2: Images du MEB de la poudre $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ frittée à 1000 °C pendant 5h **42**
Figure IV.3: Images du MEB de la poudre $Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$ frittée à 1000 °C pendant 5h..... **43**
Figure IV.4: Courbe potentiodynamique correspondant au matériau de cathode noir de carbone (NC) pour différentes vitesse de rotation..... **44**
Figure IV.5: Courbe potentiodynamique correspondant au matériau de cathode carbone vitreux (CV) pour différentes vitesse de rotation..... **45**
Figure IV.6: Courbe potentiodynamique correspondant au matériau de cathode $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ pour différentes vitesse de rotation. **45**
Figure IV.7: Courbe potentiodynamique correspondant au matériau de cathode $Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$ pour différentes vitesse de rotation..... **46**
Figure IV.8: Courbes de Koutecky- Levich de matériau noire de carbone (NC)..... **49**
Figure IV.9: Courbes de Koutecky- Levich du matériau carbone vitreux (CV). **49**
Figure IV.10: Courbes de Koutecky- Levich du matériau $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ **50**
Figure IV.11: Courbes de Koutecky- Levich du matériau $Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$. **50**

Liste des tableaux

Tableau I.1: Differents types des piles combustibles **6**
Tableau II.1: Récapitulatif des différents catalyseurs utilisés pour la RRO **21**
Tableau II.2: Les différents mécanismes proposés pour la réduction de l'oxygène sur carbone **22**
Tableau III.1: Différents matériaux à base de Praséodyme synthétisés et ses abréviations. **34**
Tableau III.2: Sels métalliques utilisés au cours l'élaboration. **34**
Tableau IV.1: Paramètres de maille des matériaux à base de Praséodyme..... **41**
Tableau IV.2: Les courants des matériaux et les éléments à la surface..... **51**

Liste des abréviations

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 : $La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$.

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 ($cm^2 .s^{-1}$).

$\mathbf{VO^{\cdot\cdot}}$: Lacune d'oxygène.

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

λ : Longueur d'onde du rayonnement.

θ (°): Angle de Bragg.

δ: Épaisseur de la couche de diffusion.

Introduction Générale

Le développement des nouvelles énergies est un défi majeur du 21^{éme} siècle pour, d'une part faire face au réchauffement climatique et d'autre part avoir des alternatives aux énergies fossiles **[1]**.

La croissante consommation mondiale en énergie primaire ainsi que la raréfaction prévue à moyen terme des combustibles fossiles et leur impact non négligeable sur l'environnement, font de l'hydrogène l'un des vecteurs énergétique idéal pour remplacer à long terme les énergies fossiles **[2]**.

La production mondiale d'énergie repose aujourd'hui essentiellement sur les combustibles fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel. L'augmentation de la population mondiale ajoutée au développement économique laisse prévoir le doublement des besoins énergétiques au niveau mondial. Tant dit que les réserves s'épuisent, nous devons trouver une alternative aux combustibles fossiles, ce qui a poussé les scientifiques à chercher de nouvelles sources de production d'énergie électrique qu'on appelle aujourd'hui les énergies renouvelables **[3]**.

Les énergies renouvelables sont de nos jours aux cœurs de l'actualité et considérées comme une solution pour favoriser l'indépendance énergétique et diminuer les émissions de gaz à effet de serre. Une nouvelle source possible et renouvelable qui apparait comme une technologie prometteuse : est la pile à combustible. Elle est efficace en terme de rendement et elle produit de l'énergie sans rejet polluant ni nuisance sonore **[4]**.

La pile à combustible est un système électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique avec production simultanée d'eau et de chaleur, donc la pile à combustible est un convertisseur d'énergie performant en terme de rendement, qui transforme l'énergie chimique contenue dans l'hydrogène en énergie électrique d'une part et en chaleur d'autre part **[1]**. Il existe différents types de piles à combustible qui se distinguent par ; la nature chimique de leur électrolyte, leurs domaines d'applications et le fonctionnement à des températures allant de 60 °C à 1000 °C.

Dans ce travail, nous nous intéressons les générateurs de type métal-air, plus précisément zinc-air. 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. Ce sont, de même, des générateurs électrochimiques très prometteurs. En effet, ils offrent une énergie spécifique élevée et utilisent des matériaux peu toxiques.

Notre travail est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les piles à combustible (PAC) et les piles a combustible de type SOFC : Définition et leur historique, les différents types des piles à combustible et les matériaux d'électrolyte et d'électrode qui utilisent dans les piles à combustibles solide SOFC et aussi réaction de réduction d'oxygène à haute température.

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.

Dans le chapitre III, nous décrivons la préparation des matériaux de cathode $Pr_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ sous forme de poudres par la méthode citrate.

Les résultats obtenus et leurs interprétations sont présentés dans le chapitre IV.

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 : Piles à combustibles

I.1 Généralité sur les piles à combustibles

I.1.1 Introduction :

La combustion des combustibles fossiles ou de l'uranium 235 (fission nucléaire) produit environ 80% de l'énergie électrique en France, contribuant ainsi abondamment à la production des déchets nuisibles pour l'environnement **[5, 6]**.

Les piles à combustible présentent des avantages environnementaux : très faibles émissions de gaz nocifs, absence de nuisances sonores, production localisée pour des rendements électriques et énergétiques élevés. Ce sont des atouts importants pour notre société, mais 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 accomplir pour que cette technologie soit utilisée **[7]**. Néanmoins malgré les coûts d'investissement encore élevés, la pile est sérieusement envisagée comme une alternative aux moteurs thermiques dans la plupart des modes de transport **[5, 8, 9]**, terrestres ou maritimes.

I.1.2 Définition et aperçu historique :

La pile à combustible est un convertisseur électrochimique qui transforme directement de l'énergie chimique en énergie électrique en utilisant l'hydrogène comme combustible **[10, 11]**.

Entre le combustible (généralement hydrogène) et le comburant (oxygène de l'air), se produit la réaction électrochimique :

$$\mathbf{H_{2_{(g)}} + {}^{1}\!/_{2}\, O_{2_{(g)}} \rightarrow H_2O_{(l)}\ (\Delta G_{298\,^{\circ}K} = -237\ kJ.mol^{-1})} \qquad (I.1)$$

Qui entraîne une production d'énergie électrique et de chaleur.

Le principe de pile à combustible a été proposé pour la première fois en 1839 par Sir William Grove qui dans son article publié à Philosophico Magazine **[12]** montrait une cellule hydrogène-oxygène composée d'électrodes de platine poreux et d'acide sulfurique comme électrolyte. La fin du XIX^{ème} siècle sera marquée par la mise en évidence de la conduction ionique dans les solides (Warburg, Haber) et les travaux de Nernst qui démontre que la force électromotrice d'un système électrochimique dépend de la concentration des espèces. Jouffe introduit en 1923 la notion de défauts ponctuels, lacunes et interstitiels dans les cristaux ioniques **[13]**.

A partir de 1937, Baur et Pries entreprennent des recherches sur les piles à combustible hautes températures mettant en œuvre un électrolyte solide sur la base des travaux de Nernst. Puis, en 1953, F.T. Bacon réalise un prototype de pile à combustible à électrolyte liquide alcalin (Alcaline Fuel Celle, AFC) qui servira de modèle pour les piles à combustible utilisées dans les missions spatiales Apollo **[14]**.

H.K. Ihrig réalise quelques années plus tard le premier véhicule (tracteur) mettant en œuvre une pile à combustible. Les recherches sur les piles à combustible connaissent une certaine effervescence dans les années 60 avec les missions spatiales Gemini et Apollo, qui retombera progressivement du fait de la compétition avec d'autres moyens moins onéreux de conversion énergétique. Depuis une quinzaine d'années, la recherche de nouveaux modes de production d'énergie a induit le développement de nombreux programmes de recherche sur l'hydrogène et les piles à combustible.

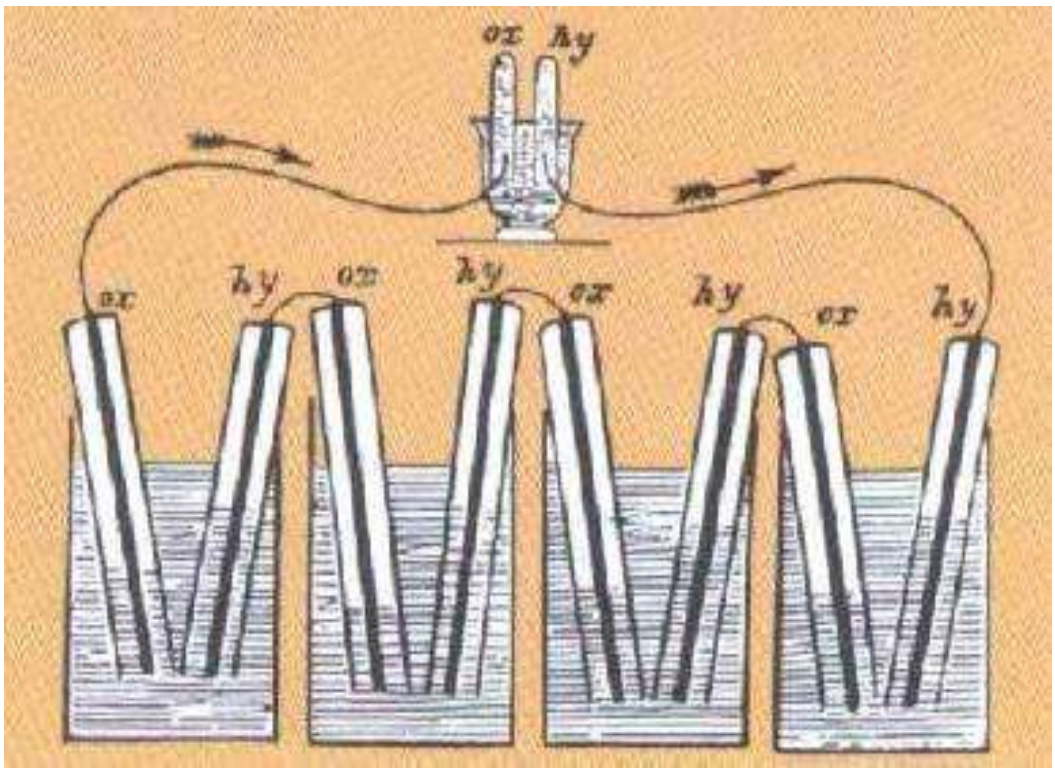


Figure I.1 : Expérience de Sir W. Grove en 1839 [**15**].

I.1.3 Les différents types de pile à combustible et leurs caractéristiques :

Il existe plusieurs types de piles à combustible pouvant être distinguées par la nature chimique de l'électrolyte, le type d'ions qui participent au transfert d'électricité dans la pile la température de fonctionnement et leurs domaines d'application **[16]**.

Le tableau I.1, suivant résume les principales piles à combustibles avec leurs matériaux d'électrolyte et leurs températures de fonctionnement.

Tableau I.1 : Différents types des piles à combustible [**17-21**].

Types de piles	**AFC**	**PEMFC**	**DMFC**	**PAFC**	**MCFC**	**SOFC**
Anode	Ni	Pt noir ou Pt/C	Pt-Ru	Pt/C	Ni+10%Cr	Cermet Ni-YSZ
Cathode	NiO dopé au Li	Pt noir ou Pt/C	Pt-Ru	Pt/C	NiO dopé au Li	$LaMnO_3$ dopé au Sr
Electrolyte (mol %)	85% KOH	Nafion	Nafion	100% H_3PO_4	62% Li_2CO_3-38% K_2CO_3	YSZ (ZrO_2 stabilisé à Y_2O_3)
Temperature de fonctionnement (°C)	260	30-100	20-90	150-200	~650	600-1000
Réaction anodique	$H_2 + O^{-2} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{-2} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{-2} \rightarrow H_2O + 2e^-$

Réaction Cathodique	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{-2}$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{-2}$
Transfert d'ions	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{-2}	O^{-2}
Rendement électrique (%)	~40	~30-40	~30-40	~40	~60	~60
Gamme de puissance	1-10 kW	1W-100kW	1-100W	10kW-1MW	100kW-10MW	1kW-10MW
Domaines d'application	Spatial, Transport et en cogénération stationnaire	Équipements Portables, spatiaux, transports, stationnaire et en cogénération	Équipements électroniques portables	Transport, stationnaire et en cogénération	Transport (bus), stationnaire et en cogénération	Transport (voitures, bus), stationnaire et en cogénération

Ce tableau présente les caractéristiques des différentes piles à combustible (nom de la pile, type d'électrolyte, ions présents dans cet électrolyte, température de fonctionnement, type de combustible, oxydants, domaines d'applications).

On peut constater par ailleurs dans ce tableau que les piles à oxydes solides céramiques (technologie SOFC : Solide Oxyde Fuel Cell) possèdent un fort rendement électrique **[16]**.

I.1.4 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'inter connecteurs ou plaques bipolaires permettant à la fois le transport du courant électrique, d'amener et de distribuer les gaz **[22]** selon la Figure I.2.

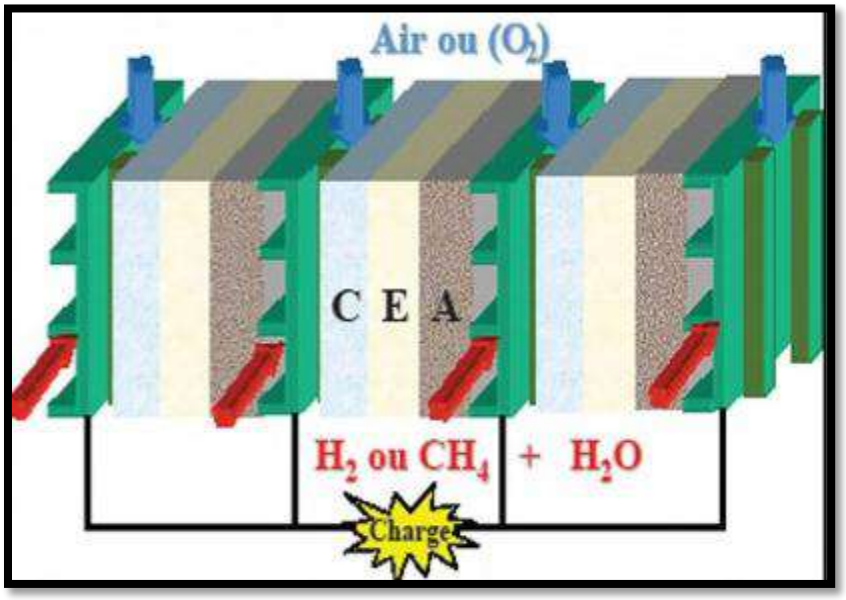


Figure I.2 : Représentation d'un stack **[16]**.

I.1.5 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (PAC) :

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible est décrit comme l'inverse de l'électrolyse de l'eau. En effet, il s'agit d'une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon une réaction chimique globale :

$$\mathbf{2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}} \qquad (\text{I. 2})$$

Dans les piles dites « acide », l'hydrogène est oxydé à l'anode, c-à-d décomposé en protons et électrons. Les protons traversent ensuite l'électrolyte et se retrouvent à la cathode, Le déséquilibre en électrons crée un pôle positif et un pôle négatif entre lesquels circulent les électrons produisant ainsi de l'électricité. Simultanément à la cathode, les protons réagissent avec les électrons et l'oxygène et donnent de l'eau, seul sous-produit de cette réaction chimique **[23]**.

Oxydation (anode):

$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- \qquad (I.3)$$

Réduction (cathode):

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (I.4)$$

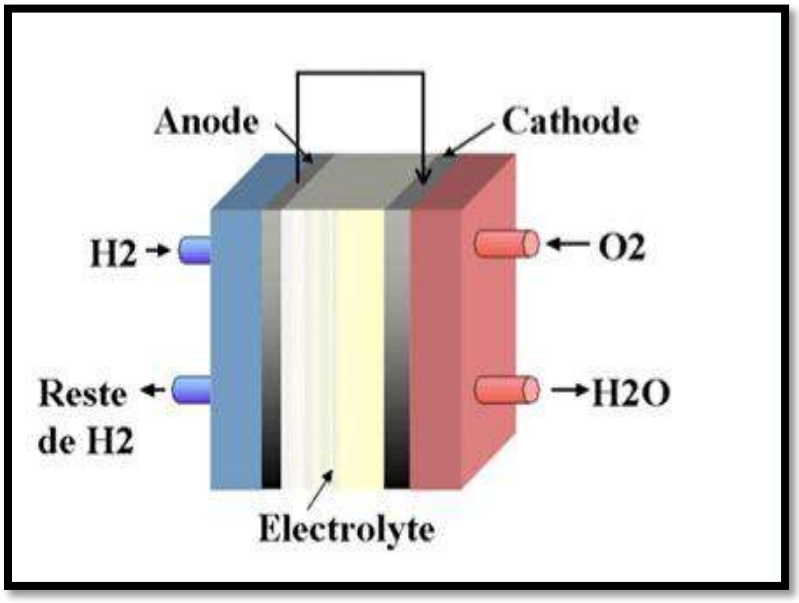


Figure I.3 : Principe élémentaire d'une pile à combustible **[16]**.

I.1.6 Les avantages et les inconvénients de la pile à combustible :

I.1.6.1 Les avantage :

Les piles à combustibles sont souvent présentées comme la solution du futur dans les domaines de production d'énergie électrique, de l'automobile. Cet attrait est justifié par leurs nombreux avantages :

- De hauts rendements énergétiques même à charge partielle ;
- De faibles émissions sonores ;
- Peu d'émissions (elles dépendent cependant du combustible utilisé) ;
- Elles sont de construction modulaire ;
- Diverses températures de fonctionnement (PEMFC) ;
- Pas de parties rotatives **[24]**.

I.1.6.2 Les inconvénients :

Si les piles sont si intéressantes, pourquoi ne les trouve-t-on pas sur le marché ? En fait, il reste de nombreux points faibles qui sont à régler :

- Le coût ;
- Le poids et le volume ;
- La durée de vie ;
- La gestion thermique du module ;
- Le carburant et la mise en place des normes de sécurité liées à son emploi **[24]**.

I.2 Pile à combustible à Oxyde Solide (SOFC)

I.2.1 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 **[13]**.

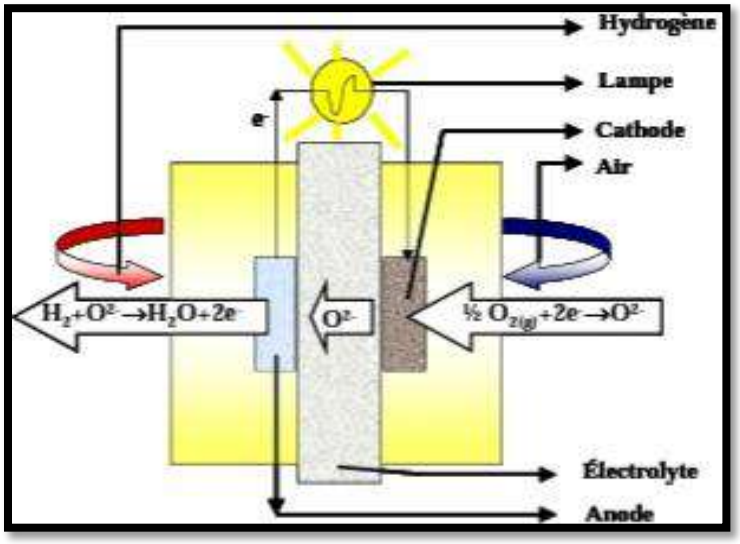


Figure I.4 : Schéma d'une cellule élémentaire SOFC **[25]**.

I.2.2 Définition et Principe de fonctionnement d'une cellule SOFC :

La pile à combustible à électrolyte solide (Solide Oxide Fuel Celle SOFC) peut être définie comme un système électrochimique multicouche de céramiques fonctionnelles utilisant un combustible et un comburant gazeux et fonctionnant au voisinage de 1000 °C. La cellule élémentaire est constituée de us électrodes poreuses l'une l'oxygène ou l'air (cathode) et l'autre à combustible (anode), séparées par un électrolyte solide dense **[26, 27]**.

Une cellule SOFC est constituée par deux électrodes (cathode et anode), séparées par l'électrolyte (figure I.5) et alimentées chacune par les gaz réactifs (comburant et combustible).

L'oxygène gazeux de l'air est réduit à la cathode en anions oxygène O^{2-} grâce aux électrons venant de l'anode via le circuit extérieur selon l'équation :

$$\mathbf{^1/_2\, O_{2(g)} + 2e^- \rightarrow O^{2-}} \qquad (I.5)$$

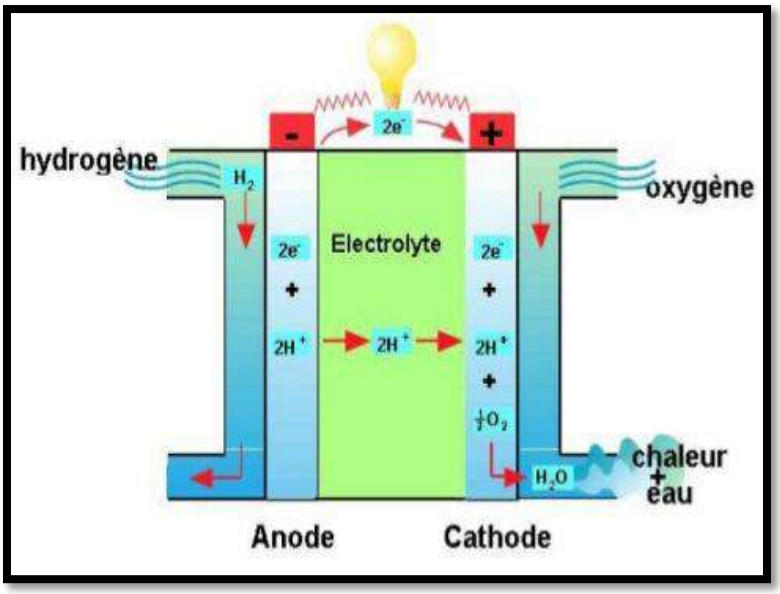


Figure I.5 : Principe de fonctionnement d'une cellule SOFC **[28]**.

Les anions migrent ensuite à travers l'électrolyte vers l'anode et réagissent avec l'hydrogène. La réaction produit de l'eau à l'anode et libère les électrons dans le circuit extérieur, en accord avec l'équation :

$$\mathbf{H_{2(g)} + O^{-2} \rightarrow H_2O + 2e^-} \qquad (I.6)$$

La pile à combustible SOFC est un assemblage de plusieurs cellules élémentaires connectées entre elles, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité souhaitée **[29]**.

I.2.3 Les matériaux utilisés dans la pile à combustible (SOFC) :

I.2.3.1 Anode :

Le matériau un animent 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 (YSZ). 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.

I.2.3.1.1 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 nature.

I.2.3.2 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 le court-circuit entre les électrodes.

La performance 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 ;
- 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 **[30]**.

Depuis la découverte des piles à combustible, la zircone stabilisée à l'yttrium reste jusqu'à nos jours le matériau d'électrolyte le plus utilisé **[31].** La stabilisation de la zircone par l'yttrium a pour but d'améliorer les propriétés de conductions ionique. La conductivité de la zircone la plus élevée correspond à un mélange à 8 % deY_2O_3 (soit 92 % de ZrO_2 et 8 % Y_2O_3), sa structure est cubique.

La diminution du taux du dopant provoque une diminution rapide de la valeur de conductivité. L'inconvénient majeur de ce matériau est son instabilité chimique par rapport aux autres composantes de la cellule (anode et cathode). Ce qui oblige les chercheurs à trouver d'autres matériaux d'électrolyte stables chimiquement vis-à-vis les matériaux d'électrodes et qui peuvent répondre au même cahier des charges **[32]**.

Cependant de nombreux composés sont proposés pour son remplacement : la cérine gadoliniée (CGO ou GDC : Godolinia Doped Ceria) est également un matériau largement utilisé **[33-35]**, les gallates de lanthanes (LSGM) avec diverses substitutions **[33, 34, 36]**, les oxydes de bismuth (BIMEVOX) **[35]**. Les oxydes de structure apatite à base de lanthane : germanates ($La_{10-x}Ge_6O_{26+y}$) et silicates ($La_{10-x}Si_6O_{26+y}$) montrent une bonne conductivité à basse température **[37-39]**. Les matériaux LAMOX constituent une nouvelle famille de conducteurs ioniques. Leur composition est du type molybdate de lanthane $La_2Mo_2O_9$ et Leur conductivité ionique est élevée mais ils peuvent présenter une réactivité vis-à-vis de certains matériaux de cathode **[37, 40, 41]**.

I.2.3.3 Cathode :

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire en ion oxyde. Les matériaux utilisés doivent être poreux afin de permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au cœur de la réaction.

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. 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 **[30]**.

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.

Les matériaux de cathode qui sont largement utilisés sont :

- ❖ Le manganite de lanthane $La_{0,2}Sr_{0,8}MnO_{3\pm\delta}$ noté LSM avec une structure pérovskite.
- ❖ Les matériaux de types cobaltite $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3\pm\delta}$ (SSC) ou en utilisant des dopants dans les sites de Cobalt comme dans les BSCF ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$).
- ❖ Les nickelâtes de structure K_2NiO_4.

I.3 Réaction de réduction d'oxygène à haute température

La cathode de pile à combustible (SOFC) est le siège de la réduction de l'oxygène selon la réaction suivante :

$$\mathbf{^1/_2\, O_{2(g)} + 2e^- \rightarrow O^{2-}} \qquad \text{(I. 7)}$$

Donc elle est poreuse pour permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au point de réaction. Le gaz est adsorbé puis dissocié et réduit en ions O^{2-} grâce à la présence de lacunes d'oxygène. Le lieu où se produit cette réaction et où sont présents simultanément les électrons de la cathode

les lacunes d'oxygène de l'électrolyte et l'oxygène gazeux sont appelés point triple ou triple contact (TPB pour Triple Phase Boudry en anglais).

Ce processus est schématisé sur la figure I.6. Et peut-être résumé par la réaction (I.8) selon la notation de Krüger et Vink **[42]**.

$$\mathbf{^1/_2\, O_2 + 2e^- + V_{\ddot{O}} \rightarrow O_O^X} \qquad (I.8)$$

Où $V_{\ddot{O}}$ représente une lacune d'oxygène de l'électrolyte et O_O^X un atome d'oxygène inséré dans le réseau de l'électrolyte dans la position normale.

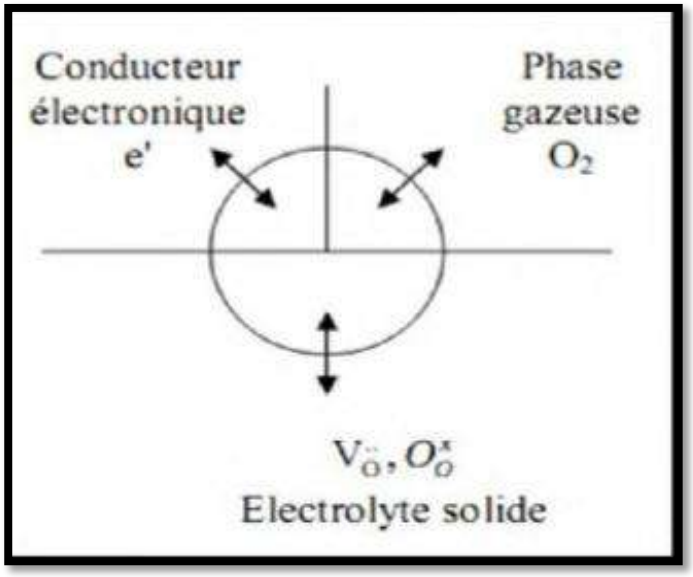


Figure I.6 : Point triple (TPB) **[43]**.

La réaction électrochimique globale qui se produit à la cathode d'une pile SOFC est la réduction de l'oxygène, elle peut être décomposée en plusieurs étapes, les principales étant schématiquement représentées à la Figure I.7 **[34]**. Il est à noter immédiatement que l'existence de toutes ces étapes n'est pas totalement démontrée à ce jour.

Pour un matériau purement conducteur électronique le mécanisme de réduction de l'oxygène (O_2) peut être expliqué selon les étapes suivantes (Figure I. 7) :

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 adsorbe ;

4. Diffusion a cœur des ions O^{2-} ;
5. Transfer des ions O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte ;
6. Incorporation dans l'électrolyte de l'oxygène adsorbe via le point triple TPT.

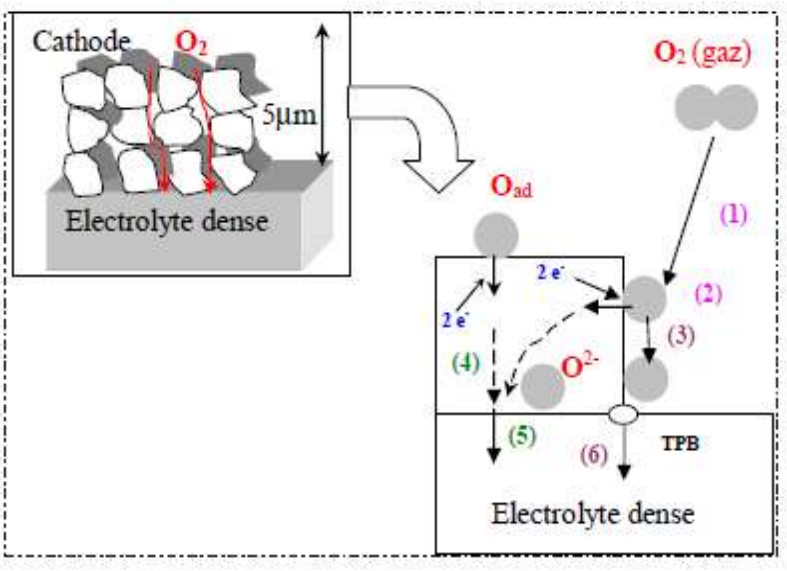


Figure I.7 : Représentation schématique de la réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1, 2,3 et 6) ou mixte (étapes (1, 2,4 et 5) **[44]**.

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). Les matériaux conducteurs électroniques ou essentiellement électroniques utilisés comme cathode de pile SOFC sont des pérovskites formulées ABO_3 où A est généralement une terre rare et M un métal de transition, certaines des étapes précédentes sont privilégiées :

- ❖ Pour un conducteur essentiellement électronique, elles peuvent être résumées de la manière suivante **[45, 46]** :

- ➢ Étape n°1 : diffusion de O_2dans 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.

Dans le cas des matériaux conducteurs mixtes, les électrons et les molécules d'oxygène peuvent réagir sur toute la surface des grains de la 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.

❖ 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 sien du matériau de cathode.
- Étape n°5 : transfert des O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte.

I.4 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 :

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

II.1 Généralités

La réaction de réduction de l'oxygène (RRO) est importante d'une part dans la variété des processus électrochimiques et technologies, y compris la corrosion (et l'inhibition de la corrosion), les capteurs, les piles à combustible **[47]**, les batteries métal-air **[48-51]**, les cathodes dépolarisées par air **[52]** et d'autre part à la production de l'oxydant **[53]**. Il existe plusieurs revues de littérature sur ce sujet **[18, 54, 55]** Cependant le(s) mécanisme(s) de la réaction est/sont toujours controversé(s). La cinétique de cette réaction ainsi que son mécanisme dépend de plusieurs facteurs notamment le milieu électrolytique support la structure de surface **[56-59]** le pH et le type de support. Un grand nombre de matériaux d'électrodes a jusqu'à présent été étudié pour l'RRO. Cette dernière a été fortement étudiée dans les années 1960-1970 surtouts pour le développement des piles à combustible à basse température.

II.2 Définition

La réaction de réduction de l'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. Elle est particulièrement étudiée pour une application dans les piles à combustibles alcalines et les piles métal-air primaires. L'oxygène peut être réduit selon deux voies différentes suivant les matériaux d'électrode **[54, 60]**.

Les applications de réactions de réduction de l'oxygène (RRO) sont fortement dépendantes des produits concernés, soit OH^- ou HO_2^- **[61]**. Cette RRO peut se poursuivre directement par un procédé à quatre électrons ou par une voie à deux électrons **[54]**, donnant lieu respectivement en milieu alcalin, aux réactions suivantes :

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

Et

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

Celles-ci suivies soit par une réaction de réduction :

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

Ou une réaction de décomposition :

$$\mathbf{2HO_2^- \rightarrow 2OH^- + O_2} \qquad \text{(II. 4)}$$

Le passage direct ou par un peroxyde dépend du choix du catalyseur. Selon Yeager **[18]** 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 **[62]**.

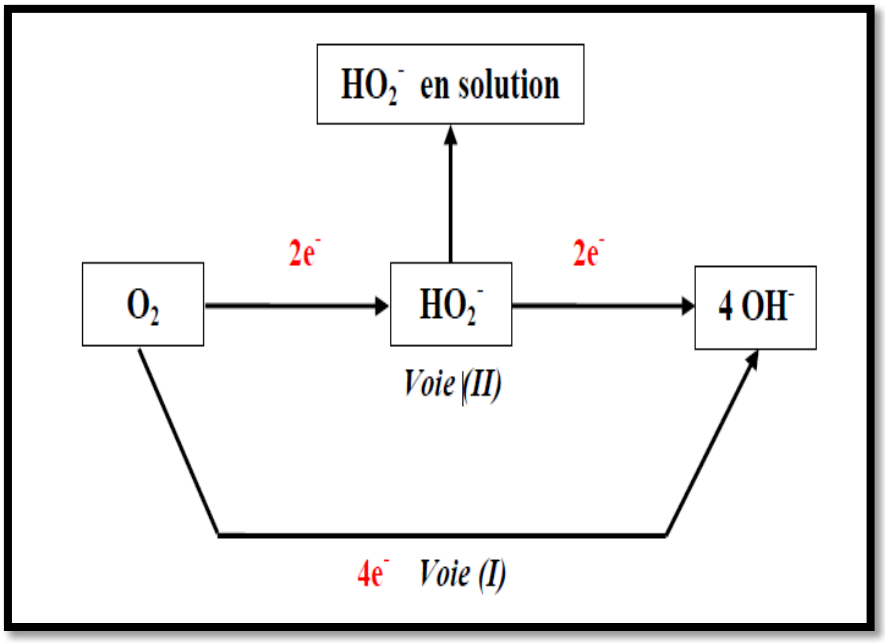


Figure II.1 : Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin **[62]**.

- **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 **[63]**.

Tableau II.1 : Récapitulatif des différents catalyseurs utilisés pour la RRO **[63-67]**.

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 - Quelque soxydes de métaux de transition : MnO_2, NiO… -Macrocycles avec des métaux de transition

II.3 Mécanismes de la RRO en milieu alcalin

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 **[68-70]**.

II.3.1 RRO sur le carbone :

Le carbone est très souvent utilisé dans les électrodes comme électrocatalyseur directement ou comme électrode support: Il a été rapporté en littérature que le plus généralement la RRO sur les supports de carbone et de graphite se fait par un passage par un peroxyde (HO_2^-) (passage à 2 électrons) et une cinétique de réaction beaucoup plus lente que sur les métaux actifs tels que le platine ou l'or **[71, 72]**.

II.3.1.1 Mécanismes réactionnels de réduction sur le carbone :

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 : Les différents mécanismes proposés pour la réduction de l'oxygène sur carbone **[69]**.

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 Réaction de réduction de l'oxygène sur le Platine :

Le Platine est le catalyseur le plus largement étudié **[18]** car bien que d'un prix très élevé il restera longtemps le meilleur ou plutôt le moins mauvais catalyseur de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin.

II.3.2.1 Mécanismes réactionnels de réduction sur le Platine :

La réduction de l'oxygène est une réaction multiélectronique qui met en jeu plusieurs réactions intermédiaires et une étape déterminante limitant la cinétique.

a. 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 **[73, 74]**. 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 **[75]** 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).

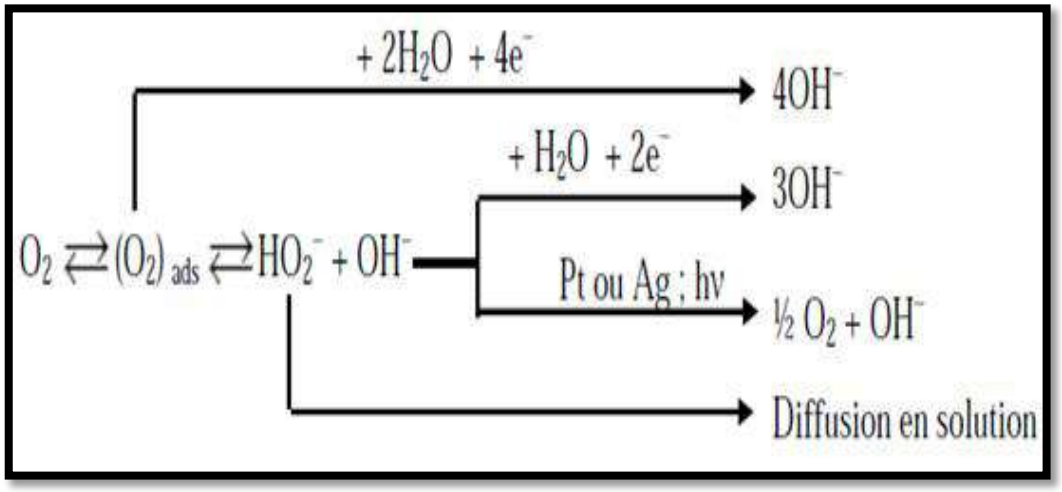


Figure II.2 : Mécanisme réactionnel de la réaction de la réduction de l'oxygène proposé par Appel by et Savy **[76]**.

Yeager **[54]** propose pour sa part deux mécanismes conduisant à la formation d'ions OH^- comme indiqué sur la figure II.3.

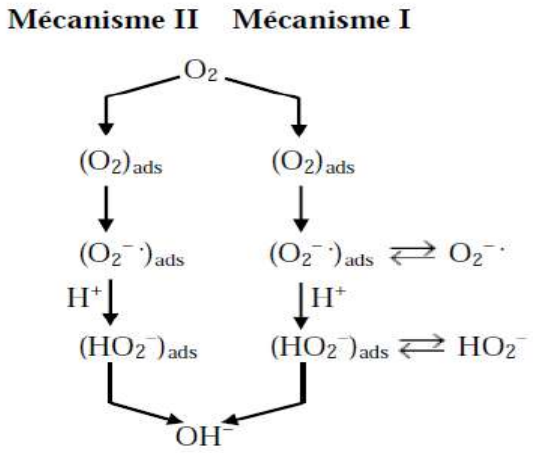


Figure II.3 : Mécanisme réactionnel de la réaction de la réduction de l'oxygène proposé par Yeager **[54]**.

b. 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.

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) **[69]**. Deux mécanismes mettant en jeu, comme indiqué sur la figure II.4.

$$O_2 \xleftrightarrow{(1)} (O_2)_{ads}$$

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

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

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

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 **[69]**.

II.4 Techniques de caractérisation

Pour étudier les échantillons obtenus, différentes techniques de caractérisations ont été systématiquement employées : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage...etc.

II.4.1 Les techniques physico-chimiques :

II.4.1.1 Diffraction de rayon X (DRX) :

Après leur élaboration, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX).

Cette technique est une méthode universellement utilisée pour déterminer le mode d'arrangement des atomes dans différentes structures cristallines ainsi que la taille des cristallites. À l'état solide, les atomes peuvent s'organiser en plans réticulaires avec une certaine distance entre eux.

Ces plans sont généralement caractérisés par trois valeurs appelées indices de Miller et notés **hkl**. Lorsque l'arrangement atomique est bombardé par des rayons **X** d'une certaine longueur d'onde, il va réémettre des photons avec la même longueur d'onde. Si le faisceau incident fait avec le plan réticulaire un angle noté **θ** la mesure des photons diffractés se fait à un angle **2θ**, comme illustré à la (figure II.5). La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée de façon concomitante par W.L. Bragg et G. Wolff, qui ont comprimé leurs découvertes dans la relation suivante :

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

Où :

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

λ : est la longueur d'onde des rayons X

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

Le résultat d'une analyse DRX est illustré dans un diffractogramme qui est la représentation bidimensionnelle des intensités des pics de diffraction en fonction des angles **2θ**. Chaque plan réticulaire pour lequel le phénomène de diffraction a lieu est représenté par un pic de diffraction sur le diffractogramme. Chaque pic est défini par les indices de Miller du plan correspondant. Les diffractogrammes enregistrés peuvent être comparés avec les données du JCPDS-ICDD

(Joint Committee on Power Diffraction Standards of the International Centre for Diffraction Data). Dans cette base de données internationale, à chaque structure cristalline d'un composé chimique donné correspond une fiche avec tous les plans réticulaires *(h k l)* et leurs positions (2θ) **[77]**.

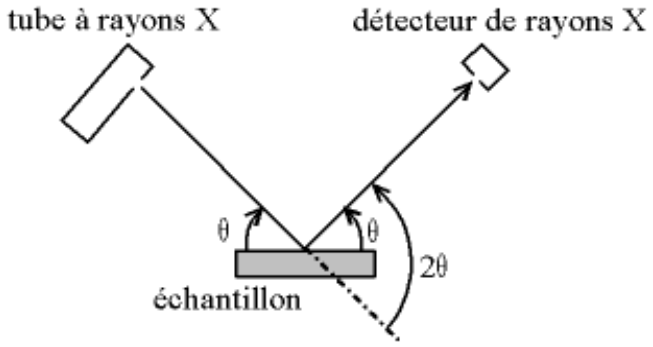


Figure II.5 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X **[77]**.

a. Méthode des poudres

La méthode des poudres consiste à l'étude de la diffraction des rayons X par les solides cristallisés à l'état des microcristaux ou poudres. En raison de sa facilité de mise en œuvre cette méthode et la plus répandue et la plus générale : la très grande majorité des substances à l'état solide, peuvent être obtenus à l'état de poudre, l'expérimentation est relativement simple et rapide **[78]**.

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer, le rayonnement utilisé est monochromatique et l'échantillon se compose d'un grand nombre de microcristaux, orientés au hasard les uns par rapport aux autres. Pour chaque plan réticulaire (h k l) on trouve dans l'échantillon des cristallites en position de diffraction **[79]**.

b. La taille moyenne des cristallites

Une autre information que l'on peut obtenir des diagrammes de diffraction de RX est la taille moyenne des cristallites ; Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic 2θ (figure II.6). La plus connue est la méthode de Scherrer **[80]**. On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

$$\mathbf{d_{DRX}} = \frac{\mathbf{K\lambda}}{\Delta(\mathbf{2\theta})_{\mathbf{int}}\mathbf{cos\ \theta}} \qquad \text{(II. 6)}$$

$\mathbf{d_{DRX}}$: taille des cristallites du pic considéré.

K : facteur de forme, voisin de 1.

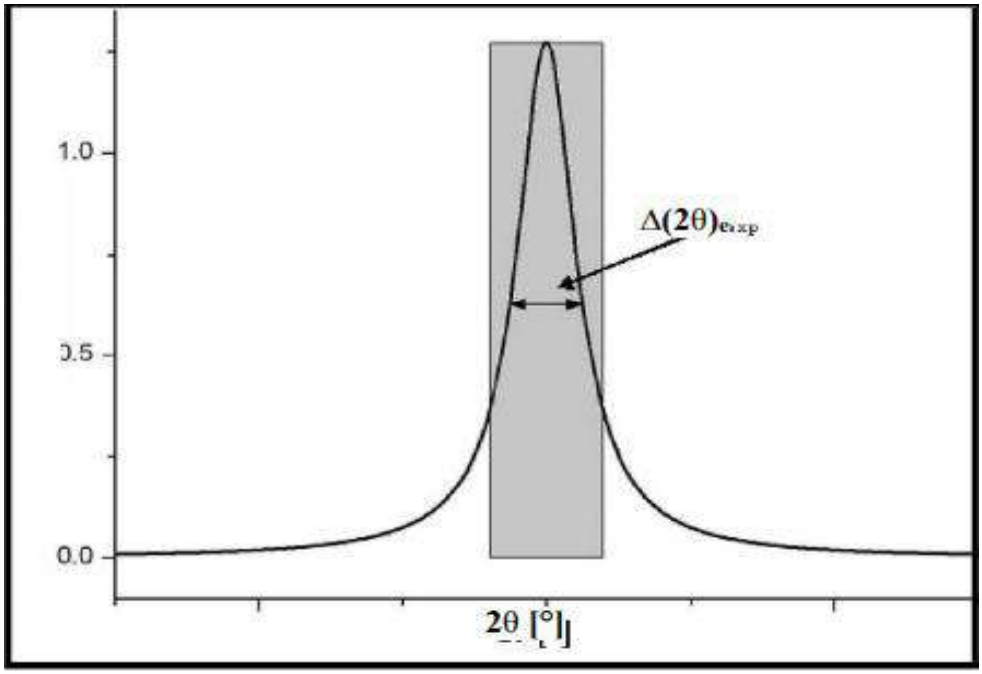


Figure II.6 : Principe de détermination de la grandeur des cristallites profil lorentzien de raie **[16]**.

$\Delta\ (2\theta)_{inst} = \Delta\ (2\theta)_{exp} - \Delta\ (2\theta)_s$: correction instrumentale dans l'approximation de profil Lorentien, élargissement du pic dû à l'effet de taille et à la déformation du paramètre de maille déterminé par rapport à un standard.

- Δ **(2θ) exp** : largeur à mi-hauteur des réflexions de l'échantillon.
- Δ **(2θ) s** : largeur à mi-hauteur des réflexions d'un standard (pour l'échantillon qui est bien cristallisé).
- **θ (rad)** : angle de Bragg.

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

Cette technique a été utilisée pour observer la microstructure des poudres et des revêtements (surface et section) **[81]**. Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions **[82,83]** : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc.

Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. L'image résultante est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon.

La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image.

La figure suivante est une coupe d'un microscope électronique à balayage. L'observation de la morphologie des pastilles des oxydes étudiés a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB).

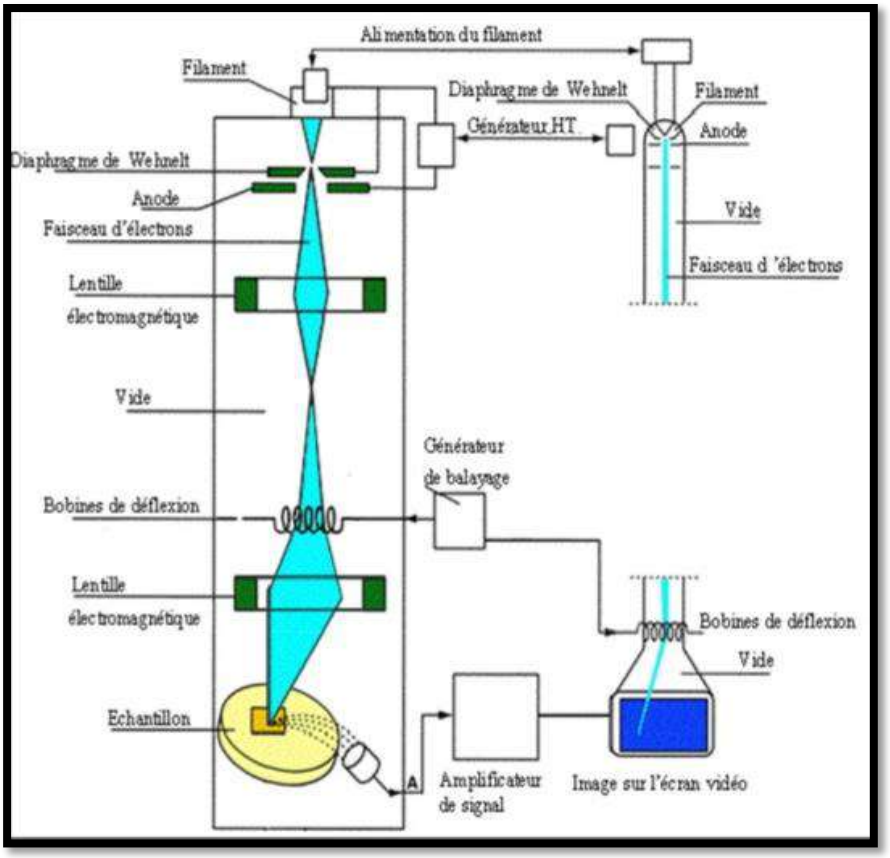


Figure II.7 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB) **[16]**.

II.4.2 Les techniques électrochimiques :

II. 4.2.1 Voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique (ou voltamètre cyclique) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique le potentiel appliqué doit varier dans la solution et la variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel. Ce type de voltamètrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface et de composés chimiques à l'interface de l'électrode **[16]**. Elle consiste à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail au cours du temps en effectuant des allers retours entre deux valeurs limites de potentiel en commençant par un potentiel dit initiale jusqu'à un potentiel final (potentiel initiale) en passant par un potentiel retour bien choisis. Pendant ce balayage le potentiostat mesure le courant résultant des réactions électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode de travail. On obtient alors un

voltammogramme cyclique qui représente la réponse en courant en fonction du potentiel appliqué (figure II.8).

Par convention, les courants d'oxydation sont notés positivement et les courants de réduction sont par convention négatives. Ainsi, l'oxydation d'un composé à la surface de l'électrode de travail donne un pic sur la partie supérieure du voltammogramme (courant positif). Par opposition, la réduction d'un compose se manifeste sous la forme d'un pic sur la partie inférieure du cycle (courant négatif). Cette méthode permet d'observer des phénomènes électrochimiques transitoires **[84]**.

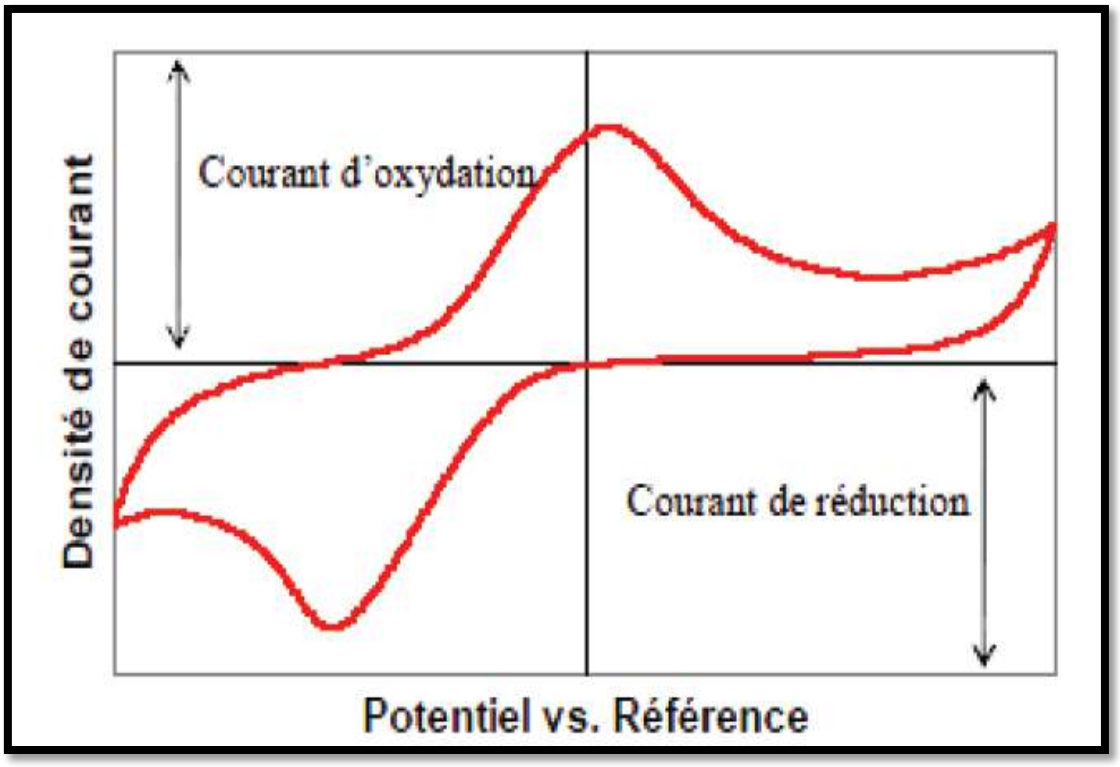


Figure II.8 : Allure d'un voltammogramme obtenue en cellule électrochimique **[84]**.

L'analyse de ces voltampérogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements) des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettra ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide) **[85]**, voir la figure II. 9.

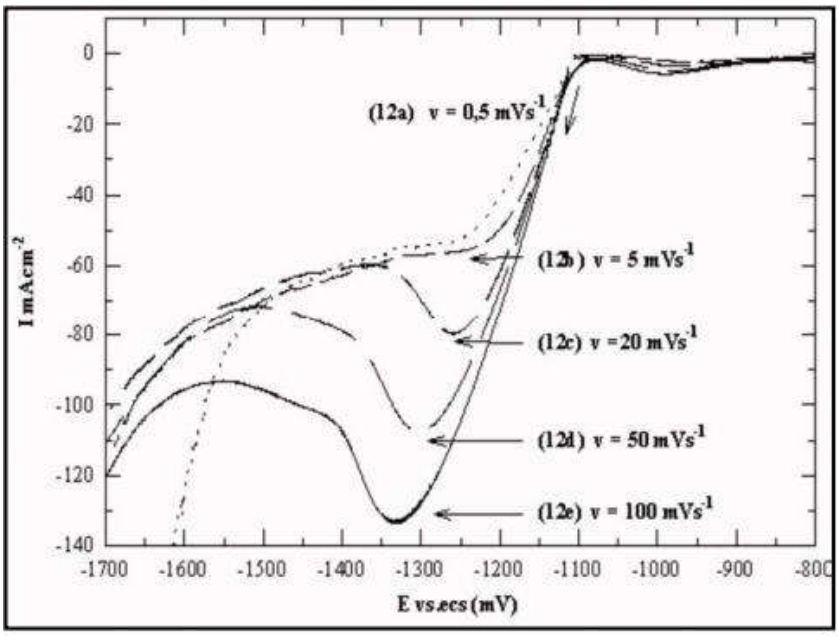


Figure II.9 : Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système **[16]**.

II. 4.2.2 Électrode à disque tournant :

L'électrode à disque tournant est utilisée du fait de sa commodité et de la résolution mathématique rigoureuse qui lui est associée. La rotation du disque plan entraîne le fluide présent au voisinage de la surface de l'électrode et permet un renouvellement constant de la solution. Ainsi, le transport de matière est plus rapide et indépendant du temps. De plus, l'épaisseur de la couche de diffusion δ peut être contrôlée est directement proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ($\omega^{-1/2}$) selon la relation suivante :

$$\delta = 1,62.v^{1/6}.D^{1/3}.\omega^{-1/2} \qquad \text{(II.7)}$$

Où :

v : est la viscosité cinématique de la solution ($cm^2.s^{-1}$).

D : Coefficient de diffusion **[86, 87]**.

Chapitre III:

Partie expérimentale

III.1 Introduction

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 oxydes de type $Ln_2NiO_{4\pm\delta}$ (au type de structure K_2NiF_4) ont été sélectionnés en raison de leur aptitude à accueillir une large sur-stœchiométrie en oxygène, en particulier dans des conditions oxydantes cette capacité conduit à une conductivité mixte électronique et ionique de ces matériaux comme nous l'avons cité dans la partie théorique. 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. La réduction de l'oxygène à basse température a été largement étudiée en utilisant des matériaux pérovskites **[88-92]**. 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 **[93]**.

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. Ce chapitre 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 : Pr ; 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). L'étude de ces matériaux est basée sur son utilisation comme cathode sous forme de disque tournant (EDT) à différentes vitesses de rotation.

III.2 Élaboration des nickelâtes

Dans notre étude, l'élaboration des matériaux de cathode pour la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) était l'un de nos objectifs.

De nombreuses méthodes de synthèse peuvent être envisagées afin de préparer les composés $Pr_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ **($0 \leq x \leq 0.05$** et **$0 \leq y \leq 0.05$)**. En vue de leur utilisation comme matériaux de cathode, une taille de particules suffisamment fine est nécessaire afin d'augmenter la surface active du matériau. Il s'agit donc de limiter le nombre d'étapes de recuits nécessaires à l'obtention de composés purs dans le but de limiter la croissance des grains. A cet effet, nous avons choisi un procédé en voie aqueuse, dit « citrate-nitrate » décrite dans cette partie. Le tableau III. 1 il lustre les différents matériaux synthétisés.

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

La valeur de x et y	Matériau	Abréviation
x = y = 0	$Pr_2NiO_{4\pm\delta}$	P2NO
x = y = 0.05	$Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$	PSNC005

III.2.1 Protocol expérimental:

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

Précurseurs	Pureté (%)	Source
$Pr(NO_3)_3$. 6 H2O	99.9 %	SIGMA- ALDRAICH
$Ni(NO_3)_2$. 6 H2O	97.0 %	SIGMA- ALDRAICH
$Co(NO_3)_2$. 6 H2O	98.0 %	SIGMA- ALDRAICH
$Sr(NO_3)_2$	/	BIOCHEM

Le protocole expérimental adopté est le suivant :

Les précurseurs à l'état de nitrate sont tout d'abord dissous dans l'eau distillée avec des quantités appropriés. Après dissolution complète des cations métalliques, le mélange de ces dernier est porté dans un bain marie sous agitation à température de **75 – 80 °C**. Ensuit l'acide citrique ($C_6H_8O_7$) est ajouté doucement en léger excès comme agent complexant (figure III.1). Après évaporation du solvant la solution commence à se gélifier. Le gel (mélange visqueux) formé est séché sous **120 °C** à l'étuve, puis le traitement à **174 °C** conduit à l'obtention d'une meringue

qui va être broyée et calcinée sous plusieurs températures. Les étapes de synthèse sont regroupées dans l'organigramme présenté dans la figure III.2.

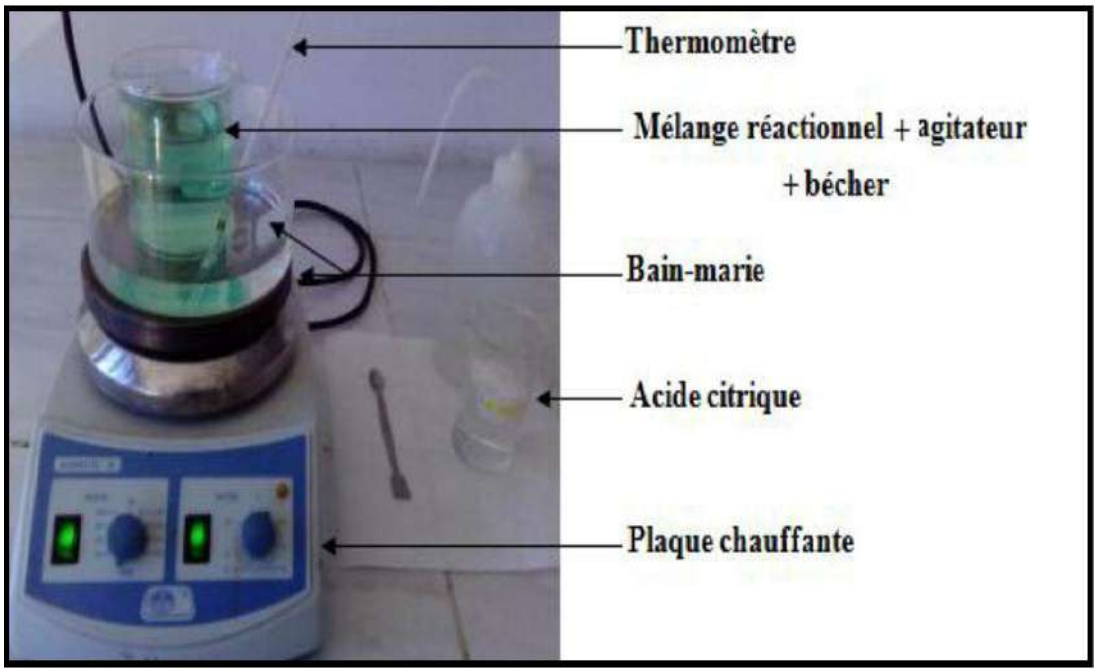


Figure III.1 : Schéma du montage expérimental de la préparation citrate des nickelâtes.

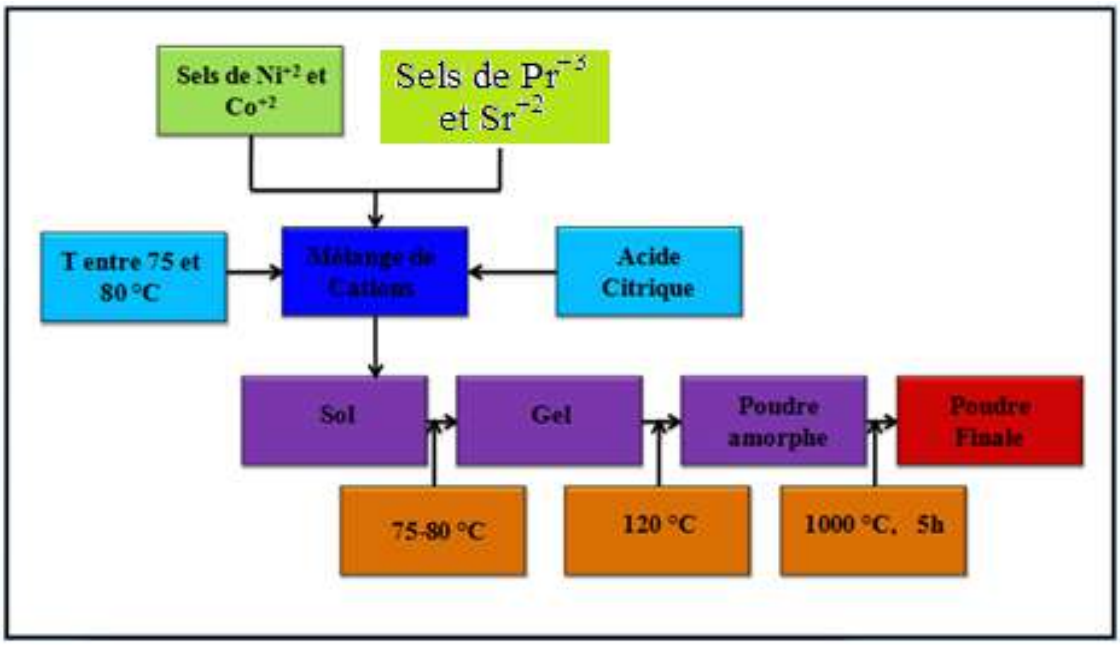


Figure III.2 : Diagramme typique de synthèse des différents étapes d'élaboration de matériaux de cathode par voie citrate.

III.3 Étude de la RRO en milieu alcalin

Lors de ce travail, nous présentons la méthode utilisée pour étudier l'activité électrocatalytique des oxydes préparés préalablement pour la réaction de réduction d'oxygène en milieu alcalin. Pour cela, les méthodes 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 **[94]**:

- L'encre catalytique des matériaux ont été faites en mélangeant **3.4 mg** de poudre d'oxyde (P2NO et PSNC005) (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 **[95]**.

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**).

Chapitre IV :

Résultats et discussions

IV.1 La caractérisation physico-chimique des nickelâtes

La caractérisation physico-chimique et structurelle a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX). La morphologie des matériaux a été suivie par microscopie électronique à balayage MEB.

IV.1.1 Caractérisation par diffraction de rayon X (DRX) :

Les mesures des paramètres cristallins des poudres ont été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type PA Nalytical X' pert avec anticathode en Cu-Kα1 (λ_{Cu}=1.54056 Å). 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.

L'analyse des spectres de diffraction a été faite à l'aide d'un logiciel Celref 3 qui nous permet de déterminer les informations de structure de chaque poudre.

La taille des cristallites est déterminée à partir de la relation de Deby-Scherrer (Equation IV.1), en suivant la position de raie plus intense **[96]** :

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

Avec :

D : Taille moyenne des cristallites en (nm) ;

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

H : Largeur à mi-hauteur en (rad) ;

θ : Angle de Bragg en (degré).

Les diagrammes de diffraction (DRX) obtenus à température ambiante sur les poudres de nickelâtes à base de Praséodyme calcinées à 1000 °C pendant 5 h sont reportés sur la figure IV.1.

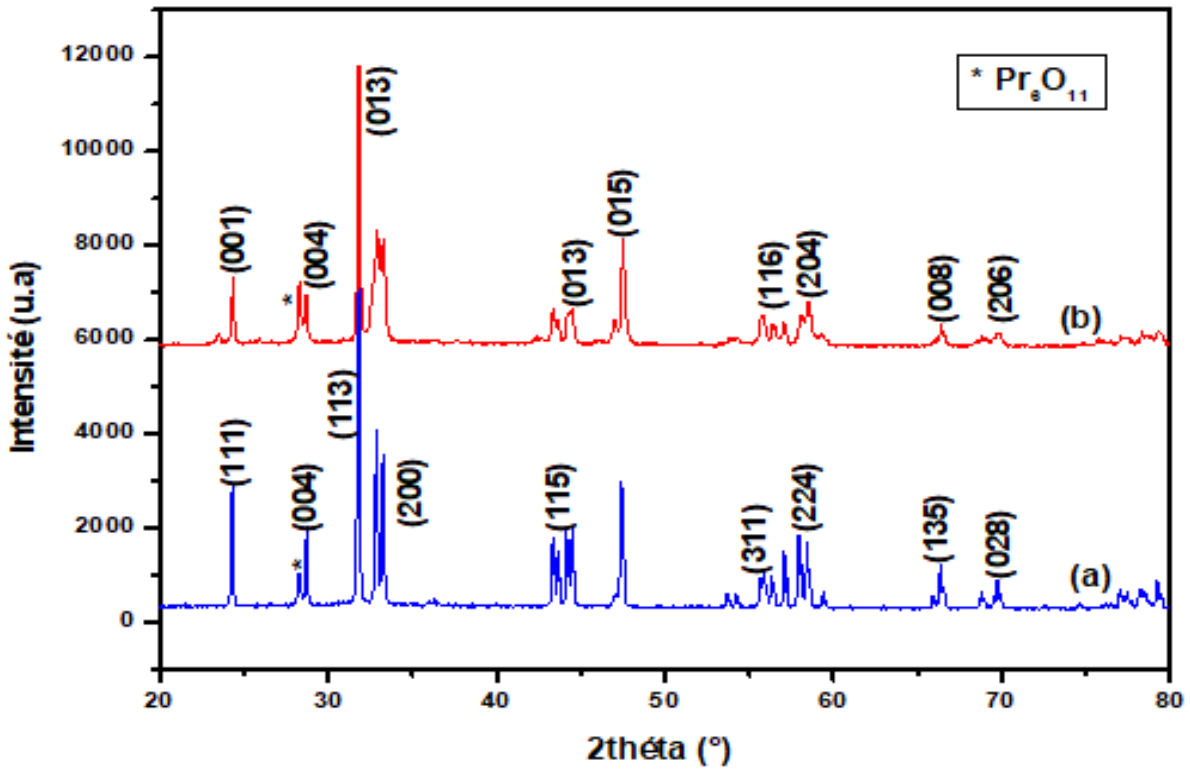


Figure IV.1 : Diffractogrammes des Rayons X correspond aux matériaux : **a)** $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$, **b)** $Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$.

Ce diagramme montre que les poudres élaborées sont pures et bien cristallisées Les pics ont été indexés à l'aide de la fiche JCPDF# 340314 et par d'autres travaux **[97, 98]**.

A partir de ces diffractogrammes les paramètres de maille pour chaque matériau et la taille des cristallites ont été calculés.

Le tableau IV.1, regroupe les paramètres de maille, système cristallin, groupe d'espace et la taille des cristallites de nickelâtes de Praséodyme.

Tableau IV. 1 : Paramètres de maille des matériaux à base de Praséodyme.

Composé	a, b, c [A°]	Système cristallin	Groupe d'espace	V ($A°^3$)	D (A°)
$Pr_2NiO_{4\pm\delta}$	5.4571 5.3955 12.4407	Orthorhombique	Bmab	366.3	398.3101
$Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$	3.8183 3.8183 12.5014	Tétragonal	I4/mmm	182.26	474.0415

Le calcul des paramètres de maille à l'aide du logiciel Celref 3 nous permet de déduire que le composé $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$se cristallise dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace Bmab et des paramètres a = 5.4571 Å, b = 5.3955 Å et c =12.4407 Å, le dopage de cette structure par un élément tel que le Strontium de rayon r = 1.31 Å et le Cobalt r = 0.75 Å entraine une diminution de ces paramètres en allant de 5.45 Å à 3.80 Å en changeant le système cristallin de l'orthorhombique d'une symétrie Bmab à un système quadratique d'une symétrie I4/mmm.

Les paramètres a et b de cette structure diminuent avec le dopage par le Sr et par le Co tandis que le paramètre c évolue d'une façon aléatoire. L'insertion du strontium dans le réseau cristallin du matériau a pour objet de diminuer la quantité d'oxygène (δ) du réseau par contre le dopage par le cobalt a un effet inverse sur ce phénomène.

IV. 1.2 Caractérisation microstructurale par microscope électronique à balayage (MEB) :

Les images par microscopie électronique à balayage sont illustrées sur les (figures IV.2 et IV.3).

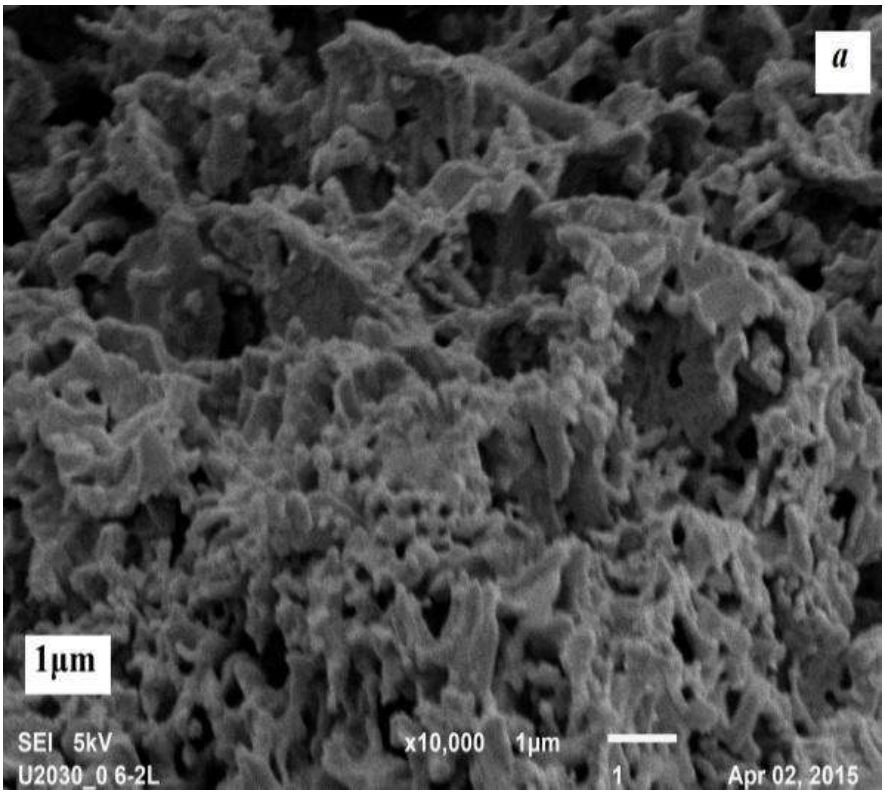


Figure IV.2 : Images du MEB de la poudre $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ frittée à 1000 °C pendant 5h.

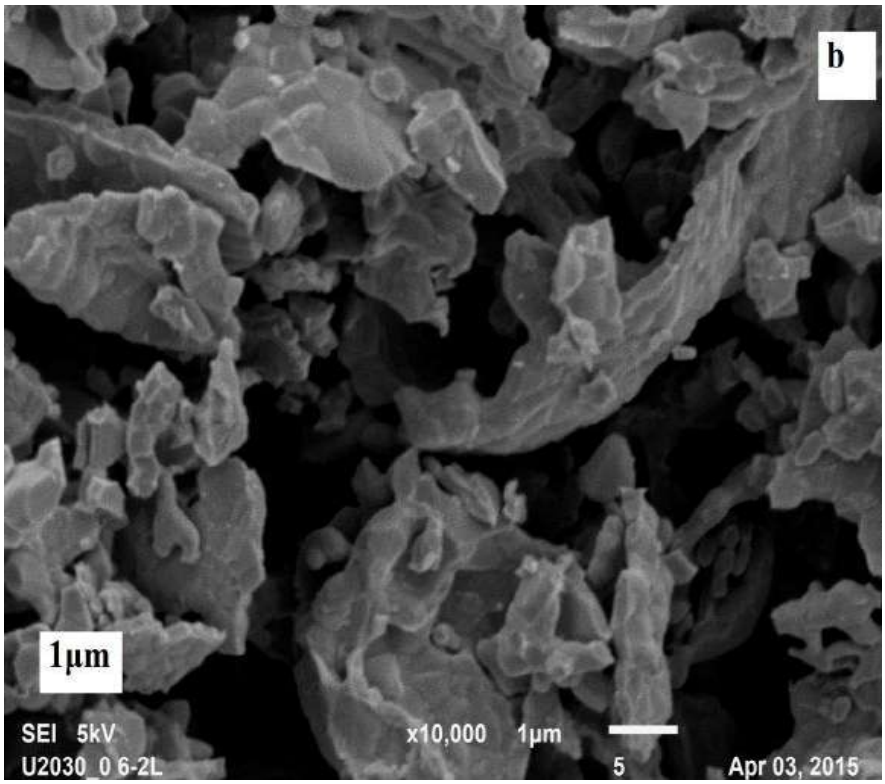


Figure IV.3 : Images du MEB de la poudre $Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$frittée à 1000 °C pendant 5h.

On constate pour l'échantillon non dopée ($Pr_2NiO_{4\pm\delta}$) qu'il existe une seule phase homogène la porosité et la taille des grains sont identiques. D'autre part, on voit clairement de petits cristaux qui sont sous forme de grands grains. Cependant, l'échantillon dopée ($Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$) est plus poreux par rapport à l'échantillon non dopée ce qui certainement influe positivement sur les propriétés de diffusion des molécules d'oxygènes au sein du matériau lors de la réaction de réduction d'oxygène.

IV.2 La caractérisation électrochimique des nickelâtes

Dans cette partie, les différents matériaux d'électrodes sélectionnés de type $Pr_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ (x = 0, 0.05 et y = 0, 0.05) ont été caractérisés d'un point de vue électrochimique (mesure des résistances et enregistrement des courbes de polarisation) à basse température par réaction de réduction de l'oxygène RRO.

IV.2.1 Meures potentiodynamiques (Voltamètrie linéaire) :

Les courbes courant-potentiel i = f (E) sont obtenues en utilisant une électrode à disque tournant pour différentes vitesses de rotation situées entre 400 et 2500 rpm (rotation par minute) à température ambiante avec une vitesse de balayage de 5 mV/s dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) **0.5 M**, saturée en oxygène et sur un embout en carbone vitreux (CV). Les (figures IV.4, IV.5, IV.6 et IV.7) représentent des modèles typiques des courbes enregistrées pour les matériaux : noir de carbone (NC), carbone vitreux (CV), P2NO et PSNCO005 respectivement.

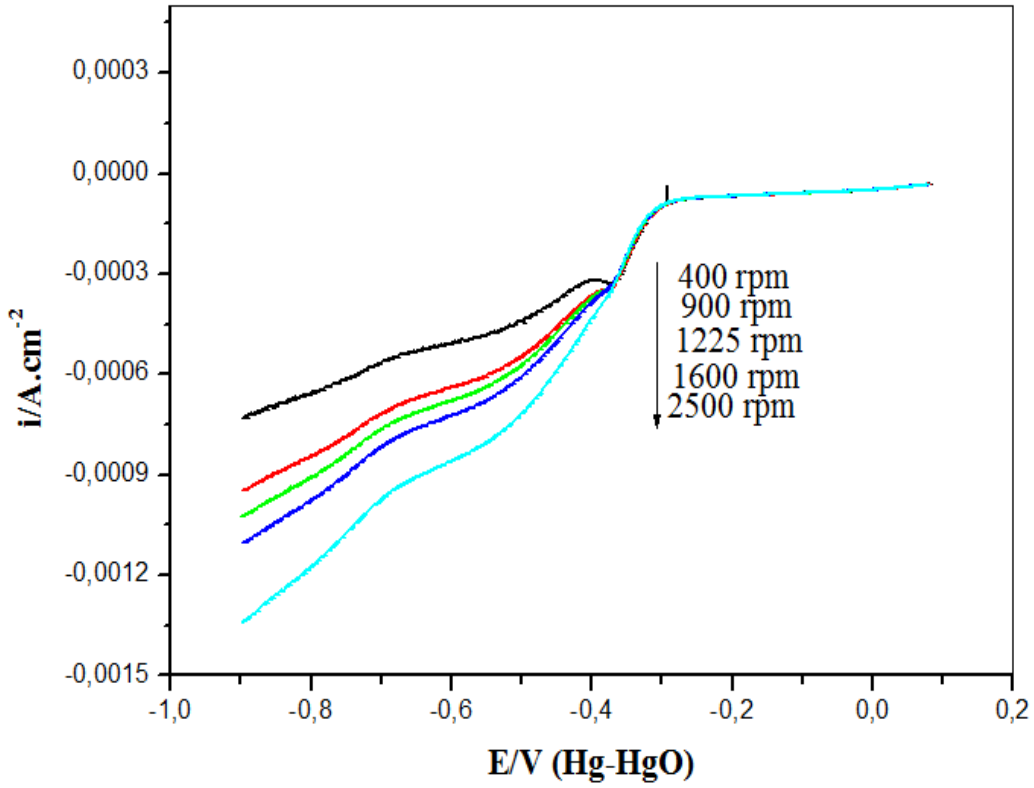


Figure IV.4 : Courbe potentiodynamique correspondant au matériau de cathode noir de carbone (NC) pour différentes vitesses de rotation.

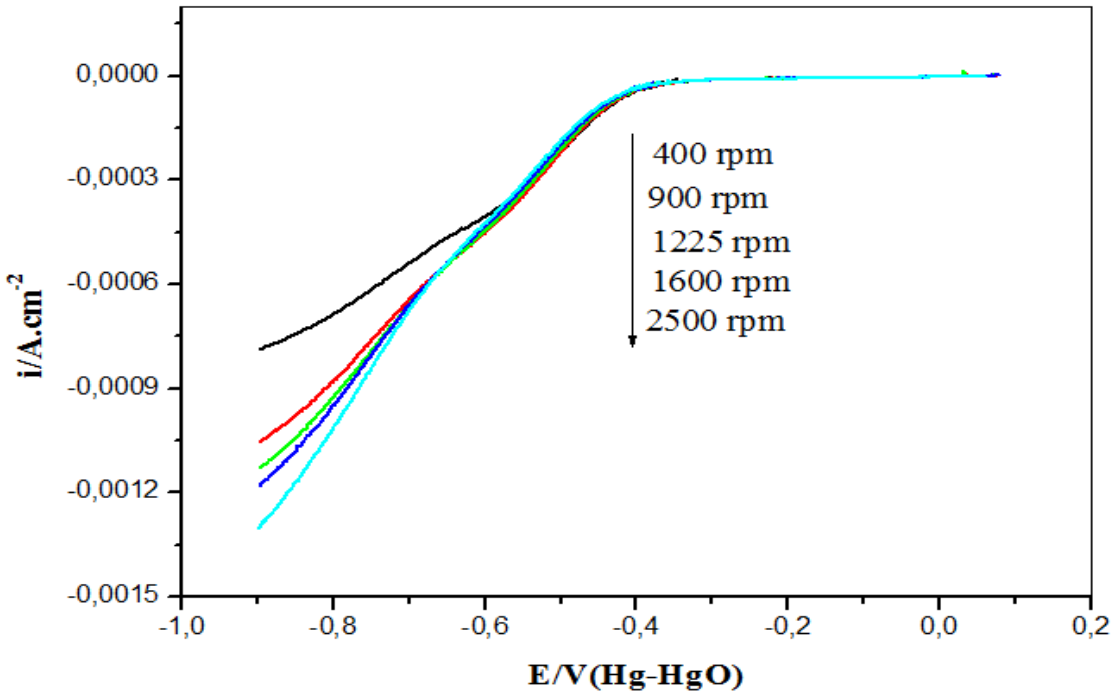


Figure IV.5 : Courbe potentiodynamique correspondant au matériau de cathode carbone vitreux (CV) pour différentes vitesses de rotation.

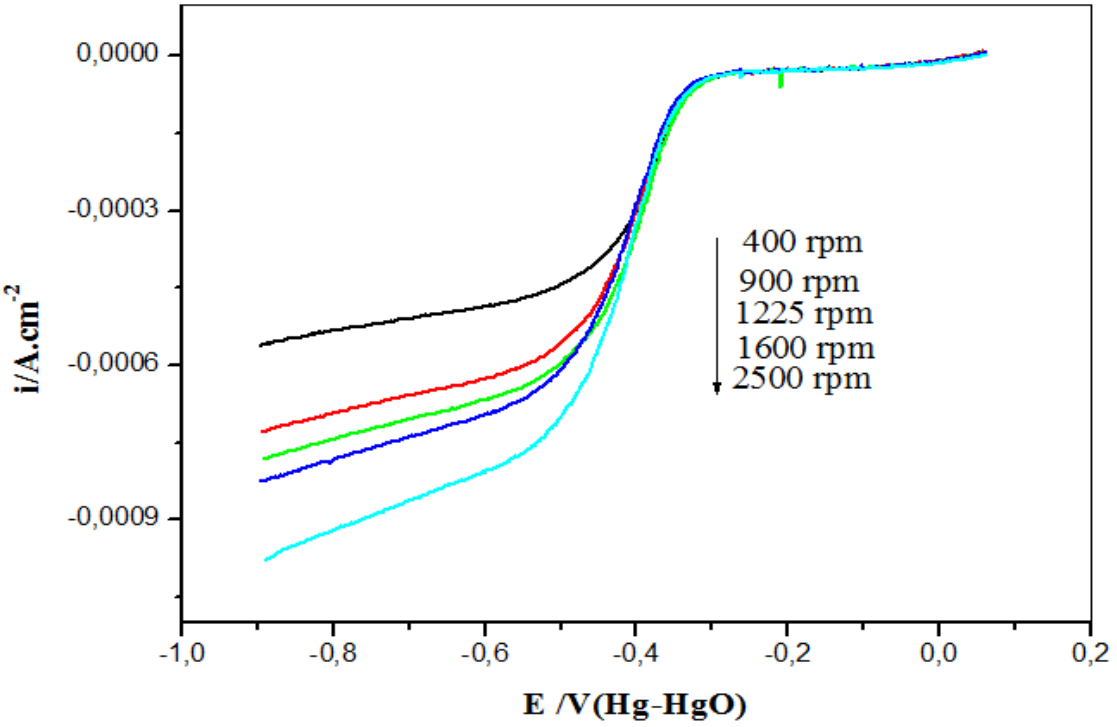


Figure IV.6 : Courbe potentiodynamique correspondant au matériau de cathode $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$ pour différentes vitesse de rotation.

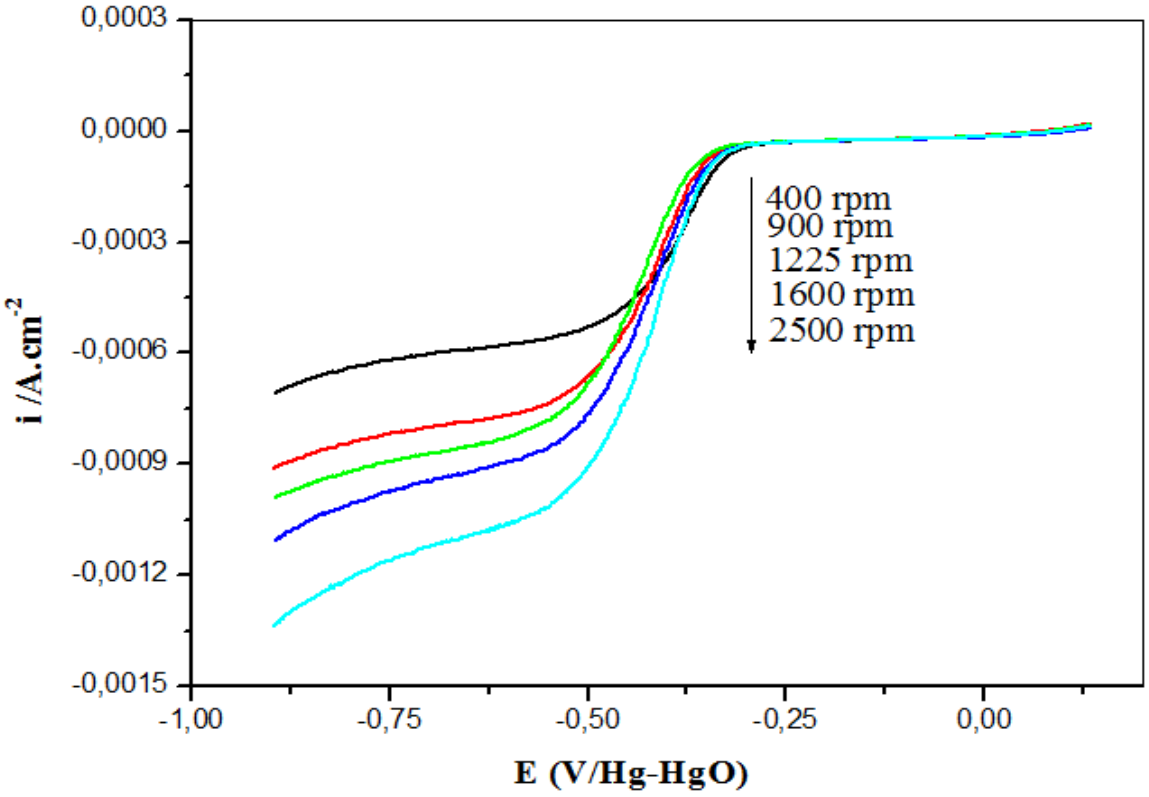


Figure IV.7 : Courbe potentiodynamique correspondant au matériau de cathode $Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$pour différentes vitesses de rotation.

Les voltammogrammes obtenus montrent la présence d'une variation importante du courant dès -0.48 V/ Hg-HgO dans le cas du matériau $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$, pour le matériau $Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$ cette variation a été observée vers -0.55 V/ Hg-HgO, ces deux valeurs représentes la vague du processus de transfert de charge et de diffusion. La réaction RRO se déroule en une seule étape dans le cas de ces matériaux selon la réaction **(**Equation IV.2**)** :

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

D'autre part, dans le cas du carbone vitreux et le noir de carbone, on constate deux variations du courant, l'une vers -0.28 V et l'autre vers -0.6 V qui correspondent respectivement à la réaction de réduction d'oxygène avec deux étapes écrites comme suit (Equation IV.3 et IV.4) :

$$\mathbf{O_2 + H_2O + 2é \rightarrow HO_2^- + OH^-; E^0(V/NHE) = -0.065} \quad \text{(IV. 3)}$$

et

$$\mathbf{HO_2^- + H_2O + 2é \rightarrow 3OH^-;\ E^0(V/NHE) = +0.867} \quad \text{(IV. 4)}$$

Par rapport à d'autres travaux **[94,99]** 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.

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 nickelâtes 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 $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$et $Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$ 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 **[18]**.

Par contre dans les deux autres matériaux (carbone vitreux (CV) et noir de carbone (NC) l'interaction se déroule latéralement entre les orbitales (π) de l'oxygène et les orbitales d^2_z du cobalt (modèle Pauling) **[18, 94, 100]**. A cet effet le cobalt, dans les deux matériaux avec cet élément 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.

Afin de mieux comprendre l'activité catalytique de RRO des électrocatalyseurs étudiés, les courbes Koutecky-Levich (figure IV.8 à IV.11) ont été tracées à partir des (figures IV.4 à IV.7).

La courbe Koutecky-Levich peut être exprimé par l'équation suivante :

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

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 :

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

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}) **[94]**.

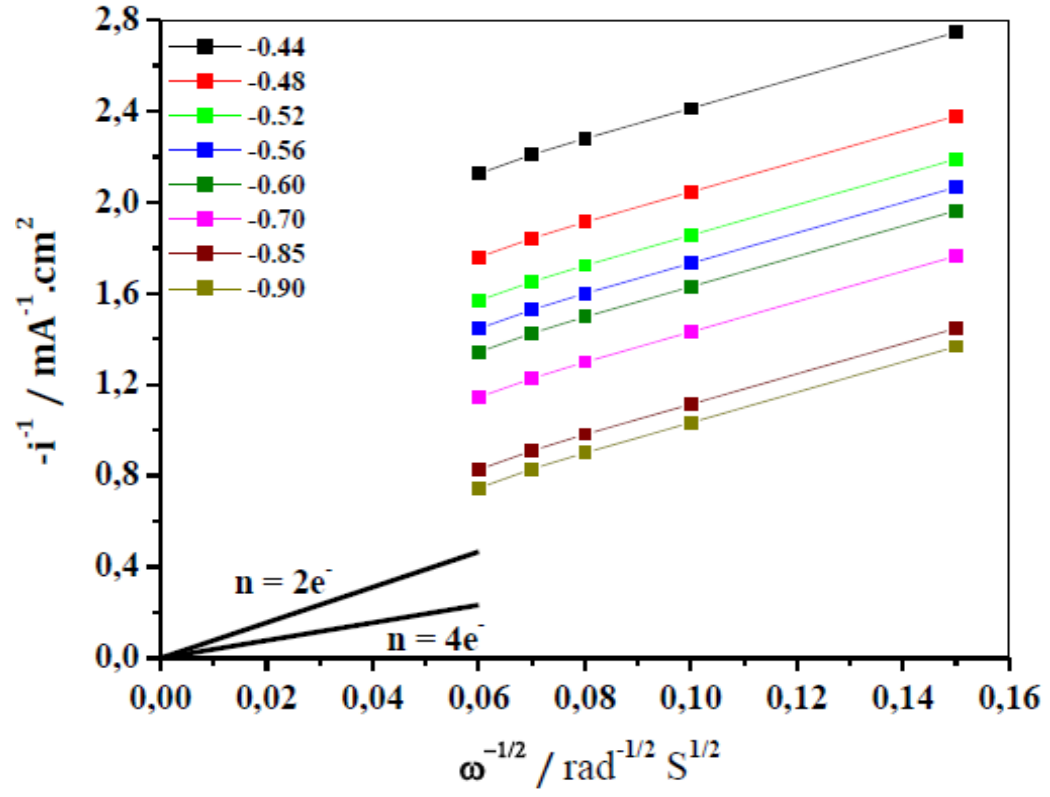


Figure IV.8 : Courbes de Koutecky- Levich de matériau noire de carbone (NC).

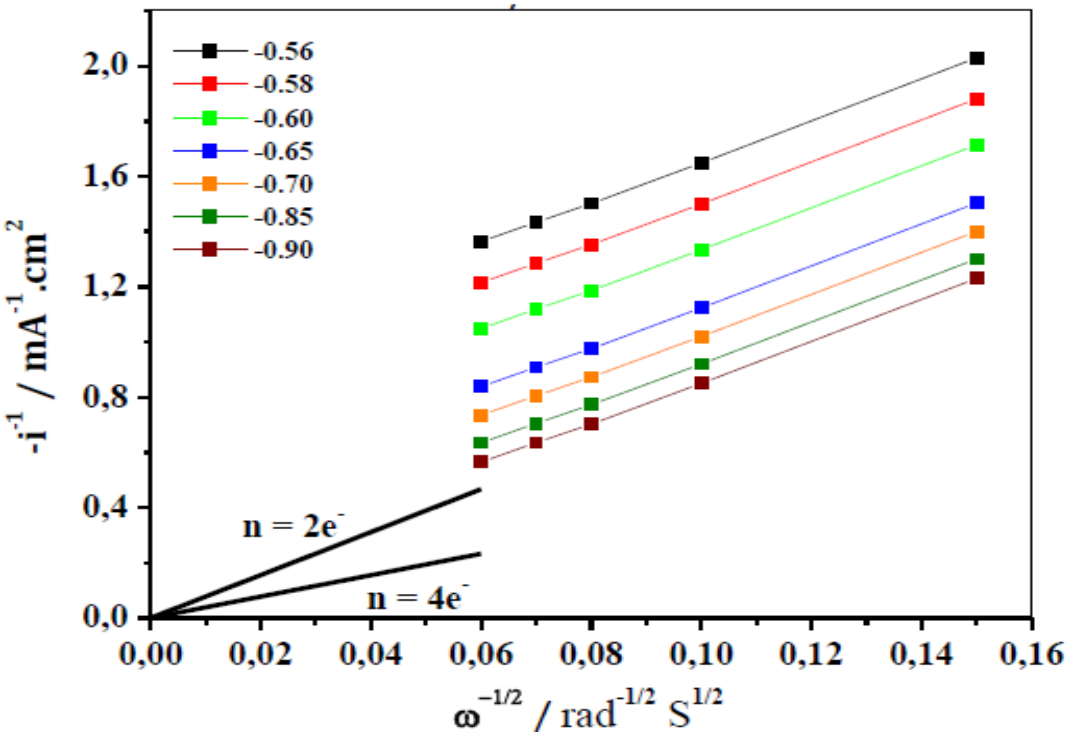


Figure IV.9 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau carbone vitreux (CV).

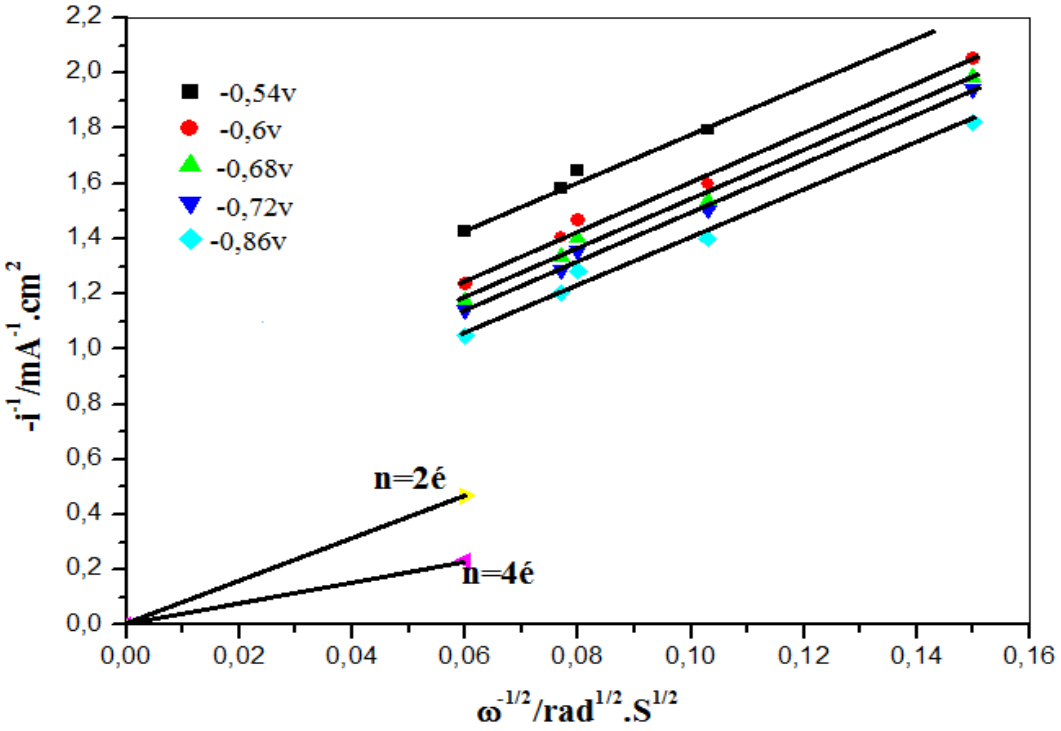


Figure IV.10 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau $Pr_2NiO_{4\pm\delta}$.

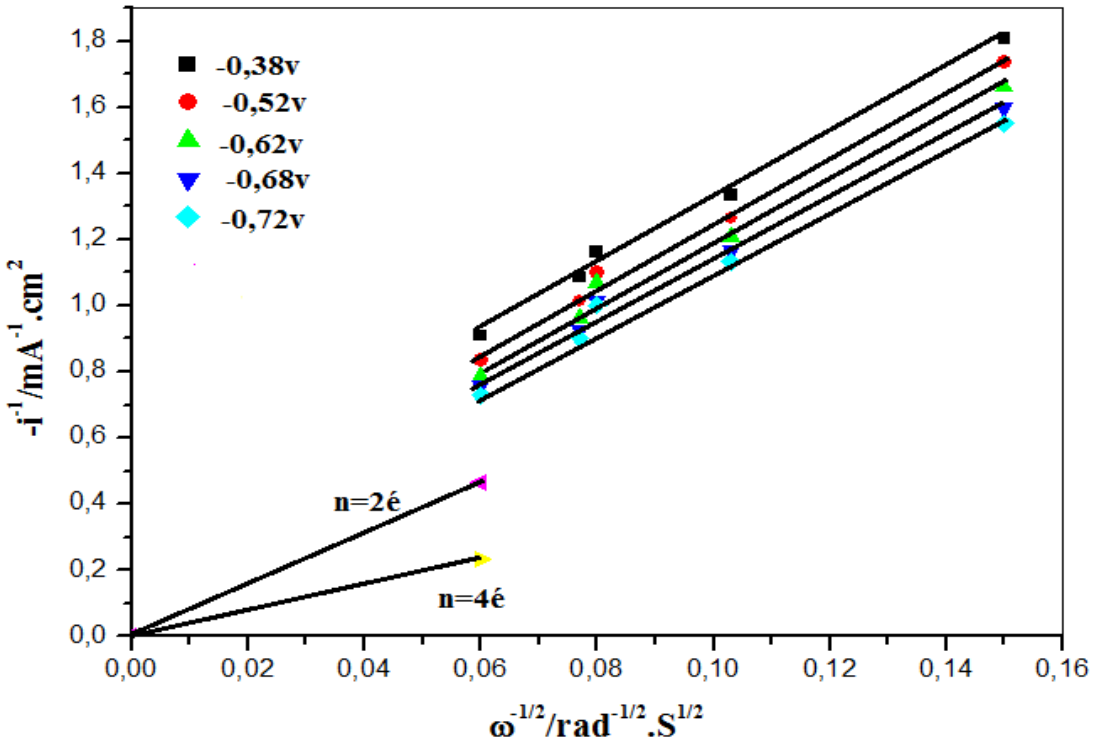


Figure IV.11 : Courbes de Koutecky- Levich du matériau $Pr_{1.95}Sr_{0.05}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_{4\pm\delta}$.

Les figures IV.8 à IV.11 représentent les tracés des courbes de Koutecky-Levich pour les matériaux : noir de carbone (NC), carbone vitreux (CV), P2NO et PSNC005. D'après ces tracés, on constate que les points des courbes de Koutecky - Levich sont bien alignées montrent une relation linéaire et parallèle à différentes valeurs de potentiels indiquant une cinétique de premier ordre pour la 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 = 2 e- et n = 4 e- indiquent les tracés théoriques pour la réaction de réduction de l'O_2 par deux ou quatre électrons respectivement, sont tracées à partir des valeurs de B.

En accord avec les résultats des voltammogrammes, on constate que l'oxygène est réduit via un mécanisme à quatre électrons (transfert de 4 électrons à la fois) dans le cas des matériaux P2NO et PSNC005, alors pour le carbone vitreux et noir de carbone le processus se ferait selon un mécanisme à quatre électrons par la succession de deux étapes à 2 électrons.

Afin de déterminer l'activité électrocatalytique des nickelâtes, la densité du courant limite (i) de différents matériaux a été mesuré à l'aide des courbes potentiodynamiques représentés ci-dessus. Pour cela, Les valeurs du courant limite des matériaux + NC, carbone vitreux et noire de carbone sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Les courants des matériaux et les éléments à la surface.

Les matériaux	**Le courant i/A.cm-2**					**éléments en excès à la surface**
	400 rpm	**900 rpm**	**1225rpm**	**1600 rpm**	**2500 rpm**	
Noir de Carbone	$-7.31*10^{-4}$	$-3.99*10^{-4}$	$-1.03*10^{-3}$	$-1.1*10^{-3}$	$-1.34*10^{-3}$	/
Carbone vitreux	$-7.87*10^{-4}$	$-1.05*10^{-3}$	$-1.13*10^{-3}$	$-1.18*10^{-3}$	$-1.3*10^{-3}$	/
P2N0	$-5.61*10^{-4}$	$-7.28*10^{-4}$	$-7.82*10^{-4}$	$-8.30*10^{-4}$	$-9.80*10^{-4}$	Ni
PSNC005	$-6.75*10^{-4}$	$-9.20*10^{-4}$	$-1.04*10^{-3}$	$-1.16*10^{-3}$	$-1.41*10^{-3}$	Pr, Co

La comparaison entre les valeurs du courant d'un même matériau montre l'augmentation de la valeur du courant en fonction de la vitesse de rotation ce qui montre l'effet de la vitesse de rotation sur le courant en diminuant l'épaisseur de la couche de diffusion en favorisant la réduction d'oxygène.

D'autre part, on constate une variation du courant limite d'un matériau à un autre, cette variation est due au changement des propriétés des matériaux par l'influence du dopage. Il est à noter que le Sr est un élément qui améliore les propriétés électriques, son effet apparait clairement sur l'augmentation du courant des matériaux dopé même à faible quantité par rapport au matériau non dopé.

Conclusion générale

- La réduction électro-catalytique de l'oxygène dans les phases de la famille Ruddlesden-Popper (RP) de nickelâtes de praséodymium dopé au Sr (x = 0,05) dans le site de Pr et dopé au cobalt dans le site de Nickel (y = 0.05) $Pr_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ a été étudiée.

- La synthèse par la méthode citrate conduit à l'obtention de phase pure cristallise dans un système orthorhombique et des paramètres a = 5.4571 Å, b = 5.3955 Å et c =12.4407 Å pour le matériau non dopé, le dopage de cette structure entraine une diminution de ces paramètres en allant de 5.45 Å à 3.80 Å en changeant le système cristallin de l'orthorhombique à un système quadratique et les grains observés sont de petites tailles confirmées respectivement par la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

- La cinétique de réaction de réduction de l'oxygène (RRO) est évaluée par voltampérométrie linaire (VL). Le dopage par les ions de S^{r2+} et par le cobalt améliore les performances de l'électrode progressivement. La RRO se fait en une seule étape avec quatre électrons pour les matériaux P2NO et PSNCO005 et en deux étapes en changeant deux électrons pour chaque étape concernant les matériaux carbone vitreux et le noir de carbone.

- 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. Les propriétés catalytiques de nickel et de cobalt ainsi que l'élément Pr sont à l'origine de ces améliorations. De plus la quantité des OH^- joue un rôle important sur le mécanisme de réduction de l'oxygène.

Perspectives

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

- ❖ À basse température :

- ❑ Développer de nouveau matériau de cathode favorisant la RRO en deux étapes pour une application des piles Zinc-air.

- ❑ Analyser les matériaux élaborés par spectroscopie photo électronique des rayons X (XPS).

- ❖ À haute température :

- ❑ Tester le matériau P2NO sur les électrolytes $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (CGO) et $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1}$ (YSZ).

- ❑ Etude du matériau PSNC005 sur les électrolytes CGO et YSZ.

Références Bibliographiques

[1] H. Ahmad, 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] L. Jérôme, Etude 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.

[3] C. France, Elaboration par extrusion de membrane polymère pour piles à combustible, thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Grenoble, 2004.

[4] D. Claire, Catalyse électro-microbienne dans les piles à combustible, thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2007.

[5] B. Multon, Production d'énergie électrique par sources renouvelables, techniques de l'ingénieur, D 4 005, 2003.

[6] European Commission, World Energy Technology Outlook-2050-WETO H_2, 2006, ISBN 92-79-01636-9.

[7] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Pile à combustible, techniques de l'ingénieur, D 3 340, 2000.

[8] S. M. Haile, Fuel cell materials and components, Acta Materialia 51 (2003) 5981–6000.

[9] F. Barbier, T. Priem, La pile à combustible en questions, Clefs CEA n° 50-51, 2004-2005 (2005) 65-68.

[10] European Commission, European Hydrogen and Fuel Cell projects, 2004, ISBN 92- 894-8003-3.

[11] F. Blein, Les piles à combustible à haute température SOFC, Clefs CEA Nº50/51-Hiver, 2004 – 2005 (2005) 87-89.

[12] W.R. Grove, Philos S3 (14) 86 127 (1839).

[13] C. Déportes, M. Duclot**,** P. Fabry**,** J. Fouletier**,** A. Hammou**,** M. Kleitz**,** E. Siebert**,** J. L. Souquet, Electrochimie des Solides, Collection Grenoble Sciences (France), 1994, ISBN 2.7061.0585.1.

[14] M. Boudellal, La Pile à Combustible, ADEME, 2007, ISBN 978-2-10-050112-0.

[15] H. Oman, Fuel cells for personal electricity. Aerospace and electronic systems magazine, IEEE, vol. 15, n° 9, septembre 2000, pp. 43-45.

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

[17] J. Larminie, A. Dicks, Fuel cell system explained.-2nd ed.-Chichester: John Wiley, England, 2003.

[18] K. Kinoshita, Electrochemical oxygen technology, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1992.

[19] S. Kartha, P. Grimes, Fuel cells: Energy conversion for the next century, Physics Today 47 (1994) 54-61.

[20] S. Primdahl, M. J. Jorgensen, Introduktion til Keramiske Braendselsceller, Journal of Danish Ceramic Society 2 (1999) 13-20.

[21] Y. Jiang, A. V. Virkar, A high performance, anode-supported solid oxide fuel cell operating on direct alcohol, Journal of Electrochemical Society 148 (2001) A706-A709.

[22] T. Aurélie, 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.

[23] K. Kordech, G. Simader, Fuel cells and their applications, Wiley-VCH, Germany, 1996, ISBN-13: 978-3527285792.

[24] A. El Hassane , 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.

[25] C. Rene Fabian, 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.

[26] H. Abdel, J. Guinder, Solid oxide fuel cell, in: P. J. Gellings, Henny, J. M. Bouwmeester, The CRC handbook of solid state electrochemistry, Ed. CRC Press. Inc., New york, 1997.

[27] N. Q. Minh, Ceramic fuel cell, Journal of the American ceramic society 76 (1993) 563-588.

[28] H. Malika et H. Thafsouth, Modélisation et simulation d'une pile à combustible (SOFC), mémoire de fin d'études d'ingénieur de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011-2012.

[29] R. J. Kee, H. Zhu, D. G. Goodwin, Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels, Proceedings of the combustion institute 30 (2005) 2379-2404.

[30] B. Annabelle, 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.

[31] S. C. Singhal, Advances in solid oxide fuel cell technology, solid state ionics 135 (2000) 305-313.

[32] F. Mosbah, Elaboration, caractérisation et mise en œuvre de matériaux à base d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O ($Ln_xM_yO_z$) et étude électrochimique, Thèse de doctorat de l'université Ferhat Abbas-Sétif, 2009/2010.

[33] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, renewable and sustainable energy reviews 6 (2002) 433-455.

[34] E.I. Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, Materials and technologies for SOFC-components, journal of the european ceramic society 21 (2001) 1805-1811.

[35] M. Cassir, E. Gourba, Reduction in the operating temperature of solid oxide fuel cells-potential use in transport applications, annales de chimie science des matériaux 26 (2001) 49-58.

[36] S. P. S. Badwal, Stability of solid oxide fuel cell components, solid state ionics 143 (2001) 39- 46.

[37] S. J. Skinner, J. A. Kilner, Oxygen ion conductors, materials today 6 (2003) 30-37.

[38] C. Stéphane, Synthèse par voie sol-gel, mise en forme et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'anode pour piles à combustible SOFC : oxyapatites à charpente silicatée et Ni/oxyapatite, thèse de doctorat de l'université de Paul Sabatier de Toulouse, 2005.

[39] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara, Y. Takita, Oxide ion conductivity in Sr-doped $La_{10}Ge_6O_{27}$ apatite oxide, solid state ionics 136-137 (2000) 31-37.

[40] F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux , P. Lacorre, Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $La_2Mo_2O_9$, journal of materials chemistry 11 (2001) 119-124.

[41] G. Corbel, P. Lacorre, Compatibility evaluation between $La_2Mo_2O_9$ fast oxide-ion conductor and Ni-based materials, journal of solid state chemistry 179 (2006) 1339–1344.

[42] F.A. Kröger, H.J. Vink, F. Seitz, D. Turnbull, Solid state physics, Vol. 3, Academic Press, New York, 1956, p. 307.

[43] B. Abdelhakim, Synthèse et propriétés des oxydes $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$, thèse de doctorat de l'université de Mohamed Khider Biskra ,2018.

[44] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Oxygen reduction mechanism at porous $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-d}$ cathodes/$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$ electrolyte interface for solid oxide fuel cells, electrochimica Acta 46 (2001) 1837-1845.

[45] S. Pizzini, Fast ion transport in solids, Solid state batteries and device, ed. W. Van Gool, North. Holland American Elsevier, New York, 1973, p. 463.

[46] B. C. H. Steele, Behaviour of porous cathodes in high temperature fuel cells, solid state ionics 94 (1997) 239-248.

[47] J. C. Huang, R. K. Sen, E. Yeager, Oxygen reduction on platinum in 85% orthophosphoric acid, oxygen reduction on platinum in 85% orthophosphoric acid, electrochemical society 126 (1979) 786-792.

[48] A. A. Gewirth, M. S. Thorum, Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: materials and challenges, inorganic chemistry 49 (2010) 3557-3566.

[49] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, applied catalysis B: environmental 56 (2005) 9-35.

[50] W. Vielstich, H. A. Gasteiger, H. Yokokawa, Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications, Wiley: Chichester, England, 2003.

[51] F. T. Wagner, B. Lakshmanan, M. F. Mathias, Electrochemistry and the future of the automobile, physical chemistry letters 1 (2010) 2204-2219.

[52] M. Sudoh, T. Kodera, H. Hino, H. Shimamura, Effect of anodic and cathodic reactions on oxidative degradation of phenol in an undivided bipolar electrolyzer, chemical engineering of Japan 21 (1988) 198-203.

[53] C. Oloman, A. P. Watkinson, Hydrogen peroxide production in trickle-bed electrochemical reactors, applied electrochemistry 9 (1979) 117-123.

[54] E. Yeager, Electrocatalysts for O_2 reduction, electrochimica Acta 29 (1984) 1527-1537.

[55] H. H. Yang, R. L. McCreery, Elucidation of the mechanism of dioxygen reduction on metal free carbon electrodes, electrochemical society 147 (2000) 3420-3428.

[56] J. Hernández, J. S.Gullón, E. Herrero, Gold nanoparticles synthesized in a water-in-oil microemulsion: electrochemical characterization and effect of the surface structure on the oxygen reduction reaction, electroanalytical chemistry 574 (2004) 185-196.

[57] 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, electroanalytical chemistry 403 (1996) 169-181.

[58] M. S. El-Deab, T. Ohsaka, Quasi-reversible two-electron reduction of oxygen at gold electrodes modified with a self-assembled submonolayer of cysteine, electrochemistry communications 5 (2003) 214-219.

[59] E. R. Vago, K. de Weldige, M. Rohwerder, M. Stratmann, Electroreduction of oxygen on octadecylmercaptan self-assembled monolayers, analytical chemistry 353 (1995) 316-319.

[60] E. Yeager, Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure, molecular catalysis 38 (1986) 5-25.

[61] C. C. Chang, T. C. Wen, An investigation of thermally prepared electrodes for oxygen reduction in alkaline solution, materials chemistry and physics 47 (1997) 203-210.

[62] D. Diabaté, 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.

[63] 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, chemical physics 319 (2005) 147-158.

[64] L. B. Nathalie, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion, thèse de doctorat de l'université de Bretagne Occidentale (France), 2000.

[65] D. la G.G. Virginia, Electrodes composites à base de polymères conducteurs et de nanoparticules d'oxydes métalliques de type spinelle pour l'électrocatalyse : réduction d'oxygène, thèse de doctorat de l'université de Louis Pasteur (Strasbourg I), 2004.

[66] T. El Moustafid, H. Cachet, B. Tribollet, D. Festy, Modified transparent SnO_2 electrodes as efficient and stable cathodes for oxygen reduction, electrochimica acta 47 (2002) 1209-1215.

[67] J. Yang, J. J. Xu, Nanoporous amorphous manganese oxide as electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline solutions, electrochemistry communications 5 (2003) 306-311.

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

[69] L. Genies Bultel , Réduction de l'oxygène moléculaire en milieu alcalin, thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de grenoble (France), 1999, N° d'ordre 99 INPG 0099.

[70] A.J. Appleby, M. Savy, Kinetics of oxygen reduction reactions involving catalytic decomposition of hydrogen peroxide: Application to porous and rotating ring-disk electrodes, electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry 92 (1978) 15-30.

[71] S. Yoshimoto, A. Tada, K. Suto, R. Narita, K. Itaya, Adlayer structure and electrochemical reduction of O_2 on self-organized arrays of cobalt and copper tetraphenyl porphines on a Au (111) surface, Langmuir 19 (2003) 672-677.

[72] J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, Electrode catalysis of the four-electron reduction of oxygen to water by dicobalt face-to-face porphyrins, american chemical society 102 (1980) 6027-6036.

[73] A. Damjanovic, M. A. Genshaw , J. O'M. Bockris, The mechanism of oxygen reduction at platinum in alkaline solutions with special reference to H_2O_2, electrochemical society 114 (1967) 1107-1112.

[74] A. Damjanovic, A. Dey, J. O. M. Bockris, Electrode kinetics of oxygen evolution and dissolution on Rh, Ir, and Pt- Rh alloy electrodes, electrochemical society 113 (1966) 739-746.

[75] B. Noua, 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.

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

[77] A. Alina Maria, Nouvelles méthodes d'électrodéposition d'un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique, mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie de l'université du Québec à Montréal, 2009.

[78] R. Ouahes, Eléments de Radiocristallographie, Amazon, 1984, ISBN-10 : 2866002245.

[79] M. Rachid, mémoire de magister de l'université de Biskra, 2000.

[80] N. Pawel, Systèmes micro-nano-structurés et couches minces multifonctionnels, à base de dioxyde de ruthénium : élaborations et propriétés catalytiques et électriques, thèse de doctorat de l'université du sud Toulan-VAR et l'université de science et technologie AGH Cracovie-Pologne, 2008.

[81] R. Didier, P. Grecias, Exercices et problèmes de chimie générale spé, 2e édition, 1997.

[82] J. P. Eberhart, Structural and chimical analysis of materials, John Wiley and Sons, 1991.

[83] B. Farida, Les manganite de type pérovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, thèse de doctorat de l'université Mentouri- Constantine, 2010.

[84] A. Charef Mustapha, Spectroscopie d'impédance appliquée à la caractérisation des membranes utilisées dans la pile à combustible microbienne, thèse de doctorat de l'université des sciences et de la technologie d'Oran (USTO-MB), 2015.

[85] R. Brito, V. A. Rodríguez, J. Figueroa, C. R. Cabrera, Adsorption of 3- mercaptopropyl trimethoxysilane and aminopropyl trimethoxysilane at platinum electrodes, electroanalytical chemistry 520 (2002) 47-52.

[86] B. Carole, Étude électrochimique de molécules antioxydantes et de leur association en milieux homogène et biphasique - Application aux produits dermocosmétiques, thèse de doctorat de l'université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.

[87] K. Denise, Techniques électroanalytiques à potentiel imposé, notes de cours de l'université de Pierre et Marie Curie - Paris, 2005.

[88] 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, electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry 87 (1978) 381-388.

[89] G. Karlsson, Perovskite catalysts for air electrodes, electrochimica acta 30 (1985) 1555-1561.

[90] 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, materials research bulletin 35 (2000) 1955-1966.

[91] 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, solid state chemistry 116 (1995) 157-169.

[92] 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, power sources 153 (2006) 239-244.

[93] 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 and Sons, New York, 2009.

[94] M. Cheriti, A. Kahoul, Double perovskite oxides Sr_2MMoO_6 (M = Fe and Co) as cathode materials for oxygen reduction in alkaline medium, materials research bulletin 47 (2012)135-141.

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

[96] 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, power sources 195 (2010) 7974-7982.

[97] A. Grimaud, F. Mauvy, J.M. Bassat, S. Fourcade, M. Marrony, J.C. Grenier, Hydration and transport properties of the $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ compounds as H^+-SOFC cathodes, materials chemistry 822 (2012) 16017-16025.

[98] T. Ogier, Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température, thèse de doctorat de l'université de Bordeaux 1, 2012.

[99] 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, electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry 138 (1982) 443-447.

[100] 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, electrochimica acta 161 (2015) 115-123.