THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie théorique, physique analytique

Présentée par :
Kavita Kumar

Catalyseurs sans métaux nobles pour pile à combustible régénérative

Directeur(s) de Thèse :
Kouakou Boniface Kokoh, Aurélien Habrioux, Têko Wilhelmin Napporn

Soutenue le 25 octobre 2017 devant le jury

Jury :

Président	**François Lapicque**	Directeur de recherche CNRS, Université de Lorraine
Rapporteur	**François Lapicque**	Directeur de recherche CNRS, Université de Lorraine
Rapporteur	**Shigenori Mitsushima**	Professor, Yokohama National University, Japan
Membre	**Kouakou Boniface Kokoh**	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	**Aurélien Habrioux**	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	**Têko Wilhelmin Napporn**	Chargé de recherche CNRS, Université de Poitiers
Membre	**Peter Strasser**	Professor, Technische Universität Berlin, Deutschland

Pour citer cette thèse :
Kavita Kumar. *Catalyseurs sans métaux nobles pour pile à combustible régénérative* [En ligne]. Thèse Chimie théorique, physique analytique. Poitiers : Université de Poitiers, 2017. Disponible sur Internet <http://theses.univ-poitiers.fr>

THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie théorique, physique analytique

Présentée par :

Kavita KUMAR

****

CATALYSEURS SANS MÉTAUX NOBLES POUR PILES À COMBUSTIBLE RÉGÉNÉRATIVES

****

Directeur de Thèse : K.Boniface Kokoh,

Co-directeurs de Thèse : Aurélien Habrioux et Têko W. Napporn

****

Soutenue le 25 Octobre 2017 devant la Commission d'Examen

****

JURY

François LAPICQUE	Directeur de recherche au CNRS, Université de Nancy, France	Président, Rapporteur
Shigenori MITSUSHIMA	Professeur Yokohama National University, Japon	Rapporteur
Peter STRASSER	Professeur Technische Universität Berlin, Allemagne	Examinateur
Kouakou Boniface KOKOH	Professeur Université de Poitiers, France	Examinateur
Têko Wilhelmin NAPPORN	Chargé de recherche (HDR) au CNRS Université de Poitiers, France	Examinateur
Aurélien HABRIOUX	Maître de conférences (HDR) Université de Poitiers, France	Examinateur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP, UMR CNRS 7285, Université de Poitiers) dirigé par M^{me} Sabine PETIT, dans l'équipe E3 : du Site Actif au Matériau Actif, SAMCAT dirigée par M^{me} Florence EPRON. Il a été réalisé avec l'appui financier de la Région Poitou-Charentes, que je remercie en premier lieu. J'aimerais également remercier les autres organismes, la Fondation Poitiers Université et l'école doctorale Gay-Lussac, qui ont financé mon stage à l'extérieur.

Je remercie M. François LAPICQUE, Directeur de Recherche au CNRS, Université de Lorraine et M. Shigenori MITSUSHIMA, Professeur de l'Université de Yokohama au Japon, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs. Je remercie M. Peter STRASSER, Professeur de l'Université Technologique de Berlin en Allemagne, d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Boniface KOKOH, Professeur à l'Université de Poitiers, et M. Têko NAPPORN, Chargé de Recherche-HDR au CNRS, pour tous leurs conseils, leurs disponibilités et leurs aides durant toute la durée de cette thèse. Je remercie également M. Aurélien HABRIOUX, Maître de Conférences - HDR, pour ses nombreux conseils, sa patience, et son temps accordé à cette thèse. Je tiens également à saluer les connaissances dont il fait preuve en électrochimie. Ces trois années de doctorat ne se seraient pas aussi bien déroulées sans cet encadrement. Je tiens également à remercier toutes les personnes de l'IC2MP, et je pense tout particulièrement à M. Clément COMMINGES, M^{me} Cláudia GOMES DE MORAIS, M^{me} Karine SERVAT, M. Stève BARANTON, M. Jean-Christophe GUILLON, M^{me} Sandrine ARRII-CLACENS, M^{me} Julie ROUSSEAU, M. Stéphane PRONIER, M^{me} Morgane VILETTE, M. Michel CHAUVEAU, M. Jean-Jacques COLIN, M. Claude ROUVIER, M. Bertrand LEROUX pour leurs disponibilités, leurs aides et leurs contributions au travers de discussions qui ont contribué à l'avancement de mes travaux. Merci à M^{me} Christine CANAFF pour son temps passé à mes côtés, et ses conseils lors des formations XPS.

Lors de ce projet de recherche, j'ai eu l'opportunité d'effectuer un stage à l'Université de Berlin, en sein de l'équipe du Prof. Peter STRASSER que je voudrais remercier. Merci à toute l'équipe de Berlin mais plus particulièrement à M. Sören DRESP pour sa gentillesse et son aide.

Les tests en piles ont été effectués grâce à une collaboration avec M. Anthony THOMAS (Maître de Conférences) de l'Institut Pprime, Université de Poitiers. Je le remercie pour ses nombreux conseils, son savoir-faire et son aide.

Je ne saurais oublier mes collègues de travail Ismaïl, pour ses précieuses aides et réconforts quand j'en avais besoin, Nihat, pour sa gentillesse et ses chants tardifs, Yaovi, pour le temps qu'il m'a consacré et pour son expertise, Thomas, pour ses bons conseils, Samuel, pour son aide et sa verrerie trop souvent empruntée, Nolwenn et Charly pour leur amitié. Merci également aux stagiaires : Lola et Yvan pour leur aide, gentillesse et bonne humeur. Ces trois années passées ont été d'une grande richesse à vos côtés.

Un énorme merci à mes collègues du laboratoire IC2MP qui, à présent, sont devenus beaucoup plus que de simples collègues, Mathias, Mélissandre, Olivier, Marie-Laure, Lilian. Leur amitié et soutien m'ont aidé.

Je remercie mes amies de longue date Léa, Julie, Christelle qui même si l'on ne se voyait que rarement ont su être là au bon moment. Enfin, je souhaite remercier ma mère, qui a fait de moi la personne que je suis actuellement et sans qui cette thèse n'aurait pas pu être initiée, ma sœur Veena, mes frères Anil et Ben, mes neveux pour leur soutien, leur attention et leur amour. J'ai également une pensée aux personnes qui sont partis trop tôt. Je remercie également Ugo qui m'a soutenu tout au long de ces trois années.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 5

I.1. MOTIVATIONS : CONTEXTE ENERGETIQUE ET SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES DE CONVERSION ET DE STOCKAGE D'ENERGIE 5

I.1.1. CONTEXTE : UN NOUVEAU VECTEUR ENERGETIQUE 5

I.1.2. VERS DES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES REVERSIBLES 7

I.2. LES PILES A COMBUSTIBLE A HYDROGENE 10

I.2.1 DEFINITION DU SYSTEME 10

I.2.2. LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES DE PILES A COMBUSTIBLE A HYDROGENE 11

I.2.3. LA REACTION DE REDUCTION DU DIOXYGENE (RRO) EN MILIEU ALCALIN 13

I.3. LES ELECTROLYSEURS 14

I.3.1. DEFINITION DU SYSTEME 14

I.3.2. LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES D'ELECTROLYSEURS 15

I.3.3. LA REACTION DE DEGAGEMENT DU DIOXYGENE (RDO) EN MILIEU ALCALIN 16

I.4. UN ETAT DE L'ART DES PILES A COMBUSTIBLE A HYDROGENE REGENERATIVES 17

I.4.1. DEFINITIONS DES SYSTEMES 17

I.4.2. LES PILES A COMBUSTIBLE REGENERATIVES UNIFIEES (URFC) 18

I.5. LES MATERIAUX DE L'ELECTRODE POSITIVE 22

I.5.1. CARACTERISTIQUES IDEALES / CHALLENGES 22

I.5.2. LES MATERIAUX CARBONES GRAPHITIQUES : UNE NOUVELLE AUBAINE POUR L'ELECTROCHIMIE. 23

I.5.2.1. *Définition et avantages 23*

I.5.2.2. *Les méthodes de synthèse 24*

I.5.3. UN ETAT DE L'ART DES MATERIAUX POUR L'ELECTRODE POSITIVE 29

I.5.4. CATALYSEURS A BASE D'(HYDRO)OXYDES POUR LES REACTIONS DE REDUCTION ET DE DEGAGEMENT DU DIOXYGENE. 30

I.5.4.1. *Famille de pérovskites 31*

Définition 31

Les méthodes de synthèse 32

Tableau récapitulatif des performances électrochimiques 32

I.5.4.2. *Famille des spinelles 33*

Définition 33

Les méthodes de synthèse 34

Tableau récapitulatif des performances électrochimiques 36

I.5.4.3. Famille des hydroxydes 38

Définitions 38

Les méthodes de synthèse 39
Tableau récapitulatif des performances électrochimiques 39
I.5.4.4. Bilan *40*

I.6. CONCLUSION **40**

I.7. DEROULEMENT DE L'ETUDE **41**

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE **43**

II.1. NETTOYAGE DE LA VERRERIE **43**

II.2. SYNTHESE DES MATERIAUX **43**

II.2.1. SYNTHESE DE MATERIAUX CARBONES 43
II.2.1.1. Synthèse de l'oxyde de graphite *43*
II.2.1.2.Synthèse de l'oxyde de graphène (GO) *44*
II.2.1.3. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit (RGO) *44*
II.2.1.4. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit dopé par des hétéroatomes d'azote (NRGO) *45*
II.2.2. SYNTHESE DE CATALYSEURS D'OXYDES DE METAUX DE TRANSITION SUPPORTES 45
II.2.2.1. Synthèse des cobaltites de cobalt supportés *45*
II.2.2.2. Synthèse de cobaltites de nickel supportées *46*

II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES **46**

II.3.1. LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE 47
II.3.2. VOLTAMMETRIE CYCLIQUE A VARIATION LINEAIRE DE POTENTIEL 48
II.3.3. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE) 49
II.3.4. L'ELECTRODE A DISQUE TOURNANT (EDT) 50
II.3.5. ELECTRODE A DISQUE ET ANNEAU TOURNANTS (EDAT) 53
II.3.6. PREPARATION ET DEPOT DES ENCRES CATALYTIQUES 54
II.3.7. TEST DE STABILITE 54
II.3.8. TEST EN PILE 55
II.3.8.1. L'assemblage membrane-électrode (MEA). *55*
II.3.8.2.Assemblage de la cellule *57*
II.3.8.3. MEAs utilisées pour les tests en pile *57*

II.4. CARACTERISATION PHYSIQUE DES CATALYSEURS SYNTHETISES **58**

II.4.1. SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE DE PLASMA COUPLE PAR INDUCTION (ICP-OES) 58
II.4.2. DIFFRACTION AUX RAYONS X EN TRANSMISSION (DRX) 58
II.4.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) 59
II.4.4. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS) 60
II.4.5. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET GRAVIMETRIQUE (ATD-ATG) 62
II.4.6. LA SPECTROSCOPIE RAMAN 62

II.5. CONCLUSIONS **63**

CHAPTER III: Co_3O_4/NRGO NANOCOMPOSITES AS OXYGEN BIFUNCTIONAL CATALYST: OXIDE-CARBON INTERFACE AND METAL LOADING EFFECT *65*

III.1. INTRODUCTION 65

III.2. EFFECT OF THE OXIDE-CARBON HETEROINTERFACE ON THE ACTIVITY OF Co_3O_4/NRGO NANOCOMPOSITES TOWARD OER AND ORR 66

III.2.1. Introduction and experimental strategy 66
III.2.2. Physico-chemical properties of carbon-based substrates. 67
III.2.3. Morphostructural properties and composition of Co_3O_4/RGO and Co_3O_4/NRGO samples. 70
III.2.4. Electrochemical characterization of catalysts. 76
III.2.5. Conclusion 82

III.3. METAL LOADING EFFECT ON THE ACTIVITY OF Co_3O_4/NRGO NANOCOMPOSITES AS OXYGEN BIFUNCTIONAL CATALYST 83

III.3.1. Introduction 83
III.3.2. Morphostructural properties and composition of Co_3O_4/NRGO samples 84
III.3.3. Electrochemical investigations 94
III.3.4. Conclusion 102

RÉSUMÉ DU CHAPITRE ET CONCLUSION 104

CHAPITRE IV: PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $NiCo_2O_4$ NANOSPINELS SUPPORTED ONTO GRAPHENE DERIVATIVES AS EARTH-ABUNDANT OXYGEN BIFUNCTIONAL CATALYSTS **66**

IV.1. INTRODUCTION 105

IV.2. RESULTS AND DISCUSSION 106

IV.2.1. Synthesis method preparation 106
IV.2.2. Characterization of the different materials 108
IV.2.3. Electrochemical behaviour 113

IV.3. CONCLUSIONS 119

RÉSUMÉ DU CHAPITRE ET CONCLUSION 121

CHAPITRE V: PRELIMINARY TESTS ON SOLID ALKALINE FUEL CELL TECHNOLOGY: OPTIMIZATION OF PARAMETERS **106**

V.1. INTRODUCTION 123

V.2. THEORETICAL PART 125

V.2.1. Fuel cell polarization curves 125
V.2.2. Alkaline ionomer using for SAFC tests 126

V.3. RESULTS AND DISCUSSION 126

V.3.1. PRESENTATION OF CATHODE CATALYSTS USED IN THIS STUDY 126
V.3.2. INFLUENCE OF TOKUYAMA ALKALINE MEMBRANE ACTIVATION TREATMENT 127
V.3.3. PREPARATION OF MEAS FROM CCB AND CCM TECHNIQUES 129
V.3.4. INFLUENCE OF THE CELL TEMPERATURE 131
V.3.5. INFLUENCE OF HUMIDIFIERS AND CELL TEMPERATURES 132

V.4. CONCLUSION 134

RÉSUMÉ DU CHAPITRE ET CONCLUSION 135

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 137

LISTE DE PRODUCTION SCIENTIFIQUE DE CE TRAVAIL DE THÈSE 141

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 143

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AEM	Anion-Exchange Membrane
AFC	Alkaline Fuel Cell
ATD-ATG	Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrique
BHC	Bifunctional Hydrogen Catalyst
BOC	Bifunctional Oxygen Catalyst
CCB	Catalyst Coated Backing
CCM	Catalyst Coated Membrane
CE	Contre-Électrode
CNT	Carbon Nanotubes ou Nanotubes de carbone
CVD	Chemical Vapor Deposition
DO / OD	Débris d'Oxydation / Oxidative Debris
DOE	Department Of Energy
DRX / XRD	Diffraction aux Rayons X en transmission / X-Ray diffraction patterns
EAE	Exfoliation Assistée par Électrochimie
EDAT	Électrode à Disque et Anneau Tournants
EDT	Électrode à Disque Tournant
ER	Electrode de Référence
ERH / RHE	Électrode de Référence à Hydrogène / Reference Hydrogen Electrode
ET	Électrode de Travail
GDE	Gas Diffusion Electrode
GDL	Gas Diffusion Layer
GO	Graphene Oxide ou Oxyde de graphène
HDRGO	Oxydes de Graphène Réduit et Dopé avec des Hétéroatomes
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction
ICP-OES	Spectroscopie d'émission optique de Plasma Couplé par induction / Inductively Coupled Plasma spectrometry
JCPDS	Joint Commitee of Powder Diffraction Standards
LDH	Layered Double Hydroxide
MC	Carbone Mésoporeux
MEA	Membrane Electrode Assembly
MET / TEM	Microscopie Électronique en Transmission / Transmission Electron Microscopy

MOF	Metal Organic Framework
NRGO	Nitrogen doped Reduced Graphene Oxide / Oxyde de Graphène Réduit et dopé à l'azote
OCV	Open-Circuit cell Voltage
OMT / TMO	Oxydes de Métaux de Transition / Transition Metal Oxide
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEM	Proton Exchange Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PGM	Platinum Group Metal
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVP	Polyvinylpyrrolidone
RDO / OER	Réaction de Dégagement du Dioxygène / Oxygen Evolution Reaction
RFC	Regenerative Fuel Cell
RGO	Reduced Graphene Oxide ou Oxydes de graphène réduit.
RRDE	Rotating Ring-Disk Electrode
RRO / ORR	Réaction de Réduction du Dioxygène / Oxygen Reduction Reaction
SAFC	Solid Alkaline Fuel Cell
SIE	Spectroscopie d'Impédance Électrochimique
SOE	Solid Oxide Electrolyzer
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
STM	Scanning Tunnelling Microscope
TGA	Thermogravimetric Analysis
UR-AFC	Unitized Regenerative Alkaline Fuel Cell
URFC	Unitized Regenerative Fuel Cell
UR-PEM	Unitized Regenerative Proton Exchange Membrane
UR-SOFC	Unitized Regenerative Solid Oxide Fuel Cell
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry ou Spectroscopie de Photoélectrons induits par des rayons X

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le dihydrogène est le vecteur énergétique le plus prometteur pour le développement de systèmes stationnaires et/ou transportables en raison de sa forte densité d'énergie spécifique. La mise en œuvre de ses applications peut permettre de réduire à la fois la dépendance des pays développés vis-à-vis de la consommation de combustibles fossiles et l'empreinte environnementale forte qui est associée au modèle énergétique existant. En outre, l'utilisation du dihydrogène en tant que combustible présente un énorme avantage puisque sa combustion avec l'oxygène de l'air ne génère que de l'énergie électrique propre, de la chaleur et de l'eau. Ainsi, les piles à combustible régénératives, combinant un électrolyseur et une pile à combustible, peuvent être considérées comme des convertisseurs électrochimiques d'énergie alternatifs permettant le développement de dispositifs autonomes et possédant une longue durée de vie.

Il existe deux types de piles à combustible régénératives : les RFC (Regenerative Fuel Cell) et URFC (Unitized Regenerative Fuel Cell). Elles sont classifiées selon leur compacité et présentent l'avantage d'être respectueuses de l'environnement. Ces systèmes sont des prototypes, et leur exploitation commerciale nécessite encore de nombreux développements. Différents aspects restent encore à étudier et à optimiser, comme par exemple, le stockage des combustibles, les faibles densités de puissance ou encore l'utilisation de métaux nobles comme électrocatalyseurs. En effet, l'amélioration des cinétiques de réaction engendrant une augmentation de l'activité des électrodes nécessite l'emploi de matériaux catalytiques. Les matériaux communément employés dans ces applications sont des métaux appartenant pour la plupart d'entre eux au groupe du platine. Très coûteux, ils sont présents dans l'écorce terrestre en quantité limitée, et sont, conformément aux directives européennes, à proscrire ou à tout le moins à limiter en teneurs dans ces applications. De plus, l'un des verrous scientifiques majeurs à lever pour amener ces applications dans une réalité commerciale, concerne le développement d'électrodes à air stables et composées de catalyseurs bifonctionnels. Ces matériaux doivent être capables de catalyser à la fois les réactions de réduction (RRO) et de dégagement du dioxygène (RDO).

Les métaux de transition 3d sont de bons candidats pour catalyser la RRO et la RDO dans un électrolyte alcalin en raison de la stabilité thermodynamique de leurs oxydes et/ou hydroxydes. Le professeur Dai et ses collaborateurs ont été les premiers contributeurs à l'élaboration d'une nouvelle classe de catalyseurs composés d'oxydes de métaux de transition (OMT) supportés sur des matériaux dérivés du graphite [1, 2]. Ces nouveaux matériaux permettent de catalyser la RRO et la RDO à de faibles valeurs de surtensions avec une cinétique de transfert de charges remarquable. Il ressort de ces travaux que pour obtenir une performance

catalytique stable et durable, la gestion de l'interaction métal-support est d'une grande importance. Le substrat le plus communément utilisé en électrocatalyse est le carbone Vulcan XC-72 présentant un faible degré de graphitisation. De ce fait, celui-ci présente l'inconvénient d'être instable par la réaction d'oxydation suivante dont le potentiel standard est de 0,21 V vs. ESH :

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \text{(Éq. 1)}$$

Le graphène, quant à lui, est en plein essor et son utilisation présente de nombreux avantages en raison de sa grande conductivité thermique et électrique, son importante surface spécifique (2600 $m^2.g^{-1}$), sa haute résistance mécanique et sa grande flexibilité [3]. Ces spécificités font de lui, un composant d'intérêt dans la composition de matériaux d'électrodes pour le stockage et la conversion d'énergie électrochimique.

Ce projet de recherche s'inscrit et contribue à la croissance d'une économie basée sur l'emploi d'un nouveau vecteur énergétique : le dihydrogène. Le sujet de cette thèse est orienté sur la conception de matériaux innovants, à base de métaux de transition supportés sur graphène qui constituent les matériaux d'électrodes à air, utilisés pour les systèmes régénératifs. Ces travaux visent également à améliorer nos connaissances vis-à-vis de ces systèmes, encore trop peu étudiés. La synthèse de ces électrodes composites ainsi que l'interaction oxyde-graphène sont des points essentiels pour leur activité catalytique. Afin d'optimiser les performances et la stabilité des électrodes à air, il est nécessaire de pouvoir identifier les sites actifs et comprendre les mécanismes réactionnels.

Le premier chapitre introductif, a été dédié à une brève présentation du contexte énergétique et à une étude bibliographique. Un état de l'art portant sur l'étude des systèmes réversibles actuels et sur les différents électrocatalyseurs qui y sont utilisés pour la RRO et la RDO est tout d'abord réalisé. Ce chapitre permet de mieux situer ces travaux de thèse par rapport à l'existant.

Les méthodes de synthèse ainsi que les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des matériaux catalytiques ont été présentés dans le second chapitre.

Le troisième chapitre présente les résultats découlant d'une étude réalisée sur des oxydes de cobalt déposés sur un oxyde de graphène réduit et dopé avec des hétéroatomes d'azote : Co_3O_4/NRGO. Une attention particulière a été accordée à l'effet de l'hétérointerface oxyde/carbone et plus particulièrement à l'effet de l'interaction entre les atomes de cobalt et

ceux d'azote sur les activités électrochimiques vis-à-vis de la RRO et de la RDO. De plus, le taux optimal de cobalt dans les matériaux de type Co_3O_4/NRGO a été étudié et identifié.

Dans le quatrième chapitre ont été présentés les résultats de l'étude portant sur la conception et les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des catalyseurs $NiCo_2O_4$/RGO. L'effet de différents paramètres sur les performances électrochimiques vis-à-vis de la RRO et de la RDO ont alors été étudiés. C'est le cas par exemple de la substitution de Co par Ni, du changement de la nature du matériau carboné employé en tant que support ainsi que des méthodes de synthèse employées.

Finalement, le dernier chapitre a été consacré aux applications en conversion d'énergie dans une pile complète. Cette partie du projet, abordée dans une période contrainte, porte sur les tous premiers résultats d'une pile à combustible alcaline réalisée avec ce type de membrane échangeuse d'anions (A201, Tokuyama corporation) et dont l'optimisation des paramètres constitue les perspectives à ce projet.

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre vise à présenter le chemin parcouru pour arriver au développement de matériaux innovants pour une pile à combustible régénérative unifiée. Une présentation de cette pile en termes de fonctionnement, de composants et d'enjeux sera proposée. Puis, un résumé des différents types de catalyseurs sans métaux nobles, utilisables dans ces applications, et déjà synthétisés et étudiés par la communauté scientifique sera réalisé. Enfin, le cheminement suivi au cours de cette étude concernant le choix des matériaux sera détaillé.

I.1. Motivations : contexte énergétique et systèmes électrochimiques de conversion et de stockage d'énergie

I.1.1. Contexte : un nouveau vecteur énergétique

L'essoufflement du coût et des réserves de pétrole, l'augmentation des températures, l'écart des inégalités à l'échelle planétaire, sont autant de facteurs décisifs qui vont, à court terme, considérablement impacter nos sociétés. Comme le montre la **Figure I.1A**, la combustion de ressources fossiles permet actuellement de satisfaire 80 % de la demande énergétique mondiale [4]. Même si de nouvelles technologies d'extraction sont développées, ces ressources sont limitées dans le temps (**Figure I.1B**). De plus, le changement climatique est la conséquence principale de l'utilisation massive des combustibles fossiles. En effet, cette utilisation est à l'origine d'un trouble important du cycle du carbone, ce qui provoque une augmentation de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre.

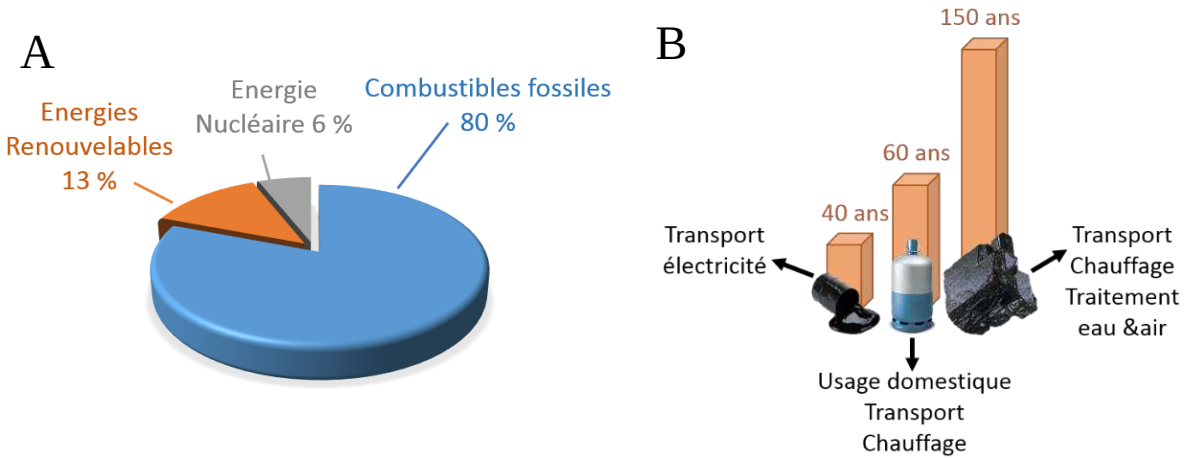


Figure I.1. A) Voies actuelles pour satisfaire la demande énergétique mondiale. B) Estimations des durées de disponibilité pour différentes ressources fossiles [5]

L'augmentation incessante de la population mondiale, entraîne une augmentation de la consommation énergétique et par voie de conséquence une augmentation de la consommation de combustibles fossiles. L'UNESCO prévoit une augmentation de la population mondiale de 7 à 10 milliards d'ici 2150 [6]. Il existe plusieurs estimations des réserves en ressources fossiles et plusieurs

scénarios d'épuisement sont possibles [7]. La **Figure I.2** est une des prévisions possibles pour l'épuisement des ressources fossiles (pétrole), représentée par habitant et par année.

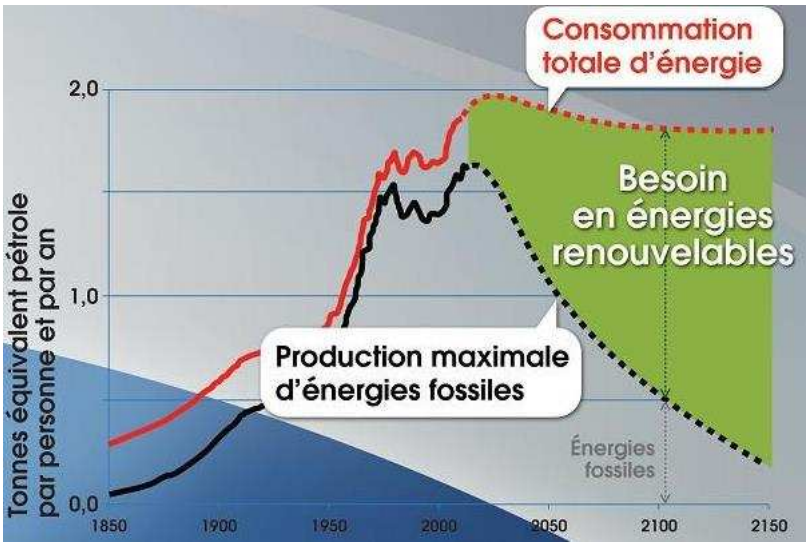


Figure I.2. Evolution potentielle de la disponibilité des ressources fossiles [6]

La courbe noire représente la production de pétrole rapportée à la population mondiale. Celle-ci décroît du fait que la production ne sera plus capable de satisfaire la demande en énergie à partir de 2020. La zone verte indique le besoin en énergies renouvelables afin de satisfaire la consommation énergétique mondiale (courbe rouge). Ainsi, afin d'assouvir le mix énergétique, principalement constitué de combustibles fossiles limités et néfastes à l'environnement, une solution plus durable serait de les substituer petit à petit par des énergies renouvelables, notamment solaire ou éolienne. Cependant, ces énergies présentent un inconvénient de valorisation en raison de leur caractère intermittent. En effet, leurs fluctuations spatio-temporelles ont pour conséquences une production énergétique à flux variables nécessitant des infrastructures de stockage afin de satisfaire la demande de manière continue.

Après analyse de ce contexte, l'exploitation de vecteurs énergétiques facilement stockables et transportables, ne possédant pas de carbone fossile et contribuant à l'utilisation massive des énergies renouvelables dans la grille énergétique serait une alternative de choix.

Plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- isoler le CO_2;
- valoriser des hydrocarbures produits à partir du CO_2 de l'atmosphère (biocarburant);
- utiliser de nouveaux combustibles de synthèse sans carbone fossile élaborés à partir d'énergie(s) nucléaire ou renouvelables : le candidat le plus mentionné de nos jours est l'hydrogène en raison de sa forte densité d'énergie spécifique, mais d'autres candidats sont également envisageables.

Le couple « électron – hydrogène » forme l'une des solutions les plus élégantes. Ces deux vecteurs énergétiques ont des propriétés complémentaires, alors que l'électricité est un « vecteur de flux », l'hydrogène est un « vecteur de stock ». Le passage de l'un à l'autre est envisageable par la réaction réversible présentée sur la **Figure I.3** impliquant l'utilisation d'électrolyseurs et de piles à combustible [8].

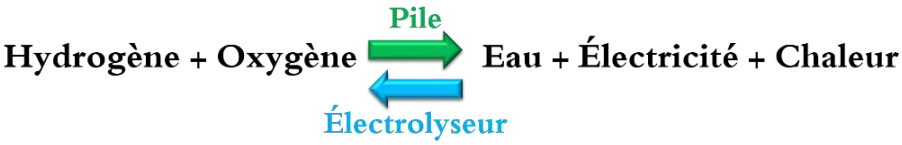


Figure I.3 Processus de conversion réversible entre les vecteurs hydrogène et électricité

L'hydrogène présente de multiples propriétés intéressantes qui en font un excellent candidat pour devenir un vecteur énergétique majeur dans la grille énergétique du futur. Il s'agit de plus de l'un des éléments les plus abondants sur Terre ; il est également non polluant, non toxique, et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau. D'autre part, il s'agit du gaz le plus léger, ce qui est très favorable d'un point de vue sécurité, puisqu'il a une grande vitesse de diffusion dans l'air. Dans ce contexte, et pour des enjeux économiques et écologiques, l'hydrogène semble être un vecteur énergétique prometteur pour le futur [9].

I.1.2. Vers des systèmes électrochimiques réversibles

La consommation mondiale d'hydrogène n'est aujourd'hui que de 60 millions de tonnes par an, ce qui est associé à moins de 2 % de la production mondiale en énergie. À quantités égales, l'hydrogène produit néanmoins quatre fois plus d'énergie que le gaz naturel ou le pétrole. Sa densité d'énergie spécifique (33 kWh kg^{-1}) est en effet largement supérieure à celle du gasoil (10 kWh kg^{-1}) ou bien encore du méthane (16 kWh kg^{-1}). 2 kg d'hydrogène par jour suffiraient à satisfaire les besoins énergétiques en électricité d'une famille moyenne constituée de 4 personnes [10].

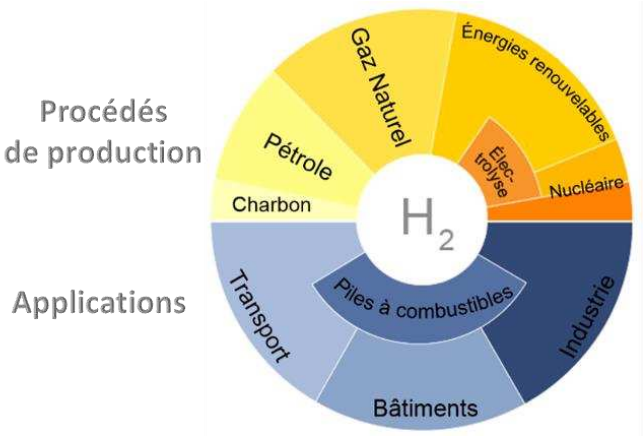


Figure I.4. Procédés de production du dihydrogène et applications du vecteur énergétique hydrogène

L'hydrogène se trouve généralement combiné au carbone, aux hydrocarbures, ou au dioxygène. Différents procédés de production d'hydrogène existent (**Figure I.4**) mais une des solutions les plus viables et durables est sa synthèse par électrolyse à partir de sources énergétiques renouvelables (ce qui représente de nos jours, seulement 5 % de sa production totale). En effet, à condition de maîtriser la capture du CO_2, la production d'hydrogène à partir des hydrocarbures fossiles restent nocive pour l'environnement, par comparaison à la production par électrolyse de l'eau qui permet par ailleurs d'obtenir du dihydrogène de très haute pureté. L'hydrogène produit par vaporeformage d'hydrocarbures contient en effet une quantité non négligeable de monoxyde de carbone (CO), un poison pour les catalyseurs de piles à combustible.

De récents travaux se sont concentrés sur le développement des piles à combustible en raison de leur efficacité énergétique et de leur côté écologique. Une pile à combustible à hydrogène est un système capable de générer, à partir de l'énergie chimique contenue dans les liaisons chimiques, de l'énergie électrique et de la chaleur avec un seul sous-produit propre, l'eau, à partir d'oxygène (O_2) et d'hydrogène (H_2). Le rendement d'une pile à combustible est associé à son efficacité et sa capacité à produire de l'énergie électrique. Les valeurs de ces paramètres sont intimement liées aux combustibles et au comburant (H_2 et O_2) employés.

L'une des applications les plus avancées des piles à combustible à hydrogène est le véhicule électrique. Ces véhicules présentent plusieurs avantages. Ils ne rejettent que de l'eau comme produit réactionnel, ce qui conduit à une alternative plus propre aux véhicules diesel et essence. De plus, leur temps de rechargement en hydrogène est aussi court qu'un plein d'essence, 3 à 5 minutes. En outre, leur autonomie est similaire à celle d'un véhicule diesel : un plein d'hydrogène permet de parcourir jusqu'à 600 km, soit deux à trois fois plus qu'une voiture équipée d'une batterie Li-ion.

Plusieurs modèles de voitures sont déjà commercialisés dans le monde : la Toyota Miraï au Japon (commercialisée en Europe depuis 2015), le Hyundai ix35 vendu depuis 2015, et la Honda

Clarity disponible depuis 2016. Par ailleurs, d'autres véhicules sont testés dans le cadre du projet « MobyPost » par la fédération de recherche du CNRS [11, 12]. De plus, à la fin de l'année 2016, la commercialisation à Tokyo de bus équipés d'une pile à combustible à partir de 2017, a été annoncé par Toyota [10].

Cependant, la commercialisation massive de véhicule équipé de piles à combustible se confronte encore à plusieurs barrières rédhibitoires. Notamment, leur coût reste élevé. En effet, il faut compter 80 000 € pour se procurer la Toyota Miraï, par exemple. Enfin, de nos jours une pile à combustible est capable de fonctionner environ 4 000 heures seulement (concernant les applications de type transports), sans dégradation de ses performances électriques, ce qui permet de parcourir environ 150 000 km. Toutefois, pour concurrencer l'espérance de vie d'un moteur diesel, ces piles devraient être capables de fonctionner 7 000 heures [12].

Pour rendre l'utilisation de l'hydrogène plus rentable, il faut réduire le coût des piles à combustible. Une des solutions consiste à en modifier certains composants dont le prix s'avère extrêmement élevé. C'est notamment le cas des couches catalytiques contenant du platine. Cet élément rare revient à environ 30 € g^{-1}, sur la période de Juin 2017. De plus, il s'agit d'un métal stratégique puisque les principales ressources sont essentiellement situées en Afrique du sud, au Canada et en Russie. Ainsi, de nombreux groupes de recherche s'attèlent à diminuer la quantité de platine utilisée dans les piles à combustible ou même à le remplacer totalement par des catalyseurs efficaces sans métaux nobles. En particulier, tout un pan de recherche est dédié au développement de catalyseurs à base de métaux de transition 3d, éléments près de deux cent fois moins chers et beaucoup plus abondants dans l'écorce terrestre.

La question de savoir comment obtenir l'hydrogène nécessaire pour soutenir cette nouvelle économie est aussi vieille que l'idée elle-même. La pile à combustible régénérative pourrait être la réponse recherchée. Il s'agit d'un système associant deux fonctions combinées ou intégrées dans un unique composant réversible ayant la possibilité d'alterner le fonctionnement de deux systèmes différents : la pile à combustible et l'électrolyseur. Ce type de système présente plusieurs avantages tels que : l'autonomie, la compacité, et s'inscrit dans un projet durable pour l'environnement. Les chapitres suivants porteront sur les systèmes piles à combustible, électrolyseurs et systèmes régénératifs actuellement développés au sein des laboratoires de recherche.

I.2. Les piles à combustible à hydrogène

I.2.1 Définition du système

La pile à combustible est un convertisseur d'énergie. Elle est capable de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Dans le cas où le combustible est l'hydrogène, la pile à combustible est le siège de deux demi-réactions d'oxydo-réduction, dont la réaction bilan est la suivante :

$$O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O \qquad \Delta G^0 < 0 \qquad \text{(Éq. 2)}$$

La **Figure I.5A** est une représentation de la pile à combustible à hydrogène. Chaque compartiment de la pile est constitué d'un électrolyte conducteur ionique et de deux électrodes qui sont respectivement le siège des deux demi-réactions électrochimiques, la réduction du dioxygène (réaction cathodique) et l'oxydation du dihydrogène (réaction anodique). La **Figure I.5B** représente des courbes intensité-potentiel illustrant la cinétique des réactions électrochimiques se déroulant au sein d'une pile à combustible à hydrogène. Par convention, l'occurrence d'une réaction d'oxydation se traduit par l'apparition d'un courant positif alors qu'une réaction de réduction se manifeste par l'apparition d'un courant négatif. La cinétique des deux demi-réactions est faible, c'est pourquoi des écarts par rapport au potentiel d'équilibre, appelés surtensions (η) sont observés.

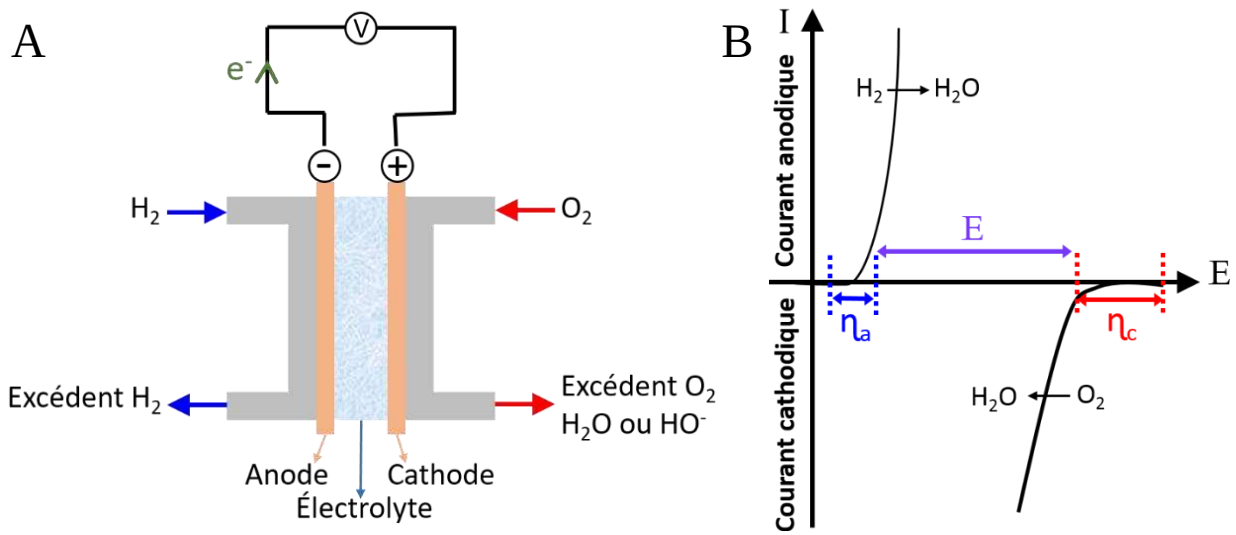


Figure I.5 A) Schéma de principe du fonctionnement d'une pile à combustible à hydrogène ; B) Courbes de polarisation présentant la cinétique des réactions ayant lieu dans d'une pile à combustible H_2 - O_2.

La courbe intensité-potentiel permet de visualiser la tension, ou force électromotrice, aux bornes de la pile en fonctionnement. Cette force électromotrice est donnée par la relation suivante :

$$E = E_{I=0} - rI - |\eta_c| - |\eta_a| \qquad \text{(Éq. 3)}$$

Avec r : la résistance interne de la pile $r = R_e + R_c + R_a$ (avec respectivement les résistances de l'électrolyte, de la cathode et de l'anode)

I : Intensité de courant

η_c : la surtension cathodique (valeur négative)

η_a : la surtension anodique (valeur positive)

I.2.2. Les différentes technologies de piles à combustible à hydrogène

Il existe différentes technologies de piles à combustible qui se distinguent par la température de fonctionnement et la nature chimique de l'électrolyte utilisé. Le **Tableau I.1** représente une liste non exhaustive de ces systèmes.

Tableau I.1 Caractéristiques des différentes piles à combustible à hydrogène

Différents types de piles **Température de fonction** Rendement	**Electrolyte**	**Matériaux utilisés**	**Réf**
Alkaline Fuel Cell (AFC) 60 – 100 °C 30 - 55 %	KOH	Catalyseurs sans métaux nobles	[13-15]
Proton-exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) 60 – 90 °C 40 - 50 %	Polymère SO_3H	Platinum Group Metal (PGM)	[16-18]
Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) 160 – 220 °C 40 %	H_3PO_4	Platinum Group Metal (PGM)	[19, 20]
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) 800 – 1000 °C 70 – 80 %	Céramique Oxyde	Céramique Pérovskite	[21, 22]
Solid Alkaline Membrane Fuel Cell (SAFC) 60 – 90 °C --	Polymère-NR_3^+	Catalyseurs sans métaux nobles	[23-25]

Pour la pile à combustible alcaline (AFC), l'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). Ce type de pile fonctionne à basse température (inférieure à 100 °C). L'utilisation de catalyseurs sans métaux nobles, abondants et moins onéreux, est alors possible. En effet, selon leur diagramme de Pourbaix, les oxydes et hydroxydes de métaux de transition 3d sont stables dans un tel milieu [26, 27]. Ce type de pile a été développé dans les années 1950, pour des applications spatiales [28], et a été, par la suite commercialisé dans le secteur automobile. Du fait, des phénomènes de carbonatations possibles de l'électrolyte, l'hydrogène doit être exempt de toutes impuretés (CO_2), pour obtenir un rendement honorable.

Les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) ont fait l'objet d'intenses recherches au cours des dernières décennies. Elles sont équipées de membranes polymériques telle que la membrane Nafion®. Celle-ci présente une grande conductivité ionique et une stabilité élevée [29]. La basse température de fonctionnement de cette pile la rend compatible pour des applications de type transport. Ainsi, de nombreux constructeurs automobiles (Renault, Toyota, Ford, Honda) ont déjà misé sur cette technologie qui pourrait remplacer les actuels véhicules à moteur thermique [28]. Un autre exemple peut être trouvé dans le domaine aéronautique, avec l'avion HY4. Ce dernier a effectué son premier vol le 29 Septembre 2016 en Allemagne. Mis au point par des chercheurs allemands, il affiche une autonomie de plus de 750 kilomètres, et une vitesse de vol allant jusqu'à 200 km par heure. Cependant, l'utilisation de catalyseurs possédant des métaux nobles et l'utilisation de membranes Nafion, représente un inconvénient majeur. En effet, la rareté et le prix de métaux nobles, ainsi que le coût des membranes, qui revient à environ 400 € m^{-2}, représentent encore un frein à l'utilisation grande échelle de ces technologies [23]. Pour un développement industriel, une forte diminution des coûts est nécessaire. D'après le « Department Of Energy (DOE) Technical Plan 2009 », l'objectif est d'avoir un prix de membrane inférieur à 14 € m^{-2} [30].

La pile à acide phosphorique (PAFC), quant à elle, a été la première pile à combustible à être commercialisée dans les années 60. Elle avait été choisie préférentiellement à la pile alcaline, du fait des importants problèmes de carbonatation de cette dernière [20]. Cependant, un des verrous majeurs à sa commercialisation est son prix. Tout comme la pile PEMFC, les matériaux employés au sein de cette pile sont encore très onéreux. De plus, des problèmes de solidification de l'acide phosphorique ont été remarqués ; c'est la raison pour laquelle cette technologie de pile n'a pas été plus profondément étudiée [19].

Les piles à oxydes solides (SOFC) ont été très largement étudiées aux Etats-Unis, au Japon ou encore en Europe. Il s'agit du système possédant l'un des plus forts rendements électriques. En effet, son fonctionnement à haute température (de 800 à 1000 °C) permet de récupérer une partie de

l'énergie sous forme de chaleur. Dans ce cas, le rendement global peut atteindre 80 %, on parle alors de système cogénératif. Cependant, les matériaux employés dans ce système doivent avoir une grande stabilité thermique [21, 22].

La pile à membrane alcaline solide (SAFC) est la technologie la plus récente. Les travaux concernant les membranes échangeuses d'anions n'ont débuté qu'au cours des années 2000 [24, 25]. Cependant, un prototype avait déjà été conçu par Hunger en 1960 [31]. Le principal inconvénient de cette pile à combustible est son électrolyte (contenant des ions OH^-) qui peut générer soit des phénomènes de carbonatation, soit des fuites de gaz, par perméation [32]. Contrairement aux PEMFCs pour lesquelles la membrane Nafion® a été développée il n'y a pas encore de membrane de référence en milieu alcalin. Néanmoins, de plus en plus d'études portent sur le développement de membranes polymères échangeuses d'anions efficaces pour remplacer les électrolytes liquides. Des études ont récemment été menées sur des polymères conducteurs d'anions, moins sensibles à la carbonatation, évitant les problèmes de perméation, le tout, en conservant les avantages liés à l'utilisation des systèmes de type AFC [33, 34]. Cette pile représente une technologie moins coûteuse en combinant les avantages des PEMFC et des AFC. En effet, comme pour les systèmes AFCs, il est possible d'utiliser de faibles teneurs en métaux nobles dans la composition des catalyseurs voire même de s'en affranchir [35]. De plus, le coût lié à l'utilisation d'une membrane alcaline est moins élevé que celui associé au Nafion®. En raison du manque de maturité de ce type de technologie, de nombreux inconvénients liés à l'emploi de la membrane alcaline sont encore perceptibles.

I.2.3. La réaction de réduction du dioxygène (RRO) en milieu alcalin

La réaction électrochimique qui se produit à la cathode d'une pile à combustible alcaline est la réduction du dioxygène (RRO) (réaction (1) représentée sur la **Figure I.6**. Elle peut se décomposer en plusieurs étapes, les principales étant schématiquement représentées sur la **Figure I.6** [36]. La réduction initiale à deux électrons de la molécule de dioxygène en peroxyde, réaction (2), est suivie de deux voies réactionnelles possibles : soit il y a réduction à deux électrons du peroxyde en ions hydroxyde, réaction (3), soit il y a dismutation du peroxyde, réaction (4) [37-39].

Pour une application en pile à combustible, le mécanisme à 2 électrons conduisant à la formation d'un intermédiaire de type peroxyde, est à éviter. Ce composé peut en effet affecter fortement la durabilité du système par oxydation des composants de la pile et dégradation des membranes polymériques. Le chemin réactionnel suivi est dépendant des propriétés du site catalytique et donc de la nature des matériaux catalytiques employés.

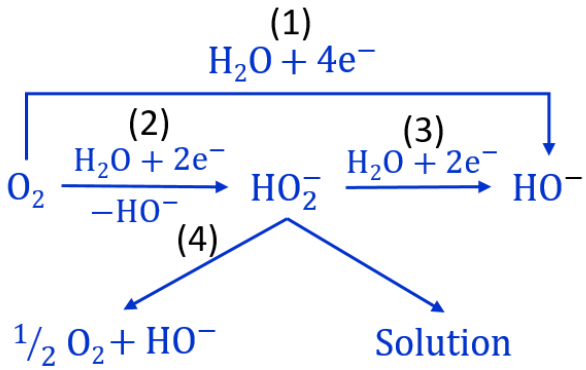


Figure I.6 Représentation schématique des différents chemins réactionnels possibles pour la RRO [36]

Différents paramètres cinétiques pouvant être extraits de données expérimentales grâce à l'utilisation d'équations démontrées dans le prochain chapitre, permettent de comparer l'activité intrinsèque de divers matériaux catalytiques ainsi que leur sélectivité en ions hydroxyde.

I.3. Les électrolyseurs

I.3.1. Définition du système

Le principe de l'électrolyse est basé sur la dissociation des atomes composants la molécule d'eau en deux corps simples gazeux qui sont le dihydrogène (H_2) et le dioxygène (O_2). L'électrolyseur est le siège de deux demi-réactions d'oxydo-réduction dont la réaction bilan est la suivante :

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2 \qquad \text{(Éq. 4)}$$

Cette réaction n'est pas spontanée. Son enthalpie libre est de 285,8 kJ mol^{-1} (à 25 °C). Un apport énergétique est donc nécessaire pour qu'elle ait lieu.

L'électrolyse s'effectue à l'aide d'une cellule d'électrolyse (**Figure I.7A**). La cellule est constituée d'un électrolyte conducteur ionique et de deux électrodes (conducteurs électroniques). Une électrode est le siège de la réaction de dégagement de dioxygène (anode) tandis que la seconde est le siège de la réaction de dégagement de dihydrogène (cathode). Ce système est très similaire à la pile à combustible. Cependant, la polarité de la cellule est inversée. En effet, la cathode correspond à la borne négative et l'anode correspond à la borne positive dans une cellule d'électrolyse.

La **Figure I.7B** représente des courbes intensité-potentiel illustrant la cinétique des réactions électrochimiques se déroulant au sein d'un électrolyseur. Elle permet de visualiser la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse en fonctionnement. Tout comme pour les piles à combustible, des surtensions anodiques et cathodiques sont observées.

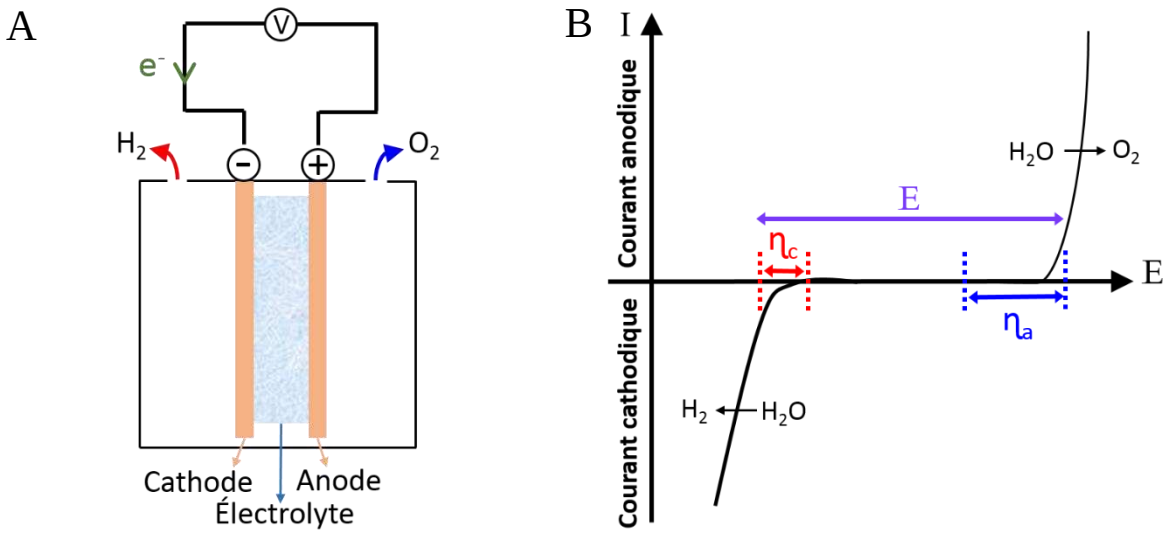


Figure I.7 **A) Schéma de principe d'un électrolyseur, B) Courbes intensité-potentiel présentant la cinétique des réactions électrochimiques impliquées dans le processus d'électrolyse**

I.3.2. Les différentes technologies d'électrolyseurs

Il existe actuellement trois types d'électrolyseurs classifiés selon la nature de leur électrolyte dont résulte leur température de travail [40]. Le **Tableau I.2** résume les caractéristiques de ces trois systèmes.

Tableau I.2 **Caractéristiques de différents électrolyseurs**

Types d'électrolyseurs Température de fonctionnement Rendement	**Électrolyte**	**Matériaux utilisés**	**Réactions**	**Réf**
Alkaline 50 - 100 °C 80 - 90 %	KOH	Métaux non nobles (Ni, Fe, Co)	Anode : $4HO^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$ Cathode : $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4HO^-$	[41]
Proton Exchange Membrane (PEM) 80 - 100 °C 80 - 90 %	Membrane échangeuse de protons	Métaux nobles	Anode : $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ Cathode : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	[42, 43]
Solid Oxide Electrolyzer (SOE) 800 – 1000 °C 80 - 90 %	Céramique	Céramique ($ZrNi$, CeO_x)	Anode : $2O_2^- \rightarrow 4O_2 + 4e^-$ Cathode : $2H_2O + 4e^- \rightarrow 2O_2^- + 2H_2$	[44, 45]

De nos jours, l'électrolyse alcaline est le procédé le plus couramment employé dans l'industrie, pour la production d'hydrogène. Le milieu électrolytique utilisé est une solution aqueuse

d'hydroxyde de potassium (KOH) de concentration variable en fonction des températures de fonctionnement. Généralement, un électrolyte comprenant 25 % en masse de KOH est employé pour une température de fonctionnement de 80 °C. Les matériaux catalytiques les plus utilisés à l'anode sont à base de nickel, cobalt, ou fer. À la cathode, les catalyseurs sont essentiellement composés de particules à base de nickel et de platine supportées sur carbone [46]. Pour ce type de système, les électrodes positive et négative sont séparées par une membrane échangeuse d'anions. Cette séparation doit permettre uniquement la perméation de l'eau tout en ayant une faible résistance électrique et ainsi permettre la séparation des deux gaz produits : H_2 et O_2.

Concernant l'électrolyse en milieu acide (PEM), l'électrolyte se présente sous forme de gel solide et est composé d'une membrane échangeuse de protons (généralement du Nafion®). Cet électrolyte solide permet de faire fonctionner la cellule d'électrolyse à des pressions et des densités de courant plus importantes qu'en milieu alcalin [42, 43]. Les matériaux d'électrodes les plus utilisés sont des métaux nobles tels que le platine ou le palladium à la cathode, et le ruthénium ou l'iridium à l'anode [47]. L'inconvénient de ce type de système est son coût élevé, puisque l'élaboration des catalyseurs et de la membrane échangeuse de protons reste encore coûteuse. Néanmoins, l'utilisation de l'électrolyte solide facilite le montage de la cellule augmente les rendements. Des applications spécifiques ont déjà recours à cette technologie. C'est le cas, des utilisations sous-marines et spatiales pour lesquelles elle constitue le moyen de génération du dioxygène dans les compartiments de vie.

L'électrolyseur à oxydes solides (SOE) est actuellement en plein essor. En effet, un fonctionnement à haute température permet de diminuer la demande en énergie électrique, principalement en raison de surtensions plus faibles. Ce point est très favorable pour une application en milieu industriel. Les matériaux d'électrodes sont en céramique poreuse. Généralement, l'anode et la cathode sont constituées d'oxydes mixtes de type pérovskite (ABO_3), à base de lanthane et de manganèse pour l'anode et de nickel et zirconium pour la cathode [48]. Les inconvénients de cette technologie sont nombreux. Les problèmes de corrosion des matériaux affectent la durabilité de ce type de système. Les hautes températures augmentent la dégradation des céramiques. De plus, les céramiques étant fragiles, il est alors difficile d'effectuer l'assemblage de la cellule. C'est pourquoi de nombreuses recherches continuent à se faire pour optimiser ce système et les matériaux qui le composent.

I.3.3. La réaction de dégagement du dioxygène (RDO) en milieu alcalin

La réaction électrochimique qui se produit à l'anode d'un électrolyseur alcalin est la réaction de dégagement du dioxygène (RDO) (Éq. 5).

$$4HO^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^- \qquad \text{(Éq. 5)}$$

Il existe plusieurs mécanismes réactionnels pour la RDO, impliquant différentes étapes ainsi que divers intermédiaires réactionnels. Des paramètres cinétiques, correspondant à chaque étape ont été déterminés et étudiés. Ces paramètres permettent de déterminer l'étape limitante de la réaction, à l'aide de la valeur de la pente de Tafel. Les équations permettant la détermination de la valeur de la pente de Tafel seront expliquées dans le chapitre suivant. La procédure générale du mécanisme RDO en milieu basique et en présence d'un site métallique (M) est représentée sur la **Figure I.8**. Elle commence par l'adsorption d'une molécule d'eau à la surface du métal, et est suivie de quelques transferts d'électron, afin de parvenir à la formation d'une liaison O-O [49].

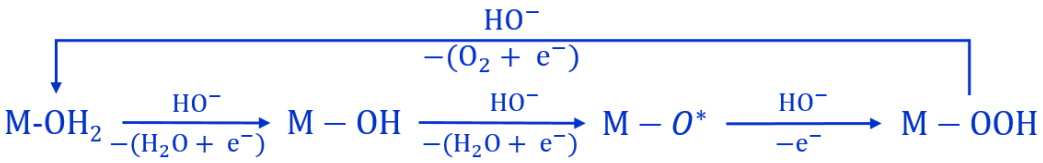


Figure I.8 Représentation schématique d'un mécanisme réactionnel pour la RDO, en milieu basique et en présence d'un site métallique (M).

La sélection des catalyseurs anodiques est donc dépendante de nombreux paramètres cinétiques. Dans l'objectif de diminuer les surtensions anodiques et d'accroître la cinétique de réaction, il est important de pouvoir modifier les propriétés intrinsèques des matériaux catalytiques afin de favoriser le processus catalytique de la RDO.

I.4. Un état de l'art des piles à combustible à hydrogène régénératives

I.4.1. Définitions des systèmes

La problématique énergétique introduite dans la première partie de ce chapitre bibliographique, oblige les scientifiques à se tourner vers la mise au point de nouvelles applications pour implémenter la grille énergétique du futur. À ce titre, les systèmes régénératifs couplant une pile à combustible et un électrolyseur apparaissent comme de bons candidats en raison de leur compacité et de leur autonomie.

Il existe deux types de systèmes : la pile à combustible régénérative (Regenerative Fuel Cell : RFC), qui couple localement une pile à combustible et un électrolyseur (**Figure I.9A**) et la pile à combustible régénérative unifiée (Unitized Regenerative Fuel Cell : URFC) qui permet de coupler un électrolyseur et une pile à combustible en un seul système (**Figure I.9B).**

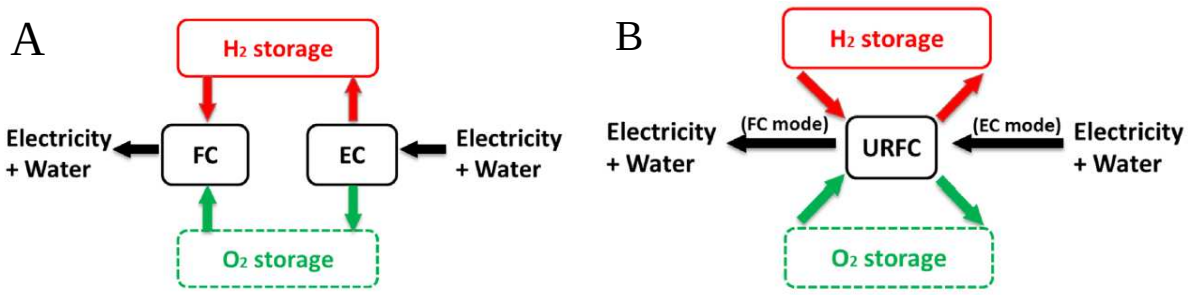


Figure I.9 Schémas comparatifs présentant l'architecture des systèmes RFC et URFC [18]

Ce système fonctionne selon deux modes : le premier correspond au mode pile permettant de produire de l'électricité et de la chaleur en recombinant l'hydrogène et le dioxygène. Le second système correspond au mode électrolyseur permettant de produire du dihydrogène et du dioxygène à partir de la molécule d'eau.

L'objectif de ce travail de thèse visant à développer des catalyseurs pour les systèmes unifiés, seuls ces derniers seront abordés plus en détail dans ce chapitre bibliographique.

I.4.2. Les piles à combustible régénératives unifiées (URFC)

Les deux électrodes des piles à combustible régénératives unifiées sont munies d'un matériau catalytique unique, appelé catalyseur bifonctionnel. Le fonctionnement des électrodes est réversible, comme observé dans les accumulateurs [50]. Il existe différents systèmes URFCs. Le **Tableau I.3** est un résumé des caractéristiques de ces systèmes.

Tableau I.3 Caractéristiques de différents systèmes de type piles à combustible à hydrogène régénératives unifiées

Types de systèmes Température de fonctionnement Rendement	**Electrolyte**	**Matériaux utilisés**	**Réactions ayant lieu aux électrodes**	**Réf**
Alkaline Fuel Cell (UR-AFC) 20 - 120 °C 30 à 40 %	Solution KOH / Membrane échangeuse d'anions	Métaux non nobles	(+) : $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightleftarrows 4HO^-$ (-) : $2H_2 + 4HO^- \rightleftarrows 4H_2O + 4e^-$	[13]
Unitized Regenerative Proton Exchange Membrane (UR-PEM) 20 - 100 °C 40 à 50 %	Membrane échangeuse de protons	Métaux nobles	(+) : $2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightleftarrows H_2O$ (-) : $H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$	[51, 52]

Unitized Regenerative Solid Oxide Fuel Cell (UR-SOFC) 500 - 1000 °C 60 à 80 %	Céramique	Céramique ($ZrNi$, CeO_x)	$(+) : 4O_2 + 4e^- \rightleftarrows 2O_2^-$ $(-) : 2O_2^- + 2H_2 \rightleftarrows 2H_2O + 4e^-$	[14]

Avec (+) : électrode positive et (-) : électrode négative

Le système UR-AFC est la combinaison unifiée d'une pile à combustible alcaline et d'un électrolyseur alcalin. Le premier prototype a été proposé par Ludwig dans les années 1960, dans le cadre du programme Apollo [53]. D'autres prototypes ont été développés par la NASA, dans les années 1980 [54]. C'est aussi dans cette période que des études portant sur les matériaux catalytiques se sont développées [14]. Cependant, le développement de cette technologie a longtemps été négligé au profit de systèmes réversibles en milieu acide (PEMFC). En effet, le phénomène de carbonatation en milieu alcalin et le problème de perméation de gaz à travers la membrane échangeuse d'anions n'ont fait que reculer les avancées technologiques pour ce système. Ce n'est que récemment, avec le développement de membranes échangeuses d'anions efficaces, que l'intérêt pour les UR-AFCs est réapparu. Cet intérêt est notamment suscité par la possibilité d'utiliser des catalyseurs constitués de métaux non-nobles.

Le premier système PEMFC a, comme le système alcalin, été lancé en 1960 et a été testé avec succès durant une mission spatiale en 1973 [18]. Ce système présente de nombreux avantages tels qu'une grande énergie spécifique, une capacité de stockage à long terme, et est donc très prometteur pour des applications pratiques. À la fin des années 1990, Mitlitsky et al. ont effectué une énorme avancée scientifique, en améliorant les performances et la stabilité de cette technologie [55]. Malgré ces efforts, quelques verrous restent encore à lever afin de voir un jour commercialisé à grande échelle ce type de système.

Les premiers travaux sur les UR-SOFCs ont été réalisés par Erdle et al. [56] avec l'assemblage d'une cellule tubulaire, ainsi que par Kusunoki et al. [57] avec l'assemblage de cellules planaires. La technologie UR-SOFC fonctionne à très hautes températures, ce qui lui confère des avantages et des inconvénients. L'utilisation de matériaux non précieux et abondants pour les compositions de l'électrolyte ou des électrodes est possible. De plus, les activités catalytiques et l'efficacité énergétique du système sont également améliorées [14]. Cependant, la dégradation des matériaux qui composent le système est toujours un problème majeur. En effet, les matériaux (électrode, électrolyte) conventionnels se dégradent rapidement à haute température. Pour cette raison il est nécessaire de réaliser des recherches visant à élaborer des matériaux plus résistants.

Le **Tableau I.4** résume les avantages et inconvénients de chaque type d'URFC. Bien que ces systèmes présentent l'avantage d'être légers, compacts et autonomes, les inconvénients sont encore nombreux aujourd'hui. En effet, actuellement, la complexité du système, le conditionnement de l'hydrogène, et le faible rendement global sont autant de verrous à surmonter.

Tableau I.4 Résumé des avantages et inconvénients des URFCs

Systèmes réversibles	Avantages	Inconvénients
UR-AFC	* Coût des catalyseurs non nobles	* Empoisonnement au CO_2 * Perméation de la membrane échangeuse d'anions
UR-PEMFC	* Densités de courant élevées	* Coût des catalyseurs nobles * Coût de l'électrolyte solide
UR-SOFC	* Coût des matériaux en céramique * Faible surtension * Bon rendement	* Source de chaleur * Durabilité * Fragilité des céramiques

Il est donc nécessaire de pouvoir optimiser ces systèmes régénératifs. À ce titre, le développement de matériaux catalytiques capables d'activer les réactions électrochimiques mises en jeu dans ces systèmes à de faibles valeurs de surtensions et avec une cinétique de transfert de charge rapide est un point clé. Un effort particulier doit être réalisé dans le but d'élaborer de nouveaux matériaux stables, performants et peu coûteux. La **Figure I.10** représente les cinétiques des réactions qui ont lieu au sein d'une pile à combustible régénérative. À l'électrode négative, le platine est le catalyseur le plus utilisé de nos jours, dans les UR-PEMFCs du fait de sa haute activité vis-à-vis des réactions de réduction de l'eau et d'oxydation du dihydrogène. Il en est de même pour les UR-AFCs, même si la cinétique des réactions est plus lente en milieu alcalin. Une quantité de platine de l'ordre de 0,1 mg cm^{-2} sont suffisantes pour catalyser efficacement ces réactions. C'est pourquoi les travaux de cette thèse se sont portés sur l'élaboration de matériaux innovants pour l'électrode positive permettant le fonctionnement des URFCs. Il s'agit de catalyseurs bifonctionnels pour les réactions de RRO et de RDO. (**Figure I.10)**.

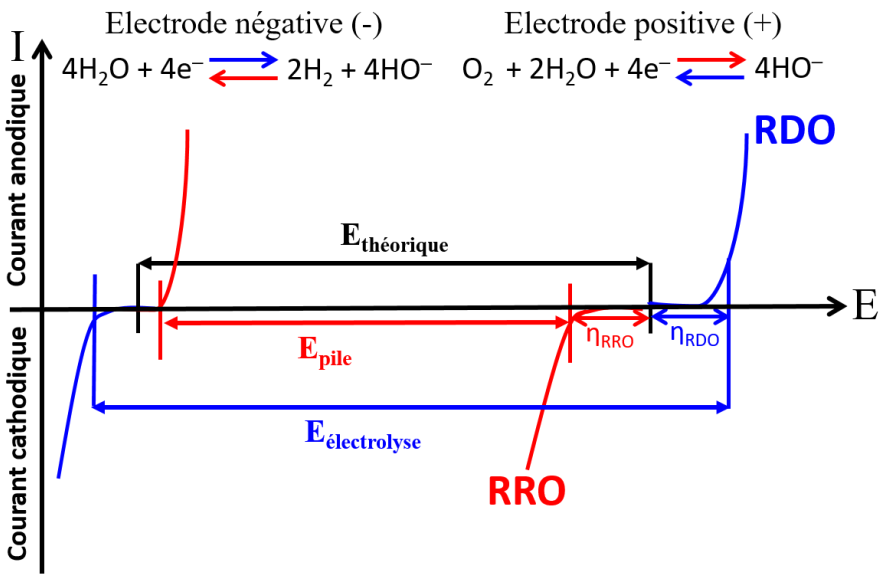


Figure I.10 Courbes intensité-potentiel présentant les cinétiques des réactions électrochimiques se déroulant dans une pile à combustible régénérative unifiée.

Le **Tableau I.5** répertorie quelques exemples récents de systèmes URFCs classifiés selon : la nature des matériaux utilisés à l'électrode négative (Bifunctional Hydrogen Catalyst : BHC), la nature des matériaux utilisés à l'électrode positive (BOC), la température de fonctionnement, la nature de l'électrolyte utilisé et les performances électriques du système.

Tableau I.5 Caractéristiques et efficacités de quelques systèmes de type URFC

Réf	BHC (Charge catalytique)	Electrolyte	BOC (Charge catalytique)	T / °C	Efficacité
[36]	47 % Pt/C (0,50 mg cm^{-2})	Membrane Tokuyama A201	Fe-N-C/NiFe-LDH (2,50 mg cm^{-2})	60	0,35 V (RRO) 1,80 V (RDO) @ 90 mA cm^{-2}
[58]	Pt/C (0,25 mg cm^{-2})	Membrane Nafion 212	Pt/Graphite (0,25 mg cm^{-2})	70	0,60 V soit 0,125 W cm^{-2} (RRO) 1,60 V (RDO) @ 100 mA cm^{-2}
[59]	Pt/C	Membrane Nafion 115	PtRuIr	60	0,30 V (RRO) 1,65 V (RDO) @ 100 mA cm^{-2}
[59]	Pt/C	Membrane Nafion 115	PtIr	60	0,60 V (RRO) 1,60 V (RDO) @ 100 mA cm^{-2}
[60]	Ni-YSZ	YSZ	LSCF/GDC	750	0,70 V soit 0,250 W cm^{-2} (RRO) 1,35 V (RDO) @ 350 mA cm^{-2}
[61]	Ni-YSZ (1,50 mg cm^{-2})	YSZ	LSCF (0,20 mg cm^{-2})	700	0,75 V soit 0,500 W cm^{-2} (RRO) 1,20 V (RDO) @ 750 mA cm^{-2}

avec BHC : Bifunctional Hydrogen Catalyst, BOC : Bifunctional Oxygen Catalyst, YSZ : Zircone / Yttrium, LSCF : $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}F_{0,8}O_3$, GDC : $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_2$

L'utilisation de la pile à combustible régénérative unifiée en milieu alcalin permet l'emploi de catalyseurs sans métaux nobles. La partie suivante permettra donc d'exposer les différents types de

catalyseurs à oxygène bifonctionnels (BOC : Bifunctional Oxygen Catalysts) utilisables en milieu alcalin et déjà décrits dans la littérature.

I.5. Les matériaux de l'électrode positive

I.5.1. Caractéristiques idéales / Challenges

Pour l'élaboration de systèmes électrochimiques de conversion d'énergie telle que les piles à combustible régénératives alcalines unifiées (application visée par ce travail de thèse), il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs à oxygène bifonctionnels (BOC). Les catalyseurs à base de platine (30 € g^{-1}) [62] et à base d'oxyde de ruthénium (2,2 € g^{-1}) [62] sont respectivement considérés, de nos jours, comme étant les meilleurs catalyseurs pour les réactions RRO et RDO. Cependant, le manque de ressource en métaux du groupe du platine, limite leur viabilité commerciale. De plus, le platine représente un mauvais catalyseur bifonctionnel du fait de sa faible activité et stabilité vis-à-vis de la RDO. Le ruthénium, quant à lui, se corrode facilement à haut potentiel [63].

D'autre part, les réactions RRO et RDO peuvent être, en milieu alcalin, catalysées par des (hydro)-oxydes métalliques qui contiennent des éléments abondants sur terre tels que des métaux de transition 3d (Fe : 0,0001 € g^{-1}, Co : 0,026 € $g^{-1,}$ Ni : 0,011 € g^{-1}, Mn : 0,018€ g^{-1}) [62].

L'électrocatalyse est caractérisée par l'abaissement de l'énergie d'activation des réactions électrochimiques par l'effet conjoint du potentiel d'électrode et des propriétés catalytiques de la surface du matériau. On attend donc d'un électrocatalyseur une augmentation de la densité de courant pour une surtension donnée et une sélectivité pour la réaction considérée. Les propriétés électrocatalytiques peuvent être reliées à la composition intrinsèque du matériau et aux propriétés de surface [64]. L'identification des sites actifs et la compréhension du rôle de l'interface support-phase active sont des facteurs clés pour l'amélioration des propriétés catalytiques des matériaux.

La valeur de la pente de Tafel est une indication de l'efficacité d'un électrocatalyseur puisqu'une faible valeur de celle-ci impliquera une densité de courant élevée pour une faible surtension appliquée [64]. Un autre facteur important est la stabilité du matériau, stabilité qui doit être éprouvée à des valeurs de potentiel élevées. Dans ces conditions, aucun phénomène de lixiviation ou de corrosion du support ne doit être observé. Il est donc important que les matériaux catalytiques développés répondent à ces critères afin d'assurer la durabilité du système.

L'objectif est donc l'élaboration de catalyseurs bifonctionnels permettant de limiter les surtensions associées aux réactions RDO et RRO afin que celles-ci puissent être réalisées à des valeurs de potentiel proches du potentiel thermodynamique du couple O_2/HO^- (1,23 V vs. ERH)

(**Figure I.11**). Afin de pouvoir comparer les performances catalytiques des différents catalyseurs BOC, un critère de réversibilité a été fixé et est défini par la relation suivante :

$$\Delta E = E_{RDO} - E_{RRO} \quad (6)$$

avec E_{RDO} : potentiel choisi à une densité de courant de 10 mA cm^{-2} et E_{RRO} : potentiel choisi à différentes intensités de courant, selon les milieux électrolytiques utilisés (-3 mA cm^{-2} pour une solution aqueuse 0,1 mol L^{-1} KOH et -1 mA cm^{-2} pour une solution aqueuse 1 mol L^{-1} KOH).

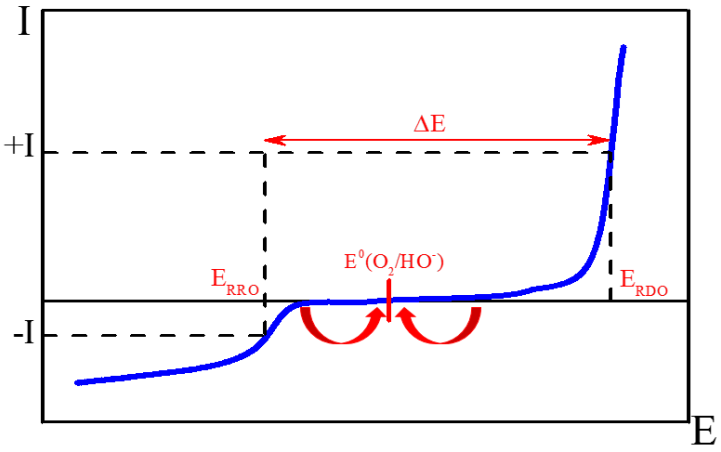


Figure I.11 Courbes intensité-potentiel présentant les cinétiques des réactions RRO et RDO. E^0 est le potentiel standard du couple O_2/HO^- et ΔE le critère de réversibilité.

Par conséquent, un catalyseur approprié doit respecter un compromis entre activité catalytique, stabilité, et coût [65]. En milieu alcalin, l'utilisation de catalyseurs à base d'oxydes ou d'hydroxydes est possible. Cependant, il est souvent nécessaire d'utiliser un support carboné, possédant une conductivité plus élevée que les oxydes ou hydroxydes. Ces supports carbonés sont choisis en fonction de leur conductivité électrique, de leur surface spécifique et de leur stabilité. C'est ainsi qu'en 2004, un nouveau matériau carboné a été identifié : le graphène [66].

I.5.2. Les matériaux carbonés graphitiques : une nouvelle aubaine pour l'électrochimie.

I.5.2.1. Définition et avantages

Le graphite est un mille-feuille constitué de plans (feuillets) de graphène (**Figure I.12A**). C'est une espèce minérale, allotrope naturel du carbone [67]. Deux types d'interactions chimiques composent sa structure : des liaisons très fortes dans le plan, et des interactions faibles entre les plans. Les fortes liaisons chimiques au sein des plans confèrent au graphite une bonne stabilité thermique (> 3000 °C) et une bonne conductivité thermique (10 fois celle du cuivre). Les faibles interactions chimiques lui confèrent, quant à elles, une bonne conductivité électrique (semi-métal), une grande fragilité (possibilité de rompre ces liaisons par simple exfoliation) et rendent sa conductivité sensible

aux défauts, dopages et distorsions au sein de la matrice. Le graphène a été isolé pour la première fois, en 2004 par Andre Geim qui a été récompensé par un prix Nobel en 2010. Il s'agit d'un cristal bidimensionnel, constitué d'un pavage régulier d'hexagones en structure de nid d'abeille, voir **Figure I.12B** [68].

Il est ultraléger (0,77 $mg.m^{-2}$; à titre d'exemple le papier est 100 fois plus lourd) et aussi fin qu'un atome de carbone, mais 100 fois plus résistant que l'acier [69]. Ce matériau possède donc des propriétés mécaniques exceptionnelles. Il devrait bientôt permettre de révolutionner l'électronique, les panneaux solaires, les dispositifs de stockage d'énergie et de nombreux secteurs industriels. Il présente également de nombreux avantages en électrocatalyse, à savoir, une grande surface spécifique, une bonne conductivité électrique et une bonne stabilité vis-à-vis de la corrosion [70]. En effet, grâce à son réseau d'électrons délocalisés au sein de la matrice carbonée sp^2, la circulation électronique est favorisée et les atomes de carbone sont plus difficilement sujets à l'oxydation. M. Fuher et al. ont étudié la mobilité des charges électriques présentes dans un graphène. Il s'agissait d'étudier le déplacement de charges au sein du matériau sous l'effet d'un potentiel. Ainsi la mobilité électrique est de 200 000 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ pour un graphène, et seulement de 1 400 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ pour le silicium [71].

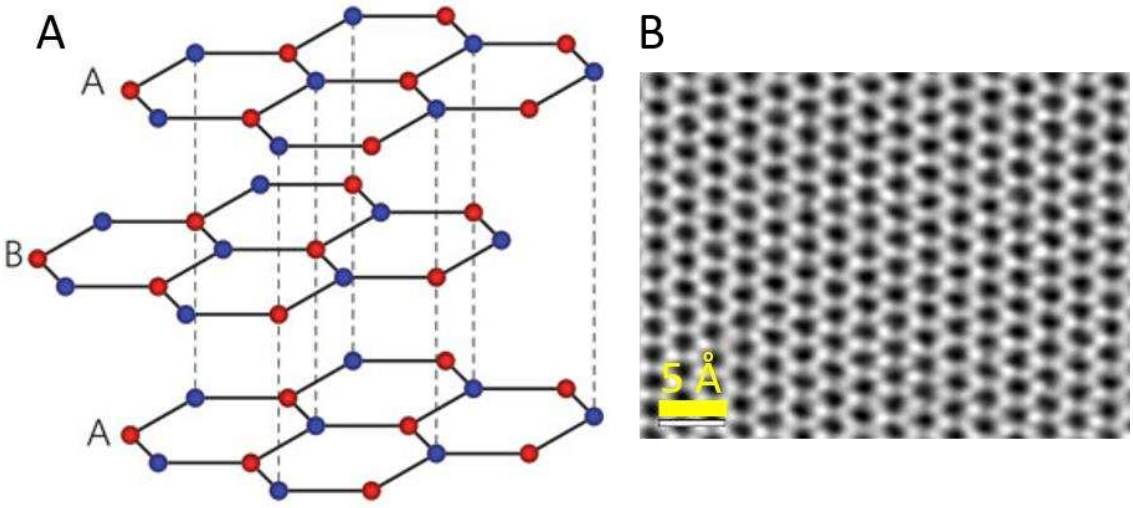


Figure I.12 A) Schéma d'une structure de type graphite en empilement AB ; B) Image d'un graphène issue d'un microscope à effet tunnel (STM : scanning tunneling microscope).

I.5.2.2. Les méthodes de synthèse

Il existe différentes méthodes de synthèse des graphènes, par voie physique ou par voie chimique [72, 73]. De plus, la stratégie envisagée peut être ascendante ou descendante. L'approche ascendante se caractérise par une suite de processus de croissance qui tend vers l'élaboration de

graphène, à partir d'éléments de base plus petits. Par contre, la stratégie descendante implique la décomposition du graphite en graphène.

Voici une liste non-exhaustive des différentes méthodes de synthèse :

- La méthode par dépôt chimique en phase vapeur (CVD : chemical vapor deposition)
- La synthèse de macromolécules en solution
- L'exfoliation micromécanique (Scotch-tape)
- L'ouverture des nanotubes de carbone ou de fullerène
- La sublimation avec contrôle par épitaxie
- L'exfoliation en phase liquide

La méthode CVD consiste à décomposer une source de carbone en phase gazeuse, en général un hydrocarbure (le plus ouvent du méthane CH_4) sur un support métallique (généralement du cuivre ou du nickel). Les gaz hydrocarbonés sont transformés en radicaux au sein d'une chambre catalytique sous haute température et sous vide, et viennent se réarranger à la surface d'un métal. Une dernière étape de croissance permet la conception de graphène. En faisant varier les conditions opératoires (comme la température et la composition métallique du support), il est alors possible de modifier la structure carbonée résultante [74].

Différentes synthèses de graphène à partir de macromolécules sont possibles. Müllen et al. rapportent la synthèse de nanoruban en solution par polymérisation chimique en utilisant un couplage acétylénique ou encore une métathèse d'alcyne [73]. Cependant, ce type de synthèse par voie chimique présente de nombreux inconvénients. En effet, la formation d'agrégats ou encore la solubilisation de ces composés volumineux en milieu aqueux ou dans les solvants organiques, sont trop souvent sources de problème.

L'exfoliation micromécanique du graphite a été réalisée pour la première fois par l'équipe d'A. Geim et de K. Novoselov, et est la source des travaux qui ont permis l'obtention du prix Nobel en 2010 [75]. Il s'agit d'une méthode utilisant un morceau de ruban adhésif, qui permet de détacher progressivement les feuillets de graphène contenus dans la matrice graphitique, jusqu'à obtention d'une mono couche de graphène. Ce procédé très long permet d'obtenir un graphène de très haute pureté.

L'ouverture de nanotube de carbone ou de fullerène peut être réalisée à l'aide de coupure chimique, en présence d'un oxydant puissant en milieu acide. L'oxydation des carbones va donc permettre l'ouverture par « dézzipage » de la structure carbonée, jusqu'à obtention d'un feuillet de graphène [76]. Un autre type d'ouverture de nanotube de carbone ou de fullerène peut également être

réalisé par coupure plasma [77]. En modifiant la durée de découpe, il est possible d'obtenir des monocouches ou encore de nanorubans.

La sublimation du Silicium (Si) dans le SiC est également une technique de production du graphène [78, 79]. L'énergie de sublimation du Si étant plus faible que celle du carbone, le Si va pouvoir s'évaporer et le carbone resté en surface, puis se réorganiser en graphène. La qualité du graphène diffère selon la face exposée du substrat SiC.

L'exfoliation en phase liquide du graphite est réalisable au moyen des différentes techniques telles que l'électrochimie, les ultrasons, ou encore par l'utilisation de malaxeur. L'utilisation de tensioactifs, polymères, acides forts ou encore d'oxydants est nécessaire à sa mise en place. Et sa phase liquide peut être un solvant organique ou aqueux.

L'exfoliation assistée par électrochimie (EAE) est possible en utilisant un système à deux électrodes, une contre-électrode en platine et une électrode de travail de graphite. Ce processus a lieu en milieu aqueux, comportant différents sels inorganiques. Une tension (de 10 V) est appliquée à l'anode et est maintenue pendant 3 à 5 minutes, durée de l'exfoliation du graphite. Pendant ce temps, une réaction de réduction de l'eau, a lieu à la cathode et va permettre la formation de HO^- ou de radicaux [80]. Ces éléments réactifs vont, par attaque nucléophile, s'intercaler entre les feuillets de graphite et ainsi permettre l'exfoliation. Selon les surfactants utilisés, les tensions et durées appliquées, différentes qualités de graphène de largeur variables sont obtenues. Récemment, Cooper et al. ont élaboré une nouvelle AEA grâce à un chemin cathodique [81]. Cette exfoliation est basée sur l'intercalation de composés de type alkylammonium au sein des multicouches de graphite, en milieu non aqueux.

Un malaxeur à fort cisaillement permet d'obtenir un graphène de haute pureté. Son utilisation est très simple, avec un temps raisonnable. Un solvant organique, un stabilisant et du graphite en poudre sont insérés dans un malaxeur, puis par broyage du graphène est obtenu [82].

Les ultrasons sont des ondes de chocs, formées par implosion de bulles microscopiques. Par effet de cisaillement et de fragmentation, du graphène peut être obtenu. Cependant, l'exfoliation directe du graphite en graphène par ultrasons n'est pas possible. C'est pourquoi, il est inévitable de passer par un processus d'oxydation chimique des couches composants le graphite.

Dans les années 1900, Staudenmaier, Brodie et Hummers sont les premiers à élaborer des méthodes de synthèse, permettant le greffage de groupements chimiques oxygénés à la surface des feuillets de graphène constituant la structure graphitique [72]. Cette oxydation n'est pas chose aisée, il est nécessaire d'utiliser un oxydant puissant tel que Mn_2O_7, par exemple. La distance inter-feuillet de la structure hexagonal du graphite est de l'ordre de 3,3 Å.

Après oxydation, cette distance est plus de deux fois supérieure à celle du graphite : 7,4 Å en moyenne, pour l'oxyde de graphite **(Figure I.13)**. Le greffage de groupements oxygénés au sein de la matrice graphitique est donc nécessaire, puisqu'en augmentant la distance entre les couches, l'exfoliation de celles-ci est alors possible, conduisant ainsi à des oxydes de graphène (GO). Différentes fonctions chimiques ont été identifiées par caractérisations physico-chimiques. Des groupements époxy, alcool, cétone, ester sont présents. De récentes études montrent un inconvénient à cette méthode chimique, il s'agit des débris d'oxydation (DO). La **Figure I.13** illustre ces impuretés oxygénées qui sont des fragments polyaromatiques partiellement oxygénés, qui se forment en milieu acide concentré, et s'adsorbent à la surface des oxydes de graphène. La conséquence est une réduction sévère de la conductivité électronique du matériau [83]. De plus, l'incorporation d'éléments catalytiques à la surface du graphène est alors compromise, puisque ces débris d'oxydation rendent les points d'accroches inaccessibles. Ces DOs peuvent, cependant, être éliminés au moyen d'un lavage en milieu basique. Les carbones adjacents aux groupements oxygénés vont subir une attaque nucléophile, menée par les ions basiques et ainsi, par décarboxylation (élimination de CO_2) et déshydratation (élimination de H_2O), les débris seront alors éliminés.

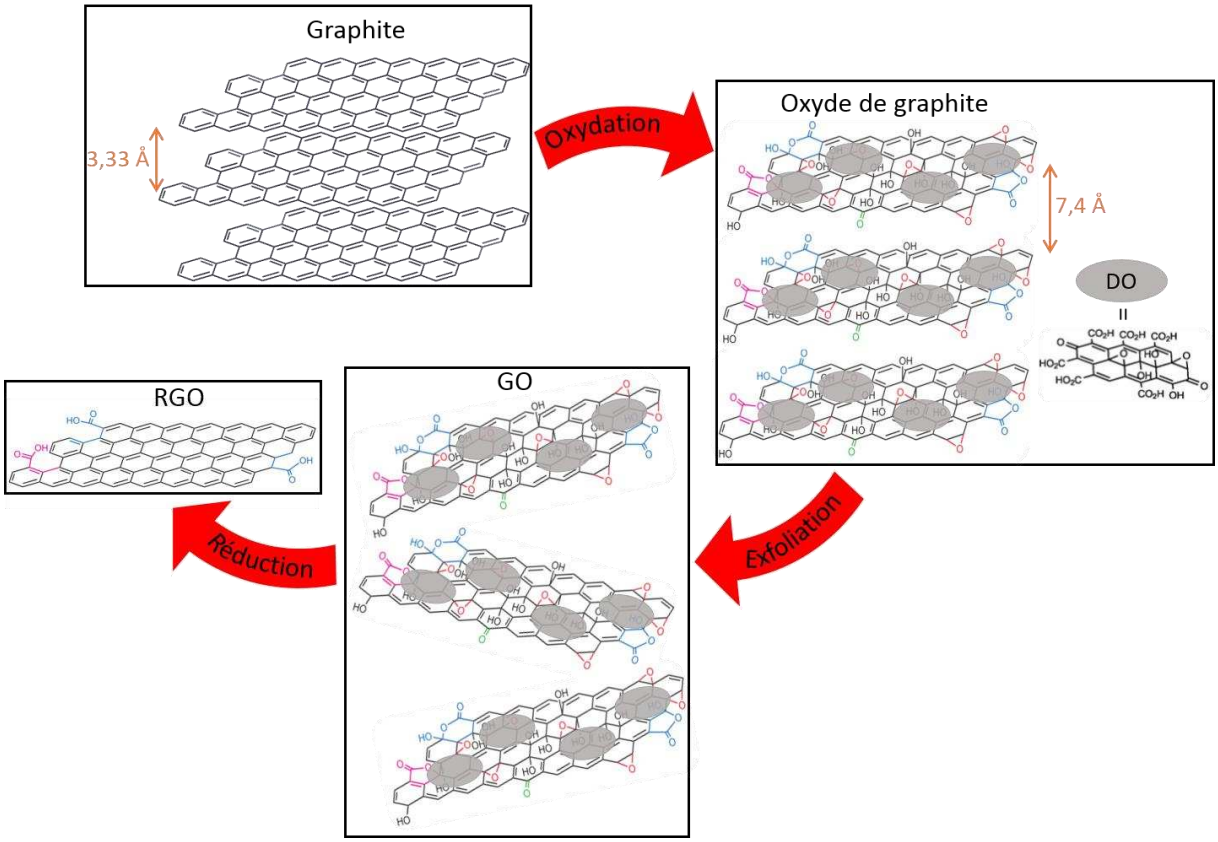


Figure I.13 Voie de synthèse du RGO.

La dernière étape est la réduction des espèces oxygénées présentent à la surface des oxydes de graphène (GO), pour conduire à des oxydes de graphène réduits (RGO). Les groupements oxygénés,

à la surface du matériau, n'étant pas totalement éliminés, l'appellation graphène n'est donc pas utilisée, pour cette voie chimique. De plus, le RGO n'a pas une structure similaire à celle du graphène 2D parfait, puisque lors de l'étape de réduction, des défauts (trous, issus de perte de groupements carbonés) peuvent être observés à la surface des feuillets. De nombreuses méthodes de synthèse ont été décrites dans la littérature ; l'élimination des groupements chimiques oxygénés est possible à l'aide de certains réducteurs tels que l'hydrazine (N_2H_4), le tétrahydruroborate de sodium ($NaBH_4$), ou encore l'iodure d'hydrogène (HI) [84]. Les oxydes de graphène réduits ainsi formés ont des caractéristiques physico-chimiques assez similaires à celles du graphène. En effet, ils possèdent une grande surface spécifique, une bonne conductivité électronique et une grande résistance à la corrosion. La taille des feuillets est un paramètre important et confère une modification électronique. La modification de ce paramètre est plus facilement modifiable par voie chimique que par voie physique.

Pour des applications électrochimiques, il n'est pas indispensable d'utiliser des mono-feuillets de graphène. Randviir et al. ont réalisé une étude électrochimique comparative sur plusieurs n-couches de graphène [85]. La cinétique du processus électrochimique est plus lente avec un mono feuillet de graphène que le graphite (n = 8 couches). Cependant, la surface spécifique d'un feuillet de graphène est plus importante que celle du graphite. Cela oblige donc les électrochimistes à trouver un compromis concernant les multicouches de graphène.

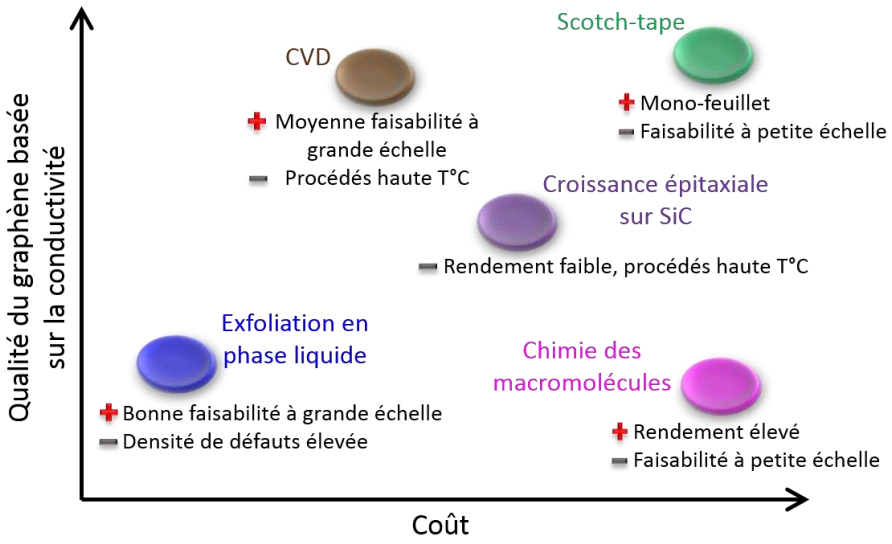


Figure I.14 Graphique schématique représentant les différentes voies de synthèse du graphène en fonction de sa qualité et du coût des méthodes de synthèse.

Les propriétés du graphène sont dépendantes de leur procédé d'élaboration. La **Figure I.14** représente les différents avantages et inconvénients de ces procédés, la qualité du graphène est basée uniquement sur le caractère physique de conductivité. Cependant, la qualité du graphène dépend aussi

de son domaine d'utilisation. En effet, selon l'application visée, le critère de conductivité peut être négligé. Comme le montre la **Figure I.14**, les procédés de synthèse ont des coûts et des capacités de production variables.

I.5.3. Un état de l'art des matériaux pour l'électrode positive

Depuis le début des années 2000, la conception de matériaux innovants comme catalyseurs à oxygène bifonctionnels est en plein essor. C'est ainsi que récemment, des catalyseurs sans métaux ont fait leur apparition. C'est le cas des composés carbonés graphitiques dopés par des hétéroatomes. Deux moyens différents de dopage par voie chimique existent : soit par synthèse directe (CVD, approche par arc de décharge), soit par traitement à postériori (traitement thermique, par plasma, ou bien par hydrazine par exemple) [86]. Il est alors possible de changer les propriétés électroniques du graphène. Différents hétéroatomes ont été utilisés comme dopants, ce qui confère au matériau des aptitudes pour catalyser les réactions RDO et RRO. C'est le cas d'éléments tels que le soufre, l'azote [86-88], le phosphore ou bien encore le bore [89]. Des dopages multiples de matrices carbonées dérivées du graphène ont aussi été réalisés [90, 91]. Des études menées par Dai et al. ont permis d'identifier les différents sites actifs pour les réactions RRO et RDO, concernant des oxydes de graphène réduit et dopé par des hétéroatomes d'azote (NRGO) [92]. Ils rapportent que les sites actifs sont non seulement des spéciations spécifiques de groupement azoté, mais également les carbones adjacents aux hétéroatomes d'azote. Cette avancée donne une notoriété supplémentaire à ces nouveaux matériaux, avec une possibilité d'évolution et notamment de recherches plus approfondies concernant leur stabilité électrochimique.

Des matériaux de type Métal-N-C sont également intéressants pour les BOCs. C'est le cas des catalyseurs de type Pani-Fe [36], des nanotubes de carbone exhibant des sites de type Fe-N-C [93], ou bien encore de type Mn-N-C et Co-N-C [94]. Les équipes de F. Jaouen et P. Atanassov ont beaucoup étudié ces catalyseurs ainsi que leur activité vis-à-vis de la RRO, le plus souvent en milieu acide [95-98]. Le choix du métal, du dopant azoté, ainsi que la température de traitement sont des paramètres importants qui peuvent fortement impacter l'activité et la stabilité du matériau. Il a été montré qu'en milieu alcalin l'activité des matériaux suit un ordre particulier : Co > Ni > Mn > Cr, et que le dopage à l'azote augmente l'activité [99].

En effet, le complexe formé entre le métal et le site azoté représente le site catalytique pour les réactions RRO et RDO. De récents travaux portent sur l'étude de la stabilité des matériaux de type Métal-N-C [100-102]. Rojas et al. ont réalisé une étude de stabilité à différentes valeurs de potentiel d'électrode, jusqu'à 1.4 V vs. RHE, sur des matériaux de type Fe-N-C, synthétisés à l'aide de trois différents produits carbonés : le graphène, des nanotubes de carbone et du charbon actif. La nature du

support carboné est un paramètre important dans la conception de catalyseurs sans métaux nobles, notamment pour les matériaux de type M-N-C. Grâce à un protocole consistant à soumettre l'électrode à 3000 cycles consécutifs jusqu'à 1,4 V, ils ont montré que le graphène est beaucoup plus résistant à la corrosion et ainsi plus stable que les nanotubes de carbone ou encore le charbon actif [100].

Des catalyseurs organométalliques ont également été étudiés pour ce type de recherche. Ces complexes organométalliques sont généralement composés d'un centre métallique et d'une matrice organique, tel que des macrocycles de métaux de transition (de type porphyrine) ou des composites de métal et d'un polymère organique [14]. Wang et al. ont décrit dans la littérature un réseau métallo-organique (MOF) contenant des atomes de fer et de cobalt, qui présente une grande surface spécifique et une très bonne activité en RRO et RDO [103]. Cao et al. ont modifié la surface d'un spinelle de type $MnCo_2O_4$ à l'aide d'un composé organique, le polypyrole [104]. Cette modification de surface conduit à une plus grande conductivité électronique du matériau, ce qui entraîne des activités électrocatalytiques plus élevées vis-à-vis de la RRO et de la RDO.

D'autres catalyseurs sont encore en développement ; c'est notamment le cas des chalcogénures de métaux de transition 3d [105]. Ces matériaux ont une formule de type A_xB_y, avec A un métal de transition 3d et B, un élément de la famille des chalcogènes (généralement S, Se, ou Te). Swesi et al. ont mis en avant l'intérêt du soufre dans les composés de type Ni_3Se_2, pour une application en tant que catalyseur pour les réactions RDO et RRO [106]. Des composites tels que les cobaltites de manganèse supportées sur du $CoSe_2$ ont déjà été synthétisées. Ces matériaux sont particulièrement actifs en raison de l'interaction électronique entre le support et la phase oxyde. Cependant, leur performance catalytique vis-à-vis de la RDO est bien plus élevée que pour la RRO [107].

Les groupes de H. Dai, Z. Chen et P. Strasser ont tout récemment initié les recherches sur des catalyseurs bifonctionnels à base d'(hydro)oxydes de métaux de transition. La partie suivante portera sur l'étude des performances catalytiques de ces matériaux. Trois classes d'oxyde seront décrites, les pérovskites, les spinelles et les hydroxydes.

I.5.4. Catalyseurs à base d'(hydro)oxydes pour les réactions de réduction et de dégagement du dioxygène.

Les oxydes mixtes contenant un ou plusieurs cations de métaux de transition 3d représentent une classe de composés particulièrement attractifs car en changeant la composition, il est alors possible de varier leurs propriétés physicochimiques (conductivité électronique, surface spécifique).

Il en résulte une modification de leur activité catalytique. Trois classes de matériau ont fait l'objet d'études intensives : les pérovskites, les spinelles et les hydroxydes. L'utilisation de ce type de catalyseur est dû à leur nombreux avantages tels que leur activité, l'abondance des éléments qui les composent, leur faible coût et leur stabilité thermodynamique en milieu alcalin [65].

I.5.4.1. Famille de pérovskites

Définition

Par rapport aux autres types d'oxydes, un avantage majeur des pérovskites (ABO_3 avec A : cation issu des métaux rares ou des métaux alcalins, et B : cation issu des métaux de transition) réside dans la flexibilité de leur composition chimique permettant d'ajuster leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques. La maille élémentaire cubique correspondant à la structure pérovskite est représentée sur la **Figure I.15**. Les atomes B forment avec l'oxygène des octaèdres BO_6, les liaisons chimiques présentent un fort caractère ionique. La substitution des sites A et B par différents ions métalliques permet de modifier les propriétés structurales et électroniques du composé ainsi que la coordination des éléments le constituant. Les pérovskites présentent en effet une symétrie idéale cubique, mais suivant l'encombrement stérique des atomes A, une transition vers une structure orthorhombique ou rhomboédrique peut être observée. L'activité électrocatalytique de ces matériaux vis-à-vis de la RDO et de la RRO est fortement corrélée aux états de spin des métaux de transition ainsi qu'au degré de covalence des liaisons entre les métaux de transition et l'oxygène [108, 109].

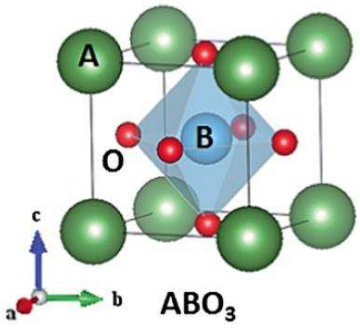


Figure I.15 Maille cubique illustrant l'arrangement des atomes au sein de la structure de type pérovskite de formule ABO_3 [110]

Les mécanismes réactionnels mis en jeu pour la RRO et la RDO à la surface des catalyseurs de type pérovskite ont déjà été largement étudiés par Gasteiger et al. [111, 112]. Il a notamment été montré que les propriétés catalytiques de ces oxydes sont fortement liées à la force de la liaison (degré de covalence) entre le métal et l'oxyde.

Les méthodes de synthèse

Il existe différentes voies de synthèse permettant l'élaboration de pérovskite nano ou microstructurées. La première voie de synthèse est la voie solide-solide qui requiert l'application de très hautes températures (supérieure à 900-1000 °C) pour obtenir la cristallisation du matériau [113]. Cette méthode présente quelques inconvénients tels que des défauts d'homogénéité (dus au broyage inefficace des précurseurs solides), ou encore la présence de multiples phases d'impureté. D'autres voies de synthèse sont également décrites dans la littérature, il s'agit de synthèse par voie humide. Ces méthodes, plus douces, impliquent des processus de co-précipitation [109, 114], de synthèse sol-gel [115], ou bien encore de traitements hydro et solvothermaux [116]. L'homogénéité et l'uniformité des particules sont accentuées par ces méthodes de synthèse. Cependant, la synthèse des nanopérovskites reste encore de nos jours un défi pour la science des matériaux au niveau de la pureté des matériaux et du contrôle de leur stœchiométrie.

Tableau récapitulatif des performances électrochimiques

Le **Tableau I.6** répertorie les performances électrocatalytiques de quelques matériaux de type pérovskite vis-à-vis des réactions RDO et RRO. Tous ces matériaux catalytiques sont peu onéreux. Les métaux employés pour les synthétiser sont abondants, ce qui permet d'envisager leur utilisation massive. Cependant, pour les composés présentés dans les six premières lignes du tableau, l'ajout d'un support carboné (charbon actif) dans la composition du système catalytique a été réalisé. En effet, en raison de la faible conductivité électronique de ces oxydes, il est nécessaire d'utiliser un matériau qui possède une forte conductivité électronique pour promouvoir le transfert de charge.

Les lignes suivantes sont dédiées à l'étude de matériaux hybrides, c'est-à-dire de catalyseurs composés de particules de pérovskites en interaction forte avec un support carboné. La synthèse de ces matériaux est principalement réalisée par voie hydrothermale.

Tableau I.6 Caractéristiques des catalyseurs bifonctionnels de type pérovskite, en milieu KOH 0,1 M, à une vitesse de rotation de 1600 rpm, E_{RDO} et E_{RRO} choisis à des densités de courant de 10 et -3 mA cm^{-2} respectivement.

Catalyseurs BOC Charge catalytique / mg cm^{-2}	**E_{RDO} / E_{RRO} / V vs. ERH** ΔE / mV	**n @ 0,6 V**	**Stabilité**	**Réf**
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ 0,65	1,800 / 0,620 1180	3,9	--	[114]
$La_{0,3}(Ba_{0,5}Sr_{0,5})_{0,7}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ 0,64	1,702 / 0,722 980	3,7	Perte de 8 % en 500 min à 0,8 V	[115]
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	1,730 / 0,670 1060	3,0	--	[114]
$Ba_{0,9}Co_{0,5}Fe_{0,4}Nb_{0,1}O_3$ 0,65	1,700 / 0,640 1060	3,8	--	[113]
$LaNiO_3$ 0,60	1,800 / 0,580 1220	3,9	--	[116]
$La_{0,7}(Ba_{0,5}Sr_{0,5})_{0,3}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ 0,64	1,670 / 0,650 1020	--	--	[109]
$LaNiO_3$ / CNT	1,772 / 0,672 1100	--	--	[117]
$La_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ / NRGO 0,40	1,720 / 0,800 920	--	Perte de 6 % @ 0,66 V Perte de 16 % @ 1,60 V pendant 200 min	[118]

NRGO : Oxyde de graphène réduit et dopé à l'azote, CNT: Nanotubes de carbone

I.5.4.2. Famille des spinelles

Définition

Les spinelles ont pour formule $A_xB_{3-x}C_4$, où A et B sont des métaux de transition et C est, soit l'oxygène, soit le soufre. Suivant l'occupation des différents sites interstitiels de la structure par les cations métalliques, trois types de structure peuvent être observés. Les spinelles directs, les spinelles inverses et les spinelles à degré d'inversion intermédiaire. Dans les spinelles directs, les cations divalents occupent les sites tétraédriques et les cations trivalents occupent les sites octaédriques. Concernant les spinelles inverses, la moitié des cations trivalents occupent les sites tétraédriques et l'autre moitié des cations trivalents ainsi que l'ensemble des cations divalents occupent les sites octaédriques. Pour les spinelles à degré d'inversion intermédiaire, la répartition cationique se fait aléatoirement.

Les cobaltites (de formule : $A_xCo_{3-x}O_4$) ont récemment suscité beaucoup d'intérêt. Ces composés sont parmi les plus étudiés pour catalyser la RDO et la RRO. En effet, ils présentent en milieu alcalin une activité et une stabilité prometteuses vis-à-vis de ces réactions. La présence de

cations métalliques avec de multiples valences présente est d'intérêt à divers titres. En effet, il est possible de réunir des sites de chimisorption donneurs-accepteurs d'électrons pour l'adsorption réversible du dioxygène [65]. De plus, cette propriété contribue à conférer à ces oxydes une conductivité électrique relativement élevée en comparaison de ce qui peut être obtenu avec d'autres familles d'oxydes.

La **Figure I.16** illustre des représentations possibles d'un oxyde de cobalt Co_3O_4, possédant une structure de type spinelle direct (**Figure I.16A**) et une structure de type indirecte (**Figure I.16B**). Ces configurations structurales, sont modifiables par substitution de cations par d'autres métaux de transition.

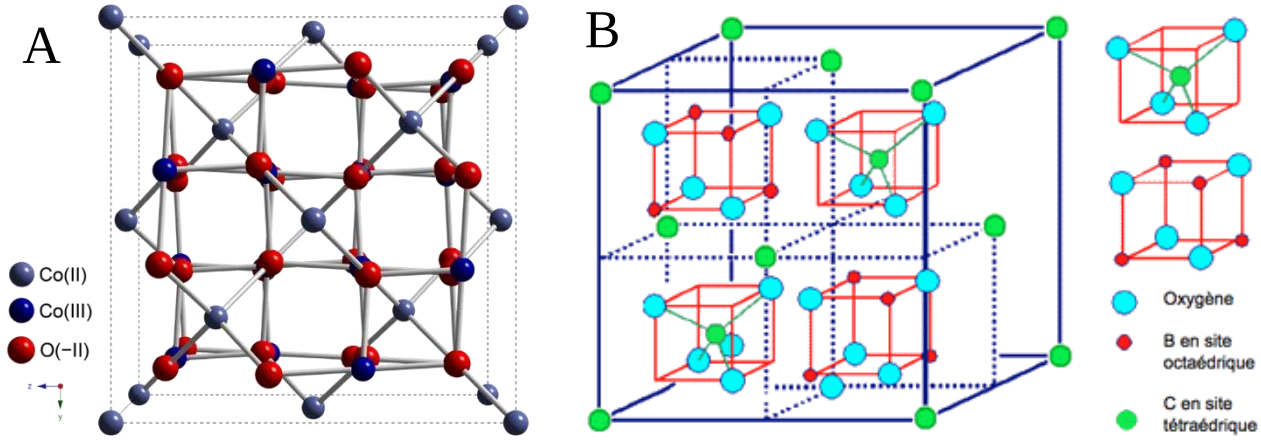


Figure I.16 A) Représentation de la structure cristalline de l'oxyde Co_3O_4, B) Représentation schématique d'un spinelle inverse [119].

Les méthodes de synthèse

Il existe différentes méthodes de synthèse conduisant à la formation de matériaux de type spinelle. La taille des particules, la morphologie, la surface spécifique, le nombre de défauts, ainsi que les activités vis-à-vis des réactions RRO et RDO sont dépendants de la méthode de synthèse employée [120, 121]. La méthode hydrothermale est la plus couramment utilisée, et conduit à l'obtention de nanoparticules ou de nanosphères. Des méthodes par co-précipitation ont permis la formation de nano-tige de cobaltite de nickel. Plus récemment, des spinelles possédant des structures 3D poreuses, ont été synthétisés par une méthode utilisant un support sacrificiel, par processus sol-gel ou encore par électrodéposition sur films [14].

Cheng et al. proposent la formation de spinelles de type $Co_xMn_{3-x}O_4$ à partir de la réduction chimique du MnO_2, en présence d'ions métalliques, Co^{2+}. Ils ont montré qu'il était possible de changer les paramètres structuraux des spinelles en modifiant le protocole de synthèse (différents agents de réduction) [122]. En effet, selon la présence de réducteurs puissants tels que $NaBH_4$ et

N_2H_4 ou d'agents réducteurs comme le NaH_2PO_2, la structure morphologique des spinelles diffère et résulte soit de spinelle tétragonal ou de spinelle cubique.

Nikolova et al. ont caractérisé l'effet de la substitution d'atomes de cobalt par des atomes de nickel, sur les performances électrocatalytiques du matériau vis-à-vis de la RDO et de la RRO. Cette substitution entraîne une insertion préférentielle des atomes de nickel dans les sites octaédriques et tend à inverser la structure du spinelle, favorisant ainsi l'insertion des cations Co^{3+} dans les sites tétraédriques. Ils ont souligné l'effet avantageux de la présence des ions Co^{3+} dans les sites tétraédriques du spinelle, vis-à-vis des performances électrochimiques des réactions RRO et RDO [123]. Une autre étude a montré que les cations Co^{3+} présents dans les sites octaédriques favorisent l'augmentation de la cinétique de la RRO, alors que ceux présents dans les sites tétraédriques permettent d'augmenter la cinétique de la RDO [124, 125].

Des travaux ont montré l'importante activité catalytique des spinelles de type $Mn_xCo_{3-x}O_4$ pour la RRO [126] et la RDO [124, 127-129]. Pletcher et al. ont réalisé des synthèses par co-précipitation afin d'obtenir des cobaltites de manganèse. Ils ont rapporté que l'énergie à laquelle se déroule la transition Co(III)/Co(II) joue un rôle dans l'activité catalytique de ces matériaux vis-à-vis de la RRO [130]. Une autre étude mentionne également que les sites actifs pour la réaction RRO seraient les cations Co^{2+} présents à la surface des cobaltites de manganèse [131]. Pour les matériaux de type $Mn_yCo_yO_z$/C, il a été montré que, lorsque la teneur en manganèse augmente, la réduction des espèces Co(III) en Co(II) est plus facile, ce qui augmente la cinétique de la RRO [132]. Godinho et al. ont cependant rapporté qu'une trop grande teneur de manganèse diminue l'activité catalytique du matériau vis-à-vis de la RDO [125].

La substitution d'atomes de cobalt par des atomes de cuivre ou de zinc dans une structure de type cobaltite a lieu majoritairement dans les sites tétraédriques [128, 129]. Liu et al. ont étudié des cobaltites de zinc nanostructurées, $Zn_xCo_{3-X}O_4$, présentant une morphologie de nanobâtonnet. L'activité de ces matériaux est sept fois supérieure à celle d'un matériau de type Co_3O_4 pour la RDO [133]. L'étude montre qu'il y a formation d'une structure 3D avec une large surface spécifique consécutive à la substitution du cobalt par le zinc. L'ajout de Zn^{2+} dans la matrice Co_3O_4, change l'environnement chimique des espèces Co^{2+} et Co^{3+}. Plus la teneur en zinc augmente, plus l'adsorption des OH^- sur le cobalt est rapide, ce qui facilite la formation des espèces Co(III) à la surface du matériau [133].

De Koninck et al. identifient des composites métalliques ternaires $M_xCu_{1-x}Co_2O_4$, comme catalyseurs bifonctionnels pour BOC [134]. Ils montrent que la substitution d'atome de cobalt par du manganèse est favorable à l'amélioration des performances électrochimiques pour la RRO et la RDO.

Néanmoins, le manque de conductivité électronique et de stabilité de ces oxydes, a entraîné le développement de nouveaux catalyseurs au cours de ces dernières années. C'est le cas des catalyseurs constitués de spinelles de métaux de transition nanostructurés supportés sur un matériau carboné. Différents supports carbonés tels que le carbone Vulcan [135, 136], les nanotubes de carbone [137, 138], les carbones mésoporeux [139], les dérivés du graphène (graphène dopé à l'azote [140], au soufre et azote [141]) ont été étudiés. Comme énoncé précédemment, le graphène présente énormément d'avantages, en raison de sa bonne stabilité et sa conductivité électrique due à son haut degré de graphitisation. C'est pourquoi, depuis les années 2010, de nombreuses études se sont portées sur l'utilisation de ce matériau en tant que support d'électrocatalyseurs de type spinelle. Plusieurs méthodes de synthèses ont été développées : la voie solvothermale [140-143], la méthode par micro-ondes [136], la méthode par traitement thermique, ou encore la méthode par imprégnation [135, 144].

Le groupe de H. Dai a été le premier en 2011 à obtenir des performances électrochimiques remarquables à l'aide de matériaux hybrides constitués de cobaltites nanostructurées supportées sur du graphène synthétisé [1, 2, 145]. La présence de graphène accentue les diverses qualités des spinelles. En effet, d'après une étude portant sur des cobaltites de cobalt supportées sur du graphène dopé à l'azote, il a été montré que des interactions entre les nanoparticules de cobalt et les groupements azotés du graphène peuvent exister. Ces fortes interactions conduisent à la formation d'une hétérointerface qui modifie l'environnement chimique du cobalt et des hétéroatomes d'azote, favorisant ainsi l'activité électrochimique du matériau envers la RRO [83]. De plus, Dai et al. mettent en avant l'intérêt de l'incorporation d'atomes azoté au sein du graphène. Ils rapportent que les atomes de carbone adjacents aux hétéroatomes d'azote présentent une faible barrière énergétique, grâce à la redistribution des charges induites par le dopage à l'azote dans le système de carbone conjugués. Cette particularité améliore les activités électrochimiques des matériaux envers les RRO et RDO [92]. Par la suite de nombreux travaux se sont portés sur ce type de catalyseurs composites très attrayants.

Tableau récapitulatif des performances électrochimiques

Le **Tableau I.7** recense les performances électrocatalytiques de divers catalyseurs à base de spinelles de métaux de transition 3d vis-à-vis de la RDO et de la RRO. Les huit premières lignes du tableau sont consacrées aux matériaux non supportés. Cependant, du fait de la faible conductivité électronique de ces oxydes, un mélange mécanique avec un matériau carboné a été réalisé avant chaque mesure électrochimique. Les lignes suivantes sont dédiées aux performances de matériaux hybrides. Comme il peut être observé dans le tableau, ces composites présentent des performances électrochimiques plus élevées ainsi qu'une meilleure stabilité.

Tableau I.7 Caractéristiques des catalyseurs bifonctionnels de type spinelle en milieu KOH 0,1 M et à une vitesse de rotation de 1600 rpm, E_{RDO} et E_{RRO} choisis à des densités de courant de 10 et -3 mA cm^{-2} respectivement.

Catalyseurs BOC ; Charge catalytique / mg cm^{-2}	**E_{RDO} / E_{RRO} / V vs. ERH** ΔE / mV	**n @ 0,6 V**	**b_{RRO} / b_{RDO} / mV dec^{-1}**	**Stabilité**	**Réf**
$CoMn_2O_4$ (microsphere)+ Super P; 0,20	1,890 / 0,5120 1370	--	--	--	[146]
$MnCo_2O_4$ + CNT; 0,10	1,782 / 0,642 1140	--	--	--	[138]
$CoFe_2O_4$ amorphe+ Carbone Vulcan; 0,20	1,700 / 0,650 1050	--	54 / 102	--	[147]
$CoFe_2O_4$ + Carbone Vulcan; 0,20	1,760 / 0,750 1010	--	54 / 137	--	[147]
$LiCoO_2$ + Carbone Vulcan; 0,25	1,580 / 0,550 1030	--	--/ 52	--	[148]
$NiCo_2O_4$ + Acetylene black; --	1,902 / 0,572 1330	3,8	--	Perte de 5 % @ -0,8 V Stable @ 0,8 V pendant 750 min	[149]
$CoMn_2O_4$ + Carbone Vulcan; 0,10	1,820 / 0,750 1007	3,7	65 / 64	5 % de perte @ 0,80 V pendant 8 h	[150]
$MnCo_2O_4$ + Carbone Vulcan; 0,10	1,740 / 0,620 1120	3,5	61 / 55	5 % de perte @ 0,80 V pendant 8 h	[150]
Co_3O_4-$MnCo_2O_4$/NRGO; 0,12	1,680 / 0,770 910	4,0	50 / 80	14 % de perte @ 0,66 V 4 % de perte @ 1,66 V pendant 8 h	[140]
$NiCo_2O_4$/C-Vulcan; 0,20	1,670 / 0,680 990	3,9	-- / 79	9 % de perte @ 0,60 V pendant 10 h	[135]
$NiCo_2S_4$/S,NRGO; 0,28	1,742 / 0,772 970	3,8	-- / --	15 % de perte @ 0,60 V pendant 10 h	[141]
$CoFe_2O_4$/RGO; 1,43	1,752 / 0,762 990	3,8	67 / --	6 % de perte @ 0,62 V 9 % de perte @ 1,60 V pendant 10 h	[142]
$MnCo_2O_4$/CNT; 0,10	1,722 / 0,732 990	4,0	106 / --	--	[138]
$CoMn_2O_4$ / PDDA-CNT; 1,43	1,738 / 0,889 849	3,1	--	--	[151]
$CoFe_2O_4$/MC; 0,32	1,602 / 0,772 830	3,9	-- / 92	10 % de perte @ 0,50 V 7 % de perte @ 1,60 V pendant 5 h	[139]
Co@Co_3O_4 / NC ; 0,20	1,640 / 0,780 860	3,8	-- / 91	10 % de perte @ 0,77 V pendant 20 h	[152]

NRGO : Oxyde de graphène réduit dopé à l'azote, RGO : Oxyde de graphène réduit, PDDA : poly (chlorure de diallyldiméthylammonium), CNT et NC : Nanotubes de carbone, MC : Carbone mésoporeux

I.5.4.3. Famille des hydroxydes

Définitions

Il existe plusieurs types d'hydroxydes, dont les hydroxydes double lamellaire (LDH : Layered Double Hydroxide). Ils appartiennent à la grande famille de matériaux d'argile bidimensionnelle (2D) qui peuvent être représentés par la formule générale : $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}\left[A_{x/n}\right]^{n-}.\,m\,H_2O$ [153]. La **Figure I.17** illustre schématique la structure des LDHs. Elle est composée de couches formées par un réseau de sites octaédriques dans lesquels les sommets sont représentés par des ions hydroxydes HO^- et le centre, par un cation divalent (M^{II}) ou trivalent (M^{III}).

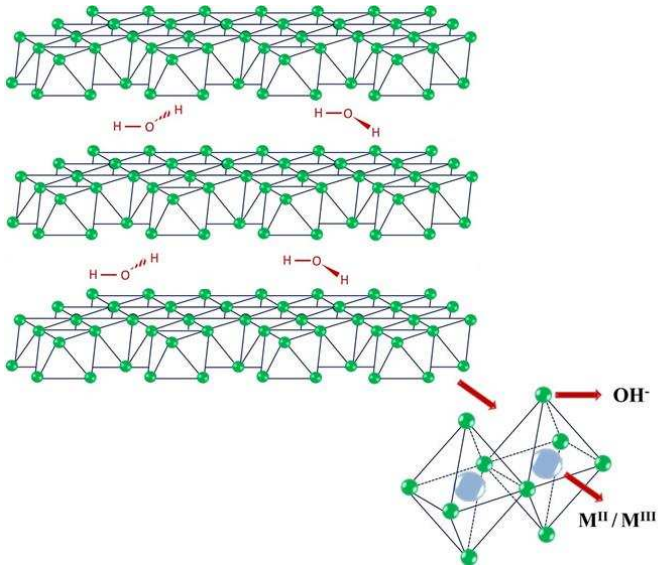


Figure I.17 Représentation schématique d'un hydroxyde double lamellaire.

L'espace inter-couches est généralement la localisation idéale pour des molécules d'eau ou divers anions. Ces molécules peuvent être liées aux groupements hydroxydes présents dans les couches, du fait de leur positionnement géométrique favorable. Cependant, les anions ainsi intercalés sont faiblement liés, et donc plus facilement échangeables. Ainsi, la distance inter-couches est un paramètre modulable et dépendant des espèces anioniques. Ces matériaux présentent donc d'excellentes propriétés d'expansion [153]. De plus, selon la nature des éléments anioniques présents dans les galeries inter-couches, les propriétés physico-chimiques du matériau diffèrent, le rendant ainsi extrêmement intéressant, compte tenu de sa flexibilité [154].

Les méthodes de synthèse

Plusieurs méthodes de synthèse permettant la préparation de LDH sont décrites dans la littérature. C'est le cas de la méthode par co-précipitation, qui comporte une simple précipitation simultanée, effectuée à température ambiante, entre deux ions métalliques [155]. La voie hydro solvothermale peut également être utilisée. Le groupe de Jaroniec et al. a synthétisé un double oxyde/hydroxyde de NiCo supporté sur un oxyde de graphène réduit et dopé à l'azote par cette méthode [156]. Les composés tels que NiFe-LDH présentent une structure en double couche d'hydroxydes très particulière qui favorise grandement la cinétique de la RDO en milieu alcalin. Son activité peut être améliorée à l'aide de support carboné. Song et al. ont préparé un CoMn-LDH possédant une activité en RDO similaire à un NiFe-LDH. Selon ces auteurs, ce résultat est dû à la formation d'une couche amorphe en surface et à la possible accumulation des espèces actives Co(IV) au sein de cette couche de catalyseur.

Tableau récapitulatif des performances électrochimiques

La **Tableau I.8** répertorie quelques matériaux utilisés pour les réactions de RRO et RDO. Il s'agit d'une liste non exhaustive de récents catalyseurs à base d'hydroxydes supportés ou non. D'autres hydroxydes que les LDHs peuvent également être utilisés comme catalyseurs bifonctionnels ; c'est notamment le cas des hydroxydes de métaux de transition qui présentent de hautes performances en RDO [157, 158], ou encore en RRO [159, 160]

Tableau I.8 Caractéristiques des catalyseurs bifonctionnels en milieu KOH 0,1 M et à une vitesse de rotation de 1600 rpm, E_{RDO} et E_{RRO} choisis à des densités de courant de 10 et -3 mA cm^{-2}, respectivement. Les potentiels sont exprimés en V vs. ERH.

Catalyseurs BOC Charge catalytique / mg cm^{-2}	**E_{RDO} / E_{RRO} / V vs. ERH** ΔE / mV	**n @ 0,6 V**	**b_{RRO} / b_{RDO} / mV dec^{-1}**	**Stabilité**	**Réf**
$Co(OH)_x$ / NCNT** 0,25	1,570* / 0,750 820	3,8	54 / 36*	--	[159]
$Co(OH)_2$ + NRGO 0,20	1,670 / 0,790 880	3,3	75 / --	5 % de perte @ 0,70 V pendant 4 h	[161]
NiFe-LDH	1,550 / 0,285 1266	2.8	--	--	[36]
NiFe-LDH / Fe-N_x-C	1,539 / 0,793 747	3.9	--	Perte 2,2 mV h^{-1} @ 4 mA cm^{-2} Perte 17,4 mV h^{-1} @ 4 mA cm^{-2} Pendant 24 h	[36]
NiFeMn-LDH	1.490 / 0.580 910	3.4	-- / 47	Perte 17,7 mV h^{-1} @ 10 mA cm^{-2} Pendant 15 h	[162]

NCNT : Nanotubes de carbone dopé à l'azote ; LDH : Double couches d'hydroxyde
** : Mesures effectuées à KOH 1 M, E_{RRO} pris à 1 mA cm^{-2} * : Mesures effectuées sur de la fibre de carbone

I.5.4.4. Bilan

La **Figure I.18** est un graphique de comparaison des différentes familles d'(hydro)oxydes, et représente les surtensions appliquées à -3 mA cm^{-2} pour la RRO et à 10 mA cm^{-2} pour la RDO. Ainsi, pour obtenir un catalyseur bifonctionnel performant, il est nécessaire de tendre vers des surtensions moins élevées concernant les RRO et RDO.

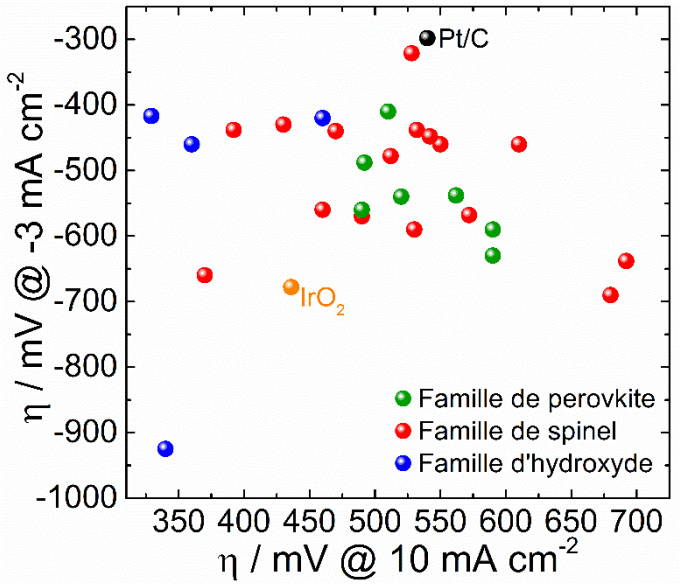


Figure I.18 Comparaison des différentes familles d'(hydro)oxydes, selon les surtensions appliquées en RRO et RDO.

La famille de pérovskites est celle présentant des matériaux dans une gamme de -400 à -650 et 500 à 600 mV. Alors que les familles de spinelles et d'hydroxyde ont tous les deux, des catalyseurs plus performants. Ces matériaux font l'objet de recherches accrues, mais de nos jours, encore trop peu d'hydroxydes de métaux de transition sont reconnus pour leur performance en tant que catalyseurs bifonctionnels.

I.6. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence l'importance de s'orienter vers une production énergétique alternative. Le développement d'un générateur électrochimique réversible unifié « pile à combustible/électrolyseur » en milieu alcalin présente un fort potentiel dans l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique. Malgré ses nombreux avantages, cette technologie ne pourra s'imposer que si les coûts globaux de la pile à combustible et de l'électrolyseur sont minimisés. C'est pourquoi les recherches se focalisent, essentiellement, sur l'élaboration et l'amélioration des matériaux pour électrodes à air stables et réversibles, capables de catalyser à la fois la RRO et la RDO.

Parmi les catégories de catalyseurs précédemment présentées, les structures de type spinelle ont été sélectionnées, pour ces travaux de thèse. En effet, de nombreuses études se sont portées sur des spinelles d'oxydes de métaux de transition (OMT) disséminés à la surface de matériaux présentant une conductivité électronique élevée, à savoir les oxydes de graphène réduit et dopé avec des hétéroatomes (HDRGO). Afin d'améliorer la conception de ce type de catalyseur, il est important de pouvoir identifier les sites actifs, de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi que l'interaction entre la phase oxyde et le support carboné. Le travail proposé au cours de ce travail de thèse est résumé sur la **Figure I.19** :

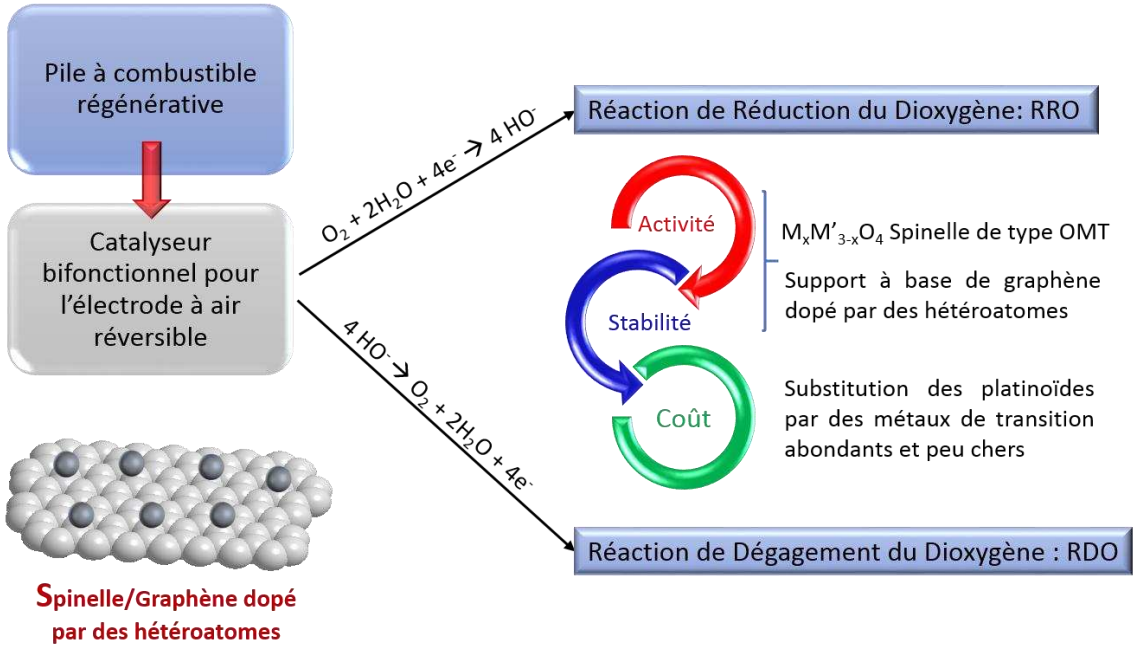


Figure I.19 Schéma illustrant la stratégie à suivre pour le développement de dispositifs régénératifs

I.7. Déroulement de l'étude

Pour chaque catalyseur sélectionné, les mêmes étapes de développement ont été suivies, afin de proposer à la fois une compréhension fondamentale de la RDO et de la RRO à la surface de ces matériaux et d'étudier la viabilité associée à l'utilisation de ces systèmes catalytiques au sein d'un système réversible (**Figure I.20**).

- ✓ Les méthodes de synthèse des catalyseurs ont été inspirées de la littérature.
- ✓ Des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées pour l'ensemble des matériaux.
- ✓ Des tests de caractérisation électrochimique ont été réalisés pour les réactions RRO et RDO.

- ✓ Enfin des tests en conditions réelles de fonctionnement dans un système de pile à combustible ont été réalisés en milieu alcalin.

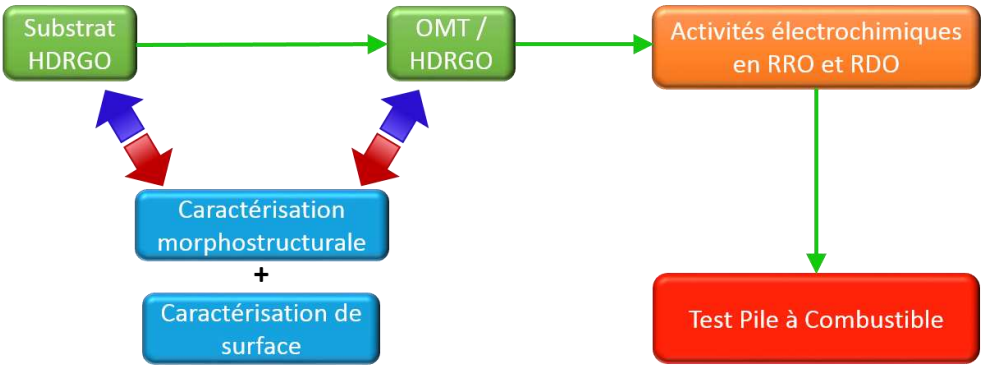


Figure I.20 Schéma résumant la stratégie suivie au cours de ce projet de doctorat.

Le chapitre suivant concerne la partie expérimentale. Une description synthétique des différents protocoles de synthèse utilisés ainsi que des différentes techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques employées lors de ces travaux, sera donc exposée.

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Cette partie concerne la présentation des protocoles de synthèse, des différentes techniques et méthodes de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques utilisées pour ces travaux.

II.1. Nettoyage de la verrerie

La mise en place d'une expérience d'électrocatalyse demande l'utilisation d'éléments de verrerie exempts de toute impureté organique ou métallique. Ainsi, afin d'effectuer les expériences de voltammétrie, il est nécessaire d'éliminer toutes traces de molécules organiques. A cette fin, un protocole de nettoyage mis au point au laboratoire a été utilisé. Ce processus de nettoyage consiste en plusieurs étapes. La verrerie est tout d'abord placée dans une solution acidifiée de permanganate de potassium (99 %, fourni par Sigma Aldrich), pendant 12 heures pour permettre l'oxydation des molécules organiques présentes à la surface du verre. Par la suite, la verrerie est rincée à l'eau ultra pure (Milli Q®, Millipore) dont la résistivité est de 18,2 MΩ cm à 20 °C, puis rincée à l'aide d'une solution aqueuse contenant en volume, un tiers d'eau ultra-pure, un tiers d'acide sulfurique (96 vol. %, VWR) et un tiers de peroxyde d'hydrogène (33 vol. %, VWR). Cette étape a pour but de réduire le résidu de MnO_4^- et ses états d'oxydation intermédiaires (par exemple, MnO_2), et d'éliminer toute autre impureté organique et inorganique. Un rinçage final est réalisé à l'eau chaude et froide dans le but d'éliminer l'ensemble des espèces inorganiques formées au cours du processus d'oxydo-réduction.

Les réacteurs de synthèse en Téflon sont nettoyés par le même protocole de nettoyage. Cela permet d'éliminer toute présence résiduelle de métaux de transition (grâce à l'acidité des solutions de nettoyage employées) et de carbone. En effet, la présence non contrôlée de germes métalliques peut modifier la distribution de taille des nanoparticules synthétisées en induisant des processus de nucléation hétérogène non-contrôlés.

II.2. Synthèse des matériaux

II.2.1. Synthèse de matériaux carbonés

II.2.1.1.Synthèse de l'oxyde de graphite

Le graphène a été utilisé comme support des oxydes de métaux de transition, car il présente une meilleure stabilité, face au carbone Vulcan couramment utilisé. Cela est dû à son haut degré de graphitisation. Dans la littérature, différents protocoles de synthèse d'oxyde de graphite ont émergé durant ces 10 dernières années.

L'oxyde de graphite a été synthétisé à partir de 3 g d'une poudre commerciale de graphite (taille de particules < 20 µm, Acros Organics), en employant la méthode décrite par Hummers et coll. [163]. La poudre de graphite est mise en suspension dans 70 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (96 %, VWR) par agitation mécanique. Une quantité de nitrate de sodium ($NaNO_3$, 90 %, Acros Organics) de 1,50 g est alors ajoutée au mélange réactionnel qui est par la suite refroidi à 0 °C dans un bain contenant un mélange eau-glace. Une quantité de 9 g de permanganate de potassium ($KMnO_4$, ≥ 99 %, Sigma Aldrich) est ajoutée lentement, en maintenant la température du mélange réactionnel à 0 °C, ce qui permet la formation de l'heptoxyde de manganèse (Mn_2O_7), un liquide vert. L'oxydation de la poudre de graphite par cet oxydant puissant a alors lieu, permettant ainsi le greffage de groupements chimiques oxygénés à la surface des feuillets de graphène constituant la structure graphitique. Le mélange est alors laissé à la température de 40 °C pendant 30 min. Le mélange réactionnel, de couleur marron, est ensuite hydrolysé à l'aide de 140 mL d'eau, puis laissé à la température de 98 °C pendant 15 min. Après refroidissement, un ajout de 420 mL d'eau supplémentaire est suivi de celui de 3 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2, 30 %, VWR). La suspension est finalement centrifugée à 6037 g pendant 5 min puis, après élimination du surnageant, le solide présent dans le culot du tube de centrifugation est mis en suspension dans de l'acide chlorhydrique (HCl, 37 %, VWR) avant d'être centrifugé à 6037 g. Le surnageant est de nouveau éliminé et le solide, mis en suspension dans de l'eau ultra-pure, avant d'être à nouveau centrifugé à 6037 g. La procédure de lavage précédemment décrite est répétée trois fois. L'oxyde de graphite ainsi obtenu est finalement séché à l'étuve à 60 °C pendant 12 heures.

II.2.1.2.Synthèse de l'oxyde de graphène (GO)

L'oxyde de graphite préalablement synthétisé est ensuite mis en suspension dans de l'eau ultra-pure, à une concentration de 1 $mg.mL^{-1}$. La suspension est alors placée dans un bain aux ultrasons pendant deux heures, afin d'obtenir l'oxyde de graphène par exfoliation de la structure carbonée.

II.2.1.3.Synthèse de l'oxyde de graphène réduit (RGO)

La réduction de l'oxyde de graphène consiste à ajouter 4,5 g de borohydrure de sodium ($NaBH_4$, ≥ 96 %, Aldrich) à la suspension de GO préalablement obtenue. Le mélange est porté à 80 °C pendant 1 h, sous agitation continue.

Le produit est ensuite récupéré sur filtre Millipore® présentant une taille de pores de 0,22 µm, fourni par Fisher-Bioblock, puis rincé plusieurs fois à l'eau ultra-pure, et finalement séché à 40 °C pendant 12 h afin d'obtenir l'oxyde de graphène réduit.

II.2.1.4.Synthèse de l'oxyde de graphène réduit dopé par des hétéroatomes d'azote (NRGO)

Ce matériau NRGO est obtenu par traitement chimique de l'oxyde de graphène synthétisé selon le protocole de Hummers. En effet, la réduction de l'oxyde de graphène et son dopage par les hétéroatomes se réalisent simultanément. La synthèse du NRGO est effectuée par voie solvothermale à l'aide d'un autoclave en acier muni d'un corps en téflon d'un volume total de 125 mL. Le taux de remplissage a été fixé à 60 % et le solvant utilisé est l'éthanol (≥ 99.8 %, Fluka). La concentration de la suspension en GO dans l'éthanol a été fixée à 0,35 mg. mL^{-1}. À 2 mL de précurseur azoté utilisé, une solution d'ammoniaque (25 %, VWR) est alors ajoutée à la suspension. L'autoclave est alors laissé à 160 °C pendant 3 heures. Le produit final est obtenu après filtration sur filtre Millipore® 0,22 µm (Fisher), lavage à l'eau ultra-pure, puis séchage à l'étuve à 60 °C pendant 12 heures.

II.2.2. Synthèse de catalyseurs d'oxydes de métaux de transition supportés

II.2.2.1.Synthèse des cobaltites de cobalt supportés

Les oxydes de métaux de transition, Co_3O_4 supportés ont été synthétisés à l'aide d'une méthode solvothermale. Les supports utilisés sont des matériaux dérivés du graphène qui ont été préalablement synthétisés. Tout d'abord, le matériau carboné est mis en suspension dans l'éthanol (≥ 99.8 %, Fluka) à une concentration de 0,66 mg. mL^{-1}. Cette suspension est alors homogénéisée sous ultrasons pendant 1 h. Un sel métallique $Co(Ac)_2$ (≥ 98 %, Acros Organics) dont la masse dépend du taux de charge métallique souhaité est alors ajouté (voir **Tableau II.1**). Une solution ammoniacale d'un volume de 2 mL (25%, VWR) et 2 mL d'eau ultra-pure sont ajoutées au mélange réactionnel. Ce mélange est alors laissé sous agitation à 80 °C pendant 12 h. Après refroidissement, la suspension est versée dans le corps en téflon (volume de 125 mL) d'un autoclave en acier. Le taux de remplissage a été fixé à 60 %. Cet autoclave est ensuite laissé à 160 °C pendant 3 h. Le produit final est obtenu après récupération sur filtre Millipore® 0,22 µm (fourni par Fisher), lavage à l'eau ultra-pure, puis séchage à l'étuve à 60 °C pendant 12 heures.

Tableau II.1 Quantité de précurseurs utilisée pour les synthèses de différents matériaux Co_3O_4/NRGO

Quantité en cobalt / % en masse	m $Co(Ac)_2$ / mg	m RGO / mg
20	29,1	39,7
30	49,0	39,5
50	114,2	39,4
70	268,8	39,4

II.2.2.2.Synthèse de cobaltites de nickel supportées

Les cobaltites de nickel $NiCo_2O_4$ supportées ont été synthétisées par voie solvothermale, en présence d'un tensioactif polymère et d'un solvant réducteur. L'oxyde de graphène réduit (RGO), préalablement synthétisé, est mis en suspension dans 60 mL d'éthylène glycol (99,8 %, Sigma-Aldrich). La concentration en RGO est fixée à 1 mg mL^{-1}. La suspension est laissée 1 heure dans un bain aux ultrasons. 80 mg de polyvinylpyrrolidone (PVP, ~10000 en masse, VWR) est ajouté, puis laissé 1 heure sous ultrasons. 1,20 g d'acétate de cobalt $Co(Ac)_2$ (≥ 98 %, Acros Organics) et 0,60 g d'acétate de nickel $Ni(Ac)_2.4\ H_2O$ (99 %, Acros Organics) sont alors ajoutés au mélange réactionnel. Celui-ci est laissé sous agitation pendant 3 heures ; la couleur est alors rouge sang. Pour un dopage du support aux hétéroatomes d'azote, une solution ammoniacale (4 mL) est alors ajoutée, ce qui conduit à un changement de couleur, passage du rouge au marron Le mélange est finalement centrifugé à 13584 g pendant 5 min puis, après élimination du surnageant, le solide présent dans le culot du tube de centrifugation est mis en suspension dans une solution 1 $mol.L^{-1}$ de carbonate de sodium (Na_2CO_3, ≥ 99,0 %, Sigma-Aldrich) avant d'être centrifugé à 13584 g. Le surnageant est de nouveau éliminé et le solide est mis en suspension dans de l'eau ultra-pure, avant d'être de nouveau centrifugé à 13584 g. La procédure de lavage précédemment décrite est répétée trois fois. Le produit ainsi obtenu est finalement séché à l'étuve à 60 °C pendant 12 heures. Le solide gris obtenu est finalement calciné à 350 °C sous air pendant 3 heures, avec une rampe de de température de 50 °C min^{-1}.

II.3. Techniques de caractérisations électrochimiques

Les matériaux synthétisés au cours de ces travaux ont été caractérisés par des techniques électrochimiques. Ces différentes méthodes d'analyses électrochimiques sont présentées par la suite. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, les procédures employées pour tester l'ensemble des catalyseurs est demeuré identique tout au long de l'étude et sont décrites ci-après.

II.3.1. La cellule électrochimique

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule conventionnelle en pyrex à trois électrodes présentant un volume de 50 mL (**Figure II.1**).

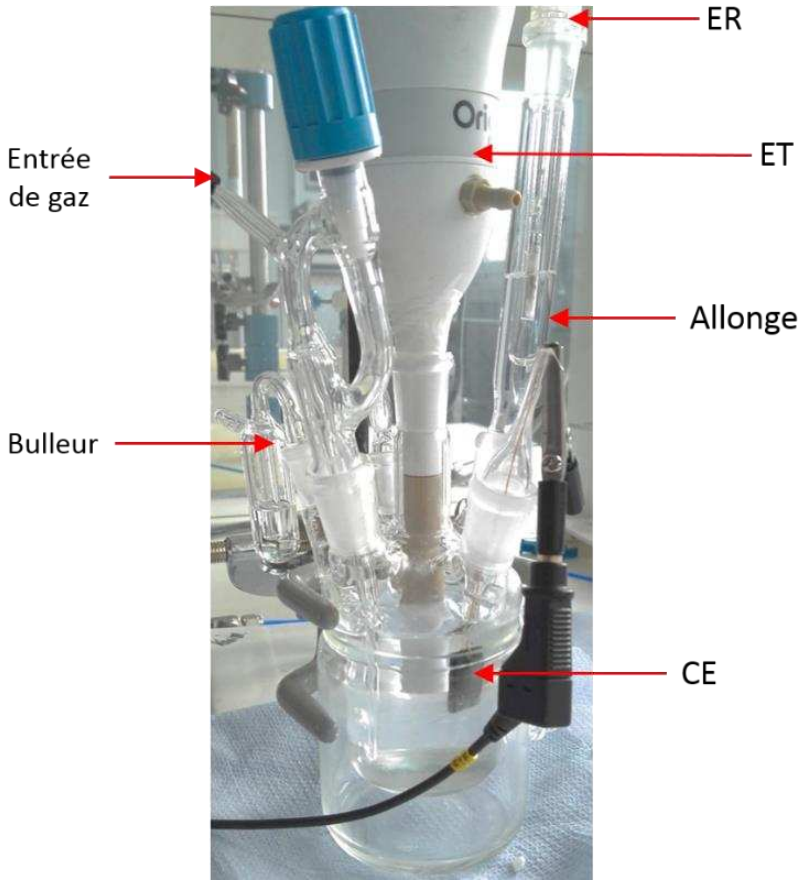


Figure II.1 Cellule électrochimique à 3 électrodes

Les différents éléments constituant la cellule à trois électrodes sont les suivants :

- ✓ L'électrode de travail (ET) qui, dans le cadre de cette étude peut être une électrode à disque et à anneau tournants ou bien une électrode à disque tournant. Ces électrodes sont munies d'un disque de carbone vitreux sur lequel une encre catalytique contenant le catalyseur est déposée.
- ✓ Une électrode de référence (ER) qui est mise en contact dans l'électrolyte grâce à une allonge en verre. Une électrode au calomel saturée ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{aq}^{sat}$), dont le potentiel est de 0,242 V vs. ESH ou bien encore une électrode à oxyde mercureux (Hg/HgO/KOH 1 $mol.L^{-1}$) dont le potentiel est de 0,158 V vs. ESH ont été utilisées comme électrodes de référence. Dans ce manuscrit, toutes les valeurs de potentiel sont exprimées par rapport à l'électrode de référence à hydrogène (ERH).
- ✓ Une contre-électrode (CE) constituée d'une plaque de carbone vitreux qui permet le passage du courant dans le circuit extérieur. Sa surface est choisie pour qu'elle soit très

supérieure à la surface de l'électrode de travail, de façon à ne pas être limité par les phénomènes électrochimiques à la surface de cette électrode.

- ✓ Une entrée de gaz dont le capillaire plonge au fond de la cellule, ce qui permet dans le cadre de cette étude, de faire buller de l'azote ou de l'oxygène. L'azote (N_2 Qualité U, Air Liquide) est utilisé afin de désoxygéner le milieu électrolytique et de permettre ainsi la réalisation des mesures électrochimiques sous atmosphère inerte. L'oxygène (O_2, Qualité Alphagaz 1, Air Liquide) est utilisé pour les mesures des performances catalytiques des matériaux vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement de dioxygène.
- ✓ Un bulleur est employé en tant que sortie de gaz.

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une solution électrolytique qui constitue un conducteur ionique. Celui-ci est une solution aqueuse basique obtenue par la dissolution de pastilles de KOH (86,5 %, VWR) dans l'eau ultra-pure (Milli Q®, Millipore) dont la résistivité est de 18,2 MΩ cm à 20 °C. Les caractéristiques de l'électrolyte choisi sont résumées dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2 Caractéristiques de l'électrolyte choisi pour réaliser les études électrochimiques [164]

Sel utilisé	KOH
Impuretés / $mg.L^{-1}$ (données ICP, à 25°C)	Cu = 17 ± 0.5 Fe = 4 ± 0,2 Mg = 1 ± 0.05 Zn = 1 ±0.05
Concentration / $mol.L^{-1}$	1,0
Viscosité cinématique υ / $cm^2.s^{-1}$	1,0 x 10^{-2}
Coefficient de diffusion du dioxygène D_0 / $cm^2.s^{-1}$	1,8 x 10^{-5}
Concentration maximale de dioxygène dans la solution à 20 °C C_0/ $mol.L^{-1}$	7,8 x 10^{-4}

II.3.2. Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel

Cette méthode permet de caractériser les phénomènes électrochimiques ayant lieu à l'interface électrocatalyseur / électrolyte sous l'effet du potentiel d'électrode appliqué.

Cette technique consiste à appliquer de façon répétitive à l'électrode de travail, un potentiel variant linéairement en fonction du temps entre deux valeurs extrêmes (limite supérieure E_{sup} et inférieure E_{inf}) et ce, par l'intermédiaire d'un potentiostat. La réponse en courant du système électrochimique est alors enregistrée, ce qui permet d'obtenir des courbes intensité-potentiel appelées voltammogrammes [165].

Sur un voltammogramme, il est possible d'observer des réactions d'oxydation ou de réduction. Par convention, l'occurrence d'une réaction d'oxydation se traduit par l'apparition d'un courant positif alors qu'une réaction de réduction se manifeste par l'apparition d'un courant négatif. La visualisation de ces phénomènes permet d'obtenir la signature associée au comportement électrochimique du matériau étudié dans un électrolyte donné.

Les voltammogrammes obtenus pour les différents catalyseurs sont enregistrés en milieu électrolytique alcalin (KOH 1 M) saturé en diazote, par application d'une vitesse de variation linéaire de potentiel de 20 $mV.s^{-1}$ (valeur de comparaison de nos résultats avec la littérature ; d'autres valeurs sont utilisées pour des cas explicites). Les données expérimentales présentées dans ce manuscrit ont été enregistrées après plusieurs cycles voltammétriques (50 cycles) réalisés entre 0,70 et 1,55 V vs. ERH. Ce pré-cyclage est nécessaire à la stabilisation du comportement électrochimique du matériau.

II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui permet d'analyser les phénomènes se produisant à l'interface électrode / électrolyte. Le principe est d'appliquer une perturbation électrique sinusoïdale de faible amplitude au système électrochimique autour d'un point d'équilibre et de mesurer sa réponse en fréquence. Un circuit équivalent électrique modélisant cette réponse permet alors d'obtenir les caractéristiques électriques de l'interface électrode / électrolyte. Lors de ces travaux, cette méthode est utilisée pour appliquer une correction de chute ohmique à toutes les mesures électrochimiques.

Les mesures effectuées lors de ce travail sont réalisées par application d'une perturbation d'une amplitude de 10 mV autour d'une valeur de potentiel pour laquelle aucun phénomène faradique n'affecte la surface du matériau catalytique (zone capacitive). L'analyse en fréquence est réalisée entre 100 kHz et 0,1 Hz. Un circuit en série composé d'une résistance et d'une capacité a été choisi comme circuit modèle (**Figure II.2**). Toutes les mesures électrochimiques sont alors corrigées par la résistance de la cellule ainsi mesurée, selon l'équation (7).

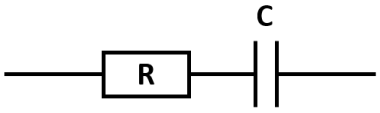


Figure II.2 Schéma d'un circuit en série composé d'une résistance et d'une capacité

$$E_{Corr} = E_{Exp} - R_{Cell} j \qquad (Éq .7)$$

avec E_{Corr}, le potentiel corrigé ; E_{Exp}, le potentiel expérimental ; R_{Cell}, la résistance de la cellule et j la densité de courant mesurée.

II.3.4. L'électrode à disque tournant (EDT)

L'électrode à disque tournant (EDT) est constituée d'un disque en carbone vitreux fixé à l'extrémité d'une tige isolante en téflon, dont la partie supérieure est reliée à un contrôleur qui permet fixer la vitesse de rotation de l'axe de l'électrode. Elle est alimentée en courant ou en tension par un générateur. La vitesse de rotation de l'électrode est contrôlée par un potentiomètre et cette dernière varie de quelques centaines à quelques milliers de tours par minute (rpm). Celle utilisée dans nos travaux est de marque Origalys. La surface géométrique du disque en carbone vitreux est de 0,071 cm^2.

La mise en mouvement relatif de l'électrode par rapport à l'électrolyte permet l'instauration d'un régime de convection forcée, ce qui permet l'obtention d'un régime de diffusion stationnaire. En raison de la rotation de l'électrode, le flux d'électrolyte présent au voisinage de l'électrode est expulsé du centre vers la périphérie du disque de carbone vitreux (**Figure II.3**). Cette éjection crée un mouvement d'aspiration de l'électrolyte, mouvement perpendiculaire à la surface de l'électrode et dirigé vers le centre du disque. La résolution rigoureuse des équations hydrodynamiques et de l'équation de diffusion convective permet alors de séparer les contributions cinétiques et diffusionnelles du courant mesuré et donc d'extraire les paramètres cinétiques gouvernant la réaction de réduction d'oxygène (RRO).

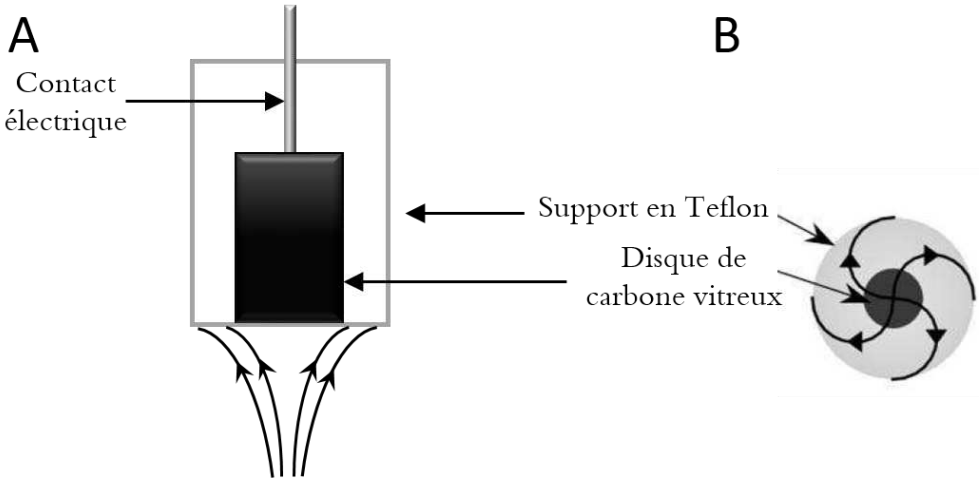


Figure II.3 Schéma de la convection de l'électrolyte sur l'électrode en rotation. Les flèches représentent les lignes de courant de l'électrolyte ; A) vue de côté en coupe ; B) vue de dessous

Après stabilisation du catalyseur présent à la surface de l'électrode par voltammétrie cyclique (paragraphe II.3.2), l'étude cinétique de la RRO est réalisée. Après saturation de l'électrolyte alcalin en oxygène pendant 30 minutes (par bullage), une vitesse de rotation (400,

600, 900, 1250, 1600 ou 2500 rpm) est imposée à l'électrode. Une courbe de polarisation est alors enregistrée à une vitesse de 5 $mV.s^{-1}$ entre 1,05 et 0,25 V vs. ERH.

Calcul du courant cinétique et du nombre d'électrons échangés par la méthode de Koutecky-Levich :

L'étude de la RRO nous permet d'observer une variation de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué. La densité de courant total associée au processus de réduction est définie par l'expression de Koutecky-Levich (Éq. 8) :

$$\left|\frac{1}{j}\right| = \left|\frac{1}{j_L^{diff}}\right| + \left|\frac{1}{j_C}\right| \qquad \text{(Éq. 8)}$$

avec j_L^{diff}, la densité de courant limite de diffusion qui est indépendante du potentiel d'électrode et qui dépend uniquement de la vitesse de rotation de l'électrode, de la diffusion des espèces électroréactives en solution et des propriétés de l'électrolyte et j_C la densité de courant cinétique qui dépend uniquement des paramètres cinétiques de la réaction.

L'utilisation de cette équation suppose qu'une étape de transfert électronique est limitante au cours du processus de réduction. De plus, la réaction est supposée du premier ordre par rapport à la molécule de dioxygène.

La densité de courant limite peut être exprimée selon l'équation (9) (Equation de Levich [166]).

$$j_L^{diff} = 0{,}201 n F D^{2/3} \upsilon^{-1/6} C_0 \sqrt{\Omega} \qquad \text{(Éq. 9)}$$

avec n : nombre d'électrons échangés ; F : constante de Faraday ; D : Coefficient de diffusion du dioxygène dans l'électrolyte ; υ : viscosité cinématique de l'électrolyte ; C_0 : concentration du dioxygène dans l'électrolyte ; Ω : vitesse de rotation de l'électrode (exprimée en rpm lorsque le coefficient 0,201 est utilisé).

La densité de courant cinétique peut être exprimée par l'équation (10) :

$$j_C = nFkC_0 \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) \qquad \text{(Éq. 10)}$$

α : le coefficient de transfert, k : la constante de vitesse de l'étape cinétiquement limitante du processus de réduction, η : la surtension, T : la température et R : la constante des gaz parfaits.

Les droites $1/j = f(1/\Omega^{1/2})$ sont alors tracées pour chaque valeur de potentiel d'électrode. Il s'agit des droites de Koutecky-Levich, permettant de déterminer le nombre d'électrons

échangés lors de la réaction de RRO sur le catalyseur étudié (par détermination de la pente des droites et grâce à la connaissance des paramètres F, D, ν et C_0). De plus, l'ordonnée à l'origine de ces droites permet de déterminer j_C pour chaque valeur de potentiel d'électrode.

Calcul des pentes de Tafel :

La densité de courant cinétique, j_C, peut s'exprimer en fonction de la surtension η, du courant d'échange j_0, des taux de recouvrement à E et E_{eq} respectivement θ et θ_e et de la pente de Tafel b, en utilisant le courant d'adsorption de O_2 sur le catalyseur j_L^{ads} et le courant limite de diffusion associé à la diffusion du dioxygène à travers le film constitué par la couche catalytique j_L^{film} [167, 168] :

$$\frac{1}{|j_C|} = \frac{1}{j_L^{ads}} + \frac{1}{j_L^{film}} + \frac{1}{j_0 \frac{\theta}{\theta_e} \exp(|\eta / b|)} = \frac{1}{|j_L|} + \frac{1}{j_0 \frac{\theta}{\theta_e} \exp(|\eta / b|)} \qquad \text{(Éq. 11)}$$

Pendant le processus catalytique, l'étape d'adsorption est plus rapide que l'étape de transfert d'électrons, ce qui permet d'émettre l'hypothèse que les taux de recouvrement à E et E_{eq} sont égaux, à chaque potentiel.

Le terme j_L de l'équation (11) regroupe les deux densités de courant limites d'adsorption d'O_2 et de diffusion à travers le film qui sont caractéristiques de la couche catalytique étudiée et ne dépendent ni de la vitesse de rotation de l'électrode, ni du potentiel d'électrode appliqué. De plus, sachant que $\lim_{\eta \to \infty} {}^{1}/_{j_C} = {}^{1}/_{j_L}$ on peut écrire :

$$\eta = E - E_{eq} = -b \left[\ln \frac{j_L}{j_0} + \ln \frac{j_c}{j_L - j_c} \right] \qquad \text{(Éq. 12)}$$

Ainsi, en traçant $\text{Ln} \frac{j_C}{j_L - j_C}$ = f(η), on obtient une droite de pente b (Pente de Tafel). La densité de courant d'échange j_0 peut alors ensuite être déterminée [169].

De plus, cette électrode est aussi utilisée pour étudier la cinétique des réactions de dégagement du dioxygène (RDO) dans le but d'éliminer les bulles de gaz formées au cours du processus de la surface de l'électrode et ainsi éviter toute perturbation du signal mesuré. Une vitesse de rotation de 1600 rpm (valeur de référence dans la littérature) est appliquée.

Afin d'approcher les conditions quasi-stationnaires, de faibles vitesses de variation linéaire de potentiel ont aussi été appliquées (v = 5 $mV.s^{-1}$). Les courbes de polarisation enregistrées ont permis de déterminer, en se plaçant dans le cadre de l'approximation de Tafel,

les paramètres cinétiques de la réaction (pente de Tafel, densité de courant d'échange) à partir des droites de Tafel obtenues en traçant les courbes E = f(Log j), d'après l'équation (13) [160].

$$\eta = E - E_{eq} = b \times \log\frac{j}{j_0} \qquad \text{(Éq. 13)}$$

II.3.5. Electrode à disque et anneau tournants (EDAT)

Les applications de l'EDAT sont nombreuses dans le domaine de l'analyse électrochimique et en particulier dans l'étude des mécanismes réactionnels, de détection et d'identification d'espèces intermédiaires. L'EDAT est constituée d'un disque en carbone vitreux qui a une surface géométrique de 0,196 cm^2, et d'un anneau en platine dont la surface géométrique est de 0,110 cm^2. Le disque et l'anneau sont concentriques et séparés par un anneau isolant en téflon (**Figure II.4**). Un moteur permet d'assurer la rotation à vitesse constante du disque et de l'anneau. Lors de l'utilisation de cette électrode, le disque et l'anneau sont polarisés par l'intermédiaire d'un bipotentiostat (Autolab PGSTAT302N).

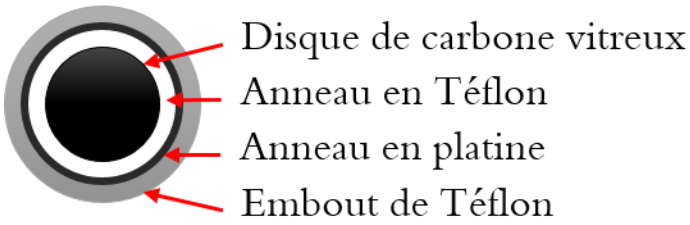


Figure II.4 Schéma de la surface d'un embout d'électrode EDAT

Pour ces travaux, une électrode à disque et anneau tournants fournie par la société PINE Instrument a été utilisée pour l'étude du mécanisme de la réaction de réduction du dioxygène sur les différents catalyseurs que nous avons synthétisés. Au cours du processus de réduction (RRO), des espèces peroxyde peuvent être formées par échange de deux électrons par molécule de dioxygène. Pour déterminer la quantité de peroxyde formée sur le disque en fonction du potentiel d'électrode appliqué, il suffit d'appliquer une polarisation linéaire cathodique au disque, et de maintenir l'anneau à une valeur de potentiel constante de 1,20 V vs. ERH. L'application de ce potentiel d'électrode à l'anneau permet d'oxyder les espèces peroxyde éventuellement formées sur le disque, espèces qui sont entraînées par convection vers l'anneau en platine. Les courants mesurés sur le disque et sur l'anneau permettent de déterminer la quantité de peroxyde formée ainsi que le nombre d'électrons échangés par molécule de dioxygène, et ce, connaissant le coefficient de collection de l'anneau (équations 14 et 15) [170, 171]. Cette détermination peut de plus être opérée à chaque valeur de potentiel d'électrode appliquée au disque.

$$\%\, HO_2^- = 200 \times \frac{I_a/N}{|I_d| + I_a/N} \qquad \text{(Éq. 14)}$$

$$n = 4 \times \frac{|I_d|}{|I_d| + {I_a}/{N}} \quad \text{(Éq. 15)}$$

N est le coefficient de collection de l'anneau (Fraction de l'espèce électroréactive formée sur le disque et oxydable sur l'anneau). Ce coefficient de collection (N) est déterminé à l'aide d'une solution de $K_3Fe(CN_6)$ à la concentration de 10 mmol L^{-1}, dans un milieu électrolytique de type KOH 1 mol.L^{-1} sous flux d'azote et calculé à partir des courants mesurés sur l'anneau (I_a) et sur le disque (I_d), selon l'équation (16) [170]. Dans le cas du système utilisé au laboratoire le coefficient de collection déterminé par cette méthode est alors de 22,1 %.

$$N = \frac{I_a}{|I_d|} \quad \text{(Éq. 16)}$$

II.3.6. Préparation et dépôt des encres catalytiques

Afin d'effectuer un dépôt homogène et de quantitativement contrôler la quantité de catalyseur déposé sur les disques de carbone vitreux (électrode de travail), une encre catalytique est, au préalable, réalisée. Un mélange contenant 5 mg de poudre catalytique, 750 µL d'isopropanol (≥ 99,8 %, Sigma-Aldrich), 250 µL d'eau ultra-pure et 60 µL de Nafion® à 5 % en masse dans des alcools aliphatiques (Sigma Aldrich) est soigneusement homogénéisé sous ultrasons pendant 1 h. Une fois homogénéisée, un volume de 3 µL de cette suspension est déposé sur le disque de carbone vitreux de l'électrode à disque tournant (surface géométrique de 0,071 cm^2). Le dépôt est alors séché sous une atmosphère inerte d'azote. Pour les expériences réalisées au moyen de l'électrode à disque et à anneau tournants, un volume de 8,3 µL de l'encre catalytique est déposé sur le disque de carbone vitreux ayant une surface géométrique de 0,196 cm^2. La charge catalytique ainsi déposée sur le disque de carbone vitreux à chaque expérience menée, est constante et a une valeur de 0,2 mg.cm^2. Il est à noter qu'avant tout dépôt d'encre, l'embout de carbone est poli en présence d'alumine (0,3 µm) et nettoyé à l'acétone puis à l'eau sous ultrasons.

II.3.7. Test de stabilité

Dans le but d'évaluer la stabilité des catalyseurs, des tests sont effectués par imprégnation d'une mousse de nickel avec l'encre catalytique. La stabilité d'un catalyseur est sa capacité à conserver ses performances catalytiques pendant une durée étendue. Le catalyseur doit ainsi répondre aux critères de stabilité pendant une période raisonnable. Ce test dépend donc de la composition chimique des matériaux synthétisés.

L'épaisseur de la mousse de nickel utilisée est de 1,6 mm. Elle présente une porosité de 95 % fournie par Goodfellow. La surface géométrique de la mousse de nickel utilisée pour les

tests est de 1 cm^2. Les tests de stabilité sont effectués dans une cellule à trois électrodes thermostatée à 20 °C. La mousse de nickel constitue l'électrode de travail, la contre-électrode est une plaque de carbone vitreux et une électrode d'argent $Ag/AgCl/KCl_{aq}^{sat}$ sert d'électrode de référence. Ces tests sont réalisés en milieu KOH 8 $mol.L^{-1}$, sous flux d'azote, avec une charge catalytique de 4 $mg.cm^{-2}$. Cette méthode permet d'évaluer la variation du potentiel au cours du temps à courant constant et donc d'évaluer la perte d'activité des catalyseurs en fonction du temps.

II.3.8. Test en pile

Certains des catalyseurs étudiés au cours de ce projet de thèse ont par la suite été testés dans un système de type pile à combustible O_2/H_2 à membrane échangeuse d'anions.

II.3.8.1.L'assemblage membrane-électrode (MEA).

L'assemblage membrane-électrode (MEA : Membrane Electrode Assembly) constitue le cœur de pile, et se compose de deux électrodes : la cathode et l'anode, séparées par une membrane A201 fournie par Tokuyama, permettant la conduction ionique par échange d'anions HO^-. La surface géométrique des électrodes est de 5 cm^2. Il existe deux différentes méthodes d'assemblage membrane-électrode reporté jusqu'à ce jour : le CCB, Catalyst Coated Backing et le CCM, Catalyst Coated Membrane [24]. Le CCB est une technique qui consiste à déposer les catalyseurs anodique et cathodique sur deux couches de diffusion des gaz différentes, puis la MEA est effectuée par pressage à chaud à l'aide d'un dispositif en sandwich (**Figure II.5**). Le CCM, quant à lui, est une technique, consistant à déposer directement les catalyseurs cathodique et anodique sur chaque face de la membrane alcaline. Les dépôts s'effectuent par aérographe. Pour chaque technique de MEA, la préparation d'une encre catalytique est nécessaire.

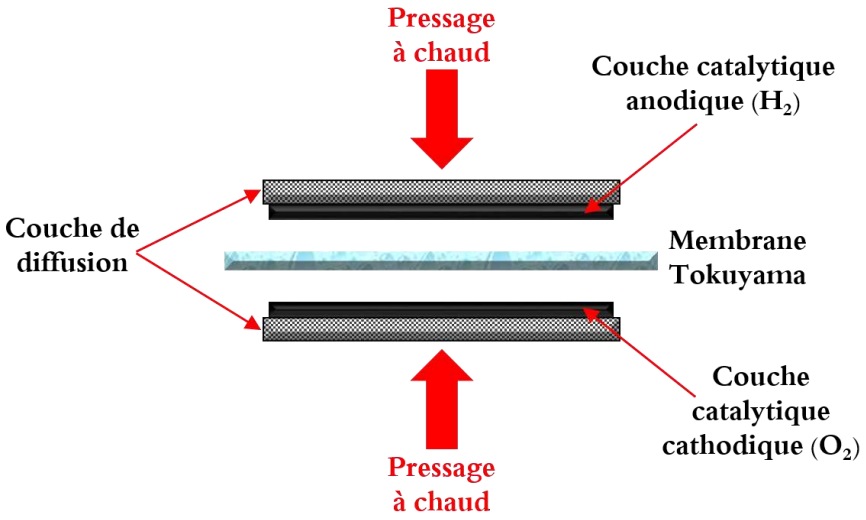


Figure II.5 Schéma présentant le processus d'assemblage CCB, par pressage à chaud mis en œuvre pour l'obtention des MEAs.

Les encres catalytiques ont été réalisées par mélange de 20 mg de poudre catalytique, de 1000 µL d'isopropanol et de 60 µL d'eau ultra-pure. Après dépôt sur les couches de diffusion et séchage à l'étuve (50 °C) pendant 8 heures, une suspension aqueuse de 680 µL d'ionomère alcalin AS-4, fournie par Tokuyama (5 % massique dans des alcools aliphatiques) est ajoutée puis séchée à l'étuve à 50 °C pendant 12 heures. Les couches de diffusion sont constituées d'un tissu de carbone sur lequel est déposée la couche de diffusion commercialisée (40 % massique de polytétrafluoroéthylène, PTFE). À l'anode un matériau catalytique constitué de Pt/C commercial fourni par Johnson Matthey (40 % massique en platine) a été utilisée. À la cathode, les catalyseurs constitués de métaux de transition synthétisés ou étudiés au cours de ce travail de thèse ont été employés. L'assemblage membrane-électrode est effectué à chaud par disposition en sandwich (**Figure II.5**). Le pressage à chaud a été réalisé à des températures comprises entre 90 à 100 °C et à des forces de pression comprises entre 2 à 6 kN (appliquées à l'aide d'une presse) pendant 3 minutes. L'étude comparative des ces différents paramètres a été montrée et commentée dans le chapitre V. La charge catalytique des électrodes a été évaluée par pesée, i.e. par différence de masse entre le support carboné après dépôt et le support carboné seul.

Les mesures en termes de performances des systèmes pile et électrolyseur présentées dans ces travaux de thèse ont été réalisées sous la responsabilité du Dr. Anthony Thomas au sein du laboratoire Pprime de l'Université de Poitiers.

II.3.8.2.Assemblage de la cellule

Une fois l'assemblage membrane-électrode effectué, celui de la cellule peut alors être réalisé. La même cellule a été utilisée pour tous les tests en pile (**Figure II.6**). Le couple de serrage utilisée, pour chaque test, a été de 5 Nm.

La cellule se constitue de :

- ✓ l'assemblage membrane-électrode (MEA)
- ✓ deux joints d'étanchéité aux gaz, en téflon
- ✓ deux plaques de graphite, qui assurent le passage du courant électrique, et qui sont constituées en leurs centres de canaux en forme de serpentin. Le rôle de ces canaux est d'assurer la distribution des réactifs (gaz) à la surface de l'MEA.
- ✓ Deux plaques en cuivre qui assurent la collection du courant.

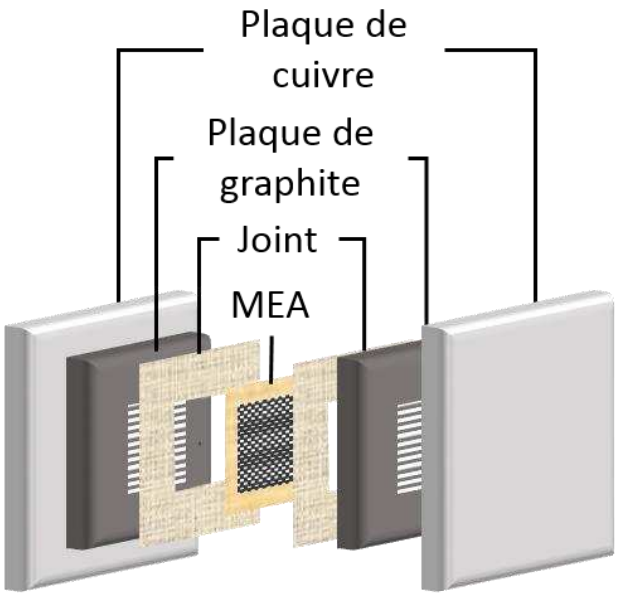


Figure II.6 Schéma présentant une vue éclatée du système pile.

II.3.8.3.MEAs utilisées pour les tests en pile

L'influence de quelques paramètres opératoires, sur les performances de la pile, a été étudiée dans le chapitre V. Pour ce travail, différents MEAs ont été préparés et nommés selon leur méthode de préparation. Ainsi, CCB-1 et CCB-2 correspondent à deux MEAs différents, dont la technique de préparation a été le CCB. Ces deux MEAs possèdent une cathode constituée d'un catalyseur Fe-N-C (1,8 mg cm^{-2}), préparé par l'équipe du Pr. Peter Strasser à Berlin, et d'une anode composée d'un Pt/C commercial (0,5 mg cm^{-2}). La différence entre CCB-1 et CCB-2 repose sur le prétraitement de la membrane échangeuse d'anions A201, fournie par Tokuyama. Aucun prétraitement de membrane n'a été réalisé avec le CCB-1, alors qu'avec le CCB-2, la

membrane est prétraitée à l'aide d'une solution 1 M KOH à température ambiante pendant 24 h, puis à 50 °C pendant 1 h. La membrane est ensuite lavée à l'eau ultra-pure, afin d'éliminer toutes traces de KOH.

Différents MEAs ont été préparés par méthode CCM, il s'agit de CCM-1, CCM-2 et CCM-3. Les matériaux utilisés pour les cathodes - anodes sont respectivement, Fe-N-C - Pt/C, Pt/C – Pt/C et $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO – Pt/C, pour CCM-1, CCM-2 et CCM-3. Les charges catalytiques sont restées identiques pour chaque MEAs : 1,9 mg cm^{-2} pour les cathodes et 0,5 mg cm^{-2} pour les anodes.

II.4. Caractérisation physique des catalyseurs synthétisés

Les matériaux que nous avons synthétisés ont ensuite été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques permettant d'accéder à la composition nominale et élémentaire des matériaux, à leurs propriétés électroniques et morphostructurales.

II.4.1. Spectroscopie d'émission optique de plasma couplé par induction (ICP-OES)

Afin de déterminer la composition massique globale des métaux issus de catalyseurs métalliques, l'analyse élémentaire par spectroscopie d'émission optique de plasma couplé par induction (ICP-OES) a été utilisée. Le mode opératoire, pour les analyses ICP-OES, a été effectué à partir d'environ 5 mg de la poudre catalytique, 2 mL de HNO_3 concentré et 2 mL de HCl (37%). Ce mélange poudre / acide a été inséré dans un réacteur est chauffé aux micro-ondes, pendant 30 minutes. Afin d'assurer une minéralisation et une solubilisation complète des métaux, la puissance du micro-onde peut être différente, selon les catalyseurs analysés. Après la minéralisation totale de l'échantillon, la composition chimique globale du matériau est obtenue. La quantification des proportions des métaux, présents au sein de l'échantillon, est effectuée à l'aide d'un spectromètre Optima 2000 DV, fourni par Perkin Elmer.

II.4.2. Diffraction aux rayons X en transmission (DRX)

La diffraction aux rayons X (DRX) permet de déterminer la cristallinité des matériaux. Cette technique permet de déterminer sa structure cristalline et la taille moyenne des domaines de cohérence. C'est une technique d'analyse non destructive qui est basée sur l'interaction entre une onde électromagnétique (rayons X) et les atomes composant la matière analysée. Une source de rayons X irradie l'échantillon avec différents angles d'incidence et des détecteurs analysent le rayonnement X obtenu suite à la diffusion cohérente du rayonnement incident sur les plans cristallographiques. Les angles de réflexion ainsi que l'intensité de raies dépendent du groupe d'espace de la phase cristalline étudiée.

Les diffractogrammes sur poudres ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Bruker / AXS D8 Advance. Le diffractomètre est muni d'une sonde à anode de cobalt (doublet K_α du cobalt, λ = 1,7889 Å). L'ensemble des diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide du logiciel HighScore Plus.

Les phases cristallines présentes peuvent être déterminées par utilisation des bases de données regroupant les fiches éditées par le « Joint Commitee of Powder Diffraction Standards » présentes au sein du logiciel HighScore. La taille moyenne des cristallites pour chaque échantillon peut être déterminée à l'aide de l'équation (17) formulée par Scherrer [172] :

$$d_v = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \qquad \text{(Éq. 17)}$$

avec d_v, la taille de cristallite ; k, une constante de valeur 0,89 ; $\beta_{1/2}$, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction ; λ, la longueur d'onde du rayonnement X incident (1,7889 Å) ; θ, l'angle entre le rayonnement X incident et la perpendiculaire au plan de diffraction (angle de Bragg).

D'après la loi de Bragg [173], il est possible de déterminer le paramètre de maille de phases cristallisant dans le système cubique grâce à la position des pics de diffraction (éq. 18).

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad \text{(Éq. 18)}$$

avec a, le paramètre de maille ; λ, la longueur d'onde du rayonnement X incident ; θ, l'angle de Bragg et h, k et l, les indices de Miller du plan considéré.

II.4.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Cette technique a été utilisée dans ce travail pour obtenir les informations sur la morphologie, la taille des nanoparticules préparées et l'uniformité du dépôt des particules d'oxyde sur le support carboné. Le principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission est basé sur l'interaction entre les électrons et la matière.

La **Figure II.7** décrit le mode de fonctionnement du microscope. La colonne du microscope est constituée par un filament de LaB_6, un accélérateur, des lentilles magnétiques qui forment l'ensemble du condenseur de flux et une lentille objective permettant de focaliser le rayonnement incident sur l'échantillon. Les électrons traversent alors l'échantillon et passent ensuite par des lentilles intermédiaires et de protection avant d'arriver à la chambre d'observation composée d'un écran fluorescent et d'une caméra numérique permettant l'acquisition et l'enregistrement des images.

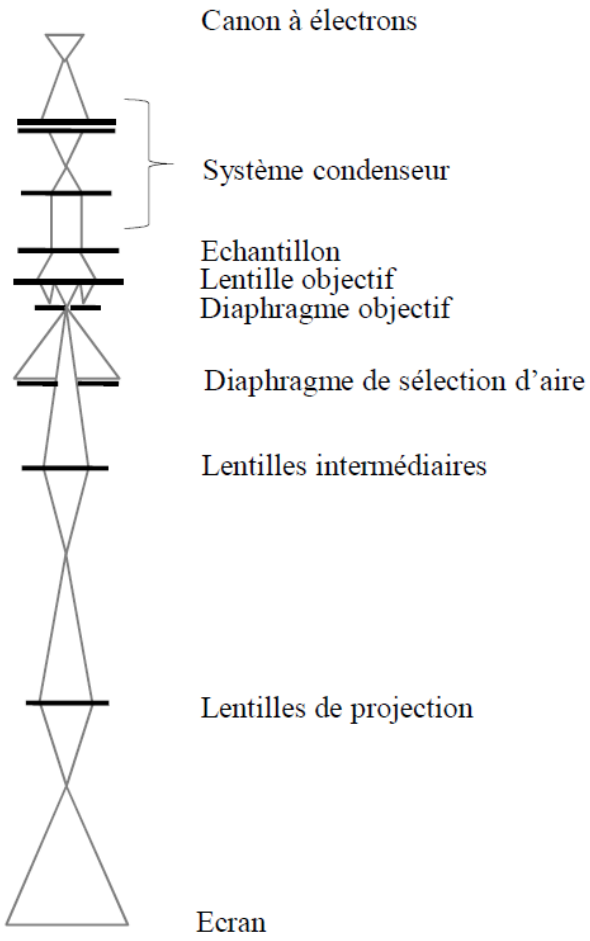


Figure II.7 Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission

Un microscope de type JEOL JEM-2001 avec un filament LaB_6 a été utilisé lors de ces travaux. Les échantillons ont été caractérisés sous une tension d'accélération de 200 kV et avec une résolution de 0,19 nm. L'analyse quantitative des images a été réalisée avec le logiciel ImageJ. 300 particules ont été considérées pour chaque catalyseur afin d'obtenir une distribution statistique représentative.

II.4.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les propriétés de surface (état électronique des atomes, composition, interactions électroniques…) des matériaux jouent un rôle prépondérant en électrocatalyse. Il est donc important d'analyser et de quantifier les éléments en surface de ces échantillons. L'une des techniques les plus utilisées pour explorer l'état chimique des surfaces est la spectroscopie XPS. En effet, cette technique permet une profondeur d'analyse maximale de 10 nm, ce qui correspond à l'extrême surface.

Cette technique consiste à irradier par des rayons X monoénergétiques un échantillon dont les atomes sont alors ionisés. Lors de cette irradiation, l'atome va émettre des électrons caractéristiques de chaque orbital du matériau considéré : ce phénomène correspond à l'effet

photoélectronique. Cette photoémission permet de remonter aux propriétés du matériau et à l'environnement chimique des différents atomes considérés. Les électrons émis sont ensuite éjectés et transférés jusqu'à l'entrée d'un analyseur d'électrons, détectés et finalement enregistrés sur ordinateur (**Figure II.8**). Les spectromètres XPS enregistrent alors l'intensité (nombre d'électrons) et mesurent l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau analysé.

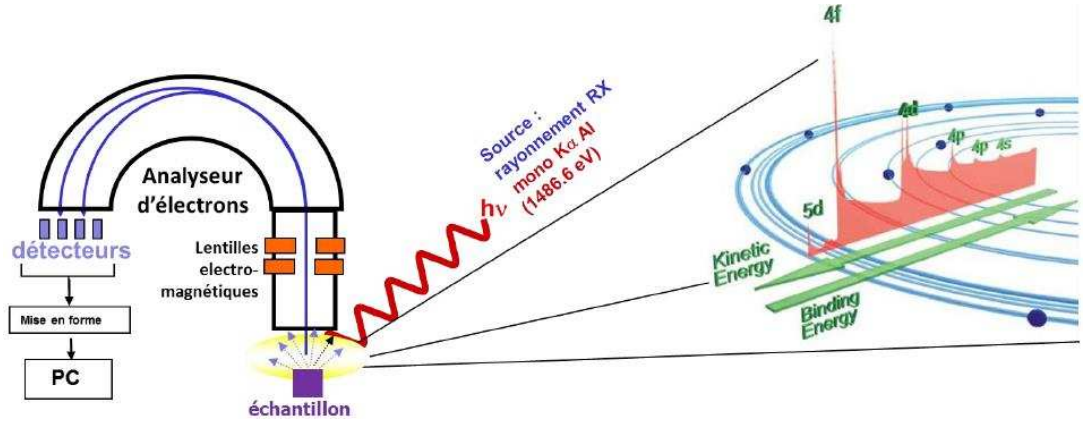


Figure II.8 Schéma de principe d'un spectroscope XPS (Version 05-2015 /JB Ledeuil / IPREM ECP)

L'énergie cinétique de l'électron émis peut être déterminée par l'équation (19) [174]:

$$EC = h\upsilon - EL - \phi_s \qquad \text{(Éq. 19)}$$

avec EC : l'énergie cinétique, hυ : l'énergie du photon incident, EL : l'énergie de liaison de l'électron et ϕ_s : la fonction de travail du spectromètre, qui a été déterminée par étalonnage à l'aide d'un échantillon conducteur (Au - Au $4f_{7/2}$: 84 eV).

L'appareil utilisé pour réaliser les caractérisations est un spectroscope XPS Kratos Axis Ultra DLD, équipé d'une source de radiation monochromatique de rayons X Al Kα (hυ = 1486,6 eV), opérant à 150 W. Les analyses sont réalisées sur les échantillons sous forme de poudre couvrant une surface convexe en cuivre ou en acier (stub). Elles sont réalisées sous ultra-vide 9 x 10^{-8} Pa, pour éviter l'adsorption de contaminants, retirer les gaz adsorbés et éviter l'interaction des électrons émis avec les molécules de l'atmosphère résiduelle, afin d'augmenter le libre parcours moyen des électrons dans la matière. Les dimensions de la fente, située avant l'entrée de l'analyseur ont été fixées à 300 µm x 700 µm pour tous les échantillons. La transmission des électrons à l'analyseur s'effectue avec une énergie de passage de 40 eV.

Dans le cas d'échantillons isolants, le phénomène d'émission électronique crée une charge positive à la surface du matériau. Il est donc nécessaire de compenser ce différentiel de charge afin d'éviter le décalage et la modification de la forme des pics. C'est pourquoi, sur certains

échantillons, un neutralisateur a été utilisé. La calibration des spectres a été réalisée en utilisant une référence interne, et en fixant l'énergie de liaison du spectre C 1s du graphite à 284,4 eV.

Les spectres ont été analysés avec le logiciel CasaXPS (version 2.3.17). Les photopics ont été modélisés avec une fonction de profil de type pseudo-voigt. Le bruit de fond a été soustrait en utilisant des fonctions de type Shirley ou des fonctions linéaires.

II.4.5. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre les variations de masse affectant un matériau catalytique en fonction de la température et de l'atmosphère dans laquelle il est étudié. Dans le cadre de ce travail de thèse cette technique de caractérisation a été appliquée à la détermination du taux de charge en oxyde dans les catalyseurs synthétisés. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil de type SDT Q600, V8.3, de marque TA Instruments. Pour les analyses, une masse d'environ 5 mg de catalyseur est placée à l'intérieur d'un creuset en platine. Un deuxième creuset, identique au premier, sert de référence. Ces deux creusets sont introduits dans un four qui permettra de réaliser une montée linéaire en température à une vitesse de 5 °C. min^{-1}. Les expériences sont réalisées sous air avec un débit de 100 mL.min^{-1} entre 25 et 900 °C. La variation de masse du creuset au cours de la manipulation est évaluée en continu à l'aide d'une microbalance.

II.4.6. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructive permettant de caractériser les modes de vibration d'un matériau. Cette méthode consiste à envoyer une lumière monochromatique sur un échantillon et à analyser la lumière diffusée (**Figure II.9**) de manière incohérente. Cette lumière diffusée est alors collectée puis analysée par un détecteur. La radiation comporte deux types de signaux, le premier (très majoritaire), correspond à la diffusion Rayleigh et le second, au phénomène produit par les photons incidents. En effet, les photons peuvent interagir avec la matière, en absorbant ou cédant de l'énergie, produisant ainsi les radiations Stokes ou anti-Stokes.

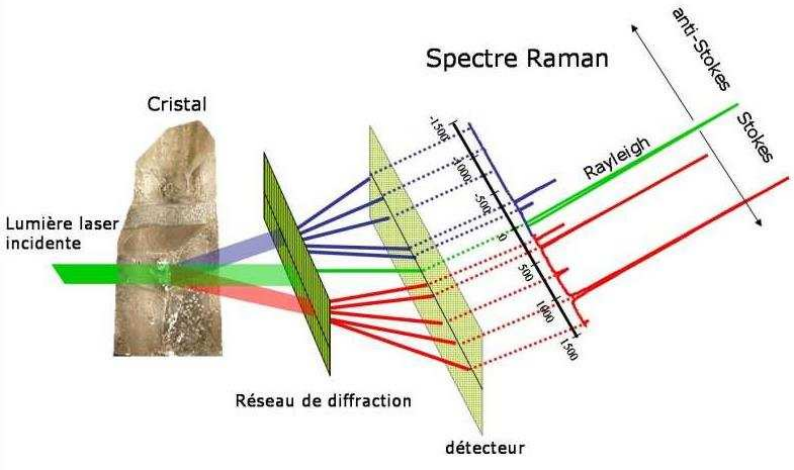


Figure II.9 Schéma de fonctionnement d'un spectroscope Raman

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées à l'aide d'un microscope HORIBA JOBIN YVON Labram HR800UV équipé d'un détecteur CCD. La puissance délivrée par le laser est d'environ 0,04 mW. Le spectromètre est calibré à partir d'un échantillon de silicium, et la résolution spectrale est de 1 cm^{-1}. La surface sondée est d'environ 1 μm^2.

Au cours de ces travaux, la structure hexagonale du graphite a été étudiée par spectroscopie Raman. L'intérêt va être de pouvoir quantifier, grâce aux bandes D et G respectivement centrées à environ 1350 et 1580 cm^{-1}, la quantité de défauts structurels de l'échantillon. En effet, la bande G est caractéristique de la structure graphitique du matériau carboné, tandis que la bande D permet de visualiser les défauts de cette même structure. Grâce à l'équation (20), il est alors possible de déterminer la taille des cristallites graphitiques dans le plan [175].

$$L_a(\text{nm}) = 2{,}4 \times 10^{-10}\ \lambda_{laser}^4 \frac{I_G}{I_D} \qquad \text{(Éq. 20)}$$

avec L_a, la taille des domaines graphitiques dans le plan ; λ_{laser}, la longueur d'onde du laser utilisé (vert : 514,5 nm) ; I_G et I_D, les intensités respectives des bandes G et D.

II.5. Conclusions

Dans ce chapitre, différents modes de caractérisation à différentes échelles ont été décrits. De par ces caractérisations, de nombreux paramètres peuvent ainsi être déterminés, tout comme l'observation d'effets pour comprendre et expliquer nos résultats de performances électrochimiques :

- ✓ Observation de la géométrie (taille et forme) des particules.
- ✓ Détermination de la composition atomique ou massique des particules.
- ✓ Observation de l'aspect microstructural des particules sur le support carboné.

- ✓ Observation de l'aspect nanostructural des particules (paramètre de maille, tailles des cristallites)
- ✓ Mesure de l'activité électrochimique vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène.
- ✓ Mesure de l'efficacité (nombre d'électrons et taux de peroxyde d'hydrogène) de la réaction RRO à la surface des matériaux.

Dans le chapitre suivant, les résultats de ces différentes techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques sur les matériaux catalytiques synthétisés seront décrits et interprétées.

CHAPTER III: Co_3O_4/NRGO NANOCOMPOSITES AS OXYGEN BIFUNCTIONAL CATALYST: OXIDE-CARBON INTERFACE AND METAL LOADING EFFECT

CHAPTER III: Co_3O_4/NRGO NANOCOMPOSITES AS OXYGEN BIFUNCTIONAL CATALYST: OXIDE-CARBON INTERFACE AND METAL LOADING EFFECT

III.1. Introduction

The rapid increase of the global energy consumption needs the development of a new energetic grid involving the large-scale use of renewable resources. As these energies are intermittent, it is required to implement cost effective and efficient electricity storage systems. These latter systems will allow converting renewable energies into sustainable energetic vectors. In this context the conversion of renewable energy into high specific energy density fuels constitutes a highly interesting way. Hydrogen gas can be considered as a promising energy vector for the future in two sectors (transportation, electricity generation). Furthermore, hydrogen has a huge advantage over fossil fuels since it can combine with oxygen from air to only produce electricity, heat and water. Furthermore the use of reliable catalysts leads to the formation of water, as sole reaction product. In such a way, regenerative fuel cells combining an electrolyzer and a fuel cell can be considered as an alternative electrochemical energy conversion device allowing the development of long-life mobile or portable power system applications.

In alkaline medium, the substitution of platinum group metals (PGMs) by transition metals is possible since their (hydro)oxides are stable in such media. One of the challenges to overcome for the large-scale development of regenerative fuel cells concerns the development of highly stable reversible air electrodes which are able to efficiently catalyse both the oxygen reduction reaction [176] and the oxygen evolution reaction. Numerous studies on the activation of ORR and/or OER in alkaline medium have focused on the use of transition metal oxides (TMO). [1, 177-179] Some of these materials have also been investigated for the fabrication of a bifunctional air electrode. For example, $M_xM'_{3-x}O_4$ (where M is one of the following metals: Ni, Mn, Co, Cu, Zn, Fe and M' is Co or Mn) spinel-type materials have received much attention in the past decades.[63, 123, 134, 138, 139, 142, 150, 180] A number of well-described synthesis methods (sol-gel, thermal decomposition, etc.) have been used in order to obtain pure phase, homogeneity, controlled morphology, high specific surface area, enhanced electrical conductivity, particle size control and convenient electrocatalytic surface properties. The preparation method must indeed be conveniently chosen since it greatly affects the aforementioned properties of spinel-like oxides. [181] The distribution of cations among the different coordination sites as well as the textural and morphological properties of the electrode surface strongly depend on the synthesis conditions. [182] During the last four years, new types

of efficient composite catalysts were synthesized by coupling heteroatom doped graphene-like materials with spinel-type TMO.

The potentiality of this kind of materials was first demonstrated by the Dai's group at Stanford University. [1, 2, 145] The combination of the catalyst with a reliable foreign material could lead to a strong coupling (formation of an interfacial heterostructure) capable of enhancing its electrocatalytic activity towards OER and/or ORR. As an example, the combination of Co_3O_4 with single-walled [183] carbon nanotubes or with N-doped graphene [1] leads to composite catalysts exhibiting a synergistic effect highly enhancing OER and/or ORR kinetics. The strong coupling of such (HD)RGO materials with TMO enhances the composite catalyst durability, [1, 143, 145] increases the active electrode surface area [1] and improves the electronic coupling between metal active sites of the oxide and the electrode surface. [183]

III.2. Effect of the oxide-carbon heterointerface on the activity of Co_3O_4/NRGO nanocomposites toward OER and ORR

This part of the chapter is based on the following publication: **"Effect of the oxide-carbon heterointerface on the activity of Co_3O_4/NRGO nanocomposites toward OER and ORR"** K. Kumar, C. Canaff, J. Rousseau, S. Arrii-Clacens, T. W. Napporn, A. Habrioux and K. B. Kokoh,. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7949-7958.

III.2.1. Introduction and experimental strategy

In this study, we synthesized different low oxide mass loading (ca. 30 wt.) Co_3O_4/graphene-based composites using a solvothermal method in order to favour the heterogeneous nucleation of Co_3O_4 particles at the carbon-based substrate. N-doped as well as undoped graphene-based substrates were used for the deposition of Co_3O_4 nanoparticles. A full depiction of surface chemistry of these different substrates is first provided. N-doping of graphene-based materials was performed using ammonia as nitrogen source. Co_3O_4 particles were deposited onto non-doped reduced graphene oxide as well as onto N-doped graphene oxide substrates. Deep analyses of the morphostructural properties of the different catalysts have shown that the deposition of Co_3O_4 nanoparticles on N-doped graphene oxide material engenders a charge transfer between cobalt and nitrogen. This latter phenomenon greatly affects the charge acceptance of Co atoms, thus improving the activity of Co_3O_4 nanoparticles towards ORR. Thereby, this paper is an important complement of other contributions in the literature. [1, 131, 142, 150, 184]

III.2.2. Physico-chemical properties of carbon-based substrates.

Different graphene-based materials have been synthesized in this study, namely, GO, RGO and NRGO. RGO was obtained by performing different chemical treatments on GO material previously synthesized following the Hummers protocol and using graphite powder as starting material. NRGO was synthesized by performing a solvothermal treatment in the presence of ammonia and using RGO as starting material. In order to determine the composition and the structural properties of these different carbon-based materials, X-ray diffraction experiments (**Figure III.1)** as well as X-ray induced photoelectron spectroscopy measurements (**Figure III.2**) were first carried out

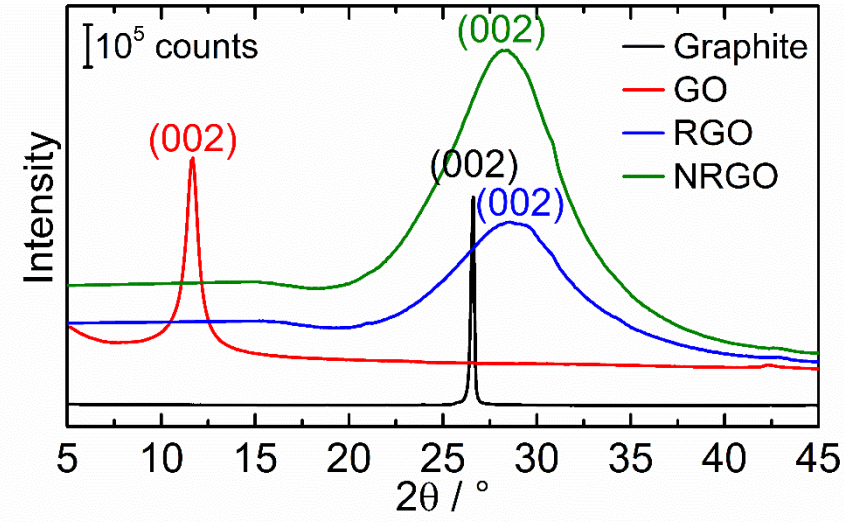


Figure III. 1 Powder X-ray diffraction patterns recorded with graphite, GO, RGO and NGO samples.

From **Figure III.1**, a strong and sharp peak ((002) Bragg peak of graphite phase) can be observed at 2θ = 26.6° for graphite sample.[185] This corresponds to an interlayer distance of 3.33 Å for the AB stacked structure of the hexagonal lattice. After the oxidation process this peak is shifted towards lower diffraction angles, testifying that the interlayer distance increases.[186, 187] It is actually of 7.43 Å for GO material. This shows that intercalation of oxygenated groups occurred during the oxidation process. Different chemical treatments aiming at modifying the surface chemistry of graphene oxide were then performed in order to obtain RGO and NRGO samples. For these two samples, X-ray diffraction patterns exhibit a peak centered at ca. 28.4°. This peak can be ascribed to the major graphite-002 Bragg peak.[185] Consequently, the interlayer distance for these two samples is close to that of graphite.

Furthermore, as can be observed from **Figure III.1** this peak is very broad for both samples.[188] This relates a very low average stack size along the c-axis. High-resolution XPS spectra of C1s regions obtained with graphite, GO, RGO and NRGO are shown in **Figure III.2**.

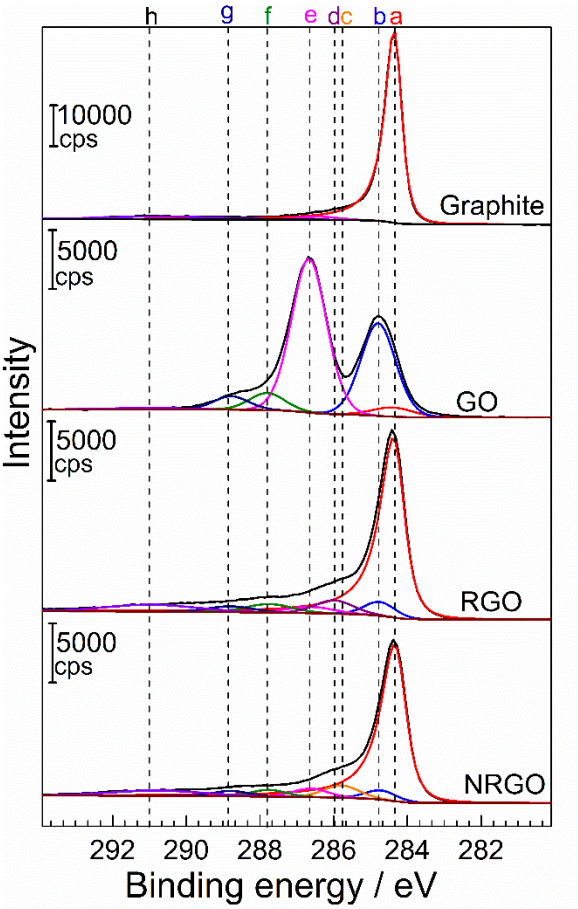


Figure III.2 High-resolution XPS spectra of the C1s region recorded with graphite, GO, RGO and NRGO powders. Components assignment: a C sp2, b C sp3, c C-N, d C-OH, e C-O-C, f C=O, g O-C=O and h π→π* groups.

The C1s photopeak of the different carbon-based materials exhibits one main peak (peak a) centered at ca. 284.4 eV that can be assigned to graphitic carbon (sp^2-hybridized carbon atoms) [189] whereas peak b centered at ca. 284.8 eV is associated with the presence of sp^3-hybridized carbon atoms [189] For oxidized samples, namely, GO, RGO and NRGO other peaks (labelled d, e, f, g) can be observed at higher binding energies, showing that numerous oxygenated groups are grafted onto the surface of carbon. Additionally, peaks related to the presence of hydroxyl (peak d centered at 286.0 eV), epoxy (peak e centered at 286.7 eV), carbonyl (peak f centered at 287.9 eV) and carboxyl (peak g centered at 288.9 eV) [190] chemical groups can be also observed for these samples. For NRGO sample an additional peak

(peak c) centered at ca. 285.7 eV can be observed. It can be associated with the formation of C-N chemical bonds [191].

This testifies that the doping process allows including nitrogen atoms into the graphene-based structure. Finally, the peak observed at ca. 291 eV corresponds to the π→π* shake up satellite peak. [192] This peak is observed for graphite as well as for reduced materials. This testifies that the reduction process allows restoring the delocalized π conjugation of the graphitic network. [84] The decomposition of the C1s signal (shown in **Figure III.2**) allowed estimating the atomic percentage of each kind of carbon atom. Results are presented in **Table III.1**.

Table III. 1 Quantification of chemical groups grafted (a to h) on the surface of the different carbon-based materials. Results are given using atomic percentages.

	Graphite	GO	RGO	NRGO
C=C (a, 284.4 eV)	91	3.7	69.7	72.9
C-C (b, 284.8 eV)		31.6	5.1	4.0
C-N (c, 285.7 eV)				6.0
C-OH (d, 286.0 eV)			6.1	
C-O-C (e, 286.7 eV)	2.6	53.0	3.5	4.1
C=O (f, 287.9 eV)		5.9	4.7	3.3
O-C=O (g, 288.9 eV)		4.7	3.2	2.6
π→π* (h, 291.0 eV)	6.4	1.1	7.7	7.0

Results shown in **Table III.1** first confirm that the oxidation of the graphite powder following Hummers protocol led to the grafting of numerous oxygenated chemical groups onto the surface of carbon. After the oxidation process it only remains a low amount of sp^2-hybridized carbon atoms (4.8 at. %). After chemical treatments using sodium hydroxide and sodium borohydride, the aromatic rings of the graphitic structure seem to be partially restored since the amount of sp^2-hybridized carbon atoms increases up to 77.4 at. %. Besides, a strong decrease in the amount of oxygenated groups is observed. This suggests that this chemical treatment is responsible for efficiently removing oxygen-containing chemical groups from the surface of GO. This decrease in the oxygen content is concomitantly accompanied by a strong increase of the electronic conductivity of the material from 4.4 10^{-3} up to 0.30 S m^{-1} (values measured without pressure). This result is greatly supported by recent literature reports. [84] It has indeed been

noticed that the oxidation of graphite by concentrated acids generates oxygenated organic oxidative debris (OD) that can strongly affect the electronic conductivity of the material.

These organic molecules can be removed by simply washing the synthesized materials using alkaline solutions. The OD impurities consist of mixtures of partially oxidized polyaromatic fragments adsorbed onto the graphite oxide.[176] Separation of debris has its origins in the nucleophilic attack of carbon atoms chemically bonded to oxygenated functional groups by hydroxyl ions. Sodium hydroxide is not a reducing agent, but it is responsible for decarboxylation (elimination of CO_2) and dehydration (elimination of H_2O) [193].

The final use of sodium borohydride leads to a partial reduction of oxygenated groups grafted onto the carbon surface. [84, 176, 193, 194] By comparing results obtained with RGO and NRGO samples, it can be deduced that the solvothermal treatment, in contrast, only slightly affects the amount of oxygenated groups grafted onto the carbon surface. Nevertheless, in the presence of ammonia, this treatment is responsible for the grafting of nitrogen atoms onto the surface of carbon. The amount of carbon atoms chemically bonded to nitrogen atoms is ca. 6.0 at. %. Besides, N-doping allowed increasing the electronic conductivity of the carbon-based materials up to 3.3 S m^{-1}.

III.2.3. Morphostructural properties and composition of Co_3O_4/RGO and Co_3O_4/NRGO samples.

The synthesis method used for the deposition of cobalt oxide is a two-step one. In the first step, there is formation of the cobalt oxide precursor. These precursors are respectively cobalt (II) hydroxide, a blue-green complex in the presence of sodium hydroxide and hexaammine cobalt (II) ion, a yellow-brown complex in the presence of ammonia. [195] Once the cobalt precursor is formed, it is deposited onto reduced graphene oxide sheets, beforehand exfoliated, and left under reflux for 14 h. Afterwards a solvothermal treatment of the previous solution is performed. Different samples were synthesized following this methodology, namely, Co_3O_4/RGO and Co_3O_4/NRGO. For these materials the oxide mass loading is rather low in comparison with other studies. [1, 2] From thermogravimetric analyses (data not shown), it was actually found to be of ca. 30 wt. %. For these two samples, the crystallographic structure of Co_3O_4 nanoparticles as well as the size of their coherently diffracting domains have first been determined using XRD. X-ray diffraction patterns registered with Co_3O_4/RGO and Co_3O_4/NRGO powders are shown in **Figure III.3.**

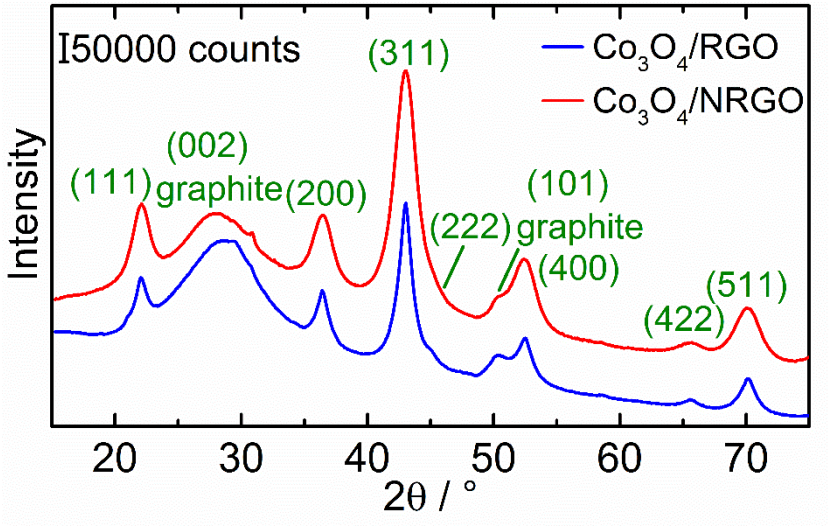


Figure III.3 Powder X-ray diffraction patterns recorded with Co_3O_4/NRGO and Co_3O_4/RGO samples.

For both samples, the diffraction peak centered at ca. 28° is associated with the (002) Bragg peak of the graphite phase.[196] All other diffraction peaks can be indexed to the Co_3O_4 cubic spinel lattice (JCPDS file n°98-006-9365).[197] As a conclusion, for both samples, no secondary phase can be observed. For the two samples, the lattice parameter value of the oxide material is ca. 8.09 Å. Mean volume weighted crystallite sizes were estimated using Scherrer equation.[172] For Co_3O_4/RGO and Co_3O_4/NRGO samples they are respectively of 7.8 and 4.4 nm. This estimation is consistent with transmission electron microscopy low-magnification images presented in **Figures III.4A** and **III.4B** since it appears that Co_3O_4 particles supported onto NRGO are slightly smaller than particles supported onto RGO substrate.

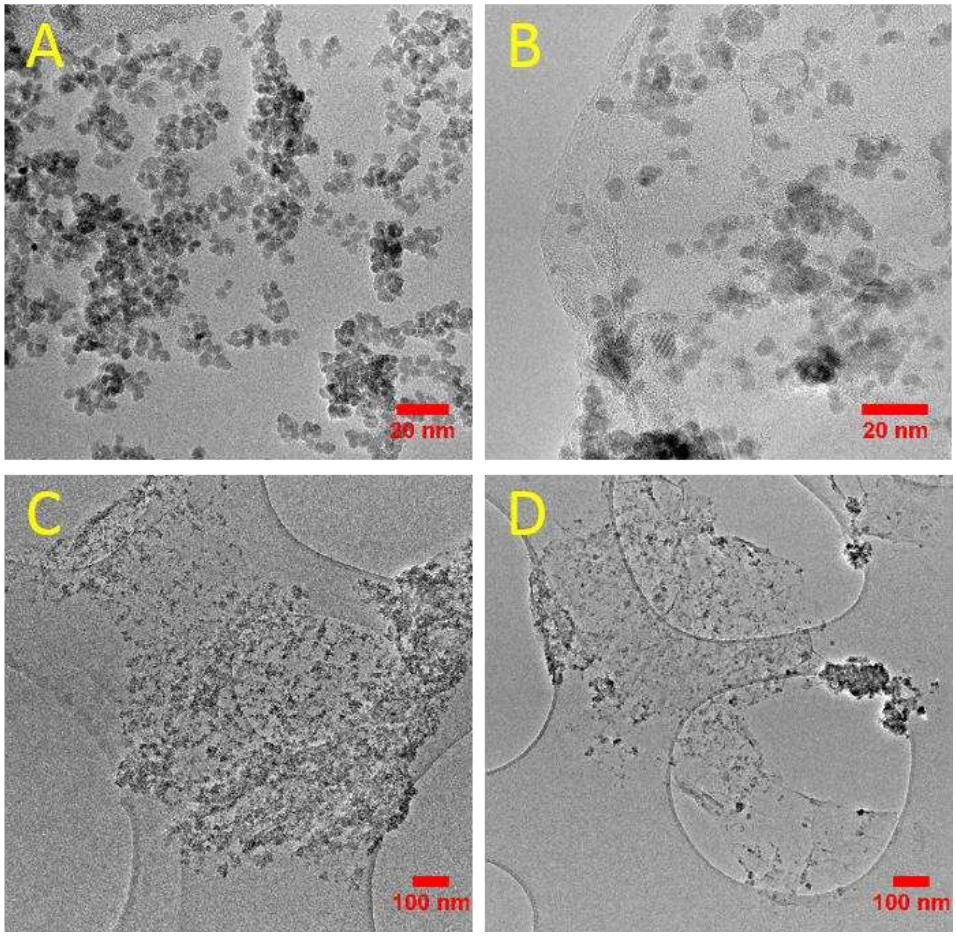


Figure III.4 Low-magnification TEM images obtained during the observation of Co_3O_4/NRGO (A and C) and Co_3O_4/RGO (B and D) nanocomposites.

Additionally, for the Co_3O_4/RGO catalyst, the presence of some particles with mean diameter higher than 10 nm can be observed. Particle size distributions are shown in **Figures III.5A** and **III.5B**. Co_3O_4 nanoparticles supported onto NRGO seem finally to be more uniform in size than particles deposited on RGO substrate. Besides, Co_3O_4 nanoparticles supported onto NRGO are better disseminated at the surface of the carbon substrate (as shown in **Figures III.4C and III.4D**) The solvothermal synthesis of oxide nanoparticles performed in the presence of ammonia consequently not only allows doping the carbon based substrate but also affects the dissemination and the size of Co_3O_4 nanoparticles. N-containing chemical groups grafted onto the surface of graphene-based materials probably provide efficient anchoring points for the nucleation of cobalt oxide clusters. It can be deduced that the use of hexaammine cobalt (II) as precursor for the synthesis of the deposition of Co_3O_4 particles leads to the formation of very uniform particles [195]. Furthermore, as shown in **Figures III.4B** and **III.4D,** for the two samples, particles are roughly spherical in shape.

Finally, as the contrast associated with graphene-based sheets is low, the amount of matter crossed by the electron beam is poor and it can be deduced that the number of stacked sheets is rather low.

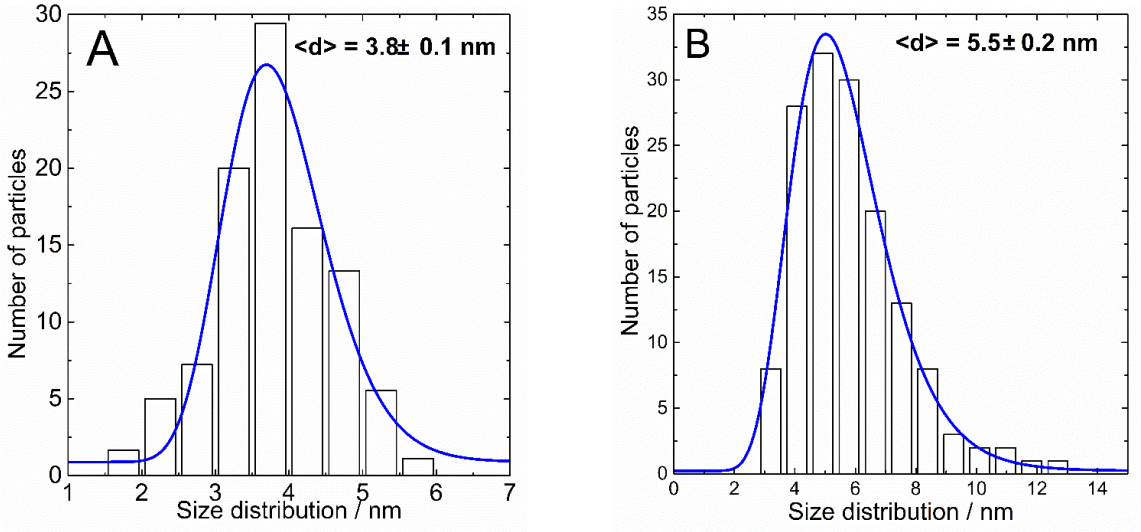


Figure III.5 A) Particle size distribution of Co_3O_4 nanoparticles in Co_3O_4/NRGO hybrid; B) Particle size distribution of Co_3O_4 nanoparticles in Co_3O_4/RGO hybrid

The electronic properties as well as the near surface chemical composition of these nanocomposites were determined using XPS technique. In order to understand the effect of nitrogen doping on the electronic properties of nanospinels, XPS spectra of the N1s region were recorded with NRGO and Co_3O_4/NRGO samples. Results are shown in **Figure III.6**.

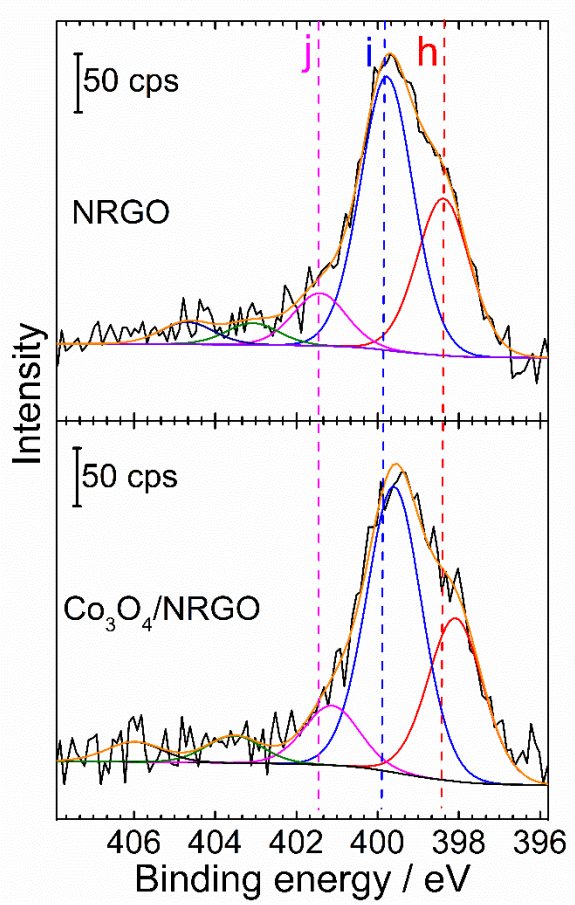


Figure III.6 High-resolution XPS spectra of the N1s region recorded with NRGO material and Co_3O_4/NRGO nanocomposites.

The N1s region of both materials can be decomposed using different peaks that testify the presence of different chemical environments for N atoms. These different types of nitrogen coordination can be attributed to the presence of N atoms at edges of graphene sheets in six-atom rings (pyridinic nitrogen, peak h centered at ca. 398.1 eV) [198], N atoms in five-atom rings (pyrrolic nitrogen, peak i centered at ca. 399.6 eV) [198], N atoms in six-atom rings within the graphene sheet (graphitic nitrogen, peak j centered at ca. 401.3 eV) [199] and oxidized N atoms (peaks observed at binding energies higher than 403 eV).[200] From these spectra, one can additionally observe that the N1s signal shown in **Figure III.6** is slightly shifted towards lower binding energies for the Co_3O_4/NRGO catalyst. This shift indicates an increase of the electron density on nitrogen. As previously mentioned in the literature, this shift could be the result of a charge transfer between Co and N atoms.[98, 199] This latter feature is in agreement with the respective Pauling electronegativities of the two elements, which are of 3.04 and 1.88 for N and Co, respectively.

It is mostly probable that coordination between N and Co atoms occurs at the carbon/oxide interface leading to the formation of an interfacial heterostructure. It has already been reported that the interaction between Co and N atoms in porphyrins leads to an increase of the electron density on nitrogen.[98] Finally, it can be stated that the speciation of N atoms in the two samples is nearly the same, showing that the presence of cobalt precursor (hexaammine cobalt (II) ion) does not cause disturbances on the doping process. In order to get information on the chemical state of the cobalt atoms composing the sample in the near-surface region, high-resolution XPS spectra of the Co2p region of Co_3O_4/RGO and Co_3O_4/NRGO catalysts were registered and depicted in **Figure III.7**.

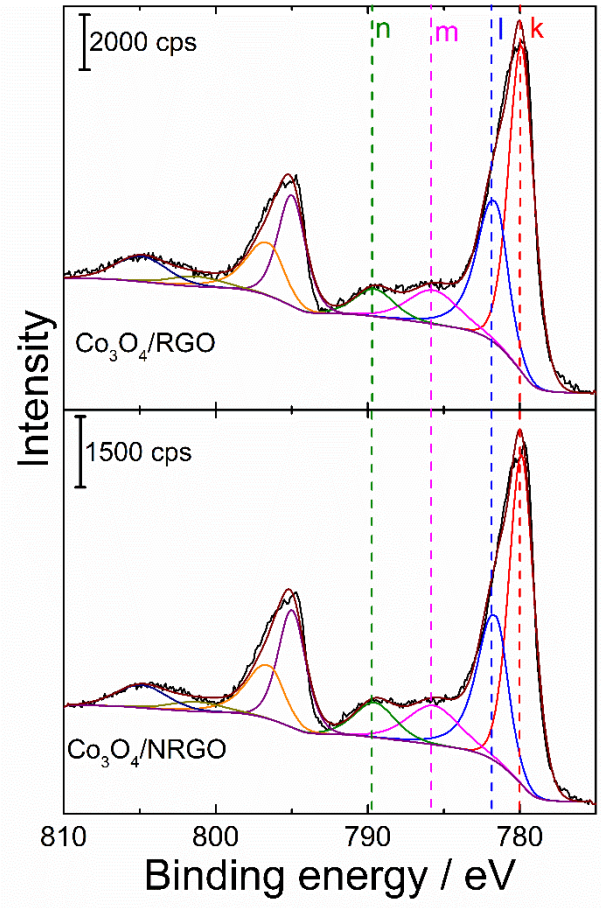


Figure III.7 High-resolution XPS spectra of the Co2p region recorded with Co_3O_4/NRGO (top curve) and Co_3O_4/RGO (bottom curve) samples. The contribution of Co^{3+} and Co^{2+} cations can be respectively observed at 779.9 eV (peak k) and 781.6 eV (peak l). Corresponding shake-up satellite peaks can be respectively observed at 789.6 (peak n) and 785.7 eV (peak m).

Both spectra exhibit two main peaks respectively centred at ca. 780.1 and 795.3 eV, which correspond to $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ doublet of Co atom. For these Co_3O_4/NRGO and

Co_3O_4/RGO samples, the Co 2p signal can be decomposed by taking into account components associated with the presence of Co^{2+} and Co^{3+} cations. These spectral features are characteristic of the Co_3O_4 phase. [201] Additionally, the flatness and weakness of satellite peaks is consistent with the formation of a spinel structure in which trivalent and divalent cations respectively occupy octahedral and tetrahedral sites of the spinel lattice. [202, 203] The Co^{2+}/Co^{3+} ratio is respectively of 0.55 and 0.56 for Co_3O_4/NRGO and Co_3O_4/RGO samples. Consequently, no significant change in cation distribution within these two oxides can be observed.

III.2.4. Electrochemical characterization of catalysts.

The electrochemical behaviour of the different investigated catalysts has been studied in alkaline medium (0.1 mol.L^{-1} KOH) using last cyclic voltammetry, as shown in **Figure III.8**.

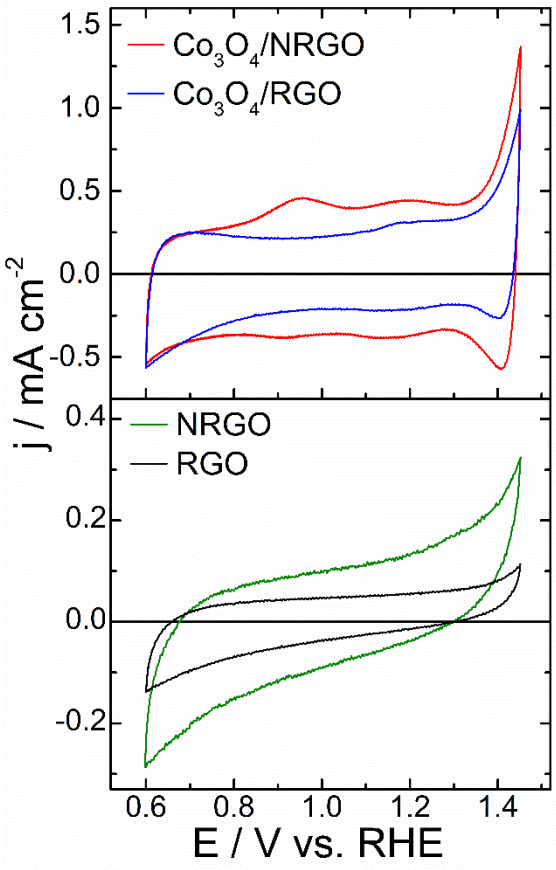


Figure III.8 Cyclic voltammograms recorded with Co_3O_4/NRGO (black curve), Co_3O_4/RGO (red curve), NRGO (blue curve) and RGO (green curve) in an N_2-saturated electrolyte (0.1 mol L^{-1} KOH) at a scan rate of 20 mV s^{-1} after stabilization.

The cyclic voltammograms recorded with RGO and NRGO show a small oxidation process at potentials higher than ca. 1.3 V vs. RHE during the forward scan. This latter phenomenon can be ascribed either to the oxidation of the carbon surface or the irreversible oxidation of remaining oxygenated groups grafted on the surface of the graphene based materials

to form CO_2. For Co_3O_4/RGO and Co_3O_4/NRGO samples, different potential regions can be observed. Taking into account thermodynamic data provided by G. Meier et al., [204] one can assume that faradaic phenomena observed at potentials lower than 1.3 V vs. RHE can be associated with Co^{2+}/Co^{3+} redox transition, whereas those observed at potentials higher than 1.4 V vs. RHE involve Co^{3+}/Co^{4+} redox transition. Cyclic voltammograms shown in **Figure III.8** were recorded after 50 voltammetric cycles. This is needed to stabilize the surface structure of the catalysts. It is in fact well-known that the oxide surface is affected by strong hydroxylation [205, 206] as well as restructuring phenomenon. [197] The surface layer formed upon cycling on the surface of Co-based electrodes indeed combines different oxide, hydroxide and oxyhydroxide species. [207] Surprisingly, cyclic voltammograms recorded with the Co_3O_4/RGO and Co_3O_4/NRGO catalysts exhibit different voltammetric features.

By comparing all curves presented in **Figure III.8**, these different features are undoubtedly related to the presence of cobalt oxide particles. For Co_3O_4/NRGO sample, one can clearly observe an additional and nearly reversible redox system centred at ca. 0.96 V vs. RHE. This voltammetric feature can be associated with Co^{2+}/Co^{3+} redox transition. The appearance of this redox system means that the charge acceptance of Co^{2+} cations in these two materials is strongly different. It can be considered that the appearance of two transition energies for Co^{2+}/Co^{3+} redox transition is related to the formation of Co(II) species presenting two different chemical environments. The first peak, centred at ca. 0.95 V vs. RHE, is associated with Co atoms presenting a modified electron density. The second one, centred at ca. 1.15 V vs. RHE, can be associated to Co atoms presenting an unmodified or only slightly modified electron density. The surface of Co_3O_4/NRGO thus exhibits Co(II) species with different electronic properties in reason of N-doping of the graphene based material. It is mostly probable that the formation of Co-N chemical bonds (as shown from XPS data) is responsible for affecting electron density on surface Co atoms of Co_3O_4 nanoparticles, thus modifying their electrochemical behaviour. The activity of catalysts towards ORR in alkaline medium has been determined and compared to performances obtained with a commercial Pt/C catalyst (10 wt. % mass metal loading) and a commercial IrO_2 catalyst. Results are presented in **Figure III.9**. The normalization of the activity based on the specific surface area cannot be performed, due to the lack of appropriate measurement techniques. Indeed, the BET techniques probe not all the specific surface, while the electrochemical active surface (ECSA) technical is immeasurable because of the specific capacity of this kind of material cannot be determined. This is why all linear polarization curves are normalized with the electrode surface area only.

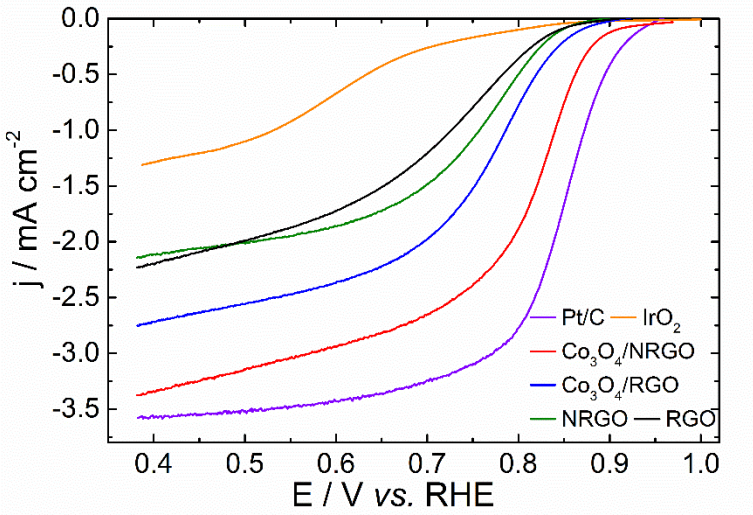


Figure III.9 ORR polarization curves recorded in an O_2-saturated electrolyte (1 mol L^{-1} KOH) at a scan rate of 5 mV s^{-1}. The rotation rate of the RDE was set at 1600 rpm.

It can be first observed in **Figure III.9** that RGO, NRGO and Co_3O_4/RGO samples exhibit a poor ORR activity. Half-wave potentials were indeed respectively 0.78, 0.77 and 0.75 V vs. RHE for Co_3O_4/RGO, NRGO and RGO catalysts. Furthermore, RGO catalyst suffer from high yield of peroxide as shown by Koutecky-Levich plots presented in **Figure III.10A**.

For this latter catalyst the electron transfer number was indeed of 2.6 at 0.5 V vs. RHE, respectively. The electron transfer number was determined by using Levich equation (Eq. 22). The poor activity and low water selectivity of the previously mentioned catalysts show that neither Co_3O_4 oxide material nor nitrogen-based active sites are not able to efficiently catalyze the reduction of oxygen to water at low overpotentials with high charge transfer kinetics. The growth of Co_3O_4 nanoparticles onto N-doped graphene oxide leads to a very active catalyst. Onset and half-wave potentials are indeed respectively of 0.89 and 0.82 V vs. RHE. The half-wave potential value is nearly similar to that exhibited by the commercial Pt/C catalyst (0.85 V vs. RHE). Furthermore the ORR activity of the material investigated herein is similar or even higher. Additionally, Co_3O_4/NRGO catalyst seems to be an efficient material to reduce oxygen through the four-electron pathway (see Koutecky-Levich plots shown in **Figure III.10A**) since the electron transfer number per O_2 molecule is equal to 3.9 at 0.5 V vs. RHE. This increase in activity and selectivity is undoubtedly associated with the already mentioned electronic modification of surface Co atoms induced by the interaction with the N-doped graphene-based material. If we assume that Co^{2+} species are the active sites for ORR [131], this means that Co^{2+} species formed at the surface of the Co_3O_4/NRGO are more active than for Co_3O_4/RGO catalyst. Kinetic parameters have been extracted from ORR polarization curves recorded at different

rotation rates of the rotating disk electrode. [208] Assuming that an electron transfer step is the rate determining step (rds), the evolution of the current density as a function of the applied electrode potential can be expressed, as follows (Eq. 21): [169]

$$\frac{1}{|j|} = \frac{1}{\left| j_0 \exp(|\ /b|) \right|} + \frac{1}{|j_L|} + \frac{1}{|j_L^{diff}|} \qquad \text{(Eq. 21)}$$

where j is the Faradaic current density, j_0 is the exchange current density, η is the overpotential ($\eta = E - E_{eq}$), b is the Tafel slope, θ and θ_e are respectively the covering rate at E and E_{eq}; j_L is the current density due to both the adsorption of oxygen on the catalytic site and the diffusion of molecular oxygen in the catalytic film and j_L^{diff} is the limiting current density expressed by Levich equation (Eq. 22): [2]

$$j_L^{diff} = 0.201 n F D^{2/3} \upsilon^{-1/6} C_0 \sqrt{\Omega} \qquad \text{(Eq. 22)}$$

where n is the number of electrons transferred per oxygen molecule, F is the Faraday constant (96500 C mol^{-1}), D is the diffusion coefficient of oxygen in the electrolyte (1.8 10^{-5} cm^{-2} s^{-1}), θ is the kinematic viscosity of the solution (1.0 10^{-2} cm^{-2} s^{-1}).

C_o is the oxygen concentration in the bulk solution (7.8 10^{-4} mol L^{-1}) and Ω is the RDE rotation rate. When $\Omega \to \infty$, 1/j tends towards (Eq. 23):

$$\frac{1}{|j_k|} = \frac{1}{\left| j_0 \exp(|\ /b|) \right|} + \frac{1}{|j_L|} \qquad \text{(Eq. 23)}$$

In Eq 23 [209], at high overpotentials, $\frac{1}{|j_k|}$ tends towards $\frac{1}{|j_L|}$, where j_k represents the kinetic current density. It is then possible to determine j_L value by plotting and extrapolating the evolution of j_k as the function of the applied electrode potential. Besides, during the catalytic process, it can be assumed that the adsorption step is more rapid than the electron transfer step, which means that $\theta \approx \theta_e$ for all potential values. Finally, the Tafel slope (b) as well as the exchange current density (j_0) can be determined using the following equation (Eq. 24):

$$\eta = E - E_{eq} = -b\left[\log \frac{j_L}{j_0} + \log \frac{j_k}{j_L - j_k} \right] \qquad \text{(Eq. 24)}$$

Then, plotting the electrode overpotential as a function of log $[j_k/(j_L-j_k)]$ allowed determining kinetic parameters governing the ORR process at the surface of the different catalysts investigated in this study. These plots are presented in **Figure III.10B**. Tafel slopes and exchange current density obtained for each catalyst are shown in **Table III.2**.

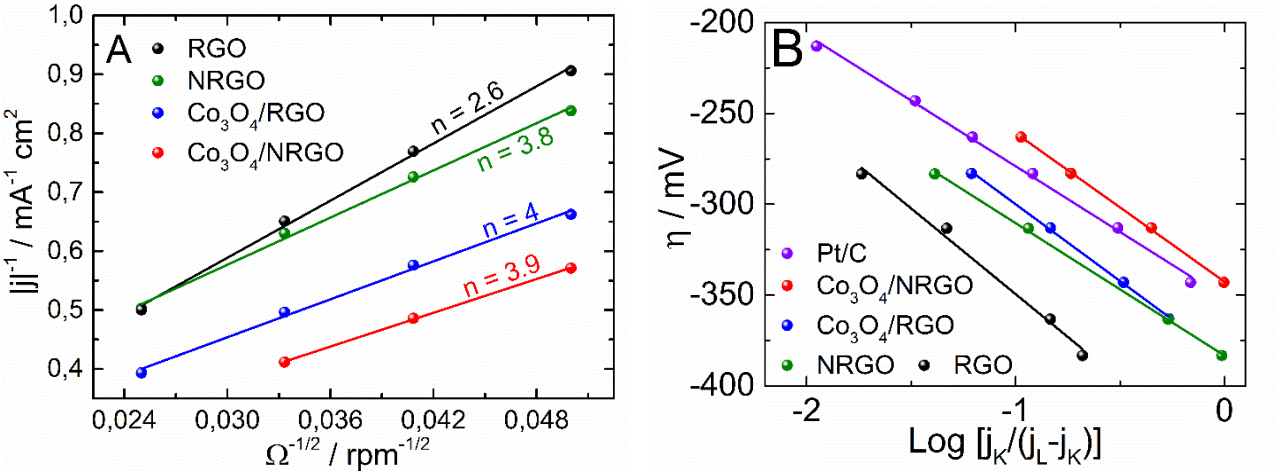


Figure III.10 A) Koutecky-Levich plots obtained from ORR polarization curves recorded using RGO, NRGO, Co_3O_4/RGO and Co_3O_4/NRGO materials as catalysts; B) Plot of the electrode overpotential as a function of log $[j_k/(j_L-j_k)]$ for the oxygen reduction on the different catalysts.

As can be seen in **Table III.2**, whatever the considered catalyst, the value of j_L is of several mA cm^{-2}. It is consequently much higher than j_0 value. This means that an electron transfer step is the rate determining step. [169] Additionally, Tafel slope allows identifying the rate determining step in an electrochemical process. Tafel slopes obtained with Pt/C, Co_3O_4/NRGO and Co_3O_4/RGO obtained at high oxygen covering rates (i.e. at low overpotentials) can be explained by a Temkin isotherm indicating that the rds is the electron transfer involving adsorbed –OH species as intermediate product [131].

Table III.2 Kinetic parameters extracted from ORR polarisation curves obtained with the different catalysts.

Catalyst	j_L (mA cm^{-2})	j_0 (mA cm^{-2})	b (mV dec^{-1})
RGO	6.8	$6.5\ 10^{-5}$	77
NRGO	9.7	$1.1\ 10^{-4}$	81
Co_3O_4/RGO	7.8	$1.4\ 10^{-4}$	85
Co_3O_4/NRGO	10.3	$7.9\ 10^{-4}$	83
Pt/C	28.9	$4.7\ 10^{-3}$	65

For Co_3O_4/NRGO and Co_3O_4/RGO catalysts, similar Tafel slope values obtained indicate that the reaction pathway and the rate determining step are the same for these two materials.

Differences observed in the activity of these two composite materials are thus probably related to changes in the adsorption strength of oxygenated reaction intermediates. For Co_3O_4/NRGO material, the atomic oxygen binding energy is modified in reason of electronic modification of Co^{2+} active sites [202] engendered by the formation of an interfacial heterostructure between cobalt oxide and NRGO. It is well known that the adsorption strength of reaction intermediates depends on the chemical nature and physical properties of the considered material, which governs the rate of the determining step. [133]

Finally, the electroactivity of these catalysts towards OER was evaluated in alkaline electrolyte. The corresponding polarisation curves are presented in **Figure III.11A**.

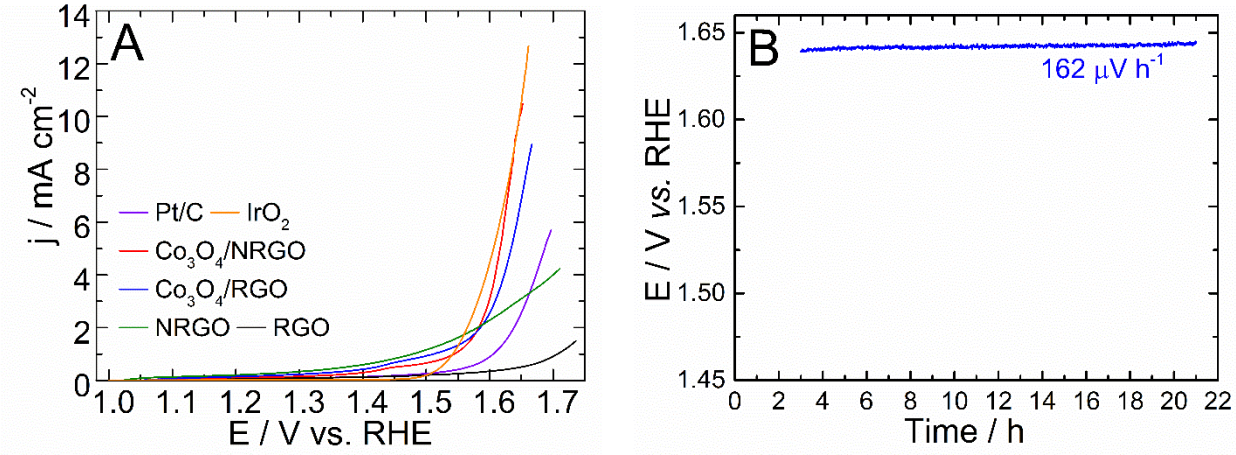


Figure III.11 A) OER polarization curves in a N_2-saturated electrolyte (1 mol L^{-1} KOH) at a scan rate of 5 mV s^{-1}. Ohmic drop corrections were made. Experiments were performed at 20 °C. The rotation rate of the RDE was set at 1600 rpm, B) Chronopotentiometric response of Co_3O_4/NRGO on nickel foam kept in 10 mA in N_2 saturated 2 M KOH electrolytes.

It can be observed that in alkaline electrolyte (1 mol L^{-1} KOH), Co_3O_4/NRGO catalyst exhibits the highest activity. Indeed it reaches a current density of 10 mA cm^{-2} for a potential value of 1.65 V vs. RHE. As can be observed, this material exhibits a catalytic activity similar to the commercial IrO_2 catalyst. For Co_3O_4/NRGO catalyst, Tafel slope were determined from data presented in **Figure III.11A** in the overpotential range corresponding to $1.60 < E < 1.64$ V vs. RHE. A value of ca. 80 mV dec^{-1} was obtained. This value is slightly higher than those reported with this kind of catalyst [1]. This discrepancy can be explained by the low oxide mass loading of this catalyst (ca. 30%). This is indeed responsible for a rather low covering of graphene-based material with cobalt oxide particles. At potential values required for the OER, it is then mostly probable that Faradaic phenomena occurring both on the surface of cobalt oxide clusters and N-doped reduced graphene oxide contribute to the total current density, then affecting the value of

the Tafel slope. The high catalytic activity of Co_3O_4/NRGO towards OER and ORR indicates a promising bifunctional electrocatalyst. As can be observed from **Table III.3**, the electrocatalytic performances of this material towards OER and ORR can be easily compared with those of catalysts already reported in the literature.

Table III.3 Electrical performances (in terms of ΔE) of bifunctional catalysts from literature reports

Catalysts	Oxide loading[a] (wt %)	ΔE[b] (mV)	Ref
Co_3O_4/NRGO	30	810	this work
Co_3O_4/N-rmGO	70	710	[1]
$MnCo_2O_4$/N-rmGO	80	730	[2]
$NiCo_2O_4$-G	--	900	[143]
$CoFe_2O_4$/rGO	70	918	[142]

[a:] Oxide mass loading on graphene supported, determined by TGA.

[b:] ΔE: Potential difference: E_{j10}-E_{j1} where E_{j1} is the potential required for a current density of -1 mA cm^{-2} during the ORR and E_{j10} the potential required for a current density of 10 mA cm^{-2} during the OER.

It can be additionally stated that all reported catalysts have higher oxide mass loadings than the material reported in this study. Furthermore, as evidenced in **Figure III.11B**, the catalyst exhibits an efficiency loss of 162 µV h^{-1} during a chronopotentiometric durability test performed at 10 mA cm^{-2}.

III.2.5. Conclusion

In this study, low charge loadings of Co_3O_4 materials deposited onto graphene-based substrates were successfully synthesized. The morphostructural and electronic properties of the Co_3O_4/NRGO composite catalysts revealed that the solvothermal treatment performed in the presence of ammonia not only allowed doping graphene but was also responsible for obtaining small and well-disseminated Co_3O_4 nanoparticles. Additionally, the examination and comparison of the N1s photoemission peaks obtained with Co_3O_4/NRGO and NRGO samples showed that the electron density on nitrogen increased when Co_3O_4 nanoparticles were deposited onto the NRGO substrate, indicating the formation of a Co-N chemical bond at the oxide/carbon interface. The behaviour of Co_3O_4/NRGO sample, scrutinized electrochemically, showed a nearly reversible redox system centered at 0.96 V vs. RHE, which was associated with the Co^{2+}/Co^{3+} redox transition. It was attributed to electronic modifications of cobalt induced by a charge transfer between cobalt and nitrogen, and subsequently, responsible for the improvement

of the electroactivity of Co_3O_4/NRGO towards the ORR. For this electrode material, the onset and half-wave potentials are at 0.89 and 0.82 V vs. RHE, respectively. These values are nearly similar to those exhibited by commercial Pt/C (with a mass metal loading of 10 wt. %).

Finally, it was also observed that this material possesses a promising activity towards OER since the potential required to reach a current density of 10 mA cm^{-2} is of 1.65 V vs. RHE. All previously mentioned results bring new important insights that will contribute to the development of effective and low-cost air-breathing electrodes.

III.3. Metal loading effect on the activity of Co_3O_4/NRGO nanocomposites as oxygen bifunctional catalyst

This part of the chapter is based on the following publication: ***"Metal* Loading Effect on the Activity of Co_3O_4/NRGO Nanocomposites as Oxygen Bifunctional Catalyst".** K. Kumar, I. Abidat, C. Canaff, C. Morais, T. W. Napporn, A. Habrioux and K. B. Kokoh,. *ChemElectroChem,* **2017***, 4,* 1-12.

III.3.1. Introduction

The electrochemical activity of doped graphene derivatives supported spinel oxides can be tuned by using various synthesis routes. The variation of the synthesis conditions also enables to modify the morphostructural properties of particles as well as the strength of their interaction with the substrate, and thereby, their activity [210]. Besides, the reduction degree of graphene oxide used as precursor is related to the location of nanoparticles growth and modifies the electronic properties of the carbon-based substrate. Numerous studies deal with the size effect or the surface orientation on the activity of materials towards ORR and/or OER [49, 211-217]. Nevertheless, most of them are not systematic ones and too little works are dedicated to identification and optimization of parameters governing bifunctional behavior of catalysts. In this way, it was noticed that the impact of the oxide loading on the morphostructural properties of the composite and consequently on its electroactivity towards OER and ORR has never been addressed. This parameter will indeed be responsible for modifying the interaction between the graphene based substrate and the oxide phase and will thus strongly affect OER and ORR kinetics. Such a study is then very attractive for the electrocatalysis community and will allow improving bifunctional catalyst design.

To fill this gap and provide experimental data for the community, a series of N-doped RGO supported Co_3O_4 catalysts having different Co mass loadings (in the range 20–70%, w/w)

have been prepared, using a one-step solvothermal route. The morphostructural properties and composition of the different materials were investigated using different physico-chemical techniques. Electrochemical measurements performed showed the role of the Co mass loading on the activity of composite catalysts towards the ORR and OER.

The optimal range for mass metal loading has been determined and this is very helpful for the future conception of bifunctional catalyst. In view of sustainable development, these results are also of upmost importance for the synthesis of effective catalysts composed of minimum amounts of metals.

III.3.2. Morphostructural properties and composition of Co_3O_4/NRGO samples

Using a fast solvothermal one-pot synthesis route previously described, a series of Co_3O_4/graphene-based catalysts with different Co mass loadings (20, 30, 50, and 70%, w/w) were prepared, namely, Co_3O_4/NRGO_20, Co_3O_4/NRGO_30, Co_3O_4/NRGO_50, and Co_3O_4/NRGO_70, respectively. NRGO was synthesized using the same methodology but without adding cobalt acetate (II). In order to determine the thermal stability, the composition and the morphostructural properties of Co-based catalysts, thermogravimetric analysis, inductively coupled plasma spectrometry (ICP), X-ray diffraction patterns (XRD) and transmission electron microscopy experiments were first carried out.

The TGA curves of the Co_3O_4/NRGO are shown in **Figure III.12**. The curves exhibit a significant weight loss in the 310-550 °C temperature range, which can be attributed to the decomposition of the graphene-based materials. For NRGO material, TGA curve exhibits a large weight loss between 390 and 580 °C. It is associated with the oxidation of the carbon-based substrate. This weight loss occurs at lower temperatures for composite materials suggesting that the presence of cobalt oxide decreases the thermal stability of NRGO material [218].

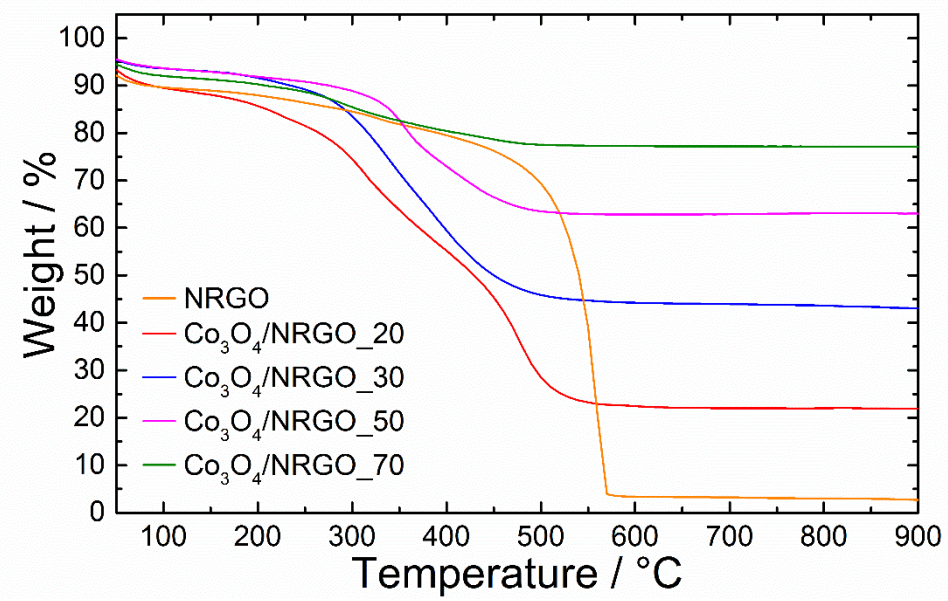


Figure III.12 TGA of Co_3O_4/NRGO and NRGO materials.

For each sample the Co mass loading was determined by ICP measurements. Results are shown in **Table III.4**. The obtained Co mass loadings are in agreement with targeted ones, except for Co_3O_4/NRGO_70 sample. It is very likely that at high loadings the covering rate of carbon substrate by cobalt particles becomes high enough to disable the heterogeneous nucleation of more cobalt oxide particles on doped graphene. Consequently, homogeneous nucleation of particles may occur. These particles are removed from the sample during the filtration step, explaining the lower Co mass loading for Co_3O_4/NRGO_70 composite. Results obtained from TGA and ICP results cannot be easily compared. TGA analysis indeed allows determining cobalt oxide loading and it is difficult to find the real mass metal loading with this technical analysis in reason of uncertainties concerning oxygen stoichiometry.

For all samples, the crystallographic structure of Co_3O_4 nanoparticles and the length of coherently diffracting domains have been first calculated. Powder XRD patterns of the different Co_3O_4/NRGO catalysts are shown in **Figure III.13**. Co_3O_4/NRGO_20 exhibits two sharp diffraction peaks centered at $2\theta = 28.4°$ and at $2\theta = 50.3°$ corresponding to the (002) and (101) planes of the graphite hexagonal lattice [219], respectively. The distance between two graphene sheets for all the carbonaceous materials is close to that of graphite. However, no characteristic diffraction peak of few layer graphene can be seen in the XRD patterns of the composites, suggesting that no long range order of graphene nanosheets remains along the c-axis after cobalt oxide deposition [220]. All other diffraction peaks can be indexed to the cubic lattice of spinel phase (Fd-3m space group) [197]. No other crystallized phase could be observed. For all studied composite catalysts, the lattice parameter value of the spinel oxide is ca. 8.09 Å (Eq. 25).

This shows that no significant differences between samples in regard to isostatic strains can be observed. Mean crystallite sizes were estimated from (311) reflection using Scherrer's equation (Eq. 26). Data are presented in **Table III.4** [172].

$$a = \frac{\frac{\lambda}{\sin\theta} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2} \qquad \text{(Eq. 25)}$$

$$D_v = \frac{k \times \lambda}{\beta_{1/2} \times \cos\theta} \qquad \text{(Eq. 26)}$$

where a is the lattice parameter value, λ is the wavelength of cobalt source (Co K_α = 1.78897 Å), θ is the Bragg angle, h, k, l are Miller indices, D_v is the volume weighted crystallite sizes, k is the Scherrer constant (0.89) and $ß_{1/2}$ is the full width at half maximum.

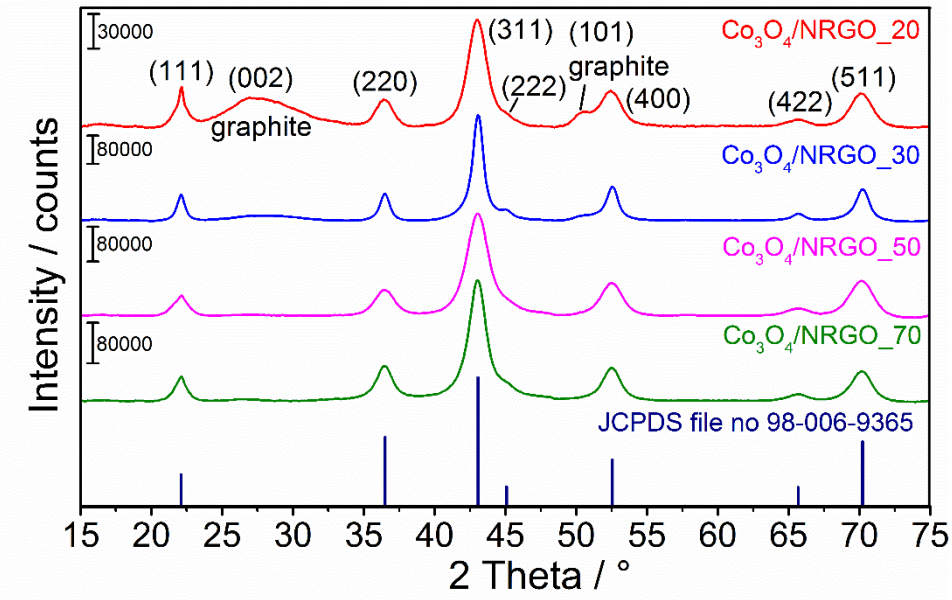


Figure III.13 Powder X-ray diffraction patterns recorded with Co_3O_4/NRGO samples. The position and respective intensities of diffraction lines obtained with Co_3O_4 cubic lattice are presented with black lines

For all samples, the structural properties of the carbon skeleton and the oxide phase have been probed by Raman spectroscopy. Recorded spectra are shown in **Figures III.14** and **III.15** for all the catalysts. In **Figure III.14**, experimental spectra can be decomposed using five different peaks. The peak centered at 1180 cm^{-1} is ascribed to the presence of polyene like structures and is associated with the presence of sp^3-rich phases [221, 222]. D-band (A_{1g} symmetry) located at ca. 1350 cm^{-1} is associated with disorder induced in the nanostructured carbon structure [221]. The peak centered at ca. 1540 cm^{-1} can be associated with amorphous sp^2

phase [223]. G-band is located at 1590 cm^{-1}. It corresponds to E_{2g} mode [221]. It gives some information about the in-plane vibration of sp^2 bonded-carbon atoms. Finally, the last encountered peak is the D' one. It is located at ca. 1620 cm^{-1} and results from the intercalation of compounds in the graphitic lattice [224]. For all samples, L_a parameter, which corresponds to the in-plane crystallite size has been calculated using the following equation [175]:

$$L_a(\text{nm}) = 2.4 \times 10^{-10} \times \lambda_{\text{laser}}^4 \times \frac{A_G}{A_D} \qquad \text{(Eq. 27)}$$

with λ_{laser} is the wavelength of the laser in nm.

L_a values are obtained for all cobaltite catalysts using (Eq. 27). For Co_3O_4/NRGO_70, Co_3O_4/NRGO_50, Co_3O_4/NRGO_30 and Co_3O_4/NRGO_20 samples values are respectively of 10.2, 12.1, 11.9 and 11.9 nm. As a conclusion, no significant difference can be observed in the graphitization degree of the different samples.

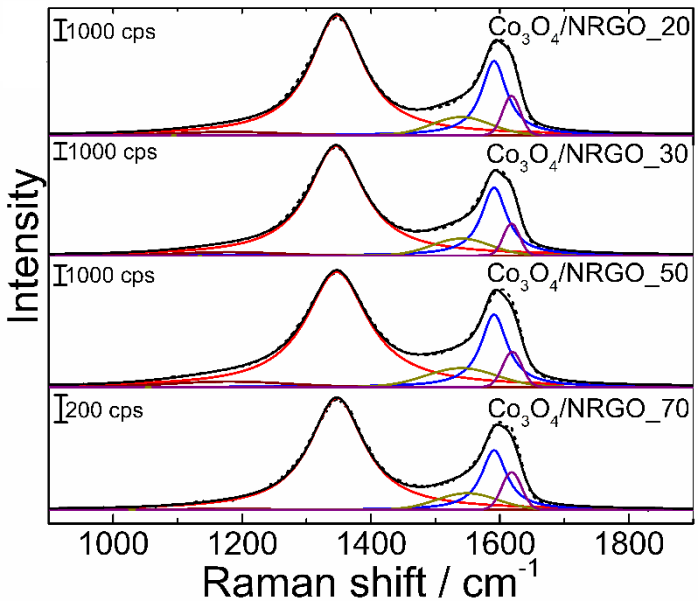


Figure III.14 Raman spectra of the carbon region recorded with Co_3O_4/NRGO samples.

To provide insight concerning the effect of mass metal loading on the structural properties of cobaltites nanoparticles, metal-oxygen vibrational modes were also examined (**Figure III.15**). All the obtained spectra can be decomposed using five different Raman modes as expected for a Co_3O_4 spinel structure (A_{1g}, E_g, $3F_{2g}$). An additional peak can be observed on all spectra at 600 cm^{-1}. This latter can be ascribed to the presence of small quantities of cobalt hydroxide [158, 225]. Moreover, at high metal loadings (i.e. > 50 %) peaks are broadened and slightly changed down Raman shifts, testifying that vibration modes of the Co-O bonds are changed. It is assumed that at high metal loadings, particles strongly agglomerate and this effect

could be responsible for the broadening of redshift of Raman bands[226]. This effect is more pronounced for Co_3O_4/NRGO_70 sample indicating that the metal oxygen interaction is more affected for this material.

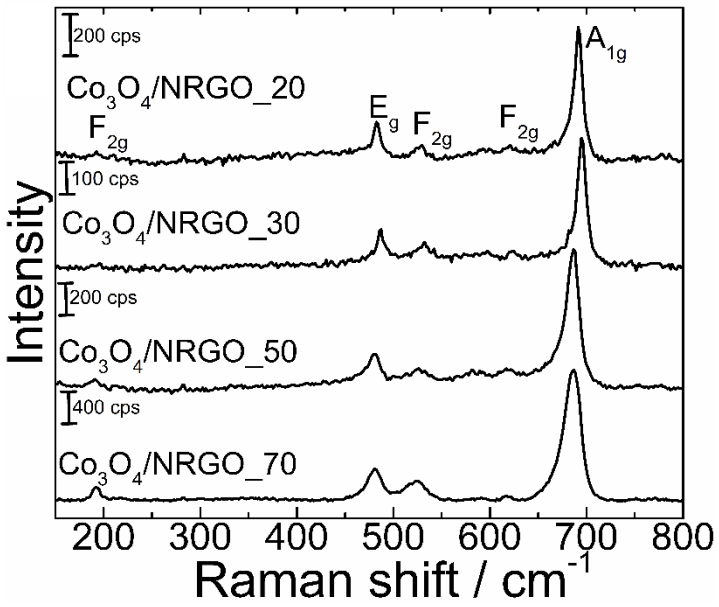


Figure III.15 Raman spectra of the Cobalt region recorded with Co_3O_4/NRGO samples.

Low-magnification TEM images of the different Co_3O_4/NRGO catalysts investigated in this study are shown in **Figure III.16**. The uniformity of the oxide deposit is quite good for all samples. The contrast between reduced graphene oxide sheets and copper grid is quite low as can be observed with NRGO material (**Figure III.16C**). Consequently the number of stacked graphene sheets in few layer graphene materials is low [83]. The distribution sizes were determined for each catalyst and results are shown in **Table III.4** (**Figure III.16J-L**). The TEM image for the Co_3O_4/NRGO_30 material in **Figure III.16E** displays heterogeneous particles and agglomerates that overlap small particles, which disturbs the trend in the shape and the accurate counting of the latter ones. From overall TEM images (**Figure III.16**) it can be observed that as the cobalt loading increases from 20 to 70 wt.% Co, the covering rate of the carbon substrate increases, leading to a high agglomeration degree for samples with a mass metal loading of 70%. Nevertheless, whatever the considered sample, the size of isolated particles remains unchanged. For the Co_3O_4/NRGO_70 sample, the growth of some cobalt oxide particles occurs outside the N-doped graphene support. It is mostly probable that at high mass metal loadings the number of points for heterogeneous nucleation of cobalt oxide particles is not sufficiently high to promote the in-plane growth of particles. So, though the oxide loading is nearly the same for Co_3O_4/NRGO_50 and Co_3O_4/NRGO_70 samples, the interaction between oxide phase and NRGO materials differs.

Table III. 4 Cobalt content and nanoparticle size for cobalt-based electrode materials.

Catalyst	Targeted metal loading (%wt. Co)	Experimental metal loading from ICP (%wt. Co)	Distribution size (TEM) / nm	Volume weighted crystallite sizes (XRD) / nm
Co_3O_4/NRGO_20	20	17.8	5.6	6.1
Co_3O_4/NRGO_30	30	29.4	----	10.6
Co_3O_4/NRGO_50	50	46.6	5.1	5.3
Co_3O_4/NRGO_70	70	50.2	4.9	6.6

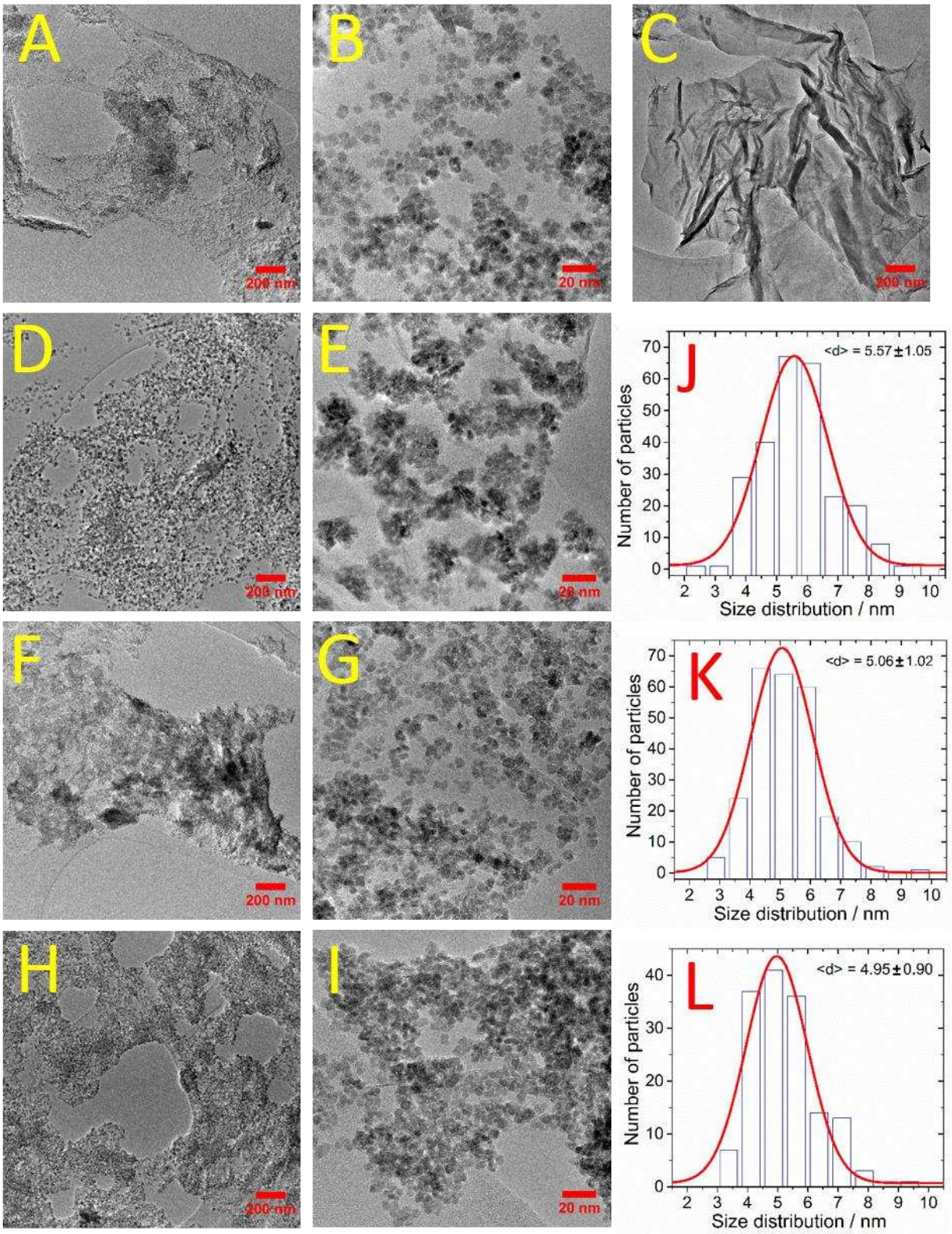


Figure III.16 TEM images obtained during the observation of Co_3O_4/NRGO_20 (A-B), Co_3O_4/NRGO_30 (D-E), Co_3O_4/NRGO_50 (F-G), Co_3O_4/NRGO_70 (H-I), NRGO (C). Size distribution of Co_3O_4/NRGO_20 (J), of Co_3O_4/NRGO_50 (K) and Co_3O_4/NRGO_70 (L)

XPS measurements were performed to get more information concerning elemental composition and electronic state of elements in the different Co_3O_4/NRGO composite materials. For each composite catalyst, the survey spectra only show the presence of C, N, O, and Co elements (**Figure III.17A**).

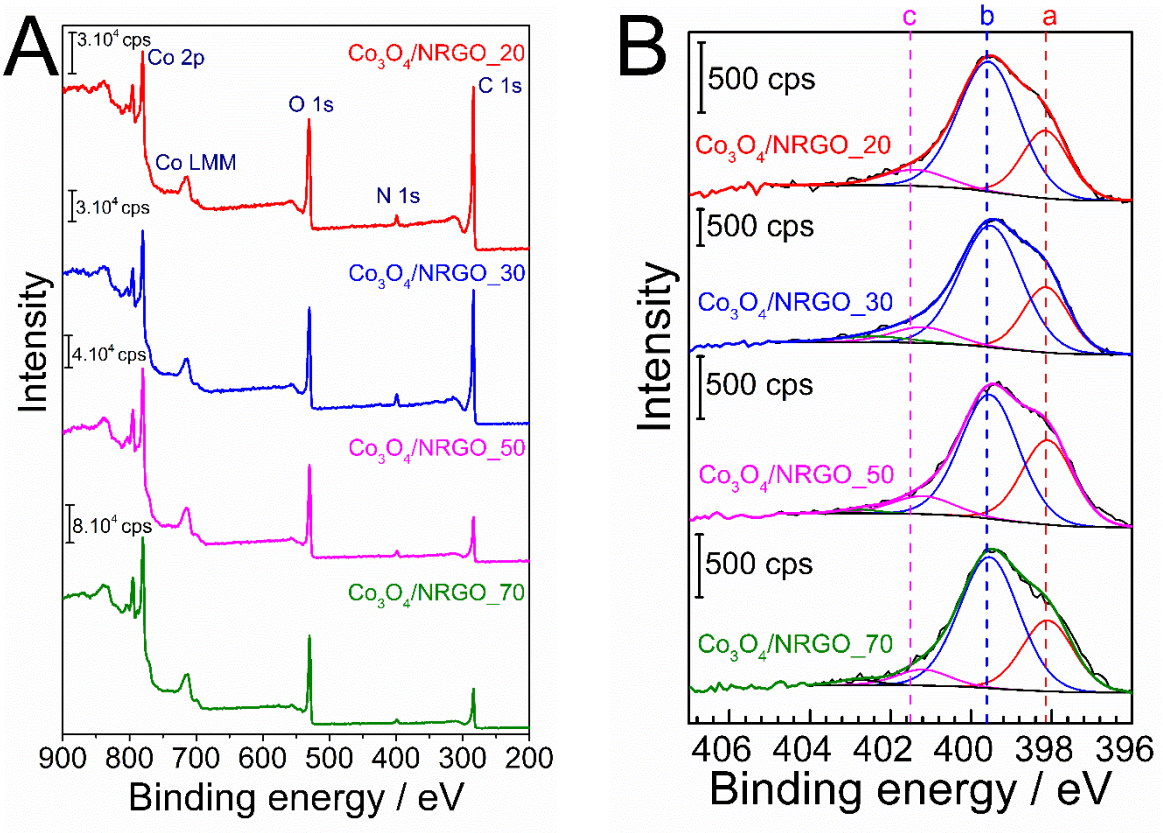


Figure III.147 (A) XPS survey for Co_3O_4/NRGO catalysts. (B) High-resolution XPS spectra of the N 1s region recorded with different cobalt based materials. Components assignment: a, pyridinic-N; b, pyrrolic-N; c, graphitic-N.

Results concerning N 1s and Co 2p regions are shown in **Figure III.17B and Figure III.18**. Decomposition of the N 1s signal for all Co_3O_4/NRGO catalysts is shown in **Figure III.17B**. Three different contributions are required to perfectly decompose the experimental signal. These signals are associated to the presence of pyridinic (at 398.1 eV), pyrrolic (at 399.5 eV), and graphitic (at 401.2 eV) nitrogen [1]. A quantification of the different chemical environments for nitrogen has been performed and is reported in **Table III.5**. Based on atomic ratios shown in **Table III.5**, it can be deduced that nitrogen content in all samples is rather the same (i.e. between 2 and 4 at. %). Whatever the considered sample, there are no meaningful differences in the chemical environment of nitrogen capable of explaining differences in activities of materials towards OER and ORR. In other words, the mass metal loading does not

affect the speciation of nitrogen groups. Moreover, the incorporation of nitrogen atoms on graphene derivatives is beneficial for ORR and OER activities. Indeed it has been shown that NRGO act as co-catalyst when N atoms are located on edges of reduced graphene oxide sheets (pyridinic and pyrrolic nitrogen) [227].

Table III.5 Chemical environments of nitrogen (a to c) and cobalt on the surface of the different composite materials. Results are given using atomic percentage on the basis on the decomposition performed with N 1s and Co 2p regions.

Catalyst	At. ratio C/N	Pyridinic-N (a, 398.1 eV)	Pyrrolic-N / Amine (b, 399.5 eV)	Graphitic-N (c, 401.2 eV)	At. ratio C/Co	$Co(OH)_2$ [(a)] speciation (% Co)	Co_3O_4 [(b)] speciation (% Co)
Co_3O_4/NRGO_20	33.3	26	65	9	12.5	33	67
Co_3O_4/NRGO_30	20.0	26	65	9	11.1	25	75
Co_3O_4/NRGO_50	14.3	34	57	9	3.5	16	84
Co_3O_4/NRGO_70	16.7	29	63	8	2.7	15	85

(a) Co atoms in a chemical environment with an electronic density similar to the one encountered in $Co(OH)_2$ phase
(b) Co atoms in a chemical environment with an electronic density similar to the one encountered in Co_3O_4 phase

High-resolution spectra of Co 2p regions registered with Co_3O_4/NRGO materials are shown in **Figure III.18**. For Co 2p, high resolution spectra were decomposed using two reference spectra corresponding to $Co(OH)_2$ and Co_3O_4 [228] (**Figure III.18**). These two reference spectra were used since the shape of the Co 2p photopeak obtained for the different materials, exhibits differences in the intensity of the Co^{2+} shake-up satellite region at ca. 786 eV. For all samples, results were fitted using the same methodology based on the linear combination of these reference spectra [229, 230]. For $Co(OH)_2$ and Co_3O_4 reference materials, two main photopeaks centered at 781.6 and 796.9 eV as well as at 780.2 and 795.6 eV can be respectively observed. They can be ascribed to the Co $2p_{3/2}$ and Co $2p_{1/2}$ spin orbit doublet [231-233]. Experimental spectra registered with Co_3O_4/NRGO materials can be decomposed using a linear combination of experimental signals recorded with Co_3O_4 and $Co(OH)_2$ reference materials [158]. Whereas the DRX results confirmed the formation of a pure Co_3O_4 cubic spinel phase, XPS results obtained with Co_3O_4/NRGO composites show the presence of cobalt in chemical environments encountered in Co_3O_4 and $Co(OH)_2$ phases. This indicates that the surface chemical nature of these materials strongly differs from the bulk one. Whatever the considered composite, it can be deduced that the surface of the oxide is hydroxylated. Based on the decomposition of Co 2p region, the atomic percent of Co presenting a chemical environment representative of $Co(OH)_2$ and Co_3O_4 phases can be determined. So a ratio giving information on the hydroxylation degree of the catalyst surface was calculated (**Table III.5**). This ratio

decreases with the increase of the cobalt mass metal loading. Consequently, the contribution of cobalt hydroxide at the surface decreases as the cobalt loading increases.

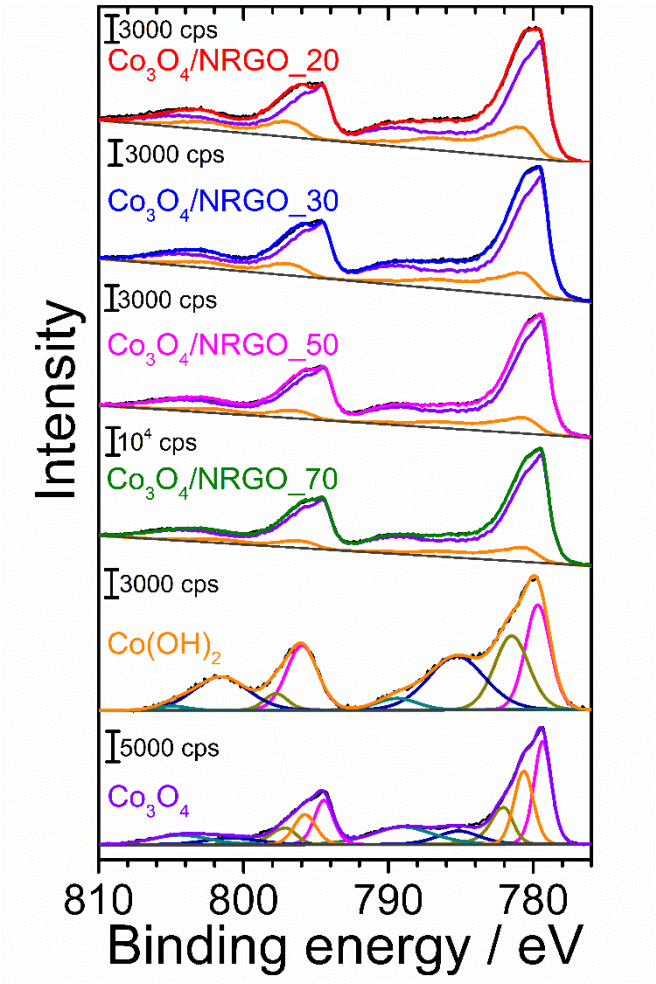
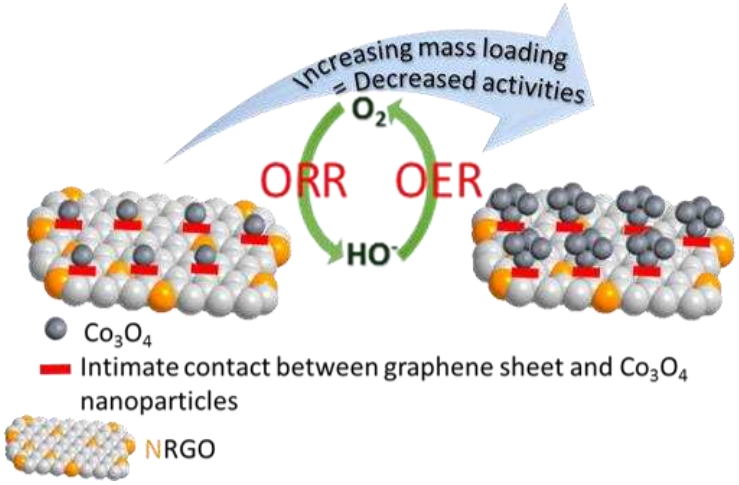


Figure III.18 High-resolution XPS spectra of the Co 2p region recorded with different cobalt based materials. Reference spectra obtained with $Co(OH)_2$ and Co_3O_4 are presented.

In addition, the formation of the hydroxide surface layer is favored by intimate contact between oxide and graphene-based substrate (**Scheme III.1).** Thus, it is mostly probable that hydroxylation of spinel surface is engendered by transfer of hydroxyl groups from the carbon-based substrate to the oxide surface.



Scheme III.1 Effect of a high oxide loading on the graphene substrate

III.3.3. Electrochemical investigations

The electrochemical behavior of the different investigated catalysts has been studied in N_2-saturated alkaline media (1 mol L^{-1} KOH), as shown in **Figure III.19**. The cyclic voltammogram recorded with NRGO shows an oxidation process at potentials higher than 1.4 V vs. RHE during the forward scan. This phenomenon can be ascribed either to the oxidation of carbon surface or the irreversible oxidation of remaining oxygenated groups grafted on the surface of the graphene-based materials to form CO_2. The cyclic voltammograms of the Co_3O_4/NRGO catalysts were recorded with a scan rate of 20 mV s^{-1} and show two Faradaic processes centered at 1.3 V vs. RHE and at 1.4 V vs. RHE. They are associated with Co^{2+}/Co^{3+} and Co^{3+}/Co^{4+} redox transitions, respectively [211, 234, 235]. The integral areas of the CVs curves for the Co_3O_4/NRGO catalysts are larger than that of NRGO curve suggesting the highest electrochemical capacitance [236]. Moreover, capacitive currents are similar for all Co_3O_4/NRGO catalysts. Coulometry associated with the Co^{3+}/Co^{4+} transition increases with the cobalt mass metal loading for all samples except for Co_3O_4/NRGO_70 composite. This can be explained by an overloading of the substrate with cobalt oxide particles, which is responsible for both blocking the active sites on the catalyst surface [237] and limiting the electronic conductivity of the materials.

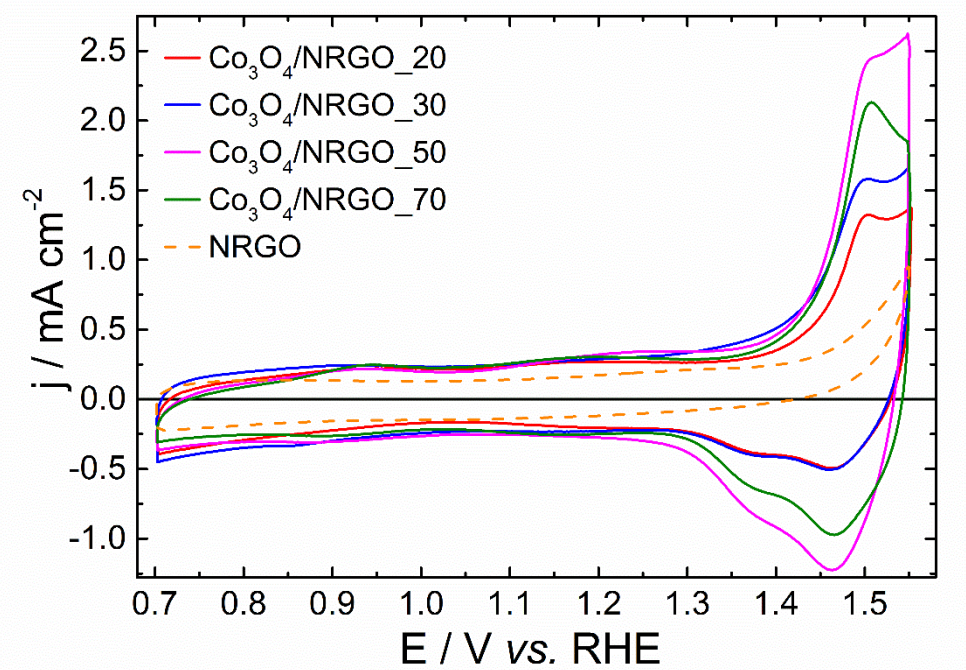


Figure III.19 Cyclic voltammograms recorded with Co_3O_4/NRGO catalysts and NRGO in N_2-saturated electrolyte (1 mol L^{-1} KOH) at a scan rate of 20 mV s^{-1} after 50 cycles of stabilization. Experiments were carried out at 20 °C.

The electrocatalytic activities of the Co_3O_4/NRGO catalysts towards ORR were investigated in O_2-saturated KOH electrolyte (1 mol L^{-1}) with a catalyst loading of 0.2 mg cm^{-2}. Catalytic performances of composite catalysts are compared with those of a reference catalyst (Pt/C, 10 wt. % metal loading). It can be observed that the activity of composite catalysts increases with mass metal loading up to 50% and then decreases.

At low Co contents a small amount of ORR active sites is available, thus limiting the activity of the composite. At high Co mass loadings, aggregation of nanoparticles occurs. The accessibility to active sites is therefore limited. Moreover, the contact between oxide particles and graphene sheets is poor [2] resulting in an electronic insulation of some particles. For all these reasons, the ORR activity decreases at high Co loadings. Furthermore, the observed trend for ORR activity suggests that active sites in Co_3O_4/NRGO catalysts could be cobalt oxide particles heterogeneously grown on graphene sheets. These results are consistent with results reported by Dai's group [1].

Moreover, rotating ring-disk electrode (RRDE) measurements were carried out to determine hydroxyl selectivity of the ORR process in alkaline medium (**Figure III.20**). [238, 239] The disk electrode was cathodically scanned at a rate of 5 mVs^{-1} and the ring potential was kept constant at 1.2 V vs. RHE. The amount of peroxide species (HO_2^-) formed during the reduction process as well as the electron transfer number exchanged per oxygen molecule (n) were determined by using the following equations [170]:

$$\% HO_2^- = 200 \times \frac{I_r/N}{I_d + I_r/N} \quad \text{(Eq. 28)}$$

$$n = 4 \times \frac{I_d}{I_d + I_r/N} \quad \text{(Eq. 29)}$$

where I_d is the disk current, I_r is the ring current and N is the current collection efficiency of RRDE.

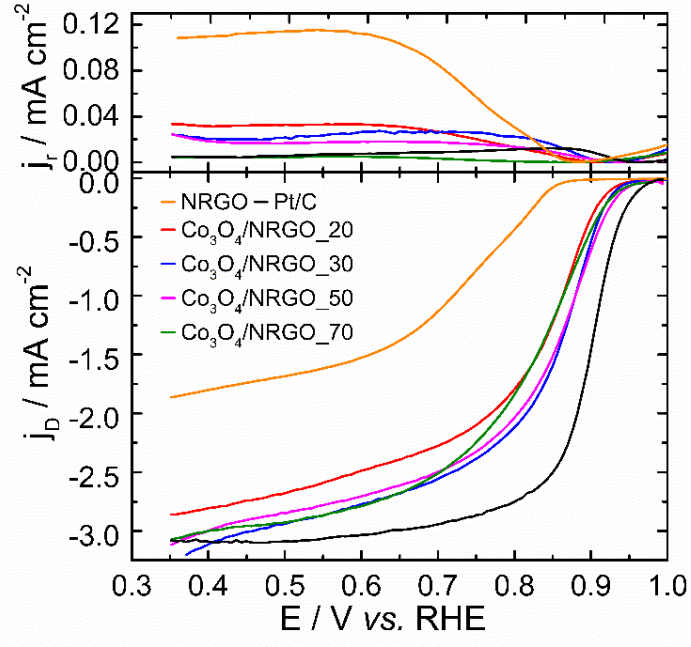


Figure III.20 LSV curves of cobalt-based catalysts and carbon based support on RRDE in O_2-saturated 1 mol L^{-1} KOH at 1600 rpm and a scan rate of 5 mV s^{-1}. A constant potential of 1.2 V vs. RHE is applied to the ring.

Figure III.20 shows the disk and ring currents recorded at 1600 rpm in 1 M KOH for the different Co_3O_4/NRGO materials as well as for the NRGO substrate and a commercial Pt/C. The activity of composite catalysts was shown to strongly depend on the oxide mass loading. The ORR activity increases with the oxide mass loading. This indicates that the most efficient active sites are on the oxide surface. Catalytic performances close to those of the commercial Pt/C catalyst are obtained with Co_3O_4/NRGO_50 and Co_3O_4/NRGO_30 materials.

The different parameters values extracted from curves presented in **Figure III.20** are summarized in **Table III.6**. This table shows the ORR activity on the electrocatalysts normalized by the total mass of catalyst. According to these results, the normalization does not modified the electrocatalytic behavior of the samples towards ORR. Co_3O_4/NRGO_30 material exhibits highest onset and half-wave potentials. Tafel plots are similar for Co_3O_4/NRGO_20, Co_3O_4/NRGO_30 and Co_3O_4/NRGO_50 samples testifying that for all these samples the rate determining step (rds) is the same. The value of 60 mV dec^{-1} indicates that the rds is the first electron transfer step. For these samples, the mass metal loading does not affect ORR mechanism, which means that for these samples ORR activity is only governed by the number of active sites available at the surface of materials. For Co_3O_4/NRGO_70 sample, the Tafel slope value is slightly higher. As observed from Raman spectra, the Co-O interaction is modified for this sample in reason of the high agglomeration degree of particles. This results in a strong

modification of adsorption energies of reaction intermediates involved during ORR process. As a result, there is a change in the chemical nature or in the rate of the rds.

Table III.6 ORR activity parameters for all cobaltite materials.

Catalysts	Mass activity @ 0.9 V vs. RHE / mA mg^{-1}	Onset potential / V vs RHE	Half-wave potential / V vs. RHE	Tafel plots / mV dec^{-1}
Co_3O_4/NRGO_20	-1.55	0.966	0.853	61
Co_3O_4/NRGO_30	-2.48	0.984	0.876	61
Co_3O_4/NRGO_50	-2.89	0.982	0.876	60
Co_3O_4/NRGO_70	-2.09	0.974	0.853	75

The percentage of peroxide with respect to the total oxygen reduction products formed during ORR as well as the number of electrons exchanged per oxygen molecule (n) are shown in **Figure III.21**. First, it can be observed that the presence of cobalt oxide allows decreasing the peroxide yield. It is indeed of the ca. 40 % for NRGO catalyst and lower than 10% for all composite catalysts. It also decreases with the raising of the metal loading. The average electron transfer number per oxygen molecule was indeed of ~3.8 from 0.90 to 0.35 V vs. RHE for the Co_3O_4/NRGO_20 catalyst and increases up to ~4.0 for the Co_3O_4/NRGO_70. This observation confirms that the reduction process is mainly a consecutive one, implying two electrochemical processes. The first one implies the reduction of oxygen to peroxide and the second one the reduction of peroxide to hydroxyl ions. As the cobalt oxide loading increases, the adsorption of peroxide species formed during the first reduction process is enhanced thus limiting its release into the electrolyte. Consequently, the presence of high mass loadings of cobalt oxide allows promoting a 4-electron pathway for ORR.

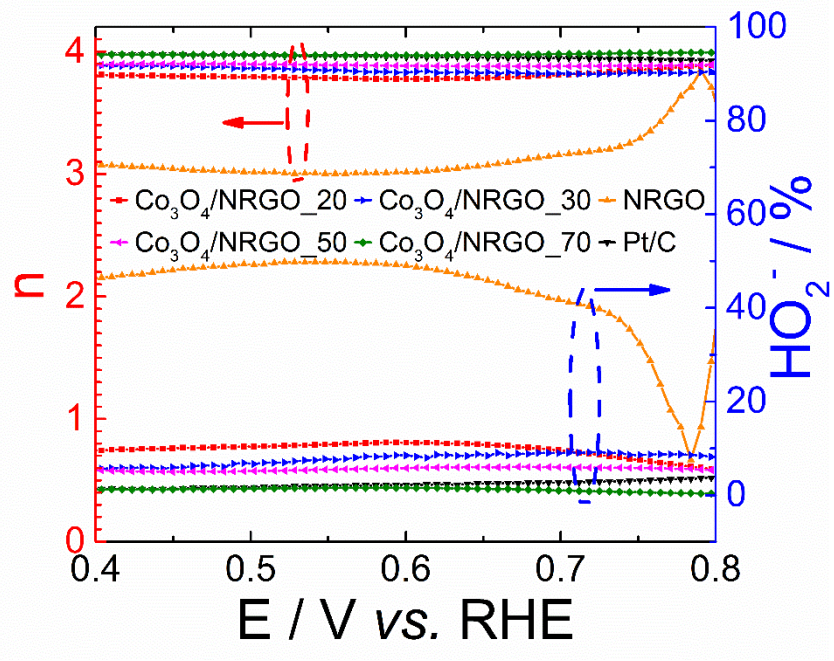


Figure III.21 Peroxide yield produced during the ORR process and electron transfer number (n) per oxygen molecule for cobalt-based catalysts. Catalyst loading: 0.2 mg cm^{-2}.

Finally, the electroactivity of these catalysts toward OER was evaluated in alkaline media. Polarization curves obtained with the different materials are presented in **Figure III.22A**. It can be observed that Co_3O_4/NRGO_30 catalyst exhibits the highest electroactivity. Indeed, it reaches a current density of 10 mA cm^{-2} for a potential value of 1.64 V vs. RHE, very similar to that of an IrO_2 commercial catalyst. Tafel plots obtained from polarization curves (**Figure III.22A**) have been reported in **Figure III.22B**. Tafel slope, calculated in the linear range of the curve obtained for each material as marked in **Figure III.22B**, was determined using equation (6) [240] where η is the overpotential, b is the Tafel slope, j is the current density, and j_0 is the exchange current density.

$$\eta = E - E_{eq} = b \times \log\frac{j}{j_0} \qquad \text{(Eq. 30)}$$

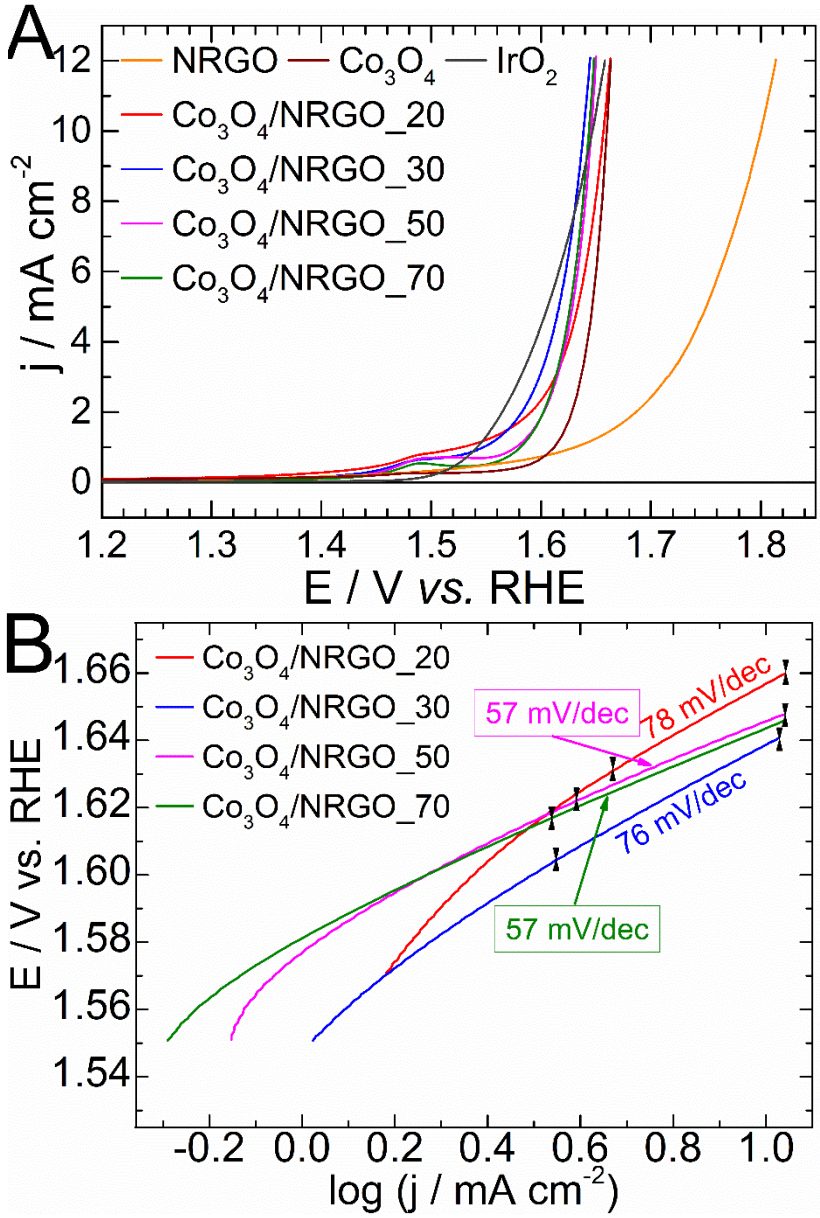


Figure III.22 A) LSV curves for OER on the cobalt-based catalysts in N_2-saturated 1 mol L^{-1} KOH at 1600 rpm and a scan rate of 5 mV s^{-1} B) corresponding Tafel slopes for cobalt-based catalysts

For Co_3O_4/NRGO_20 and Co_3O_4/NRGO_30 composites a Tafel slope of 78 mV/dec and 76 mV/dec are obtained respectively, indicating that the OER process is rate limited by the first elementary step during which the oxide surface is bonded to OH groups [49]. Tafel slopes calculated for other catalysts are lower, suggesting a different rate-determining step and indicating that the reaction is kinetically faster. It can be noticed that the more the cobalt amount increases, the more the reaction mechanism becomes similar to that exhibited by Co_3O_4 material. Tafel slope for Co_3O_4 oxide is indeed close to 60 mV/dec [65, 241]. Thus, at low loadings the activity is managed by the intimate contact between graphene sheets and the oxide phase, whereas at high oxide loadings, the activity of the composite materials is not affected by the

presence of the graphene-based substrate (**Scheme III.1**). **Figure III.23** represents ORR overpotential versus OER overpotential; it is clearly shown that the Co_3O_4/NRGO materials are better catalysts than commercial Pt/C and IrO_2 ones. Moreover, performances obtained with materials investigated herein, as compared to other similar reported catalysts, are summarized in **Table III.6**.

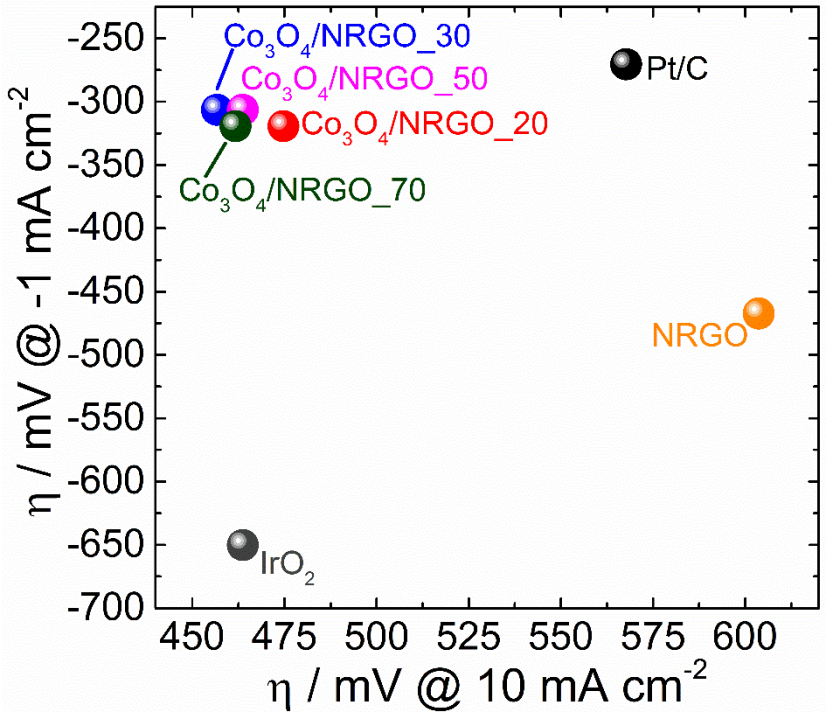


Figure III.15 ORR and OER overpotentials for all investigated catalysts at -1 and 10 mA cm^{-2}, respectively

The reversibility criterion (ΔE) defined by $\Delta E = E_{OER} - E_{ORR}$, where E_{OER} is the potential required for a current density of 10 mA cm^{-2} during the OER and E_{ORR} is the potential required for a current density of -1 mA cm^{-2} during the ORR, was used to evaluate the bifunctional ability of the different materials as oxygen bifunctional catalyst. From **Table III.7** it can be deduced that the bifunctional behavior of materials studied in this work is comparable with those of already reported catalysts.

Table III.7 ORR and OER activities for different catalysts measured in 1 mol L^{-1} KOH at a rotation rate of 1600 rpm.

Catalyst	Metal loading / wt. %	E_{ORR} @ -1 mA cm^{-2} / V vs. RHE	E_{OER} @ 10 mA cm^{-2} / V vs. RHE	ΔE $E_{OER} - E_{ORR}$ / mV	Ref
Co_3O_4/NRGO_20	20	0.863	1.657	794	This work
Co_3O_4/NRGO_30	30	0.876	1.639	763	This work
Co_3O_4/NRGO_50	50	0.876	1.646	770	This work
Co_3O_4/NRGO_70	70	0.863	1.644	781	This work
Co_3O_4/C-vulcan	20	0.650	1.670	1020	[135]
CoO/NGHS	40	0.800	1.560	760	[218]
Co_xO_y/NC	40	0.800	1.661	860	[94]
Co_3O_4/N-rmGO	50	0.890	1.605	715	[1]
Co_3O_4-$MnCo_2O_4$/NRGO	70	0.710	1.690	980	[140]

III.3.4. Conclusion

In this work, a series of Co_3O_4/graphene-based catalysts having different Co loadings (in the range 20–70%, w/w) have been successfully synthesized, using a facile, one-step hydrothermal route. A N-doped reduced graphene oxide (NRGO) prepared from graphene oxide obtained from the Hummers method, was used as a carbon-based substrate. The morphostructural properties of the Co_3O_4/NRGO composite catalysts reveal that more the metal loading increases, the more particles are agglomerated. Examination of the XPS spectra of the Co 2p region shows that the contribution of cobalt hydroxide at the surface decreases with the cobalt loading. The electrochemical activity of Co_3O_4/NRGO materials presenting different metal loadings scrutinized towards OER and ORR is evaluated. It is shown that a balance between the number of accessible active sites and the intimate contact between graphene nanosheets governs the activity of composite materials. Moreover at high metal loadings modifications of Co-O interaction in spinel lattice is responsible for changing ORR mechanism. Electrochemical data also reveal that the highest activity towards OER and ORR is obtained with Co_3O_4/NRGO_30 catalyst. The potential required to reach a current density of 10 mA cm^{-2} during OER is of 1.64 V vs. RHE. Moreover, for this material, the ORR onset and half-wave potentials are 0.94 and 0.88 V vs. RHE, respectively. This material can be considered as a

promising candidate for the elaboration of a PGM free reversible air electrode in alkaline medium.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE ET CONCLUSION

L'un des verrous scientifiques majeurs en électrocatalyse concerne le développement d'électrodes à air stables et réversibles capables de catalyser à la fois la réaction de réduction du dioxygène (RRO) et la réaction de dégagement du dioxygène (RDO). Récemment, de nombreuses études se sont portées sur des spinelles d'oxydes de métaux de transition disséminés à la surface de matériaux présentant une conductivité électronique élevée, à savoir les oxydes de graphène réduits et dopés avec des hétéroatomes, comme catalyseurs bifonctionnels, pour l'activation de la RRO et la RDO en milieu alcalin. Afin d'améliorer la conception de ce type de catalyseur, il est important de pouvoir identifier les sites actifs, comprendre les mécanismes réactionnels ainsi que l'interaction entre la phase oxyde et le support carboné.

Une première étude s'est portée sur l'élaboration de catalyseurs constitués de nanoparticules de Co_3O_4 déposées sur un oxyde de graphène réduit (Co_3O_4/RGO) et un oxyde de graphène réduit et dopé par des hétéroatomes d'azote (Co_3O_4/NRGO). Ces matériaux ont été synthétisés par voie solvothermale, puis caractérisés à l'aide de techniques physico-chimiques (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, microscopie électronique en transmission, diffraction des rayons X...). L'ajout d'un précurseur organique azoté lors de la synthèse modifie la taille des nanoparticules d'oxyde de cobalt. En effet, avec la formation d'une espèce ionique de type hexaammine de cobalt (II), lors de la synthèse, il est possible d'impacter la nucléation et la croissance des nanoparticules sur le support graphitique. Ce changement de précurseur conduit à une modification de la taille moyenne des particules d'oxyde de cobalt. Avec l'hexaammine de cobalt (II) en tant que précurseur, la taille moyenne des particules d'oxyde diminue. De plus, les résultats obtenus par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ont permis d'établir la présence d'une interaction entre les atomes de cobalt, présents au sein de l'oxyde, et les hétéroatomes d'azote, présents à la surface du substrat graphique. Ce phénomène modifie notablement la densité électronique sur les atomes de cobalt présents à la surface des particules d'oxyde. Par voltammétrie cyclique, il fut possible d'identifier des espèces Co(II) dans différents environnements chimiques. Cette modification de densité électronique a pu être associée à une augmentation de l'activité du catalyseur vis-à-vis de la RRO et la RDO. L'échange de 4 électrons par molécule de dioxygène est également favorisé en RRO. La stabilité du composite Co_3O_4/NRGO a été démontrée au travers d'un test de durabilité de 20 heures. Ces atouts en font un excellent et prometteur catalyseur bifonctionnel pour électrode à air.

Une seconde étude s'est portée sur l'élaboration de matériaux de type Co_3O_4/NRGO, possédant différents taux de charge métallique. Ces matériaux ont été caractérisés par différentes

techniques physico-chimiques et électrochimiques. L'étude montre que le taux de charge métallique est un paramètre important dans la conception des futurs catalyseurs. Le taux de charge optimal est égal à 30 % en masse de cobalt. Il s'agit du catalyseur possédant la meilleure électroactivité vis-à-vis de la RRO et de la RDO. Ce catalyseur présente en outre une large sélectivité en HO_2^- au cours du processus de réduction du dioxygène.

En conclusion, la potentialité d'utiliser des cobaltites de cobalt supportées sur des oxydes de graphène réduits et dopés par des hétéroatomes d'azote comme catalyseur bifonctionnel pour électrode à air a alors été démontrée. L'activité de ces catalyseurs peut être modulée par la formation d'une hétérointerface oxyde-carbone, mais aussi par le taux de charge métallique au sein du matériau. Ces études représentent sans nul doute des compléments essentiels pour la conception de matériaux innovants pour les électrodes à air réversibles.

CHAPITRE IV: PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $NiCo_2O_4$ NANOSPINELS SUPPORTED ONTO GRAPHENE DERIVATIVES AS EARTH-ABUNDANT OXYGEN BIFUNCTIONAL CATALYSTS

CHAPTER IV: PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $NiCO_2O_4$ NANOSPINELS SUPPORTED ONTO GRAPHENE DERIVATIVES AS EARTH-ABUNDANT OXYGEN BIFUNCTIONAL CATALYSTS

This part of the chapter is based on the following publication: "**Preparation and Electrochemical Properties of $NiCo_2O_4$ Nanospinels supported onto Graphene derivatives as Earth-*abundant Oxygen Bifunctional Catalysts*".** K. Kumar, L. Loupias, C. Canaff, S. Morisset, S. Pronier, A. Habrioux, T. W. Napporn, K. B. Kokoh, *ChemPhysChem*, **2018**, *19*, 1-9.

IV.1. Introduction

The widespread development of a hydrogen-based economy depends on performances and cost of devices such as fuel cells and electrolyzers which currently work with very expensive and scarce metals as catalysts. These materials are indeed composed of platinum or iridium oxide. To overcome this bottleneck, there is a strong need to develop efficient and sustainable catalysts [242]. Among all possibilities, transition metal oxides (TMO) are good candidates since they are earth-abundant and low cost materials. Their catalytic performances towards oxygen evolution (OER) and reduction (ORR) reactions enable them to be effective bifunctional catalysts. As a result they could pave the way for the design of compact unitized regenerative fuel cells (URFC) [36] combining fuel cell as well as electrolyzer modes. However, the design of a stable, effective and truly reversible oxygen electrode required to improve electrical performances of these applications is still a big challenge for electrocatalysis community. Reduction of OER and ORR overpotentials as well as improvement of the electrode stability are at the heart of the key for the implementation of the future smart grid.

In this way, spinels have recently attracted much attention in reason of the presence of metal cations with multiple valence states [14]. Indeed, it is possible to combine donor-electron acceptor chemisorption sites for the reversible adsorption of O_2 [180]. However, due to their lack of electronic conductivity, these oxides need an efficient conductive substrate in order to promote electron diffusion and to consequently improve catalytic activity. Recently, composite materials made of nanospinels dispersed onto graphene-based substrates have been reported as one of the most active non-noble bifunctional catalyst towards the ORR and OER in alkaline electrolyte. This strategy has been first used by Dai's group which showed the effect of the covalent coupling between a cobaltite and a N-doped reduced graphene oxide (RGO) [1, 2].

In the past decades, it was shown that substituting cobalt atoms by nickel ones in cobaltites allowed improving electrocatalytic performances of the material towards the ORR and

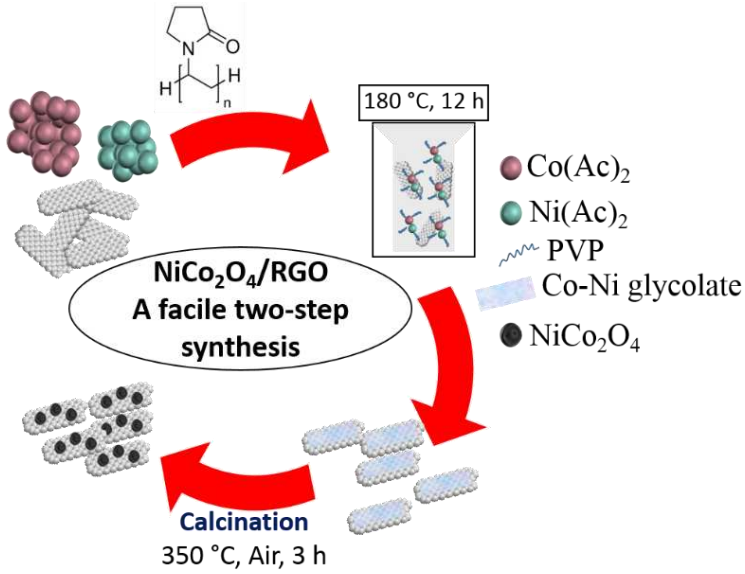
OER [123]. This substitution effect results in a preferential insertion of nickel atoms at octahedral sites of the lattice, which induces inversion of the spinel structure, thus promoting the presence of Co^{3+} cations at tetrahedral sites. This is known to improve the electroactivity of cobaltites towards both the ORR and OER [123]. Numerous other reports stated that $NiCo_2O_4$ is a better material than Co_3O_4 for OER [130]. Thereby, all these reports tend to indicate that $NiCo_2O_4$ is a better bifunctional catalyst.

In this context, this work reports on the easy synthesis and characterization of a non-precious bifunctional oxygen reduction and evolution (ORR and OER) catalyst. A few-layer reduced-graphene oxide supported $NiCo_2O_4$ catalyst is prepared using a rapid and easy two-step synthesis method. It consists in the solvothermal PVP assisted assembly of metal complexes onto few-layer graphene followed by a calcination step aiming at converting metal complexes into the spinel phase. Using this synthesis approach, the most active material demonstrates an outstanding activity towards OER and ORR making it one of the best bifunctional catalysts ever reported to date. This composite catalyst indeed exhibits an improved bifunctional behavior with a low reversibility criterion of 746 mV (sum of overpotentials required to reach -1 mA cm^{-2} and 10 mA cm^{-2} during ORR and OER, respectively). This criterion is commonly used [243] to evaluate the activity of a catalyst towards oxygen electrocatalysis. The ORR process follows a 4-electron pathway, and the hydroxyl selectivity is higher than those with pure RGO or $NiCo_2O_4$ materials, showing the synergistic effect between the two phases. Moreover, the high activity of this composite catalyst is confirmed by comparing its performances with those obtained with other cobaltite catalysts prepared using a different synthesis method, or obtained using another graphene-based support.

IV.2. Results and discussion

IV.2.1. Synthesis method preparation

The preparation of Co_3O_4/RGO_GO, $NiCo_2O_4$/RGO_GO and $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO performed using GO or RGO as carbon substrates, is summarized is **Scheme IV.1**. The preparation methods as well as the carbon-based substrates used to synthesize the different composite materials are summarized in **Table IV.1**. The carbon powder was dispersed into an ethylene glycol solution containing the PVP surfactant.



Scheme IV.1 Summary of the synthesis procedure used to perform the synthesis of graphene derivatives supported cobaltite nanoparticles

During the first step of the synthesis, the role of PVP is both to control the size of $NiCo_2O_4$ particles and to prevent the aggregation and restacking of RGO sheets [244]. It was previously reported that the presence of oxidation debris (OD) onto the GO surface prevents grafting of nanoparticles onto the substrate [245]. Thereby, this hypothesis was checked herein by using RGO as well as GO as substrates for the deposition of nickel cobaltites. RGO was obtained after cleaning the surface of GO with concentrated NaOH and $NaBH_4$ solutions. The nucleophilic attack of hydroxyl ions allows removing OD. O/C atomic ratios calculated from XPS survey (data not shown) for both carbon-based materials are of 51 % for GO sample and only of 14 % for RGO material, confirming the removal of OD for RGO.

Table IV. 1 Summary of the synthesis procedure and the carbon precursors used to perform the synthesis of the different composite materials.

Catalysts	Carbon precursor	Synthesis method
Co_3O_4/RGO_GO	GO	PVP-assisted method
$NiCo_2O_4$/RGO_GO	GO	PVP-assisted method
$NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO	RGO	PVP-assisted method
$NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO	RGO	Classical solvothermal method

XPS spectra of C1s regions obtained for the two carbon-based materials (GO and RGO) are shown in **Figure IV.1**. The magnitude of the peak centred at ca. 284.4 eV (peak a) strongly increases after chemical treatment showing a higher number of sp^2 hybridized carbon atoms for RGO substrate than for GO, then testifying its higher graphitization degree [189]. Moreover, the

effect of the chemical treatment performed using NaOH as well as $NaBH_4$ reducing agent on the nature of the surface oxygenated groups has been studied by examining changes in the shape and magnitude of C1s region. In **Figure IV.1**, hydroxyl (peak c, at 286.0 eV), epoxy (peak d, at 286.7 eV), carbonyl (peak e, 287.9 eV) and ester (peak f, at 288.9 eV) functional groups can be observed both in GO and RGO samples. However, intensities of peaks associated with the different oxygenated groups decreased after chemical treatment of GO, testifying that the successful deoxygenation and reduction of GO. The remaining oxygenated groups onto the surface of RGO provide anchoring sites for Co^{2+} and Ni^{2+} cations, thanks to electrostatic forces [246].

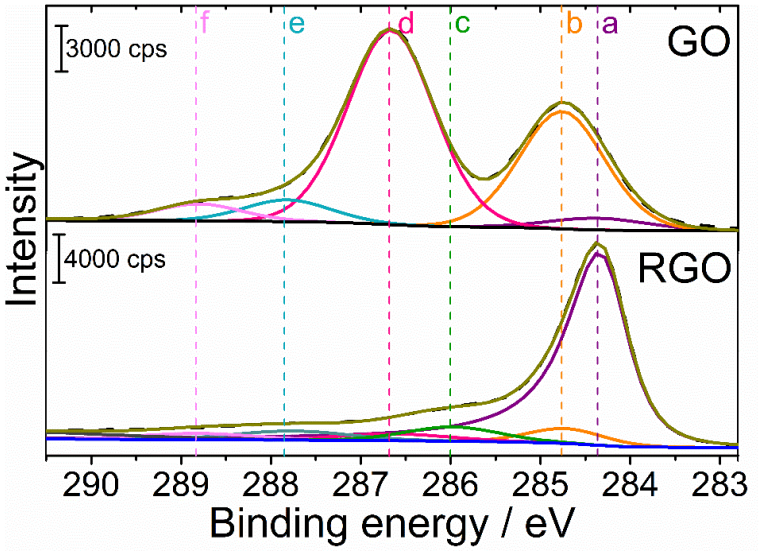


Figure IV.1 XPS spectra of C1s regions recorded with GO and RGO samples. Components assignments: a) C sp^2, b) C sp^3, c) C-OH, d) C-O, e) C=O, f) O-C=O groups.

The control of the assembly of (Ni)Co-glycolate nanosheets onto the surface of graphene based substrates (**Scheme IV.1**) allows obtaining well controlled catalysts after the two-step synthesis [247]. In order to compare the catalytic performances of the obtained materials using this synthesis method with those of catalysts synthesized following a well-known solvothermal route, the $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO sample was prepared (**Table IV.1**). As in the case of $NiCo_2O_4$/RGO-1-RGO, RGO was used as substrate for the synthesis of the latter material.

IV.2.2. Characterization of the different materials

XRD patterns obtained for all investigated materials are shown in **Figure IV.2**. Each peak can be indexed to the cubic spinel structure (Fd-3m space group). No additional diffraction peak related to the presence of other crystallized phases could be observed undoubtedly showing the formation of pure phase without crystallized impurities. Also, no reflection corresponding to

RGO was observed [248]. For all nickel-cobalt oxide materials, the lattice parameter value determined using equation 25 was 8.11 Å, whereas for the Co_3O_4/RGO_GO this parameter was 8.08 Å. This is in agreement with the formation of $NiCo_2O_4$ and Co_3O_4 structures [172].

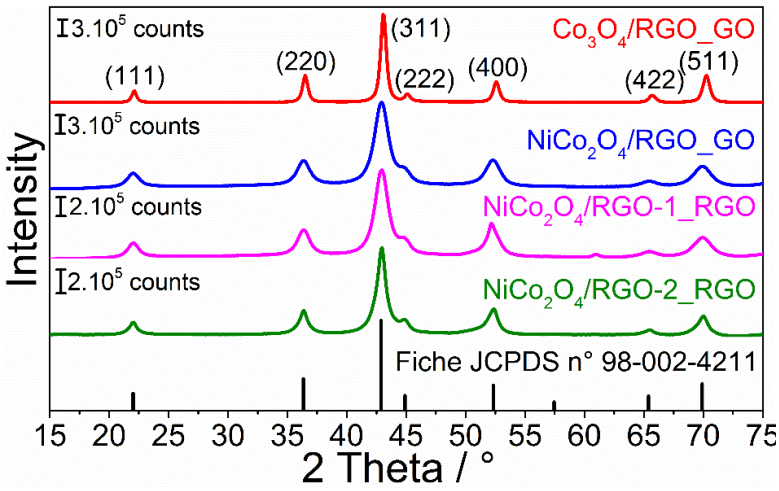


Figure IV.2 XRD patterns recorded with cobaltite materials. JCPDS file are shown for $NiCo_2O_4$.

The increase in the lattice parameter value is associated with the substitution of cobalt cations for nickel ones in the spinel lattice. The mean volume weighted crystallite sizes determined from Scherrer's equation (Eq. 26) [172] are of 17.1, 6.5, 6.8 and 11.0 nm for Co_3O_4/RGO_GO , $NiCo_2O_4$/RGO_GO, $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO and $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO, respectively. Consequently, it can be deduced that the PVP-assisted assembly technique governs the growth rate of particles which seems to be independent of the chemical nature of the graphene-based substrate. Nevertheless, crystallites size strongly increases for materials synthesized using the solvothermal method and this latter value becomes high for the non-substituted cobaltite.

$$a = \frac{\lambda \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \qquad \text{(Eq. 25)}$$

$$D_v = \frac{k \times \lambda}{\beta_{1/2} \times \cos \theta} \qquad \text{(Eq. 26)}$$

a corresponds to the lattice parameter, λ is the wavelength of X-ray source (Co Kα = 1.78897 Å), θ is the Bragg angle, h, k, l are Miller indices, D_v is the volume weighted crystallite size, k is the Scherrer constant (0.89) and $\beta_{1/2}$ is the full width at half-maximum.

TEM images of the four synthesized catalysts are presented in **Figure IV.3**. Particles are homogeneously distributed onto the graphene-based substrate for all catalysts. In reason of the high agglomeration degree of nanoparticles, accurate determination of the mean particle size by

counting single particles is not possible whatever the considered sample. However, from TEM images it can be observed that particles shape is not affected neither by the chemical properties of the carbon substrate (**Figures IV.3A** and **IV.3B**) nor by the synthesis way. (**Figures IV.3C** and **IV.3D**). Nevertheless, in agreement with XRD results, it can be observed that for Co_3O_4/RGO_GO catalyst synthesized using the PVP-assisted way, the nanoparticles size is higher. No significant differences in terms of particle size could be observed for $NiCo_2O_4$/RGO_GO and $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO catalysts. Besides it seems that particles of $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO are slightly larger in good agreement with XRD results.

The PVP-assisted assembly of metal complexes may lead to the formation of a higher number of nucleation sites, giving rise to the further growth of smaller particles. In addition, the smallest size of nanoparticles could also be explained by the improvement of steric hindrance responsible for preventing the agglomeration, coalescence and growth of nanoparticles during the thermal treatment step.

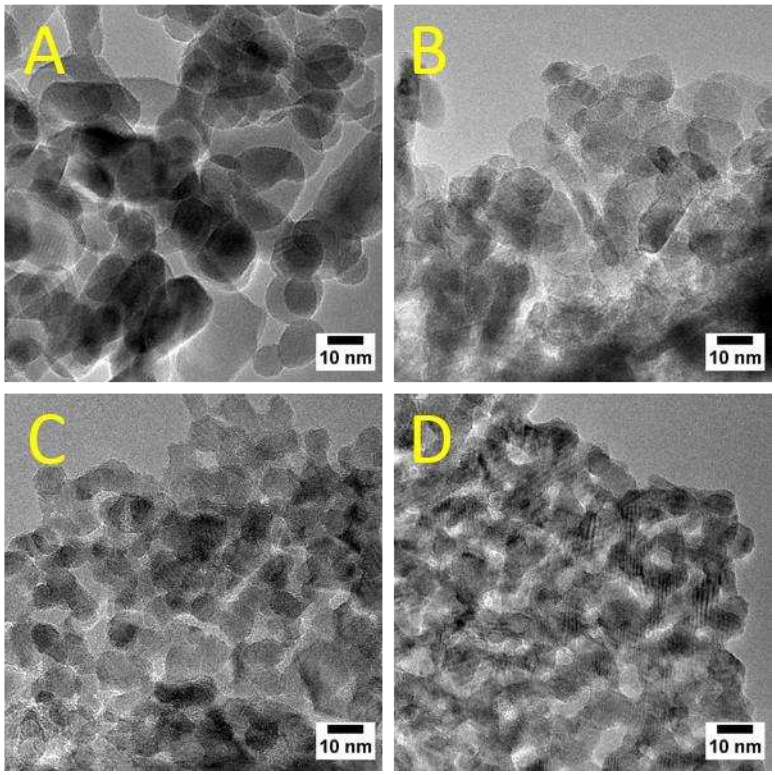


Figure IV.3 TEM images obtained during the observation of Co_3O_4/RGO_GO, $NiCo_2O_4$/RGO_GO, $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO and $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO samples, respectively.

The electronic footprint of graphene-based substrates was not detected by XPS measurements during the analysis of composite materials. This is mainly due to the limited depth analysis of the technique (lower than 10 nm). According to ICP measurement, the mass metal

loading of the four catalysts are indeed around 70 wt. %. Consequently, the overlay of a high number of oxide particles disables the detection of carbon substrates using XPS. It can be noticed that no differences can be made in terms of oxide loading between all these catalysts.

The estimated Co/Ni atomic ratios (from XPS survey) for $NiCo_2O_4$/RGO_GO, $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO and $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO catalysts are respectively of 2.0, 2.0 and 1.6. The classical solvothermal synthesis could thus promote the presence of Ni atoms at the spinel surface. Furthermore, from ICP measurements it was determined that the bulk Co/Ni atomic ratio was 2.5 for the three NiCo catalysts, meaning that the core of $NiCo_2O_4$ particles is enriched with cobalt atoms. The Ni surface enrichment probably allows for minimizing surface energy of particles. These results are confirmed by previous reports indicating that differences in terms of Co/Ni surface and bulk ratios could be observed and these discrepancies depend on the synthesis method [249]. As reported, nickel cobaltite can particularly improve OER kinetics by favouring the formation of Ni(Co)-O bonds thus facilitating water dissociation [250]. This cooperative effect is improved with a higher amount of cobalt at materials surface and is responsible for improving the OER activity of the catalyst [250].

XPS spectra of Co 2p and Ni 2p regions for all samples are shown in **Figures IV.4A** and **IV.4B**, respectively. The Co 2p spectra can be decomposed using the previously reported linear combination approach [158, 229]. In this way, a linear combination of reference spectra obtained with commercial Co_3O_4 (purple curve) and $Co(OH)_2$ (orange curve) materials can be used for the decomposition of Co 2p experimental spectra. It can be first deduced that for all materials the electronic environment of Co surface atoms is a mix of electronic environment encountered in $Co(OH)_2$ and in Co_3O_4 materials. Moreover, according to this decomposition, $NiCo_2O_4$/RGO_GO and $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO catalysts have some hydroxylated Co atoms at the surface. The hydroxylation degree is the same for the two catalysts (ca. 17 at. %), which means that the carbon substrate does not affect Co speciation at the surface of nickel cobaltites synthesized using the two-step method. The hydroxylation degree increases up to 22 at. % for the $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO catalyst synthesized using the already reported solvothermal way. The higher hydroxylation degree of surface Co atoms for $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO could be related to the use of ethanol in a strong alkaline medium. The presence of ethanolate in the vicinity of growing nanoparticles could favour the hydroxylation of surface metal atoms. The Ni 2p spectra for the three NiCo materials are shown in **Figure IV.4B**. The main peak for nickel cobaltites materials can be decomposed with contributions corresponding to Ni^{2+} and Ni^{3+} species. These

two contributions can be indexed at 853.8 and 855.3 eV, respectively [251]. For commercial NiO sample, the Ni 2p region exhibits multiplet splitting, as shown in **Figure IV.4B**. This multiplet splitting may occur in NiO because unpaired electrons are in the valence band, and appear from different electron spin distribution of the band structure. This results in a peak splitting for Ni^{2+} contribution [252]. The area ratio values between the main peak and the satellite are of 3.5, 3.9 and 3.5 for $NiCo_2O_4$/RGO_GO, $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO and $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO catalysts, respectively and only of 2.1 for commercial NiO. That means that all materials contain high spin Ni^{2+} cations located in the octahedral sites of the spinel structure, and this amount is especially high for $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO material [158]. Moreover Ni^{2+}/Ni^{3+} atomic ratios obtained for $NiCo_2O_4$/RGO_GO, $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO and $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO materials, are of 0.21, 0.25 and 0.25 respectively. Thus, for $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO and $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO materials the amount of Ni^{2+} cations at octahedral sites of the spinel lattice increases. It is well-known that OER as well as ORR activities of cobaltites are related to cations at octahedral sites. [253, 254] The presence of high amounts of Ni^{2+} cations at octahedral sites of the spinel lattice should therefore allow improving the electrochemical activity of these nickel cobaltites towards both ORR and OER [254].

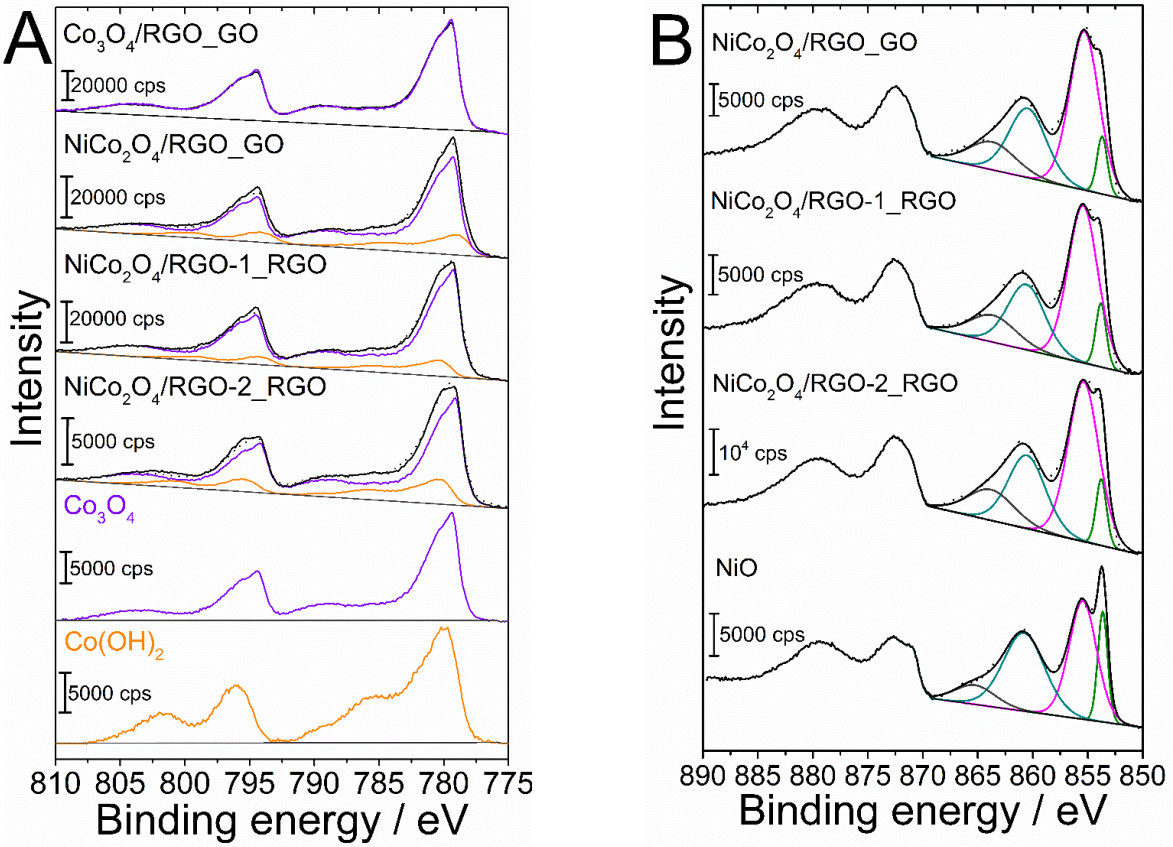


Figure IV.4 High-resolution XPS spectra of A) the Co 2p and B) Ni 2p regions for cobaltite materials. Reference spectra obtained with $Co(OH)_2$, Co_3O_4 and NiO reference materials are presented.

IV.2.3. Electrochemical behaviour

The electrochemical behaviour of all catalysts investigated has been studied in alkaline medium. Voltammograms are shown in **Figure IV.5**. Unlike Co_3O_4/RGO_GO catalyst, nickel cobaltites are subject to potential cycling induced surface restructuration phenomenon [158]. For these materials, only cyclic voltammograms recorded after 50 cycles are shown in **Figure IV.5.** Redox peak corresponding to Co^{II}/Co^{III} faradaic process is centered at ca. 1.1 V vs. RHE for Co_3O_4/RGO_GO catalyst and it positively shifts for nickel cobaltite materials. Changes in terms of energy for the transition are due to changes in the chemical environment of Co atoms in $NiCo_2O_4$ structure. It is known that after surface restructuring phenomenon the oxidation potential of surface Co^{II} species is very close from the one required to oxidize Ni^{II} surface species [158], located in the 1.3 – 1.4 V vs. RHE range [255]. The closeness of the two oxidation potentials depends on the Ni/Co atomic ratio [158]. For this reason, the shape of the M^{II}/M^{III} (where M = Co or Ni) redox transition is different for $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO sample which shows two peaks centered at ca. 1.40 and 1.45 V vs. RHE. This is indeed in agreement with XPS analysis showing a different surface Co/Ni atomic ratio for this material. It should be stated that for such Co-rich spinel cobaltites the formation of a layered Ni oxyhydroxide is somehow inhibited, rendering also the suggested insertion of iron coming from the electrolyte more difficult. [256] This possible iron insertion is governed by the Ni amount in the cobaltite [256] which is the same whatever the considered sample in this study.

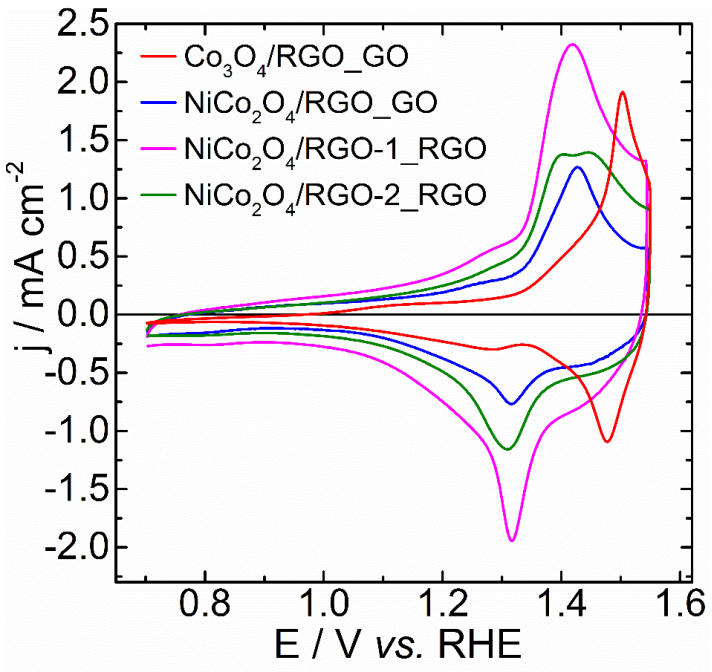


Figure IV.5 CVs recorded in N_2-saturated electrolyte (1 mol L^{-1} KOH) at a scan rate of 20 mVs^{-1} after 50 cycles.

For all catalysts, Co^{III} / Co^{IV} redox transition takes place at potentials higher than 1.50 V vs. RHE [83]. This transition can be clearly observed for Co_3O_4/RGO_GO catalysts but it appears only as a shoulder of M^{II}/M^{III} redox transitions for nickel cobaltites. This transition is thus slightly shifted towards lower potentials for nickel cobaltites, confirming the modification of the charge acceptance of Co atoms. This shift is consequently an evidence for a modification of the electron density on Co atoms. It must be noticed that the oxygen evolution reaction takes place as soon as this oxidation has occurred. It confirms that Co^{IV} species formed at the surface of the restructured material, which correspond to Co atoms initially occupying octahedral sites of the spinel lattice could be considered as the active site for OER at low overpotentials. This is in agreement with earlier reports [158, 257]. Nevertheless, at higher potentials the activity of Ni centers cannot be neglected [257, 258]. In voltammograms presented in **Figure IV.5**, differences in the magnitude of capacitive currents can also be observed and result from severe changes in surface properties of graphene derivatives used as carbon-based substrates [259].

RRDE measurements were performed in order to determine the activity of the different catalysts towards the ORR as well as the selectivity of the reduction process. Results are shown in **Figure IV.6**. The activity towards the ORR for the $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO material is better than for the other studied materials. A slight difference of 26 mV at -3 mA cm^{-2} is observed by comparing polarization curves recorded with a commercial Pt/C catalyst and $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO material, showing the high ORR activity of this latter sample. This observation is

confirmed by the determination of kinetic current densities for all catalysts which are of 4.9 (at 0.8 V vs. RHE), 5.2 (at 0.8 V vs. RHE), 0.8 (at 0.8 V vs. RHE) and 6.4 mA cm^{-2} (at 0.9 V vs. RHE), for $NiCo_2O_4$/RGO_GO, $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO, $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO and commercial Pt/C (10 wt. %, Johnson Matthey) materials, respectively. ORR kinetics at the surface of $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO material is thus close to that measured with a reference Pt/C catalyst at low overpotentials. With lower particle size, low amount of Co hydroxylated at the surface, a high quantity of Ni^{2+} in octahedral sites, catalysts synthesized using the PVP-assisted assembly method are more active than those obtained from the one-step hydrothermal method.

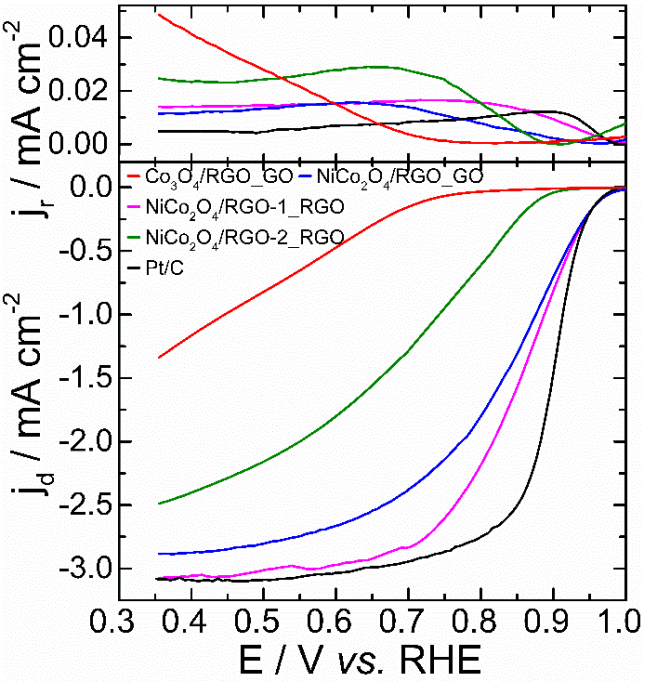


Figure IV.6 LSV curves of cobaltite catalysts and Pt/C catalyst recorded using a RRDE in O_2-saturated 1 mol L^{-1} KOH at 1600 rpm at a scan rate of 5 mV s^{-1}. A constant potential of 1.2 V vs. RHE is applied to the ring.

The electroactive sites should be located at the heterointerface between the graphene sheets and the oxide nanoparticles. Due to this localisation, it is difficult to measure the electroactive specific surface area of such catalysts. **Table IV.2** shows the ORR activity on the electrocatalysts normalized by the total mass of catalyst. According to these results, the normalization does not modified the electrocatalytic behavior of the samples towards ORR.

Table IV. 2 Mass activity of the electrocatalysts.

Catalysts	Mass activity / mA mg^{-1}
$NiCo_3O_4$/RGO-1_RGO	-3.64 @ 0.90 V vs. RHE
$NiCo_3O_4$/RGO_GO	-3.19 @ 0.90 V vs. RHE
$NiCo_3O_4$/RGO-2_RGO	-1.27 @ 0.85 V vs. RHE
Co_3O_4/RGO_GO	-0.83 @ 0.70 V vs. RHE

As a conclusion, $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO catalyst synthesized from RGO using the PVP-assisted assembly method exhibits an attractive activity towards ORR which is higher than those reported to date (onset/half-wave potentials: 0.88/ 0.66 V vs. RHE and 0.90/0.77 V vs. RHE) for other nickel cobaltites [260, 261]. It is very likely that the use of RGO instead of GO as carbon precursor leads to a higher conductivity of the catalytic layer. From XPS analysis, it was indeed shown that RGO possesses a higher graphitization degree. As $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO and $NiCo_2O_4$/RGO_GO possess strong similarities concerning their morphostructural properties and composition, the highest electronic conductivity of RGO can be pointed as the reason of the better activity of $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO as compared to $NiCo_2O_4$/RGO_GO material towards ORR. Nevertheless, no activity enhancement is observed towards OER. The electronic conductivity of the substrate is much more important in such composite at potentials required for the ORR in reason of the p-type semiconducting properties of the oxide phase. The formation of the space charge region for such semiconductors is indeed largely unfavorable for electronic transfer at these potential values [262]. Moreover, the substitution of cobalt atoms by nickel ones leads to an enhancement of ORR kinetics. Results obtained with Co_3O_4/RGO_GO and $NiCo_2O_4$/RGO_GO catalysts indeed confirm earlier reports [130, 263]. As already reported, the cleavage rate of O-O bond is the rate determining step for spinel catalysts and this step is faster with $NiCo_2O_4$ than with the Co_3O_4 material [263]. As already mentioned, cobalt substitution by nickel in cobaltite materials leads to the insertion of Ni atoms at octahedral sites. This latter phenomenon is known to have a beneficial effect for ORR activity by weakening the strength of the M-O bond (where M = Co, Ni) [254], thus favouring the release of hydroxyl ion as well as the regeneration of adsorbed –OH species. Furthermore, as shown in **Figure IV.7** the peroxide yield formed during the reduction process is especially low for all supported nickel cobaltites (less than 10 %), the peroxide amount formed using Co_3O_4 as catalyst being much higher. This suggests that substitution of Co by Ni also leads to a change in the reduction mechanism and the reduction process follows a 4-electron pathway at the surface of supported nickel cobaltites.

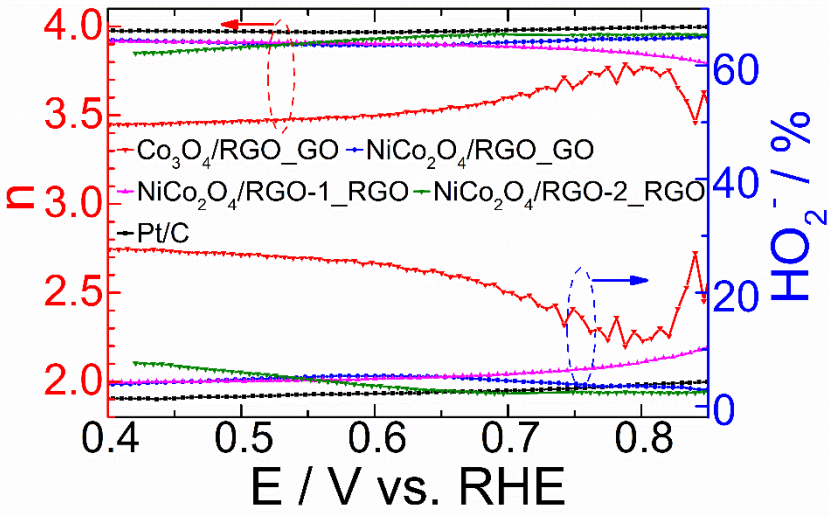


Figure IV.7 Peroxide yield produced during the ORR process and electron transfer number (n) per oxygen molecule.

Finally, OER polarization curves were recorded and are shown in **Figure IV.8**. The activities of $NiCo_2O_4$/RGO_GO and $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO catalysts are very similar and clearly superior to those obtained with a commercial IrO_2 catalyst at high overpotentials. Indeed, even if OER at the surface of IrO_2 catalyst occurs at low overpotentials in the vicinity of the onset potential, the potential required for a current density of 10 mA cm^{-2} is 1.646 V vs. RHE against 1.631 V vs. RHE for $NiCo_2O_4$/RGO_GO and $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO materials. From **Figure IV.8**, Co_3O_4/RGO_GO was shown to be less active towards OER than the other nickel catalysts, in reason of the already mentioned positively shifted Co(III)/Co(IV) redox transition for this material mainly due to a different chemical environment for Co(III) species. Nickel cobaltite is known to be a very attractive catalyst for OER in reason of its reliable interaction with H_2O molecules leading to the formation of a more favourable interaction between oxygenated species and metal cations [250]. This interaction is governed by the Co/Ni atomic ratio at the spinel surface. For catalysts obtained from PVP-assisted method this ratio is 2.0, as shown from XPS measurements. As observed from voltammetric investigations, this ratio is responsible for a strong closeness in the energy of Co(II)/Co(III) and Ni(II)/Ni(III) redox transitions. During this oxidation process a mixed oxyhydroxide containing both Ni(III) and Co(III) atoms could be formed leading to a favourable chemical environment for further obtain Ni(III) and Co(IV) active species. This may be responsible for a change in the adsorption energy of oxygenated species involved in the OER process and especially on the strength of the M-OOH bond. This will favour the proton removal and consequently the formation of M-OO surface species [254]. This could also explain changes observed in Tafel slope values (**Figure IV.8**).

They are indeed very different for Co_3O_4/RGO_GO (65 mV/dec) and nickel cobaltite catalysts (in the 43 and 56 mV/dec range) and can be associated with modifications in the chemical nature of the rate-determining step which changes from proton removal for Co_3O_4 catalyst to O-O bond formation for $NiCo_2O_4$ material. [254] Moreover, the Tafel slope value for $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO is only of 43 mV dec^{-1} indicating that the rate of O-O bond formation is faster in this material and is promoted by a higher amount of Ni cations at octahedral sites of the spinel lattice.

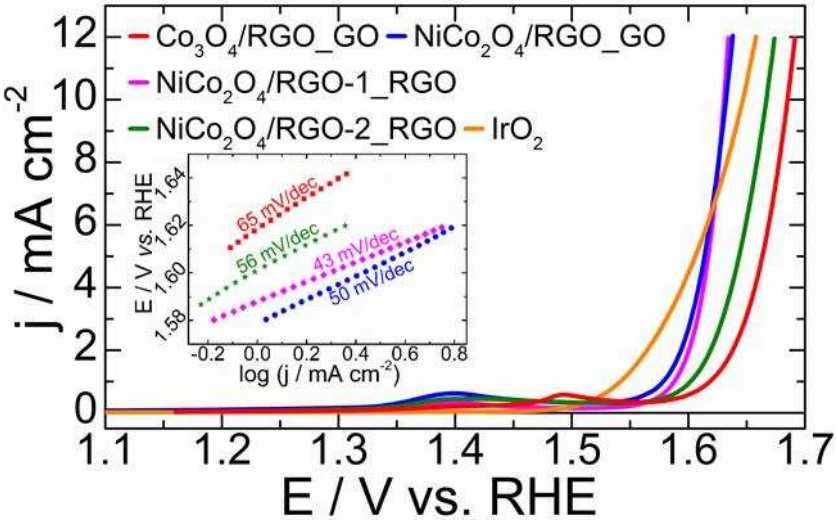


Figure IV.8 LSV curves for OER of cobaltite and IrO_2 catalysts in O_2-saturated 1 mol L^{-1} KOH at 1600 rpm and a scan rate of 5 mV s^{-1}; inset is the corresponding Tafel plots.

Reversibility criterion was calculated using (Eq. 30), for all catalysts. This criterion is a difference between potential values required to reach -1 and 10 mA cm^{-2} during ORR and OER, respectively.

$$\Delta E = E_{OER}^{@\ 10\ mA\ cm^{-2}} - E_{ORR}^{@-1\ mA\ cm^{-2}} \qquad \text{(Eq. 30)}$$

It is of 1240, 758, 746 and 926 mV for Co_3O_4/RGO_GO, $NiCo_2O_4$/RGO_GO, $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO and $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO catalysts, respectively. Thus, $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO exhibits the best reversibility criterion, making it a promising bifunctional catalyst. The activity of this bifunctional catalyst is indeed higher than those of other reported nickel cobaltites (**Table IV.3**).

Table IV.3 Reversibility criterion as well as kinetic parameters presenting ORR and OER activities for different reported catalysts.

Catalysts	Onset / V vs. RHE	$E_{ORR}^{1/2}$ / V vs. RHE	$E_{OER}^{10\ mA\ cm^{-2}}$ / V vs. RHE	ΔE / mV	Ref
$NiCo_2O_4$/G	0.88	0.76	1.70	940	[143]
$NiCo_2O_4$	0.84	0.75	1.72	970	[149]
$NiCo_2O_4$/C	0.93	0.78	1.62	840	[264]
$NiCo_2S_4$/NS-rGO		0.84	1.74	900	[141]
Pt/C	0.990	0.912	1.750	838	This work
IrO_2	--	0.532	1.646	1114	This work
$NiCo_2O_4$/RGO_GO	0.982	0.875	1.632	758	This work
$NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO	0.980	0.886	1.632	746	This work

The substitution of Co by Ni leads to an improvement of the catalytic activity towards the ORR and OER. It is mainly due to the insertion of Ni^{2+} cations at octahedral sites of the spinel lattice, engendering the insertion of trivalent cobalt cations at tetrahedral sites. These changes in the chemical environment of Co(III) species engender an improvement of ORR kinetics. It is also responsible for minimizing the energy associated with Co(III)/Co(IV) redox transition leading to the easier formation of Co(IV) active species. The electronic properties of Co at the spinel surface can be tuned by the Ni/Co atomic ratio. This latter property strongly depends on the synthesis method. In this way, $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO prepared with the PVP-assisted assembly method presents an excellent electrochemical activity towards the OER and ORR and is better than other nickel cobaltite described in literature [143, 264].

IV.3. Conclusions

In summary, we demonstrated a convenient and facile surfactant-assisted method to synthesize high metal loading $NiCo_2O_4$/graphene based composite for oxygen electrode application. PVP surfactant and ethylene glycol as solvent were used to manage the assembly of metal complexes on graphene derivatives. After a second step involving a thermal treatment under air atmosphere, spinel phase can be formed. We noted that this synthesis route permits to obtain nickel cobaltite material possessing a very high catalytic activity towards both ORR and OER. A reversibility criterion of only 746 mV (sum of overpotentials required to reach -1 mA cm^{-2} and 10 mA cm^{-2} during ORR and OER) was obtained in a 1 mol L^{-1} KOH electrolyte making it one of the better bifunctional catalysts ever obtained to date in literature. Moreover, RRDE investigations showed high hydroxyl selectivity for ORR process at the surface of this

sample. Finally, it was demonstrated that the removal of oxidation debris from the surface of GO is an efficient way to obtain RGO possessing an effective electron conductive network. This composite catalyst could thus be considered as a suitable and promising candidate for the elaboration of a non-noble reversible air electrode evolving in alkaline medium.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE ET CONCLUSION

Ce chapitre porte sur la préparation de différents matériaux utilisés comme catalyseurs bifonctionnels pour une électrode à air réversible. Le choix de ces matériaux s'est porté sur les oxydes de métaux de transition supportés sur substrat de graphène. Comme énoncé précédemment, ces nouveaux matériaux sont très attractifs, en raison de leur faible coût, de leur abondance naturelle et de leur activité catalytique vis-à-vis de la RRO et de la RDO.

Quatre différents matériaux ont donc été préparés à l'aide de deux différentes méthodes de synthèse. Une méthode originale a été utilisée afin de préparer trois cobaltites différentes : Co_3O_4/RGO_GO, $NiCo_2O_4$/RGO_GO et $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO. Les deux premiers matériaux ont été préparés à partir d'un oxyde de graphène (GO) tandis que le dernier catalyseur a été synthétisé à partir d'un oxyde de graphène réduit (RGO) préparé en réalisant un traitement chimique sur le GO avec NaOH et $NaBH_4$. Lors de la synthèse de ces différentes cobaltites, un tensioactif, la polyvinylpyrrolidone (PVP), a été introduit dans la suspension contenant le substrat carboné utilisé en tant que support et de l'éthylène glycol. La PVP a pour rôle de contrôler la taille des nanospinelles. L'éthylène glycol, quant à lui, est connu pour permettre la réduction du support carboné et pour conduire également à une meilleure homogénéité de la suspension. Après réaction réalisée dans des conditions solvothermales, un précurseur (Ni)Co-glycolate se forme et interagit avec la surface des feuillets de graphène. Ces glycolates subissent ensuite une calcination afin d'obtenir les spinelles de composition souhaitée. Un matériau, $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO, a été synthétisé à l'aide d'une méthode plus commune déjà employée dans de nombreuses études et développée à l'Université de Stanford dans le groupe du Pr. Dai. Cette méthode de synthèse a par ailleurs été utilisée pour la synthèse des différents matériaux présentés dans le chapitre III.

L'intérêt du chapitre IV réside dans l'étude de plusieurs paramètres importants affectant les propriétés de l'hétérointerface oxyde/carbone (étudiée au chapitre III) et donc l'activité de catalyseurs composites vis-à-vis de la RRO et de la RDO. Cette étude est donc complémentaire de celle réalisée au chapitre III. Une première étude a permis de mettre en évidence l'effet de la substitution de Co par Ni, en comparant les activités des matériaux dénommés Co_3O_4/RGO_GO et $NiCo_2O_4$/RGO_GO, issus de la même synthèse et préparés à l'aide du même matériau carboné. Les résultats ont montré que la substitution des atomes de Co par Ni, permettait d'augmenter considérablement les performances catalytiques du matériau vis-à-vis de la RRO et de la RDO. De plus, la formation du glycolate de Co et Ni, lors de la synthèse, permet d'obtenir

des nanospinelles plus homogènes en taille et bien plus petits que ceux issus de la formation du glycolate de Co et conduisant à la formation de la cobaltite de cobalt.

La deuxième partie du travail a concerné l'étude de la nature du matériau carboné employé en tant que support lors des synthèses du $NiCo_2O_4$/RGO_GO et du $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO. Ces matériaux sont tous obtenus à l'aide de la même méthode de synthèse mais les spinelles sont dans un cas supportés sur du GO et dans l'autre, sur du RGO. La cinétique de la RRO est plus rapide en employant le matériau $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO en tant que catalyseur. Le RGO possède une meilleure conductivité électronique que le GO, ce qui permet d'expliquer ce résultat. Ainsi, il est préférable d'employer pour réaliser la synthèse d'un composite de type spinelle supporté sur oxyde de graphène réduit, un matériau carboné présentant un réseau π-conjugué étendu.

Enfin, à composition nominale équivalente de catalyseur, l'effet de la méthode de synthèse employée sur la performance catalytique du matériau vis-à-vis de la RRO et de la RDO a été étudié. Le matériau $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO a été préparé à l'aide de la méthode utilisant de la PVP en présence d'éthylène glycol alors que $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO a été synthétisé à partir d'une méthode solvothermale plus « classique ». Ces synthèses ont été réalisées avec succès et de grandes différences d'activité vis-à-vis de la RRO et de la RDO ont été observées. Les tailles moyennes de particules de spinelles sont plus grosses dans le matériau $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO. Cela témoigne de l'importance de l'utilisation d'un agent de contrôle de taille lors des synthèses. De plus, $NiCo_2O_4$/RGO-2_RGO possède une signature électrochimique différente des autres cobaltites de nickel. Cela a été expliqué par une différence dans la valeur du ratio atomique Ni/Co en surface des particules.

$NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO apparait donc comme le catalyseur le plus performant de l'étude et exhibe un critère de réversibilité de seulement 746 mV. Ce matériau possède en outre la capacité à réduire le dioxygène par échange de 4 électrons par molécule. Des tests ont été initiés dans le but de déterminer les performances électriques d'une pile à combustible alcaline à électrolyte solide utilisant ces matériaux en tant que catalyseurs cathodiques. Quelques résultats sont montrés dans le chapitre V.

CHAPITRE V: PRELIMINARY TESTS ON SOLID ALKALINE FUEL CELL TECHNOLOGY: OPTIMIZATION OF PARAMETERS

ChapTER V: PRELIMINARY TESTS ON SOLID ALKALINE FUEL CELL TECHNOLOGY: OPTIMIZATION OF PARAMETERS

V.1. Introduction

With the increase in world population, energy demand will increasingly rise and the fossil resource limit represent a real issue [265]. To satisfy this energy demand, one of the solutions is to substitute more and more fossil resources by renewable ones [266]. Hydrogen combustion in fuel cell systems is a very smart and environmentally friendly solution since electricity can be produced with the release of only one clean by-product which is water. While Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) allows reaching higher electrical performances, its high cost and the use of scarce noble metals as catalysts are still strong bottlenecks to overcome [14]. Recently, based on the development of efficient anion exchange membranes, new Solid Alkaline Fuel Cell (SAFC) systems were needed to be developed. These devices have attracted much attention during the last past years [24, 28, 267-270].

SAFC system looks like an AFC one equipped with a solid membrane as electrolyte. However, for AFC system a liquid electrolyte is used, and can lead to the precipitation of carbonates subsequently to the reaction between carbon dioxide and the alkaline electrolyte. As a result clogging of cathode micropores may occur, which affects water transfer as well as gas diffusion [271]. SAFC system using an Anion-Exchange Membrane (AEM), prevents carbonate precipitation. Moreover, this system has many advantages over PEMFC systems [267]. First, in alkaline medium, reaction kinetics involved in a H_2/O_2 fuel cell are reported to be faster than in acidic medium [272, 273]. The use of non-noble metal catalysts as anode/cathode materials is convenient in alkaline media because of their thermodynamic stability. These properties imply the possibility to use low cost and abundant metals such as 3d transition ones. As reported, many non-platinum based catalysts can be used as cathode catalysts in SAFC technology, such as iron [36], cobalt [274] based compounds.

The cathodic side of a H_2/O_2 fuel cell is the place where Oxygen Reduction Reaction (ORR) occurs. The poor kinetics of this reaction is responsible for limiting electrical performances of fuel cell systems and needs to be enhanced by using reliable catalysts. Hydrogen Oxidation Reaction (HOR) takes place at the anodic side. The kinetics of this reaction is faster. Overpotentials associated with HOR are lower than those observed during the ORR. For this reason, many studies focused on the design of an active and stable electrocatalyst capable of activating ORR at low overpotentials with a high charge transfer kinetics. Different material families are targeted and thought to be capable of improving ORR activity. Amongst all

possibilities, iron metal centers coordinated to nitrogen-doped carbon [275] as well as nanostructured Transition Metal spinel Oxides (TMO) supported on graphene derivatives [276] are good candidates.

Solid alkaline membrane systems could be used as regenerative ones, acting both as a fuel cell and an electrolyzer. This kind of device is being developed and shows promising electrical performances [268]. The use of a such system requires a bifunctional catalyst or two different catalysts capable of efficiently catalyzing both Oxygen Reduction (ORR) and Evolution (OER) Reactions. Dresp and al. are one of the first research groups that use a positive bi-electrode to implement a Unitized Regenerative Solid Alkaline Fuel Cell (UR-SAFC) [36].

Recently, the SAFC technology has been improved in terms of electrical performances, but this technology is still in its infancy. The optimization of parameters allowing to improve electrical performances of the system is still needed. Indeed, Jaramillo et al. reported an oxide manganese oxygen bifunctional catalyst using as cathode on fuel cell test with Fumatech membrane, and the maximum power density was only 27 mW cm^{-2} [277]. Scott et al. reported a spinel structure catalyst as cathode of fuel cell test and the performance reached 80 mW cm^{-2} [278]. Others studies in the literature shown the low performance of the alkaline fuel cell, with a maximum range of power densities of 18 – 80 mW cm^{-2} [24, 270, 274]. Moreover, Strasser et al. reported as well a low power density of 50 mW cm^{-2} in a fuel cell investigation containing a Fe-N-C catalyst [36]. This last chapter deals with preliminary tests performed using a SAFC assembly. Through these preliminary experiments the optimization of different parameters potentially governing performances of the system has been targeted. Tests were performed using a commercial stack equipped with an alkaline membrane (A201 membrane purchased by Tokuyama Company) in a collaborative exchange with Dr. Anthony Thomas (Pprime Institute, University of Poitiers). The cathode catalysts used for fuel cell tests were obtained by using a chemical synthesis route. They are either a Fe-N-C material which was prepared from heat-treatment or a $NiCo_2O_4$/RGO catalyst prepared from a solvothermal process described in chapter 4. The Fe-N-C material has been synthesized at the Technical University of Berlin through a collaboration with Prof. Peter Strasser. After a brief theoretical part which aims at explaining the origin of the different energy losses observed in a fuel cell system, the effect of different parameters on the electrical performances of the SAFC will be studied. These parameters are the following ones:

- the membrane activation pre-treatment,
- the architecture of the membrane electrode assembly (MEA),

- the cell temperature,
- the anode / cathode humidifier temperature.

V.2. Theoretical part

V.2.1. Fuel cell polarization curves

Fuel cells are tested by imposing different current densities and the resulting cell voltages are recorded. The typical shape of a cell polarization curve is shown in **Figure V.1**. It can be observed that due to the limited kinetics of electrochemical reactions, the fuel cell voltage is significantly deviated from the theoretical cell voltage (1.23 V at 25 °C). This energy loss can be attributed to different phenomena. First, electrode kinetics are responsible for activation losses. The ohmic polarization and slow mass transport engender additional losses. These losses correspond to three different regions of the polarization curve [279]. Activation losses are mainly due to the sluggish oxygen reduction kinetics at the cathode.

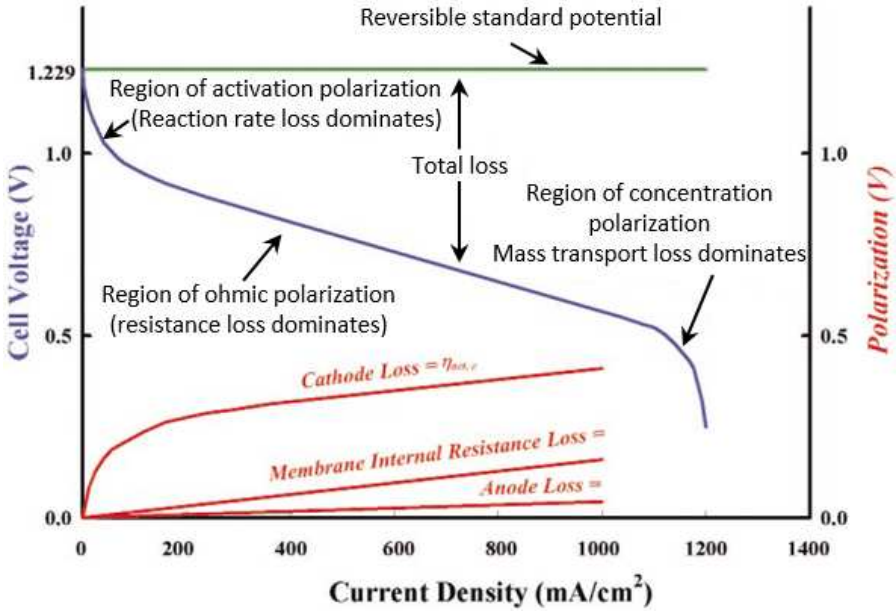


Figure V.1 Typical shape of a fuel cell polarization curve. The physical phenomena responsible for the different are shown. [280].

The ohmic losses are due to membrane and electrodes electrical resistance that dominates at intermediate current densities. In the third part of the polarization curve electrical performances are limited by diffusion of gases. This study was then dedicated to the understanding of the effect of different parameters on activation losses, ohmic losses as well as on the concentration polarization region.

V.2.2. Alkaline ionomer using for SAFC tests

The alkaline ionomer using for the fuel cell tests are a commercial one which comes from Tokuyama Corporation (AS-4). This ionomer is composed of linear hydrocarbon backbone with quaternary ammonium group [281]. Study was performed to find the ideal ratio of catalysts/ionomer content to improve the fuel cell performance [282]. Tokuyama Corporation recommended an ideal ratio of Pt/C / ionomer: 7/3 for a best performance [281]. But appropriate content should be different according to the catalysts and operating conditions. We have already shown that ionomer polymerization hides the electrode materials and unfortunately prevents the electroreactive species acceding the catalytic sites during the reaction process. The recorded performances of the fuel cell tests are lower than results already reported on acidic fuel cell technology. We assumed that the alkaline ionomer can impact the activity of the catalysts and tend to decrease the fuel cell performance.

V.3. Results and discussion

V.3.1. Presentation of cathode catalysts used in this study

Two different catalysts (Fe-N-C and $NiCo_2O_4$/RGO) were used to perform fuel cell tests. First, the Fe-N-C catalyst was synthesized using polymerization of aniline in the presence of $FeCl_3$ precursor. Several annealing and acid leaching steps are needed in order to dissolve residual Fe containing species. For Fe-N-C material, XRD patterns exhibits the (002) and (101) reflections of graphite centred at ca. 30 and 50°, associated with the presence of a few-layer graphene material (**Figure V.2**).

A nickel cobaltite material ($NiCo_2O_4$/RGO) was prepared by using an already discussed (chapter 4) fast solvothermal process using polyvinylpyrrolidone as surfactant. These nickel cobaltite nanoparticles have been grafted onto a graphene-based material (RGO), in order to improve the electronic conductivity of pure cobaltite and to improve the electrochemical activity of Co active centers towards the ORR. The XRD pattern of the resulting material is shown in **Figure V.2**. Each diffraction line can be indexed to reflections on crystallographic planes of a cubic spinel lattice and no secondary crystallized phase was observed.

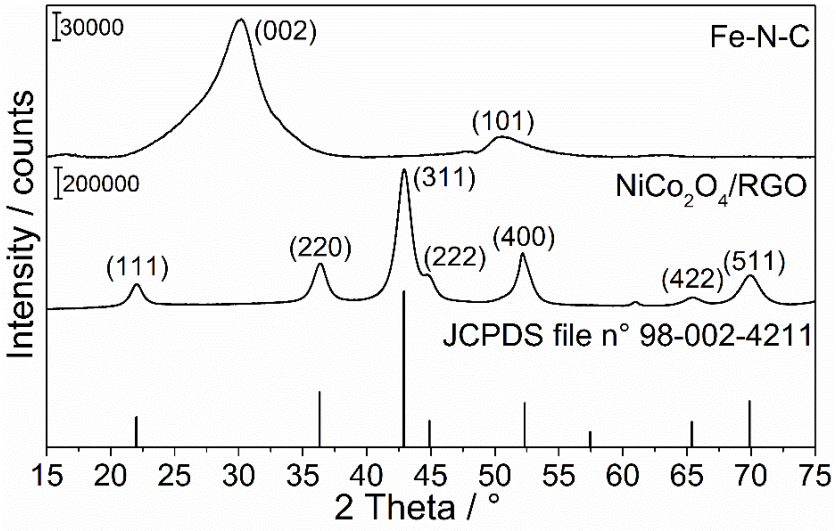


Figure V.2 X-ray diffraction patterns recorded with Fe N-C and $NiCo_2O_4$/RGO materials.

V.3.2. Influence of Tokuyama alkaline membrane activation treatment

Important requirements for anion-exchange membrane (AEM) are needed to improve performances of the SAFC systems. Several manufacturers (Fumatech, Tokuyama, Solvay…) currently commercialize membranes and alkaline ionomers with different properties. In SAFC, water is a reactant at the cathodic compartment and is generated at the anodic side, which can lead to water flooding issues at the anode part [283]. This anode flooding causes a strong decrease in electrical performances of SAFC. Oshiba et al. showed that the magnitude of anode flooding can be decreased by using a thin AEM as well as by increasing the anode flow rate [283]. Moreover, Zhang et al. reported an attractive comparison between a highly hydrophilic membrane and a hydrophobic one [271]. They assumed that water movement in SAFC was responsible for affecting AEM properties, which are related to SAFC performances. The utilization of a hydrophilic membrane allows both increasing the cathode relative humidity, and improving the ion conductivity as well as decreasing flooding at the anode. To reduce ohmic losses, AEM must be hydrated enough. Consequently, hydration of the membrane used in a SAFC stack is an important parameter to improve fuel cell performances.

In this study, SAFC tests were performed using a commercial AEM (Tokuyama, A201, thickness: 28 μm). Nafion membranes are known to be the most efficient membranes for PEMFC systems. Protocols associated with their optimal use are known since many years. For SAFC systems, no reference membranes has been achieved and protocols concerning their activation still need to be improved. For comparison of the membrane pre-treatment, **Figure V.3** represents polarization curves as well as power densities obtained using two different MEAs, named CCB-1 and CCB-2. This abbreviation name results of catalyst coated backing (CCB),

which corresponds to a catalyst deposition method. The deposition method is explained in the next part on this chapter. CCB-1 and CCB-2 MEAs were prepared using Fe-N-C as cathode catalyst (mass loading of 1.8 mg cm^{-2}) and a commercial Pt/C material as anode catalyst (mass loading of 0.5 mg cm^{-2}). The deposition of catalytic layers was performed by evaporation of catalytic inks previously poured on the GDL. CCB-1 was made using a non-pre-treated membrane, whereas the membrane used for CCB-2 assembly was pre-treated using a 1 mol L^{-1} KOH solution for 24 h at ambient temperature. The membrane was then washed several times to remove KOH traces before being used. Both MEAs underwent the same conditioning procedure before recording the polarization curves that is to know a constant flow rate of 200 mL min^{-1} for H_2 and O_2 gases, a back pressure of 30 psi, a cell temperature of 60 °C, and a temperature of 50 °C for humidifiers.

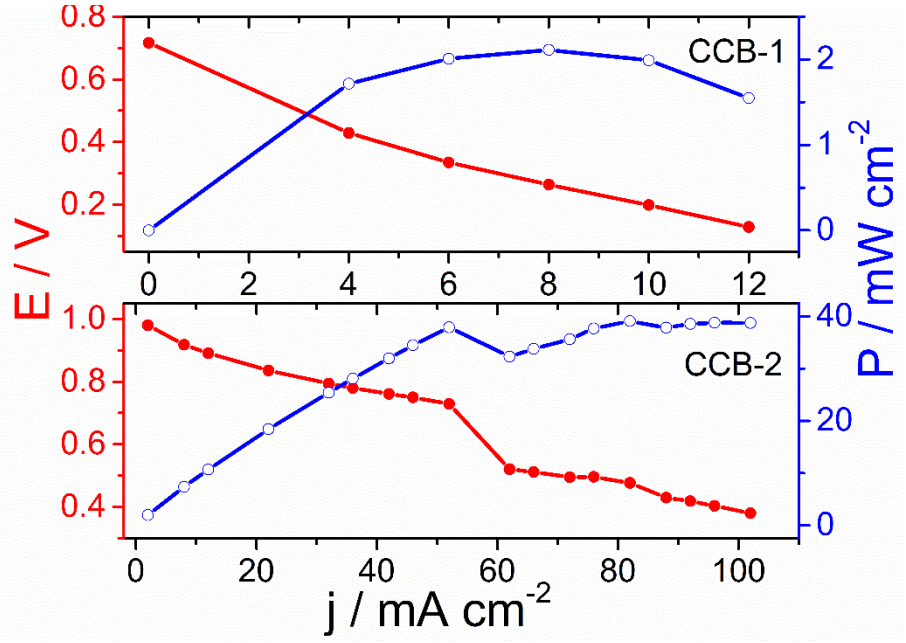


Figure V.3 Polarization and power density curves for SFAC assembled using CCB-1 and CCB-2 MEAs. Temperature of anode and cathode humidifiers: 50 °C, temperature of the cell: 60 °C, flow rate of H_2 and O_2: 200 mL min^{-1}, back pressure at the anode and the cathode: 30 psi

From **Figure V.3**, it can be observed that the open-circuit cell voltage (OCV) increased up to 0.98 V using CCB-2 MEA to perform the assembly of the fuel cell stack. This indicates that the MEA conductivity is probably higher when the membrane is subject to a pre-treatment in a KOH solution. Indeed, in the ohmic polarization region the resistance associated with the use of CCB-1 is 5.2 Ω cm^2, whereas it is only of 3.5 Ω cm^2 with CCB-2. The resistance of the MEA can be related to the membrane moisture. As a result of these differences in terms of resistance, the maximum power density is only of 2 mW cm^{-2} with CCB-1, whereas it is of 40 mW cm^{-2} using CCB-2. These results demonstrated the importance of performing a pre-conditioning

treatment of the membrane. KOH solution pre-treatment allows hydrating and activating the membrane. The ion conductivity of the latter strongly depends on its relative humidity [269]. It can be stated that pre-conditioning treatment allows increasing ion conductivity and thus decreasing losses in ohmic polarization region.

V.3.3. Preparation of MEAs from CCB and CCM techniques

Different MEA designs have been already described in literature. Two principal ways are currently largely used: the Catalyst Coated Backing (CCB) and Catalyst Coated Membrane (CCM) techniques [24]. For CCB, the catalyst powder is deposited onto Gas Diffusion Layer (GDL) by using different deposition methods. After deposition of the catalyst, the GDL becomes a Gas Diffusion Electrode (GDE), while the CCM technique consists in directly depositing the catalyst powder onto the membrane. Different techniques are commonly used for the coating of catalysts such as spray coating, deposition/evaporation process or brush-coating.

MEAs were prepared using two different techniques for catalyst deposition. One MEA was prepared by spray coating of the catalytic ink directly onto the membrane to obtain a catalyst coated membrane; the second MEA was made by evaporating the catalytic ink poured onto the GDL to obtain Gas Diffusion Electrode (GDE) from CCB method. The latter method requires a hot-pressing temperature that is an important parameter capable of strongly affecting the electrical performances of the MEA. For this very reason thermogravimetric analysis have been carried out to determine the vitreous transition temperature of the membrane, as can be seen in **Figure V.4.** A First weight loss, observed at temperature values lower than 75 °C, can be attributed to water molecules loss, whereas the weight loss occurring in the 130 – 200 °C temperature range can be associated with vitreous transition for the membrane. This result shows that at temperature values higher than 130 ° C, the membrane is probably no longer stable.

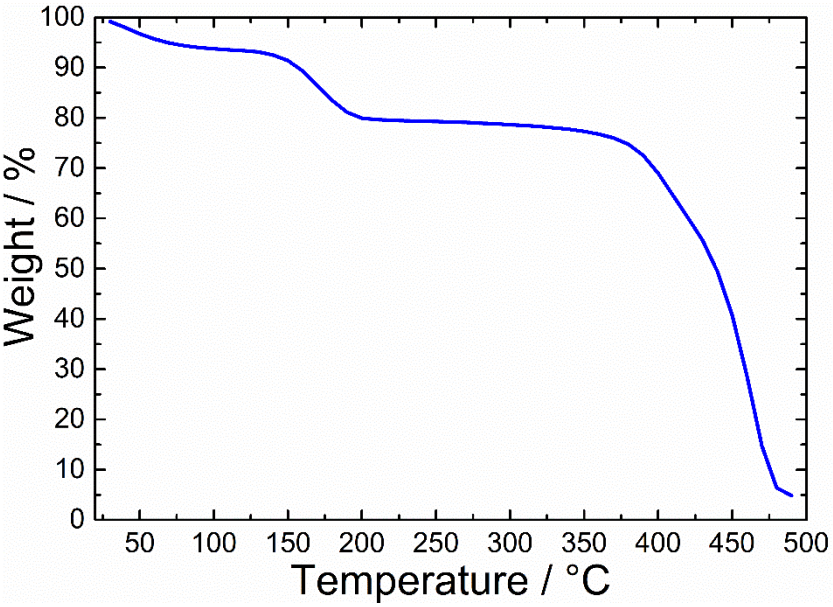


Figure V.4 TGA curve recorded with A201 Tokuyama membrane

Following this determination, different MEAs were prepared using CCB method. An optimization procedure of hot-pressing parameters (temperature and pressure) was carried out by making 4 different MEAs. In each case, the parameters used for hot-pressing are detailed in **Table V.1**. From line 4 of the **Table V.1**, resistance of the MEA was measured with a multimeter device. For the MEA-1, the pressing force is not enough to assembly the membrane and the GDLs, as well as a high temperature can affect the alkaline membrane and makes a low resistance membrane (MEA-2). With a high pressing force i.e 6 kN, MEA-3 undergoes excessive force and presents a too low resistance for cell performing. A membrane resistance of 800 Ω was obtained for MEA-4, which involves a good MEA preparation. All the MEAs prepared from CCB method are obtained with the same conditions (i.e under 4 kN, at 90 °C and during 3 min).

Table V.1 Parameters using for making MEA from CCB technology.

MEA	Pressing force / kN	Temperature / °C	Periode / s	Resistance / Ω
MEA-1	2	110	180	--
MEA-2	4	110	180	20
MEA-3	6	90	180	20
MEA-4	4	90	180	800

As conclusion, different methods of catalyst deposition are made for the MEA preparation. For the followed results, MEAs were fabricated using only CCM technology because of its simplicity and its higher fuel cell performance, in comparison to CCB technique.

V.3.4. Influence of the cell temperature

The increase of the SAFC working temperature is one of the main issues for the development of such technology. Several efforts must be made not only to study the influence of the temperature on the cell performances, but also to understand the different phenomena occurring in the cell compartments. CCM-3 were prepared using $NiCo_2O_4$/RGO as cathode catalyst (mass loading of 1.9 mg cm^{-2}) and a commercial Pt/C material as anode catalyst (mass loading of 0.4 mg cm^{-2}). The deposition of catalytic layers was performed by spray coating deposition of the ink directly on the alkaline membrane. The membrane was pre-treated using a 1 mol L^{-1} KOH solution for 24 h at ambient temperature. CCM-3 underwent a conditioning procedure before recording the polarization curve; the cell operated at a constant flow rate of 100 mL min^{-1} for H_2 and O_2 gases, a back pressure of 30 psi and a temperature of 56 °C for humidifiers.

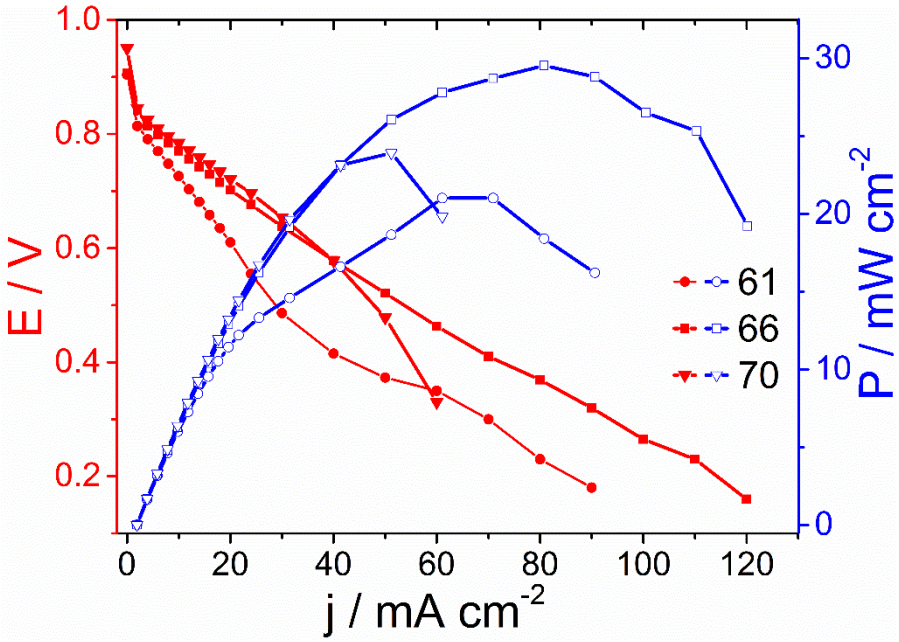


Figure V.5 Polarization and power density curves of SAFC obtained using CCM-3 as MEA at different working temperatures. Temperature of anode and cathode humidifiers: 56 °C, flow rate of H_2 and O_2: 100 mL min^{-1}, back pressure at the anode and the cathode: 30 psi

From **Figure V.5**, OCV was increased from 0.9 V up to 0.95 V by raising the working temperature from 61 up to 70 °C. Moreover, calculations performed in the ohmic polarization region gave surface resistances of 2.3, 1.2 and 1.3 Ω cm^2 at 61, 66 and 70 °C, respectively. Surprisingly the resistance was lower at 66 °C. In each case, the maximum power density reached are of 19, 30 and 23 mW cm^{-2} at 61, 66 and 70 °C, respectively. It can be noticed that at 70 °C for a current density of 50 mA cm^{-2}, the power density dramatically drops. This could be

due to the drying of the cathode electrode, in reason of the slight temperature rise. Increasing the cell temperature not necessary leads to improvement of the cell performances, but also to the drying of the cathode.

As reported previously, water management is a key parameter governing alkaline fuel cell performances. At low cell temperatures, severe anode flooding occurs and accordingly, the surface resistance of the cell increases up to 2.3 Ω cm^2. These results are in agreement with the recent results reported by Omasta et al. [268]. In order to improve cell performances and durability it is necessary to perform a very precise water concentration management in the cell. An optimal water balance must allow avoiding both cathode drying and anode flooding. For this purpose, the anode / cathode humidifiers and cell temperatures must be the optimized. In the next part of this chapter, the effect of these parameters on cell performances will be investigated.

V.3.5. Influence of humidifiers and cell temperatures

Different values for anode and cathode humidifiers as well as cell temperatures were applied to evaluate performances of SAFC. Results are shown in **Figure V.6.** All measurements were performed using CCM-1 MEA. This MEA was made using Fe-N-C in the cathodic side (1.8 mg cm^{-2}) and a commercial Pt/C material (0.5 mg cm^{-2}) in the anodic compartment. Throughout this part, temperatures are given as follows: Anode and cathode humidifiers temperature / cell temperature.

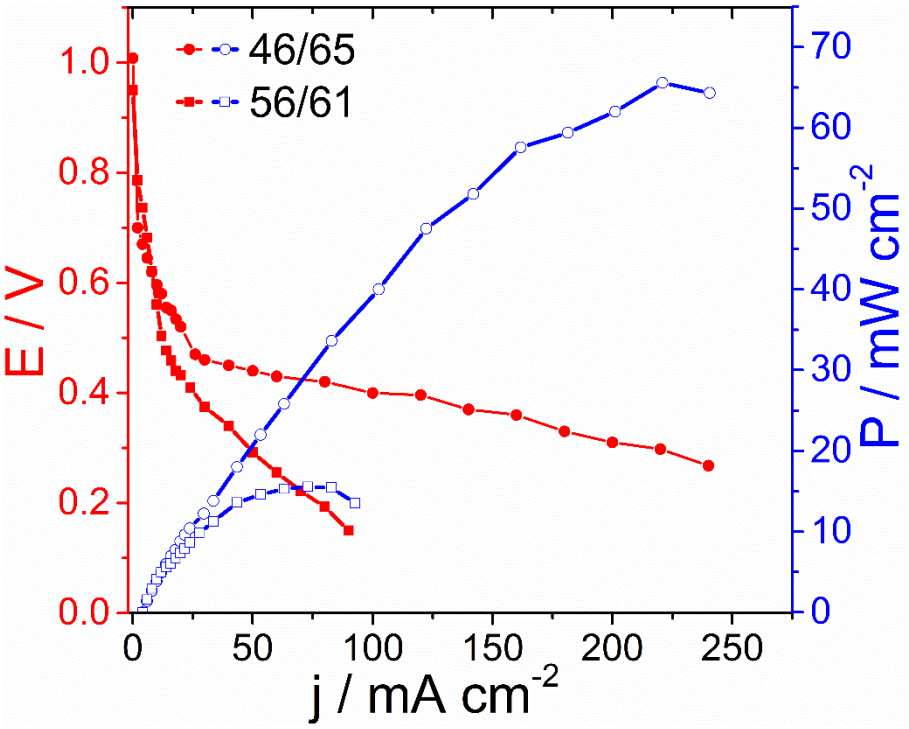


Figure V.6 Polarization and power density curves for a SAFC equipped with CCM-1 MEA at different humidifiers and cell temperatures. Flow rate of H_2 and O_2: 100 mL min^{-1}, back pressure at the anode and the cathode: 30 psi

From **Figure V.6**, It can be observed that the OCV of the cell was 1.01 V and 0.95 V for tests performed under 46/65 and 56/61 conditions, respectively. This slight increase indicates that reaction kinetics at cathode is improved when raising the cell temperature. Furthermore, it can be assumed that there is nearly no effect of the humidifiers temperature on OCV value. Previous results, depicted in **Figure V.5**, show the same OCV behaviour. In the ohmic polarization region, calculations allowed to determine resistance values which were respectively 0.2 and 1.0 Ω cm^2 under 46/65 and 56/61 working conditions. As a result, the maximum power density was of 66 and only of 16 mW cm^{-2} for tests performed under 46/65 and 56/61 working conditions, respectively. The surface resistance measured under 56/61 conditions is 5 times higher than that obtained under 46/65 operating conditions.

Balancing humidity in a fuel cell is critical to obtain optimal performances. The humidity should be greater than 70 % in order to prevent membrane drying, but it should remain below 100 % to prevent formation of huge amounts of liquid water which can be responsible for electrode flooding. The relative humidity involves two parameters, the partial water pressure (which depends on gas pressure outlet and inlet) and the saturated vapor pressure (which depends on the humidifiers temperature). So, it can be assumed that increasing the humidifiers temperature is responsible for decreasing the relative humidity of the cell.

Under 46/65 operating conditions, the relative humidity tends to an ideal value. the highest performance was obtained with CCM-1 MEA, which is in fair line with those reported by research groups working with the same membrane and alkaline ionomer [36]. However, optimizations are still needed to improve the cell performances as well as its durability.

V.4. Conclusion

This study was mainly focused on the optimization of some operating parameters with the aim to improve electrical performances of a H_2/O_2 SAFC. Two catalysts were successfully prepared using different synthesis methods. These catalysts were used to study and optimize several parameters governing performances of the SAFC. The pre-treatment of the alkaline membrane has a strong effect on the cell performance. A treatment performed with KOH at the concentration of 1 mol L^{-1} for 24 h at ambient temperature was needed to activate the membrane and improve cell performances. The fabrication method for the AME is also an important parameter. In this work, the use of CCB technique with a hot-pressing performed 90 °C under 4 kN pressure for 3 min led to the best electrical performances for the SAFC system. Additionally, the effect of cell temperature on cell performances was also examined. It was observed that operating at 66 °C allowed increasing cell performances by decreasing the polarization resistance. This study pointed out the problem of water management (drying or flooding electrode issues) to achieve higher electrical performances. Finally, the coupled effect of humidifiers and cell temperatures were studied. Further investigations are needed to increase fuel cell performances which are rather low. Optimization of other parameters such as the effect of the alkaline ionomer or the nature of the membrane is also required. Furthermore, a precise quantification of membrane conductivity after different pre-conditioning treatments by performing impedance spectroscopy measurements could be useful.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE ET CONCLUSION

L'étude de piles à combustible alcalines à électrolyte solide (SAFC : Solid Alkaline Fuel Cell) est actuellement en plein essor, notamment en raison des avancées technologiques réalisées sur les membranes échangeuses d'anions. En effet, comme mentionné lors du chapitre I, ces systèmes possèdent l'inconvénient de la conception, non développée et non maitrisée, de leurs électrolytes. Ils sont à un stade de développement relativement peu poussé en comparaison avec ceux fonctionnant en milieu acide, et ne sont actuellement pas concurrentiels de ces derniers. Cependant, certains avantages liés à l'utilisation du milieu alcalin (utilisation potentielle de métaux non nobles en tant que catalyseurs, amélioration des cinétiques de réactions), rendent ces systèmes particulièrement attractifs.

Les SAFCs ont le même mode de fonctionnement que les AFCs mais possèdent l'avantage d'être équipées d'un électrolyte solide : une membrane échangeuse d'anions. Cela constitue un avantage qui est d'éviter la formation de carbonates

Ce dernier chapitre porte sur l'optimisation des conditions de test pour des piles à combustible alcalines à électrolyte solide (SAFC). Ces premiers tests sont des essais préliminaires qui ont permis d'étudier l'effet de différents paramètres afin d'optimiser les conditions opératoires. Ce chapitre présente tout d'abord un bref état de l'art résumant les différents développements et optimisations réalisés avec les systèmes SAFC ces dernières années. Par la suite, une brève interprétation d'une courbe de polarisation modèle a été réalisée afin d'appréhender les phénomènes physiques responsables de la limitation des performances électriques d'une pile à combustible. Cette explication préliminaire permet ainsi de comprendre et de discuter les résultats obtenus lors des expériences réalisées.

D'un point de vue expérimental, des paramètres tels que la technique d'assemblage membrane/électrodes ou bien encore la température de cellule ont pu être étudiés. Les tests ont été effectués grâce à une collaboration avec le Dr. Anthony Thomas (Institut Pprime, Université de Poitiers). La membrane alcaline utilisée provient de l'entreprise de Tokuyama (Japon). Trois différents catalyseurs ont été utilisés :

- Un catalyseur à base de fer, Fe-N-C provenant d'une collaboration entreprise avec l'équipe du Pr. Peter Strasser (Université de Berlin, Allemagne)
- Un spinel supporté sur oxyde de graphène réduit de type $NiCo_2O_4$/RGO, qui correspond au matériau $NiCo_2O_4$/RGO-1_RGO présenté lors du chapitre IV.

- Un matériau commercial à base de platine, Pt/C (taux de charge massique en Pt 40 %, provenant de la compagnie Johnson Matthey).

Une étude concernant la procédure de prétraitement de la membrane alcaline a tout d'abord été réalisée. Les résultats ont montré qu'il était possible d'augmenter les performances de la pile en plongeant initialement la membrane dans une solution de KOH à la concentration de 1 $mol.L^{-1}$. Par la suite, la méthode de préparation des MEAs et plus particulièrement la stratégie employée pour le dépôt des catalyseurs sur les couches de diffusion, a été optimisée. Lors de la réalisation de l'assemblage membrane/électrodes il a été observé qu'une température de pressage de 90 °C et l'application d'une pression de 4 kN pendant 3 minutes permettaient d'obtenir des performances électriques améliorées pour la pile constituée. L'effet de la température de cellule a été mis en avant et il ressort des études réalisées qu'une température de 66 °C permet d'obtenir les meilleures performances électriques pour la pile. Enfin, les températures des humidificateurs à la cathode et à l'anode ont été modifiées afin d'étudier l'influence de ce facteur sur les performances de la cellule. Les résultats montrent qu'avec une température de 45 °C pour les humidificateurs et de 65 °C pour la cellule, les performances de la pile sont nettement améliorées. Ces tests mettent en avant l'importance de la gestion de l'eau (asséchement ou noyage des électrodes) sur les performances électriques d'une SAFC.

Ces tests préliminaires ont permis d'obtenir des performances électriques relativement faibles mais qui restent en accord avec ce qui est obtenu par d'autres groupes de recherche employant les mêmes membranes et ionomère alcalins. Néanmoins, de multiples facteurs restent à étudier afin d'obtenir des performances optimales. Il faudrait notamment étudier l'effet du type de membrane alcaline, de la distribution de l'eau à travers la membrane ou bien encore de la quantité d'ionomère alcalin au sein des encres catalytiques sur les performances électriques de la pile. Des études complémentaires concernant notamment les techniques de fabrication du MEA et la stratégie d'assemblage sont en cours.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La conversion et le stockage d'énergie représentent un défi qui nécessite le développement de nouvelles technologies avec des matériaux innovants et très peu coûteux. Parmi les technologies développés ou à venir dans le domaine, la pile à combustible est de plus en plus suggérée pour diverses applications. De plus la pile à combustible du type régénérative unifiée (URFC) a suscité beaucoup d'intérêt par sa compacité, sa légèreté et son autonomie, une multitude de critères favorables à des applications transportables et/ou stationnaires. Afin de limiter l'utilisation des métaux nobles, et de réduire le coût de ces systèmes, de nouveaux axes de recherche orientés vers la conception des URFCs fonctionnant en milieu alcalin sont en plein essor. Cependant, ces dispositifs fonctionnant en milieu alcalin ne sont actuellement pas concurrentiels de ceux opérant en milieu acide, en raison de leurs plus basses performances électriques. Pour y remédier, il est nécessaire d'utiliser à la fois des catalyseurs plus actifs et stables ainsi que des membranes échangeuses d'anions plus performantes. Ainsi, de nombreux domaines de recherche concernent la conception de matériaux d'électrodes avancés et innovants permettant de minimiser les surtensions associées aux réactions de réduction (RRO) et de dégagement (RDO) du dioxygène et d'augmenter leur stabilité sur le long terme.

L'étude exhaustive de l'état de l'art des catalyseurs bifonctionnels a permis de choisir pour ce projet de recherche une famille de spinelles supportés sur des substrats à base de graphène. Ces matériaux composites, dont la méthode de synthèse (solvothermale) est reproductible et extensible à grande échelle pour des applications industrielles, ont une activité électrocatalytique et une stabilité très prometteuses vis-à-vis de la RRO et la RDO.

L'objectif de ces travaux de recherche était l'élaboration d'oxydes de métaux de transition de structure spinelle, déposés sur des substrats à base de graphène pour constituer des matériaux d'électrodes à air dans des systèmes régénératifs. L'intérêt pour ces catalyseurs a été exacerbé par l'observation de leurs comportements électrochimiques bifonctionnels associés à leurs caractéristiques physico-chimiques.

La première partie de cette étude a été dédiée à la préparation d'oxydes de cobalt déposés sur un oxyde de graphène réduit et dopé avec des hétéroatomes d'azote, à savoir les matériaux de type Co_3O_4/NRGO. L'existence d'une forte interaction oxyde-support carboné a été mise en évidence par des caractérisations physico-chimiques et électrochimiques. Cette interaction entre les atomes de cobalt et les hétéroatomes d'azote (Co-N) présents à la surface du graphène, et l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote seraient responsables de l'activité électrocatalytique du matériau composite vis-à-vis de la RRO et de la RDO. En outre, nous avons pu déterminer par une étude portant sur les charges métalliques des matériaux Co_3O_4/NRGO, qu'un taux massique de cobalt de 30 % dans un tel catalyseur permet d'optimiser

les performances électrochimiques de l'électrode vis-à-vis de ces deux réactions susmentionnées, avec un critère de réversibilité de 763 mV.

Une autre étude s'est portée sur la préparation de matériaux composites $NiCo_2O_4$/RGO dont la synthèse a consisté en l'utilisation de la polyvinylpyrrolidone (PVP) et l'éthylène glycol, respectivement comme tensioactif et solvant. La PVP contribue à contrôler la taille des spinelles tandis que l'éthylène glycol est connu pour réduire le support carboné et conduire également à une meilleure homogénéité de la suspension. Lors de cette réaction dans des conditions solvothermales, un précurseur NiCo-glycolate se forme et interagit avec la surface des feuillets de graphène. Ces glycolates subissent ensuite une calcination afin d'obtenir les spinelles de composition souhaitée. L'effet bénéfique de la substitution de Co par des atomes de Ni sur les performances catalytiques du matériau vis-à-vis de la RRO et de la RDO, a été observé. L'incorporation de Ni tend à inverser la structure du spinelle en favorisant ainsi la localisation des cations Co^{3+} dans les sites tétraédriques de la structure cubique. Ces espèces sont responsables de l'augmentation des performances catalytiques des matériaux vis-à-vis de la RRO. De plus, la formation de glycolates mixtes de Co et Ni, lors de la synthèse, permet d'obtenir des nanospinelles plus homogènes en taille que ceux obtenus dans la cobaltite de cobalt seule.

L'effet bénéfique lié à l'utilisation d'un oxyde de graphène exempt de débris organiques et réduit (RGO), comme précurseur carboné lors de la synthèse, a également été montré. La cinétique de la RRO est plus rapide en employant le matériau RGO en tant que précurseur carboné. Ainsi, pour réaliser la synthèse d'un composite de type spinelle/RGO, il est préférable d'employer un matériau carboné présentant un réseau π-conjugué étendu. Enfin, la méthode de synthèse influe sur l'activité catalytique des électrodes $NiCo_2O_4$/RGO vis-à-vis de la RRO et de la RDO. Le matériau issu de la méthode utilisant le tensioactif PVP dans l'éthylène de glycol montre une meilleure activité du catalyseur que celui issu de la méthode solvothermale « classique » (utilisée pour la synthèse des cobaltites de cobalt). De plus, l'importance de l'utilisation d'un agent de contrôle de taille lors des synthèses a été mise en évidence. Ainsi un $NiCo_2O_4$/RGO synthétisé par voie solvothermal, utilisant du PVP et de l'éthylène glycol, a montré des performances très intéressantes vis-à-vis de RRO et RDO, avec un critère de réversibilité de 746 mV.

Les matériaux de type Fe-N-C sont connus comme faisant partie des catalyseurs les plus performants pour catalyser la RRO. L'élaboration d'un oxyde de métaux de transition déposé sur un oxyde de graphène réduit et dopé avec des hétéroatomes d'azote et des atomes de fer, pourrait satisfaire la RRO et la RDO. En effet, la cinétique et la sélectivité de la RRO pourront être

améliorées par la synergie des différents sites actifs présents dans ce type de composites. Il s'agit de sites tels que les Fe-N_x, les fonctions azotés (N-pyridinique), les carbones adjacents aux hétéroatomes d'azote et les cations Co^{3+} présents au sein de la cobaltite. De plus, le graphène permettrait une meilleure conductivité du matériau et le couple redox Co(III)/Co(IV) de la cobaltite permettrai une augmentation de l'activité de la RDO. Cependant, des études menées à l'Université de Berlin, au sein de l'équipe du Prof. Peter Strasser, ont permis d'observer la faible stabilité des matériaux Fe-N-C dans des conditions mimant le fonctionnement d'une électrode à air réversible, à savoir par cyclage dans des gammes de potentiel permettant de réaliser alternativement la RDO et la RRO. En effet, un des problèmes majeurs concernant les catalyseurs bifonctionnels est le maintien de la performance catalytique en RRO, après application de potentiels permettant la réalisation de la RDO réalisée. L'oxydation irréversible des sites actifs ainsi que la dégradation des supports carbonés en sont probablement les causes. Il peut être remarqué par examen du contenu des études reportées que trop peu d'entre elles présentent des tests de stabilité réalisés en conditions réelles de fonctionnement bifonctionnel. L'une des perspectives de ce projet serait de pouvoir comprendre les différents mécanismes de dégradation ayant lieu en RDO et en RRO. L'acquisition récente d'une cellule électrochimique permettant un couplage avec les spectroscopies Raman et infrarouge (moyen infra-rouge et infra-rouge lointain), permettrait l'identification et la compréhension des mécanismes de dégradation des matériaux carbonés en fonction de leur nature chimique ainsi que la mise en lumière des phénomènes de restructuration affectant les centres métalliques.

Un matériau de type $NiCo_2O_4$/RGO ainsi qu'un catalyseur de type Fe-N-C, provenant d'une collaboration entreprise avec l'équipe du Prof. Peter Strasser, à l'Université de Berlin, ont été utilisés à la cathode d'une pile à combustible à membrane échangeuse d'anions (équipée d'une membrane de type A201 fournie par la firme Tokuyama). Les performances de la pile sont augmentées lorsque la membrane est préalablement traitée par une solution de KOH à la concentration de 1 $mol.L^{-1}$. Lors de la réalisation de l'assemblage membrane/électrodes il a été observé qu'une température de pressage de 90 °C et l'application d'une pression de 4 kN pendant 3 minutes permettaient d'obtenir des performances électriques améliorées pour la pile constituée. Les résultats montrent qu'avec une température de 45 °C pour les humidificateurs et de 65 °C pour la cellule, les performances de la pile sont nettement améliorées. Ces tests révèlent l'importance de la gestion de l'eau (asséchement ou noyage des électrodes) ou celle de la quantité d'ionomère au sein de l'encre catalytique sur les performances électriques d'une pile à combustible à électrolyte solide.

De nombreuses perspectives concernant les tests en pile à combustible sont à envisager, afin d'obtenir des performances optimales. L'influence de l'électrolyte solide pourrait être étudiée, des tests avec la membrane provenant de l'industrie Fumatech sont à envisager. La gestion de l'eau à travers la membrane est un paramètre clé pour l'optimisation de la pile et des études devront encore être réalisées, afin de comprendre l'effet de la distribution de l'eau et le taux relative d'humidité présents à la cathode et à l'anode de la pile. De plus, la présence de groupements ammonium quaternaire dans la composition de l'ionomère alcalin AS-4 de Tokuyama (utilisé lors de l'assemblage membrane-électrodes), peut affecter les sites actifs du catalyseur et ainsi réduire les performances de la pile. Ce phénomène a été observé sur un catalyseur commercial de Pt/C. Une étude concernant l'influence de la quantité d'ionomère alcalin au sein des encres catalytiques sur les performances de la pile est donc à envisager. En complément de la pile, des essais sur module d'électrolyseur, sont également à prévoir, dans la perspective de l'élaboration d'une pile à combustible régénérative.

LISTE DE PRODUCTION SCIENTIFIQUE DE CE TRAVAIL DE THÈSE

Publications dans des journaux à comité de lecture :

1. K. Kumar, C. Canaff, J. Rousseau, S. Arrii-Clacens, T. W. Napporn, A. Habrioux and K. B. Kokoh, Effect of the Oxide-Carbon Heterointerface on the Activity of Co_3O_4/NRGO Nanocomposites Towards ORR and OER, J. Phys. Chem. C, **2016**, 120, 7949-7958.
2. K. Kumar, I. Abidat, C. Canaff, A. Habrioux, C. Morais ,T. W. Napporn, and K. B. Kokoh, Metal Loading Effect on The Activity of Co_3O_4/NRGO Nanocomposites as Oxygen Bifunctional Catalyst, ChemElectroChem, **2017**, 4, 1-12.
3. K. Kumar, L. Loupias, C. Canaff, S. Morisset, S. Pronier, A. Habrioux*, T. W. Napporn, K. B. Kokoh, Preparation and Electrochemical Properties of $NiCo_2O_4$ Nanospinels supported onto Graphene derivatives as Earth-abundant Oxygen Bifunctional Catalysts, ChemPhysChem, **2018**, 19, 1-9.

Communications Orales :

1. K. Kumar, T. W. Napporn, A. Habrioux, and K. B. Kokoh, Heteroatom-doped graphene supported Co-based nanospinels as bifunctional catalysts for ORR and OER, (**2016**) ECAT2016, Kanagawa, Japon.
2. K. Kumar, T. W. Napporn, A. Habrioux, and K. B. Kokoh, Cobaltites supportées sur oxyde de graphène réduit dopé avec des hétéroatomes (N, S, F) pour l'élaboration d'une électrode à air réversible, (**2017**) JE2017, Bordeaux, France
3. K. Kumar, C. Canaff, T. W. Napporn, A. Habrioux, and K. B. Kokoh, Noble metal free catalysts for ORR and OER: doped graphene based materials, (**2017**) ECASIA, Montpellier, France.

Communication par affiche :

K. Kumar, T. W. Napporn, A. Habrioux, and K. B. Kokoh, Co-based nanospinels as earth-abundant catalysts for ORR and OER in alkaline medium, (**2017**) EFCW2017, Orléans, France.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier and H. Dai, Co3O4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, Nat Mater, **2011**, 10, 780-786
[2] Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier and H. Dai, Covalent Hybrid of Spinel Manganese–Cobalt Oxide and Graphene as Advanced Oxygen Reduction Electrocatalysts, J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 3517-3523
[3] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam and A. Govindaraj, Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial, Angew. Chem. Int. Ed., **2009**, 48, 7752-7777
[4] B. Multon, Production d'énergie électrique par sources renouvelables, Techniques de l'Ingénieur, traité D4005, **1999**, 1-134
[5] Agence internationale de l'énergie, World Energy Outlook, **2016**, 1-8
[6] E. Tratras Contis, Water: Global Issues, Local Solutions. In Chemistry without Borders: Careers, Research, and Entrepreneurship, **2016**, 57-76.
[7] Association NégaWatt, Scénario négaWatt 2017-2050, **2017**, 1-48
[8] C. LALANNE, Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules, Thèse Physico-Chimie de la Matière Condensée, Bordeaux : Université de Bordeaux, **2005**
[9] Hyacinth, Acceptation de l'hydrogène dans la phase de transition, **2013**, 1-7
[10] AFHYPAC: Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible, Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, Mémento de l'Hydrogène, **2017**, 1-12
[11] H. Alloui, K. Merouani, M. Becherif and M. N. Sid, Energy management of fuel cell-battery hybrid electric vehicle based on frequency separation : Experimental results using a fuel cell emulator, Electrimacs, **2014**, 379-384
[12] K. Bettayeb, Les défis de la voiture à hydrogène, CNRS Le Journal, , **2017**, 1-2
[13] S. Markgraf, M. Hörenz, T. Schmiel, W. Jehle, J. Lucas and N. Henn, Alkaline fuel cells running at elevated temperature for regenerative fuel cell system applications in spacecrafts, J. Power Sources, **2012**, 201, 236-242
[14] Y. Wang, D. Y. C. Leung, J. Xuan and H. Wang, A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell, Renew. Sustainable Energy Rev., **2017**, 75, 775-795
[15] E. Gülzow, Alkaline fuel cells: a critical view, J. Power Sources, **1996**, 61, 99-104
[16] X. Huang and K. Reifsnider, Durability of PEM Fuel Cell Membranes. In Modeling and Diagnostics of Polymer Electrolyte Fuel Cells, **2010**, 1-43.
[17] R. E. Rosli, A. B. Sulong, W. R. W. Daud, M. A. Zulkifley, T. Husaini, M. I. Rosli, E. H. Majlan and M. A. Haque, A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system, Int. J. Hydrogen Energy, **2017**, 42, 9293-9314
[18] Y. Wang, D. Y. C. Leung, J. Xuan and H. Wang, A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells, Renew. Sustainable Energy Rev., **2016**, 65, 961-977
[19] T. F. Fuller and K. G. Gallagher, Phosphoric acid fuel cells, Materials for Fuel Cells, **2008**, 209-247
[20] N. Sammes, R. Bove and K. Stahl, Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications, Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci., **2004**, 8, 372-378
[21] N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H. P. Buchkremer and D. Stöver, Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells, J Mater Sci, **2010**, 45, 3109-3135
[22] X. Zhang, S. H. Chan, G. Li, H. K. Ho, J. Li and Z. Feng, A review of integration strategies for solid oxide fuel cells, J. Power Sources, **2010**, 195, 685-702
[23] J. R. Varcoe and R. C. T. Slade, Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells, Fuel Cells, **2005**, 5, 187-200
[24] C. Coutanceau, L. Demarconnay, C. Lamy and J. M. Léger, Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC), J. Power Sources, **2006**, 156, 14-19

[25] J.-S. Park, S.-H. Park, S.-D. Yim, Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee and C.-S. Kim, Performance of solid alkaline fuel cells employing anion-exchange membranes, J. Power Sources, **2008**, 178, 620-626
[26] M. Pourbaix, J. Van Muylder and N. Zoubov, Atlas d'équilibres électrochimiques : [à 25° C], Gauthier-Villars et Cie, **1963**, 1-645.
[27] L. G. Bloor, P. I. Molina, M. D. Symes and L. Cronin, Low pH electrolytic water splitting using earth-abundant metastable catalysts that self-assemble in situ, J Am Chem Soc, **2014**, 136, 3304-3311
[28] G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet and B. Ameduri, Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells, Prog. Polym. Sci, **2011**, 36, 1521-1557
[29] M. Miller and A. Bazylak, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing, J. Power Sources, **2011**, 196, 601-613
[30] Department of Energy, Hydrogen and Fuel Cell Activities, Progress, and Plans, Report to Congress, **2009**, 1-43
[31] H. H., Ion-exchange liquid-fuel cells., Proc Ann Power Sources Conf, **1960**, 14, 55-64
[32] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N. E. Kissi, J. Guindet and J. Y. Sanchez, From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polymeric electrolytes, J. Power Sources, **2006**, 153, 198-209
[33] J. Choi, Y.-J. Byun, S. Y. Lee, J. H. Jang, D. Henkensmeier, S. J. Yoo, S.-A. Hong, H.-J. Kim, Y.-E. Sung and J.-S. Park, Poly(arylene ether sulfone) with tetra(quaternary ammonium) moiety in the polymer repeating unit for application in solid alkaline exchange membrane fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy, **2014**, 39, 21223-21230
[34] A. D. Mohanty and C. Bae, Mechanistic analysis of ammonium cation stability for alkaline exchange membrane fuel cells, J. Mater. Chem. A., **2014**, 2, 17314-17320
[35] E. H. Yu, K. Scott and R. W. Reeve, Electrochemical Reduction of Oxygen on Carbon Supported Pt and Pt/Ru Fuel Cell Electrodes in Alkaline Solutions, Fuel Cells, **2003**, 3, 169-176
[36] S. Dresp, F. Luo, R. Schmack, S. Kuehl, M. Gliech and P. Strasser, An efficient bifunctional two-component catalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution in reversible fuel cells, electrolyzers and rechargeable air electrodes, Energy Environ. Sci., **2016**, 9, 2020-2024
[37] Y. Gorlin, C.-J. Chung, D. Nordlund, B. M. Clemens and T. F. Jaramillo, Mn3O4Supported on Glassy Carbon: An Active Non-Precious Metal Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction, ACS Catal., **2012**, 2, 2687-2694
[38] E. Yeager, Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure, J. Mol. Catal., **1986**, 38, 5-25
[39] C. F. Zinola, A. M. Castro Luna, W. E. Triaca and A. J. Arvia, Kinetics and mechanism of the electrochemical reduction of molecular oxygen on platinum in KOH: influence of preferred crystallographic orientation, J Appl Electrochem, **1994**, 24, 531-541
[40] A. Ursua, L. M. Gandia and P. Sanchis, Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends, Proceedings of the IEEE, **2012**, 100, 410-426
[41] K. Zeng and D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, Prog. Energy Combust. Sci., **2010**, 36, 307-326
[42] C. A. Linkous, H. R. Anderson, R. W. Kopitzke and G. L. Nelson, Development of new proton exchange membrane electrolytes for water electrolysis at higher temperatures, Int. J. Hydrogen Energy, **1998**, 23, 525-529
[43] J. M. Spurgeon and N. S. Lewis, Proton exchange membrane electrolysis sustained by water vapor, Energy Environ. Sci., **2011**, 4, 2993-2998
[44] G. Schiller, A. Ansar, M. Lang and O. Patz, High temperature water electrolysis using metal supported solid oxide electrolyser cells (SOEC), J Appl Electrochem, **2009**, 39, 293-301

[45] M. A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, J. Power Sources, **2012**, 203, 4-16
[46] Ø. Ulleberg, Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach, Int. J. Hydrogen Energy, **2003**, 28, 21-33
[47] T. Audichon, T. W. Napporn, C. Canaff, C. Morais, C. Comminges and K. B. Kokoh, IrO2 Coated on RuO2 as Efficient and Stable Electroactive Nanocatalysts for Electrochemical Water Splitting, J. Phys. Chem. C, **2016**, 120, 2562-2573
[48] W. Wang and S. P. Jiang, A mechanistic study on the activation process of (La, Sr)MnO3 electrodes of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, **2006**, 177, 1361-1369
[49] H. Y. Wang, S. F. Hung, H. Y. Chen, T. S. Chan, H. M. Chen and B. Liu, In Operando Identification of Geometrical-Site-Dependent Water Oxidation Activity of Spinel Co3O4, J Am Chem Soc, **2016**, 138, 36-39
[50] P. Millet, Unitized Regenerative Systems. In Hydrogen Production, **2015**, 167-190.
[51] S. A. Grigoriev, P. Millet, K. A. Dzhus, H. Middleton, T. O. Saetre and V. N. Fateev, Design and characterization of bi-functional electrocatalytic layers for application in PEM unitized regenerative fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy, **2010**, 35, 5070-5076
[52] S.-D. Yim, W.-Y. Lee, Y.-G. Yoon, Y.-J. Sohn, G.-G. Park, T.-H. Yang and C.-S. Kim, Optimization of bifunctional electrocatalyst for PEM unitized regenerative fuel cell, Electrochim. Acta, **2004**, 50, 713-718
[53] F. A. Ludwig, Energy conversion cell. Google Patents: **1964**, Vol. US 3132972 A.
[54] V. J. S. David J. Bents, Bei-Jiann Chang, Donald W. Johnson, and a. C. P. Garcia, Hydrogen-Oxygen PEM Regenerative Fuel Cell Energy Storage System, Technical Memorandum, **2005**, 1-25
[55] F. Mitlitsky, B. Myers and A. H. Weisberg, Regenerative Fuel Cell Systems, Energy & Fuels, **1998**, 12, 56-71
[56] E. Erdle, W. Dönitz, R. Schamm and A. Koch, Reversibility and polarization behaviour of high temperature solid oxide electrochemical cells, Int. J. Hydrogen Energy, **1992**, 17, 817-819
[57] D. Kusunoki, Y. Kikuoka, V. Yanagi, K. Kugimiya, M. Yoshino, M. Tokura, K. Watanabe, H. Miyamoto, S. Ueda, M. Sumi and S. Tokunaga, Development of Mitsubishi-planar reversible cell—Fundamental test on hydrogen-utilized electric power storage system, Int. J. Hydrogen Energy, **1995**, 20, 831-834
[58] Y.-H. Pai and C.-W. Tseng, Preparation and characterization of bifunctional graphitized carbon-supported Pt composite electrode for unitized regenerative fuel cell, J. Power Sources, **2012**, 202, 28-34
[59] J. Pettersson, B. Ramsey and D. J. Harrison, Fabrication of bifunctional membrane electrode assemblies for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, Electron. Lett., **2006**, 42, 1444-1446
[60] H. Fan, M. Keane, P. Singh and M. Han, Electrochemical performance and stability of lanthanum strontium cobalt ferrite oxygen electrode with gadolinia doped ceria barrier layer for reversible solid oxide fuel cell, J. Power Sources, **2014**, 268, 634-639
[61] H. Fan, M. Keane, N. Li, D. Tang, P. Singh and M. Han, Electrochemical stability of La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3−δ-infiltrated YSZ oxygen electrode for reversible solid oxide fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy, **2014**, 39, 14071-14078
[62] U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey, **2016**, 1-202
[63] L. Jörissen, Bifunctional oxygen/air electrodes, J. Power Sources, **2006**, 155, 23-32
[64] G. Poillerat, Electrocatalyse sur oxydes métalliques, Journal de physique IV, **1994**, 4, 107-115
[65] J. Xi, R.N. Singh and P. Chartier, Co3O4 and Co- Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes Int. J. Electrochem. Sci., **2010**, 5, 556-577

[66] S. Eigler and A. Hirsch, Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists, Angew. Chem. Int. Ed., **2014**, 53, 7720-7738
[67] B. W. Mwakikunga and K. T. Hillie, Graphene synthesis, catalysis with transition metals and their interactions by laser photolysis. In Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications, **2011**.
[68] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, Nature, **2007**, 446, 60-63
[69] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, Science, **2008**, 321, 385-388
[70] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala and A. C. Ferrari, Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies, Nano Lett., **2011**, 11, 3190-3196
[71] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami and M. S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO2, Nat Nano, **2008**, 3, 206-209
[72] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff and C. W. Bielawski, From conception to realization: an historial account of graphene and some perspectives for its future, Angew. Chem. Int. Ed., **2010**, 49, 9336-9344
[73] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng and K. Mullen, From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: chemical synthesis, Angew. Chem. Int. Ed., **2012**, 51, 7640-7654
[74] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, J. An, J. W. Suk, B. Han, M. Borysiak, W. Cai, A. Velamakanni, Y. Zhu, L. Fu, E. M. Vogel, E. Voelkl, L. Colombo and R. S. Ruoff, Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process, Nano Lett, **2010**, 10, 4328-4334
[75] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, **2004**, 306, 666-669
[76] M. Pumera, Electrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage, Chem. Rec., **2009**, 9, 211-223
[77] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov and H. Dai, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, Nature, **2009**, 458, 877-880
[78] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics, J. Phys. Chem. B., **2004**, 108, 19912-19916
[79] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene, Science, **2006**, 312, 1191-1196
[80] K. Parvez, Z. S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng and K. Mullen, Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts, J Am Chem Soc, **2014**, 136, 6083-6091
[81] A. J. Cooper, N. R. Wilson, I. A. Kinloch and R. A. W. Dryfe, Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations, Carbon, **2014**, 66, 340-350
[82] K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B. M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi and J. N. Coleman, Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids, Nat Mater, **2014**, 13, 624-630

[83] K. Kumar, C. Canaff, J. Rousseau, S. Arrii-Clacens, T. W. Napporn, A. Habrioux and K. B. Kokoh, Effect of the Oxide-Carbon Heterointerface on the Activity of Co3O4/NRGO Nanocomposites Towards ORR and OER, J. Phys. Chem. C, **2016**, 120, 7949-7958
[84] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci and P. M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, Nat Chem, **2009**, 1, 403-408
[85] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson and C. E. Banks, A decade of graphene research: production, applications and outlook, Mater. Today, **2014**, 17, 426-432
[86] H. Wang, T. Maiyalagan and X. Wang, Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications, ACS Catal., **2012**, 2, 781-794
[87] L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li and H. Fu, Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage, RSC Advances, **2012**, 2, 4498-4506
[88] C. Zhang, R. Hao, H. Liao and Y. Hou, Synthesis of amino-functionalized graphene as metal-free catalyst and exploration of the roles of various nitrogen states in oxygen reduction reaction, Nano Energy, **2013**, 2, 88-97
[89] J. Han, L. L. Zhang, S. Lee, J. Oh, K.-S. Lee, J. R. Potts, J. Ji, X. Zhao, R. S. Ruoff and S. Park, Generation of B-Doped Graphene Nanoplatelets Using a Solution Process and Their Supercapacitor Applications, ACS Nano, **2012**, 7, 19-26
[90] K. Qu, Y. Zheng, S. Dai and S. Z. Qiao, Graphene oxide-polydopamine derived N, S-codoped carbon nanosheets as superior bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution, Nano Energy, **2016**, 19, 373-381
[91] R. Li, Z. Wei and X. Gou, Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Graphene/Carbon Nanosheets as Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Evolution, ACS Catal., **2015**, 5, 4133-4142
[92] H. B. Yang, J. Miao, S. F. Hung, J. Chen, H. B. Tao, X. Wang, L. Zhang, R. Chen, J. Gao, H. M. Chen, L. Dai and B. Liu, Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst, Sci. Adv., **2016**, 2, 1501122-1501122
[93] P. Chen, T. Zhou, L. Xing, K. Xu, Y. Tong, H. Xie, L. Zhang, W. Yan, W. Chu, C. Wu and Y. Xie, Atomically Dispersed Iron-Nitrogen Species as Electrocatalysts for Bifunctional Oxygen Evolution and Reduction Reactions, Angew. Chem. Int. Ed., **2017**, 56, 610-614
[94] J. Masa, W. Xia, I. Sinev, A. Zhao, Z. Sun, S. Grutzke, P. Weide, M. Muhler and W. Schuhmann, Mn(x)O(y)/NC and Co(x)O(y)/NC nanoparticles embedded in a nitrogen-doped carbon matrix for high-performance bifunctional oxygen electrodes, Angew. Chem. Int. Ed., **2014**, 53, 8508-8512
[95] Q. Jia, N. Ramaswamy, U. Tylus, K. Strickland, J. Li, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, J. Anibal, C. Gumeci, S. C. Barton, M.-T. Sougrati, F. Jaouen, B. Halevi and S. Mukerjee, Spectroscopic insights into the nature of active sites in iron–nitrogen–carbon electrocatalysts for oxygen reduction in acid, Nano Energy, **2016**, 29, 65-82
[96] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefèvre, R. Chenitz, J.-P. Dodelet, G. Wu, H. T. Chung, C. M. Johnston and P. Zelenay, Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuelcells, Energy Environ. Sci., **2011**, 4, 114-130
[97] F. Charreteur, F. Jaouen and J.-P. Dodelet, Iron porphyrin-based cathode catalysts for PEM fuel cells: Influence of pyrolysis gas on activity and stability, Electrochim. Acta, **2009**, 54, 6622-6630
[98] J. M. Ziegelbauer, T. S. Olson, S. Pylypenko, F. Alamgir, C. Jaye, P. Atanassov and S. Mukerjee, Direct Spectroscopic Observation of the Structural Origin of Peroxide Generation from Co-Based Pyrolyzed Porphyrins for ORR Applications, J. Phys. Chem. C, **2008**, 112, 8839-8849

[99] F. Cheng and J. Chen, Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts, Chem. Soc. Rev., **2012**, 41, 2172-2192
[100] C. Domínguez, F. J. Pérez-Alonso, M. A. Salam, S. A. Al-Thabaiti, M. A. Peña, F. J. García-García, L. Barrio and S. Rojas, Repercussion of the carbon matrix for the activity and stability of Fe/N/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, Appl. Catal. B., **2016**, 183, 185-196
[101] C. H. Choi, C. Baldizzone, J.-P. Grote, A. K. Schuppert, F. Jaouen and K. J. J. Mayrhofer, Stability of Fe-N-C Catalysts in Acidic Medium Studied by Operando Spectroscopy, Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, 54, 12753-12757
[102] W. Gao, D. Havas, S. Gupta, Q. Pan, N. He, H. Zhang, H.-L. Wang and G. Wu, Is reduced graphene oxide favorable for nonprecious metal oxygen-reduction catalysts?, Carbon, **2016**, 102, 346-356
[103] H. Wang, F. Yin, G. Li, B. Chen and Z. Wang, Preparation, characterization and bifunctional catalytic properties of MOF(Fe/Co) catalyst for oxygen reduction/evolution reactions in alkaline electrolyte, Int. J. Hydrogen Energy, **2014**, 39, 16179-16186
[104] X. Cao, W. Yan, C. Jin, J. Tian, K. Ke and R. Yang, Surface modification of MnCo2O4 with conducting polypyrrole as a highly active bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction, Electrochim. Acta, **2015**, 180, 788-794
[105] M.-R. Gao, J. Jiang and S.-H. Yu, Solution-Based Synthesis and Design of Late Transition Metal Chalcogenide Materials for Oxygen Reduction Reaction (ORR), Small, **2012**, 8, 13-27
[106] A. T. Swesi, J. Masud and M. Nath, Nickel selenide as a high-efficiency catalyst for oxygen evolution reaction, Energy Environ. Sci., **2016**, 9, 1771-1782
[107] M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jiang, Y.-R. Zheng and S.-H. Yu, Water Oxidation Electrocatalyzed by an Efficient Mn3O4/CoSe2 Nanocomposite, J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 2930-2933
[108] S. Gupta, W. Kellogg, H. Xu, X. Liu, J. Cho and G. Wu, Bifunctional Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media, Chemistry - An Asian Journal, **2016**, 11, 10-21
[109] J.-I. Jung, M. Risch, S. Park, M. G. Kim, G. Nam, H.-Y. Jeong, Y. Shao-Horn and J. Cho, Optimizing nanoparticle perovskite for bifunctional oxygen electrocatalysis, Energy Environ. Sci., **2016**, 9, 176-183
[110] Y. Q. Cheng, Z. H. Bi, A. Huq, M. Feygenson, C. A. Bridges, M. P. Paranthaman and B. G. Sumpter, An integrated approach for structural characterization of complex solid state electrolytes: the case of lithium lanthanum titanate, J. Mater. Chem. A., **2014**, 2, 2418-2426
[111] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough and Y. Shao-Horn, Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries, Nat Chem, **2011**, 3, 546-550
[112] K. J. May, C. E. Carlton, K. A. Stoerzinger, M. Risch, J. Suntivich, Y.-L. Lee, A. Grimaud and Y. Shao-Horn, Influence of Oxygen Evolution during Water Oxidation on the Surface of Perovskite Oxide Catalysts, J. Phys. Chem. Lett., **2012**, 3, 3264-3270
[113] Z. Y. Chao Jin, Xuecheng Cao, Fanliang Lu, Ruizhi Yang, A novel bifunctional catalyst of Ba0.9Co0.5Fe0.4Nb0.1O3Ld perovskite for lithium air battery, Int. J. Hydrogen Energy, **2014**, 39, 2526-2530
[114] C. Jin, X. Cao, F. Lu, Z. Yang and R. Yang, Electrochemical study of Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3 perovskite as bifunctional catalyst in alkaline media, Int. J. Hydrogen Energy, **2013**, 38, 10389-10393
[115] J.-I. Jung, H. Y. Jeong, J.-S. Lee, M. G. Kim and J. Cho, A Bifunctional Perovskite Catalyst for Oxygen Reduction and Evolution, Angew. Chem. Int. Ed., **2014**, 53, 4582-4586
[116] D. U. Lee, H. W. Park, M. G. Park, V. Ismayilov and Z. Chen, Synergistic Bifunctional Catalyst Design based on Perovskite Oxide Nanoparticles and Intertwined Carbon

Nanotubes for Rechargeable Zinc–Air Battery Applications, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2015**, 7, 902-910
[117] Z. Chen, A. Yu, D. Higgins, H. Li, H. Wang and Z. Chen, Highly Active and Durable Core–Corona Structured Bifunctional Catalyst for Rechargeable Metal–Air Battery Application, Nano Lett., **2012**, 12, 1946-1952
[118] H. W. Park, D. U. Lee, P. Zamani, M. H. Seo, L. F. Nazar and Z. Chen, Electrospun porous nanorod perovskite oxide/nitrogen-doped graphene composite as a bi-functional catalyst for metal air batteries, Nano Energy, **2014**, 10, 192-200
[119] M. Houshiar, F. Zebhi, Z. J. Razi, A. Alidoust and Z. Askari, Synthesis of cobalt ferrite (CoFe2O4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties, J. Magn. Magn. Mater., **2014**, 371, 43-48
[120] Y.-p. Yang, K.-l. Huang, R.-s. Liu, L.-p. Wang, W.-w. Zeng and P.-m. Zhang, Shape-controlled synthesis of nanocubic Co3O4 by hydrothermal oxidation method, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **2007**, 17, 1082-1086
[121] L. Pan, M. Xu and Z. D. Zhang, Synthesis and Electrocatalytic Properties of Co3O4 Nanocrystallites with Various Morphologies, J Clust Sci, **2010**, 21, 655-667
[122] F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao and J. Chen, Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts, Nat Chem, **2011**, 3, 79-84
[123] V. Nikolova, P. Iliev, K. Petrov, T. Vitanov, E. Zhecheva, R. Stoyanova, I. Valov and D. Stoychev, Electrocatalysts for bifunctional oxygen/air electrodes, J. Power Sources, **2008**, 185, 727-733
[124] Y. Tan, C. Wu, H. Lin, J. Li, B. Chi, J. Pu and L. Jian, Insight the effect of surface Co cations on the electrocatalytic oxygen evolution properties of cobaltite spinels, Electrochim. Acta, **2014**, 121, 183-187
[125] M. I. Godinho, M. A. Catarino, M. I. da Silva Pereira, M. H. Mendonça and F. M. Costa, Effect of the partial replacement of Fe by Ni and/or Mn on the electrocatalytic activity for oxygen evolution of the CoFe2O4 spinel oxide electrode, Electrochim. Acta, **2002**, 47, 4307-4314
[126] A. Restovic, E. Ríos, S. Barbato, J. Ortiz and J. L. Gautier, Oxygen reduction in alkaline medium at thin MnxCo3−xO4 ($0 \leq x \leq 1$) spinel films prepared by spray pyrolysis. Effect of oxide cation composition on the reaction kinetics, J. Electroanal. Chem., **2002**, 522, 141-151
[127] I. Nikolov, R. Darkaoui, E. Zhecheva, R. Stoyanova, N. Dimitrov and T. Vitanov, Electrocatalytic activity of spinel related cobalties MxCo3−xO4 (M = Li, Ni, Cu) in the oxygen evolution reaction, J. Electroanal. Chem., **1997**, 429, 157-168
[128] B. Chi, H. Lin and J. Li, Cations distribution of CuxCo3−xO4 and its electrocatalytic activities for oxygen evolution reaction, Int. J. Hydrogen Energy, **2008**, 33, 4763-4768
[129] T. W. Kim, M. A. Woo, M. Regis and K.-S. Choi, Electrochemical Synthesis of Spinel Type ZnCo2O4 Electrodes for Use as Oxygen Evolution Reaction Catalysts, J. Phys. Chem. Lett., **2014**, 5, 2370-2374
[130] D. Pletcher, X. Li, S. W. T. Price, A. E. Russell, T. Sönmez and S. J. Thompson, Comparison of the Spinels Co3O4 and NiCo2O4 as Bifunctional Oxygen Catalysts in Alkaline Media, Electrochim. Acta, **2016**, 188, 286-293
[131] J. Xiao, Q. Kuang, S. Yang, F. Xiao, S. Wang and L. Guo, Surface Structure Dependent Electrocatalytic Activity of Co3O4 Anchored on Graphene Sheets toward Oxygen Reduction Reaction, Sci. Rep., **2013**, 3, 2300-2308
[132] A. C. Queiroz and F. H. B. Lima, Electrocatalytic activity and stability of Co and Mn-based oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte, J. Electroanal. Chem., **2013**, 707, 142-150

[133] X. Liu, Z. Chang, L. Luo, T. Xu, X. Lei, J. Liu and X. Sun, Hierarchical ZnxCo3–xO4 Nanoarrays with High Activity for Electrocatalytic Oxygen Evolution, Chem. Mater., **2014**, 26, 1889-1895
[134] M. De Koninck and B. Marsan, MnxCu1−xCo2O4 used as bifunctional electrocatalyst in alkaline medium, Electrochim. Acta, **2008**, 53, 7012-7021
[135] J. Wang, Z. Wu, L. Han, R. Lin, H. L. Xin and D. Wang, Hollow-Structured Carbon-Supported Nickel Cobaltite Nanoparticles as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for the Oxygen Reduction and Evolution Reactions, ChemCatChem, **2016**, 8, 736-742
[136] Y.-z. Su, Q.-z. Xu, Q.-s. Zhong, S.-t. Shi, C.-j. Zhang and C.-w. Xu, NiCo2O4/C prepared by one-step intermittent microwave heating method for oxygen evolution reaction in splitter, J. Alloys Compd., **2014**, 617, 115-119
[137] H. Wang, Z. Li, G. Li, F. Peng and H. Yu, Co3S4/NCNTs: A catalyst for oxygen evolution reaction, Catal. Today, **2015**, 245, 74-78
[138] X. Ge, Y. Liu, F. W. T. Goh, T. S. A. Hor, Y. Zong, P. Xiao, Z. Zhang, S. H. Lim, B. Li, X. Wang and Z. Liu, Dual-Phase Spinel MnCo2O4 and Spinel MnCo2O4/Nanocarbon Hybrids for Electrocatalytic Oxygen Reduction and Evolution, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2014**, 6, 12684-12691
[139] P. Li, R. Ma, Y. Zhou, Y. Chen, Z. Zhou, G. Liu, Q. Liu, G. Peng, Z. Liang and J. Wang, In situ growth of spinel CoFe2O4 nanoparticles on rod-like ordered mesoporous carbon for bifunctional electrocatalysis of both oxygen reduction and oxygen evolution, J. Mater. Chem. A., **2015**, 3, 15598-15606
[140] X. He, F. Yin, S. Yuan, N. Liu and X. Huang, Hybrid Spinel Oxides/N-Doped Reduced Graphene Oxide as Highly-Active Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction/Evolution Reactions, ChemElectroChem, **2016**, 3, 1107-1115
[141] Q. Liu, J. Jin and J. Zhang, NiCo2S4@graphene as a Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2013**, 5, 5002-5008
[142] W. Bian, Z. Yang, P. Strasser and R. Yang, A CoFe2O4/graphene nanohybrid as an efficient bi-functional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution, J. Power Sources, **2014**, 250, 196-203
[143] D. U. Lee, B. J. Kim and Z. Chen, One-pot synthesis of a mesoporous NiCo2O4 nanoplatelet and graphene hybrid and its oxygen reduction and evolution activities as an efficient bi-functional electrocatalyst, J. Mater. Chem. A., **2013**, 1, 4754-4762
[144] M.D. Koninck, S.C. Poirier and B. Marsan, Cu x Co3 − x O4 Used as Bifunctional Electrocatalyst: Physicochemical properties and electrochemical characterization for the oxygen evolution reaction, J. Electrochem. Soc., **2006**, 153, A2103-A2110
[145] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, G. Zheng, Y. Li, Y. Cui and H. Dai, Rechargeable Li-O2 batteries with a covalently coupled MnCo2O4-graphene hybrid as an oxygen cathode catalyst, Energy Environ. Sci., **2012**, 5, 7931-7935
[146] S. Ma, L. Sun, L. Cong, X. Gao, C. Yao, X. Guo, L. Tai, P. Mei, Y. Zeng, H. Xie and R. Wang, Multiporous MnCo2O4 Microspheres as an Efficient Bifunctional Catalyst for Nonaqueous Li–O2 Batteries, J. Phys. Chem. C, **2013**, 117, 25890-25897
[147] A. Indra, P. W. Menezes, N. R. Sahraie, A. Bergmann, C. Das, M. Tallarida, D. Schmeisser, P. Strasser and M. Driess, Unification of catalytic water oxidation and oxygen reduction reactions: amorphous beat crystalline cobalt iron oxides, J Am Chem Soc, **2014**, 136, 17530-17536
[148] T. Maiyalagan, K. A. Jarvis, S. Therese, P. J. Ferreira and A. Manthiram, Spinel-type lithium cobalt oxide as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions, Nat Commun, **2014**, 5, 3949-3957

[149] C. Jin, F. Lu, X. Cao, Z. Yang and R. Yang, Facile synthesis and excellent electrochemical properties of NiCo2O4 spinel nanowire arrays as a bifunctional catalyst for the oxygen reduction and evolution reaction, J. Mater. Chem. A., **2013**, 1, 12170-12177
[150] P. W. Menezes, A. Indra, N. R. Sahraie, A. Bergmann, P. Strasser and M. Driess, Cobalt-manganese-based spinels as multifunctional materials that unify catalytic water oxidation and oxygen reduction reactions, ChemSusChem, **2015**, 8, 164-171
[151] X. Zhai, W. Yang, M. Li, G. Lv, J. Liu and X. Zhang, Noncovalent hybrid of CoMn2O4 spinel nanocrystals and poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized carbon nanotubes as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction, Carbon, **2013**, 65, 277-286
[152] A. Aijaz, J. Masa, C. Rosler, W. Xia, P. Weide, A. J. Botz, R. A. Fischer, W. Schuhmann and M. Muhler, Co@Co3 O4 Encapsulated in Carbon Nanotube-Grafted Nitrogen-Doped Carbon Polyhedra as an Advanced Bifunctional Oxygen Electrode, Angew. Chem. Int. Ed., **2016**, 55, 4087-4091
[153] G. Fan, F. Li, D. G. Evans and X. Duan, Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives, Chem. Soc. Rev., **2014**, 43, 7040-7066
[154] X. Long, Z. Wang, S. Xiao, Y. An and S. Yang, Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage, Mater. Today, **2016**, 19, 213-226
[155] F. Song and X. Hu, Ultrathin Cobalt–Manganese Layered Double Hydroxide Is an Efficient Oxygen Evolution Catalyst, J. Am. Chem. Soc., **2014**, 136, 16481-16484
[156] S. Chen, J. Duan, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, Three-dimensional N-doped graphene hydrogel/NiCo double hydroxide electrocatalysts for highly efficient oxygen evolution, Angew. Chem. Int. Ed., **2013**, 52, 13567-13570
[157] M. E. G. Lyons and M. P. Brandon, The oxygen evolution reactiobn on passive oxide covered transition metal electrodes in aqueous alkaline solution. Part I Nickel, Int. J. Electrochem. Sci, **2008**, 3, 1386-1424
[158] I. Abidat, C. Morais, C. Comminges, C. Canaff, J. Rousseau, N. Guignard, T. W. Napporn, A. Habrioux and K. B. Kokoh, Three dimensionally ordered mesoporous hydroxylated NixCo3−xO4spinels for the oxygen evolution reaction: on the hydroxyl-induced surface restructuring effect, J. Mater. Chem. A, **2017**, 5, 7173-7183
[159] J. E. Kim, J. Lim, G. Y. Lee, S. H. Choi, U. N. Maiti, W. J. Lee, H. J. Lee and S. O. Kim, Subnanometer Cobalt-Hydroxide-Anchored N-Doped Carbon Nanotube Forest for Bifunctional Oxygen Catalyst, ACS Appl Mater Interfaces, **2016**, 8, 1571-1577
[160] L. Zhang, X. Yu, H. Hu, Y. Li, M. Wu, Z. Wang, G. Li, Z. Sun and C. Chen, Facile synthesis of iron oxides/reduced graphene oxide composites: application for electromagnetic wave absorption at high temperature, Sci. Rep., **2015**, 5, 9298-9307
[161] Y. Zhan, G. Du, S. Yang, C. Xu, M. Lu, Z. Liu and J. Y. Lee, Development of Cobalt Hydroxide as a Bifunctional Catalyst for Oxygen Electrocatalysis in Alkaline Solution, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2015**, 7, 12930-12936
[162] Z. Lu, L. Qian, Y. Tian, Y. Li, X. Sun and X. Duan, Ternary NiFeMn layered double hydroxides as highly-efficient oxygen evolution catalysts, Chem. Comm., **2016**, 52, 908-911
[163] W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, J. Am. Chem. Soc., **1958**, 80, 1339-1339
[164] L. X. Jinli Qiao, Lei Ding, Penghui Shi, Lei Zhang, Ryan Baker, Jiujun Zhang, Effect of KOH Concentration on the Oxygen Reduction Kinetics Catalyzed by Heat-Treated Co-Pyridine/C Electrocatalysts, Int. J. Electrochem. Sci, **2013**, 1189-1208
[165] A. J. Bard, L. R. Faulkner and J. L. Brisset, Electrochimie: principes, méthodes et applications, Masson, **1983**, 1-791.
[166] M. J. Croissant, T. Napporn, J. M. Léger and C. Lamy, Electrocatalytic oxidation of hydrogen at platinum-modified polyaniline electrodes, Electrochim. Acta, **1998**, 43, 2447-2457

[167] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger and R. J. Behm, Rotating Disk Electrode Measurements on the CO Tolerance of a High-Surface Area Pt/Vulcan Carbon Fuel Cell Catalyst, J. Electro. Soc., **1999**, 146, 1296-1304
[168] J. O. Bokris and A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Press: New York, **1970**; Vols 1 & 2, 845-990.
[169] C. Coutanceau, M. J. Croissant, T. Napporn and C. Lamy, Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline film, Electrochim. Acta, **2000**, 46, 579-588
[170] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger and R. J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, J. Electroanal. Chem., **2001**, 495, 134-145
[171] S. Marcotte, D. Villers, N. Guillet, L. Roué and J. P. Dodelet, Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acid medium, Electrochim. Acta, **2004**, 50, 179-188
[172] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, J. Appl. Crystallogr., **1978**, 11, 102-113
[173] V. Radmilovic, H. A. Gasteiger and P. N. Ross, Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation, Journal of Catalysis, **1995**, 154, 98-106
[174] J. F. Moulder and J. Chastain, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, **1992**, 1-261.
[175] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago and M. A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy, Applied Physics Letters, **2006**, 88, 163106-163108
[176] D. López-Díaz, M. Mercedes Velázquez, S. Blanco de La Torre, A. Pérez-Pisonero, R. Trujillano, J. L. G. Fierro, S. Claramunt and A. Cirera, The Role of Oxidative Debris on Graphene Oxide Films, ChemPhysChem, **2013**, 14, 4002-4009
[177] M. E. G. Lyons and S. Floquet, Mechanism of oxygen reactions at porous oxide electrodes. Part 2-Oxygen evolution at RuO2, IrO2 and IrxRu1-xO2 electrodes in aqueous acid and alkaline solution, Phys. Chem. Chem. Phys., **2011**, 13, 5314-5335
[178] D. B. Meadowcroft, Low-cost Oxygen Electrode Material, Nature, **1970**, 226, 847-848
[179] A. Kahoul, P. Nkeng, A. Hammouche, F. Naamoune and G. Poillerat, A Sol–Gel Route for the Synthesis of Bi2Ru2O7 Pyrochlore Oxide for Oxygen Reaction in Alkaline Medium, J. Solid State Chem., **2001**, 161, 379-384
[180] M. Hamdani, R.N. Singh and P. Chartier, Co3O4 and Co- Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes Int. J. Electrochem. Sci, **2010**, 5, 556-577
[181] M. De Koninck, S.-C. Poirier and B. Marsan, Cu x Co3 − x O4 Used as Bifunctional Electrocatalyst: II. Electrochemical Characterization for the Oxygen Reduction Reaction, J. Electro. Soc., **2007**, 154, A381-A388
[182] G. Spinolo, S. Ardizzone and S. Trasatti, Surface characterization of Co3O4 electrodes prepared by the sol-gel method, J. Electroanal. Chem., **1997**, 423, 49-57
[183] J. Wu, Y. Xue, X. Yan, W. Yan, Q. Cheng and Y. Xie, Co3O4 nanocrystals on single-walled carbon nanotubes as a highly efficient oxygen-evolving catalyst, Nano Res., **2012**, 5, 521-530
[184] H.-J. Choi, N. Ashok Kumar and J.-B. Baek, Graphene supported non-precious metal-macrocycle catalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells, Nanoscale, **2015**, 7, 6991-6998

[185] Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang and X.-H. Xia, Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis, ACS Nano, **2011**, 5, 4350-4358
[186] I. K. Moon, J. Lee, R. S. Ruoff and H. Lee, Reduced graphene oxide by chemical graphitization, Nat Commun, **2010**, 1, 73-79
[187] H. Feng, R. Cheng, X. Zhao, X. Duan and J. Li, A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide, Nat Commun, **2013**, 4, 1539-1547
[188] P. Cui, J. Lee, E. Hwang and H. Lee, One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures, Chem Commun **2011**, 47, 12370-12372
[189] A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu and K. Amine, Surface Characterization of Electrodes from High Power Lithium-Ion Batteries, J. Electro. Soc., **2002**, 149, A1358-A1369
[190] H. He, J. Klinowski, M. Forster and A. Lerf, A new structural model for graphite oxide, Chem. Phys. Lett., **1998**, 287, 53-56
[191] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, Carbon, **2007**, 45, 1558-1565
[192] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang and F. Zhang, Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation, Adv. Mater., **2008**, 20, 4490-4493
[193] J. P. Rourke, P. A. Pandey, J. J. Moore, M. Bates, I. A. Kinloch, R. J. Young and N. R. Wilson, The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets, Angew. Chem. Int. Ed., **2011**, 50, 3173-3177
[194] D. Luo, G. Zhang, J. Liu and X. Sun, Evaluation Criteria for Reduced Graphene Oxide, J. Phys. Chem. C, **2011**, 115, 11327-11335
[195] Y. Dong, K. He, L. Yin and A. Zhang, A facile route to controlled synthesis of Co 3 O 4 nanoparticles and their environmental catalytic properties, Nanotechnol., **2007**, 18, 435602-435608
[196] P. Shi, X. Dai, H. Zheng, D. Li, W. Yao and C. Hu, Synergistic catalysis of Co3O4 and graphene oxide on Co3O4/GO catalysts for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals, Chem. Engineering J., **2014**, 240, 264-270
[197] I. Abidat, N. Bouchenafa-Saib, A. Habrioux, C. Comminges, C. Canaff, J. Rousseau, T. W. Napporn, D. Dambournet, O. Borkiewicz and K. B. Kokoh, Electrochemically induced surface modifications of mesoporous spinels (Co3O4-d, MnCo2O4-d, NiCo2O4-d) as the origin of the OER activity and stability in alkaline medium, J. Mater. Chem. A., **2015**, 3, 17433-17444
[198] R. J. J. Jansen and H. van Bekkum, XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, Carbon, **1995**, 33, 1021-1027
[199] Q. He, Q. Li, S. Khene, X. Ren, F. E. López-Suárez, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López and G. Wu, High-Loading Cobalt Oxide Coupled with Nitrogen-Doped Graphene for Oxygen Reduction in Anion-Exchange-Membrane Alkaline Fuel Cells, J. Phys. Chem. C, **2013**, 117, 8697-8707
[200] T. Sharifi, G. Hu, X. Jia and T. Wågberg, Formation of Active Sites for Oxygen Reduction Reactions by Transformation of Nitrogen Functionalities in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes, ACS Nano, **2012**, 6, 8904-8912
[201] S. G. Victoria, A. M. Ezhil Raj and C. Ravidhas, An insight in the structural, morphological, electrical and optical properties of spray pyrolysed Co3O4 thin films, Mater. Chem. Phys., **2015**, 162, 852-859
[202] A.-M. Cao, J.-S. Hu, H.-P. Liang, W.-G. Song, L.-J. Wan, X.-L. He, X.-G. Gao and S.-H. Xia, Hierarchically Structured Cobalt Oxide (Co3O4): The Morphology Control and Its Potential in Sensors, J. Phys. Chem. B., **2006**, 110, 15858-15863

[203] L. Fu, Z. Liu, Y. Liu, B. Han, P. Hu, L. Cao and D. Zhu, Beaded Cobalt Oxide Nanoparticles along Carbon Nanotubes: Towards More Highly Integrated Electronic Devices, Adv. Mater., **2005**, 17, 217-221
[204] H. G. Meier, J. R. Vilche and A. J. Arvía, The electrochemical behaviour of cobalt in alkaline solutions part II. The potentiodynamic response of Co(OH)2 electrodes, J. Electroana. Chem. Interfacial Electrochem., **1982**, 138, 367-379
[205] W. T. Hong, M. Risch, K. A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich and Y. Shao-Horn, Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis, Energy Environ. Sci., **2015**, 8, 1404-1427
[206] G. A. Parks, The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems, Chem. Rev., **1965**, 65, 177-198
[207] M. E. G. Lyons and M. P. Brandon, The oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in alkaline solution part II Cobalt, Int. J. Electrochem. Sci, **2008**, 3, 1425-1462
[208] A. H. A. Monteverde Videla, S. Ban, S. Specchia, L. Zhang and J. Zhang, Non-noble Fe–NX electrocatalysts supported on the reduced graphene oxide for oxygen reduction reaction, Carbon, **2014**, 76, 386-400
[209] A. Habrioux, T. Napporn, K. Servat, S. Tingry and K. B. Kokoh, Electrochemical characterization of adsorbed bilirubin oxidase on Vulcan XC 72R for the biocathode preparation in a glucose/O2 biofuel cell, Electrochim. Acta, **2010**, 55, 7701-7705
[210] T. Zhang, C. He, F. Sun, Y. Ding, M. Wang, L. Peng, J. Wang and Y. Lin, Co3O4 nanoparticles anchored on nitrogen-doped reduced graphene oxide as a multifunctional catalyst for H2O2 reduction, oxygen reduction and evolution reaction, Sci. Rep., **2017**, 7, 43638-43649
[211] K. Kumar, C. Canaff, J. Rousseau, S. Arrii-Clacens, T. W. Napporn, A. Habrioux and K. B. Kokoh, Effect of the Oxide–Carbon Heterointerface on the Activity of Co3O4/NRGO Nanocomposites toward ORR and OER, J. Phys. Chem. C., **2016**, 120, 7949-7958
[212] I. Abidat, C. Morais, S. Pronier, N. Guignard, J. D. Comparot, C. Canaff, T. W. Napporn, A. Habrioux, A. S. Mamede, J. F. Lamonier and K. B. Kokoh, Effect of gradual reduction of graphene oxide on the CO tolerance of supported platinum nanoparticles, Carbon, **2017**, 111, 849-858
[213] G. He, M. Qiao, W. Li, Y. Lu, T. Zhao, R. Zou, B. Li, J. A. Darr, J. Hu, M. M. Titirici and I. P. Parkin, S, N-Co-Doped Graphene-Nickel Cobalt Sulfide Aerogel: Improved Energy Storage and Electrocatalytic Performance, Adv. Sci., **2017**, 4, 1600214-1600224
[214] H.-Y. Su, Y. Gorlin, I. C. Man, F. Calle-Vallejo, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo and J. Rossmeisl, Identifying active surface phases for metal oxide electrocatalysts: a study of manganese oxide bi-functional catalysts for oxygen reduction and water oxidation catalysis, Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, 14, 14010-14023
[215] P. W. Menezes, A. Indra, D. González-Flores, N. R. Sahraie, I. Zaharieva, M. Schwarze, P. Strasser, H. Dau and M. Driess, High-Performance Oxygen Redox Catalysis with Multifunctional Cobalt Oxide Nanochains: Morphology-Dependent Activity, ACS Catal., **2015**, 5, 2017-2027
[216] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang and J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, Energy Environ. Sci., **2011**, 4, 3167-3192
[217] A. J. Esswein, M. J. McMurdo, P. N. Ross, A. T. Bell and T. D. Tilley, Size-Dependent Activity of Co3O4 Nanoparticle Anodes for Alkaline Water Electrolysis, J. Phys. Chem. C, **2009**, 113, 15068-15072
[218] Z.-J. Jiang and Z. Jiang, Interaction Induced High Catalytic Activities of CoO Nanoparticles Grown on Nitrogen-Doped Hollow Graphene Microspheres for Oxygen Reduction and Evolution Reactions, Sci. Rep., **2016**, 6, 27081-27095

[219] M. Naebe, J. Wang, A. Amini, H. Khayyam, N. Hameed, L. H. Li, Y. Chen and B. Fox, Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites, Sci. Rep., **2014**, 4, 4375-4382
[220] T. Wang, H. Zhang, H. Luo, M. He, W. Wang and Y. Dai, Controlled synthesis of NiCo2O4 nanowires and nanosheets on reduced graphene oxide nanosheets for supercapacitors, J. Solid State Electrochem., **2015**, 19, 3309-3317
[221] R. Al-Jishi and G. Dresselhaus, Lattice-dynamical model for graphite, Phys. Rev. B, **1982**, 26, 4514-4522
[222] R. E. Shroder, R. J. Nemanich and J. T. Glass, Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy, Phys. Rev. B, **1990**, 41, 3738-3745
[223] L. C. Nistor, J. Van Landuyt, V. G. Ralchenko, T. V. Kononenko, E. D. Obraztsova and V. E. Strelnitsky, Direct observation of laser-induced crystallization of a-C:H films, Appl. Phys. A, **1994**, 58, 137-144
[224] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst and V. Meunier, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, Carbon, **2011**, 49, 2581-2602
[225] Y.-Z. Su, Q.-Z. Xu, G.-F. Chen, H. Cheng, N. Li and Z.-Q. Liu, One dimensionally spinel NiCo2O4 nanowire arrays: facile synthesis, water oxidation, and magnetic properties, Electrochim. Acta, **2015**, 174, 1216-1224
[226] I. Lorite, A. del Campo, J. J. Romero and J. F. Fernández, Isolated NAnoparticle Raman Spectroscopy, J. Raman Spectrosc., **2012**, 43, 889-894
[227] J. Wei, Y. Hu, Z. Wu, Y. Liang, S. Leong, B. Kong, X. Zhang, D. Zhao, G. P. Simon and H. Wang, A graphene-directed assembly route to hierarchically porous Co-Nx/C catalysts for high-performance oxygen reduction, J. Mater. Chem. A., **2015**, 3, 16867-16873
[228] M. Behazin, M. C. Biesinger, J. J. Noël and J. C. Wren, Comparative study of film formation on high-purity Co and Stellite-6: Probing the roles of a chromium oxide layer and gamma-radiation, Corrosion Sci., **2012**, 63, 40-50
[229] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, Appl. Surf. Sci., **2011**, 257, 2717-2730
[230] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens and R. L. Frost, Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs, J. Phys. Chem. C, **2010**, 114, 111-119
[231] R. Xu and H. C. Zeng, Mechanistic Investigation on Self-redox Decompositions of Cobalt−Hydroxide−Nitrate Compounds with Different Nitrate Anion Configurations in Interlayer Space, Chem. Mater., **2003**, 15, 2040-2048
[232] Z. Li, J. Wang, L. Niu, J. Sun, P. Gong, W. Hong, L. Ma and S. Yang, Rapid synthesis of graphene/cobalt hydroxide composite with enhanced electrochemical performance for supercapacitors, J. Power Sources, **2014**, 245, 224-231
[233] R. Wang, C. Xu, J. Sun, Y. Liu, L. Gao and C. Lin, Free-standing and binder-free lithium-ion electrodes based on robust layered assembly of graphene and Co3O4 nanosheets, Nanoscale, **2013**, 5, 6960-6967
[234] A. Bergmann, E. Martinez-Moreno, D. Teschner, P. Chernev, M. Gliech, J. F. de Araujo, T. Reier, H. Dau and P. Strasser, Reversible amorphization and the catalytically active state of crystalline Co3O4 during oxygen evolution, Nat Commun, **2015**, 6, 8625-8634
[235] X. Zhang, Y. Zhao and C. Xu, Surfactant dependent self-organization of Co3O4 nanowires on Ni foam for high performance supercapacitors: from nanowire microspheres to nanowire paddy fields, Nanoscale, **2014**, 6, 3638-3646
[236] L. Zhang, X. Zhang, L. Shen, B. Gao, L. Hao, X. Lu, F. Zhang, B. Ding and C. Yuan, Enhanced high-current capacitive behavior of graphene/CoAl-layered double hydroxide composites as electrode material for supercapacitors, J. Power Sources, **2012**, 199, 395-401

[237] M. Lefèvre, J. P. Dodelet and P. Bertrand, O2 Reduction in PEM Fuel Cells: Activity and Active Site Structural Information for Catalysts Obtained by the Pyrolysis at High Temperature of Fe Precursors, J. Phys. Chem. B., **2000**, 104, 11238-11247
[238] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, Origin of the Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity of Graphene-Based Catalysts: A Roadmap to Achieve the Best Performance, J. Am. Chem. Soc., **2014**, 136, 4394-4403
[239] Y. Holade, R. G. da Silva, K. Servat, T. W. Napporn, C. Canaff, A. R. de Andrade and K. B. Kokoh, Facile synthesis of highly active and durable PdM/C (M = Fe, Mn) nanocatalysts for the oxygen reduction reaction in an alkaline medium, J. Mater. Chem. A., **2016**, 4, 8337-8349
[240] Y. Zhao, S. Chen, B. Sun, D. Su, X. Huang, H. Liu, Y. Yan, K. Sun and G. Wang, Graphene-Co3O4 nanocomposite as electrocatalyst with high performance for oxygen evolution reaction, Sci. Rep., **2015**, 5, 7629-7636
[241] T. Y. Ma, S. Dai, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, Metal-organic framework derived hybrid Co3O4-carbon porous nanowire arrays as reversible oxygen evolution electrodes, J Am Chem Soc, **2014**, 136, 13925-13931
[242] D. Wang and D. Astruc, The recent development of efficient Earth-abundant transition-metal nanocatalysts, Chem. Soc. Rev., **2017**, 46, 816-854
[243] J. Masa, W. Xia, I. Sinev, A. Zhao, Z. Sun, S. Grützke, P. Weide, M. Muhler and W. Schuhmann, MnxOy/NC and CoxOy/NC Nanoparticles Embedded in a Nitrogen-Doped Carbon Matrix for High-Performance Bifunctional Oxygen Electrodes, Angewandte Chemie International Edition, **2014**, 53, 8508-8512
[244] L. Pan, H. Zhao, W. Shen, X. Dong and J. Xu, Surfactant-assisted synthesis of a Co3O4/reduced graphene oxide composite as a superior anode material for Li-ion batteries, J. Mater. Chem. A., **2013**, 1, 7159-7168
[245] V. R. Coluci, D. S. T. Martinez, J. G. Honório, A. F. de Faria, D. A. Morales, M. S. Skaf, O. L. Alves and G. A. Umbuzeiro, Noncovalent Interaction with Graphene Oxide: The Crucial Role of Oxidative Debris, J. Phys. Chem. C, **2014**, 118, 2187-2193
[246] G. He, L. Wang, H. Chen, X. Sun and X. Wang, Preparation and performance of NiCo2O4 nanowires-loaded graphene as supercapacitor material, Mater. Lett., **2013**, 98, 164-167
[247] E. Umeshbabu, G. Rajeshkhanna, P. Justin and G. R. Rao, Synthesis of mesoporous NiCo2O4-rGO by a solvothermal method for charge storage applications, RSC Advances, **2015**, 5, 66657-66666
[248] E. Umeshbabu, G. Rajeshkhanna and G. Ranga Rao, Effect of solvents on the morphology of NiCo2O4/graphene nanostructures for electrochemical pseudocapacitor application, J. Solid State Electrochem., **2015**, 20, 1837-1844
[249] M. Xu, R. Xu, Y. Zhao, L. Chen, B. Huang and W. Wei, Hierarchically porous Ni monolith@branch-structured NiCo2O4 for high energy density supercapacitors, Prog. Nat. Sci., **2016**, 26, 276-282
[250] H. Shi and G. Zhao, Water Oxidation on Spinel NiCo2O4Nanoneedles Anode: Microstructures, Specific Surface Character, and the Enhanced Electrocatalytic Performance, J. Phys. Chem. C, **2014**, 118, 25939-25946
[251] J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. Ríos and F. J. Berry, Characterization of the Nickel Cobaltite, NiCo2O4, Prepared by Several Methods: An XRD, XANES, EXAFS, and XPS Study, J. Solid State Chem., **2000**, 153, 74-81
[252] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart and N. S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, Surf. Sci., **2006**, 600, 1771-1779
[253] H.-Y. Wang, S.-F. Hung, H.-Y. Chen, T.-S. Chan, H. M. Chen and B. Liu, In Operando Identification of Geometrical-Site-Dependent Water Oxidation Activity of Spinel Co3O4, Journal of the American Chemical Society, **2016**, 138, 36-39

[254] C. Wei, Z. Feng, G. G. Scherer, J. Barber, Y. Shao-Horn and Z. J. Xu, Cations in Octahedral Sites: A Descriptor for Oxygen Electrocatalysis on Transition-Metal Spinels, Advanced Materials, **2017**, 29, n/a-n/a
[255] J. Wang, T. Qiu, X. Chen, Y. Lu and W. Yang, Hierarchical hollow urchin-like NiCo2O4 nanomaterial as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in alkaline medium, J. Power Sources, **2014**, 268, 341-348
[256] L. Trotochaud, J. K. Ranney, K. N. Williams and S. W. Boettcher, Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution, Journal of the American Chemical Society, **2012**, 134, 17253-17261
[257] I. Abidat, N. Bouchenafa-Saib, A. Habrioux, C. Comminges, C. Canaff, J. Rousseau, T. W. Napporn, D. Dambournet, O. Borkiewicz and K. B. Kokoh, Electrochemically induced surface modifications of mesoporous spinels (Co3O4-[small delta], MnCo2O4-[small delta], NiCo2O4-[small delta]) as the origin of the OER activity and stability in alkaline medium, Journal of Materials Chemistry A, **2015**, 3, 17433-17444
[258] I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov and J. Rossmeisl, Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces, ChemCatChem, **2011**, 3, 1159-1165
[259] C. Wang, J. Zhou and F. Du, Synthesis of Highly Reduced Graphene Oxide for Supercapacitor, J. Nanomater., **2016**, 2016, 1-7
[260] H. Zhang, H. Li, H. Wang, K. He, S. Wang, Y. Tang and J. Chen, NiCo2O4/N-doped graphene as an advanced electrocatalyst for oxygen reduction reaction, J. Power Sources, **2015**, 280, 640-648
[261] A. C. Mtukula, J. Shen, X. Bo and L. Guo, High utilization efficiency of NiCo2O4 supported on porous graphene as noble metal-free catalysts for oxygen reduction reaction, J. Alloys Compd., **2016**, 655, 229-237
[262] E. Fabbri, A. Habereder, K. Waltar, R. Kotz and T. J. Schmidt, Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction, Catalysis Science & Technology, **2014**, 4, 3800-3821
[263] T. Sönmez, S. J. Thompson, S. W. T. Price, D. Pletcher and A. E. Russell, Voltammetric Studies of the Mechanism of the Oxygen Reduction in Alkaline Media at the Spinels Co3O4and NiCo2O4, J. Electro. Soc., **2016**, 163, H884-H890
[264] M. Prabu, K. Ketpang and S. Shanmugam, Hierarchical nanostructured NiCo2O4 as an efficient bifunctional non-precious metal catalyst for rechargeable zinc-air batteries, Nanoscale, **2014**, 6, 3173-3181
[265] S. Sorrell, Reducing energy demand: A review of issues, challenges and approaches, Renew. Sustainable Energy Rev., **2015**, 47, 74-82
[266] D. Larcher and J. M. Tarascon, Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, Nat Chem, **2015**, 7, 19-29
[267] A. Ilie, M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau and S. Martemianov, Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of Direct Glycerol Solid Alkaline Membrane Fuel Cells, J. Power Sources, **2011**, 196, 4965-4971
[268] T. J. Omasta, L. Wang, X. Peng, C. A. Lewis, J. R. Varcoe and W. E. Mustain, Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane fuel cells, J. Power Sources, **2017**, In Press
[269] J. R. Varcoe, Investigations of the ex situ ionic conductivities at 30 degrees C of metal-cation-free quaternary ammonium alkaline anion-exchange membranes in static atmospheres of different relative humidities, Phys. Chem. Chem. Phys., **2007**, 9, 1479-1486
[270] D. L. Zugic, I. M. Perovic, V. M. Nikolic, S. L. Maslovara and M. P. M. Kaninski, Enhanced Performance of the Solid Alkaline Fuel Cell Using PVA-KOH Membrane, Int. J. Electrochem. Sci., **2013**, 8, 949-957

[271] H. Zhang, H. Ohashi, T. Tamaki and T. Yamaguchi, Water Movement in a Solid-State Alkaline Fuel Cell Affected by the Anion-Exchange Pore-Filling Membrane Properties, J. Phys. Chem. C, **2013**, 117, 16791-16801
[272] Z. Lu, W. Xu, J. Ma, Y. Li, X. Sun and L. Jiang, Superaerophilic Carbon-Nanotube-Array Electrode for High-Performance Oxygen Reduction Reaction, Adv Mater, **2016**, 28, 7155-7161
[273] C. Yang, Preparation and characterization of electrochemical properties of air cathode electrode, Int. J. Hydrogen Energy, **2004**, 29, 135-143
[274] J. Sanetuntikul and S. Shanmugam, High pressure pyrolyzed non-precious metal oxygen reduction catalysts for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells, Nanoscale, **2015**, 7, 7644-7650
[275] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H.-L. Wang and L. Dai, Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition, Nano Energy, **2016**, 29, 83-110
[276] H. Osgood, S. V. Devaguptapu, H. Xu, J. Cho and G. Wu, Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media, Nano Today, **2016**, 11, 601-625
[277] J. W. D. Ng, M. Tang and T. F. Jaramillo, A carbon-free, precious-metal-free, high-performance O2 electrode for regenerative fuel cells and metal–air batteries, Energy Environ. Sci., **2014**, 7, 2017-2024
[278] X. Wu and K. Scott, A non-precious metal bifunctional oxygen electrode for alkaline anion exchange membrane cells, J. Power Sources, **2012**, 206, 14-19
[279] J. Zhang, Z. Xia and L. Dai, Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage, Sci. Adv., **2015**, 1, 1-19
[280] V. Ramani, H. R. Kunz and J. M. Fenton, The polymer electrolyte fuel cell, Electrochem. Soc. Interface **2004**, 13, 17-19
[281] H. Yanagi and K. Fukuta, Anion Exchange Membrane and Ionomer for Alkaline Membrane Fuel Cells (AMFCs), ECS Trans., **2008**, 16, 257-262
[282] H. Bunazawa and Y. Yamazaki, Influence of anion ionomer content and silver cathode catalyst on the performance of alkaline membrane electrode assemblies (MEAs) for direct methanol fuel cells (DMFCs), J. Power Sources, **2008**, 182, 48-51
[283] Y. Oshiba, J. Hiura, Y. Suzuki and T. Yamaguchi, Improvement in the solid-state alkaline fuel cell performance through efficient water management strategies, J. Power Sources, **2017**, 345, 221-226

Résumé

Le dihydrogène (H_2) se présente comme le futur vecteur énergétique pour une économie basée sur des ressources propres et respectueuses de l'environnement. Il est le combustible idéal de la pile à combustible régénérative constituée de deux entités : un électrolyseur pour sa production, et une pile à combustible pour sa conversion directe en énergie électrique. Ce système présente l'avantage d'être compact et autonome. Cependant, l'amélioration de l'activité catalytique des matériaux, leur stabilité et l'élimination de métaux nobles dans leur composition sont nécessaires. Des catalyseurs bifonctionnels à base de métaux de transition associés au graphène ont alors été synthétisés. L'interaction oxyde- graphène a été étudiée sur un catalyseur Co_3O_4/NRGO. À faible teneur en cobalt, l'interaction entre les atomes de cobalt de l'oxyde et les atomes d'azote greffés sur les plans de graphène a été observée par voltammétrie cyclique. Cette interaction est responsable d'une diminution de la taille des nanoparticules de cobaltite et de l'activité de celles-ci vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène (RRO). La substitution du cobalt par le nickel dans des structures de type spinelle ($NiCo_2O_4$/RGO) obtenu par voie solvothermale, a permis d'améliorer les performances électrocatalytiques vis-à-vis de la RRO et de la RDO. Ce matériau et un autre de type Fe-N-C préparé en collaboration avec un laboratoire de l'Université Technique de Berlin ont servi de cathode dans des études préliminaires réalisées en configuration pile à combustible alcaline à membrane échangeuse d'anion (SAFC).

Mots clés : Électrocatalyse, graphène, réaction de réduction du dioxygène (RRO), réaction de dégagement du dioxygène (RDO), pile à combustible régénérative, métaux de transition.

Abstract

Hydrogen, as an environmentally friendly future energy vector, is a non-toxic and convenient molecule for regenerative fuel cell, which connects two different technologies: an electrolyzer for H_2 production, and a fuel cell for its direct conversion to electric energy. This kind of system possesses many advantages, such as lightness, compactness and more autonomy. However, improvement of activity and durability of electrode materials free from noble metals in their composition is needed. Thereby, bifunctional catalysts composed of transition metals deposited onto graphene-based materials were synthesized. The interaction between the metal atom of the oxide and the graphene doped heteroatom in the Co_3O_4/NRGO catalyst was investigated physicochemically. With a low cobalt loading, the interaction between cobalt and nitrogen was characterized by cyclic voltammetry, which revealed that it was responsible for decreasing the oxide nanoparticle size, as well as increasing the material activity towards the oxygen reduction reaction (ORR). The substitution of Co by Ni in the spinel structure ($NiCo_2O_4$/RGO) obtained by solvothermal synthesis, allowed the enhancement of the electrocatalytic performances towards the ORR and OER. Moreover, this catalyst as well as another material prepared in collaborative program with a lab from Technical University of Berlin were used as cathode in preliminary studies undertaken on solid alkaline fuel cell (SAFC).

Keywords: Electrocatalysis, graphene, oxygen reduction reaction (ORR), oxygen evolution reaction (OER), regenerative fuel cell, transition metals.