



Matériaux pour les batteries Li-AIR : nouvelles approches vers des nano-hétérostructures spinelles/graphène pour électrode à air

Emmanuelle Cazayus-Claverie

► To cite this version:

Emmanuelle Cazayus-Claverie. Matériaux pour les batteries Li-AIR : nouvelles approches vers des nano-hétérostructures spinelles/graphène pour électrode à air. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066508 . tel-01949308

HAL Id: tel-01949308

<https://theses.hal.science/tel-01949308>

Submitted on 10 Dec 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Matériaux pour les batteries Li-AIR : ***Nouvelles approches vers des nano-hétérostructures*** ***spinelles/graphène pour électrode à air***

Par Emmanuelle CAZAYUS-CLAVERIE

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Corinne CHANEAC

Soutenance prévue le 8 décembre 2017

Devant un jury composé de :

Lorenzo STIEVANO	Professeur des Universités	Rapporteur
Benoit PICHON	Maître de conférences	Rapporteur
Christine MENAGER	Professeure des Universités	Examinatrice
Mona TREGUER-DELAPIERRE	Professeure des Universités	Examinatrice
Katia FAYERBERG	Maître de conférences	Examinatrice
Aurélien HABRIOUX	Maître de conférences	Examineur
Corinne CHANEAC	Professeure des Universités	Directrice de thèse
Olivier DURUPHTY (invité)	Maître de conférences	Co-directeur de thèse
David PORTEHAULT (invité)	Chargé de recherches	Co-directeur de thèse

Table des matières

Avant-propos	5
---------------------------	---

Chapitre1 : Eléments de contexte sur la synthèse des nanomatériaux oxyde spinelle de métaux de transition et leur utilisation au sein des batteries LiAir

1. Contexte du projet ANR matériau	11
1.1 Batteries métal-air	11
1.2 Matériaux d'électrode	13
2. Méthodes et stratégies pour la synthèse de nanospinelles	16
3. Généralités sur la synthèse hydrothermale par précipitation des ions en solution.....	19
3.1 Nature des complexes en solution aqueuse	19
3.2 Condensation des ions en solution	20
3.3 Réactivité des ions en solution aqueuse	21
3.3.1 Composés du cobalt.....	21
3.3.2 Composés du nickel.....	22
3.3.3 Composés du fer.....	23
3.3.4 Composés du manganèse.....	23
3.4 Formation du solide en solution aqueuse par nucléation homogène : cristallisation classique	24
3.5 Formation du solide en solution aqueuse par nucléation homogène : voie(s) de cristallisation « non-classique »	26
4. Apport des micro-ondes à la synthèse de nanoparticules	28
4.1 Caractéristiques du chauffage micro-onde	28
4.2 Avantages et limitations des synthèses assistées par chauffage micro-onde	29
4.3 Dispositifs expérimentaux.....	30
4.4 Synthèse de nanoparticules cristallines activée par micro-ondes.....	32
Conclusion du chapitre 1.....	33
Bibliographie du chapitre 1.....	34

Chapitre 2 : Obtention d'un catalyseur bifonctionnel nanocomposite : Co₃O₄ supporté sur oxyde de graphène réduit

1. Bibliographie de l'électrochimie.....	39
1.1 Les oxydes spinelle en OER.....	39
1.1.1 Structure spinelle	39
1.1.2 Rôles de Co ²⁺ et Co ³⁺ en OER.....	40
1.1.3 Stratégies pour l'amélioration de l'activité catalytique de Co ₃ O ₄	42
1.1.4 Co ₃ O ₄ supporté	44
1.1.5 Bilan sur les catalyseurs pour l'OER.....	44
1.2 Catalyse en ORR	45
1.2.1 Matériaux carbonés et composites	45
1.2.2 Site actif du spinelle Co ₃ O ₄ en ORR	46
1.2.3 Bilan sur les catalyseurs pour l'ORR	48
1.3. Choix d'un nanomatériau composite comme catalyseur bi-fonctionnel	48
2. Obtention et optimisation du catalyseur.....	49
2.1 Synthèse et caractérisations des nanoparticules de Co ₃ O ₄	50
2.1.1 Etat de l'art	50
2.1.2 Protocole de synthèse	51

2.1.3 Influence du pH	52
2.1.4 Influence de la température	54
2.1.5 Influence du solvant de synthèse	57
2.1.6 Influence de la durée de synthèse	59
2.2 Obtention et caractérisations des différents types de RGO.....	60
2.2.1 De l'oxyde de graphène à l'oxyde de graphène réduit	60
2.2.2 Différents degrés de réduction du RGO	63
2.3 Synthèse et caractérisations des matériaux supportés	67
2.3.1 Synthèse des nanocomposites par voie micro-onde	67
2.3.2 Caractérisation.....	69
2.3.3 Détermination de la composition du composite par analyse thermogravimétrique	72
2.3.4 Interface Co_3O_4 /carbone : analyse par XPS	74
2.3.5 Impact des micro-ondes sur RGO : étude par spectroscopie Raman	77
2.3.6 Comparaison avec une synthèse hydrothermale par chauffage conventionnel	78
2.4 Caractérisations électrochimiques.....	80
2.4.1 Démonstration expérimentale du caractère bifonctionnel du catalyseur composite	80
2.4.2 Caractérisation détaillée des propriétés des nanocomposites en ORR.....	82
2.4.3 Caractérisation détaillée des propriétés des nanocomposites en OER	84
2.5 Vers un matériau optimisé pour les batteries Li-air : passage aux RGO dopés	85
2.5.1 Choix des hétéroatomes.....	85
2.5.2 Influence du taux de charge.....	87
Conclusion du chapitre 2.....	89
Bibliographie du chapitre 2.....	90

Chapitre 3 : Oxydes spinelles bicationiques composés de métaux de transitions

1. Intérêt des spinelles bicationiques en électrocatalyse	101
1.1 De Co_3O_4 à NiCo_2O_4	101
1.1.1 Spinelles bicationiques $\text{A}_x\text{B}_{3-x}\text{O}_4$	101
1.1.2 Cas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	102
1.1.3 Activité de NiCo_2O_4 en ORR	103
1.2 Autres spinelles bicationiques à base de cobalt	103
1.2.1 $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$: activité électrocatalytique en ORR et OER	103
1.2.2 CoFe_2O_4 / RGO	104
2. Composé NiCo_2O_4	105
2.1 Synthèse hydrothermale NiCo_2O_4 assistée par micro-ondes.....	105
2.1.1 Dans la littérature	105
2.1.2 Synthèse par coprécipitation à $\text{pH} \leq 10$	108
2.1.3 Synthèse par coprécipitation à $\text{pH} > 10$	125
2.2 Composite $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{N, S RGO}$	133
2.2.1 Synthèse en deux étapes à $\text{pH} 9$ (voie 1).....	133
2.2.2 Synthèse en une étape à $\text{pH} 11$ (voie 2)	141
2.3 Caractérisations électrochimiques des spinelles bicationiques nickel/cobalt en OER.....	145
2.3.1 Spinelles non supportés : comparaison des différentes méthodes de synthèse d'oxydes	145
2.3.2 Spinelles supportés sur N, S RGO.....	148
3. Composé CoFe_2O_4	153
3.1 Synthèse hydrothermale CoFe_2O_4 assistée par micro-ondes.....	153
3.1.1 Dans la littérature	153
3.1.2 Synthèse.....	154

3.1.3 Composite $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{RGO}$ N, S	165
3.1.4 Propriétés électrochimiques	173
3.1.5 Etude Raman des spinelles CoFe_2O_4	175
4. Généralisation de la méthode de synthèse à d'autres oxydes spinelle bicationiques.....	180
4.1 Synthèse hydrothermale de CoMn_2O_4 assistée par micro-ondes	180
4.1.1 Synthèse.....	180
4.1.2 Résultats	182
4.2 Synthèse hydrothermale de NiFe_2O_4 assistée par micro-ondes	184
4.2.1 Synthèse.....	184
4.2.2 Caractérisations	185
Conclusion du chapitre 3.....	188
Bibliographie du chapitre 3.....	190

Conclusion	197
-------------------------	-----

Annexe 1. Matériels et Méthodes

1. Modes opératoires détaillés.....	203
1.1 Synthèses en l'absence de RGO.....	203
1.2 Synthèses en présence de RGO.....	204
2. Diffraction des rayons X.....	205
2.1 Acquisition des données.....	205
2.2 Diffractogrammes de référence des phases rencontrées.....	206
2.3 Détermination de la taille apparente des cristallites.....	209
3. Microscopie électronique en transmission.....	210
3.1 Microscopie électronique à balayage : analyse dispersive en énergie des rayons X	210
3.2 Spectroscopie de photoélectrons X	211
3.3 Adsorption-désorption d'azote.....	211
3.4 Analyses thermogravimétriques.....	211
4. Techniques de caractérisation électrochimiques.....	212
4.1 Préparation et dépôt des encres catalytiques	212
4.2 Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel	212

Annexe 2. Concepts électrochimiques

1. Cinétique d'électrocatalyse : critères de mesure et modélisation théorique de l'OER (Oxygen Evolution Reaction)	217
1.1 Cinétique de l'électrocatalyse : Généralités	217
1.2 Surtension.....	217
1.3 Densité de courant d'échange	219
1.4 Equation et pente de Tafel.....	220
2. Cinétique de l'électrocatalyse : Transfert d'électrons et mécanisme de l'OER.....	222
2.1 Réaction mono/multi électronique	222
2.2 Mécanisme de l'OER	224
2.3 Cadre de l'étude pour l'OER.....	225
3. Généralités sur l'ORR (Oxygen Reduction Reaction).....	227
3.1 Mécanisme de l'ORR	227
3.2 Analyse des données en ORR	230
Bibliographie.....	234

Annexe 3. Spectres XPS

1. Spectres du chapitre 2 : Oxyde de cobalt supporté sur RGO.....	239
2. Spectres du chapitre 3 : oxydes mixtes de cobalt et de nickel	240

Avant-propos

Les nanoparticules doivent leur nom au fait qu'au moins une de leurs dimensions est inférieure à 100 nanomètres et plus généralement de l'ordre de quelque nanomètre. Cette dimension coïncide avec l'ordre de grandeur caractéristique de plusieurs phénomènes physiques conférant ainsi à l'objet des propriétés particulières qui trouvent des applications dans des domaines variés, allant du magnétisme (relaxation superparamagnétique), à l'optique (fluorescence des quantum dots) en passant par l'électronique (spintronique et magnéto-résistance géante). L'autre spécificité de ces matériaux est leur surface spécifique élevée. Cette interface entre le matériau et le milieu extérieur est d'ailleurs particulièrement intéressante pour les applications dans le domaine de la catalyse.

Par ailleurs les nanomatériaux possèdent des propriétés intéressantes pour le stockage d'énergie. Ainsi la fabrication des premières générations de batteries lithium-air, qui est l'un des grands enjeux actuels dans le domaine des transports et des communications nécessite au préalable la conception d'une électrode à air au niveau de laquelle se produisent les réactions d'ORR (*Oxygen Reduction Reaction*) et d'OER (*Oxygen Evolution Reaction*). Une composition d'électrode ayant démontré son efficacité en tant que catalyseurs vis-à-vis de ces deux réactions, est la combinaison d'oxydes de métaux de transition et de matériaux carbonés¹. Malgré leurs avantages liés à leur grande réactivité, les nanomatériaux possèdent aussi leur revers dans le cadre du stockage et de la conversion de l'énergie. En effet, la grande réactivité des nanoparticules est susceptible de catalyser des réactions non souhaitées comme la décomposition du matériau carboné ou bien les nanoparticules, moins stables, peuvent se dissoudre dans l'électrolyte lorsque le potentiel de fonctionnement est appliqué.

Concernant la synthèse des nanoparticules, une littérature très riche porte sur le contrôle de leur morphologie et de leur taille *via* différents mécanismes de nucléation-croissance en solution (mécanismes proposés dans les années 1920, avec les travaux de LaMer² notamment) ou encore des phénomènes de cristallisation dits « non classiques » (mécanismes dévoilés depuis la fin des années 1990³). En outre, ce type de synthèse présente le double avantage d'être plus facile à mettre en œuvre au laboratoire et à transposer à plus grande échelle que des méthodes physiques. Ainsi, les travaux d'Egon Matijevic ont montré que la précipitation en milieu aqueux permet d'ajuster la forme et la taille des particules d'oxydes de métaux de transition en modulant les conditions de croissance du solide, en particulier le pH, la température de synthèse et la concentration des précurseurs métalliques⁴. D'autres approches possibles consistent à utiliser des patrons, ou *templates* en anglais, comme par exemple les silices mésoporeuses, au sein desquelles les particules sont confinées⁵ ou encore à ajouter des surfactants qui s'adsorbent et orientent la croissance des particules⁶. L'utilisation

de patrons en silice (qui nécessitent une étape supplémentaire pour ôter la silice) ou bien de surfactants (qui requièrent de se placer en milieu organique) impliquent des procédés coûteux en termes de purification et de recyclage qui ont de surcroît un impact non négligeable pour l'environnement. C'est pourquoi nous avons choisi d'opter pour une démarche de synthèse par précipitation dans l'eau qui s'inscrit dans le cadre plus large de la « chimie verte ». En effet, depuis près d'une trentaine d'années, l'équipe Matériaux Hybrides Nanostructurés du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris a développé des techniques pour la synthèse « bottom-up » de nanoparticules en milieu aqueux et à des températures dans le domaine de la « chimie douce » et les a appliquées à la synthèse d'une grande variété de nanomatériaux (hydroxydes et oxydes de fer, de manganèse, de cobalt ainsi que plusieurs oxydes mixtes^{7,8}) avec des caractéristiques contrôlées (structure cristalline, taille, morphologie, dispersion dans des matrices solides ou liquides...).

Ce travail de thèse aborde la synthèse contrôlée et activée par irradiation micro-onde de nanoparticules d'oxydes spinelles de métaux de transition, de compositions variées ainsi que de nanocomposites particules d'oxydes métalliques/feuilletés d'oxyde de graphène réduit. La thèse s'inscrit dans le cadre du projet collaboratif ANR *E-Air*, qui implique deux autres partenaires académiques (l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers et l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille) et deux partenaires industriels (EDF et Solvay), et qui a pour but de développer des catalyseurs bi-fonctionnels de production et de réduction du dioxygène. Ainsi, les propriétés électrocatalytiques des nanocomposites synthétisés à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (pour la partie graphène) et au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (pour la partie oxyde et pour les composites) ont été étudiées à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers afin d'évaluer l'influence des différents paramètres de synthèse sur le comportement électrochimique ainsi que leur stabilité en condition d'électrocatalyse pendant de longues durées (une centaine d'heures). D'autre part, une analyse fine des caractéristiques structurales et des propriétés d'interface de ces mêmes matériaux est effectuée à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille à l'aide en particulier de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. Dans le cadre de ce projet, l'entreprise Solvay intervient plus particulièrement sur la formulation des électrodes tandis qu'EDF a pour objectif d'assembler ces matériaux dans des demi-cellules de batteries Li-air. Ces dernières études sont en cours à l'heure de l'envoi de ce manuscrit de thèse. L'organisation en projet collaboratif entre plusieurs laboratoires implique de nombreux échanges d'échantillons en plus des interactions scientifiques entre les différents partenaires. Cela implique aussi que certains résultats mentionnés dans le manuscrit ont été fournis par les partenaires du projet et sont utilisés ici pour enrichir la discussion sur la synthèse des objets d'intérêt. La finalité de la performance électrocatalytique est ici mise en regard des caractéristiques du nanomatériau préparé.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres. Dans un premier temps, le cadre scientifique et les enjeux techniques du projet ANR sont explicités plus en détail. Les notions nécessaires à la compréhension des phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors de la synthèse assistées par chauffage micro-onde sont introduites. Ensuite, la synthèse du système de référence oxyde de cobalt Co_3O_4 /graphène est présentée. Celle-ci a permis l'optimisation des conditions de précipitation des nanoparticules vis-à-vis de la phase cristalline désirée (oxyde spinelle) et de la taille des particules (nanoparticules d'une dizaine de nanomètres de diamètre). Un autre volet important du travail concerne le choix du graphène utilisé par la suite pour permettre le meilleur ancrage possible des particules d'oxyde. En effet, en collaboration avec l'IC2MP à Poitiers, nous avons cherché à mieux comprendre la relation entre le(s) traitement(s) réducteur(s) subi(s) par l'oxyde de graphène et les groupements fonctionnels en surface résiduels qui servent de point d'ancrage à la nucléation hétérogène des nanoparticules d'oxyde. De manière générale pour les différents systèmes présentés, nous avons porté une attention particulière à l'élucidation des relations conditions de synthèse-structure-nanostructure-propriétés électrocatalytiques. Enfin, la dernière partie du manuscrit montre que ces synthèses assistées par chauffage micro-onde en conditions douces (au plus quelques centaines de degrés Celcius) permet l'obtention d'une grande variété d'oxydes bicationiques à base de métaux de transition d'intérêt de structure spinelle, utilisables en électrocatalyse notamment. Dans cette dernière étude, les spécificités et les enjeux de la précipitation de plusieurs cations au sein d'une même maille cristalline sont abordés. La relation entre le comportement en solution des espèces cationiques et la composition de la phase solide pour différents couples de métaux de transition (Co/Ni, Co/Fe, Co/Mn, Ni/Fe. et Mn/Fe) est discutée.

Bibliographie

1. Sun, Chunwen ; Li, Fan ; Ma, Chao ; Wang, Yan; Ren, Yulan; Yang, Wei ; Ma, Zhaohui ; Li, Jianqi ; Chen, Yujin; Kim, Youngsik; Chen, L. Graphene–Co₃O₄ nanocomposite as an efficient bifunctional catalyst for lithium–air batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 7188–7196 (2014).
2. LaMer Dinegar, H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
3. Whitelam, Stephen ; Joester, Derk ; Zhang, Hengzhong; Rimer, Jeffrey D ; Navrotsky, Alexandra ; Banfield, Jillian F ; Wallace, Adam F ; Michel, F Marc ; Meldrum, Fiona C ; Cölfen, Helmut ; Dove, P. M. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic and geologic environments. *Sci* **349**, 0–9 (2015).
4. Matijevie, E. Preparation and Properties of Uniform Size Colloids. *Chem. Mater.* **5**, 412–426 (1993).
5. Jiao, F. & Frei, H. Nanostructured cobalt oxide clusters in mesoporous silica as efficient oxygen-evolving catalysts. *Angew. Chemie* **48**, 1841–1844 (2009).
6. Garnweitner, G. & Niederberger, M. Organic chemistry in inorganic nanomaterials synthesis. *J. Mater. Chem.* **18**, 1171–1182 (2008).
7. Jolivet, Jean-Pierre ; Chanéac, Corinne; Tronc, E. Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chem. Commun.* **0**, 481–487 (2004).
8. Pottier, Agnès ; Cassaignon, Sophie ; Chanéac, Corinne ; Villain, Françoise ; Tronc, Elisabeth ; Jolivet, J.-P. Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **13**, 877–882 (2003).

Chapitre 1 : Eléments de contexte sur la
synthèse des nanomatériaux oxyde spinelle
de métaux de transition et leur utilisation au
sein des batteries Li-air

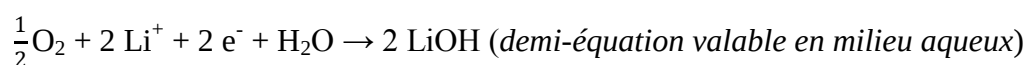
Table des matières

1	Contexte du projet ANR matériau	11
1.1	Batteries métal-air	11
1.2	Matériaux d'électrode	13
2	Méthodes et stratégies pour la synthèse de nanospinelles	16
3	Généralités sur la synthèse hydrothermale par précipitation des ions en solution.....	19
3.1	Nature des complexes en solution aqueuse	19
3.2	Condensation des ions en solution	20
3.3	Réactivité des ions en solution aqueuse	21
3.3.1	Composés du cobalt	21
3.3.2	Composés du nickel	22
3.3.3	Composés du fer	23
3.3.4	Composés du manganèse	23
3.4	Formation du solide en solution aqueuse par nucléation homogène : cristallisation classique	24
3.5	Formation du solide en solution aqueuse par nucléation homogène : voie(s) de cristallisation « non-classique ».....	26
4	Apport des micro-ondes à la synthèse de nanoparticules	28
4.1	Caractéristiques du chauffage micro-onde	28
4.2	Avantages et limitations des synthèses assistées par chauffage micro-onde	29
4.3	Dispositifs expérimentaux.....	30
4.4	Synthèse de nanoparticules cristallines activée par micro-ondes.....	32
	Conclusion du chapitre 1	33
	Bibliographie du chapitre 1.....	34

1 Contexte du projet ANR matériau

1.1 Batteries métal-air

Les progrès de ces dernières décennies dans la technologie des batteries lithium-ion ont conduit à la commercialisation de systèmes rechargeables à longue durée de vie qui ont rapidement été intégrés dans des dispositifs électroniques mobiles (téléphones portables, ordinateurs, appareils photos numériques...) ainsi que dans les premiers véhicules électriques. En effet, les avantages des batteries Li-ion sont notamment leur grande efficacité énergétique (supérieure à 90 %) et le nombre de cycles de charge-décharge pouvant être effectués avec une perte d'efficacité limitée (environ 5000). Néanmoins la marge d'amélioration qui peut être attendue à partir de ces systèmes que ce soit en termes de performance ou bien de coût (à l'heure actuelle autour de 600 \$/kWh) reste modeste. En effet, les batteries Li-ion reposent sur le principe suivant ; lors de la phase de décharge, l'ion Li^+ est libéré par une matrice de graphite et se déplace vers le matériau de l'électrode positive (dioxyde de cobalt ou de manganèse), à l'inverse, lors de la charge, l'ion Li^+ est relargué par l'électrode positive et va s'insérer dans la phase graphitique (électrode négative). Mais les performances des accumulateurs Li-ion sont intrinsèquement limitées par l'insertion du lithium au sein du dioxyde de cobalt ou de manganèse. Or, si l'on veut généraliser l'utilisation des batteries à d'autres applications comme le stockage d'électricité résidentiel ou encore rendre le véhicule électrique compétitif vis-à-vis des moteurs à essence, il est nécessaire d'en améliorer de manière significative les performances et d'en réduire encore le coût. Il faut alors envisager un changement de technologie vers les batteries métal-air, qui contrairement aux systèmes Li-ion ne sont pas limitées par la capacité de l'électrode positive car elles utilisent directement l'oxygène de l'air (cf. *Figure 1*). En effet, le fonctionnement des batteries Li-air repose sur la même idée générale que pour les batteries Li-ion : pendant la décharge, les ions lithium se déplacent de l'anode vers la cathode au sein de l'électrolyte tandis que les électrons font de même à travers le circuit électrique et c'est le cheminement inverse qui a lieu pendant la charge. Dans le cas des batteries Li-air, l'anode est constituée de lithium métallique qui libère Li^+ par oxydation lors de la décharge suivant la demi-équation : $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$. Du côté de l'électrode positive, lors de la décharge, le dioxygène de l'air va réduire l'ion lithium pour former LiOH :



Durant la charge, c'est l'inverse qui se produit : LiOH cède deux électrons et génère du dioxygène ainsi que deux ions Li^+ qui, après avoir traversé l'électrolyte, réagissent sur l'électrode négative pour former du lithium métallique en captant un électron. A noter qu'il existe quatre approches différentes pour la réalisation pratique des batteries Li-air en fonction de l'électrolyte employé : aqueux, organique, hybride ou solide. Les avantages de l'électrolyte aqueux, qui est la technologie choisie dans le cadre du projet ANR E-Air, se situent du point de vue environnemental (recyclage facilité), du coût, de la sécurité (en cas de fuite de l'électrolyte), ainsi que des performances puisque l'électrolyte aqueux permet d'atteindre des tensions de décharge plus élevées. Néanmoins, le lithium métallique réagit avec l'eau, c'est pourquoi le design de ce type de batteries nécessite une membrane protectrice de l'anode¹.

On estime que les batteries Li-air sont susceptibles d'atteindre des densités énergétiques dépassant les 500 Wh/kg pour une durée de vie de 3000 cycles et une efficacité supérieure à 75 %. Quant aux accumulateurs zinc-air, ils permettraient d'abaisser le coût à 100 \$/kWh pour des densités d'énergie équivalentes à celles des batteries Li-ion (cf. *Tableau 1*).

Technologie	Li-ion	Li-air	Zn-air
Densité énergétique	200 Wh/kg	600 Wh/kg (théorie)	250 Wh/kg (théorie)
Durée de vie	5000 cycles	>3000 cycles (avec bi-électrode)	>3000 cycles (avec bi-électrode)
Efficacité	>90 %	75 %	75 %
Coût	600 \$/kWh	200 \$/kWh	100 \$/kWh
Equivalent kilométrage véhicule électrique	160 km	>225 km	>550 km
Disponibilité	Commercialisée	R&D	En développement

Tableau 1 : Comparaison des différentes technologies de batteries (source des données : EDF)

Actuellement, l'un des verrous technologiques majeurs est que ces batteries métal-air existent uniquement sous forme de batteries « primaires », c'est-à-dire qu'elles ne sont pas rechargeables. Ceci est lié principalement à l'électrode positive à air qui fait l'objet de ce projet ANR E-Air. En effet, les deux challenges vis-à-vis de l'électrode à air sont d'une part d'améliorer sa stabilité lors de la décharge et d'autre part de diminuer les surtensions à la charge dues à la mauvaise réversibilité du couple redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sur l'électrode positive (*Figure 1*). A l'heure actuelle, la réversibilité de l'électrode positive au sein des batteries métal-air est assurée par deux électrodes complémentaires ; l'une pour la charge (OER, Oxygen Evolution Reaction) et l'autre pour la décharge (ORR, Oxygen Reduction Reaction)². L'inconvénient est que cette « double électrode » rend la cellule plus

complexe et alourdit la batterie, limitant ainsi la densité énergétique. A ce jour, aucune électrode à air réellement réversible, qui permettrait de s'affranchir de ces deux électrodes, n'a été développée. Une électrode à air à la fois réversible, stable et fonctionnant en milieu aqueux simplifierait grandement le design des batteries métal-air tout en réduisant leur prix et en améliorant la densité d'énergie. Une telle électrode servirait en outre au développement de piles à combustibles réversibles, qui rencontrent les mêmes difficultés que la technologie métal-air.

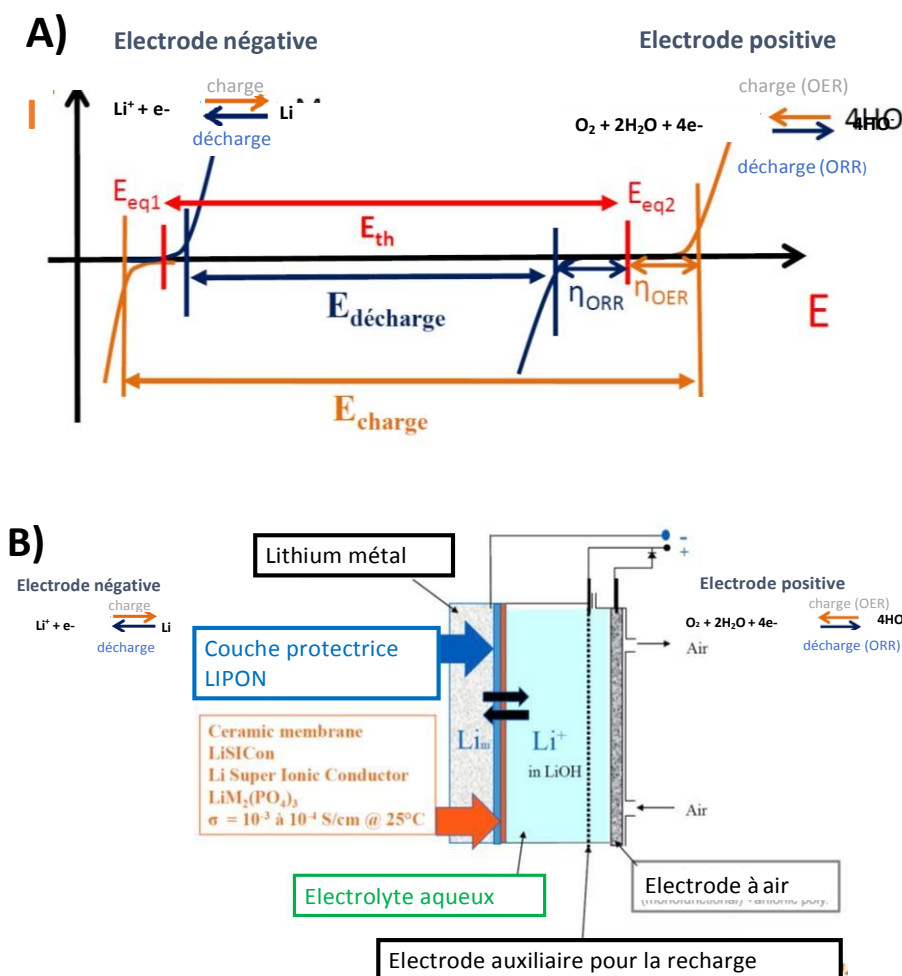


Figure 1 : A) Représentation schématique des courbes de polarisation pour les accumulateurs métal-air. Ces courbes montrent que la densité d'énergie et le rendement énergétique de ces systèmes sont limités par les surtensions en ORR (η_{ORR}) et en OER (η_{OER}). En effet, c'est de là que provient la différence entre les potentiels de charge et de décharge. B) Schéma de principe d'une batterie Li-air à deux électrodes positives (LIPON = Lithium Phosphorous OxyNitride)

1.2 Matériaux d'électrode

L'ORR et l'OER sont des réactions limitées cinétiquement. Elles sont catalysées généralement par des espèces à base de métaux nobles en électrolytes acides. Néanmoins, les électrolytes alcalins engendrent des cinétiques plus favorables pour ces réactions et ne requièrent pas de catalyseurs à

base de métaux nobles³. Les recherches actuelles se focalisent donc sur le développement de catalyseurs sans métaux nobles pour électrode à air et fonctionnant en électrolyte alcalin, qui puissent être stables dans la gamme de potentiels d'OER, au contraire par exemple de MnO_2 , pour lequel Mn (IV) s'oxyde en Mn (VII) durant la charge². D'autre part, l'électrode à air conventionnelle contient du noir de carbone, également instable puisqu'il se corrode aux potentiels d'OER⁴. L'enjeu est donc le design d'une nouvelle génération de catalyseurs bifonctionnels, c'est-à-dire capables de catalyser à la fois l'ORR et l'OER en milieu alcalin en diminuant les surtensions et en augmentant la cinétique de transfert de charge. A ce titre, plusieurs études ont démontré le potentiel des oxydes métalliques (RuO_2 , IrO_2 ...)⁵, des pérovskites ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$...)⁶, des pyrochlores ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$...)⁷ et des oxydes spinelles de métaux de transition (Co_3O_4 , NiMn_2O_4 ...)⁸. Dans le cadre du projet ANR E-Air, c'est la synthèse de nanoparticules d'oxydes de métaux de transition de structure spinelle par voie chimie douce qui est l'alternative retenue pour répondre à la problématique de l'électrode à air. En outre, ces nanoparticules ont vocation à être greffées à la surface d'oxyde de graphène réduit (RGO) dopé par des hétéroéléments (azote et/ou soufre) qui va servir à la fois de support et de co-catalyseur en ORR⁹. L'intérêt de ces hétérostructures oxyde spinelle/matériau graphitique dopé a été démontré il y a quelques années par une équipe de recherche de l'Université de Stanford⁸. Le couplage entre les deux types de matériaux, en particulier le transfert électronique entre les sites actifs de l'oxyde et la surface du graphène⁹, a pour effet d'améliorer considérablement l'activité catalytique en OER et/ou en ORR. L'effet synergique de ce type d'association avait d'ailleurs déjà été mis en évidence auparavant avec le spinelle Co_3O_4 greffé à des nanotubes de carbone par exemple⁹. L'avantage du RGO est qu'il possède un taux de graphitisation élevé, contrairement à d'autres matériaux carbonés utilisés pour la catalyse en ORR¹⁰, ce qui en fait un matériau plus stable et résistant vis-à-vis de la corrosion, surtout aux potentiels d'OER^{11,12}. De plus, le dopage de RGO par un ou plusieurs hétéroéléments (N, S) a pour effet d'encore améliorer sa conductivité électronique¹³ et sa stabilité sous conditions électrochimiques¹⁴. D'ailleurs la stabilité du matériau est aussi renforcée par la présence d'oxydes spinelles de métaux de transition qui vont former une couche protectrice à la surface de RGO^{8,12,15}.

Pour résumer, les deux exigences principales liées au catalyseur sont les suivantes :

- Il doit être stable dans la gamme de potentiel de fonctionnement de la batterie, en particulier aux potentiels d'OER.
- Il doit faciliter la cinétique des transferts de charge pour diminuer les surtensions.

Pour répondre à cette dernière exigence, la synthèse de catalyseurs sous forme nanoparticules présente donc un avantage puisque, comparé au bulk, les nanocatalyseurs raccourcissent la longueur

de diffusion et réduisent la résistance ohmique due à leur faible conductivité. De plus ces matériaux présentent de nombreux défauts et lacunes qui ont pour effet d'améliorer les cinétiques d'ORR et d'OER¹⁶. Enfin, la diminution de la résistance au transfert de charge est aussi liée au couplage électronique entre oxyde et surface du RGO. Pour être optimal, le transfert de charge nécessite l'existence d'une interface de contact entre oxyde et RGO ainsi qu'une bonne dispersion des nanoparticules d'oxyde à la surface des feuillets de RGO.

Ainsi, pour assurer un couplage optimal entre nanoparticules et RGO, les particules d'oxyde seront synthétisées directement sur le feuillet d'oxyde de graphène réduit, qui possède de nombreux sites fonctionnalisés favorables à la nucléation hétérogène au lieu d'être déposées *a posteriori*.

Dans le cadre du projet ANR, les différents RGO, dopés ou non, ont été synthétisés à l'IC2MP tandis que la synthèse des nanoparticules de spinelles greffées (ou non) à leur surface a été effectuée au LCMCP. Le matériau « modèle » choisi, dont l'activité en ORR et en OER a été largement montrée en milieu alcalin est l'oxyde de cobalt Co_3O_4 ⁸. Son caractère « bifonctionnel » est lié à la présence du cobalt sous différents degrés d'oxydation au sein du cristal, permettant ainsi la cohabitation de sites de chimisorption donneurs et accepteurs d'électrons au sein du spinelle. Pour cette raison, l'activité catalytique est déterminée en partie par la distribution des cations entre les différents sites actifs présents dans le réseau cristallin et l'exposition de ces sites en surface des particules¹⁷. Par conséquent, la substitution du cobalt par d'autres cations de métaux de transition (tels que le nickel, le fer, ou encore le manganèse) affecte les propriétés électrochimiques, c'est pourquoi nous avons cherché à synthétiser une variété de nano-catalyseurs oxydes de type $\text{M}_x\text{M}'_{3-x}\text{O}_4$ (avec $\text{M}=\text{Co}$, Mn , Ni ou Fe et $\text{M}'=\text{Co}$ ou Mn). Enfin, nous avons cherché à contrôler le plus finement possible la morphologie (taille et forme des particules) de ces catalyseurs.

2 Méthodes et stratégies pour la synthèse de nanospinelles

Comme évoqué précédemment, les oxydes spinelles font l'objet de nombreuses recherches en tant que catalyseurs permettant la fabrication d'une électrode à air bifonctionnelle. En particulier, les spinelles à base de métaux de transition du type $M_xM'_{3-x}O_4$ (avec $M=Co, Mn, Ni, Cu, Zn$ ou Fe et $M'=Co$ ou Mn) ont connu un regain d'intérêt durant les dix dernières années¹⁸⁻²⁰. Il existe diverses méthodes de synthèses décrites dans la littérature (par voie sol-gel, par décomposition thermique...) dans le but d'obtenir des phases pures, des morphologies contrôlées et homogènes, une grande surface spécifique, une conductivité améliorée, un contrôle de la taille de particules ou encore des orientations cristallographiques optimisées pour l'électrochimie²¹. Mais ces matériaux ne présentent pas un intérêt uniquement sous forme de nanoparticules, on peut aussi envisager leur synthèse sous forme de particules ou de films mésoporeux pour des applications en électrocatalyse car ils combinent plusieurs avantages (grande surface spécifique, taille de pores uniforme²²). Cependant la synthèse de particules par "nanocasting", à partir de silice mésoporeuse, si elle est efficace pour obtenir des matériaux bien cristallisés avec une morphologie très contrôlée et une distribution en taille très étroite, nécessite un traitement thermique à plusieurs centaines de degrés durant plusieurs heures et reste difficile à mettre en œuvre (plusieurs étapes)²³. Le chauffage à haute température est coûteux en énergie pour l'industrie et la température de synthèse est susceptible d'affecter non seulement la composition et la structure de l'oxyde de graphène réduit, mais également les propriétés sus-mentionnées des oxydes spinelles²⁴. A titre d'exemple, une synthèse à température ambiante (ou proche de l'ambiante) du spinelle $Co_xMn_{3-x}O_4$ (avec le paramètre de composition x variant entre 0 et 1) forme des nanoparticules de grande surface spécifique, avec de nombreux défauts et lacunes mais une meilleure activité électrocatalytique en ORR et en OER que le même matériau obtenu à haute température²⁵. En revanche, la synthèse à température ambiante nécessite l'utilisation de $NaBH_4$ qui est un réducteur susceptible d'affecter les propriétés de surface du graphène, c'est pourquoi ce type de protocoles de synthèse n'est pas applicable à la formation d'hétérostructures spinelle/graphène. En revanche, nous avons fait le choix de nous tourner vers des synthèses hydrothermales à des températures modérées (autour de 100 °C)²⁶⁻²⁹. Le fait de se placer en milieu aqueux possède plusieurs avantages. En premier lieu, l'utilisation de l'eau (ou bien un mélange eau/éthanol, cf. chapitre 2) facilite la mise à l'échelle industriel du procédé. Le second avantage est que l'on s'affranchit des ligands de surface, souvent utilisés en solvant organique pour contrôler la croissance des particules et qui peuvent avoir un effet délétère sur l'activité catalytique. Certes, il existe des moyens de les enlever³⁰ mais cela nécessite une étape de traitement supplémentaire. Enfin, vis-à-vis de la synthèse de particules supportées sur RGO, le milieu aqueux affectera moins les sites de

surface du RGO³¹, qui sont très importants pour la nucléation hétérogène des particules d'oxyde. La synthèse de nanoparticules de structure spinelle par voie colloïdale en milieu aqueux est connue pour de nombreux composés³². En revanche, l'enjeu vis-à-vis de la préparation des hétérostructures catalyseurs bi-fonctionnels est la création d'une interface RGO/oxyde à l'échelle nanométrique. L'objectif est de créer ces interfaces directement pendant la synthèse des oxydes spinelles au lieu d'employer un processus multi-étapes plus complexe pour greffer sur RGO des particules préalablement formées. Pour ce faire, la précipitation des nanospinelles doit avoir lieu à proximité des feuillets de graphène : les groupements fonctionnels en surface du RGO doivent servir de sites de nucléation hétérogène des particules d'oxydes de métaux de transition³³. Par contre, l'énergie nécessaire à la création d'une interface oxyde/espèce carbonée peut être supérieure à celle d'une interface oxyde/oxyde. Pour compenser ceci et favoriser la synthèse sélective de nanoparticules à la surface du RGO, on peut envisager d'employer les micro-ondes comme procédé de chauffage. En effet, les oxydes de graphène réduits sont des matériaux conducteurs, excellents absorbeurs des micro-ondes³⁴. Ils peuvent donc servir de « nano-antennes » pour convertir le rayonnement micro-onde en énergie thermique, et donc provoquer un chauffage très local à proximité des feuillets de RGO servant de point de nucléation. Concrètement, les feuillets de RGO sont dispersés dans une solution aqueuse contenant des sels précurseurs d'oxydes de métaux de transition. On fera attention d'utiliser des sels solubles compatibles avec les conditions électrochimiques, ce qui exclut les sulfates et les chlorures pouvant corroder le RGO. Le pH de la solution préparée est ensuite ajusté pour assurer la précipitation des précurseurs, en accord avec les courbes de solubilité et des diagrammes de spéciation. Le chauffage par micro-ondes dans la région de température comprise entre 100 et 200°C permet finalement d'obtenir l'hétérostructure spinelle/RGO.

Dans un premier temps, nous nous attacherons à synthétiser le spinelle Co_3O_4 afin d'ajuster les paramètres expérimentaux du protocole envisagé (température de synthèse, durée de synthèse, rampe de température...). Le but est d'optimiser la synthèse des spinelles seuls pour contrôler la taille des particules (si possible inférieures à 10 nm) et éventuellement leur morphologie. Dans un second temps, nous utiliserons ces conditions expérimentales comme point de départ pour la formation « one-pot » des nano-hétérostructures, en cherchant à optimiser le taux de couverture des nanoparticules sur les feuillets de RGO et à minimiser la nucléation homogène de particules en solution. Puis nous tenterons d'obtenir d'autres spinelles de compositions chimiques variées par substitution avec des éléments appartenant à la première période des métaux de transition : Mn, Fe, Ni. En revanche, d'un cation à un autre, les propriétés acido-basiques ainsi que d'oxydo-réduction des espèces en solution, et donc les conditions de précipitation, peuvent s'avérer assez différentes. C'est pourquoi les paramètres expérimentaux (en particulier le pH, comme illustré par les

diagrammes de Pourbaix^{27,35}) doivent être ajustés pour niveler les réactivités des cations et obtenir des oxydes bimétalliques et non la précipitation séparée de deux oxydes monométalliques²⁸.

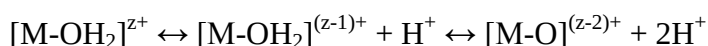
Enfin, étant donné que deux partenaires industriels sont impliqués dans le projet (EDF et Solvay), les synthèses proposées doivent pouvoir être réalisées à plus grande échelle et répondre aux exigences d'efficacité et de durabilité de procédés industriels. A ce titre, le chauffage par micro-ondes permet d'abaisser la durée de chauffage à l'échelle de quelques minutes seulement³⁶, tandis que l'utilisation de l'eau comme solvant et de températures de synthèse modérées font de cette approche une synthèse répondant à plusieurs principes de chimie verte.

3 Généralités sur la synthèse hydrothermale par précipitation des ions en solution

Les matériaux présentés dans ce manuscrit ont été élaborés par précipitation à partir de précurseurs solubles en milieu aqueux ou bien dans un mélange éthanol/eau. Dans cette partie, nous présentons le comportement des ions métalliques en solution aqueuse et les réactions mises en jeu lors de la précipitation. Nous rappelons en outre le modèle classique de nucléation de La Mer³³ pour le mécanisme de germination-croissance des nanoparticules.

A) Nature des complexes en solution aqueuse

La dissolution d'un sel métallique dans l'eau permet la formation de complexes de coordination hydratés en raison du pouvoir solvatant de l'eau, due à la forte polarité des molécules H₂O ($\mu = 1,84$ Debye), et de son caractère dissociant lié à sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 78,5$). Les complexes aquo de cations métalliques $[M(OH_2)_n]^{z+}$ possèdent un caractère acido-basique en raison de l'effet σ donneur du ligand OH₂ qui diminue la densité électronique le long de la liaison O-H. La polarisation plus ou moins importante de cette liaison dépend des caractéristiques intrinsèques du cation métallique (charge, rayon ionique). Ainsi, le groupement OH₂ aura un caractère acide d'autant plus marqué que le cation aura un rayon faible et une charge élevée. Des équilibres entre formes protonées s'établissent alors de la façon suivante :



On constate la prédominance de différents groupements acido-basiques selon le pH du milieu et la charge du cation (cf.

Figure 2).

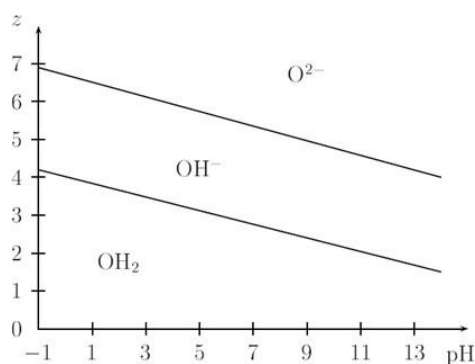


Figure 2 : Nature du ligand au sein des complexes hydratés de cations métalliques en fonction de la charge formelle z du cation et du pH du milieu³⁷

Ainsi, en modifiant le pH du milieu, il est possible de modifier la nature de la sphère de coordination du cation. Si l'on se focalise sur les cations divalents et trivalents qui constituent l'essentiel des cations utilisés par la suite, on remarque que dans toute la gamme de pH leur sphère de coordination est constituée de ligands aquo ou hydroxo. De manière générale, l'hydroxylation d'un cation s'effectue lorsqu'un acide est ajouté à une forme oxo ou bien une base à une forme aquo :

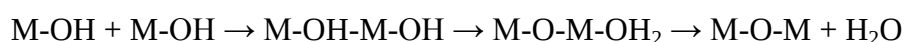


C'est cette réaction qui constitue la première étape du processus de condensation.

B) Condensation des ions en solution

Comme pour les polymères organiques, les complexes hydroxylés sont susceptibles de donner lieu à des réactions de condensation. En raison du caractère électrophile du centre métallique et du pouvoir nucléophile marqué du ligand hydroxo, les monomères hydroxylés se condensent *via* des réactions successives de substitutions nucléophiles qui permettent la création de ponts oxygénés entre les cations. Selon la nature de la sphère de coordination, on distingue deux types de réactions³⁵:

- La condensation entre complexes aquo-hydroxo s'effectue par un mécanisme dit d'olation pour lequel le ligand H_2O joue le rôle de groupe partant et qui aboutit à la formation d'un pont hydroxo : $M-OH + H_2O-M \rightarrow M-OH-M + H_2O$
- La condensation entre complexes hydroxo-oxo a lieu *via* un mécanisme d'oxolation. Le ligand hydroxo joue le rôle de groupe partant après transfert d'un proton H^+ et un pont oxo est créé :



Tant qu'il n'existe en solution que des complexes électriquement chargés, la condensation est limitée à la formation de polycations ou de polyanions (entités moléculaires contenant au maximum une dizaine de centres métalliques). La condensation infinie conduisant au solide n'est observée que dans le cas particulier des complexes de charge nulle. A noter que les polycations ne sont pas les germes du solide car ces espèces sont très fortement labiles et toute variation de pH est susceptible de modifier leur structure.

C) Réactivité des ions en solution aqueuse

Nous avons choisi de présenter le comportement en solution des ions utilisés pendant la thèse pour synthétiser différentes compositions de spinelles bicationiques. En effet, la comparaison des réactivités des différents cations permet d'ajuster les paramètres expérimentaux, notamment le pH pour précipiter les cations ensemble et synthétiser des oxydes bicationiques et non un mélange d'oxydes simples formés séparément.

3.3.1 Composés du cobalt

Etant donné que nous avons cherché à synthétiser une grande variété d'oxydes à base de cobalt, il est important de connaître le comportement de ce métal en solution aqueuse. Pour le cobalt, seuls trois monomères solubles et stables en solution aqueuse peuvent être obtenus en absence de complexants autres que les ligands issus de l'eau. D'après la

Figure 2, l'ion Co^{2+} , se trouve sous forme du complexe aquo $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ en solution à $\text{pH} < 9$. En effet, pour Co^{2+} (d^7) l'énergie de stabilisation du champ de ligand défavorise la configuration tétraédrique au profit d'une configuration octaédrique mais la différence entre les deux est faible si bien que dans certains cas on peut avoir établissement d'un équilibre³⁸ entre les formes aquo $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$. Des groupes hydroxo apparaissent en milieu plus basique d'après le diagramme de spéciation en Figure 3. Le complexe de charge nulle n'est obtenu que pour un pH supérieur à 9 et s'accompagne de la précipitation du dihydroxyde correspondant $\text{Co}(\text{OH})_2$. Le diagramme de Pourbaix rend compte de ces différents comportements (Figure 3).

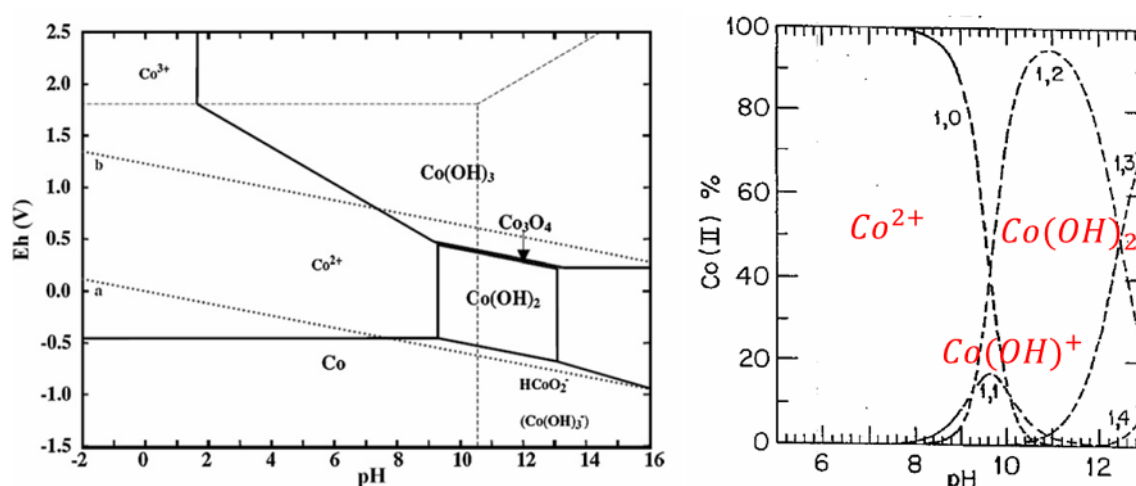


Figure 3 : Diagramme de Pourbaix du système Co- H_2O à 25°C et $[\text{Co}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ³⁹ et diagramme de spéciation pour $[\text{Co}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ⁴⁰.

3.3.2 Composés du nickel

La seule différence dans le comportement de Co^{2+} et Ni^{2+} est que l'hydrolyse de Co^{2+} a lieu à un pH légèrement plus élevé pour une concentration donnée (cf. diagramme de spéciation en Figure 4). Au degré d'oxydation +II, le nickel peut former deux types d'hydroxydes $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en solution aqueuse, d'une part la phase hydratée α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et d'autre part la phase stable déshydratée β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. L'oxyde de nickel (II) peut être obtenu par voie hydrothermale ou bien par déshydratation de l'hydroxyde β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à des températures supérieures à 200 °C. En effet, si l'on compare les diagrammes de Pourbaix calculés (Figure 4) à 25 °C, 100 °C et 200 °C pour une concentration donnée, on s'aperçoit qu'en milieu alcalin à partir de 200 °C la phase la plus stable devient la bunsenite (NiO) au lieu de l'hydroxyde bêta.

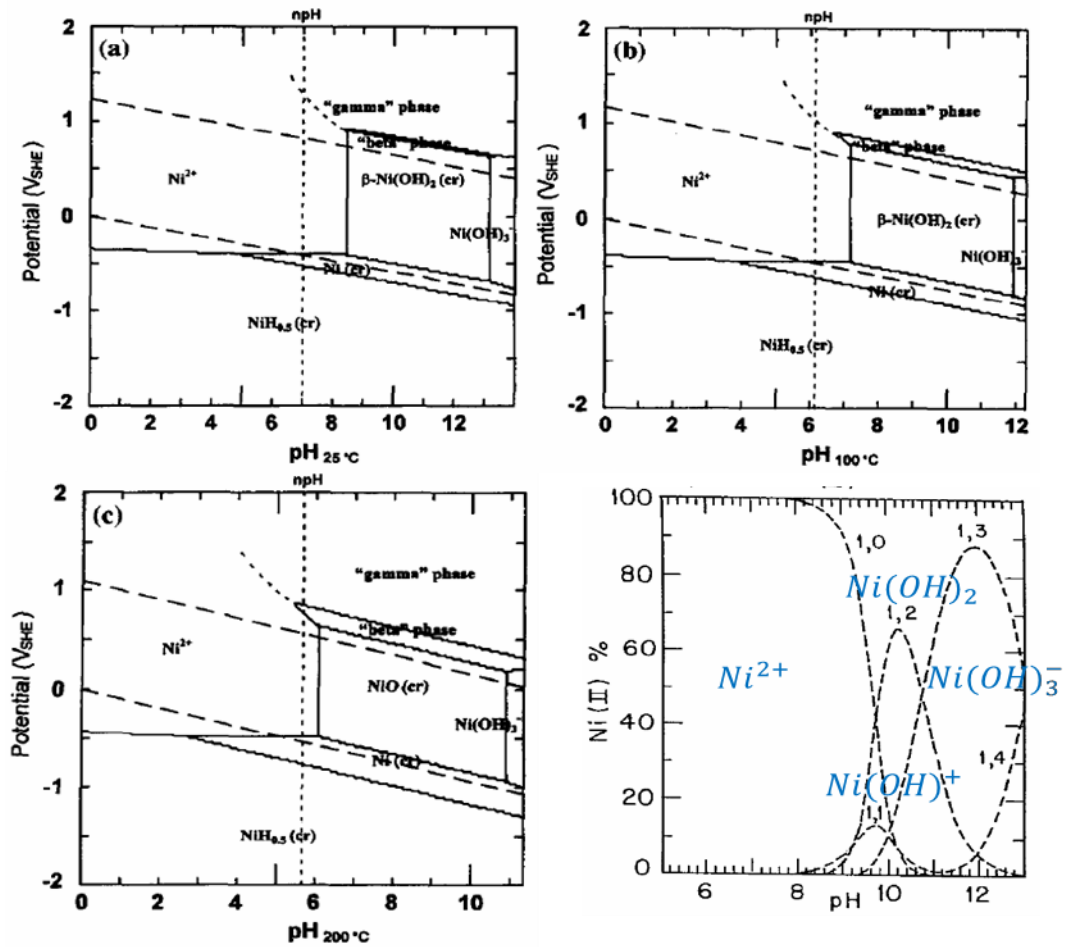


Figure 4 : Diagrammes de Pourbaix du système Ni-H₂O à 25°C (a), 100°C (b) et 200°C (c) $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ⁴¹ et diagramme de spéciation pour $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ⁴⁰.

3.3.3 Composés du fer

Les degrés d'oxydation +2 et +3 du fer sont stables sur une très grande région aussi bien en potentiel qu'en pH. Néanmoins, les ions Fe^{2+} s'oxydent très facilement en Fe^{3+} et la phase la plus stable en présence à la fois d'ions ferreux et ferriques est la magnétite Fe_3O_4 . En outre, au-delà de 100 °C, l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est transformé, par déshydratation et oxydation, en magnétite ou en hématite selon la cinétique d'oxydation et la valeur du pH⁴².

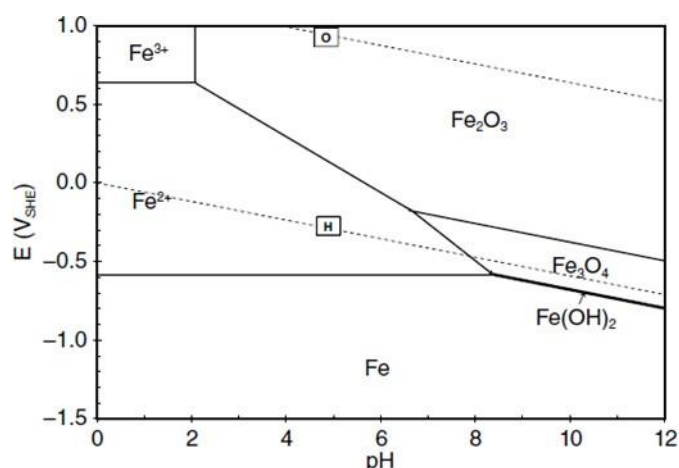


Figure 5 : Diagramme de Pourbaix du système Fe-H₂O à 25°C et $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 35,43

3.3.4 Composés du manganèse

Les ions manganèse Mn^{2+} ont un comportement en milieu aqueux similaire à celui du cobalt. La pyrochroïte $\text{Mn}(\text{OH})_2$ est par contre instable à l'air et le dioxygène présent dans l'air ou solubilisé dans l'eau suffit à l'oxyder en hausmannite spinelle Mn_3O_4 . Ainsi, l'accès à cette espèce solide en particulier peut avoir lieu par simple modification de l'acidité du milieu réactionnel si l'atmosphère n'est pas contrôlée.

En conclusion, les diagrammes de Pourbaix donnent une information basée sur les constantes thermodynamiques sur les phases susceptibles de précipiter en fonction du pH, mais il faut garder à l'esprit que nous travaillerons à des concentrations en cations plus élevées et avec comme base l'ammoniac (qui peut également complexer les ions présents). En outre la présence de RGO en solution peut aussi affecter la réactivité des cations.

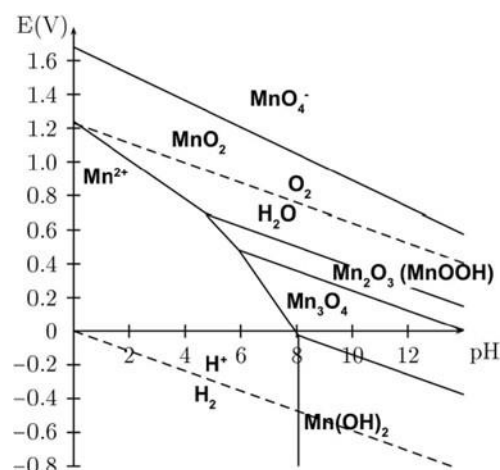


Figure 6 : Diagramme de Pourbaix du système Mn-H₂O à 25°C et $[Mn^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ⁴⁴.

3.4 Formation du solide en solution aqueuse par nucléation homogène : cristallisation classique

Le modèle de La Mer³³ décrit les quatre étapes de la formation du solide à partir du cation métallique en solution (cf. Figure 7).

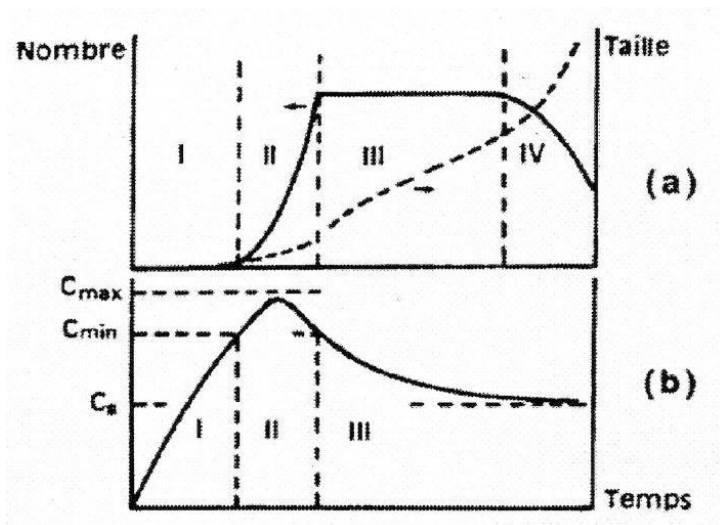


Figure 7 : Profil décrivant le nombre de particules et leur taille (a) ainsi que la concentration en précurseurs de charge nulle en solution (b) dans le cadre du modèle de La Mer³³. c_s : solubilité du composé, c_{min} : concentration critique pour la formation de germes et c_{max} : concentration maximale en précurseurs

- 1) La première étape dite d'induction (zone I) correspond à la formation du précurseur de charge nulle dont la concentration croît avec le temps.
- 2) Lorsque la concentration dépasse une valeur $C_{\min}$, supérieure à la solubilité du composé, il y a nucléation (zone II), c'est-à-dire formation de petites entités polynucléaires instables par condensation entre les précurseurs de charge nulle. La formation de ces germes est un processus brutal avec un ordre cinétique élevé par rapport à la concentration en précurseur et elle s'accompagne de la diminution de celle-ci. Si la diminution de la concentration en précurseur est suffisante (inférieure à $C_{\min}$), la formation ultérieure de germes est bloquée.
- 3) La croissance des germes lors de la troisième étape est classiquement décrite par l'incorporation de précurseurs par ololation et oxolation à la surface des germes (zone III). Elle se poursuit tant que la concentration en précurseurs de charge nulle excède la solubilité du solide précipité.
- 4) La quatrième étape (zone IV) est appelée vieillissement et peut faire intervenir différents processus. C'est une étape très importante car elle détermine les caractéristiques finales des particules. En effet, les particules formées dans les étapes précédentes sont dans un état métastable du point de vue de leur taille, de la structure cristalline ou de la morphologie. Des transformations comme des réorganisations à l'état solide ou encore des équilibres de dissolution/cristallisation peuvent donc intervenir lors de cette étape.

Le vieillissement donne classiquement lieu à trois types de changements :

- Une augmentation de la taille des particules par mûrissement d'Ostwald. Les petites particules se dissolvent au profit des plus grosses, le moteur de cette transformation étant la diminution de l'énergie interfaciale du système oxyde-solution.
- Un changement de morphologie dans le cas où les faces cristallines de la particule ont des énergies de surface très différentes.
- La cristallisation d'une phase amorphe ou le changement de structure cristalline.

Ce dernier phénomène est très important pour la synthèse de particules de taille homogène car la précipitation d'une phase transitoire (les phases métastables sont en général précipitées en premier) permet de découpler les étapes de nucléation et de croissance de la phase stable en abaissant fortement la concentration en précurseur de charge nulle (qui reste néanmoins supérieure à la solubilité de la phase stable).

3.5 Formation du solide en solution aqueuse par nucléation homogène : voie(s) de cristallisation « non-classique »

Bien que le modèle de LaMer, présenté au paragraphe précédent, soit généralement invoqué pour décrire la formation d'un solide cristallin à partir de précurseurs en solution, ce mécanisme par additions successives de monomères sur un cluster isolé est remis en question depuis une vingtaine d'années. En effet, certaines morphologies atypiques de phases nanocristallines semblent indiquer que la cristallisation peut avoir lieu par agglomération d'espèces plus complexes que de simples ions (cf. *Figure 8*). On désignera cet ensemble d'objets (qui comprend des clusters, des complexes, des nanoparticules cristallines, amorphes ou liquides, distinctes structuralement de la phase finale stable thermodynamiquement etc...) sous le terme générique de « particules ».

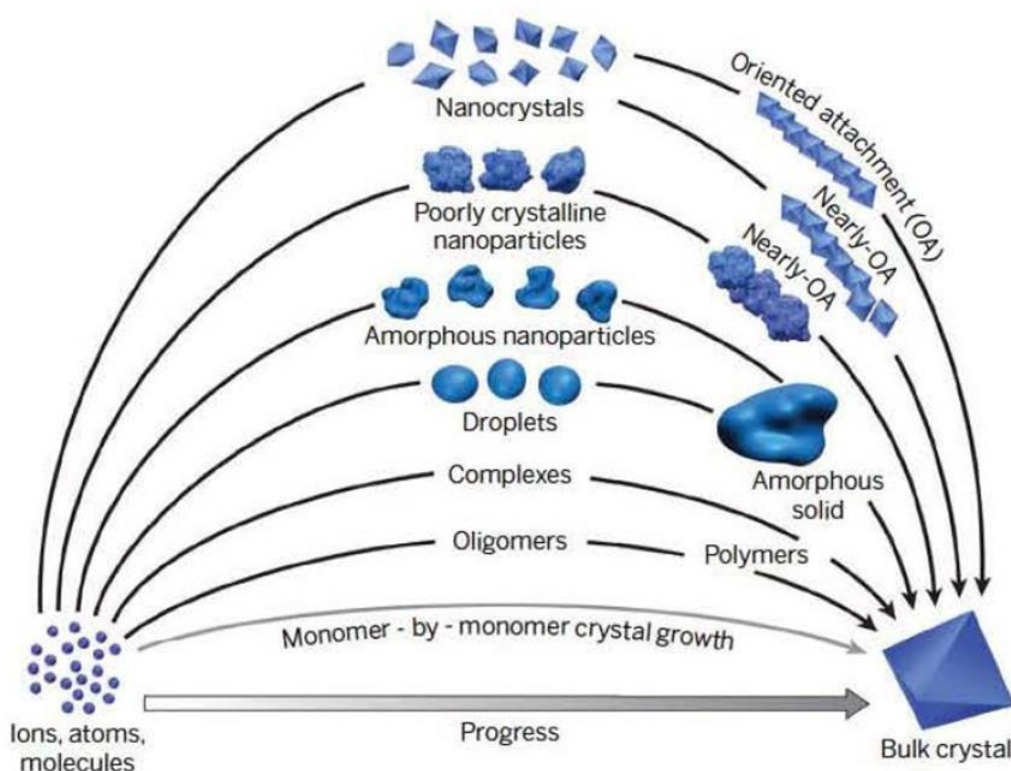


Figure 8 : Différentes voies de cristallisation par agglomération de « particules » (allant de complexes poly-ioniques à des nanocristaux complètement formés). La courbe en gris représente le mécanisme classiquement décrit de croissance cristalline par additions successives de monomères (cf. paragraphe 3.4)⁴⁵

La transition entre un mécanisme fondé sur l'agglomération de monomères tel que proposé par LaMer ou bien de « particules » dépend de la « hauteur » de la barrière énergétique de nucléation vis-à-vis de l'énergie thermique kT . Ainsi, à un niveau de sursaturation de la solution de départ faible, la barrière énergétique pour la nucléation est élevée et donc la formation de nuclei ou germes

de taille critique est plutôt rare. La probabilité qu'une « particule » rencontre une autre « particule » dans son voisinage immédiat est alors faible et on tend vers un mécanisme de croissance cristalline « classique » par additions successives de monomères (via des réactions d'olation/oxolation). Lorsque la sursaturation augmente, en revanche, les germes sont générés en plus grand nombre et peuvent donc croître (ou diminuer) en échangeant des monomères avec d'autres particules ou encore par collision ou coalescence. Enfin, si la sursaturation est telle que la barrière d'énergie libre de nucléation devient de même ordre de grandeur que kT , la solution subit ce que l'on appelle une décomposition spinodale phénomène lors duquel les « particules » sont générées en si grand nombre que la croissance par agglomération de « particules » devient le mécanisme dominant.

En fin de compte, plusieurs mécanismes de croissance cristalline peuvent coexister au sein d'un même système et leur coexistence dépend de paramètres globaux comme la sursaturation aussi bien que de facteurs locaux tels que l'interface entre « particules » ou intrinsèquement liés au matériau comme la stabilité de la phase synthétisée en fonction de la taille de nanoparticule.

4 Apport des micro-ondes à la synthèse de nanoparticules

4.1 Caractéristiques du chauffage micro-onde

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques dont la fréquence qui varie de 0,3 à 300 MHz est située entre les fréquences radio et infrarouge. Parmi ces fréquences, seules deux plages étroites centrées respectivement à 900 MHz et 2,45 GHz sont employées pour le chauffage micro-onde. Les micro-ondes génèrent de la chaleur *via* deux mécanismes principaux, à savoir la polarisation dipolaire et la conduction ionique. D'une part les dipôles dans le milieu réactionnel (par exemple les molécules polaires du solvant ou des réactifs) sont impliqués dans l'effet de polarisation, d'autre part les éléments chargés au sein de l'échantillon (typiquement les ions) contribuent à la conduction ionique.

Lorsqu'ils sont irradiés à des fréquences micro-ondes, les dipôles au sein de l'échantillon s'alignent sur le champ électrique appliqué (cf.

Figure 9). Etant donné que ce champ est oscillant, les dipôles moléculaires se réalignent en permanence sur les lignes de champ et ce mouvement génère de la chaleur par friction entre les molécules et perte d'énergie diélectrique⁴⁶. La quantité d'énergie thermique issue de ce processus est directement liée à la faculté des dipôles à s'aligner sur le champ à la fréquence d'oscillation de celui-ci. En effet, si les dipôles n'ont pas suffisamment de temps pour commencer à basculer avant inversion du champ électrique (dans le cas des rayonnements à haute fréquence) ou bien s'ils se s'orientent trop rapidement (rayonnement à basse fréquence), ce phénomène ne génèrera pas de chaleur. Ainsi la fréquence micro-onde des systèmes disponibles (2,45 GHz) possède une valeur optimale afin que l'oscillation des molécules d'eau, ayant un moment dipolaire, génère de l'énergie thermique.

De façon similaire, dans le cas de la conduction ionique, les ions en solution oscillent sous l'effet du champ des micro-ondes ce qui provoque des collisions entre espèces voisines. Ces collisions sont à nouveau source d'agitation au sein du milieu réactionnel, créant ainsi de l'énergie thermique. On estime d'ailleurs que le phénomène de conduction ionique génère plus d'énergie que celui de rotation des dipôles, particulièrement au sein de liquides conducteurs comme les liquides ioniques⁴⁷.

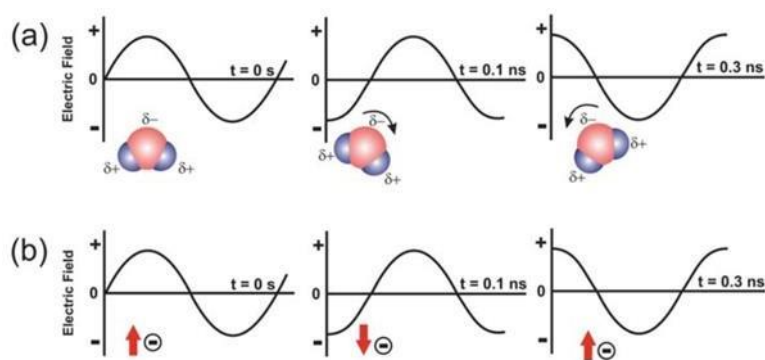


Figure 9 : Illustration schématique des deux mécanismes principaux de chauffage micro-onde : (a) polarisation dipolaire, (b) conduction ionique⁴⁸

Pour comparer les différents solvants vis-à-vis des micro-ondes, il existe un paramètre appelé tangente de l'angle de perte diélectrique, $\tan\delta$, qui correspond au rapport entre la constante diélectrique ϵ' (partie réelle de la permittivité diélectrique du solvant ϵ), qui traduit la faculté d'un liquide à se polariser sous l'effet d'un champ électrique et le facteur de perte diélectrique ϵ'' (partie imaginaire de ϵ), qui évalue l'efficacité de la conversion d'un rayonnement électromagnétique en chaleur)⁴⁹. Un paramètre $\tan\delta$ élevé, typiquement supérieur à 0,5, indique un solvant bon absorbeur de micro-ondes tandis qu'en dessous de 0,1 le solvant absorbe mal les micro-ondes et n'est donc pas indiqué pour la synthèse micro-onde. Les synthèses de nanoparticules que nous avons effectuées ont été faites en milieu aqueux ou bien en milieu eau/éthanol. Or il se trouve que l'eau, qui possède une valeur de $\tan\delta$ de 0,123 n'est qu'un absorbeur de micro-onde « moyen » tandis que l'éthanol en revanche montre des propriétés de conversion excellentes ($\tan\delta = 0,941$). Ceci explique en partie pourquoi on trouve dans la bibliographie beaucoup plus de synthèses micro-ondes de nanoparticules en milieu alcool (polyol en particulier) qu'en milieu aqueux.

4.2 Avantages et limitations des synthèses assistées par chauffage micro-onde

Le premier et principal avantage des micro-ondes vis-à-vis des méthodes de chauffage « conventionnelles » est que, pour la majorité des synthèses, le chauffage par micro-onde permet de réduire significativement la durée de réaction⁵⁰. En effet, les synthèses par méthodes de chauffage « classiques » en laboratoire se font souvent par bain d'huile, chauffe-ballon ou bien à l'étuve. Ces techniques de chauffage sont lentes (pour la montée en température et parfois, suivant le design du réacteur, avec une forte inertie lors du refroidissement) et peu efficaces car limitées par les transferts thermiques par conduction entre source de chaleur et réacteur, et entre le réacteur et le milieu réactionnel (c'est pourquoi le réacteur, souvent en verre, est plus chaud que le milieu réactionnel). Le chauffage micro-onde à l'inverse, transfère l'énergie des micro-ondes directement au milieu

réactionnel en provoquant l'agitation des molécules. C'est donc un chauffage uniforme « à cœur » et non depuis l'extérieur qui va permettre en outre d'atteindre la température visée beaucoup plus rapidement. On peut également lister les autres avantages, toujours liés à cet effet de chauffage homogène et efficace, constatés expérimentalement pour les synthèses assistées par micro-ondes vis-à-vis des synthèses conventionnelles^{46,51}: (i) de meilleurs rendements, (ii) un bon contrôle des paramètres expérimentaux (en particulier de la température), (iii) un chauffage sélectif possible lorsque le milieu réactionnel contient des éléments absorbants particulièrement les micro-ondes (c'est cette propriétés que nous mettrons à profit pour les synthèses en présence de RGO), (iv) une amélioration de la cristallinité et des propriétés des matériaux.

En revanche, à côté de ces avantages, la synthèse par micro-ondes possède plusieurs limitations. La longueur d'onde des micro-ondes qui ne permet pas d'avoir un champ homogène (à 2,45 GHz, pour une longueur d'onde de l'ordre de 10 cm) sur une largeur de récipient plus grande que 1 cm va par conséquent limiter la taille des réacteurs micro-ondes monomodes (cf. paragraphe suivant) ce qui peut poser un problème pour la mise à l'échelle. Cet inconvénient peut cependant être contourné en faisant appel à des « flow reactors », c'est-à-dire des réacteurs à flux continu à la place des « batch reactors ». Un autre problème qui n'est pas spécifique aux réacteurs micro-ondes mais plutôt relatifs aux synthèses de nanoparticules en général est la difficulté du suivi *in situ* des réactions de formation de nanoparticules pour la compréhension des mécanismes. La particularité des micro-ondes est que leur champ électrique doit être confiné et les interactions avec des objets métalliques limitées⁵². Néanmoins, ces dernières années ont vu le développement de réacteurs micro-onde combinés avec différentes méthodes de caractérisation telles que la diffraction des rayons X⁵² ou la spectroscopie Raman⁵² par exemple.

4.3 Dispositifs expérimentaux

Les toutes premières synthèses micro-onde étaient effectuées dans des fours à micro-ondes de cuisine multimodes alors qu'à l'heure actuelle la tendance en laboratoire est plutôt de s'équiper d'un four micro-onde monomode dédié à la synthèse avec un réacteur fermé résistant à la pression qui permet de travailler dans des conditions solvothermales. En effet, les micro-ondes monomodes présentent l'avantage de focaliser le rayonnement micro-onde de manière homogène au niveau de la cavité dans laquelle est inséré le réacteur (cf. *Figure 10*).

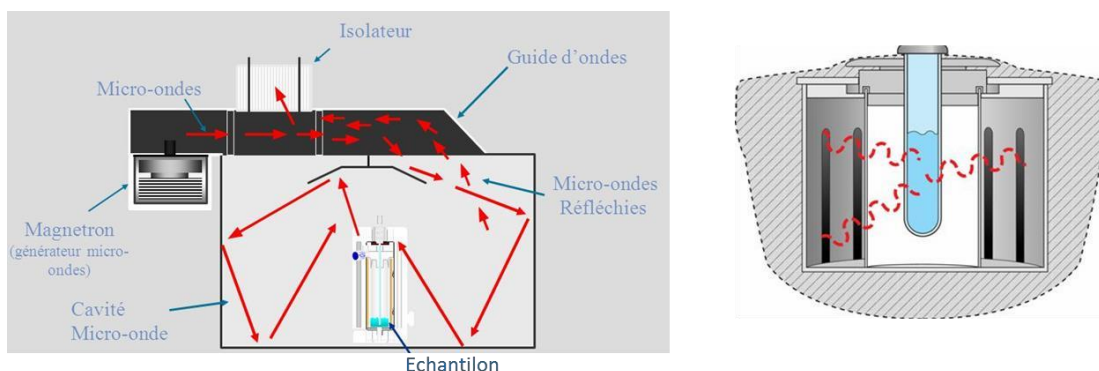


Figure 10 : Images d'un four à micro-ondes multimode (à gauche) et monomode (à droite) montrant la répartition des micro-ondes dans les deux cas. D'après documentation CEM.

En outre, les fours dédiés à la synthèse permettent d'utiliser un agitateur magnétique intégré et la température est contrôlée à la fois de manière interne *via* une sonde à fibre optique (sonde Rubis) et de manière externe par un capteur infra-rouge (cf. Figure 11 et Figure 12). Un logiciel permet de suivre en temps réel la température et la pression au sein du réacteur ainsi que de définir les paramètres de chauffage micro-onde (puissance appliquée, température visée etc...).

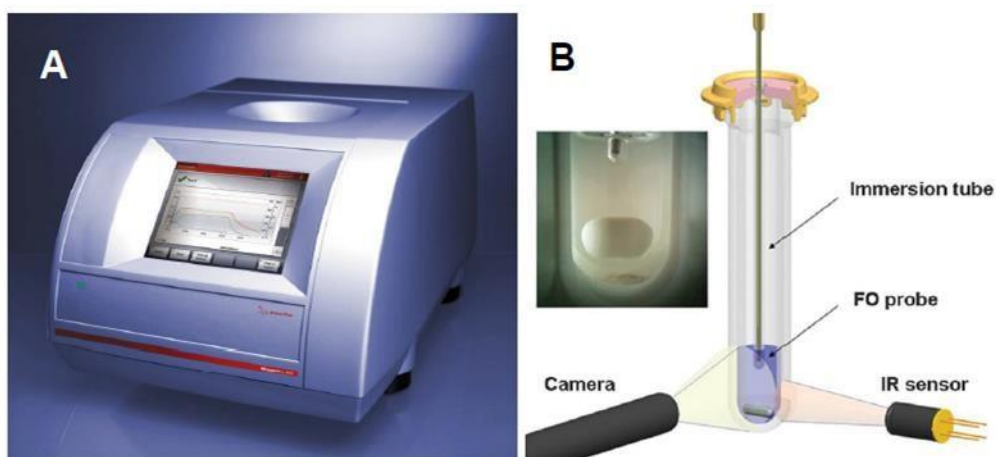


Figure 11 : A) Photo du micro-onde monomode Anton Paar Monowave 300 ; B) Image d'un réacteur Monowave 300 avec contrôles de température externe (capteur infra-rouge) et interne (sonde de température plongeante Rubis) et caméra (photo en insert sur laquelle on visualise l'agitateur magnétique)- D'après documentation Anton Paar.

L'appareil montré en Figure 11 correspond au four monomode utilisé dans le cadre de cette thèse. Il fonctionne en conditions d'ondes stationnaires, de façon à localiser le maximum de champ électrique sur l'échantillon, au contraire des fours multimodes, et donc d'accélérer le chauffage. Le profil de température donné en exemple montre qu'il est possible d'atteindre une température de 300 °C en un peu plus d'une minute (avec le solvant éthylène glycol très bon convertisseur des micro-ondes en chaleur). La courbe de pression montre que la pression au sein du réacteur atteint

typiquement une dizaine de bars (pour une valeur maximum de sécurité fixée par le constructeur de 30 bars)⁵³. Enfin le refroidissement est assuré par un flux d'air comprimé qui rend possible le retour à température ambiante en quelques minutes.

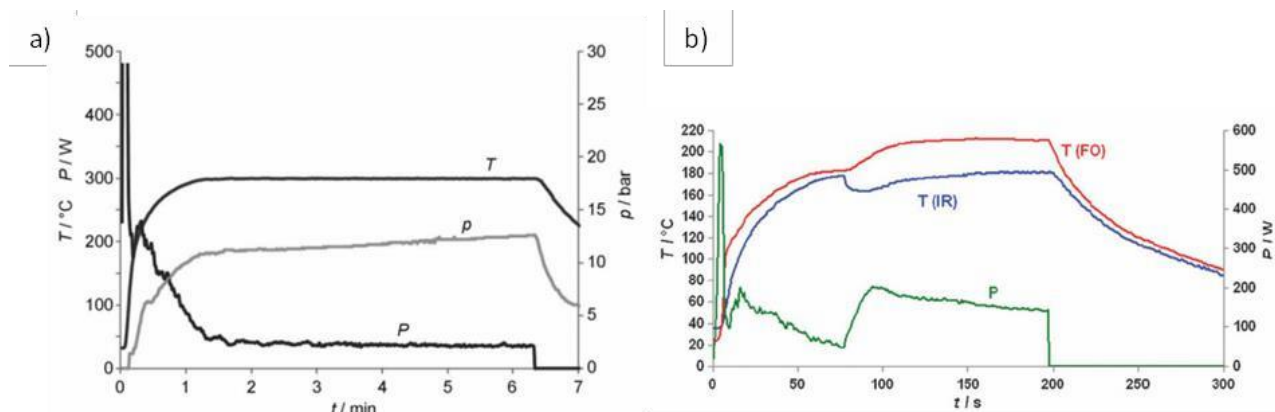


Figure 12: a) Profils de température (T), pression (p), et puissance (P) pour un échantillon de 3 mL d'éthylène glycol chauffé à 300°C dans un réacteur scellé pour synthèse solvothermale⁵¹. b) Profils de puissance (P, courbe verte) et de température mesurée par capteur externe (IR, courbe bleue) et sonde interne (FO, courbe rouge) pour un échantillon de 10 ml d'eau chauffé à 180°C dans un réacteur micro-onde Monowave 300- D'après documentation Anton Paar.

4.4 Synthèse de nanoparticules cristallines activée par micro-ondes

Les réacteurs micro-ondes actuels imposent la méthode de synthèse suivante ; tout d'abord les précurseurs et les réactifs sont mélangés à température ambiante, ensuite l'ensemble est chauffé par micro-ondes. En effet, le four micro-onde monomode utilisé ne permet pas l'introduction à chaud des réactifs. Dans le cas où une phase intermédiaire est formée avant chauffage, alors cette première étape de précipitation permet de découpler les étapes de nucléation et de croissance de la phase stable et donc d'obtenir des tailles de particules homogènes⁵⁴. De façon plus générale, la montée rapide en température (liée, dans le cas du réacteur micro-onde Anton Paar Monowave 300, à l'application d'un « pulse » en puissance micro-onde, cf. Figure 12) génère la nucléation d'un grand nombre de germes. Ainsi, en comparaison d'un chauffage conventionnel, les micro-ondes fournissent plus de particules (car plus de germes) pour la même quantité de matière, donc des particules plus petites. De plus, ces germes étant tous formés sur une durée très courte, les particules croissent en même temps et donc présentent une distribution en taille très resserrée. La bibliographie des synthèses micro-onde des différents spinelles évoqués dans ce manuscrit sera détaillée dans les paragraphes correspondants.

Conclusion du chapitre 1

Après avoir décrit le cadre du projet ANR dont ce travail de thèse fait partie, nous avons montré, en nous appuyant sur la bibliographie existante, que l'approche envisagée dans ce manuscrit pour la synthèse de spinelles mono- et bicationiques de métaux de transition, non seulement répond aux critères de recherche de synthèses de nanoparticules plus respectueuses de l'environnement, mais est aussi particulièrement adaptée pour le greffage de ces particules sur oxyde de graphène réduit, en tirant profit du phénomène de nucléation hétérogène. En effet, cette méthode, qui s'appuie sur des mécanismes de formation de nanoparticules dans des conditions hydrothermales connus depuis plus de cinquante ans, propose une activation par rayonnement micro-onde (qui a connu un intérêt croissant en synthèse au cours des dix dernières années), dont l'interaction avec les feuillets dérivés de graphène conducteurs va être mise à profit pour localiser la nucléation sélectivement à la surface de ces feuillets. Nous avons pris le parti de commencer par synthétiser et analyser un système « modèle » constitué du spinelle Co_3O_4 , qui possède une activité électrocatalytique en OER et en ORR. L'optimisation des conditions de synthèse des nanoparticules d'oxyde de cobalt ainsi que la formation et la caractérisation des hétérostructures Co_3O_4 /oxydes de graphène à différents taux de réduction et de dopage feront donc l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie du chapitre 1

1. Lancel, G. Synthèse et caractérisation de membranes hybrides pour la conduction des ions lithium, et application dans les batteries lithium-air à électrolyte aqueux. *Thèse UPMC* (2016).
2. Toussaint, G. & Stevens, P. Development of a rechargeable zinc-air battery. *ECS Trans.* **28**, 25–34 (2010).
3. Jörissen, L. Bifunctional oxygen/air electrodes. *J. Power Sources* **155**, 23–32 (2006).
4. Rivas, S. Evaluation of the corrosion of Sb-doped SnO₂ supports for electrolysis systems. *Int. J. Hydrogen Energy* **9**, 16763–16770 (2014).
5. Lyons, M. E. G. & Floquet, S. Mechanism of oxygen reactions at porous oxide electrodes . Part 1 : aqueous acid and alkaline solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 5314–5335 (2011).
6. Meadowcroft, D. B. Low-cost oxygen electrode material. *Nature* **226**, 847–848 (1970).
7. Kahoul, A., Nkeng, P., Hammouche, A., Na, F. & Poillerat, G. A sol-gel route for the synthesis of Bi₂Ru₂O₇ pyrochlore oxide for oxygen reaction in alkaline medium. *J. Solid State Chem.* **384**, 379–384 (2001).
8. Liang, Yongye ; Li, Yanguang ; Wang, Hailiang ; Zhou, Jigang ; Wang, Jian ; Regier, Tom ; Dai, H. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nat. Mater.* **10**, 780–786 (2011).
9. Wu, Jian ; Xue, Yan ; Yan, Xin ; Yan, Wensheng ; Cheng, Qingmei ; Xie, Y. Co₃O₄ nanocrystals on single-walled carbon nanotubes as a highly efficient oxygen-evolving catalyst. *Nano Res.* **5**, 521–530 (2012).
10. Yang, W., Feller, T. & Antonietti, M. Efficient metal-free oxygen reduction in alkaline medium on high-surface-area mesoporous nitrogen-doped carbons made from ionic liquids and nucleobases. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 206–209 (2011).
11. Galeano, Carolina ; Meier, Josef C ; Peinecke, Volker ; Bongard, Hans ; Katsounaros, Ioannis ; Topalov, Angel A ; Lu, Anhui ; Mayrhofer, Karl J J ; Schu, F. Toward highly stable electrocatalysts via nanoparticle pore confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20457–20465 (2012).
12. Lee, D. U., Kim, B. J. & Chen, Z. 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* **1**, 4754–4762 (2013).
13. Yang, Z., Nie, H., Chen, X. & Huang, S. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* **236**, 238–249 (2013).
14. Liu, Q., Jin, J. & Zhang, J. NiCo₂S₄@graphene as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 5002–5008 (2013).
15. Hailiang Wang, Yuan Yang, Yongye Liang, Guangyuan Zheng, Yanguang Li, Y. C. and H. D. Rechargeable Li–O₂ batteries with a covalently coupled MnCo₂O₄–graphene hybrid as an oxygen cathode catalyst. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7931–7935 (2012).
16. Ma, T. Y., Zheng, Y., Dai, S., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. Mesoporous MnCo₂O₄ with abundant oxygen vacancy defects as high-performance oxygen reduction catalysts. *J. Mater. Chem. A* **2**, 8676–8682 (2014).
17. Tan, Yuan ; Wu, Congcong ; Lin, Hong ; Li, Jianbao ; Chi, Bo ; Pu, Jian ; Jian, L. Insight the effect of surface Co cations on the electrocatalytic oxygen evolution properties of cobaltite

- spinel. *Electrochim. Acta* **121**, 183–187 (2014).
18. Singh, N. Co₃O₄ and Co- based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.* **5**, 556–577 (2010).
 19. Reyes, H., Ortiz, J. & Gautier, J. L. Double channel electrode flow cell application to the study of HO₂ – production on Mn_xCo_{3-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 1) spinel films. *Chem. Mater.* **50**, 2705–2711 (2005).
 20. Nikolova, V. ; Iliev, P. ; Petrov, K. ; Vitanov, T. ; Zhecheva, E. ; Stoyanova, R.; Valov, I. ; & Stoychev, D. Electrocatalysts and electrode design for Bifunctional oxygen/air electrodes. *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.* **185**, 305–310 (2008).
 21. Zhang, Yuxia; Ding, Fei ; Deng, Chen ; Zhen, Shuyu; Li, Xinyuan; Xue, Yifei; Yan, Yi-Ming ; Sun, K. Crystal plane-dependent electrocatalytic activity of Co₃O₄ toward oxygen evolution reaction. *Catal. Commun.* **67**, 78–82 (2015).
 22. Grewe, T., Deng, X. & Weidenthaler, C. Design of ordered mesoporous composite materials and their electrocatalytic activities for water oxidation. *Chem. Mater.* **25**, 4926–4935 (2013).
 23. Lu, B. A. & Schüth, F. Nanocasting : A versatile strategy for creating nanostructured porous materials. *Adv. Mater.* **18**, 1793–1805 (2006).
 24. Koninck, M. De, Poirier, S.-C. & Marsan, B. Cu_xCo_{3-x}O₄ used as bifunctional electrocatalyst. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A2103–A2110 (2006).
 25. Cheng, Fangyi ; Shen, Jian ; Peng, Bo ; Pan, Yuede ; Tao, Zhanliang ; Chen, J. Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts. *Nat. Chem.* **3**, 79–84 (2011).
 26. Portehault, D., Cassaignon, S., Nassif, N. & Baudrin, E. A core–corona hierarchical manganese oxide and its formation by an aqueous soft chemistry mechanism. *Angew. Chemie* **47**, 6441–6444 (2008).
 27. Portehault, D., Cassaignon, S. & Jolivet, J. Synthesis of a manganese oxide nanocomposite through heteroepitaxy in aqueous medium. *Chem. Commun.* **0**, 674–676 (2009).
 28. Portehault, D., Cassaignon, S., Baudrin, E. & Jolivet, J. Design of hierarchical core-corona architectures of layered manganese oxides by aqueous precipitation. *Chem. Mater.* **20**, 6140–6147 (2008).
 29. Bertry, L., Durupthy, O., Aschehoug, P., Viana, B. & Chanéac, C. Experimental evidence of luminescence quenching at long coupling distances in europium (III) doped core-shell gold silica nanoparticles. *Gold Bull.* **46**, 349–355 (2013).
 30. Niederberger, M., Garnweitner, G., Buha, J., Polleux, J. & Ba, J. Non aqueous synthesis of metal oxide nanoparticles : Review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents. *Angew. Chemie* **40**, 259–266 (2006).
 31. Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E. & Kymakis, E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* **430**, 108–112 (2014).
 32. Zhang, Y., Rosen, J., Hutchings, G. S. & Jiao, F. Enhancing photocatalytic oxygen evolution activity of cobalt-based spinel nanoparticles. *Catal. Today* **225**, 171–176 (2014).
 33. LaMer Dinegar, H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
 34. Zong, Meng ; Huang, Ying ; Wu, Haiwei ; Zhao, Yang ; Wang, Qiufen ; Sun, X. One-pot hydrothermal synthesis of RGO/CoFe₂O₄ composite and its excellent microwave absorption properties. *Mater. Lett.* **114**, 52–55 (2014).
 35. Jolivet, Jean-pierre ; Chanéac, Corinne ; Tronc, E. Iron oxide chemistry . From molecular

- clusters to extended solid networks. *Chem. Commun.* **0**, 481–487 (2004).
36. Bilecka, I., Djerdj, I. & Niederberger, M. One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles. *Chem. Commun.* **7**, 886–888 (2008).
 37. Jolivet, J. *De la solution à l'oxyde : chimie aqueuse des cations métalliques, synthèse de nanostructures.* (CNRS Editions, 2015).
 38. Pottier, A. Précipitation de cations métalliques en solution aqueuse. Influence de l'acidité sur les caractéristiques des particules d'oxyde. *Thèse UPMC* (1999).
 39. Ju, C. New insight in the behaviour of Co–H₂O system at 25–150 °C , based on revised Pourbaix diagrams. *Corros. Sci.* (2008).
 40. Mesmer, B. *The hydrolysis of cations.* (Wiley, 1976).
 41. Beverskog, B. Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25–300 °C. *Corros. Sci.* **39**, 969–980 (1997).
 42. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization.* (Wiley, 2001).
 43. Beverskog, B. & Puigdomenech, I. Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C. *Corros. Sci.* **38**, 2121–2135 (1996).
 44. Portehault, D. *Synthèse par chimie douce en milieu aqueux d'oxydes de manganèse nanostructurés.* *Thèse UPMC* (2008).
 45. Whitlam, Stephen ; Joester, Derk ; Zhang, Hengzhong ; Rimer, Jeffrey D ; Navrotsky, Alexandra ; Banfield, Jillian F ; Wallace, Adam F ; Michel, F Marc ; Meldrum, Fiona C ; Cölfen, Helmut ; Dove, P. M. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic and geologic environments. *Sci* **349**, 0–9 (2015).
 46. Gabriel, Camelia ; Gabriel, Sami ; Grant, Edward H ; Halstead, S J ; Michael, D P ; Grant, Edward H ; Halstead, B. S. J. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chem. Soc. Rev.* **27**, 213–223 (1998).
 47. Kappe, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chemie* **43**, 6250–6284 (2004).
 48. Bilecka, I. & Niederberger, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* **2**, 1358–1374 (2010).
 49. Mingos, P. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **20**, 1–47 (1991).
 50. Dufour, F., Cassaignon, S., Durupthy, O., Colbeau-Justin, C. & Chanéac, C. Do TiO₂ Nanoparticles Really Taste Better When Cooked in a Microwave Oven? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2707–2715 (2012).
 51. Baghbanzadeh, M., Carbone, L., Cozzoli, P. D. & Kappe, C. O. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angew. Chemie* **50**, 11312–59 (2011).
 52. Tompsett, G A ; Panzarella, B ; Conner, W C ; Yngvesson, K S ; Lu, F ; Suib, S L ; Jones, K W ; Bennett, S ; Tompsett, G A ; Panzarella, B ; Conner, W. C. Spectroscopy of microwave synthesis In situ small angle x-ray scattering , wide angle x-ray scattering , and Raman. *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 124101 (2006).
 53. Obermayer, D. & Kappe, C. O. On the importance of simultaneous infrared/fiber-optic temperature monitoring in the microwave-assisted synthesis of ionic liquids. *Org. Biomol. Chem.* **8**, 114–121 (2010).
 54. Park, J., Joo, J., Kwon, S. G., Jang, Y. & Hyeon, T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. *Angew. Chemie* **46**, 4630–4660 (2007).

Chapitre 2 : Obtention d'un catalyseur
bifonctionnel nanocomposite :
 Co_3O_4 supporté sur oxyde de graphène
réduit

Table des matières

1	Bibliographie de l'électrochimie.....	39
1.1	Les oxydes spinelle en OER.....	39
1.1.1	Structure spinelle.....	39
1.1.2	Rôles de Co^{2+} et Co^{3+} en OER.....	40
1.1.3	Stratégies pour l'amélioration de l'activité catalytique de Co_3O_4	42
1.1.4	Co_3O_4 supporté.....	44
1.1.5	Bilan sur les catalyseurs pour l'OER.....	44
1.2	Catalyse en ORR.....	45
1.2.1	Matériaux carbonés et composites.....	45
1.2.2	Site actif du spinelle Co_3O_4 en ORR.....	46
1.2.3	Bilan sur les catalyseurs pour l'ORR.....	48
1.3	Choix d'un nanomatériau composite comme catalyseur bi-fonctionnel.....	48
2	Obtention et optimisation du catalyseur.....	49
2.1	Synthèse et caractérisations des nanoparticules de Co_3O_4	50
2.1.1	Etat de l'art.....	50
2.1.2	Protocole de synthèse.....	51
2.1.3	Influence du pH.....	52
2.1.4	Influence de la température.....	54
2.1.5	Influence du solvant de synthèse.....	57
2.1.6	Influence de la durée de synthèse.....	59
2.2	Obtention et caractérisations des différents types de RGO.....	60
2.2.1	De l'oxyde de graphène à l'oxyde de graphène réduit.....	60
2.2.2	Différents degrés de réduction du RGO.....	63
2.3	Synthèse et caractérisations des matériaux supportés.....	67
2.3.1	Synthèse des nanocomposites par voie micro-onde.....	67
2.3.2	Caractérisation.....	69
2.3.3	Détermination de la composition du composite par analyse thermogravimétrique.....	72
2.3.4	Interface Co_3O_4 /carbone : analyse par XPS.....	74
2.3.5	Impact des micro-ondes sur RGO : étude par spectroscopie Raman.....	77
2.3.6	Comparaison avec une synthèse hydrothermale par chauffage conventionnel.....	78
2.4	Caractérisations électrochimiques.....	80
2.4.1	Démonstration expérimentale du caractère bifonctionnel du catalyseur composite.....	80
2.4.2	Caractérisation détaillée des propriétés des nanocomposites en ORR.....	82
2.4.3	Caractérisation détaillée des propriétés des nanocomposites en OER.....	84
2.5	Vers un matériau optimisé pour les batteries Li-air : passage aux RGO dopés.....	85
2.5.1	Choix des hétéroatomes.....	85
2.5.2	Influence du taux de charge.....	87
	Conclusion du chapitre 2.....	89
	Bibliographie du chapitre 2.....	90

L'objet de ce chapitre 2 est la synthèse par voie micro-onde d'hétérostructures d'oxyde de cobalt Co_3O_4 nanométrique supporté sur oxyde de graphène réduit (RGO) qui seront testées pour leur application en électrocatalyse de l'OER et de l'ORR. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous expliciterons, en nous appuyant sur l'abondante littérature, le rôle de chaque composante du catalyseur (le spinelle, d'une part, et la partie graphène d'autre part) vis-à-vis de l'électrocatalyse. Dans une seconde partie expérimentale, nous détaillerons l'optimisation des différents paramètres de synthèse des nanoparticules de Co_3O_4 en l'absence du co-catalyseur d'abord, puis en présence de RGO à différents degrés de réduction afin de relier l'état de surface et le degré de graphitisation de RGO au greffage par nucléation hétérogène assistée par chauffage micro-ondes des nanoparticules d'oxyde spinelle.

1 Bibliographie de l'électrochimie

L'objectif de cette partie bibliographique est de montrer l'intérêt pour l'application dans des batteries métal-air des nanoparticules synthétisées au LCMCP mais aussi de justifier *a posteriori* le choix du matériau (à savoir les oxydes métalliques de type spinelle) comme catalyseurs électrochimiques. En outre, nous mettons en évidence l'avantage des hétérostructures graphène/spinelle. Nous avons également recherché dans la littérature des éléments permettant de relier certains paramètres structuraux (comme l'occupation des sites cristallographiques par exemple) à l'activité d'un catalyseur électrochimique. Ces informations guideront les efforts de synthèse traités dans le chapitre suivant pour les oxydes mixtes à base de métaux de transition avec différents taux de nickel, fer, et manganèse essentiellement. Cette brève revue bibliographique nous permettra également d'interpréter les données électrochimiques issues des mesures en OER et en ORR effectuées à l'IC2MP. Les définitions des concepts d'électrochimie présentés dans cette partie sont regroupées en *Annexe 2*.

1.1 Les oxydes spinelle en OER

1.1.1 Structure spinelle

A l'heure actuelle, plus d'une centaine de composés de type spinelle ont été recensés. Les oxydes de métaux de transition de type spinelle sont de bons conducteurs électriques en plus d'être très stables en milieu alcalin et lorsqu'ils sont soumis à de forts potentiels anodiques, ce qui en fait d'excellents catalyseurs pour l'OER. La formule générale d'un spinelle est AB_2O_4 , où A et B sont en

général des éléments de la colonne 2, 13 ou bien des métaux de transitions de la première ligne. La structure cristallographique d'un spinelle est rappelée *Figure 1* :

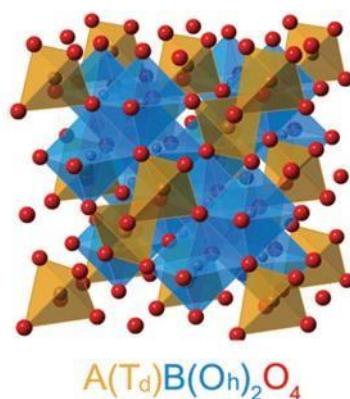


Figure 1 : Structure cristallographique d'un spinelle normal AB_2O_4

Il existe deux types de structure spinelle, un spinelle dit normal de configuration $(A^{2+}_{Td})(B^{3+}_{Oh})_2O_4$ (dans lequel le cation divalent A^{2+} occupe des sites tétraédriques) et un spinelle dit inverse, de configuration $(A^{2+}_{Oh})(B^{3+}_{Td})(B^{3+}_{Oh})O_4$ (dans lequel le cation divalent A^{2+} se trouve en site octaédrique). Ainsi les métaux de transition présents dans un oxyde spinelle peuvent présenter deux types de coordination (tétraédrique ou octaédrique), ce qui a pour effet des éclatements différents des orbitales d d'après la théorie du champ cristallin (T_d : e, t_2 ; O_h : t_{2g}, e_g). Le spinelle Co_3O_4 fait partie des spinelles normaux : un ion Co^{2+} est présent en site tétraédrique pour deux ions Co^{3+} en site octaédrique (que nous noterons par la suite respectivement Co^{2+}_{Td} et Co^{3+}_{Oh}).

1.1.2 Rôles de Co^{2+} et Co^{3+} en OER

Des études sur des particules d'oxyde de cobalt de différentes formes ont montré que leur activité catalytique était très étroitement liée à la morphologie des particules au travers de la nature des faces cristallines exposées. Xie *et al.*¹ ont plus particulièrement étudié l'oxydation de CO catalysée par des nanobâtonnets de Co_3O_4 . En reliant l'activité catalytique à la nature des faces exposées et aux sites cobalt qui les constituent, ils confirment que les sites Co^{3+} en coordination octaédrique sont plus réactifs que les sites Co^{2+} en coordination tétraédrique considérés comme presque inactifs. La cinétique de la réaction d'oxydation du CO en termes de vitesse de réaction et d'énergie d'adsorption, est similaire pour les bâtonnets et pour des sphères de Co_3O_4 . Les meilleures performances des nanobâtonnets ne semblent donc dépendre que de la forte proportion de faces $\{011\}$ qui possèdent la plus grande densité de sites Co^{3+} . A partir d'une plus large variété de

morphologie de particule et en étudiant la réaction de combustion du méthane, Hu *et al.*² ont confirmé ces résultats et proposé une classification de l'activité catalytique en fonction des faces cristallines exposées dans l'ordre $\{112\} > \{011\} \gg \{001\}$. En revanche, contrairement aux travaux précédents de Xie *et al.*, ces auteurs³ montrent, en suivant la réaction d'oxydation de CO en température, catalysé par des nanoplaquettes d'oxyde de cobalt, que la face $\{011\}$ est plus réductible et que l'énergie des sites Co^{3+} permet une plus grande rotation de l'adsorption du CO. Forts de ces considérations, Wang et son équipe⁴ ont approfondi la question de savoir à quel site du spinelle l'activité catalytique en OER de Co_3O_4 pouvait être attribuée. Pour ce faire, ils ont étudié séparément les activités de $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ et $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$ en OER, en les substituant respectivement par Zn^{2+} et Al^{3+} qui présentent l'avantage d'être inactifs en catalyse (ions de configuration électronique d^0). Parmi les différents composés testés, ZnCo_2O_4 a une pente de Tafel de 113 mV/décade (*Figure 2*) ce qui montre que le processus de l'OER dans ZnCo_2O_4 est limité cinétiquement par l'étape d'échange électronique initiale. A l'inverse, les pentes de Tafel pour CoAl_2O_4 (~56 mV/dec) et Co_3O_4 (~69 mV/dec) sont plus faibles que pour ZnCo_2O_4 et plus proches de 60 mV/décade ce qui indique que l'étape déterminante du point de vue de la cinétique est différente et qu'il s'agit plutôt d'une réaction chimique sans processus redox (voir *Annexe 2* pour les modèles permettant l'interprétation des pentes de Tafel). Ces résultats suggèrent de façon très étonnante que l'activité de CoAl_2O_4 en OER s'avère très similaire à celle de Co_3O_4 (les deux possédant des ions $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$) et supérieure à celle de ZnCo_2O_4 (possédant uniquement $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$). Une étude avancée couplant la caractérisation des espèces par EXAFS, XANES et XPS et des mesures de voltamétrie cyclique et d'impédance complexe a conclu à un effet synergique des ions Co^{3+} et Co^{2+} dans le spinelle Co_3O_4 dans la réaction d'OER. Ceci permet d'expliquer les faibles performances du composé ZnCo_2O_4 . Dans le cas de CoAl_2O_4 , les ions Co^{2+} sont moins stables vis-à-vis de réaction d'oxydation et contribuent à la formation d'une phase CoOOH plus active que le spinelle Co_3O_4 .

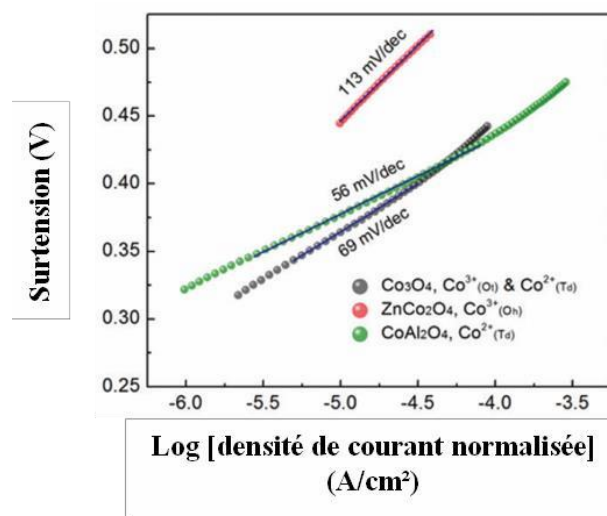


Figure 2 : Courbes de Tafel pour Co_3O_4 , ZnCo_2O_4 et CoAl_2O_4 ⁴

Ces travaux montrent d'une part que l'incorporation d'ions métalliques dans des sites spécifiques de la structure spinelle d'oxydes bimétalliques modifie la structure électronique du catalyseur et change totalement son activité en OER et d'autre part que l'activité en OER des oxydes de cobalt de structure spinelle dépend à la fois des ions Co^{3+} et Co^{2+} et des interactions électroniques entre les deux.

La substitution du cobalt par un métal de transition actif au sein du spinelle a été étudiée par Koninck *et al.*⁵. Ils ont démontré expérimentalement que l'introduction de Cu^{2+} dans Co_3O_4 améliorait l'activité en OER. Cependant, l'origine de cet effet est complexe à définir puisque le cuivre est présent sous différentes formes plus ou moins oxydées (+1, +2 et +3) et se répartit aussi bien dans les sites tétraédriques qu'octaédriques. De plus, dans les conditions de la réaction d'OER (milieu basique), la formation d'un oxyhydroxyde, CoOOH , a été démontrée. Une deuxième étude réalisée par les mêmes auteurs⁶ sur ces oxydes mixtes, $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ substitués par du manganèse montre une diminution de l'activité en OER mais une meilleure activité en ORR et une nette amélioration de la stabilité du spinelle.

Il est donc difficile de conclure quant au rôle des cations cobalt du spinelle Co_3O_4 dans la réaction d'OER. Néanmoins, que ce soit lié à des effets directs (augmentation du nombre de Co^{3+} , de la surface spécifique,...) ou indirect (passage par une phase d'oxyhydroxyde), l'activité électrocatalytique intrinsèque en OER est le plus souvent corrélée au nombre de sites actifs, Co^{4+} , électrochimiquement formés en surface juste avant la réaction d'OER à partir des ions Co^{3+} .

1.1.3 Stratégies pour l'amélioration de l'activité catalytique de Co_3O_4

Il faut garder à l'esprit que le système catalytique dans sa totalité (catalyseur + électrolyte) est dynamique et on ne peut pas simplement en prédire les performances uniquement à partir de la structure du matériau initial. En effet, Plaisance *et al.*⁷ ont montré par des calculs des changements dans la structure électronique par la théorie fonctionnelle de la densité que la barrière d'activation intrinsèque de l'OER (liée à l'étape limitante d'addition d'une molécule d'eau) était diminuée par la formation de groupements superoxo en surface au cours de la réaction d'OER catalysée par des sites actifs sur trois terminaisons de surface différentes de Co_3O_4 sous l'effet d'un fort potentiel ($>1,5$ V/ESH). L'amorphisation de la surface réactive qui se produit pour des hautes valeurs de potentiel et qui permettent une meilleure interaction avec l'électrolyte pour former les intermédiaires requis pour l'OER⁸ a également été montrée expérimentalement par diverses spectroscopies (cf. Figure 3). Ce phénomène d'amorphisation de la surface de Co_3O_4 , induite électrochimiquement de manière

réversible peut également être provoquée par traitement thermique en milieu réducteur et on constate alors aussi une nette amélioration des propriétés en OER ⁹.

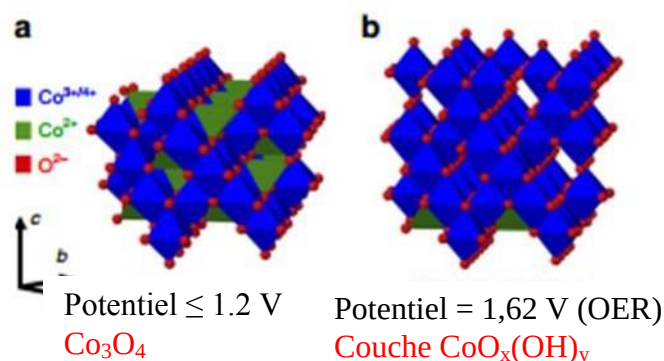


Figure 3 : Structure cristalline de Co_3O_4 en conditions électrochimique (a) à bas potentiel de travail, réseau cristallin Co_3O_4 (les défauts en surface sont oxydés), (b) pendant l'OER, à haut potentiel, une couche subnanométrique de $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ amorphe croît sur le cœur cristallin Co_3O_4 conduisant à une amorphisation réversible de la surface⁸. La couche $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ est constituée d'ions $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ reliés par des ponts oxo dans les conditions d'OER.

Les mécanismes proposés dans la littérature concernant l'évolution du spinelle Co_3O_4 durant l'OER sont issus de calculs en chimie quantique¹⁰ et se sont vus confirmés récemment par des données spectroscopiques expérimentales *in situ* en XANES¹¹ (X-ray Absorption Near Edge Structure). D'après ces résultats, on peut établir qu'en règle générale, le nombre de sites actifs dépend du ratio entre les cations Co^{2+} et Co^{3+} présents dans le spinelle. L'une des alternatives pour améliorer l'activité de Co_3O_4 en OER, consiste donc à augmenter le nombre de sites actifs, soit en dopant le matériau par d'autres cations¹²⁻¹⁵, soit en contrôlant la face exposée à l'électrolyte^{16,17}, soit encore en créant des lacunes en oxygène¹⁸.

L'autre possibilité pour améliorer l'activité OER est d'ajuster la surface active et la morphologie qui ont toutes les deux un impact important sur les propriétés électrocatalytiques de Co_3O_4 (et plus généralement de cette famille de matériaux). Ainsi, l'augmentation de la surface accroît directement le nombre de sites actifs¹⁹ tandis que la morphologie de la surface conditionne la diffusion des réactifs et des produits. A ce titre, l'exemple des nanoparticules de Co_3O_4 ¹⁹ montre que leur excellente activité électrocatalytique est due aussi bien à la petite taille des particules qu'aux défauts de surface. En outre, la morphologie du catalyseur peut être optimisée pour favoriser l'exposition vis-à-vis de l'électrolyte de certaines faces cristallines particulièrement actives, notamment les faces riches en Co^{3+} dans le cas de Co_3O_4 ¹⁶.

1.1.4 Co₃O₄ supporté

De récentes études ont suggéré que l'effet de synergie entre le catalyseur électrochimique à proprement parler et le support est une approche prometteuse dans la recherche de meilleurs catalyseurs pour l'OER. Pour les spinelles en particulier, il a été montré que leur activité pouvait être considérablement améliorée en dispersant des nanoparticules sur des substrats conducteur carbonés comme les nanotubes de carbone, les nanofeuillets de carbone, ou encore le graphène ou le RGO ²⁰. Dans une étude de Ma *et al.* ²¹, la comparaison entre l'activité d'un matériau composite constitué de nanoparticules de Co₃O₄ intégrées dans une matrice de carbone poreux et d'un simple mélange « mécanique » du Co₃O₄ et du carbone montre clairement la supériorité du matériau composite, à la fois pour l'OER et pour l'ORR. Il y a en effet plusieurs avantages à utiliser un catalyseur supporté, ce type de catalyseur possède en général une surface électroactive importante due à une meilleure dispersion de l'espèce active. De plus, le transfert électronique est favorisé *via* l'interaction support-catalyseur dans le cas d'une bonne « cohésion » entre les deux composantes. Ces deux facteurs améliorent non seulement l'efficacité du catalyseur électrochimique mais aussi, et c'est là un paramètre essentiel pour beaucoup d'applications, sa durée de vie. On notera que la stratégie d'avoir recours à un composite n'est en rien spécifique des oxydes mais au contraire qu'elle est appliquée à une grande variété de catalyseurs électrochimiques ²²⁻²⁴.

Comme mentionné plus haut, l'évolution de la structure du catalyseur au cours de l'OER (qui a lieu à très haut potentiel anodique) doit impérativement être considérée au risque de présenter une interprétation faussée de l'action de tel ou tel catalyseur électrochimique. Plusieurs groupes de recherche ont indépendamment émis l'hypothèse d'un changement de structure en surface des catalyseurs oxydes métalliques de type spinelle ⁸, suggérant que la phase active en OER serait l'oxyhydroxyde ²⁵.

1.1.5 Bilan sur les catalyseurs pour l'OER

Le design de catalyseurs électrochimiques qui soient à la fois actifs, stables, peu coûteux à produire et non-nocifs vis-à-vis de l'environnement est le défi principal de l'électrocatalyse. A la lumière des travaux existants sur le sujet, un catalyseur efficace se doit d'être un bon conducteur électronique et de posséder des énergies d'adsorption vis-à-vis des espèces intermédiaires telles que les peroxydes ou superoxydes (cf. *Annexe 2*) qui ne soient ni trop élevées, ni trop faibles, afin que ces intermédiaires puissent se lier à la surface du catalyseur mais aussi aisément se libérer. En outre, la faculté de supporter une grande variété de transitions redox, comme c'est le cas pour les oxydes de structure spinelle, est aussi un paramètre important dans le choix d'un catalyseur pour l'OER.

D'autre part il est important que les catalyseurs électrochimiques soient capables de résister à la corrosion une fois mis en contact avec l'électrolyte (typiquement KOH, LiOH ou bien NaOH à une concentration de 1 jusqu'à 8 M, pour les tests en demi-cellule) sous un potentiel élevé (plusieurs volts) pendant plus d'une centaine d'heures (ce qui correspond à autant de cycles charge-décharge) ; c'est-à-dire sans qu'il y ait de changement de phase ou bien, le cas échéant, il faut que la phase formée soit active et stable et qu'elle ne se dissolve pas dans l'électrolyte.

En se fondant sur ces critères, différentes stratégies peuvent être mises en place pour obtenir un bon catalyseur électrochimique pour l'OER. Tout d'abord la conductivité électronique du catalyseur doit être élevée puisque le rôle du catalyseur est justement de faciliter le transfert des porteurs de charges, c'est-à-dire des électrons de l'électrode vers l'intermédiaire adsorbé. L'amélioration de la conduction peut se faire en mélangeant le catalyseur avec un matériau conducteur ou en ajoutant un dopant. Ces différentes stratégies peuvent affecter d'autres aspects du catalyseur. Par exemple, l'ajout d'un autre élément comme dopant est susceptible non seulement d'augmenter la conductivité du matériau en modifiant sa structure électronique mais aussi de changer l'énergie de liaison avec les intermédiaires (oxo, peroxydes ou superoxydes) ce qui peut avoir pour effet d'améliorer (ou non) l'activité en OER. La fabrication de matériaux composites avec le graphène, le RGO ou les nanotubes de carbone est une autre approche pour faciliter le transfert de charges de manière extrinsèque tout en favorisant une bonne dispersion des particules greffées sur le support carboné. Enfin, la morphologie du matériau doit être prise en considération car la conductivité est inhérente à la surface active et au nombre de sites exposés au contact avec l'électrolyte.

1.2 Catalyse en ORR

1.2.1 Matériaux carbonés et composites

Les matériaux carbonés comme le noir de carbone, le graphène et les nanotubes de carbone sont utilisés couramment comme supports d'électrocatalyseurs en raison de leur excellente conductivité électronique et de leur grande surface spécifique. Cependant, l'hybridation sp^2 des atomes de carbone au sein du graphène et des nanotubes les rend particulièrement stables chimiquement ce qui limite leurs applications en catalyse électrochimique. C'est pourquoi on leur préférera des oxydes de graphène réduits. D'autre part, les matériaux carbonés dopés par des hétéroatomes non métalliques (N, B, S, P, F)²⁰ ont fait l'objet de beaucoup d'études récemment²⁶ car ils possèdent une bonne activité en ORR. Vérifiée expérimentalement²⁷, l'exaltation de l'activité catalytique du graphène grâce au dopage n'est pas encore complètement élucidée mais l'hypothèse

généralement admise suppose que l'inclusion d'un hétéroatome crée un site actif à proximité de cet atome, susceptible de faciliter la rupture de la double liaison $O=O$ ²⁸.

En revanche, les oxydes de type spinelle à base de métaux de transition, bien qu'actifs en OER, sont relativement inertes vis-à-vis de l'ORR²⁹. Or, en 2011, le groupe de Dai a mis en évidence l'activité en ORR (en plus de celle en OER), en milieu alcalin, de nanoparticules de Co_3O_4 ancrées à la surface d'oxyde de graphène modérément réduit et dopé par de l'azote (N-rmGO)¹¹. Ces travaux ont ouvert la voie à de nombreuses études sur les hybrides nanospinelles/carbones à base d'oxydes de métaux de transitions, parmi lesquels : Co_3O_4 ³⁰⁻³², $NiCo_2O_4$ ³³⁻³⁵, $FeCo_2O_4$ ^{36,37}, $CoFe_2O_4$ ^{38,39}, $MnCo_2O_4$ et $CoMn_2O_4$ ⁴⁰.

1.2.2 Site actif du spinelle Co_3O_4 en ORR

De la même façon que l'on s'est posé la question de la nature du site actif en OER, il est important de connaître les rôles respectifs des cations Co^{2+} et Co^{3+} en ORR dès lors que l'on envisage la substitution du cobalt par d'autres métaux de transitions. L'idée, qui a aussi été mise en œuvre pour l'oxyde de cobalt simple CoO ⁴¹, est de montrer que toutes les faces cristallines ne sont pas équivalentes vis-à-vis de l'ORR. Xia *et al.* ont étudié l'influence de la surface exposée de Co_3O_4 sur l'activité en ORR. Pour ce faire ils ont synthétisé trois morphologies de nanomatériaux à base de Co_3O_4 ancré sur des feuillets d'oxyde de graphène réduit (RGO) afin que dans chaque cas, une face soit exposée de manière privilégiée : des nanobâtonnets (face exposée (110)), des nanocubes (face exposée (100)) et des nanooctaèdres (face exposée (111)). Les mesures en ORR ont permis de classer les plans atomiques de Co_3O_4 dans l'ordre suivant : $(111) > (100) > (110)$. En effet, d'après la *Figure 4*, on peut classer les différents catalyseurs synthétisés par Xia *et al.* de la manière suivante (du plus actif au moins actif en ORR) : Co_3O_4 **OC(nanooctaédres)/RGO** > Co_3O_4 **NC(nanocubes)/ RGO** > Co_3O_4 **NR(nanobâtonnets)/RGO** > Co_3O_4 **NP(nanoparticules sphériques)/RGO**.

L'évolution des activités des différents plans cristallins de Co_3O_4 en ORR est donc corrélée à la densité d'ions Co^{2+} sur ces différents plans atomiques ; plus celle-ci est élevée, plus le catalyseur est actif en ORR. Ainsi, les ions Co^{2+} de surface semblent les espèces les plus actives en ORR.

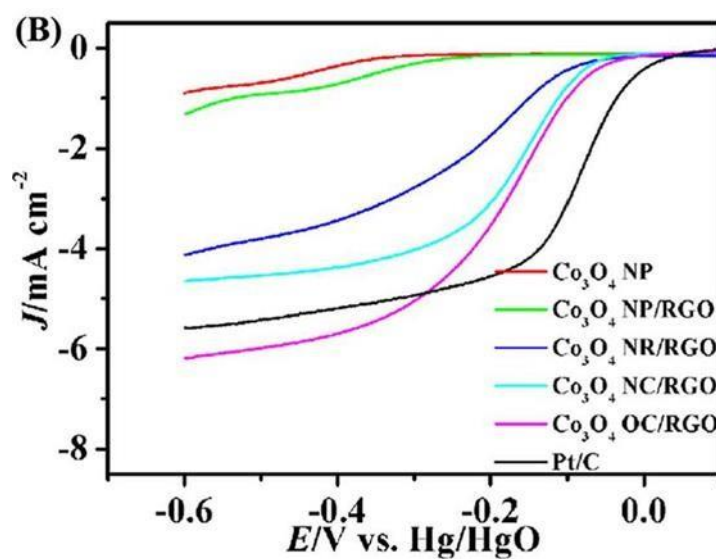


Figure 4 : Voltammogrammes de Co_3O_4 sous forme de : nanoparticules sphériques (NP), nanoparticules sphériques sur RGO (NP/RGO), nanobâtonnets sur RGO (NR/RGO), nanocubes sur RGO (NC/RGO) et nanooctaèdres sur RGO (OC/RGO)⁴²

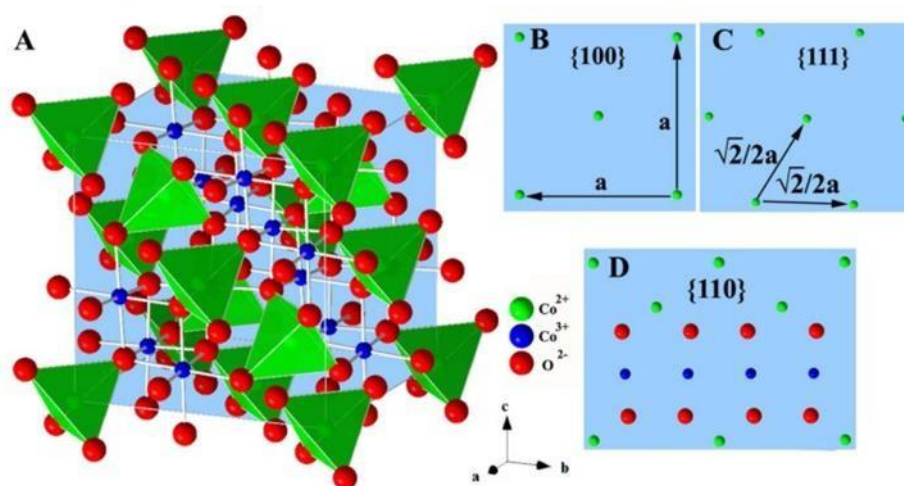


Figure 5 : Structure cristalline de Co_3O_4 – Structure atomique des plans (100), (111) et (110)⁴²

1.2.3 Bilan sur les catalyseurs pour l'ORR

Dans la littérature portant sur l'ORR, on rencontre deux types de mécanismes : un mécanisme « direct » à 4 électrons et un mécanisme en plusieurs étapes, faisant intervenir « 2+2 » électrons et des intermédiaires réactionnels de types peroxydes (cf. *Annexe 2*). Ces mécanismes, moins bien élucidés que dans le cas de l'OER, font encore l'objet de travaux de recherche actuels au même titre que la définition de descripteurs « universels » qui permettraient de rationaliser la relation composition-structure-activité électrocatalytique. Les composés les plus prometteurs en termes de performance en ORR sont les matériaux carbonés, dopés par des hétéroatomes ou bien des métaux de transition. Leur inconvénient majeur est leur sensibilité à la corrosion. Les oxydes de métaux de transitions de structure spinelle, dont les activités sont bien moindres que celles des métaux nobles et des nanocarbones, sont quant à eux limités intrinsèquement par leur faible conductivité électrique, qui peut néanmoins être améliorée si on envisage un matériau composite carbone/spinelle à base de métaux de transition. Ce type d'hétérostructure serait en outre susceptible de limiter le phénomène de corrosion dans le cas où les spinelles formeraient une couche protectrice vis-à-vis de la partie carbonée. Enfin, ces systèmes répondent parfaitement aux exigences de performance, durabilité et faible coût qui pourraient permettre un développement de la technologie à grande échelle.

1.3. Choix d'un nanomatériau composite comme catalyseur bi-fonctionnel

Comme on l'a vu précédemment, les matériaux à base de platine représentent les catalyseurs les plus actifs en ORR. *A contrario*, RuO_2 et IrO_2 sont connus comme étant les meilleurs catalyseurs vis-à-vis de la réaction d'OER⁴³. Tous ces composés ont l'inconvénient majeur d'être constitués de métaux précieux, ce qui limite fortement leur utilisation. De surcroît le platine possède une activité très faible en OER tandis que RuO_2 et IrO_2 sont totalement inactifs en ORR. Impossible donc d'envisager leur utilisation en tant que catalyseurs bi-fonctionnels, pour les batteries métal-air par exemple (cf. chapitre 1). Ce constat nous a conduits à nous intéresser à d'autres matériaux, qui seraient des catalyseurs actifs à la fois en ORR et en OER et qui pourraient en outre être utilisés à grande échelle dans des applications dans le domaine de l'énergie.

A ce titre, les oxydes de type pérovskite (ABO_3) possèdent des propriétés physiques, chimiques et électroniques qui en font une alternative intéressante aux spinelles pour des applications en électrocatalyse⁴⁴. En substituant les cations métalliques dans les sites A et B, une grande variété de compositions de pérovskites peuvent être obtenues⁴⁵. Comme pour les spinelles, la diversité des degrés d'oxydation typique des métaux de transition ainsi que l'existence de lacunes en oxygène font des pérovskites de bons catalyseurs bifonctionnels OER/ORR⁴⁴. Ce qui limite leur utilisation est

d'une part leur température de synthèse (dans une gamme comprise entre 600 et 900°C) et d'autre part leur activité électrocatalytique en OER/ORR, qui demeure inférieure à celle des spinelles⁴⁶.

Les hétérostructures oxyde de cobalt/graphène ont émergé ces dernières années en tant que catalyseurs bi-fonctionnels⁴⁷ remplissant les critères de durabilité, aussi bien électrochimiquement qu'en termes d'accessibilité des matériaux. En effet, les oxydes de cobalt de type spinelle ont démontré leur activité vis-à-vis de l'OER en milieu alcalin. Néanmoins, les oxydes de cobalt possèdent une conductivité électrique intrinsèque faible, ce qui limite fortement leur activité en ORR, d'où la nécessité de coupler ces matériaux avec un substrat qui soit un meilleur conducteur⁴⁸. C'est pour cette raison que l'oxyde de graphène réduit qui se trouve être également un bon catalyseur pour l'ORR en milieu alcalin⁴⁹⁻⁵¹ est employé comme co-catalyseurs support des nanoparticules à base d'oxyde de cobalt.

Ainsi, le matériau composé de nanoparticules de Co_3O_4 greffées sur RGO a une activité électrocatalytique certes modérée mais néanmoins significative aussi bien vis-à-vis de l'OER que de l'ORR, ce qui permet d'envisager plusieurs applications de ce nanocomposite en tant que catalyseur bifonctionnel⁵². En outre, la formation de l'interface oxyde de cobalt/RGO représente un défi en termes de synthèse. C'est pourquoi il est indispensable, d'une part de maîtriser en amont la synthèse de nanoparticules non supportées (ce qui fera l'objet du paragraphe 2.1) et d'autre part de bien connaître les propriétés physico-chimiques du RGO (cf. paragraphe 2.2).

2 Obtention et optimisation du catalyseur

La première partie de ce chapitre 2 nous a servi à justifier le choix de l'hétérostructure constituée de nanoparticules d'oxyde spinelle Co_3O_4 supportées sur RGO dopé par un (ou plusieurs) hétéroéléments comme catalyseur bifonctionnel vis-à-vis de l'OER et de l'ORR. Nous allons maintenant voir comment synthétiser effectivement ce catalyseur par voie micro-onde (cf. chapitre 1). Cette deuxième partie du chapitre 2 a ainsi pour but l'identification et l'optimisation des paramètres de synthèse, en lien avec les résultats en électrochimie.

2.1 Synthèse et caractérisations des nanoparticules de Co_3O_4

2.1.1 Etat de l'art

Il existe trois voies de synthèse principales en solution pour obtenir le spinelle Co_3O_4 sous forme d'objets de tailles micrométrique à nanométrique⁵³ (cela est aussi vrai pour les spinelles bicationiques rencontrées dans le chapitre 3) : la synthèse par précipitation, la méthode sol-gel et enfin la voie hydrothermale/solvothermale. Ces approches excluent les méthodes céramiques en phase solide à haute température et les méthodes en phase vapeur (spray, synthèses plasma, CVD (*chemical vapor deposition*) etc...). Par ailleurs, ces méthodes ne seraient pas compatibles avec l'utilisation du graphène comme support de la nucléation des oxydes.

La synthèse par précipitation nécessite la mise en solution d'un (ou plusieurs) sel(s) métallique(s) et la modification des conditions de pH ou bien d'oxydo-réduction par ajout d'un acide, d'une base, d'un oxydant et/ou d'un réducteur pour permettre la précipitation. Le précipité est ensuite récupéré par filtration et nécessite généralement une étape ultérieure de calcination à haute température pour obtenir le spinelle par décomposition de ce précurseur. Ainsi, Co_3O_4 a par exemple été préparé avec CoSO_4 comme source de cobalt et l'acide oxalique pour qu'ait lieu la précipitation de $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Une déshydratation à 150 °C a permis de former CoC_2O_4 qui, par calcination à 260 °C en présence d'oxygène, a conduit à la synthèse de Co_3O_4 et élimination de CO_2 ⁵⁴. L'inconvénient de cette synthèse est que Co_3O_4 est obtenu sous forme de particules micrométriques et non de tailles nanométriques.

La méthode sol-gel fait partie des techniques de chimie douce et permet la synthèse de spinelles sous forme de nanoparticules. De même que pour la co-précipitation, un sel métallique en solution sert de précurseur, auquel est ajouté un agent chélatant (acide citrique, éthylène diamine...). Puis, des réactions d'hydrolyse/condensation ont lieu au sein du « sol » transparent jusqu'à ce que la diminution de la quantité de solvant au cours du vieillissement aboutisse à la formation d'un gel. Le produit souhaité est obtenu après calcination. Pour la synthèse de Co_3O_4 , la variation des paramètres tels que les précurseurs employés ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le solvant (éthanol, 2-propanol, méthanol ou éthylène glycol) et l'agent chélatant (co-polymère P123) ont permis d'accéder à des morphologies diverses comme des nanoparticules sphériques, des plaquettes ou encore des structures mésoporeuses⁵⁵. Bien que cette synthèse permette de contrôler la morphologie de nanomatériaux, elle nécessite une étape de calcination à 300 °C et l'utilisation de solvants organiques, c'est pourquoi, dans la perspective de greffer les nanoparticules sur un dérivé du graphène, on ne pourra pas employer cette méthode.

Les synthèses hydrothermales/solvothermales ont lieu à des pressions de plusieurs dizaines de bars, ce qui permet de diminuer la température de réaction requise⁵⁶. L'avantage majeur de la méthode hydrothermale est l'ajustement de la morphologie des particules. En effet, un grand nombre de morphologies ont été obtenues par cette approche, qui présente un grand intérêt dans le cas où l'on cherche à exposer préférentiellement certaines faces cristallines. Ainsi, pour Co_3O_4 , cette méthode a été employée pour obtenir par exemple des particules cubiques (et ainsi exposer la face (100)) et octaédriques (face (111))¹⁷.

Néanmoins, bien qu'il existe une grande variété de modes opératoires proposés dans la littérature pour obtenir différentes morphologies de nanoparticules de Co_3O_4 par voie hydro/solvothermale (assistée ou non chauffage par micro-ondes)⁵⁷⁻⁵⁹, il reste plusieurs défis en matière de synthèse à la fois du point de vue du respect de l'environnement et de la mise à l'échelle industrielle. En premier lieu, la croissance des particules de Co_3O_4 est délicate à contrôler car celles-ci ont tendance à former de grosses particules ou bien des particules de formes irrégulières, c'est pourquoi beaucoup de protocoles issus de la littérature ont recours à des tensioactifs organiques pour obtenir plus facilement des particules de tailles et de formes régulières⁶⁰. Cependant, ces tensioactifs ont tendance à se fixer irréversiblement à la surface de l'oxyde obtenu et ainsi bloquer sa réactivité¹⁹, c'est pourquoi on cherche à s'en affranchir. D'autre part, le contrôle de la pureté de la phase obtenue pour des nanoparticules de Co_3O_4 dans une gamme de température « basse » (c'est-à-dire autour de 100 °C) s'avère difficile à réaliser car dans ces conditions, d'autres phases, en particulier $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ ⁶¹, sont susceptibles de se former et une série d'opérations de séparation complexes pour isoler le matériau Co_3O_4 pur est alors nécessaire⁶². Ces inconvénients des synthèses existantes mettent en lumière la nécessité d'une voie de synthèse simple et contrôlée de nanoparticules de Co_3O_4 sans phase secondaire et sans recours à des additifs.

2.1.2 Protocole de synthèse

La synthèse choisie est une synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes (cf. chapitre 1), dont le protocole est adapté d'un protocole de synthèse hydrothermale par chauffage conventionnel⁶³. Le mode opératoire est décrit ci-dessous (cf. protocole détaillé en *Annexe 1*) :

- Le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est mis en solution dans de l'eau distillée à une concentration de 0,02 mol/L.
- Sous agitation, le pH est ajusté à la valeur de 11 par une solution d'ammoniaque à 28% en masse.

- 20 mL de ce mélange sont chauffés sous agitation magnétique pendant 10 minutes à 100 °C au four micro-onde monomode avec une montée en température en 10 secondes.
- le solide de couleur noir récupéré à l'issue du chauffage hydrothermal par micro-ondes est ensuite lavé à plusieurs reprises par centrifugation (jusqu'à atteindre un pH neutre) par de l'eau milli-Q et séché à l'étuve sous vide à 45 °C durant une nuit.

Les paramètres de synthèse soulignés correspondent aux variables que nous avons optimisées (cf. paragraphes 2.1.3, 2.1.4 et 2.1.5). En outre, on peut faire plusieurs remarques concernant le protocole proposé :

- Nous avons choisi comme source de cations Co^{2+} le nitrate de cobalt hexahydraté car les précurseurs nitrates limitent le risque d'interférence à la fois vis-à-vis du co-catalyseur (RGO, cf. synthèses supportées) et vis-à-vis des mesures électrochimiques. Le précurseur, une fois solubilisé dans l'eau donne une solution de couleur rose, qui correspond aux ions Co^{2+} solvatés.
- La base employée est l'ammoniac, qui forme un complexe hexa-ammine cobalt (II) de couleur marron⁶³. D'après une étude du mécanisme⁶³, les complexes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ formés sont immédiatement oxydés en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ par le dioxygène de l'air puis la polymérisation inorganique de ces ions est déclenchée avec une élévation de la température pour former finalement la phase Co_3O_4 .
- L'utilisation d'autres bases pour la précipitation aurait abouti à des morphologies d'aiguilles pour l'urée⁶⁴ et de cubes pour la soude⁶⁵.
- Enfin, l'une des particularités de la synthèse proposée, outre l'utilisation du chauffage micro-onde, est de ne pas utiliser de surfactants pour obtenir des particules de bonne sphéricité et de taille voulue. Ceci permet non seulement une synthèse à bas coût car avec peu d'additifs mais également une mise à l'échelle facile pour l'industriel tout en diminuant l'impact environnemental.

2.1.3 Influence du pH

Les synthèses ont été réalisées entre pH 9 et 12, gamme de pH dans laquelle sont possibles les processus de condensation-précipitation des nanoparticules, d'après le diagramme de Pourbaix du cobalt (cf. chapitre 1). Les diffractogrammes de rayons X (RX) suivants ont été réalisés au LCMCP, en employant comme source d'irradiation (cathode) la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre (cf. Matériel et méthodes).

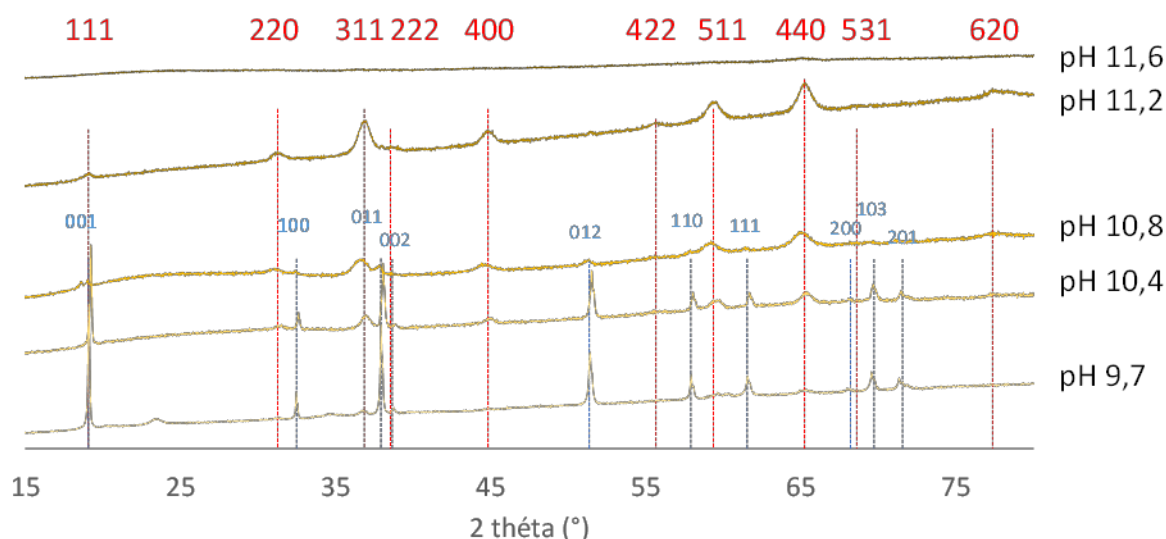


Figure 6 : Diffractogrammes RX (Cu $K\alpha$) de poudres de Co_3O_4 obtenues à différents pH.
Références : Co_3O_4 en rouge [JCPDS 042-1467], $\text{Co}(\text{OH})_2$ en bleu [JCPDS 074-1057]

La Figure 6 met en évidence le rôle du pH de précipitation sur la phase cristalline obtenue. Ainsi, pour des pH inférieurs à 10,5, on observe un mélange d'oxyde spinelle Co_3O_4 et d'hydroxyde double de cobalt bêta $\text{Co}(\text{OH})_2$ caractérisé par des pics fins et très intenses. On retrouve par ailleurs des traces de cet hydroxyde dans la phase obtenue à pH 10,8, alors qu'elle est absente de la phase synthétisée à pH 11,2. La transition hydroxyde-oxyde a donc lieu dans un intervalle de pH assez restreint. A partir de pH 11,6, le diffractogramme ressemble à celui d'une phase amorphe, alors qu'en réalité on observe sur les clichés TEM en haute résolution (voir ci-dessous) une bonne cristallinité des particules. Ceci traduit le fait que l'on se trouve en présence de très petites particules et en faible quantité en raison de la solubilité importante du cobalt (II), deux conditions qui rendent difficile l'utilisation de la diffraction de rayons X comme outil d'analyse. Au-delà de ce pH, il n'y a tout simplement plus de précipitation, d'après le diagramme de spéciation (cf. chapitre 1), car on forme l'espèce soluble $\text{Co}(\text{OH})_3^-$.

La Figure 7 montre les clichés de microscopie électronique par transmission des matériaux obtenus à pH 9,7, 10,8 et 11,6. La taille des particules diminue avec l'augmentation du pH initial de synthèse, avec un diamètre évoluant d'environ 20 nm (pH 9,7), 10 à 20 nm (pH 10,8), à moins de 10 nm (pH 11,6). Quel que soit le pH de précipitation, on observe des objets isotropes peu contrastés. A pH 9,7, on observe (en bas de l'image) des bâtonnets plus contrastés et qui sont en fait des plaquettes posées sur leur tranche. La coexistence de ces deux types de morphologies apparentes indique simplement la présence de nanoplaquettes, observées selon deux orientations. Ceci est en accord avec la DRX, qui met en évidence la présence d'une phase hydroxyde $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ dont les plaquettes représentent une morphologie typique. Pour ce qui est des synthèses aux autres valeurs de

pH, les nanoparticules correspondent à des particules d'oxyde d'après la DRX et on peut conclure que pour la phase Co_3O_4 , le pH permet de modifier la taille des particules : plus le pH est élevé, plus celles-ci sont petites. Le rôle du pH sur la taille des particules peut-être expliqué de deux façons : la stabilisation de surface à pH élevé par adsorption de groupes hydroxydes ou un taux de nucléation plus important en raison d'une baisse de la solubilité des espèces du cobalt à haut pH (voir *Figure 3* du chapitre 1).

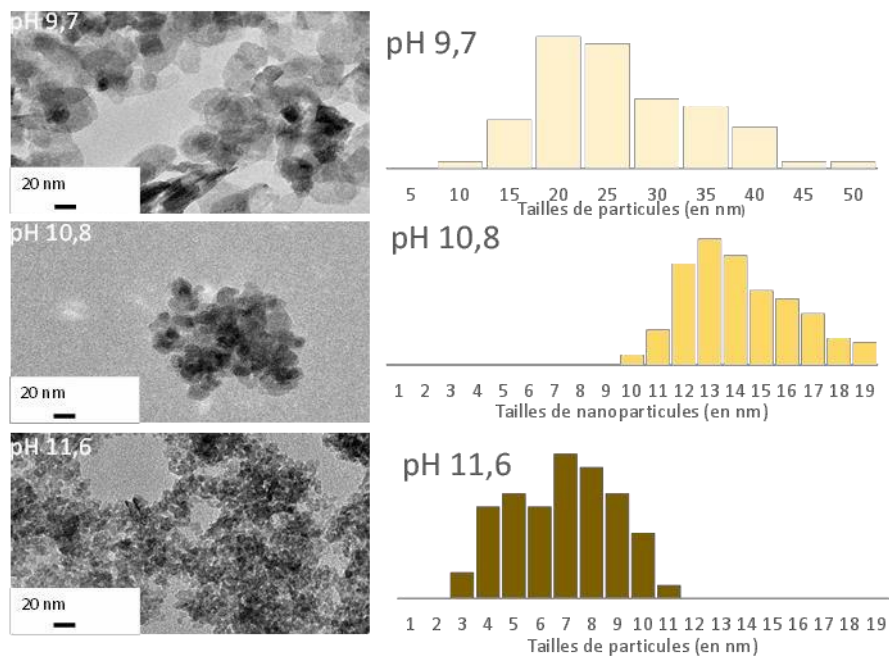


Figure 7 : Clichés de microscopie électronique en transmission et distribution de taille en diamètre de particules synthétisées à différents pH de précipitation

2.1.4 Influence de la température

Dans ce paragraphe nous avons étudié, à pH 11,0, la cristallisation de la phase spinelle en solution par chauffage micro-onde à différentes températures, comprises entre 60 et 180 °C.

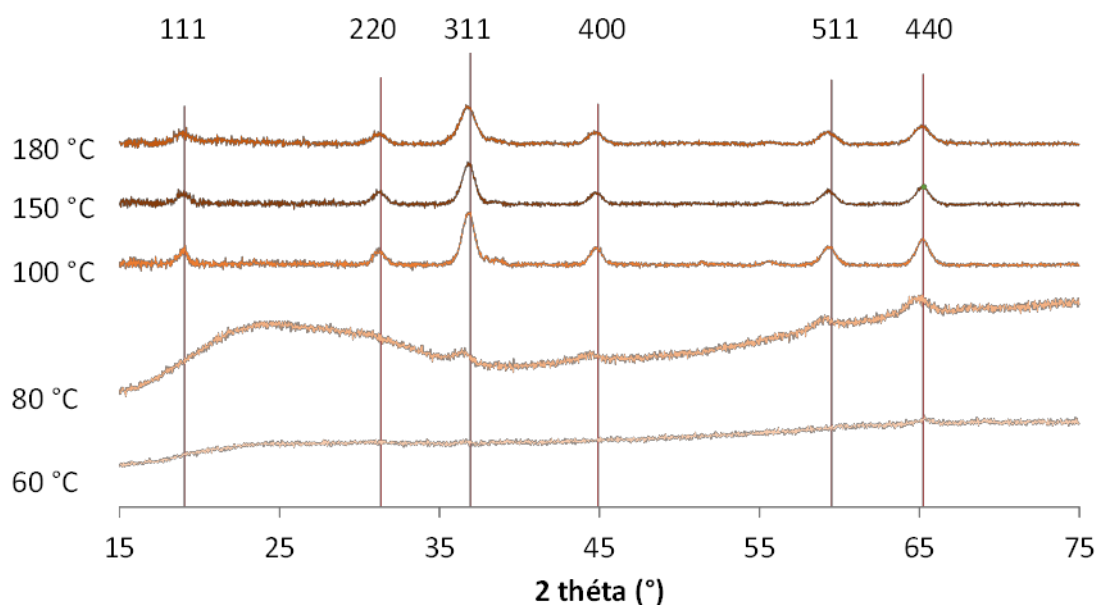


Figure 8 : Diagrammes RX (Cu K α) des poudres obtenues à différentes températures de synthèse à un pH de précipitation de 11. Référence Co₃O₄ en rouge [JCPDS 042-1467]

On voit qu'aux températures les plus basses (60 et 80 °C), on obtient une phase amorphe ou du moins pas totalement cristallisée comme le montrent les pics caractéristiques de la phase spinelle qui n'apparaissent qu'à partir de 80 °C. Au-delà (entre 100 et 180 °C), les diffractogrammes sont typiques du spinelle Co₃O₄ et les pics possèdent la même largeur, ce qui suppose une morphologie isotrope. Les tailles de cristallite déduites de la largeur des pics de diffraction par analyse Scherrer sont de 8,5, 8,0 et 7,5 nm pour des températures de synthèse de 100, 150 et 180 °C respectivement.

La Figure 9 présente les clichés de TEM et les distributions de taille correspondantes. On observe des distributions de taille avec des écarts types aux environs de 5 nm dans les trois cas. La taille moyenne diminue avec l'élévation de température : de 13 nm pour une température de 100 °C à 10,5 nm et 8,5 nm pour 150 °C et 180 °C, respectivement.

Dans la théorie classique de la nucléation, le taux de nucleation (I) dépend **de la barrière d'activation (ΔG^*)** nécessaire pour que la taille du germe (r) soit supérieure au rayon critique (r^*) et **de la barrière (ΔG_m)** qu'un atome doit traverser pour franchir la zone d'interface séparant le germe de la solution de précurseur. Ainsi le taux de nucléation (I) peut s'écrire :

$$I = K\nu(T)\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{K_b T}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{K_b T}\right) \text{ avec } K_b \text{ la constante de Boltzmann, } T \text{ la température}$$

et $K\nu(T)$ un facteur pré-exponentiel qui varie en $(1/T)^{1/2}$.

Quand la température augmente, ΔG^* augmente (il est de plus en plus difficile d'obtenir un germe de rayon $r > r^*$ stable, limitation thermodynamique) et $\exp(-\frac{\Delta G^*}{KbT})$ diminue. Par ailleurs, l'agitation thermique augmente la probabilité de choc efficace entre le nucleus (limitation cinétique) et les précurseurs en solution et donc $\exp(-\frac{\Delta G_m}{KbT})$ augmente avec la température. Il en résulte que jusqu'à une température critique T^* , le taux de nucléation (I) augmente par un effet cinétique avec la température puis diminue après T^* du fait de la solubilité de plus en plus importante des nucléi qui n'arrivent plus à croître. Ainsi, on peut considérer dans notre expérience que la diminution des tailles de cristallites de spinelle de cobalt observée entre 100 et 180°C est due à l'augmentation du taux de nucléation dans cette gamme de température caractéristique d'un contrôle cinétique de la taille.

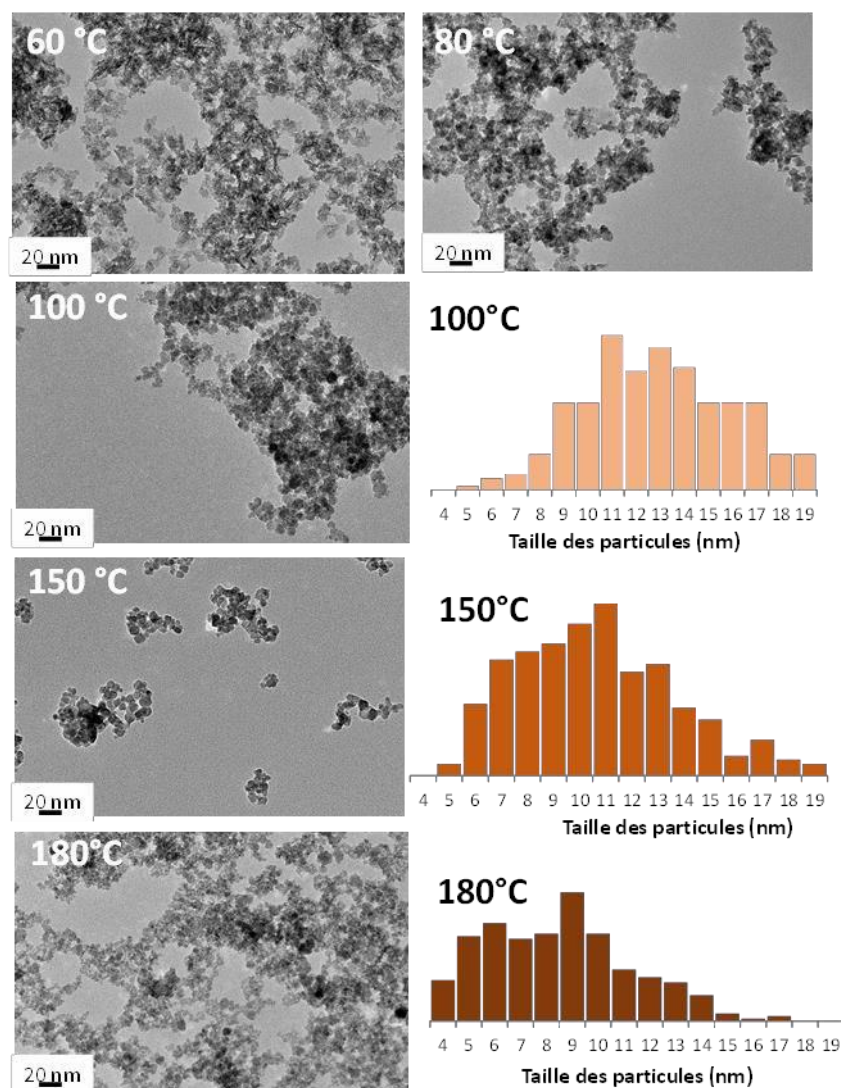


Figure 9 : Clichés MET et distributions en tailles de particules synthétisées à différentes températures

2.1.5 Influence du solvant de synthèse

La polarité du solvant est un paramètre que l'on peut utiliser pour moduler, par exemple, la dispersion des feuillets de graphène dans le cas de la synthèse du catalyseur supporté. Pour cette raison, nous avons réalisé plusieurs synthèses dans un mélange eau/éthanol, en faisant varier le taux volumique d'éthanol entre 0 et 50 %, afin d'évaluer l'impact de la composition du solvant sur la phase et/ou la morphologie obtenue. Les protocoles sont les mêmes que ceux décrits dans le paragraphe 2.1.2 à l'exception du solvant qui contiendra un pourcentage volumique d'alcool allant de 50 à 0% dans l'eau.

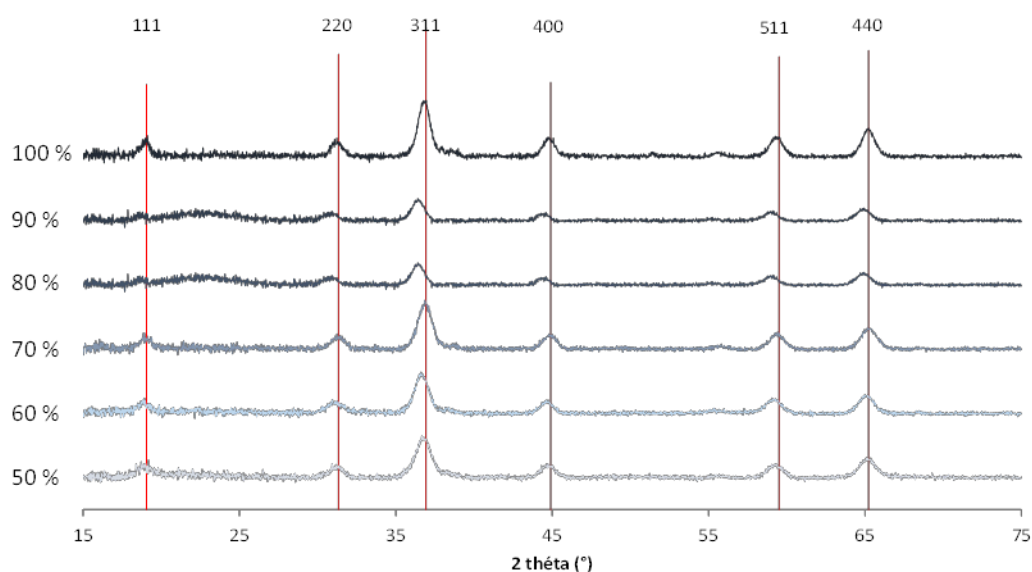


Figure 10 : Diffractogrammes RX (Cu K α) des poudres obtenues pour différents pourcentages d'eau (en volume) dans un solvant de synthèse eau/éthanol à pH 11 et 100 °C. Référence Co₃O₄ en rouge [JCPDS 042-1467]

D'après la Figure 10, la variation du ratio eau/éthanol n'a pas d'influence sur la phase obtenue, Co₃O₄. En outre, l'analyse Scherrer (Tableau 2) montre que le solvant ne modifie pas non plus la taille de cristallite. En revanche, les clichés MET en Figure 11 ont apparaître une tendance nette : plus le taux d'éthanol augmente, plus la taille moyenne des particules diminue.

En effet, en augmentant le pourcentage d'éthanol, la polarité du solvant diminue (Figure 11). On peut alors supposer que, étant donné que la surface des particules et des germes est fortement hydroxylée (d'après le modèle de nucléation/croissance présenté au chapitre 1), les molécules d'éthanol vont être adsorbées à la surface *via* des liaisons hydrogène. Ainsi, plus le taux d'éthanol est important, plus il y a de molécules d'éthanol en surface des particules d'oxyde Co₃O₄, stabilisant ainsi la surface et donc limitant la croissance. Une autre explication possible est la baisse de solubilité des espèces ioniques du cobalt lorsque le taux d'éthanol augmente, engendrant une

sursaturation plus importante, donc une vitesse de nucléation plus élevée, plus de germes et donc des particules plus petites.

Pourcentage d'eau	Taille de cristallite (Scherrer)	Taille moyenne de nanoparticules
50 %	7,0 nm	8,1 nm
60 %	7,2 nm	9,9 nm
70 %	7,3 nm	11,8 nm
80 %	6,9 nm	11,9 nm
90 %	7,2 nm	12,5 nm
100 %	7,2 nm	13,2 nm

Tableau 1 : Influence de la composition du solvant sur la taille de cristallite (d'après DRX) et les tailles de particules (d'après MET) obtenues à pH 11 et 100 °C

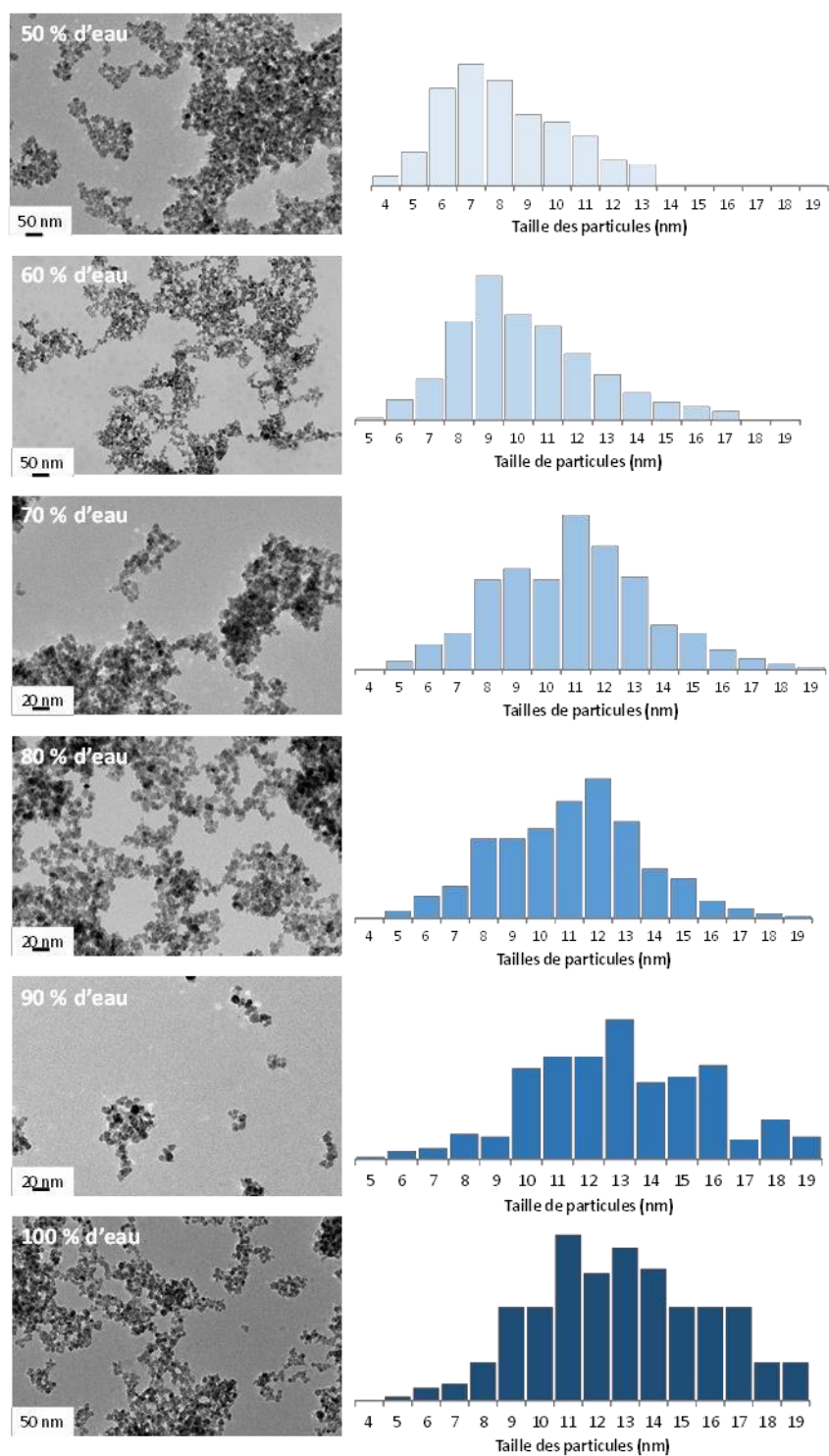


Figure 11: Clichés MET et distributions en tailles de particules synthétisées dans des solvants à différents ratios eau/éthanol, pH 11 et 100 °C

2.1.6 Influence de la durée de synthèse

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que la synthèse assistée par chauffage micro-onde de Co_3O_4 était possible dans l'eau, à pH 11 et avec un palier de température de 10 minutes à 100 °C et une montée en température de 10 secondes. Le but de ce paragraphe est

d'évaluer la possibilité de réduire cette durée de synthèse à 5 ou 2 minutes et de déterminer quelle est la nature de la phase qui précipite après ajout d'ammoniaque.

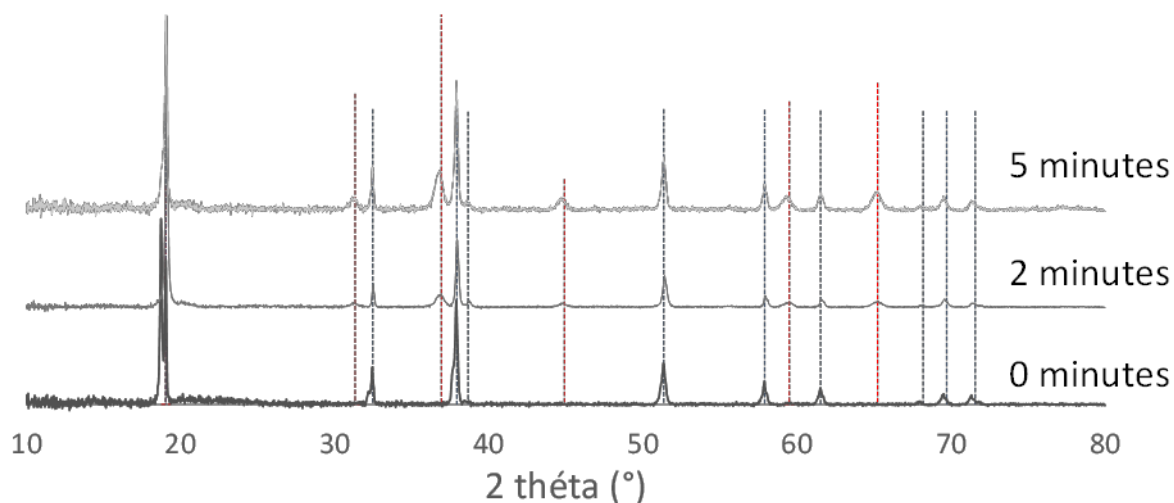


Figure 12 : Diagrammes RX (Cu K α) de poudres synthétisées à pH 11 à différentes durées de palier à 100 °C. Références : Co₃O₄ en rouge [JCPDS 042-1467], Co(OH)₂ en bleu [JCPDS 074-1057]

Les diffractogrammes RX en Figure 12 montrent que la phase qui précipite à temps court est un hydroxyde de cobalt. A partir d'un palier de deux minutes (pour un temps total de sept minutes, puisque la montée a lieu en une dizaine de secondes et la descente à température ambiante en cinq minutes), l'oxyde de cobalt spinelle apparaît comme en plus de l'hydroxyde. La proportion d'oxyde augmente avec l'augmentation de la durée du palier. A partir des résultats précédents, on peut proposer un mécanisme de croissance des nanoparticules de Co₃O₄ en deux étapes : 1) l'hydrolyse du nitrate de cobalt permet la précipitation de β -Co(OH)₂, à température ambiante, 2) la montée en température rapide permise par les micro-ondes provoque simultanément l'apparition de points de nucléation homogènes pour la phase Co₃O₄ et la dissolution progressive de la phase hydroxyde dont le cobalt va recristalliser sous forme d'oxyde spinelle. La durée du palier en température favorise aussi l'oxydation du Co²⁺ en Co³⁺ et par conséquent la formation du spinelle.

2.2 Obtention et caractérisations des différents types de RGO

2.2.1 De l'oxyde de graphène à l'oxyde de graphène réduit

Le RGO est obtenu par réduction de l'oxyde de graphite (GO) exfolié, ce qui permet à la fois d'éliminer les fonctions oxygénées de la surface du graphite et de restaurer, au moins partiellement, le réseau hybride sp² ⁶⁶ (cf. Figure 14). Cette réduction peut être réalisée par différents procédés (cf. Figure 13) parmi lesquels la réduction par voie chimique paraît la plus

adaptée si l'on souhaite par la suite produire RGO en grande quantité avec une qualité compatible avec les applications dans le domaine de l'énergie. En effet, plus les feuillets de graphène sont grands (jusqu'à une vingtaine de micromètres par la méthode « scotch-tape ») et sans défauts (trous), meilleure est la qualité et par conséquent les propriétés de conduction du graphène.

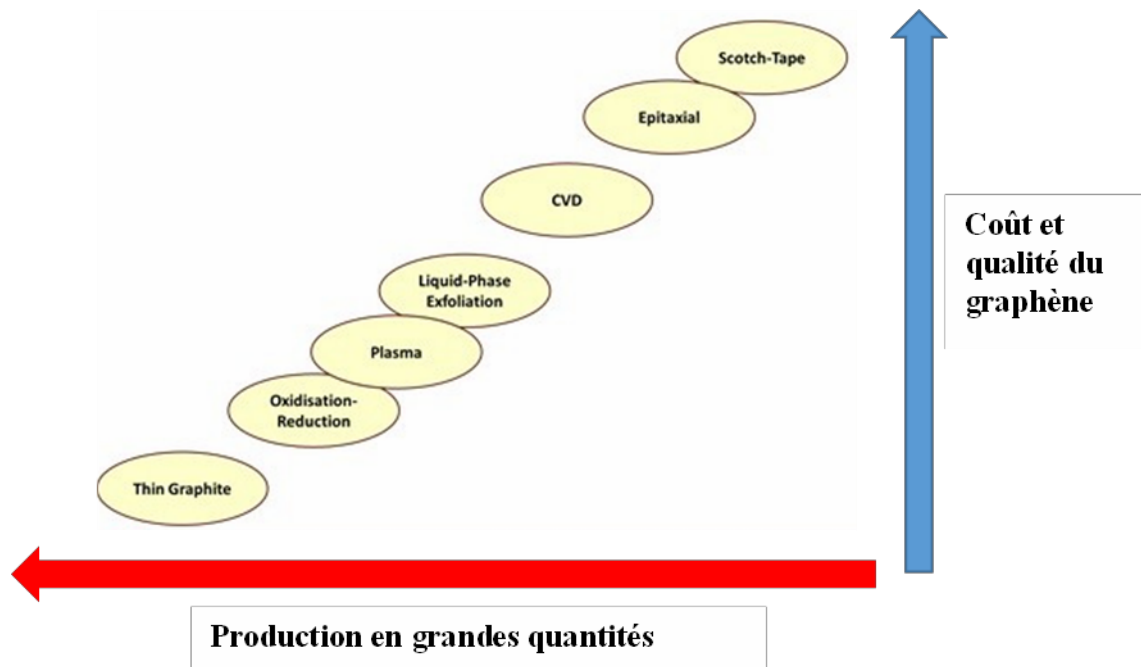


Figure 13 : Différents modes d'obtention de RGO/graphène classés en fonctions de la qualité du graphène obtenu et la possibilité de le produire à grande échelle. Source : www.cambridgenetwork.co.uk/news/idtechex-forecasts-a-100-million-graphene-market-in-2018/

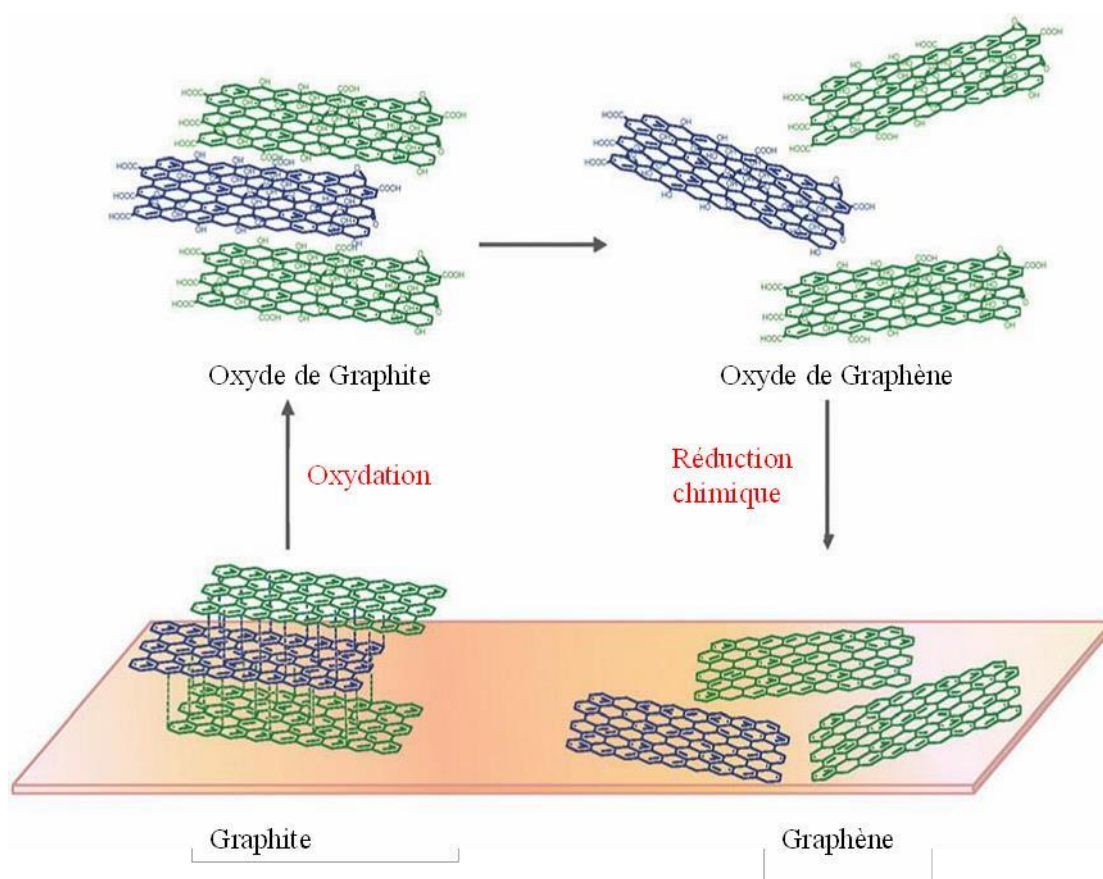


Figure 14 : Synthèse du graphène (RGO) à partir de graphite⁶⁷

Le schéma de la Figure 14 résume la méthode d'obtention d'une dispersion de graphène en milieu aqueux. Une première étape d'oxydation du graphite (poudre noire) conduit à un oxyde de graphite (GO, poudre marron) qui présente une augmentation de la distance interfeuillets. Dans le cadre de la thèse, cette oxydation a été réalisée à partir de poudre de graphite commerciale par la méthode dite de Hummers modifiée^{68,69}. L'exfoliation de l'oxyde de graphite par sonication conduit à une suspension colloïdale d'oxyde de graphène, stabilisée par les répulsions électrostatiques qui empêchent l'empilement des feuillets. L'oxyde de graphène est ensuite converti en graphène conducteur par réduction contrôlée.

Cependant cette méthode de synthèse par oxydation puis réduction donne du graphène de qualité variable dans le sens où la quantité de défauts induits par le traitement ainsi que le nombre de groupements oxygénés encore présents à la surface de RGO sont très dépendants du réducteur employé (cf. paragraphe 2.2.2)^{67,70,71}. Les propriétés physico-chimiques de surface du RGO doivent être contrôlées afin de s'assurer d'une bonne dispersion de l'oxyde dans le matériau composite, de la durabilité du matériau après plusieurs cycles alternativement en OER et en ORR, et des bonnes propriétés de conduction électrique de l'oxyde de graphène réduit, qui conditionnent fortement l'activité électrocatalytique aussi bien en OER qu'en ORR⁷².

2.2.2 Différents degrés de réduction du RGO

Comme présenté au paragraphe précédent, l'oxyde de graphène réduit (RGO) est obtenu par réduction de l'oxyde de graphène (GO). Or, suivant la force du réducteur employé, RGO a un degré de graphitisation plus ou moins important et un nombre de groupements oxygénés en surface plus ou moins élevé, c'est pourquoi il serait plus juste de parler d'oxydes de graphène réduits, au pluriel. Les différents RGO, ainsi que leur mode d'obtention sont présentés dans le Tableau 2. Nous avons choisi de présenter par la suite quelques caractérisations de ces matériaux, réalisées à l'IC2MP car il est important de comprendre la physico-chimie de surface des RGO pour interpréter la morphologie des différents composites obtenus après fonctionnalisation par nucléation hétérogène de Co_3O_4 et, le cas échéant, pour adapter le protocole expérimental (en particulier le solvant de synthèse) aux propriétés de chaque RGO.

Matériau de départ	Nature du traitement	Agent chimique utilisé	Conditions opératoire	Produit et désignation
Oxyde de graphite	Réduction	N,N-Diméthylformamide	150 °C sous reflux pendant 1 heure	RGO-DMF
Oxyde de graphite	Réduction	NaBH_4 ^{66,70}	80 °C sous reflux pendant 1 heure	RGO-PR (<i>partially reduced</i>)
RGO-PR (NaBH_4)	Déshydratation	H_2SO_4	120 °C sous reflux pendant 1 heure	RGO- NaBH_4 -AS
Oxyde de graphite	Réduction	Acide chlorhydrique, acide acétique ⁷³	40 °C pendant 48 heures	RGO-SR (<i>strongly reduced</i>)

Tableau 2 : Obtention des co-catalyseurs RGO

Les spectres UV-visible des différents RGO dispersés dans le DMF sont présentés *Figure 15*.

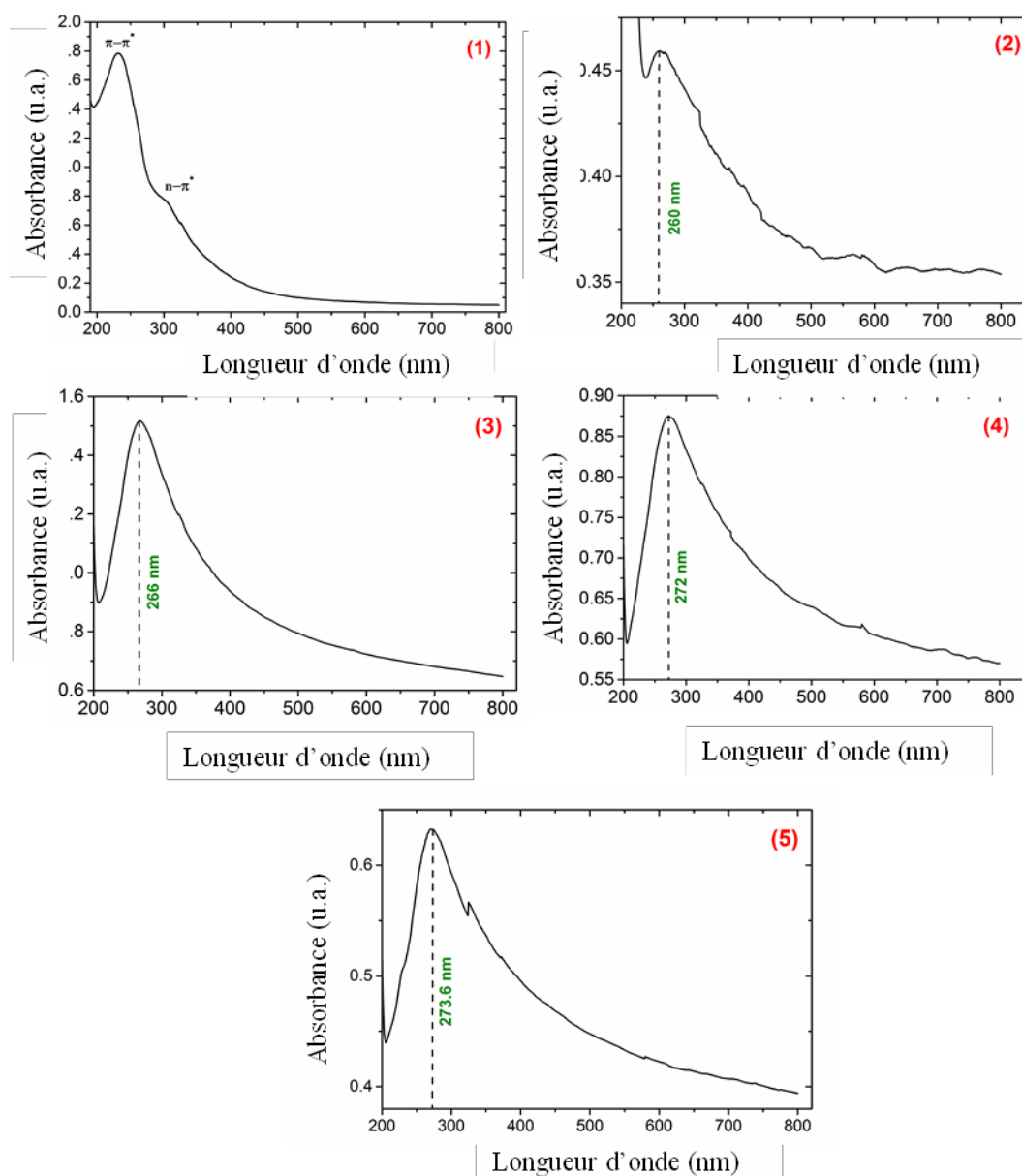


Figure 15 : Spectres d'absorption UV-visible des échantillons RGO à différents degrés de réduction :

- 1) GO, 2) RGO-DMF, 3) RGO-PR, 4) RGO-NaBH₄-AS, 5) RGO-SR (dispersion de 0,05 mg dans 1 mL de DMF)

Pour l'oxyde de graphite (Figure 15-1) une bande d'adsorption centrée à 230 nm ainsi qu'un épaulement vers 300 nm sont observés. Ces bandes sont attribuées respectivement à la transition π - π^* de la liaison C-C aromatique⁷⁴ (bande plasmon) et à la transition n - π^* de la liaison C=O⁷⁵. Pour les RGO (Figure 15-2 à 15-5), le pic à 230 nm se décale à environ 260 et 266 nm après traitements respectivement par le DMF (RGO-DMF) et par NaBH₄ (RGO-PR). Cet effet bathochrome montre l'impact de la force du réducteur sur l'amélioration de la conjugaison du graphène⁷⁶. Le spectre UV-visible de l'échantillon traité consécutivement par le borohydrure de sodium et par l'acide sulfurique (RGO-NaBH₄-AS) confirme bien l'augmentation du taux de réduction car la bande plasmon est

fortement déplacée (272 nm). D'autre part, ces différents traitements s'accompagnent de la disparition de l'épaule à 300 nm, signe d'une disparition des groupements carbonyles en surface des feuillets. Enfin, le traitement réducteur de l'oxyde de graphite par l'acide chlorhydrique et l'acide acétique (RGO-SR), conduit au déplacement de la bande plasmon vers les longueurs d'onde les plus élevées (273,5 nm), indiquant la plus forte restauration du système conjugué.

Ainsi, la spectroscopie UV-visible est un outil à la fois pertinent et facile à mettre en œuvre pour la caractérisation des matériaux dérivés du graphène. En effet, ces spectres apportent des informations relatives à l'ordre à « longue distance » du réseau graphitique qui joue un rôle essentiel dans les propriétés électroniques des matériaux carbonés. On peut émettre l'hypothèse que, dans le cas du GO, les groupements fonctionnels de même que les défauts limitent la continuité du réseau sp^2 . Les traitements réducteurs ayant pour effet d'ôter ces fonctions chimiques oxygénées, la connexion entre "clusters" sp^2 est restaurée, ainsi que les propriétés de conduction.

Pour compléter les résultats en spectroscopie UV-visible, des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été réalisées sur les différents échantillons dans le but d'identifier la nature des groupements oxygénés formés après oxydation et d'évaluer l'effet des traitements réducteurs sur ces différents groupements. Les spectres obtenus sont présentés sur la *Figure 16*. Il est important de garder à l'esprit que, si la spectroscopie IR est un outil pertinent pour connaître la nature des groupements greffés à la surface du substrat carboné, il n'en reste pas moins que l'attribution des pics est sujette à débat dans la mesure où plusieurs fonctions présentent des bandes caractéristiques situées à proximité et que la contribution vibrationnelle d'une fonction donnée est susceptible de varier au sein d'une même région spectrale.

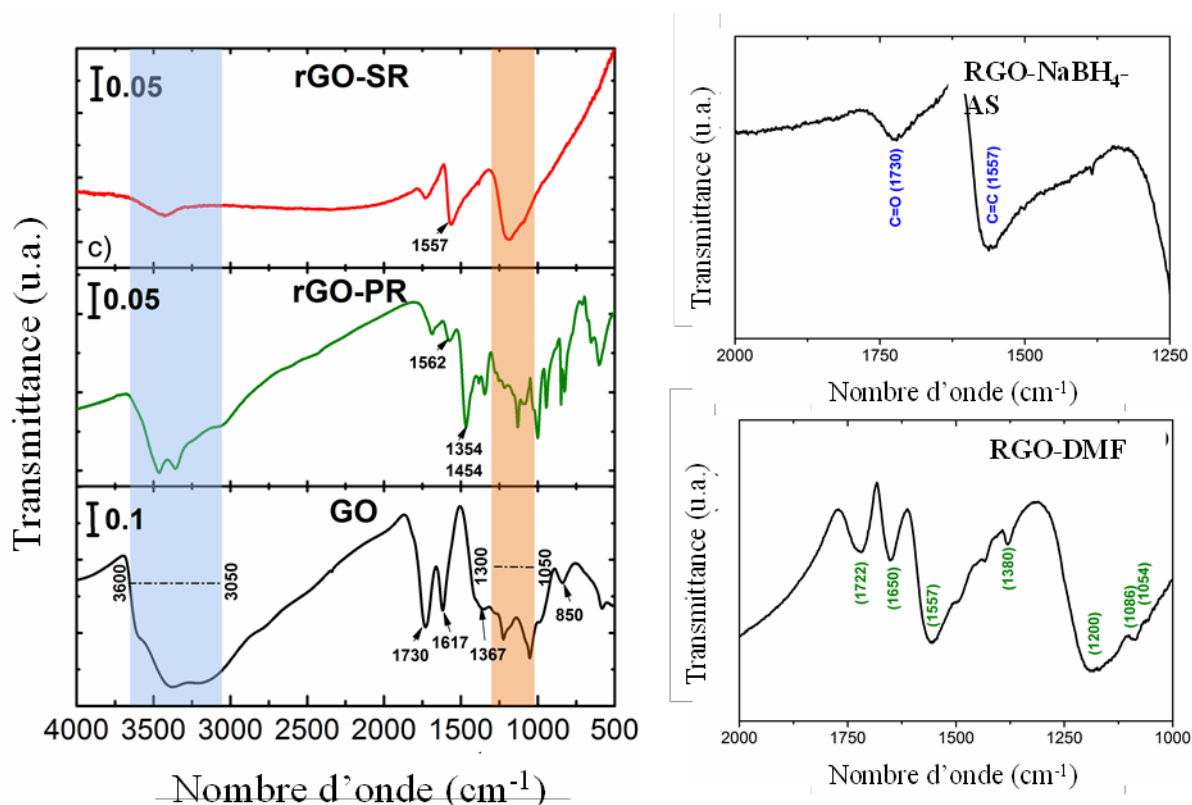


Figure 16 : Spectres infrarouge des RGO synthétisés

Le spectre infrarouge obtenu pour l'oxyde de graphite indique la présence d'une grande variété de groupements oxygénés : lactones (bande ν (C=O) à 1730 cm⁻¹ et bande à 1221 cm⁻¹), carbonyles (bande ν (C=O) à 1730 cm⁻¹), éthers (bande à 1080 cm⁻¹), acides carboxyliques (ν C-O à 1280 cm⁻¹, δ OH à 1398 cm⁻¹), carboxylates (bandes à 1622 cm⁻¹ et 1352 cm⁻¹), carbonates (bandes à 1398 et 1622 cm⁻¹), époxydes (bandes à 1220 cm⁻¹ et 1050 cm⁻¹) et phénols (bandes à 1176 et 1221 cm⁻¹). Ces nombreuses bandes dans la région 2000-1000 cm⁻¹ montrent la présence de fonctions oxygénées sur le graphite⁷⁷.

Après traitement de l'oxyde de graphite par le DMF, les groupements maintenus sont majoritairement les lactones/carbonyles et les acides carboxyliques avec l'apparition d'une bande à 1557 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation des C=C aromatiques, qui confirme les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible. En effet, l'intensité de cette bande dépend de l'étendue du réseau sp². Elle augmente quand les espèces greffées hors du plan de graphène disparaissent, restaurant les liaisons C=C. La bande entre 1054 et 1086 cm⁻¹ est attribuée à des groupes éther ou phénol. Les bandes entre 1380 et 1450 cm⁻¹ indiquent la présence de carbonates.

Le spectre obtenu pour RGO-PR (traitement par NaBH₄) montre qu'un réducteur plus puissant que le DMF mais restant tout de même modéré affecte principalement les bandes de vibration des groupements hydroxyles, carboxyles et carbonyles. La disparition de ces fonctions oxygénées diminue aussi le nombre global de bandes, permettant ainsi de mieux résoudre les bandes

restantes sur le spectre IRTF. On observe également le déplacement de certaines bandes de vibration d'élongation causé justement par la disparition de groupements adjacents aux fonctions considérées.

Pour les échantillons réduits par traitement avec NaBH_4 et avec l'acide sulfurique, la quasi-totalité des groupements oxygénés a été éliminée à l'exception des groupements lactones/carbonyles. A noter que l'on observe bien la présence de la bande correspondant à la vibration des doubles liaisons carbone-carbone hybridées sp^2 .

En conclusion, il apparaît que le GO synthétisé par la méthode de Hummer modifiée présente un grand nombre et une grande variété de groupements oxygénés en surface, qui peuvent être presque tous éliminés par post-traitements chimiques et/ou thermiques. On constate d'ailleurs une intéressante corrélation entre restauration du réseau sp^2 (caractérisation UV-visible) et degré de réduction du RGO (caractérisation IRTF). Ces différents traitements permettent donc de moduler les propriétés du RGO et de chercher un compromis entre les propriétés de conduction (importantes pour l'électrocatalyse et pour l'absorption des micro-ondes, voir la synthèse du nanocomposite) et les propriétés de surface. On peut en outre s'interroger sur l'effet du taux de réduction sur la redispersion du graphène en solution ainsi que sur la possibilité de nucléer des nanoparticules d'oxyde de manière hétérogène à sa surface.

2.3 Synthèse et caractérisations des matériaux supportés

2.3.1 Synthèse des nanocomposites par voie micro-onde

La poudre d'oxyde de graphène réduit, obtenue à l'issue des étapes de synthèse décrites au paragraphe précédent, est re-dispersée dans un mélange eau (milli-Q)/éthanol en proportion variable, à raison d'1 mg de poudre par millilitre de liquide. Cette suspension est maintenue sous agitation magnétique pendant 24 h afin d'assurer la dispersion des feuillets d'oxyde de graphène réduit dans le mélange eau/éthanol. La suspension est ensuite placée dans un bain à ultrasons pendant 1 h, pour assurer l'exfoliation du matériau.

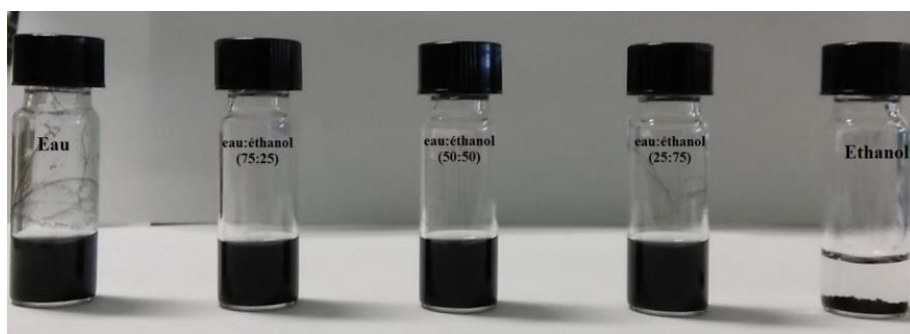


Figure 17 : Mise en suspension de la poudre RGO-PR en faisant varier le ratio eau/éthanol du solvant (photo IC2MP)

La Figure 17 indique que la dispersion est optimale dans un mélange eau/éthanol 50/50 pour le matériau RGO-PR (dans l'éthanol pur, la poudre sédimente, tandis que dans l'eau pure on observe la formation d'une émulsion). Cette proportion optimale peut cependant varier d'un type de RGO à un autre car le nombre et la nature des groupements fonctionnels présents en surface diffèrent, modulant ainsi le caractère plus ou moins hydrophobe de chaque matériau. Or, la série d'échantillon d'oxydes de cobalt spinelle synthétisés au paragraphe 2.1.5 montre que la nature de la phase oxyde n'est pas influencée par la polarité du solvant, conduisant toujours à Co_3O_4 comme phase pure. Il est donc possible de moduler la composition du mélange eau/éthanol pour optimiser la dispersion du RGO sans impacter la structure et la composition des particules d'oxyde. En outre, les RGO les plus réduits sont plus difficiles à exfolier en solvant protique polaire que ceux qui possèdent des fonctions oxygénées en surface, c'est pourquoi plus le taux de réduction est important, plus le RGO est susceptible de subir du « restacking », ce qui est préjudiciable pour le greffage des nanoparticules. C'est justement pour éviter ce phénomène d'adhésion des nanofeuillets les uns avec les autres que la concentration de redispersion de 1 mg/mL a été choisie.

Les étapes de synthèse du composite RGO/ Co_3O_4 sont identiques à celles décrites pour l'obtention des nanoparticules non supportées au paragraphe 2.1.2 à l'exception du solvant (Eau/alcool : 50/50) et de l'ajout de RGO (cf. protocole détaillé en *Annexe 1*) :

- Immédiatement après l'application des ondes ultrasonores (bain ultrasonore durant 1 heure, fréquence 37 kHz, puissance 240 W), 0,130 g de nitrate de cobalt hexahydraté (ce qui correspond à une concentration en précurseurs de 0,02 mol/L), sont ajoutés à 20 mL de la suspension de RGO dispersé dans le solvant eau/éthanol 50/50 selon le mode opératoire ci-dessus.
- Le mélange, dont le surnageant est de couleur rose après ajout du sel de cobalt, est agité mécaniquement pendant 10 minutes.

- 2.5 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac à 25 % en masse sont alors ajoutés à la suspension, maintenue sous agitation. La couleur du surnageant vire au bleu-vert suite à l'ajout d'ammoniac. Le pH de la solution est de 11.
- Les 20 mL de suspension sont transférés rapidement dans un réacteur en verre de volume 30 mL pour four micro-onde monomode Anton Paar, Monowave 300. Après une montée en température en quelques secondes (pour une puissance appliquée de 800 W) jusqu'à atteindre 100 °C au sein du milieu réactionnel, cette température est maintenue durant 10 minutes. Le réacteur est ensuite refroidi dans le four micro-onde par un flux d'air comprimé pendant quelques minutes.
- Suite à cette dernière étape de synthèse, le matériau est obtenu sous forme d'une suspension instable qui sédimente en quelques secondes. Le solide est isolé et lavé par centrifugation. La suspension est centrifugée à 29220 g pendant 30 minutes. Le surnageant est ensuite éliminé. La poudre noire restant sur la paroi du tube est alors remise en suspension dans de l'eau milli-Q. Cette opération de lavage est répétée jusqu'à ce que le pH du surnageant atteigne une valeur comprise entre 7 et 7,5.
- Finalement, le solide est séché sous vide à 45 °C pendant 12 h et la poudre récupérée est broyée manuellement dans un mortier.

On peut faire quelques remarques sur ce protocole de synthèse :

- De même que pour les autres synthèses au micro-onde monomode, le contrôle de la température est assuré par une sonde de température plongeante rubis. Elle rend compte de la température du solvant, mais pas de la température en surface des feuillets de RGO qui est potentiellement plus élevée, en raison de l'absorption des micro-ondes par les nano-objets carbonés.
- Après ajout de la base, le changement de couleur du surnageant, qui passe du rose au bleu-vert est le signe de l'oxydation (du moins partielle) du Co(II) (de couleur rose en solution aqueuse) en Co(III) (de couleur vert-bleue)

2.3.2 Caractérisation

La *Figure 18* montre les diffractogrammes RX des catalyseurs oxydes de cobalt supportés Co₃O₄/GO, Co₃O₄/RGO-PR et Co₃O₄/RGO-SR. Ils ont été réalisés à l'IC2MP, en employant comme source d'irradiation (cathode) la raie K α du cobalt pour s'affranchir de la fluorescence du cobalt, ce qui explique leur meilleur rapport signal-sur-bruit par rapport aux diffractogrammes acquis avec une cathode au cuivre. Pour les trois catalyseurs, le diffractogramme correspond bien à la référence

Co_3O_4 de type spinelle, de groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$ (fiche JCPDS 80-1544). On n'observe pas de phase secondaire qui aurait pu être formée durant la synthèse micro-onde. Un pic de diffraction large et de faible intensité autour de 28° pour $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-PR}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-SR}$ correspond au plan (002) du RGO qui s'est partiellement ré-empilé. Le fait que ce pic soit plus intense pour $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-SR}$ indique que le degré de graphitisation est plus important pour l'espèce la plus réduite, ce qui est tout à fait cohérent avec les analyses UV/IRTF. Pour tous ces échantillons, la valeur du paramètre de maille de l'oxyde de cobalt (calculé d'après la loi de Bragg sur le pic 400) est d'environ $8,1 \text{ \AA}$. La taille de cristallite moyenne, calculée d'après l'équation de Scherrer (cf. Matériel et méthodes) est de 9,6, 8,5 et 10 pour $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-PR}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-SR}$, respectivement.

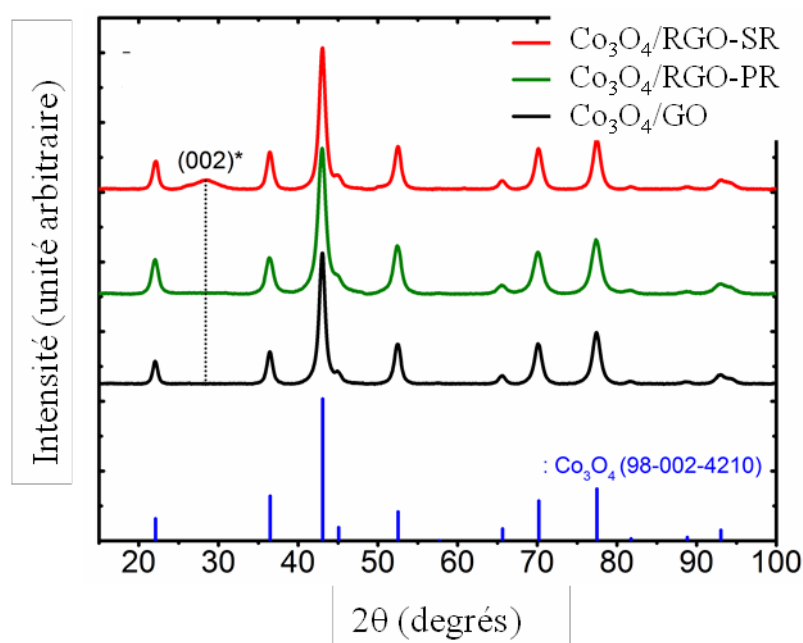


Figure 18 : Diffractogrammes de rayons X ($\text{Co } K\alpha$) des poudres de composites RGO/oxyde de cobalt. Références : Co_3O_4 en bleu [JCPDS 002-4210]

D'autre part, les échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (Figure 19 et Figure 20). L'enjeu est de parvenir à distinguer les feuillets de RGO du carbone de la grille TEM. Ceci est rendu possible par la présence des nanoparticules qui augmentent le contraste des feuillets en se greffant majoritairement dessus. On aperçoit aussi en haute résolution les plans graphitiques caractéristiques du RGO dans les zones où le rebord d'un feuillet est courbé (cf. Image G en Figure 20).

Les clichés TEM en Figure 19 mettent en évidence une nucléation des nanoparticules à la fois sur les feuillets et à l'extérieur pour RGO-DMF et RGO- NaBH_4 -AS. En outre les feuillets de RGO- NaBH_4 -AS apparaissent très contrastés. Ceci peut s'expliquer par un « re-stacking » des feuillets qui ont tendance à se coller entre eux, en accord avec la DRX et les spectroscopies UV/IRTF. A titre

indicatif, par la suite on estimera que le greffage des nanoparticules spécifiquement sur les feuillets de RGO est réussi si moins de 5 % des particules se trouvent hors feuillets.

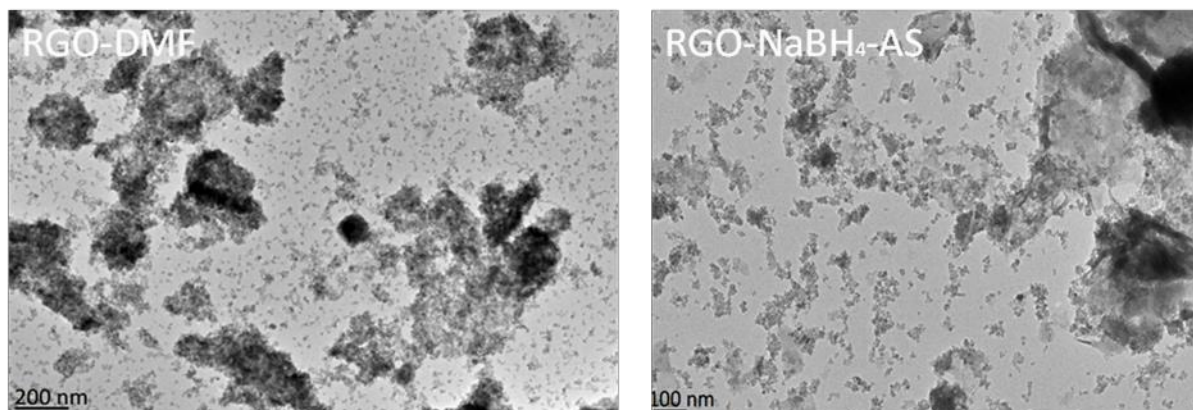


Figure 19 : Clichés TEM de l'échantillon RGO-DMF (à gauche) et RGO-NaBH₄-AS (à droite)

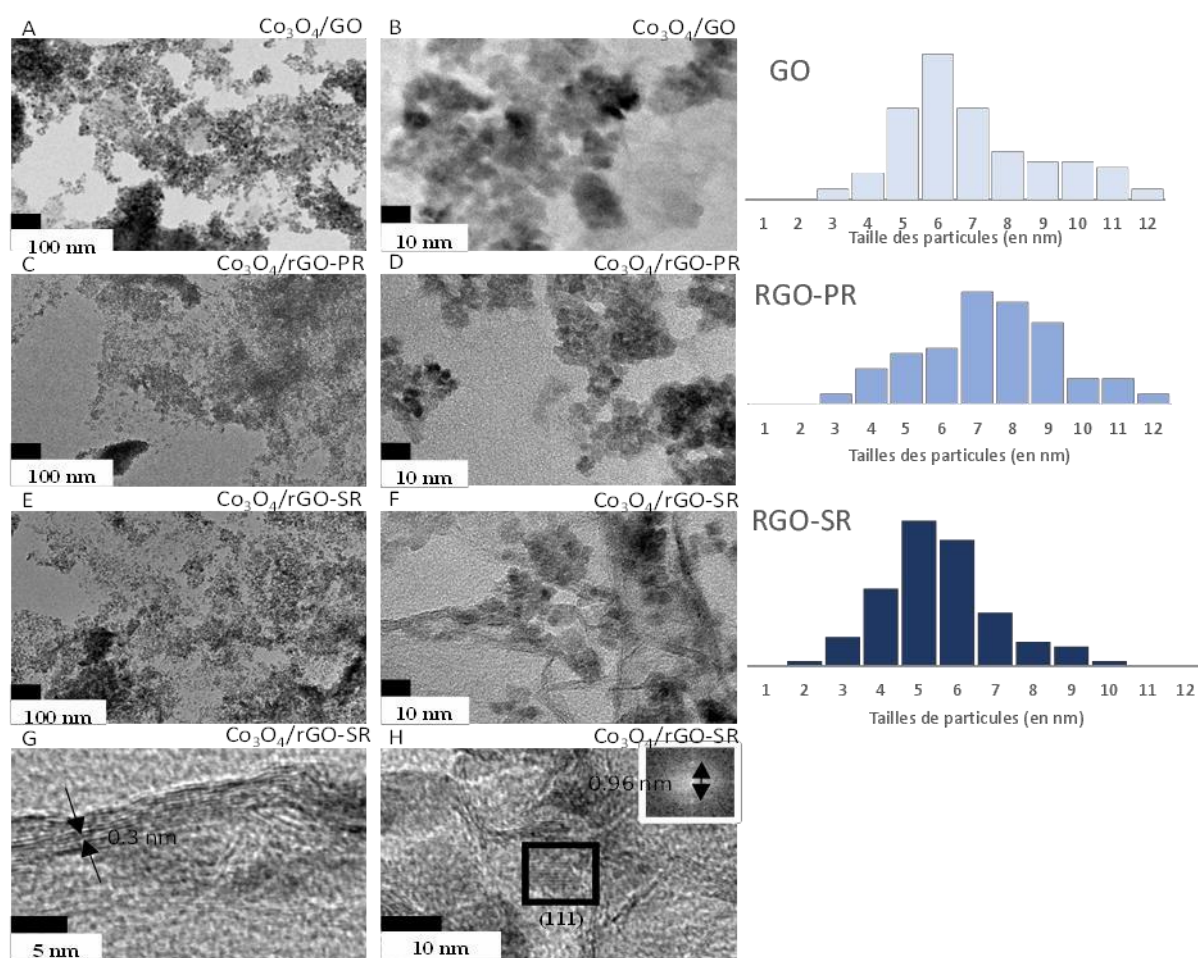


Figure 20 : Clichés TEM et distributions en taille pour les échantillons Co₃O₄/GO, RGO-PR et RGO-SR

Ainsi pour tous les échantillons présentés en Figure 15, le greffage des nanoparticules est le plus sélectif que pour les échantillons de la Figure 19. En effet, pour GO, RGO-PR et RGO-SR, les

particules sont disposées exclusivement sur le feuillet de RGO C'est sur l'échantillon RGO-PR qu'elles semblent réparties le plus uniformément alors que sur les autres échantillons, les nanoparticules ont tendance à former des agglomérats en surface des feuillets de RGO. Ceux-ci ne semblent pas avoir été affectés par la synthèse micro-onde car ils s'étendent dans les trois cas sur plus d'un micromètre sans faire apparaître de trous. Enfin, pour les trois échantillons en *Figure 15*, les particules sont monocristallines d'après les clichés de haute résolution (*Figure 15-H*), de diamètres compris entre 5 et 10 nm, soit sensiblement plus petites que les particules non-supportées.

La présence d'agrégats de nanoparticules qui recouvrent la surface des feuillets peut protéger le RGO contre la corrosion qui, nécessairement, a lieu en milieu électrochimique, mais l'inconvénient majeur est que cette couverture de plusieurs couches de particules risque d'empêcher totalement le contact entre le milieu électrochimique et le co-catalyseur RGO.

On peut en outre supposer que la formation d'une épaisseur de nanoparticules d'oxydes est liée au fait que la nucléation hétérogène est favorisée vis-à-vis de la nucléation homogène, et que la création d'une interface oxyde-oxyde est énergétiquement plus facile que celle d'une interface oxyde-RGO, d'autant plus que le RGO est réduit, donc avec moins de sites de nucléation hétérogène. Ainsi, des couches de plusieurs particules de Co_3O_4 ont tendance à se former, plutôt qu'un contact direct oxyde-RGO, qui est essentiel pour la catalyse.

Par la suite, seuls les analyses et résultats sur les échantillons pour lesquels le greffage a été optimal sur les feuillets de graphène seront présentés (GO, RGO-PR et RGO-SR).

2.3.3 Détermination de la composition du composite par analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG, cf. partie Matériel et méthodes) ont été réalisées pour évaluer le rapport massique RGO/spinelle dans le composite. En effet, les courbes ATG renseignent à la fois sur la stabilité thermique du support RGO et sur le taux d'oxyde de cobalt du nanocomposite. Les analyses pour l'ensemble des matériaux sont réalisées sous air, avec un chauffage de 5 °C par minute entre 25 et 900 °C. Pour les supports carbonés seuls (*Figure 21*), on constate une perte de masse en trois étapes pour tous les échantillons. Entre 25 °C et 100 °C, la perte massique correspond à la désorption des molécules d'eau physisorbées. La seconde étape, comprise entre 110 et 250 °C, est liée à la décomposition des groupements oxygénés tels que CO_2 , CO et H_2O résiduel. Les pertes en masse pour cette deuxième étape évoluent de 34 %, 11 % et 3 % pour les échantillons GO, RGO-PR et RGO-SR respectivement, ce qui est cohérent avec la diminution de la proportion relative de fonctions oxygénées dans chaque type de matériau d'après les spectroscopies

UV-visible et FTIR. Enfin, au-delà de 450 °C, on observe l'amorçage de la combustion du carbone, dont la décomposition est totale à 600 °C pour GO, 640 °C pour RGO-PR et 680 °C pour RGO-SR. Ces données indiquent que les groupements oxygénés labiles en surface du graphène abaissent la stabilité thermique. Après le dépôt des nanoparticules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 , la masse de matériau restante après 700 °C donne accès à la teneur en oxyde du composite car on considère qu'à cette température la partie carbonée est entièrement décomposée. Les taux massiques sont donc estimés à 69%, 71% et 63% pour Co_3O_4 déposé sur GO, RGO-PR et RGO-SR respectivement. Ces valeurs, compte-tenu de l'incertitude liée à l'appareil d'ATG (que l'on estime autour de 10% pour une masse de 20 mg) sont proches et montrent que pour une même quantité de précurseur métallique (0,130 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et une même masse de support carboné (20 mg), la quantité d'oxyde de cobalt obtenue est sensiblement identique. D'après les clichés MET illustrant le paragraphe 2.3.2, on fait l'hypothèse que les nanoparticules ont nucléé spécifiquement sur les feuillets de graphène pour GO, RGO-PR et RGO-SR (moins de 5 % de nanoparticules « libres » dans les trois cas), on peut donc relier directement la masse d'oxyde au taux de charge et conclure que celui-ci reste constant pour un ratio précurseur de cobalt/RGO donné.

La décomposition du substrat carboné a lieu à plus faible température en présence de l'oxyde de cobalt, aux environs de 360 °C pour $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-PR}$, contre 600 et 640 °C, respectivement pour GO et RGO-PR purs. Ainsi, Co_3O_4 semble catalyser cette décomposition, en accord avec les données de la littérature⁷⁸. Par contre, cet effet catalytique est moins marqué dans le cas du matériau le plus fortement réduit puisque la combustion du carbone a lieu vers 540 °C ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-SR}$). Une hypothèse peut être avancée pour expliquer ce résultat : plus il y a de groupements oxygénés en surface des feuillets, plus les nanoparticules sont dispersées de façon homogène sur ces mêmes feuillets, la nucléation hétérogène étant favorisée par la présence de ces « points d'accroche » sur le matériau carboné. On a ainsi formation d'un plus grand nombre de ponts métal(cobalt)-oxygène-carbone Co-O-C ⁷⁹. C'est cette forte interaction entre centre métallique et substrat, permise par la présence de groupements oxygénés, qui renforce l'effet catalytique du métal vis-à-vis de la décomposition thermique du carbone. A l'inverse, en ce qui concerne le matériau $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-SR}$, les nanoparticules ont tendance à nucléer non pas sur les groupements oxygénés puisqu'il y en a très peu, mais sur les défauts structuraux du graphène, et à s'agréger, diminuant ainsi l'étendue de l'interface RGO-oxyde, donc atténuant l'effet catalytique de l'oxyde sur la combustion du RGO⁸⁰.

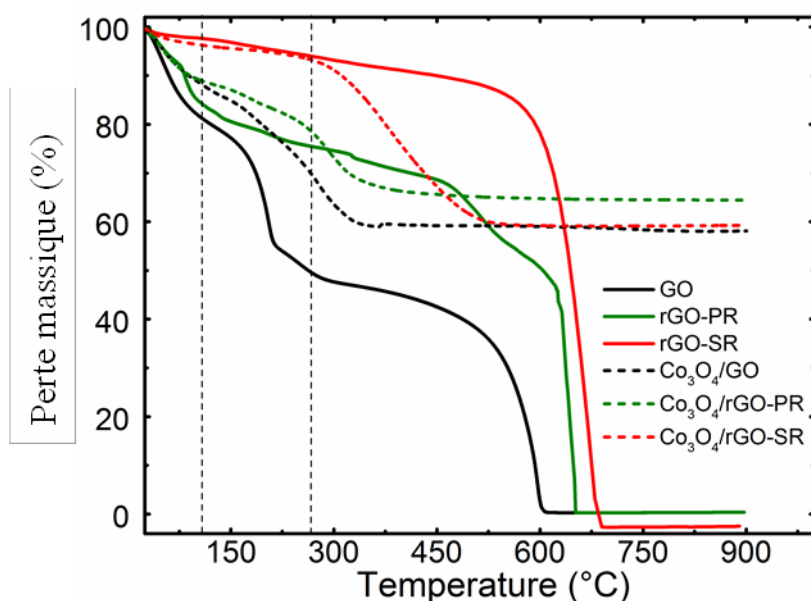


Figure 21 : Courbes d'ATG des matériaux carbonés et des nanocomposites avec Co₃O₄

2.3.4 Interface Co₃O₄/carbone : analyse par XPS

Pour mieux appréhender les changements causés par le greffage des nanoparticules d'oxyde de cobalt aussi bien du point de vue du réseau graphitique que des groupements fonctionnels de surface, des mesures en spectroscopie de photoélectron X (XPS, cf. Matériel et méthodes) ont été entreprises à l'UCCS à Lille. L'XPS est une technique d'analyse de surface, sondant une couche de quelques nanomètres d'épaisseur. Compte-tenu de la taille des particules d'oxyde, l'XPS permet de sonder à la fois les nanoparticules et les feuillets de RGO.

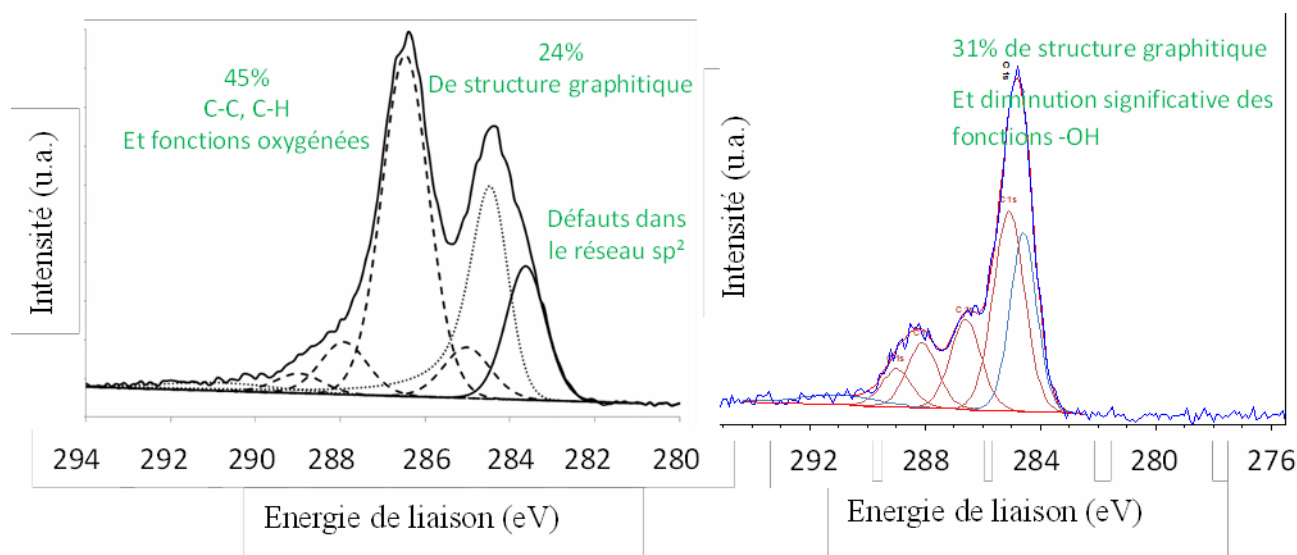


Figure 22 : Spectres XPS dans la zone du pic 1s du carbone de GO avant (à gauche) et après (à droite) fonctionnalisation par Co₃O₄

La déconvolution de la bande 1s du carbone de l'échantillon d'oxyde de graphène (GO) seul (cf. *Figure 22* image de gauche) met en évidence plusieurs contributions, dues aux fonctions oxygénées et à la structure graphitique intrinsèque au GO. Le pic asymétrique à faible énergie de liaison (autour de 284,5 eV) d'une part, et la composante à 290,9 eV d'autre part, sont assignés respectivement à la double liaison carbone-carbone sp^2 et à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Le taux de graphitisation est estimé à 24 % de la totalité du carbone. Les autres contributions issues de la déconvolution du spectre correspondent à des groupements C-C sp^3 , C-H (285,0 eV), C-OH, C-O-C (286,5 eV) C=O (287,9 eV) et O-C=O (289,0 eV). La méthode de synthèse de Hummers utilisée pour obtenir GO génère donc principalement des fonctions hydroxyles et éthers (à 45 %) en surface. Enfin, la composante du spectre observée à la plus basse énergie de liaison (284,0 eV) peut être attribuée aux défauts du réseau sp^2 ^{81,82}. L'intensité de ce pic décroît fortement après traitement réducteur (cf. spectre XPS en *Annexe 3*), en accord avec les données IRTF et UV-visible. La fonctionnalisation du GO par Co_3O_4 provoque plusieurs changements parmi lesquels l'augmentation (légère) de la structure graphitique parallèlement à la nette diminution des fonctions oxygénées.

Echantillon	Taux de graphitisation	Défauts sp^2	C-C, C-H	Fonctions oxygénées
GO	24 %	Oui	Oui	Oui
Co_3O_4/GO	31 %	Non	Oui	Peu
RGO-PR	53 %	Très faible	Oui	Oui
$Co_3O_4/RGO-PR$	5 %	Non	Oui	Très peu
RGO-SR	64 %	Oui	Oui	Peu
$Co_3O_4/RGO-SR$	32 %	Non	Oui	Non

Tableau 3 : Résultats des déconvolutions du pic 1s du carbone des spectres XPS de GO, RGO-PR et RGO-SR avant et après fonctionnalisation par Co_3O_4 (les spectres correspondant sont rassemblés en Annexe 3)

Le spectre du RGO-PR (cf. données dans le *tableau 3*) en l'absence de Co_3O_4 montre une augmentation du taux de graphitisation par rapport à GO jusqu'à 53 % accompagnée en même temps de la diminution significative des groupements fonctionnels oxygénés tels que C-OH et C-O-C (seulement 11 % contre 45 % pour le GO). Quant à la proportion de carbonyles et carboxyles (respectivement 7 % et 2 %), celle-ci reste à peu près stable par rapport au GO alors qu'une nouvelle composante apparaît sur le spectre à 289,5 eV, attribuée à la formation de carbonates. Ceci montre que la réduction du GO par $NaBH_4$ enlève principalement les groupements hydroxyles. Enfin, le pic associé aux défauts (autour de 284 eV), présent sur le spectre du GO a presque totalement disparu pour RGO-PR, ce qui permet de mettre en évidence l'effet de la réduction sur le réseau graphitique. Après greffage des nanoparticules, le taux de graphitisation mesuré chute à 5 % ce qui laisse penser que la présence de carbone de contamination fausse totalement la mesure. Quant aux fonctions

oxygénées, la déconvolution de spectre de RGO-PR fonctionnalisé par Co_3O_4 ne les fait apparaître que de façon marginale.

Le spectre XPS de la zone 1s du carbone (cf. *Annexe 3*) pour RGO-SR (l'échantillon le plus réduit, après traitement par acide acétique et acide chlorhydrique) montre clairement l'augmentation de la structure graphitique jusqu'à 64 % par rapport à l'échantillon traité uniquement par borohydrure de sodium (ce qui corrobore les spectres UV-visible). Enfin, la déconvolution du spectre confirme que le traitement thermique final a bien permis de supprimer la quasi-totalité des fonctions oxygénées, comme déjà mis en évidence par les analyses en IR. L'échantillon $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-SR}$ montre une diminution du taux de graphitisation par rapport à RGO-SR ainsi que l'absence de fonctions oxygénées.

Pour conclure sur la partie carbonée du spectre XPS, les données sont cohérentes avec les analyses spectroscopiques IR et UV-visible concernant les taux de graphitisation et les groupements de surface et permettent ainsi de classer les RGO du moins réduit au plus réduit : $\text{GO} < \text{RGO-PR} < \text{RGO-SR}$ (ce qui justifie, *a posteriori*, les noms donnés aux échantillons). D'autre part, les spectres XPS sont modifiés par la fonctionnalisation des feuillets par l'oxyde de cobalt. En effet, on observe d'une part une modification du taux de graphitisation (si l'on exclut le carbone de contamination de l'échantillon RGO-PR) et d'autre part la diminution des fonctions oxygénées après fonctionnalisation. Or ces groupements sont considérés comme les points de nucléation hétérogène des particules, c'est pourquoi le fait qu'ils n'apparaissent plus en XPS est le signe du greffage des nanoparticules par création d'une liaison C-O-Co lors de la nucléation de l'oxyde sur le graphène, liaison confirmée par XPS de la transition 2p du cobalt (*Figure 23*).

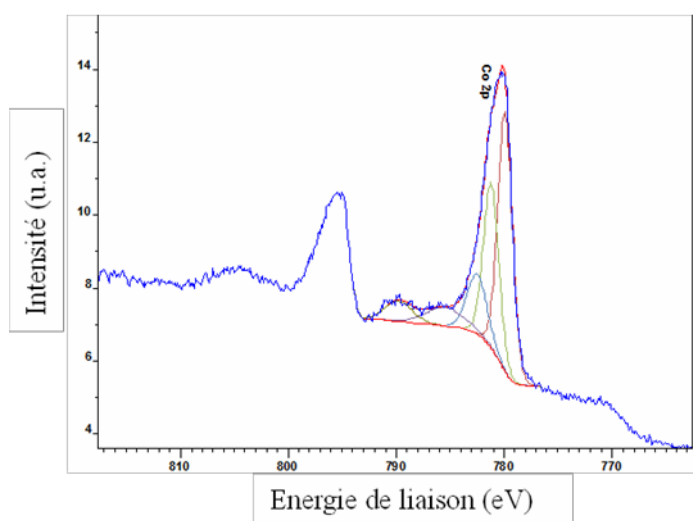


Figure 23 : Spectre XPS de la transition 2p du cobalt pour l'échantillon RGO-PR fonctionnalisé par Co_3O_4

Concernant la zone Co 2p du spectre XPS, on observe que les spectres des 3 échantillons sont identiques, c'est pourquoi on a fait le choix de ne présenter que celui du RGO-PR fonctionnalisé en *Figure 23*. La structure multiplet observée est tout à fait caractéristique du cobalt au sein de Co_3O_4 et ne présente pas de grande différence avec les spectres de référence de la littérature⁸³. Les analyses XPS viennent donc ici confirmer les données issues de la DRX.

En revanche, il est impossible de conclure si les transformations des différents RGO observées après le dépôt de Co_3O_4 sont dues exclusivement à la fonctionnalisation ou bien si elles peuvent être liées au traitement micro-onde en lui-même qui, rappelons-le, induit un chauffage local au niveau des feuillets car les RGO sont de bons absorbeurs de micro-ondes. Le paragraphe suivant tente d'apporter une réponse à cette question.

2.3.5 Impact des micro-ondes sur RGO : étude par spectroscopie Raman

Pour répondre à la question posée au paragraphe précédent, nous avons choisi d'effectuer des analyses par spectroscopie Raman (cf. Matériel et méthodes), menées au LRS (Laboratoire de réactivité des Surfaces, Paris VI). En effet, cette technique, particulièrement usitée pour les matériaux carbonés, permet d'obtenir des informations sur les défauts éventuels du réseau graphitique ainsi que sur l'ordre à longue distance par l'intermédiaire des modes de vibrations.

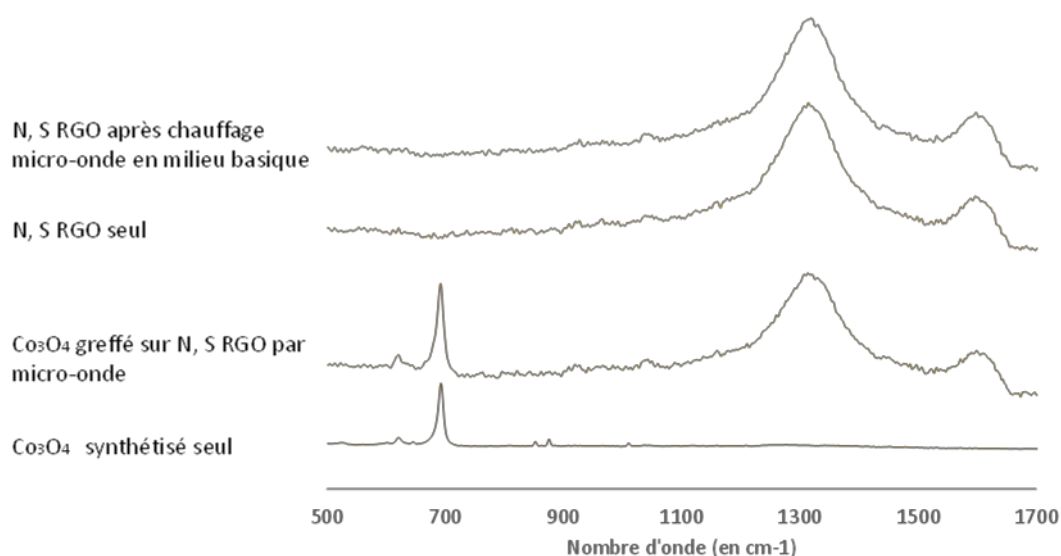


Figure 24 : Spectres Raman des RGO et de Co_3O_4

Les spectres Raman enregistrés entre 500 et 1700 cm^{-1} sont montrés *Figure 24*. Nous n'avons pas cherché à déconvoluer les bandes mais plutôt à comparer les spectres entre eux pour voir si le chauffage micro-onde en milieu basique a un effet sur les matériaux carbonés. On distingue

clairement deux régions ; la première, entre 400 et 800 cm^{-1} , correspond aux modes de vibration du spinelle, nous y reviendrons au chapitre 3, c'est pourquoi son interprétation ne sera pas détaillée ici, quand à la deuxième, localisée entre 1200 et 1700 cm^{-1} , elle apparaît pour tous les matériaux carbonés (ici, il s'agit d'un RGO dopé mais cela ne change en rien les résultats). La première bande de cette zone carbonée, centrée autour de 1350 cm^{-1} , est attribuée classiquement au mode D (de symétrie A_{1g}) ⁸⁴ qui est associé au désordre induit dans les nanofeuillets ⁸⁵. La seconde bande, centrée vers 1590 cm^{-1} correspond au mode G ⁸⁶, associé au mode doublement dégénéré E_g . Elle renseigne sur les vibrations dans le plan du réseau sp^2 des atomes de carbone. La comparaison des spectres Raman du RGO dopé avant et après chauffage micro-onde seul ou bien en présence de Co_3O_4 ne montre aucune différence (les spectres sont parfaitement superposables) ce qui prouve que le traitement en milieu alcalin, à 100 °C pendant 10 minutes est suffisamment « doux » pour ne pas altérer la structure même du graphène.

2.3.6 Comparaison avec une synthèse hydrothermale par chauffage conventionnel

Afin de démontrer l'intérêt du chauffage activé par micro-onde par rapport au chauffage conventionnel, nous avons réalisé la même synthèse hydrothermale, en chauffant le même réacteur par un bain d'huile. On rappelle les deux différences principales entre chauffage micro-onde et chauffage conventionnel dans ce cas : d'une part la montée en température se fait plus lentement par chauffage conventionnel car celui-ci est limité par les transferts thermiques par conduction aux interfaces bain d'huile/paroi du réacteur/ solvant de synthèse (cf. *Figure 25* d'autre part contrairement aux micro-ondes, le chauffage classique ne permet pas de chauffer de manière spécifique la surface de RGO.

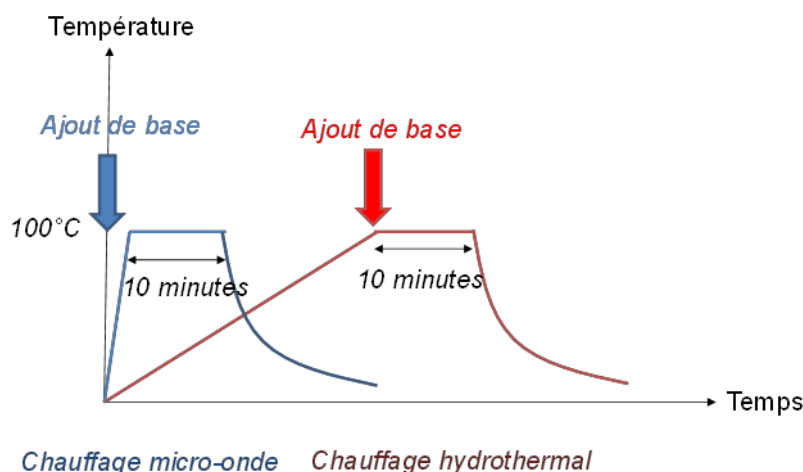


Figure 25 : Comparaison (schématique) des profils de température entre synthèse conventionnelle (rampe de montée en température d'une trentaine de minutes) et assistée par micro-onde (montée en température en quelques secondes)

Le mode opératoire est identique à celui décrit au paragraphe 2.3.1, hormis pour l'étape de chauffage : après dispersion du RGO-PR, ajout du précurseur nitrate de cobalt comme décrit précédemment, les 20 mL de suspension sont transférés rapidement dans le réacteur en verre de volume 30 mL pour four micro-onde monomode. Le contrôle de la température de synthèse est assuré par un thermocouple plongeant dans la solution. Le réacteur est plongé dans un bain d'huile à 150 °C. Après une montée en température en une demi-heure, jusqu'à atteindre les 100 °C au sein du milieu réactionnel, l'ammoniaque est ajoutée à chaud et cette température est maintenue constante durant 10 minutes. Le réacteur est ensuite retiré du bain d'huile et refroidi à l'air libre. Les étapes de purification de la poudre sont identiques à celles évoquées précédemment pour le matériau obtenu par voie micro-onde. Cette expérience met en évidence la spécificité du matériau synthétisé par chauffage micro-onde par rapport au matériau obtenu par chauffage hydrothermal conventionnel. En effet, on obtient en voie hydrothermale une phase hydroxyde d'après le diffractogramme en Figure 26, sans trace de phase secondaire oxyde. On observe sur les clichés MET en Figure 26 deux types de particules distincts ; des plaquettes de tailles de l'ordre de la centaine de nanomètre (morphologie qui correspond à la phase hydroxyde de cobalt) et des particules d'une dizaine de nanomètres, qui ressemblent aux particules d'oxyde de cobalt synthétisées précédemment par voie micro-ondes, bien que cette phase n'apparaisse pas en DRX pour la voie hydrothermale. Enfin, aucun de ces deux types de particules ne paraît greffé de manière sélective sur les feuillets de RGO-PR, ce qui démontre bien l'effet de chauffage spécifique des feuillets de RGO par les micro-ondes.

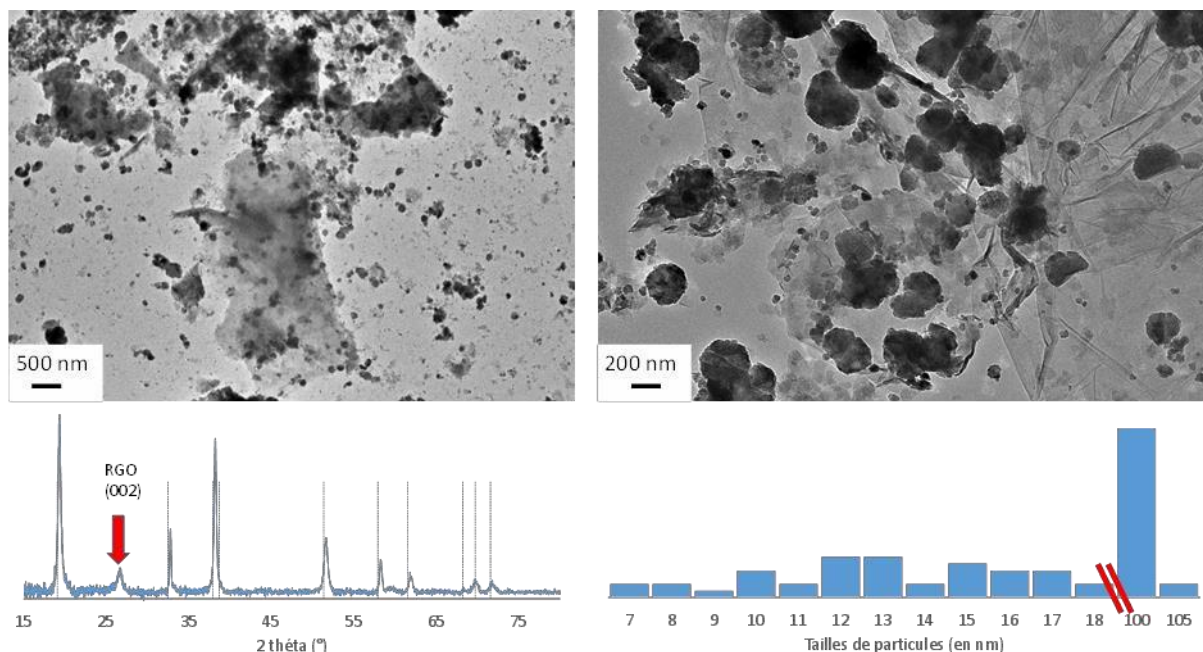


Figure 26 : Clichés MET, diffractogramme RX ($\text{Cu K}\alpha$). Référence : $\text{Co}(\text{OH})_2$ [JCPDS 074-1057]) et distribution en taille des particules synthétisées avec RGO-PR par synthèse « conventionnelle »

2.4 Caractérisations électrochimiques

2.4.1 Démonstration expérimentale du caractère bifonctionnel du catalyseur composite

Le catalyseur composite oxyde de cobalt/RGO, qui a été synthétisé à l'IC2MP pour le support carboné et au LCMCP pour la partie fonctionnalisation par les nanoparticules de Co_3O_4 (cf. paragraphe 2.3.1), a été caractérisé électrochimiquement par voltammétrie cyclique en milieu alcalin. La courbe correspondant au cinquantième balayage en potentiel entre 0,8 V et 1,55 V (par rapport à l'ESH) est donnée *Figure 27*. En effet, lorsqu'ils sont soumis à un balayage en potentiel pendant une certaine durée, les oxydes subissent généralement des phénomènes d'hydroxylation⁸⁷ importants en surface ainsi que des restructurations⁸⁸. Plusieurs cycles sont alors nécessaires afin de stabiliser la surface du catalyseur sous sa forme active (on constate d'ailleurs que les voltammogrammes se superposent entre eux à partir d'une dizaine de cycles). A l'issue de ces mesures en voltammétrie cyclique, la couche formée en surface est vraisemblablement composée d'un mélange d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes à base de cobalt⁸⁹.

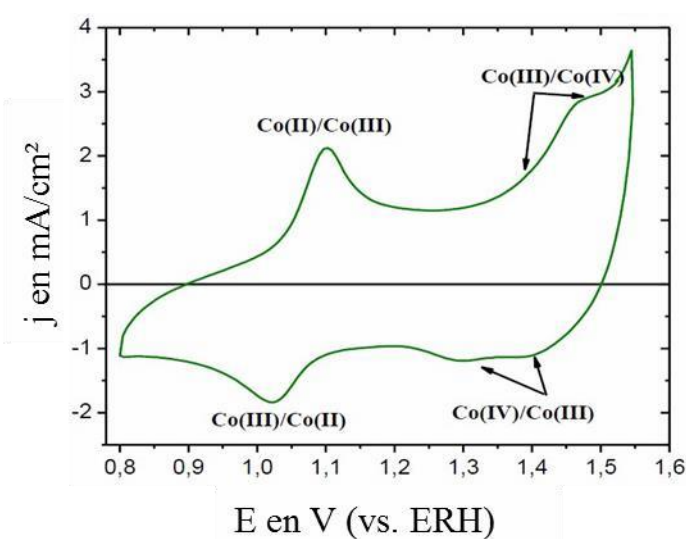


Figure 27 : Voltammogramme de Co_3O_4 sur RGO (0.1 mol L^{-1} KOH), vitesse de balayage : 20 mV.s^{-1}

Le voltammogramme en *Figure 27* met en évidence la présence de cobalt, aux degrés d'oxydation caractéristiques de Co_3O_4 . En effet, on observe nettement une vague d'oxydation autour de 1,1 V (vs. ERH), qui est attribuée à la transition redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, d'après Meier *et al.*⁹⁰, tandis que la vague au-delà de 1,4 V (vs. ERH) est caractéristique de l'oxydation du Co(III) en Co(IV), considéré comme le « site actif » en OER. Quant au dédoublement de la vague retour associée au couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, il peut être interprétée de deux façons différentes : soit la réduction $\text{Co(IV)} \rightarrow$

Co(III) à deux énergies différentes, ce qui correspondrait aux différents sites (octaédrique et tétraédrique), soit une des vagues correspond à la réduction des groupements oxygénés présents à la surface du RGO ⁷¹.

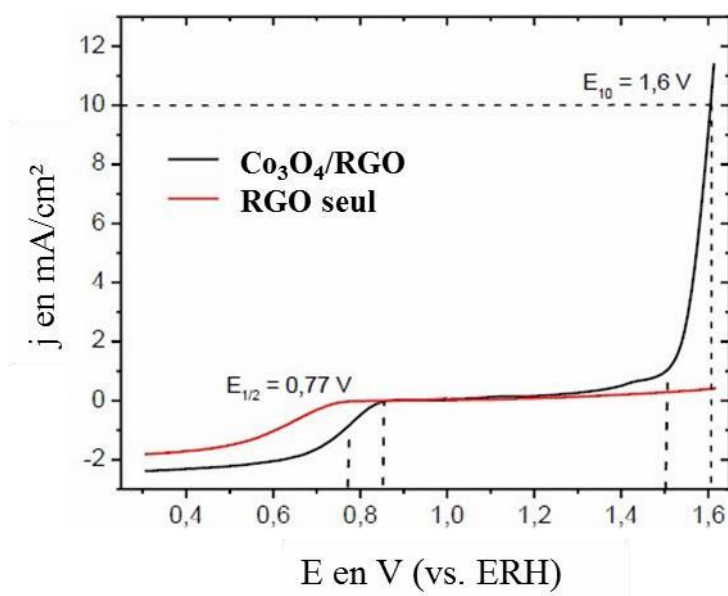


Figure 28 : Courbes de polarisation linéaire de Co_3O_4 sur RGO et RGO seul ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, 1600 tours/minute, balayage à 3 mV.s^{-1})

La Figure 28 met en évidence la différence en termes d'électrocatalyse ORR et OER entre l'oxyde de graphène réduit seul et le RGO fonctionnalisé par des nanoparticules d'oxyde de cobalt. En effet, RGO seul ne montre aucune activité catalytique en OER et une activité plutôt médiocre en ORR, avec un potentiel de demi-vague autour de 0,65 V (par rapport à l'ERH). A l'inverse, l'échantillon $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ présente une activité en ORR avec un potentiel de demi-vague de 0,77 V, et une activité supérieure en OER, avec une surtension de 1,6 V (vs. ERH) pour une densité de courant de 10 mA.cm^{-2} , ce qui témoigne d'une activité certes modérée mais comparable à celle de catalyseurs commerciaux tels que IrO_2 ⁹¹. En outre, ces courbes de polarisation démontrent plusieurs choses :

- la fonctionnalisation réussie du RGO par Co_3O_4 , c'est-à-dire le contact entre RGO et cobalt, qui donne au nanocomposite ces propriétés particulières en électrocatalyse. Ce résultat confirme les observations en microscopie électronique montrant la présence unique du nanocomposite.
- le fait que l'oxyde de cobalt est bien la seule espèce active en OER, mais qu'il possède également une activité catalytique en ORR puisque l'activité ORR du composite est améliorée par rapport à RGO seul. Certes, la contribution du spinelle à l'activité en ORR

totale du composite est moins importante que celle liée à RGO, mais il est néanmoins confirmé par la littérature⁹² qu'il s'agit bien de catalyse ORR en partie due à Co_3O_4 et non au RGO modifié en surface par la présence des nanoparticules.

- enfin, on a bien obtenu un catalyseur bifonctionnel et réversible, car l'écart entre potentiel de demi-vague en ORR et surtension à $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en OER est de l'ordre de 0,8 V, ce qui correspond au critère de réversibilité établi au début du projet (cf. chapitre 1)

2.4.2 Caractérisation détaillée des propriétés des nanocomposites en ORR

Les mesures ont été réalisées à l'IC2MP, à l'aide d'un montage conventionnel à trois électrodes (cf. Matériel et méthodes), la tension étant mesurée sur électrode tournante (vitesse de rotation 1600 tours/minute) après saturation du milieu électrolytique (KOH 1M) par bullage de dioxygène.

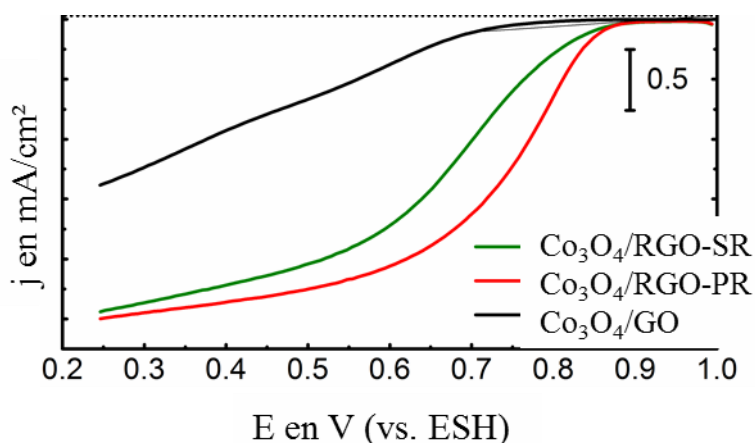


Figure 29 : Courbes de polarisation en ORR des différents catalyseurs à base d'oxyde de cobalt sur graphène (balayage linéaire en intensité de 5mV/s)

Composé	Potentiel onset E_{onset} (vs. ESH)	Potentiel de demi- vague $E_{1/2}$ (vs. ESH)	Densité de courant limite (vs. ERH) en mA/cm^2
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$	0,72 V	0,635 V	0,30
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-PR}$	0,87 V	0,77 V	2,74
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-SR}$	0,83 V	0,71 V	1,16

Tableau 3 : Données électrochimiques pour l'ORR issues de la Figur

On constate d'après les données du *Tableau 4* que le nanocomposite $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-PR}$ possède les meilleures propriétés vis-à-vis de l'ORR avec des potentiels *onset* et de demi-vague plus élevés

(c'est-à-dire des valeurs plus proches du potentiel à l'équilibre, respectivement 0,87 et 0,77 V) que ceux des autres composites. Ce qui vraisemblablement limite l'activité de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-SR}$ par rapport à $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-PR}$, c'est le fait que l'interaction entre Co_3O_4 et le graphène est plus faible pour $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-SR}$, car les nanoparticules ont tendance à s'agréger et donc diminuer l'étendue de l'interface feuillets/nanoparticules. Ceci étant dit, on pourrait penser que $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$, qui présente encore plus de groupements oxygénés en surface que RGO-PR aurait une activité électrochimique plus importante, or c'est l'inverse qui est observé. En effet, dans le cas de l'oxyde de graphène, les domaines graphitiques sont moins étendus puisque le réseau sp^2 n'a pas été entièrement restauré, ce qui a pour conséquence de limiter la conduction électrique, et ainsi l'activité. C'est donc, dans ce cas, principalement un enjeu lié au RGO en lui-même et non plus au contact RGO-oxyde de cobalt. Quant à la valeur de la densité limite de courant, elle est maximale pour $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-PR}$, soit respectivement trois et neuf fois plus grande que pour $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-SR}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$.

La *Figure 30* montre les courbes donnant l'évolution du pourcentage de peroxydes par rapport à l'ensemble des produits de l'ORR (péroxydes + H_2O), relevé par l'électrode à disque-anneau (RRDE). Le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction est déduit de ce pourcentage. Ainsi le taux de peroxydes reste stable autour de 10% (courbes en pointillés) à partir d'un potentiel de 0,45 V pour tous les composites. Cette valeur correspond à un nombre d'électrons transférés d'environ 3,8, correspondant à un processus mixte entre celui en une seule étape à 4 électrons et celui qui fait intervenir deux étapes à 2 électrons chacune (cf. *Annexe 2*), le premier étant vraisemblablement majoritaire. En outre, ces données confirment le rôle de catalyseur du nanocomposite, dû en particulier à la présence de l'hétéro-interface entre le cobalt et le RGO⁹³.

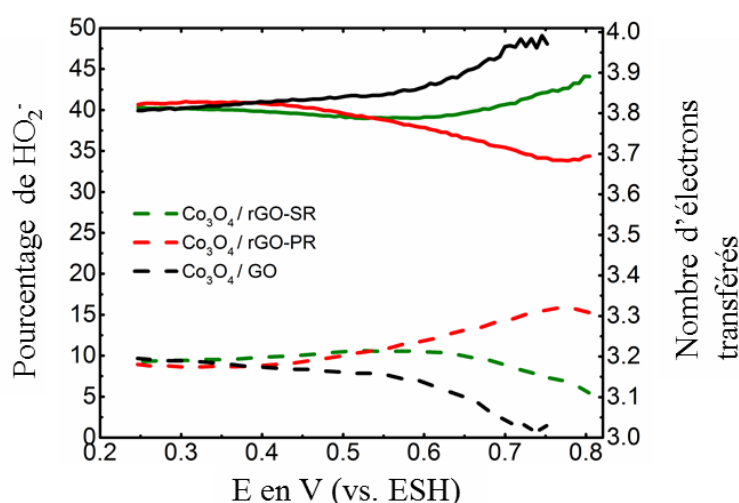


Figure 30 : Données collectées par l'électrode à anneau pour les différents catalyseurs (échelle d'ordonnées à gauche pour les courbes en pointillés et à droite pour les courbes en traits pleins)

2.4.3 Caractérisation détaillée des propriétés des nanocomposites en OER

Les mesures ont été réalisées à l'IC2MP, à l'aide d'un montage conventionnel à trois électrodes (cf. Matériel et méthodes), la tension étant mesurée sur électrode tournante (vitesse de rotation 1600 tours/minute) après saturation du milieu électrolytique (KOH 1M) par bullage de diazote.

Composé	Surtension η (en mV)	Pente de Tafel (en mV/décade)
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$	415	83
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-PR}$	395	102
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-SR}$	380	62

Tableau 4 : Données électrochimique pour l'OER issues de la Figure

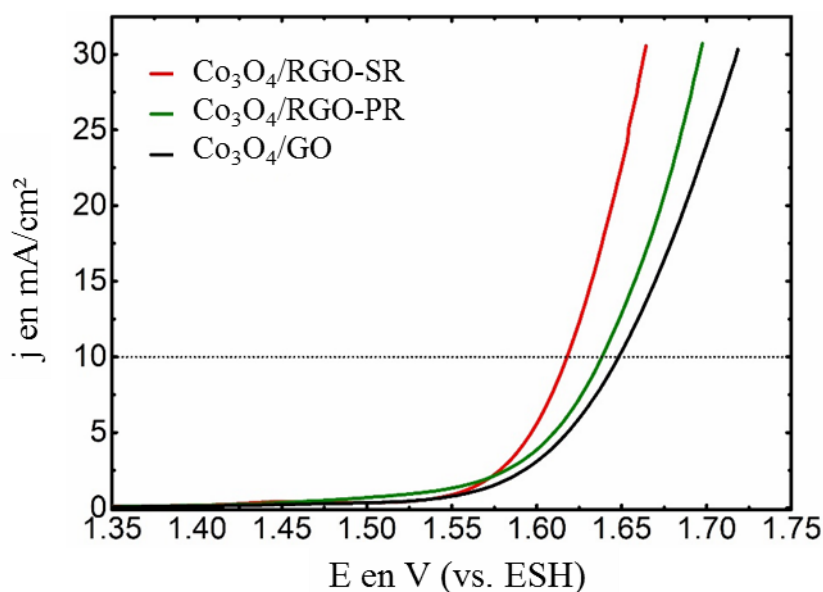


Figure 31: Courbes de polarisation en OER des différents catalyseurs à base d'oxyde de cobalt sur RGO (balayage linéaire en intensité de 5mV/s)

La Figure 31 montre que les surtensions mesurées en OER pour une densité de courant de 10mA/cm² suivent la tendance suivante : $\eta_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}} > \eta_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-PR}} > \eta_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-SR}}$. La valeur de surtension étant lié à l'activité du catalyseur, il est possible de classer l'activité en OER des différents composites de la façon suivante : $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO} < \text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-PR} < \text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO-SR}$. Cette tendance

permet d'établir un lien entre amélioration de l'activité catalytique et degré de réduction du RGO. En effet, comme pour l'ORR, on constate une corrélation entre l'amélioration de la conductivité électrique du RGO, due à la restauration du système π conjugué, et les performances électrochimiques des nanocomposites Co_3O_4 /substrat carboné^{94,95}. D'autre part, les pentes de Tafel sont données dans le *Tableau 5* pour chacun des nanocomposites. On peut remarquer que la pente de Tafel pour Co_3O_4 /RGO-SR est très proche des 60 mV dec^{-1} , valeur caractéristique d'un mécanisme pour l'OER impliquant comme étape cinétiquement déterminante le transfert d'un seul électron (cf. *Annexe 2* pour l'interprétation des pentes de Tafel). Concernant Co_3O_4 /GO et Co_3O_4 /RGO-PR, les pentes de Tafel sont plus grandes, ce qui suggère que le mécanisme réactionnel et en particulier l'étape déterminant la cinétique sont différents. Or, la cinétique de l'OER est potentiellement dominée par l'étape d'adsorption des espèces intermédiaires réactionnelles oxygénées. L'état de surface de Co_3O_4 /GO et Co_3O_4 /RGO-PR étant, comme nous l'avons vu précédemment, différents de celui de Co_3O_4 /RGO-SR, ceci explique que l'on obtienne des valeurs de pentes de Tafel sensiblement éloignées.

2.5 Vers un matériau optimisé pour les batteries Li-air : passage aux RGO dopés

De précédents travaux sur le dépôt de particules de Co_3O_4 sur substrat RGO dopé par des hétéroatomes N ou S ont mis en évidence l'amélioration de l'activité du catalyseur, en particulier vis-à-vis de l'ORR. Celle-ci peut être reliée au transfert de charge entre le cobalt et l'azote ou le soufre^{96,97} qui nécessite au préalable la formation d'une hétérostructure Co/N ou Co/S à l'interface entre RGO dopé et nanoparticules d'oxyde spinelle.

2.5.1 Choix des hétéroatomes

L'optimisation du co-catalyseur a été réalisée en synthétisant quatre nanocomposites Co_3O_4 /RGO qui diffèrent par les hétéroatomes dopant RGO-PR (N à partir d'urée ou de mélamine, ou bien N et S en partant de thiourée) et la voie d'obtention du RGO dopé (hydrothermale ou bien thermique) à partir de RGO-PR (choisi pour ces propriétés électrocatalytiques, cf. paragraphes 2.4.2 et 2.4.3). La chimie de surface (taux de graphitisation, groupements fonctionnels oxygénés) de ces différents RGO dopés est identique à celle de RGO-PR. En revanche, le dopage de RGO par ces hétéroatomes a pour intérêt de modifier les propriétés physiques et électriques du graphène et d'améliorer sa stabilité après fonctionnalisation.

Echantillon	Précurseur	Température	Durée
N-RGO (thermique)	Urée	170 °C	6 h
N-RGO (hydrothermale) ⁹⁸	Mélatamine	300 °C – 800 °C	20 min – 60 min
N, S-RGO (thermique)	Thiourée	170 °C	12 h
N, S-RGO (hydrothermale) ⁹⁹	Thiourée	700 °C	2 h

Tableau 6 : Traitements et dopage du co-catalyseur RGO-PR

Les diffractogrammes RX (non présentés) confirment bien la présence de la phase spinelle Co_3O_4 , sans phase secondaire pour tous les échantillons. Les clichés TEM en *Figure 32* montrent que les nanoparticules sont greffées exclusivement sur les feuillets de RGO, sauf dans le cas du N-RGO par voie thermique. En outre, seul l'échantillon N, S-RGO par voie hydrothermale présente une dispersion homogène des nanoparticules sur les feuillets.

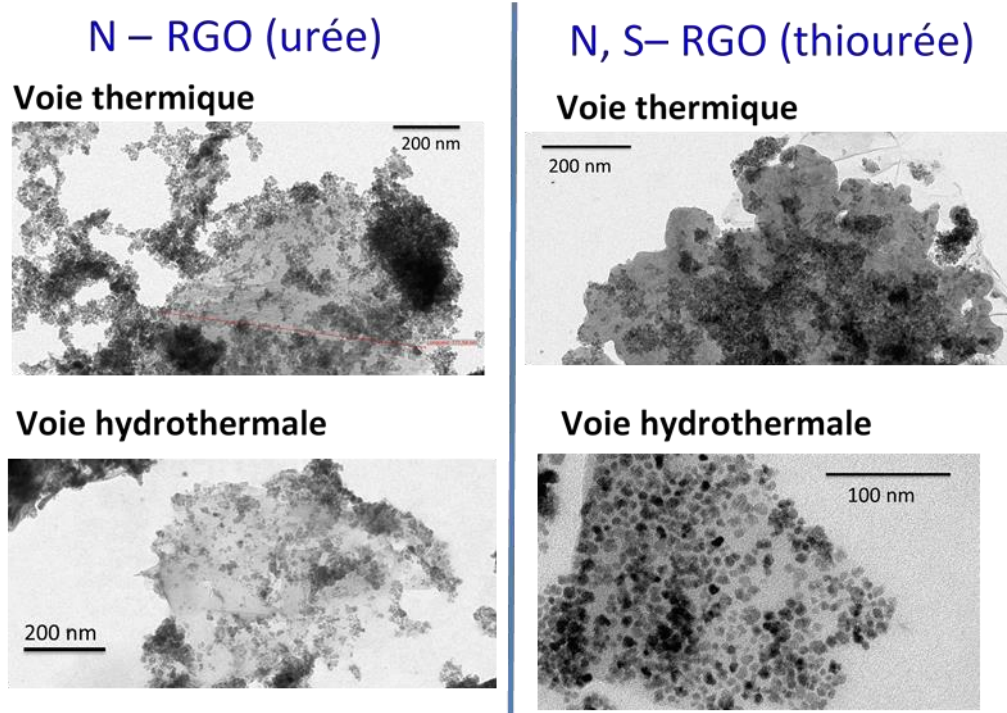


Figure 32 : Clichés MET des différents nanocomposites $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ dopé

C'est donc N,S-RGO synthétisé par voie hydrothermale qui sera utilisé par la suite pour les comparaisons de taux de charge au paragraphe suivant ainsi que pour les synthèses des oxydes bicationiques supportés qui feront l'objet du chapitre 3.

2.5.2 Influence du taux de charge

D'un point de vue électrochimique, le taux de charge optimal résulte d'un compromis entre couverture du RGO suffisante pour que l'oxyde joue le rôle de protection contre la corrosion ¹¹, pour améliorer la durée de vie du catalyseur, et augmentation de la quantité de Co_3O_4 et de l'étendue de l'interface oxyde-RGO pour augmenter l'activité..

L'ATG (non présenté) a permis de vérifier que les rapports de la masse d'oxyde formée sur la masse totale de poudre récupérée correspondaient bien aux objectifs de 30, 50 et 70 % massiques d'oxyde de cobalt par rapport à N, S-RGO pour pouvoir comparer les catalyseurs. La quantité de précurseur introduite est donc bien directement corrélée à celle d'oxyde obtenu même si la totalité du précurseur ne précipite pas comme en témoigne la coloration rose pâle du surnageant à l'issue de la synthèse des échantillons 50 et 70% .

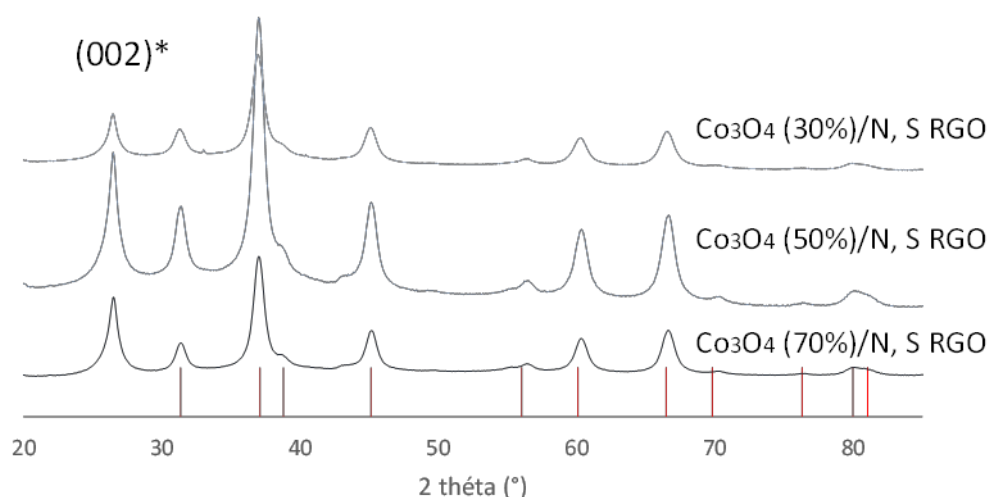


Figure 33: Diffractogrammes RX (Co $K\alpha$) des échantillons $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N, S-RGO}$ à différents taux de charge. Référence en rouge Co_3O_4 (JCPDS 80-1544).

Figure 33, on observe des diffractogrammes RX similaires à ceux des composites RGO non dopé (page 70) caractéristiques d'une structure spinelle. Les pics sont de largeurs identiques et l'analyse Scherrer (cf. Matériel et méthodes) donne des tailles de cristallites identiques de 13 nm pour les trois échantillons. Les paramètres de maille (calculés d'après la loi de Bragg sur les pics 400) sont aussi identiques : 8,1 Angström quel que soit le taux de charge. Pour l'échantillon à 70%, on devine des traces d'hydroxyde résiduel (pics de faible intensité à 37 et 47°). D'autre part, pour ces trois échantillons, on constate également la présence d'un pic supplémentaire (*), dû à la présence du

RGO. En conclusion, la variation du taux de charge sur N, S RGO n'affecte pas la formation de la phase Co_3O_4 , que ce soit en termes de composition, ou au niveau de la taille de cristallites.

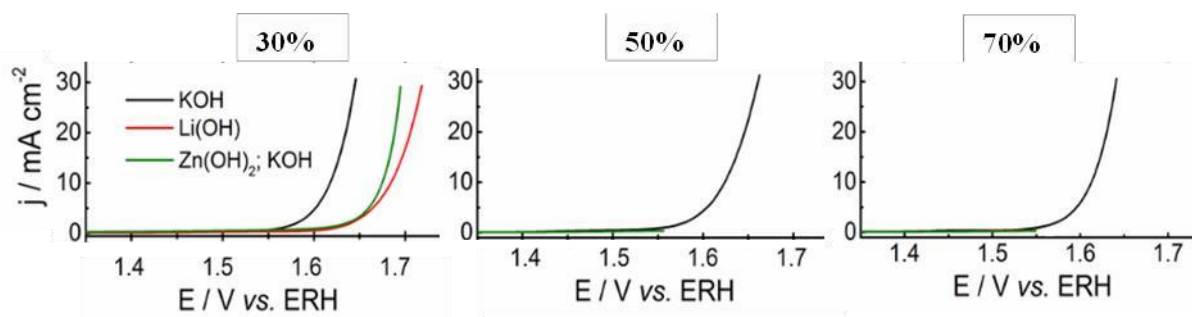


Figure 34 : Courbes de polarisation en OER pour différents taux de charge et différents électrolytes (vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant = 1600 tr.min^{-1} , vitesse de balayage = 5 mV.s^{-1})

Les courbes de polarisation (Figure 34) illustrent l'influence d'une part du milieu électrolytique (KOH , LiOH et Zn(OH)_4^{2-} à 1M) et d'autre part du taux de charge massique en oxyde de cobalt (30, 50 et 70%). En milieu KOH , la surtension a tendance à augmenter très légèrement (382, 387 et 393 mV) avec le taux d'oxyde de cobalt (30, 50 et 70%). Cette évolution est plutôt inattendue car en principe, étant donné que plus le taux de couverture croît, moins il y a de zones de triple contact électrolyte-carbone-oxyde, il devrait y avoir un optimum. Vu les faibles variations et les incertitudes liées à la mesure il faut donc modérer ce résultat et le comparer avec l'influence du milieu électrolytique. En effet, en interagissant avec la surface du matériau, l'électrolyte impacte fortement les performances du catalyseur. Pour un même taux de charge de 30% en oxyde, la surtension est modifiée ; de 382 mV pour KOH , elle passe à 459 mV pour Li(OH) et 463 mV pour $\text{K}_2[\text{Zn(OH)}_4]$. Ainsi, le taux de charge a un effet moindre sur les performances électrochimiques en OER que l'électrolyte choisi et ce sont donc les tests de stabilité menés à l'IC2MP (non présentés) qui ont permis de définir un taux de charge optimal de 30 % pour le catalyseur $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N, S-RGO}$.

Conclusion du chapitre 2

En conclusion de ce chapitre, nous avons étudié séparément l'influence des différents paramètres de synthèse sur l'obtention des nanoparticules de Co_3O_4 par voie micro-onde. Si ce n'est pas la première fois qu'une telle synthèse en milieu aqueux et en l'absence d'additifs est proposée dans la littérature, il s'agit en revanche de la première étude complète reportant et cherchant à interpréter l'impact des conditions de synthèse à la fois sur la phase et la morphologie des particules obtenues en milieu aqueux et par voie micro-ondes. De plus, cette synthèse a été adaptée pour conduire à des nanocomposites $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ variés. Nous avons cherché à établir un lien entre caractéristiques structurales du RGO, morphologie du nanocomposite et propriétés électrochimiques du catalyseur ainsi formé. Cette série d'échantillons a permis de choisir le catalyseur N, S RGO comme co-catalyseur qui servira à la synthèse des catalyseurs à base d'oxydes bicationiques, présentés au chapitre 3.

Bibliographie du chapitre 2

1. Xie, Xiaowei ; Li, Yong ; Liu, Zhi-Quan ; Haruta, Masatake ; Shen, W. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods. *Nature* **458**, 746–749 (2009).
2. Hu, L., Sun, K., Peng, Q., Xu, B. & Li, Y. Selective synthesis of Co₃O₄ nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16136–16137 (2008).
3. Hu, L., Sun, K., Peng, Q., Xu, B. & Li, Y. Surface active sites on Co₃O₄ nanobelt and nanocube model catalysts for CO oxidation. *Nano Res.* **3**, 363–368 (2010).
4. Wang, Hsin Yi ; Hung, Sung Fu ; Chen, Han Yi ; Chan, Ting Shan ; Chen, Hao Ming ; Liu, B. In operando identification of geometrical-site-dependent water oxidation activity of spinel Co₃O₄. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 36–39 (2016).
5. De Koninck, M. & Marsan, B. Mn_xCu_{1-x}Co₂O₄ used as bifunctional electrocatalyst in alkaline medium. *Electrochim. Acta* **53**, 7012–7021 (2008).
6. De Koninck, M., Poirier, S.-C. & Marsan, B. Cu_xCo_{3-x}O₄ used as bifunctional electrocatalyst. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A2103 (2006).
7. Plaisance, C. P., Reuter, K. & van Santen, R. A. Quantum chemistry of the oxygen evolution reaction on cobalt oxide – implications for designing the optimal catalyst. *Faraday Discuss.* **188**, 199–226 (2016).
8. Bergmann, Arno ; Martinez-Moreno, Elias ; Teschner, Detre ; Chernev, Petko ; Gliech, Manuel ; de Araújo, ; Jorge Ferreira ; Reier, Tobias ; Dau, Holger ; Strasser, P. Reversible amorphization and the catalytically active state of crystalline Co₃O₄ during oxygen evolution. *Nat. Commun.* **6**, 8625 (2015).
9. Leng, X., Zeng, Q., Wu, K.-H., Gentle, I. R. & Wang, D.-W. Reduction-induced surface amorphization enhances the oxygen evolution activity in Co₃O₄. *RSC Adv.* **5**, 27823–27828 (2015).
10. Plaisance, C. P. & Van Santen, R. A. Structure Sensitivity of the Oxygen Evolution Reaction Catalyzed by Cobalt(II,III) Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14660–14672 (2015).
11. Liang, Yongye ; Li, Yanguang ; Wang, Hailiang ; Zhou, Jigang ; Wang, Jian ; Regier, Tom ; Dai, H. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nat. Mater.* **10**, 780–786 (2011).
12. Wu, X. & Scott, K. A Li-doped Co₃O₄ oxygen evolution catalyst for non-precious metal alkaline anion exchange membrane water electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 3123–3129 (2013).
13. Zou, Xiaoxin ; Su, Juan ; Silva, Rafael ; Goswami, Anandarup ; Sathe, Bhaskar R. ; Asefa, T. Efficient oxygen evolution reaction catalyzed by low-density Ni-doped Co₃O₄ nanomaterials derived from metal-embedded graphitic C₃N₄. *Chem. Commun.* **49**, 7522 (2013).
14. Bocca, C., Cerisola, G., Magnone, E. & Barbucci, A. Oxygen evolution on Co₃O₄ and Li-doped Co₃O₄ coated electrodes in an alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy* **24**, 699–707 (1999).
15. Kim, Nam-In ; Sa, Young Jin ; Cho, Sung-Hwa ; So, Insub ; Kwon, Kyungjung ; Joo, Sang Hoon ; Park, J.-Y. Enhancing activity and stability of cobalt oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction via transition metal doping. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F3020–F3028 (2016).
16. Zhang, Yuxia ; Ding, Fei ; Deng, Chen ; Zhen, Shuyu ; Li, Xinyuan ; Xue, Yifei ; Yan, Yi-Ming ;

- Sun, K. Crystal plane-dependent electrocatalytic activity of Co₃O₄ toward oxygen evolution reaction. *Catal. Commun.* **67**, 78–82 (2015).
17. Chen, Z., Kronawitter, C. X. & Koel, B. E. Facet-dependent activity and stability of Co₃O₄ nanocrystals towards the oxygen evolution reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 29387–29393 (2015).
 18. Wang, Y. *et al.* Electrocatalysis: Reduced mesoporous Co₃O₄ nanowires as efficient water oxidation electrocatalysts and supercapacitor electrodes. *Adv. Energy Mater.* **4**, (2014).
 19. Shi, N., Cheng, W., Zhou, H., Fan, T. & Niederberger, M. Facile synthesis of monodisperse Co₃O₄ quantum dots with efficient oxygen evolution activity. *Chem. Commun.* **51**, 1338–1340 (2015).
 20. Ma, T. Y., Dai, S. & Qiao, S. Z. Self-supported electrocatalysts for advanced energy conversion processes. *Mater. Today* **19**, 265–273 (2016).
 21. Ma, T. Y., Dai, S., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. Metal-organic framework derived hybrid Co₃O₄-carbon porous nanowire arrays as reversible oxygen evolution electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13925–13931 (2014).
 22. Zhang, M., de Respinis, M. & Frei, H. Time-resolved observations of water oxidation intermediates on a cobalt oxide nanoparticle catalyst. *Nat. Chem.* **6**, 362–367 (2014).
 23. Suen, Nian-Tzu ; Hung, Sung-Fu ; Quan, Quan ; Zhang, Nan ; Xu, Yi-Jun ; Chen, H. M. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 337–365 (2017).
 24. Sun, Q., Park, S. J. & Kim, S. Enhanced catalytic activity of Pt supported on nitrogen-doped reduced graphene oxide electrodes for fuel cells. *J. Nanosci Nanotechnol* **15**, 9088–9092 (2015).
 25. Jin, Haiyan ; Wang, Jing ; Su, Diefeng ; Wei, Zhongzhe ; Pang, Zhenfeng ; Wang, Y. In situ cobalt–cobalt oxide/N-doped carbon hybrids as superior bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution. (2015).
 26. Zhang, J. & Dai, L. Heteroatom-doped graphitic carbon catalysts for efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction. *ACS Catal.* **5**, 7244–7253 (2015).
 27. Luo, Qiang, Hao, Feng, Wang, Shenghan, Shen, Heping, Zhao, Lihong, Li, Jianbao, Grätzel, Michael, Lin, H. Highly efficient metal-free sulfur-doped and nitrogen and sulfur dual-doped reduced graphene oxide counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C* **118**, 17010–17018 (2014).
 28. Ikeda, Takashi ; Boero, Mauro ; Huang, S F ; Terakura, Kiyoyuki ; Oshima, M ; Ozaki, J. Carbon alloy catalysts: Active sites for oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. C* **112**, 14706–14709 (2008).
 29. Trasatti, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochim. Acta* **29**, 1503–1512 (1984).
 30. Menezes, Prashanth W. ; Indra, Arindam ; Gonzalez-Flores, Diego ; Sahraie, Nastaran Ranjbar ; Zaharieva, Ivelina ; Schwarze, Michael ; Strasser, Peter ; Dau, Holger ; Driess, M. High-performance oxygen redox catalysis with multifunctional cobalt oxide nanochains: morphology-dependent activity. *ACS Catal.* **5**, 2017–2027 (2015).
 31. Kang, Zhenhui ; Zhang, Guangju ; Li, Chuanxi ; Liu, Juan ; Zhou, Lei ; Liu, Ruihua ; Han, Xiao ; Huang, Hui ; Hu, Hai Liang ; Liu, Y. One-step conversion from metal-organic framework to Co₃O₄ @N-doped carbon nanocomposites towards high efficient oxygen reduction catalyst. *J. Mater. Chem. A* **2**, 8184–8189 (2014).
 32. Zhang, Yaqian ; Wang, Qunfeng ; Li, Jun ; Wang, Xipeng ; Liu, Kun ; Feng, Haibo ; Jiang,

- Jianbo ; Li, Junhua ; Qian, D. Facile fabrication of sandwich-structured Co₃O₄/N-rGO/AB hybrid with enhanced ORR electrocatalytic performances for metal-air batteries. *RSC Adv.* **5**, 9057–9063 (2015).
33. Zhang, H. *et al.* NiCo₂O₄/N-doped graphene as an advanced electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* **280**, 640–648 (2015).
 34. Zhang, G., Xia, B. Y., Wang, X. & Lou, X. W. Strongly coupled NiCo₂O₄-rGO hybrid nanosheets as a methanol-tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Adv. Mater.* **26**, 2408–2412 (2014).
 35. Xiao, Y., Hu, C., Qu, L., Hu, C. & Cao, M. Three-dimensional macroporous NiCo₂O₄ sheets as a non-noble catalyst for efficient oxygen reduction reactions. *Chem. - A Eur. J.* **19**, 14271–14278 (2013).
 36. Cheng, Fangyi ; Shen, Jian ; Peng, Bo ; Pan, Yuede ; Tao, Zhanliang ; Chen, J. Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts. *Nat. Chem.* **3**, 79–84 (2011).
 37. Zhu, H., Zhang, S., Huang, Y. X., Wu, L. & Sun, S. Monodisperse MxFe_{3-x}O₄ (M = Fe, Cu, Co, Mn) nanoparticles and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction. *Nano Lett.* **13**, 2947–2951 (2013).
 38. Mohanraju, K., Sreejith, V., Ananth, R. & Cindrella, L. Enhanced electrocatalytic activity of PANI and CoFe₂O₄/PANI composite supported on graphene for fuel cell applications. *J. Power Sources* **284**, 383–391 (2015).
 39. Singh, R. N., Lai, B. & Malviya, M. Electrocatalytic activity of electrodeposited composite films of polypyrrole and CoFe₂O₄ nanoparticles towards oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* **49**, 4605–4612 (2004).
 40. Ma, T. Y., Zheng, Y., Dai, S., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. Mesoporous MnCo₂O₄ with abundant oxygen vacancy defects as high-performance oxygen reduction catalysts. *J. Mater. Chem. A* **2**, 8676–8682 (2014).
 41. Ling, Tao ; Yan, Dong-Yang ; Jiao, Yan ; Wang, Hui ; Zheng, Yao ; Zheng, Xueli ; Mao, Jing ; Du, Xi-Wen ; Hu, Zhenpeng ; Jaroniec, Mietek ; Qiao, S.-Z. Engineering surface atomic structure of single-crystal cobalt (II) oxide nanorods for superior electrocatalysis. *Nat. Commun.* **7**, 12876 (2016).
 42. Xiao, Junwu ; Kuang, Qin ; Yang, Shihe ; Xiao, Fei ; Wang, Shuai ; Guo, L. Surface structure dependent electrocatalytic activity of Co₃O₄ anchored on graphene sheets toward oxygen reduction reaction. *Sci. Rep.* **3**, 2300 (2013).
 43. Audichon, Thomas ; Napporn, Teko W. ; Canaff, Christine ; Morais, Cláudia ; Comminges, Clément ; Kokoh, K. B. IrO₂ coated on RuO₂ as efficient and stable electroactive nanocatalysts for electrochemical water splitting. *J. Phys. Chem. C* **120**, 2562–2573 (2016).
 44. Chen, D., Chen, C., Baiyee, Z. M., Shao, Z. & Ciucci, F. Nonstoichiometric oxides as low-cost and highly-efficient oxygen reduction/evolution catalysts for low-temperature electrochemical devices. *Chem. Rev.* **115**, 9869–9921 (2015).
 45. Royer, Sébastien ; Duprez, Daniel ; Can, Fabien ; Courtois, Xavier ; Batiot-Dupeyrat, Catherine ; Laassiri, Said ; Alamdari, H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality. *Chem. Rev.* **114**, 10292–10368 (2014).
 46. Li, B.-Q., Tang, C., Wang, H.-F., Zhu, X.-L. & Zhang, Q. An aqueous preoxidation method for monolithic perovskite electrocatalysts with enhanced water oxidation performance. *Sci. Adv.* **2**, (2016).
 47. Mao, S., Wen, Z., Huang, T., Hou, Y. & Chen, J. High-performance bi-functional

- electrocatalysts of 3D crumpled graphene-cobalt oxide nanohybrids for oxygen reduction and evolution reactions. *Energy Environ. Sci.* **7**, 609–616 (2014).
48. Wu, Liheng ; Li, Qing ; Wu, Cheng Hao ; Zhu, Huiyuan ; Mendoza-Garcia, Adriana ; Shen, Bo ; Guo, Jinghua ; Sun, S. Stable cobalt nanoparticles and their monolayer array as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7071–7074 (2015).
 49. Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S. & Scrosati, B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.* **14**, 271–9 (2015).
 50. Higgins, D., Zamani, P., Yu, A. & Chen, Z. The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress. *Energy Environ. Sci.* **9**, 357–390 (2016).
 51. Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A. & Pumera, M. Electrochemistry of graphene and related materials. *Chem. Rev.* **114**, 7150–7188 (2014).
 52. Sun, Chunwen ; Li, Fan ; Ma, Chao ; Wang, Yan ; Ren, Yulan ; Yang, Wei ; Ma, Zhaohui ; Li, Jianqi ; Chen, Yujin ; Kim, Youngsik ; Chen, L. Graphene–Co₃O₄ nanocomposite as an efficient bifunctional catalyst for lithium–air batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 7188–7196 (2014).
 53. Zhao, Q., Yan, Z., Chen, C. & Chen, J. Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond. *Chem. Rev.* **117**, 10121–10211 (2017).
 54. Kong, F. Synthesis of rod and beadlike Co₃O₄ and bi-functional properties as air/oxygen electrode materials. *Electrochim. Acta* **68**, 198–201 (2012).
 55. Peterson, Geneva R. ; Hung-Low, Fernando ; Gumeci, Cenk ; Bassett, Will P. ; Korzeniewski, Carol ; Hope-Weeks, L. J. Preparation-morphology-performance relationships in cobalt aerogels as supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 1796–1803 (2014).
 56. Wang, X., Zhuang, J., Peng, Q. & Li, Y. A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature* **437**, 121–124 (2005).
 57. Sun, C., Su, X., Xiao, F., Niu, C. & Wang, J. Synthesis of nearly monodisperse Co₃O₄ nanocubes via a microwave-assisted solvothermal process and their gas sensing properties. *Sensors Actuators B Chem.* **157**, 681–685 (2011).
 58. Man, L., Niu, B., Xu, H., Cao, B. & Wang, J. Microwave hydrothermal synthesis of nanoporous cobalt oxides and their gas sensing properties. *Mater. Res. Bull.* **46**, 1097–1101 (2011).
 59. Farhadi, S., Heydari-chegeni, Z. & Mousavi, M. Facile template-free hydrothermal synthesis of Co₃O₄ hollow microspheres constructed by nanoparticles using [Co(NH₃)₄CO₃]NO₃ and their photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* **692**, 923–933 (2017).
 60. He, Tao ; Chen, Dairong ; Jiao, Xiuling ; Wang, Yingling ; Duan, Y. Solubility-controlled synthesis of high-quality Co₃O₄ nanocrystals. 4023–4030 (2005).
 61. Chen, Gen ; Fu, Engang ; Zhou, Meng ; Xu, Yun ; Fei, Ling ; Deng, Shuguang ; Chaitanya, Vimal ; Wang, Yongqiang ; Luo, H. A facile microwave-assisted route to Co(OH)₂ and Co₃O₄ nanosheet for Li-ion battery. *J. Alloys Compd.* **578**, 349–354 (2013).
 62. Feng, J. & Zeng, H. C. Size-controlled growth of Co₃O₄ nanocubes. 2829–2835 (2003).
 63. Dong, Y., He, K., Yin, L. & Zhang, A. A facile route to controlled synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and their environmental catalytic properties. *Nanotechnology* **18**, 435602 (2007).
 64. Wang, Jieqiang ; Niu, Ben ; Du, Guodong ; Zeng, Rong ; Chen, Zhixin ; Guo, Zaiping ; Dou,

- S. Microwave homogeneous synthesis of porous nanowire Co₃O₄ arrays with high capacity and rate capability for lithium ion batteries. *Mater. Chem. Phys.* **126**, 747–754 (2011).
65. Mulinari, Tatiana ; La Porta, Felipe ; Andrés, Juan ; Cilense, Mário ; Varela, José ; Longo, E. Microwave-hydrothermal synthesis of single-crystalline Co₃O₄ spinel nanocubes. *CrystEngComm* **15**, 7443 (2013).
 66. Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. & Ajayan, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.* **1**, 403–408 (2009).
 67. Chua, C. K. & Pumera, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 291–312 (2014).
 68. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339–1339 (1958).
 69. Marcano, Daniela C. ; Kosynkin, Dmitry V. ; Berlin, Jacob M. ; Sinitskii, Alexander ; Sun, Zhengzong ; Slesarev, Alexander ; Alemany, Lawrence B. ; Lu, Wei ; Tour, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **4**, 4806–4814 (2010).
 70. Luo, D., Zhang, G., Liu, J. & Sun, X. Evaluation criteria for reduced graphene oxide. *J. Phys. Chem. C* **115**, 11327–11335 (2011).
 71. Abidat, I. ; Morais, C. ; Pronier, S. ; Guignard, N. ; Comparot, J.D. ; Canaff, C. ; Napporn, T.W. ; Habrioux, A. ; Mamede, A.-S. ; Lamonier, J.-F. ; Kokoh, K. B. Effect of gradual reduction of graphene oxide on the CO tolerance of supported platinum nanoparticles. *Carbon N. Y.* **111**, 849–858 (2017).
 72. Kim, Ji Eun ; Lim, Joonwon ; Lee, Gil Yong ; Choi, Sun Hee ; Maiti, Uday Narayan ; Lee, Won Jun ; Lee, Ho Jin ; Kim, S. O. Subnanometer cobalt-hydroxide-anchored N-doped carbon nanotube forest for bifunctional oxygen catalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 1571–1577 (2016).
 73. Moon, I. K., Lee, J., Ruoff, R. S. & Lee, H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nat. Commun.* **1**, 73 (2010).
 74. Rauchteilchen, D. & Praxis, D. Die Reduktion von Graphitoxyd mit Schwefelwasserstoff. **2**, 149–151 (1934).
 75. Hsu, Hsin Cheng ; Shown, Indrajit ; Wei, Hsieh Yu ; Chang, Yo Chong ; Du, He-Yun ; Lin, Yan-Gu ; Tseng, Chi-Ang ; Wang, C.-H., Chen, L. C., Lin, Y.-C. & Chen, K. H. Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion. *Nanoscale* 262–268 (2012).
 76. Gilje, Scott ; Kaner, Richard B ; Wallace, Gordon G ; Li, Dan ; Mu, Marc B ; Muller, M B ; Gilje, Scott ; Kaner, Richard B ; Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 101–105 (2008).
 77. Acik, Muge ; Lee, Geunsik ; Mattevi, Cecilia ; Pirkle, Adam ; Wallace, Robert M. ; Chhowalla, Manish ; Cho, Kyeongjae ; Chabal, Y. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19761–19781 (2011).
 78. Xu, C., Wang, X., Zhu, J., Yang, X. & Lu, L. Deposition of Co₃O₄ nanoparticles onto exfoliated graphite oxide sheets. *J. Mater. Chem.* **18**, 5625 (2008).
 79. Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q. & Wang, X. Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors. *ACS Nano* **4**, 2822–2830 (2010).
 80. Ding, M., Tang, Y. & Star, A. Understanding interfaces in metal-graphitic hybrid nanostructures. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 147–160 (2013).
 81. Blume, Raoul ; Kidambi, Piran R ; Bayer, Bernhard C ; Weatherup, Robert S ; Wang, Zhu-

- Jun ; Weinberg, Gisela ; Willinger, Marc-Georg ; Greiner, Mark ; Hofmann, Stephan ; Knop-Gericke, Axel ; Schlögl, R. The influence of intercalated oxygen on the properties of graphene on polycrystalline Cu under various environmental conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 25989–6003 (2014).
82. Kidambi, Piran R. ; Bayer, Bernhard C. ; Blume, Raoul ; Wang, Zhu Jun ; Baehtz, Carsten ; Weatherup, Robert S. ; Willinger, Marc Georg ; Schloegl, Robert ; Hofmann, S. Observing graphene grow: Catalyst-graphene interactions during scalable graphene growth on polycrystalline copper. *Nano Lett.* **13**, 4769–4778 (2013).
 83. Biesinger, Mark C. ; Payne, Brad P. ; Grosvenor, Andrew P. ; Lau, Leo W M ; Gerson, Andrea R. ; Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717–2730 (2011).
 84. Pimenta, M.A. ; Dresselhaus, G. ; Dresselhaus, M.S. ; Cançado, L.G. ; Jorio, Ado ; Saito, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276–1291 (2007).
 85. Al-Jishi, R. & Dresselhaus, G. Lattice-dynamical model for graphite. *Phys. Rev. B* **26**, 4514–4522 (1982).
 86. Jawhari, T., Roid, A. & Casado, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon N. Y.* **33**, 1561–1565 (1995).
 87. Hong, Wesley T ; Risch, Marcel ; Stoerzinger, Kelsey A ; Grimaud, Alexis ; Suntivich, Jin ; Shao-Horn, Y. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis. *Energy Environ. Sci.* **0**, 1–3 (2013).
 88. Abidat, I ; Bouchenafa-Saib, N ; Habrioux, A ; Comminges, C ; Canaff, C ; Rousseau, J ; Napporn, T W ; Dambournet, D ; Borkiewicz, O ; Kokoh, K. B. Electrochemically induced surface modifications of mesoporous spinels (Co₃O₄- δ , MnCo₂O₄- δ , NiCo₂O₄- δ) as the origin of the OER activity and stability in alkaline medium. *J. Mater. Chem. A* **3**, 17433–17444 (2015).
 89. Lyons, M. E. G. & Brandon, M. P. The oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in alkaline solution part ii - cobalt. *Int. J. Electrochem. Sci.* **3**, 1425–1462 (2008).
 90. Meier, H. G., Vilche, J. R. & Arví, A. J. The electrochemical behaviour of cobalt in alkaline solutions part II. The potentiodynamic response of Co(OH)₂ electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **138**, 367–379 (1982).
 91. Lyons, M. E. G. & Floquet, S. Mechanism of oxygen reactions at porous oxide electrodes. Part 2--Oxygen evolution at RuO₂, IrO₂ and Ir(x)Ru(1-x)O₂ electrodes in aqueous acid and alkaline solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 5314–5335 (2011).
 92. Singh, N. Co₃O₄ and Co- based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.* **5**, 556–577 (2010).
 93. Lilloja, Jaana ; Kibena-Pöldsepp, Elo ; Merisalu, Maido ; Rauwel, Protima ; Matisen, Leonard ; Niilisk, Ahti ; Cardoso, Eduardo ; Maia, Gilberto ; Sammelselg, Väino ; Tammeveski, K. An oxygen reduction study of graphene-based nanomaterials of different origin. *Catalysts* **6**, 108 (2016).
 94. Schwanke, Christoph ; Stein, Helge Sören ; Xi, Lifei ; Sliozberg, Kirill ; Schuhmann, Wolfgang ; Ludwig, Alfred ; Lange, K. M. Correlating oxygen evolution catalysts activity and electronic structure by a high-throughput investigation of Ni_{1-y}-zFe_yCr_zO_x. *Sci. Rep.* **7**, 44192 (2017).
 95. Zhao, Yufei ; Chen, Shuangqiang ; Sun, Bing ; Su, Dawei ; Huang, Xiaodan ; Liu, Hao ; Yan,

- Yiming ; Sun, Kening ; Wang, G. Graphene-Co₃O₄ nanocomposite as electrocatalyst with high performance for oxygen evolution reaction. *Sci. Rep.* **5**, 7629 (2015).
96. Xing, Tan ; Zheng, Yao ; Li, Lu Hua ; Cowie, Bruce C C ; Gunzelmann, Daniel ; Qiao, Shi Zhang ; Huang, Shaoming ; Chen, Y. Observation of active sites for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped multilayer graphene. *ACS Nano* **8**, 6856–6862 (2014).
 97. He, Qinggang ; Li, Qing ; Khene, Samson ; Ren, Xiaoming ; López-Suárez, Franz E. ; Lozano-Castelló, Dolores ; Bueno-López, A. & Wu, G. High-loading cobalt oxide coupled with nitrogen-doped graphene for oxygen reduction in anion-exchange-membrane alkaline fuel cells. *J. Phys. Chem. C* **117**, 8697–8707 (2013).
 98. Sheng, Zhen-huan, Shao, Lin, Chen, Jing-jing, Bao, Wen-jing, Wang, Feng-bin, Xia, X. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis. *ACS Nano* **5**, 4350–4358 (2011).
 99. Dan Qu, Min Zheng, Peng Du, Yue Zhou, Ligong Zhang, Di Li, a Huaqiao Tan, Zhao Zhao, Z. X. and Z. S. Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts. *Nanoscale* **5**, 12272–12277 (2013).

Chapitre 3 : Oxydes spinelles
bicationiques composés de métaux de
transitions

Table des matières

1	Intérêt des spinelles bicationiques en électrocatalyse	101
1.1	De Co_3O_4 à NiCo_2O_4	101
1.1.1	Spinelles bicationiques $\text{A}_x\text{B}_{3-x}\text{O}_4$	101
1.1.2	Cas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	102
1.1.3	Activité de NiCo_2O_4 en ORR	103
1.2	Autres spinelles bicationiques à base de cobalt.....	103
1.2.1	$\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$: activité électrocatalytique en ORR et OER.....	103
1.2.2	CoFe_2O_4 / RGO	104
2	Composé NiCo_2O_4	105
2.1	Synthèse hydrothermale NiCo_2O_4 assistée par micro-ondes	105
2.1.1	Dans la littérature	105
2.1.1	Synthèse par coprécipitation à $\text{pH} \leq 10$	108
2.1.1.1	<i>Protocole expérimental</i>	108
2.1.1.2	<i>Phase obtenue : influence de la composition (loi de Végard)</i>	109
2.1.1.3	<i>Etude de la morphologie par microscopie électronique en transmission.</i>	116
2.1.1.4	<i>Analyses XPS</i>	120
2.1.1.5	<i>Comparaison avec une synthèse hydrothermale « conventionnelle »</i>	123
2.1.2	Synthèse par coprécipitation à $\text{pH} > 10$	125
2.1.2.1	<i>Protocole expérimental</i>	125
2.1.2.2	<i>Analyse structurale et de composition</i>	126
2.1.2.3	<i>Analyses XPS</i>	129
2.1.2.4	<i>Morphologie des nanoparticules</i>	129
2.1.2.5	<i>Synthèse à plus haute température</i>	131
2.2	Composite $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{N, S RGO}$	133
2.2.1	Synthèse en deux étapes à $\text{pH} 9$ (voie 1).....	133
2.2.1.1	<i>Rappel du protocole de synthèse</i>	133
2.2.1.2	<i>Etape 1 : synthèse de l'hydroxyde mixte supporté et influence du taux de charge</i>	135
2.2.1.3	<i>Etape 2 : synthèse de l'oxyde supporté et influence du taux de charge ...</i>	136
2.2.1.4	<i>Analyses XPS des produits à chaque étape</i>	137
2.2.1.5	<i>Impact de la « calcination » micro-onde sur la morphologie des particules supportées sur N, S RGO</i>	139
2.2.2	Synthèse en une étape à $\text{pH} 11$ (voie 2)	141
2.2.2.1	<i>Rappel du protocole de synthèse</i>	141
2.2.2.2	<i>Influence du taux de nickel présent</i>	142
2.2.2.3	<i>Analyses XPS</i>	143
2.2.2.4	<i>Morphologie des nano-hétérostructures et comparaison avec les synthèses en l'absence de RGO</i>	144
2.3	Caractérisations électrochimiques des spinelles bicationiques nickel/cobalt en OER	145

2.3.1	Spinelles non supportés : comparaison des différentes méthodes de synthèse d'oxydes	145
2.3.1.1	<i>Voie 1 : passage par l'hydroxyde et influence du pH de synthèse</i>	145
2.3.1.2	<i>Voie 2 : synthèse directe à pH 11</i>	147
2.3.2	Spinelles supportés sur N, S RGO	148
2.3.2.1	Synthèse par voie 2	148
2.3.2.2	Synthèse par voie 1	151
3.	Composé CoFe_2O_4	153
3.1.	Synthèse hydrothermale CoFe_2O_4 assistée par micro-ondes	153
3.1.1.	Dans la littérature	153
3.1.2.	Synthèse	154
3.1.2.1.	<i>Protocole expérimental</i>	154
3.1.2.2.	<i>Structure cristallographique</i>	155
3.1.2.3	<i>Influence du ratio en précurseurs introduits</i>	155
3.1.2.3.	<i>Influence de la durée de synthèse</i>	159
3.1.2.4.	<i>Influence du pH et de la base</i>	162
3.1.3.	$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{RGO}$ N, S.....	165
3.1.3.1.	<i>Rappel du protocole de synthèse</i>	165
3.1.3.2.	<i>Variations des proportions fer/cobalt dans les systèmes supportés</i>	166
2.3.2.3	<i>Morphologie des hétérostructures spinelles/N, S RGO</i>	168
3.1.3.3.	<i>XPS</i>	170
3.1.4.	Propriétés électrochimiques	173
3.1.4.1.	<i>Voltammétrie cyclique</i>	173
3.1.4.2.	<i>Activité électrocatalytique en OER</i>	173
3.1.4.3.	<i>En ORR</i>	174
3.1.5.	Etude Raman des spinelles CoFe_2O_4	175
2.3.2.4	<i>Spectre Raman du spinelle « de référence » Co_3O_4</i>	175
2.3.2.5	<i>Etude par spectroscopie Raman des cobaltites de fer : influence de la composition</i>	177
4.	Généralisation de la méthode de synthèse à d'autres oxydes spinelle bicationiques	180
4.1.	Synthèse hydrothermale de CoMn_2O_4 assistée par micro-ondes	180
4.1.1.	Synthèse	180
4.1.2.	Résultats	182
4.2.	Synthèse hydrothermale de NiFe_2O_4 assistée par micro-ondes	184
4.2.1.	Synthèse	184
4.2.2.	Caractérisations	185
	Conclusion du chapitre 3	188
	Bibliographie du chapitre 3	190

Après avoir adapté et optimisé la synthèse de nanoparticules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 et le greffage sur différents supports à base de graphène par une voie de synthèse assistée par chauffage micro-ondes, nous présentons dans ce troisième chapitre les synthèses de différents spinelles bicationiques à base de métaux de transition. Dans un premier temps, nous montrerons l'intérêt de ces spinelles par rapport à Co_3O_4 du point de vue de la catalyse des réactions d'OER et d'ORR. Puis nous nous intéresserons plus particulièrement aux synthèses assistées par micro-ondes, caractérisations et propriétés (DRX, TEM, MEB-EDX, XPS et voltammétrie) des nanoparticules de spinelles $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, ainsi qu'aux nanocomposites avec l'oxyde de graphène réduit et dopé N et S (N, S-RGO) correspondants. Enfin, nous montrerons en quoi la méthode de synthèse développée est généralisable à bien d'autres oxydes spinelles bicationiques.

1 Intérêt des spinelles bicationiques en électrocatalyse

L'objectif de cette partie est de montrer l'intérêt de synthétiser des spinelles bicationiques à base de cobalt (sous formes de nanoparticules seules ou bien associées à un support oxyde de graphène réduit et dopé ; RGO-N, S) en tant que catalyseurs bifonctionnels.

1.1 De Co_3O_4 à NiCo_2O_4

1.1.1 Spinelles bicationiques $\text{A}_x\text{B}_{3-x}\text{O}_4$

La flexibilité des oxydes de type spinelle est intrinsèquement liée à leur réseau cristallin qui est susceptible d'accueillir différents types de métaux de transition, ce qui résulte en une grande diversité de catalyseurs reportés dans la littérature. L'idée est de modifier la composition d'un oxyde spinelle simple en lui associant un second cation métallique pour ajuster des propriétés telles que la structure cristalline (spinnelle direct ou indirect) ou encore la conductivité électronique qui jouent un rôle important dans la catalyse électrochimique. Par exemple en faisant varier le type de métal de substitution, on trouve une diversité de matériaux parmi lesquels $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ¹⁻⁵, $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ⁶⁻⁹, $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ¹⁰⁻¹³, $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ^{14,15}, ou encore $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ¹⁶⁻¹⁸, où x varie entre 0 et 1 qui ont pour point commun d'être tous suffisamment actifs pour servir de matériaux d'électrode à air bifonctionnelle. Les publications citées ci-dessus font état d'oxydes spinelles bimétalliques par dopage (x faible) de Co_3O_4 .

L'approche se complexifie lorsque les deux cations métalliques du spinelle sont introduits dans des quantités comparables. Dans ce cas, il ne s'agit plus simplement de doper Co_3O_4 , et le risque est plus grand d'obtenir des mélanges de phases monocationiques ou des oxydes multicationiques autres que des phases spinelle.

1.1.2 Cas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Comme déjà mentionné à plusieurs reprises, les oxydes spinelles à base de cobalt sont les oxydes catalyseurs électrochimiques les plus prometteurs en milieu alcalin en raison de leurs nombreux avantages comme leur coût, leur activité catalytique, leur stabilité, ou encore leur(s) synthèse(s) facile(s) à mettre en œuvre¹⁹⁻²¹. L'activité électrocatalytique de Co_3O_4 en OER, liée principalement aux cations en coordinence octaédrique, peut être améliorée par dopage au fer, zinc, cuivre ou encore nickel²²⁻²⁵. Parmi ces matériaux, les cobaltites de nickel en particulier présentent de nombreuses applications dans le domaine des batteries lithium-ion^{26,27}, des piles à combustible²⁸ et des supercondensateurs²⁹. NiCo_2O_4 a également été employé comme catalyseur pour la réaction d'oxydation de l'eau en raison de sa meilleure stabilité en milieu alcalin comparé à Co_3O_4 ³⁰ et de son excellente activité catalytique³¹. En effet, la présence des ions nickel confère à NiCo_2O_4 une meilleure conductivité électronique³² (près de deux ordres de grandeur plus grande que celle de Co_3O_4 ou encore de NiO car la barrière d'activation est relativement basse pour le transfert électronique entre les deux cations différents). Plus important encore, en raison des différents degrés d'oxydation des métaux dans la structure spinelle, où Ni occupe des sites octaédriques et Co à la fois des sites tétraédriques et octaédriques, plusieurs couples redox ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$) sont impliqués dans l'activité électrocatalytique. Ainsi on observe pour NiCo_2O_4 une redistribution de charges due à la répartition non uniforme des cations, susceptibles de servir de sites actifs lors du processus électrocatalytique. D'autres auteurs attribuent plus spécifiquement l'amélioration des performances catalytiques suite à la substitution partielle d'atomes de cobalt par du nickel à la présence de Ni^{3+} en surface^{25,33}. D'autre part, Trotochaud *et al.*³⁴ ont mis en évidence sur des films de $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ que la formation, durant l'OER, d'hydroxyde/oxyhydroxyde lamellaires en surface de l'oxyde améliorait l'activité catalytique, ce qui montre le rôle de la restructuration de surface pour les électrocatalyseurs oxydes mixtes nickel-cobalt. Néanmoins, bien que NiCo_2O_4 fasse preuve de performances électrocatalytiques en OER supérieures à Co_3O_4 et NiO ³⁵, celles-ci ont besoin d'être encore améliorées pour envisager des applications pratiques. Comme vu au chapitre 2 pour le

spinelle Co_3O_4 , plus que de créer d'autres sites actifs, la stratégie la plus efficace pour atteindre cet objectif est de déposer NiCo_2O_4 sur un support ayant une bonne conductivité et une grande surface spécifique afin d'obtenir un matériau composite nanostructuré d'activité catalytique exacerbée³⁶.

1.1.3 Activité de NiCo_2O_4 en ORR

Co_3O_4 et NiCo_2O_4 possèdent des propriétés très différentes vis-à-vis de l'ORR en milieu alcalin. NiCo_2O_4 est un catalyseur efficace suivant un mécanisme direct à 4 électrons, avec une cinétique limitée uniquement par le transport de masse. La surtension en ORR est légèrement supérieure à celle observée sur du platine (de 110 mV à -0,1 mA/cm², ce qui correspond au domaine de potentiel dans lequel une électrode à air fonctionne, cf. chapitre 1). Co_3O_4 est en revanche un mauvais catalyseur pour l'ORR⁴⁰⁻⁴³. Les courbes voltamétriques suggèrent qu'un processus à 4 électrons (souhaité) ait lieu lorsque la convection est suffisamment faible⁶. En effet, si la convection est importante, l'étape cinétiquement déterminante devient vraisemblablement la rupture initiale de la liaison O-O, ce qui a pour conséquence de favoriser un processus à 2+2 électrons. Dans tous les cas, Co_3O_4 génère une fraction importante de peroxyde d'hydrogène, qui peut endommager la cellule et oxyder le graphène. A l'inverse, NiCo_2O_4 produit peu de peroxyde d'hydrogène et paraît compatible avec un co-catalyseur carboné.

1.2 Autres spinelles bicationiques à base de cobalt

1.2.1 $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$: activité électrocatalytique en ORR et OER

Au contraire de l'OER, l'activité de Co_3O_4 en ORR est médiocre⁴⁴, bien que les cations Co^{2+} soient considérés comme des sites actifs en ORR⁴⁵. Le couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ dans MnCo_2O_4 est actif en ORR, avec une activité bien supérieure à celle de Co_3O_4 ^{19,46,47}. Ainsi en modifiant la composition du spinelle Co_3O_4 avec des cations manganèse, on parvient à améliorer son activité en ORR⁴⁸. Dans le même temps on obtient une activité en OER moins bonne car le manganèse substitue les ions Co^{3+} en site octaédrique (cf. Figure 1).

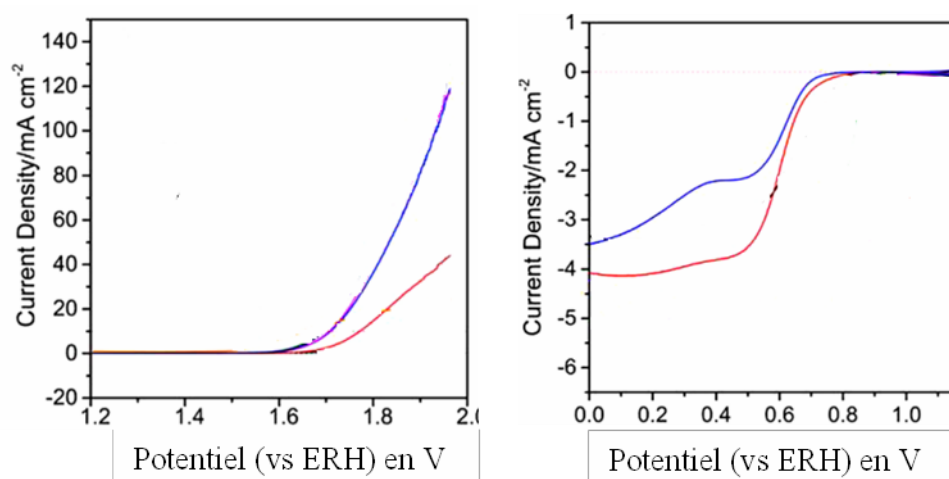


Figure 1: Courbes de polarisation linéaire en OER (à gauche) et en ORR (à droite) pour Co_3O_4 (en bleu) et MnCo_2O_4 (en rouge)

1.2.2 CoFe_2O_4 / RGO

Comparé aux autres cobaltites de type spinelles, CoFe_2O_4 est peu étudié dans la littérature en tant que catalyseur bifonctionnel et il est systématiquement associé à un support carboné^{49–51}. CoFe_2O_4 /RGO possède une bonne activité aussi bien en OER qu'en ORR en milieu basique, *via* un mécanisme dominant à 4 électrons. En outre, le composite est très stable, surpassant même le catalyseur Pt/C⁵². Ces données en font un catalyseur bifonctionnel intégrable dans les batteries métal-air.

Pour conclure cette partie bibliographique, on retiendra concernant les propriétés électrochimiques des spinelles bicationiques que, dans la mesure où deux ions interviennent, et que chacun est associé à un site actif (par exemple le cobalt en site octaédrique pour l'OER), la quantité d'ions métalliques minoritaires ajoutée ainsi que la répartition des deux cations et leur degré d'oxydation dans les différents sites vont jouer un rôle. C'est pourquoi il faudra être très attentif au ratio des deux éléments métalliques effectivement insérés en phase solide afin de ne pas contrecarrer l'effet positif du dopage en substituant les sites actifs par des ions inactifs.

2 Composé NiCo_2O_4

Cette partie est consacrée à la mise en œuvre de nouvelles voies de synthèse assistées par chauffage micro-ondes pour la phase spinelle NiCo_2O_4 sous forme de nanoparticules seules dans un premier temps et supportées sur RGO-N, S dans un second temps. Nous nous sommes particulièrement attachés à maîtriser le taux de nickel dans la cobaltite de nickel ou bien à obtenir ce spinelle en passant par une phase hydroxyde. L'influence de ces modes d'obtention et du taux de dopage sur les capacités de catalyseurs électrochimiques en OER ainsi qu'en ORR ont aussi été étudiées.

2.1 Synthèse hydrothermale NiCo_2O_4 assistée par micro-ondes

2.1.1 Dans la littérature

En comparaison avec la synthèse de Co_3O_4 par voie hydro/solvothermale assistée par chauffage micro-ondes (cf. chapitre 2), il existe relativement peu de publications à propos de la synthèse du spinelle NiCo_2O_4 car plus délicate et nécessitant une étape supplémentaire de calcination post-traitement micro-ondes^{53,54}. Le plus souvent, la synthèse de NiCo_2O_4 est effectuée de la manière suivante : un hydroxyde mixte de nickel et de cobalt est préparé par voie sol-gel³² et l'hydroxyde est ensuite déshydraté *via* une calcination à l'air^{55,56}. Dans l'optique d'une synthèse de spinelle supporté sur RGO, un traitement thermique sous air à plusieurs centaines de degrés risque d'oxyder ce dernier. Avant de chercher à s'affranchir ou modifier cette étape de calcination, nous allons analyser les synthèses assistées par chauffage micro-ondes de spinelles mixtes publiées dans la littérature⁵⁷.

Dans les travaux de Tseng *et al*⁵⁴, les nitrates des deux cations $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont solubilisés dans de l'eau distillée. Le processus d'hydrolyse-précipitation est initié par ajout d'une base (l'urée) afin d'ajuster le pH de synthèse à 9. Le mélange subit ensuite un traitement par chauffage micro-ondes à 800 W pendant 5 minutes sans précision de la température atteinte. Après récupération du solide sous forme de poudre, celui-ci est calciné à 200 °C ou 400 °C pendant deux heures.

Concernant l'aspect micro-ondes de cette synthèse, la littérature montre que le même matériau peut être obtenu par chauffage conventionnel à 150 °C durant 6 heures en conditions hydrothermales, suivi d'une calcination à 350 °C pendant 3h⁵⁸. En revanche, la synthèse

micro-ondes permet d'abaisser le temps de la première étape à 5 minutes, ce qui montre bien que l'irradiation par les micro-ondes accélère considérablement la synthèse des cobaltites de nickel.

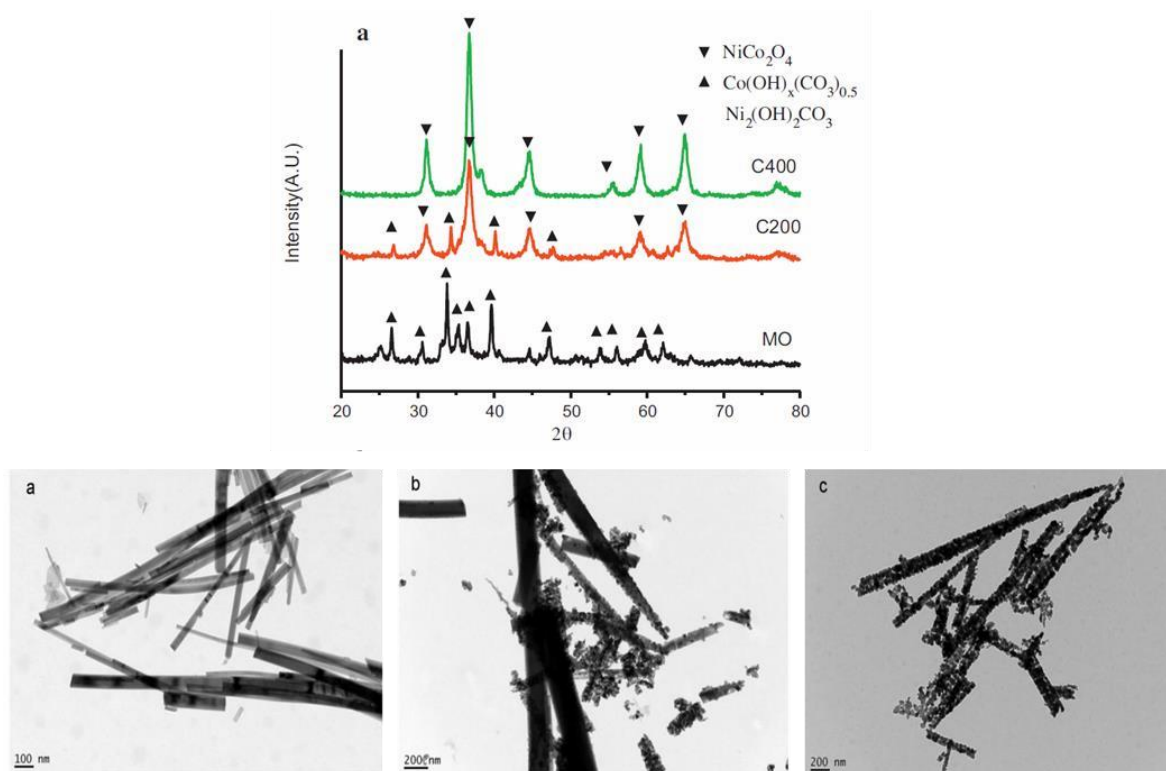


Figure 2 : **En haut :** Diffractogrammes de rayons X de la phase obtenue après traitement par micro-ondes (MO-en noir), après calcination à 200 °C (C200-en orange) et après calcination à 400 °C (C400-en vert). **En bas :** Images TEM des échantillons (a) MO, (b) C200 et (c) C400⁵⁴

Après l'irradiation par micro-ondes, un mélange d'hydroxydes carbonatés de nickel et de cobalt est obtenu (*Figure 2*). Après calcination à 200 °C durant 2 heures, on observe l'apparition de pics de diffraction correspondant à la phase spinelle NiCo_2O_4 ainsi que des pics montrant la présence résiduelle de $\text{Co(OH)}_x(\text{CO}_3)_{0.5}$. En augmentant la température de calcination à 400 °C, la seule phase cristalline présente est NiCo_2O_4 . De par la présence des phases intermédiaires, on peut s'interroger sur l'homogénéité de distribution des cations nickel et cobalt dans le matériau final. La *Figure 2* montre également la morphologie des nanoparticules selon le traitement réalisé. A l'issue du chauffage micro-ondes, on trouve des aiguilles d'hydroxydes carbonatés de largeur comprise entre 50 et 200 nm et de longueur entre 1 et 5 μm . Après calcination, la forme globale d'aiguille est bien conservée mais elle est morcelée en nanoparticules de NiCo_2O_4 connectées entre elles. Ainsi ces observations montrent que l'élimination des groupements hydroxyles et carbonates par traitement thermique et la formation de la phase NiCo_2O_4 s'accompagnent d'une évolution

morphologique des cristallites tout en conservant une forme globale correspondant aux particules initiales d'hydroxydes carbonatés. On peut faire l'hypothèse qu'il s'agit d'une transformation topotactique car le passage de l'hydroxyde mixte carbonaté au spinelle a lieu à l'état solide avec des déplacements des atomes faibles. D'autre part, la contraction du volume liée au changement de phase crée de la porosité dans le matériau. Quant au mécanisme de la transition hydroxyde-oxyde, il a déjà été évoqué pour la transformation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en spinelle Co_3O_4 ⁵⁹. En faisant un parallèle avec celui-ci, on aurait donc dans un premier temps le départ des anions hydroxyles et carbonates, puis dans un second temps l'oxydation des ions cobalt et nickel pour former la phase cobaltite de nickel.

D'autres travaux mettent également en évidence le lien entre le changement morphologique observé lors de la transition hydroxyde $\rightarrow$ oxyde et la température ainsi que la durée de la calcination⁶⁰.

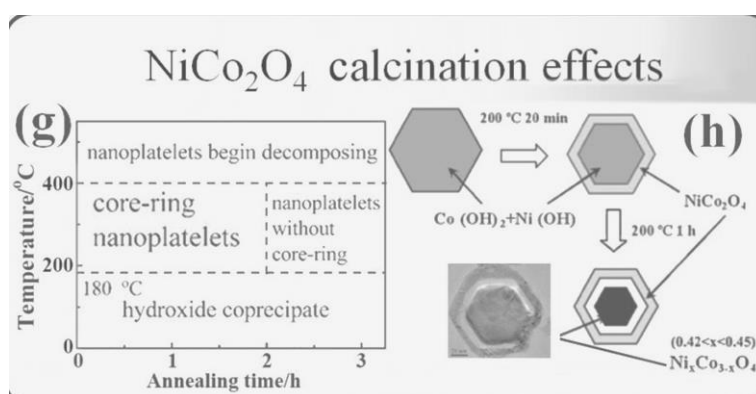


Figure 3 : (à gauche) Lien entre température/durée de calcination et phase observée à partir d'un hydroxyde mixte de nickel et de cobalt. (à droite) Représentation schématique de la transformation topotactique de l'hydroxyde mixte en oxyde spinelle bicationique⁶⁰

Ces travaux, illustrés en Figure 3, confirment que la phase spinelle commence à apparaître dès 180°C et que celle-ci se forme à partir de l'extérieur de la particule, menant à des structures de type cœur-couronne pour une température comprise entre 200 et 400°C appliquée pendant 2 heures. A plus haute température cependant, on observe la décomposition des plaquettes.

L'intérêt de l'utilisation du chauffage micro-ondes est d'optimiser la durée de synthèse du spinelle NiCo_2O_4 . Nous démontrons aussi par la suite que ce mode de chauffage donne accès à une grande diversité de compositions $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ finement contrôlable. Dans le cas des spinelles de cobalt, la valeur du pH permet de contrôler la taille des nanoparticules. Dans

le cas d'un système où les deux cations engagés peuvent avoir une réactivité différente en fonction du pH, ce paramètre sera particulièrement étudié pour comprendre son effet sur le produit final. Les tailles et morphologies des objets obtenus seront aussi corrélées aux paramètres de synthèse.

2.1.1 Synthèse par coprécipitation à $\text{pH} \leq 10$

2.1.1.1 Protocole expérimental

La première étape reprend le protocole déjà utilisé pour synthétiser un hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$, (cf. chapitre 2) à la différence que l'on ajoute du nitrate de nickel en quantités variables selon le ratio nickel-cobalt désiré (cf. protocole détaillé en *Annexe 1*) :

- Les précurseurs nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont mis en solution dans de l'eau MilliQ avec un ratio variable entre les cations Co^{2+} et Ni^{2+} . La concentration globale des deux précurseurs est égale à 0.1 mol/L.
- Sous agitation, le pH est ajusté à la valeur de 11 par une solution d'ammoniaque à 28% en masse.
- 20 mL de ce mélange sont chauffés sous agitation magnétique pendant 10 minutes à 100 °C à l'aide d'un four de synthèse micro-ondes monomode.
- le solide de couleur variant du rose (pour les compositions les plus riches en cobalt) au vert clair (pour les compositions contenant plus de nickel) et récupéré à l'issue du chauffage hydrothermal par micro-ondes est ensuite lavé à plusieurs reprises (jusqu'à atteindre un pH neutre) par centrifugation avec de l'eau milli-Q et séché à l'étuve sous vide 45°C durant une nuit.

Dans une deuxième étape, la poudre obtenue est placée dans le réacteur micro-onde sans ajouter de solvant et chauffée à 200 °C pendant 30 minutes. Pour ce traitement thermique, le contrôle de la température de calcination au sein du four micro-onde n'est pas réalisé par sonde plongeante mais par une mesure infrarouge, qui donne accès à la température de la paroi du réacteur en verre et non à la température de la poudre en contact avec celle-ci. Une fois la « calcination » micro-ondes achevée, les gouttes d'eau condensées sur les parois du réacteur sont essuyées avant de récupérer la poudre dont la couleur a changé, allant maintenant du brun foncé au noir (cf. Tableau 1).

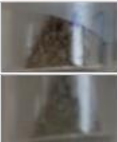
% Ni	pH 9		pH 10	
	Avant calcination	Après calcination	Avant calcination	Après calcination
5				
10				
20				
30				
40				
50				

Tableau 1 : Poudres synthétisées à pH 9 ou 10 avec différents taux initiaux de Ni de 10 à 50 % avant et après calcination.

L'avantage de ce traitement thermique par chauffage micro-ondes, alternative à la calcination « classique », est qu'il met en œuvre une température et une durée de chauffage moindres pour un résultat identique. Ce traitement thermique modéré devrait permettre de préserver l'état de réduction et le dopage du RGO, lors d'une synthèse de matériaux supportés.

2.1.1.2 Phase obtenue : influence de la composition (loi de Végard)

2.1.1.2.1 Avant calcination : synthèse d'hydroxydes mixtes

La *Figure* montre les diffractogrammes RX des solides obtenus à pH = 9 à l'issue de la première étape de chauffage micro-ondes (en phase liquide) pour un taux de nickel initialement introduit ($\text{Ni}/(\text{Co}+\text{Ni})$) qui varie entre 20 et 50 % mol.

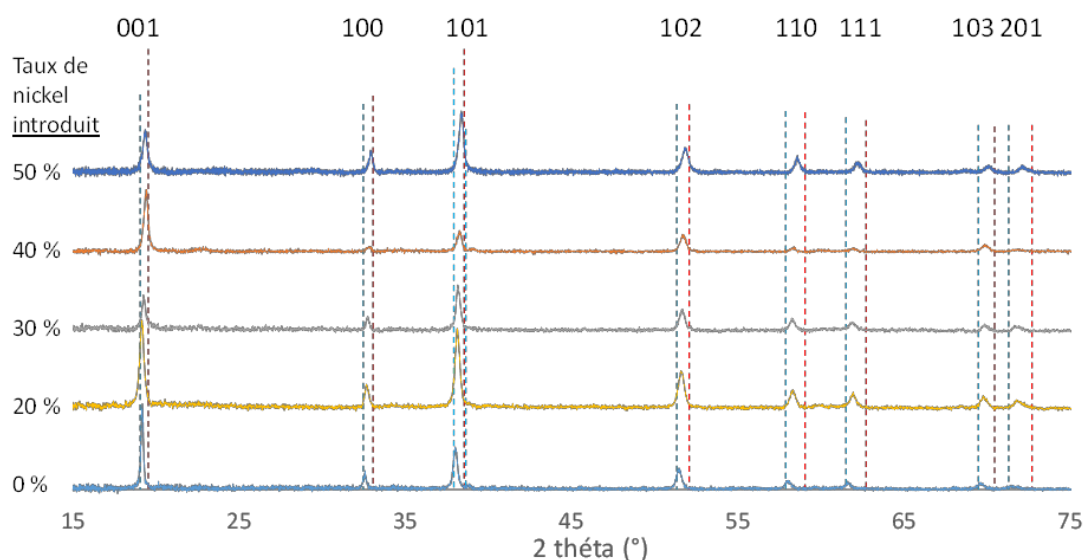


Figure 4 : Diffractogrammes RX (Cu K α) des composés mixtes de nickel et de cobalt obtenus à pH = 9 avant calcination en fonction du taux de nickel introduit. Références hydroxyde de cobalt bêta [Co(OH) $_2$ en bleu clair JCPDS 030-0443] et théophrasite [Ni(OH) $_2$ en rouge JCPDS 014-0117].

Ces diffractogrammes mettent en évidence la présence d'une seule phase hydroxyde, caractérisée par des pics de diffractions fins et intenses, sans trace d'une phase secondaire spinelle ou autre. Les pics ont pu être indexés à partir des pics de références de la théophrasite Ni(OH) $_2$ et de l'hydroxyde de cobalt bêta Co(OH) $_2$ (isostructuraux de groupe d'espace P-3m1). En effet, on constate que les pics correspondant à la phase synthétisée sont systématiquement positionnés entre les pics de diffraction des hydroxydes simples de cobalt (aux plus petits angles) et de nickel (aux plus grands angles). En outre, on s'aperçoit qu'il y a un décalage des pics de diffraction entre les différents diffractogrammes, qui semble dépendre de manière linéaire au taux de nickel introduit. Ce décalage continu d'une seule série de pics démontre que l'on n'a pas eu une ségrégation des atomes de cobalt et de nickel qui aurait conduit à un mélange de deux hydroxydes. Nous avons d'ailleurs fait l'expérience de synthétiser deux hydroxydes séparément puis de broyer les poudres obtenues ensemble avant d'en faire un diffractogramme. Le résultat, Figure 5, prouve bien que dans le cas où le nickel et le cobalt auraient cristallisé indépendamment, on aurait observé un dédoublement des pics de diffraction.

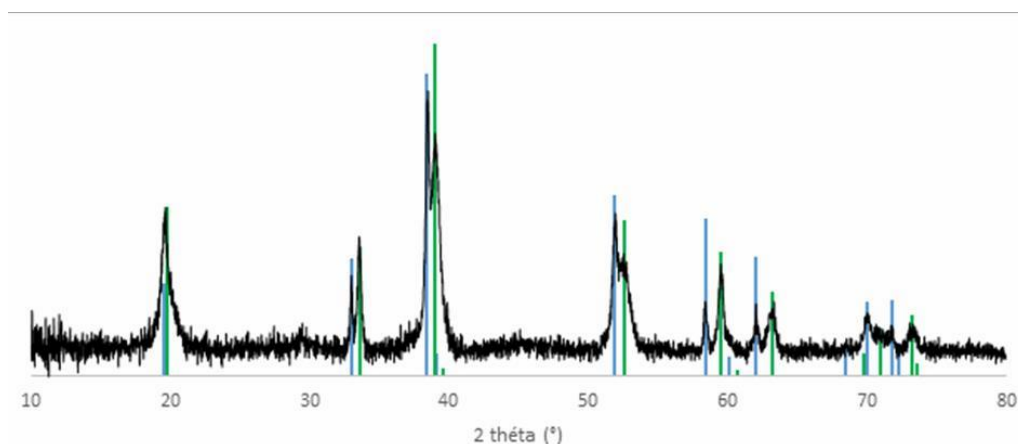


Figure 5: Diffractogramme RX (Cu K α) d'un mélange mécanique d'hydroxyde de cobalt (Co(OH) $_2$) et de nickel (Ni(OH) $_2$). Références hydroxyde de cobalt bêta [Co(OH) $_2$ en bleu JCPDS 030-0443] et théophrasite [Ni(OH) $_2$ en vert JCPDS 014-0117]

De plus, le décalage des pics diffraction vers les grands angles avec l'augmentation du taux de nickel observé en Figure 4 suit la loi de Végard (Figure 5), formule empirique qui prévoit la variation linéaire du paramètre de maille, a , avec le taux de substitution dans l'hypothèse d'une solution solide. Les résultats sont obtenus à partir du pic 110 en utilisant la loi de Bragg (cf. partie Matériel et méthodes). Ceci est dû à la substitution des cations cobalt Co $^{2+}$ (rayon ionique 74 pm) par des cations Ni $^{2+}$ plus petits (69 pm).

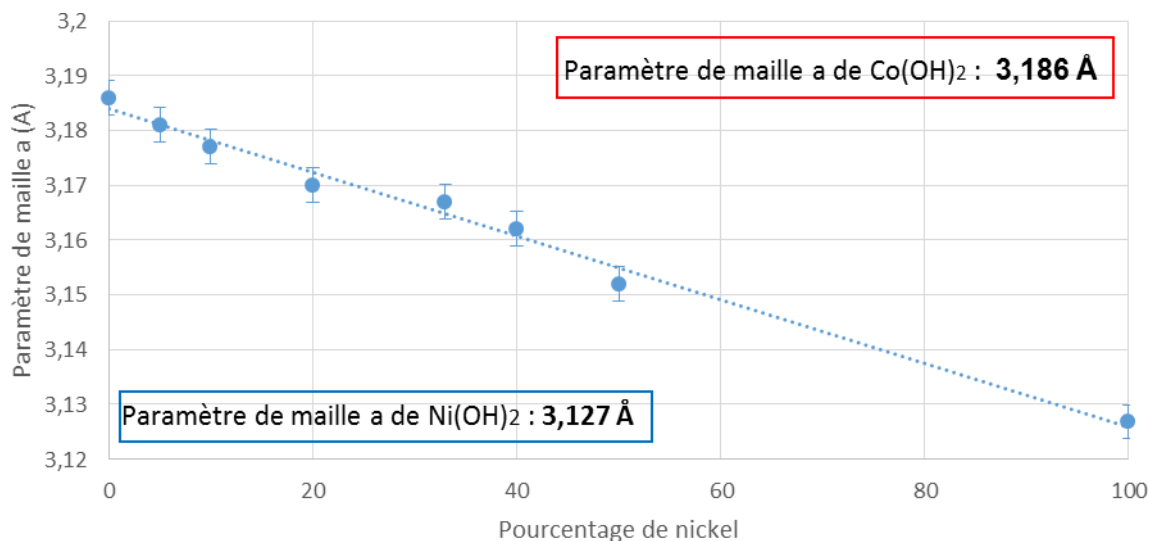


Figure 6 : Evolution du paramètre de maille a (calculé à partir du pic de diffraction 110) en fonction du pourcentage de nickel mesuré par MEB-EDX en phase solide pour la composition Co $_{1-x}$ Ni $_x$ (OH) $_2$

Pour déterminer le taux de nickel dans le solide et le comparer à celui introduit, des mesures ont été faites par EDX sur un microscope électronique à balayage (cf. partie Matériel et méthodes).

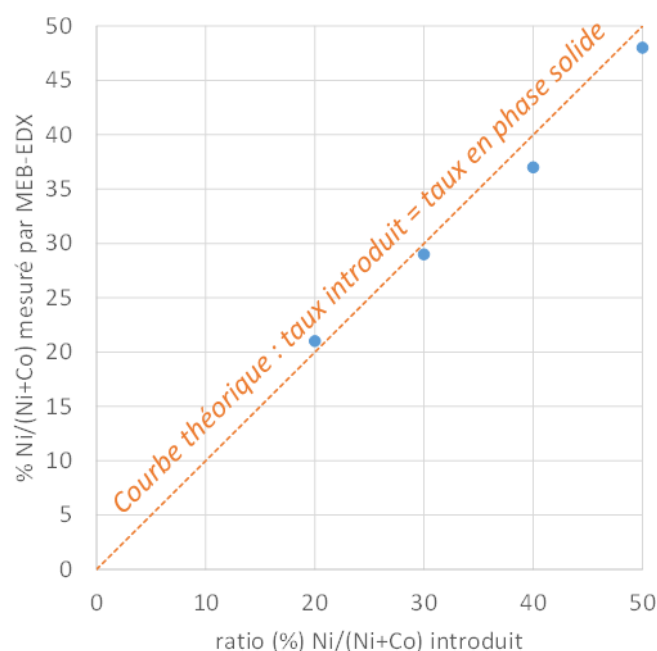


Figure 7 : Comparaison entre le ratio Ni/(Ni+Co) introduit et celui en phase solide pour une synthèse à pH 9 (les points bleus correspondent aux mesures par MEB-EDX)

La *Figure 7* montre que le ratio entre cations nickel et cobalt au sein de la poudre mesuré correspond bien à celui des précurseurs introduits en solution sur la gamme étudiée. A l'issue de cette première étape de synthèse, un hydroxyde double de nickel et de cobalt est obtenu, sans phase secondaire et avec précipitation de la totalité des précurseurs introduits initialement (le surnageant est limpide). La transformation en phase solide de l'hydroxyde à l'oxyde $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ au cours de l'étape de calcination sous micro-ondes ne modifie pas le ratio global des éléments nickel et cobalt. Le rendement des synthèses est compris entre 60 et 80% ; les pertes de matière, estimées à plusieurs dizaines de milligrammes, ont lieu principalement lors des étapes de récupération et de lavage de la poudre.

2.1.1.2.2 Après calcination : obtention d'oxydes mixtes

La « calcination » des poudres des différents échantillons sous micro-ondes provoque systématiquement un changement de couleur (cf. paragraphe 2.1.1.2.1). On peut donc en déduire qu'un changement de phase a vraisemblablement eu lieu durant cette étape.

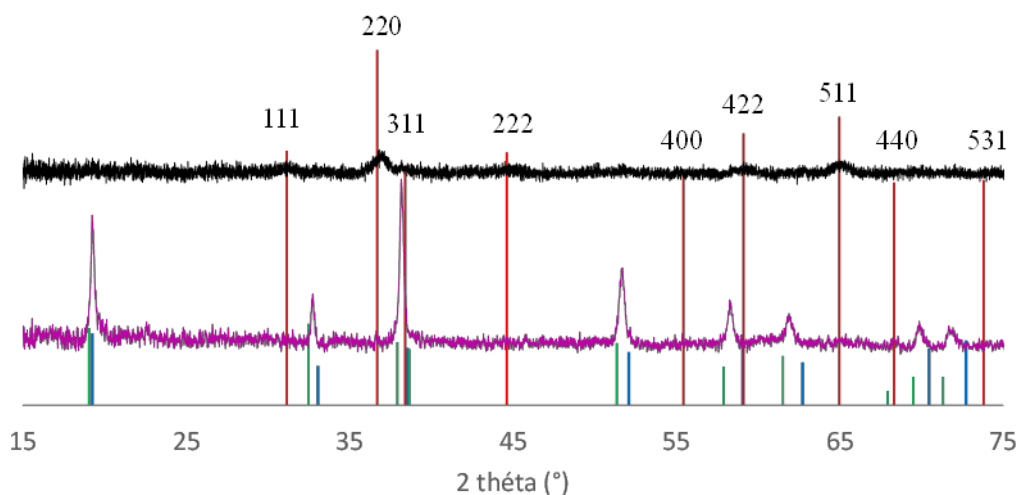


Figure 8 : Diffractogrammes RX (Cu K α) avant (en violet) et après calcination sous micro-ondes (en noir) pour un échantillon à 20% (ratio Ni/(Ni+Co)) et une synthèse à pH 10. Références : Co(OH)₂ [en vert JCPDS 03-0443], Ni(OH)₂ [en bleu JCPDS 14-0117] et NiCo₂O₄ [en rouge JCPDS 073-1702].

Pour l'échantillon contenant 20% en nickel, les diffractogrammes des poudres avant et après calcination par micro-ondes reportés sur la *Figure 8* montrent la formation d'une phase cubique spinelle à partir de l'hydroxyde dont les pics ne sont plus observés dans le produit calciné 30 minutes à 200 °C sous micro-ondes. On peut donc faire l'hypothèse que l'on a formé un oxyde mixte bicationique à base de nickel et de cobalt et qu'il n'y a pas eu ségrégation du nickel et du cobalt lors de la transition de l'hydroxyde vers l'oxyde. Cette hypothèse reste néanmoins à vérifier, notamment par cartographie EDX en microscopie électronique en transmission d'une particule (en cours à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Prof. Ovidiu Ersen).

La *Figure 9* montre l'impact du taux de nickel sur la phase obtenue après calcination par micro-onde des poudres dont les diffractogrammes sont donnés *Figure 4* (synthèses à pH 9). Cette figure a été tracée sur la base de données DRX mesurées à l'IC2MP sur diffractomètre utilisant comme source d'irradiation la raie K α du cobalt ($\lambda=0,1789$ nm), de façon à atténuer la fluorescence du cobalt. C'est pourquoi les diffractogrammes apparaissent moins bruités et de meilleure qualité que ceux acquis sur cathode au cuivre.

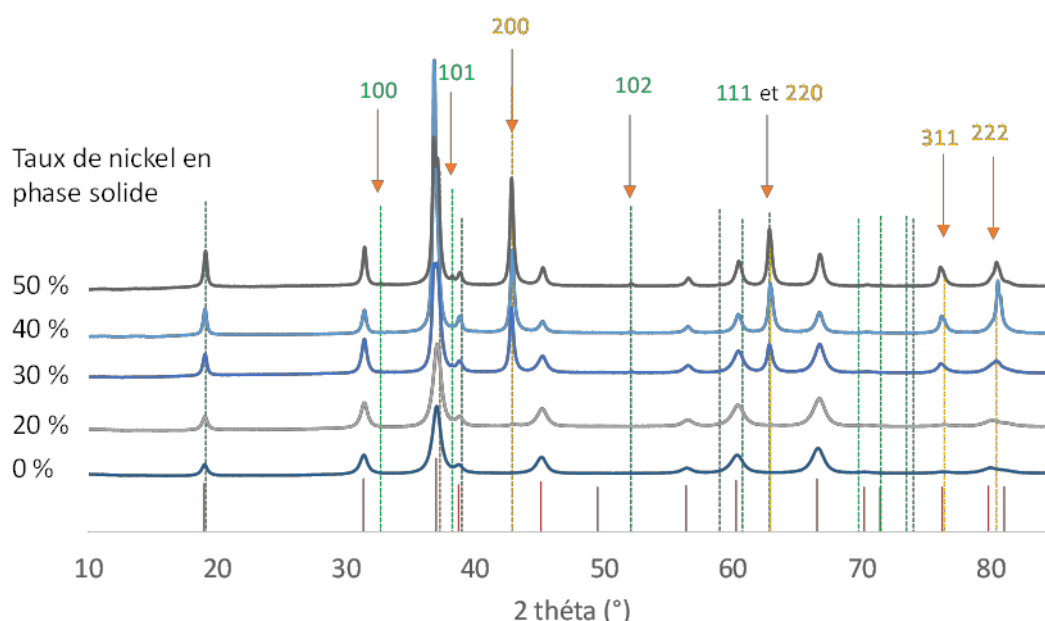


Figure 9 : Evolution des diffractogrammes RX (Co $K\alpha$) des oxydes mixtes de nickel et de cobalt (phase obtenue après calcination) en fonction du taux de nickel introduit. Référence NiCo_2O_4 [JCPDS 073-1702].

Sur tous les diffractogrammes entre 0% et 50% de nickel en phase solide, les pics correspondant à l'oxyde mixte NiCo_2O_4 apparaissent, confirmant la transition de l'hydroxyde vers l'oxyde durant la calcination. Pour autant, cette conversion entre les deux phases n'est pas systématiquement totale. En effet, à partir de 30 % de nickel, on s'aperçoit qu'il y a des pics supplémentaires en DRX. On peut ainsi identifier les pics 200, 220, 311 et 222 de la phase NiO . Etant donné que ces pics n'étaient pas présents à l'issue de la première étape de synthèse (cf. Figure 4), cela signifie que l'oxyde de nickel s'est formé lors de la calcination. En outre, à 50% de nickel en phase solide, on constate la présence des pics 100, 101, 102 et 111, de faible intensité, de l'hydroxyde de nickel, signe que la transformation n'a pas été totale.

La Figure 10 donne l'évolution du paramètre de maille des différents $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ en fonction du ratio (%) $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co})$. On constate ainsi que le paramètre de maille mesuré évolue de façon linéaire avec le paramètre de composition x , jusqu'à 30% de nickel en phase solide (ratio $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co})$). Comme précédemment, ceci est en accord avec la loi de Végard et prouve qu'il y a insertion du nickel au sein du réseau cristallin du spinelle d'oxyde de cobalt, et ce jusqu'à 30% de nickel. La modification du paramètre de maille s'explique par la substitution du cobalt préférentiellement en site octaédrique, par le nickel^{61,62}.

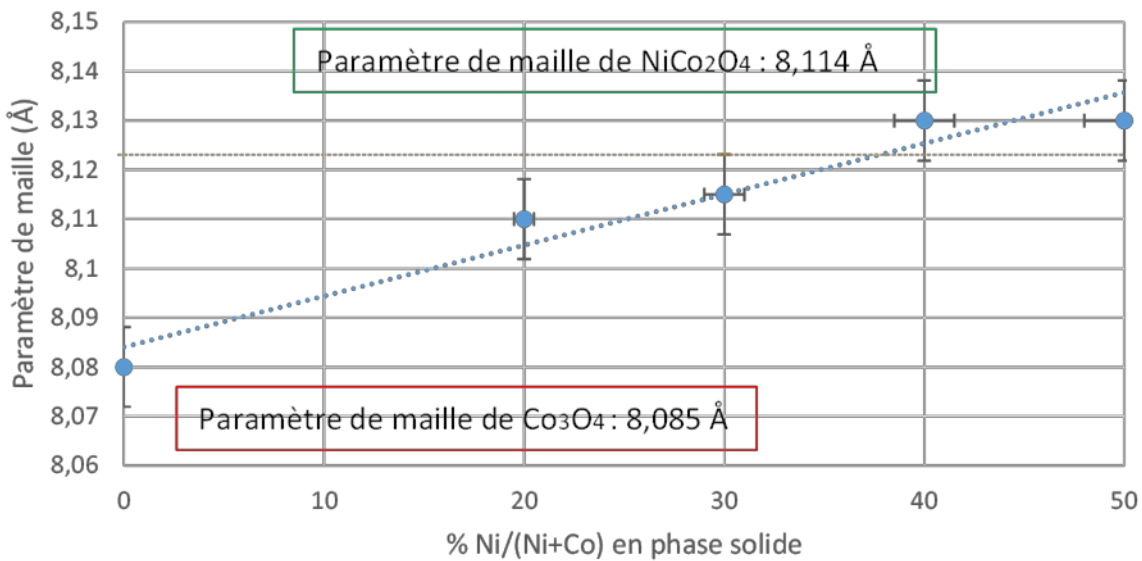


Figure 10 : Evolution du paramètre de maille (calculé à partir du pic 440, situé autour de 67°) du spinelle $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ avec le ratio $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co})$ déduit à partir de la composition de l'hydroxyde mixte

En effet, pour la stœchiométrie NiCo_2O_4 , le nickel Ni^{2+} occupe la moitié des sites octaédriques tandis que le cobalt Co^{3+} est situé en sites tétraédriques ainsi que dans l'autre moitié des sites octaédriques (Figure 11).

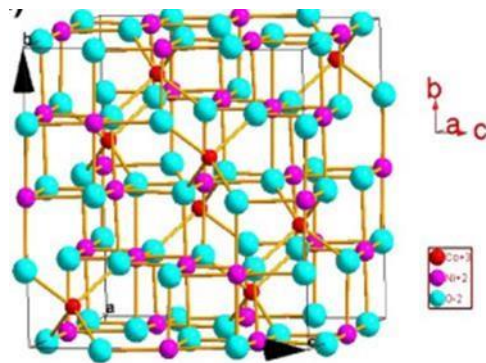


Figure 11 : Maille cristallographique de NiCo_2O_4

On peut en déduire que pour $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, les cations de nickel occupent alors $x/2$ sites octaédriques et les cations de cobalt les $(2-x)/2$ sites octaédriques restant en plus des sites tétraédriques. Or Ni^{2+} possède un rayon ionique plus élevé que Co^{3+} , ce qui induit une déformation du réseau anionique d'oxygène⁶³ et par conséquent une augmentation du paramètre de maille avec le taux de nickel. Néanmoins, à partir de 50% de nickel, le paramètre de maille ne semble plus suivre la loi de Végard. Ce phénomène est corrélé à l'apparition de la phase NiO (Figure 9). Le nickel n'est donc plus présent de manière

exclusive au sein de $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. En outre, la phase NiO existe, d'après la *Figure 9*, dès 30% de nickel. Au-delà, les erreurs sur les mesures de compositions et de paramètres de mailles sont cohérentes avec une valeur stable du paramètre de maille (droite jaune en *Figure 10*), les cations nickel ne s'insèrent plus dans la maille spinelle mais forment séparément la phase NiO.

En conclusion nous avons obtenu la phase spinelle souhaitée par le biais d'une méthode de calcination plus douce que celle employée habituellement, tout en étant capable de contrôler sa composition jusqu'à un rapport atomique entre le nickel et le cobalt de un pour trois. En revanche, à partir de cette stœchiométrie, on observe une ségrégation du nickel qui cristallise en partie sous forme de la phase secondaire NiO.

2.1.1.3 Etude de la morphologie par microscopie électronique en transmission

La phase hydroxyde mixte beta de cobalt et de nickel apparaît sous forme de plaquettes hexagonales de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre (*Figure 12*, gauche).

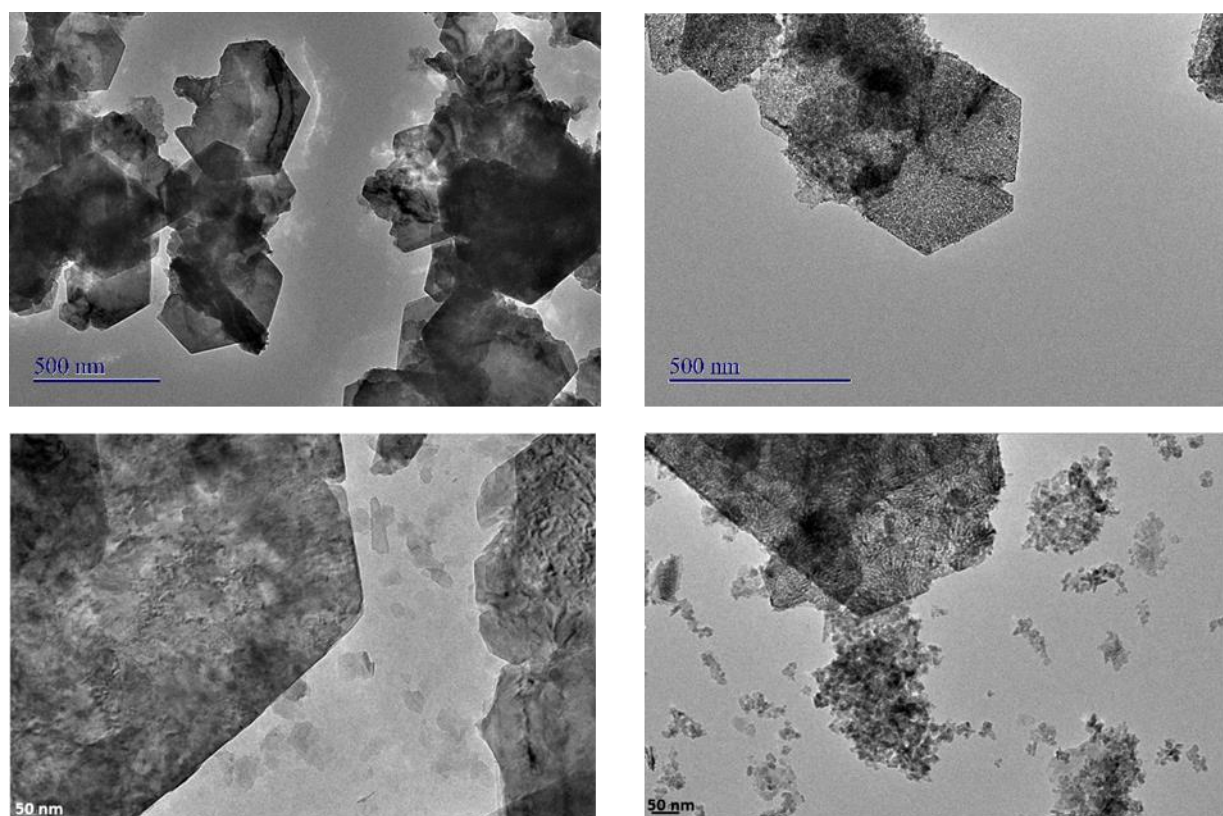


Figure 12 : Clichés de microscopie électronique à transmission des nanoparticules issues de la synthèse assistées par micro-onde avant (à gauche) et après la seconde étape de calcination (à droite) pour un ratio Ni/(Ni+Co) de 20%.

Cette morphologie hexagonale correspond bien à une forme de nanoparticules classiquement rencontrée pour ce type d'hydroxydes beta, tandis que les α -hydroxydes forment plutôt des bâtonnets⁶⁴. En plus de ces grandes plaquettes, on trouve également de plus petites particules, moins contrastées car moins épaisses. Il peut s'agir de « protoplaquettes » restantes qui n'ont pas connu de croissance cristalline ni étaient consommées par mûrissement d'Ostwald par les plus grosses plaquettes.

Enfin, au sein de chaque plaquette, on aperçoit une texturation caractérisée par des marbrures (*Figure 13*, gauche) dont la figure de diffraction électronique est similaire à celle à celle d'un monocristal. Les spots de diffraction peuvent être indexés selon la structure du spinelle (*Figure 13*, droite). L'axe de zone de la figure de SAED est $[-3, 3, -5]$.

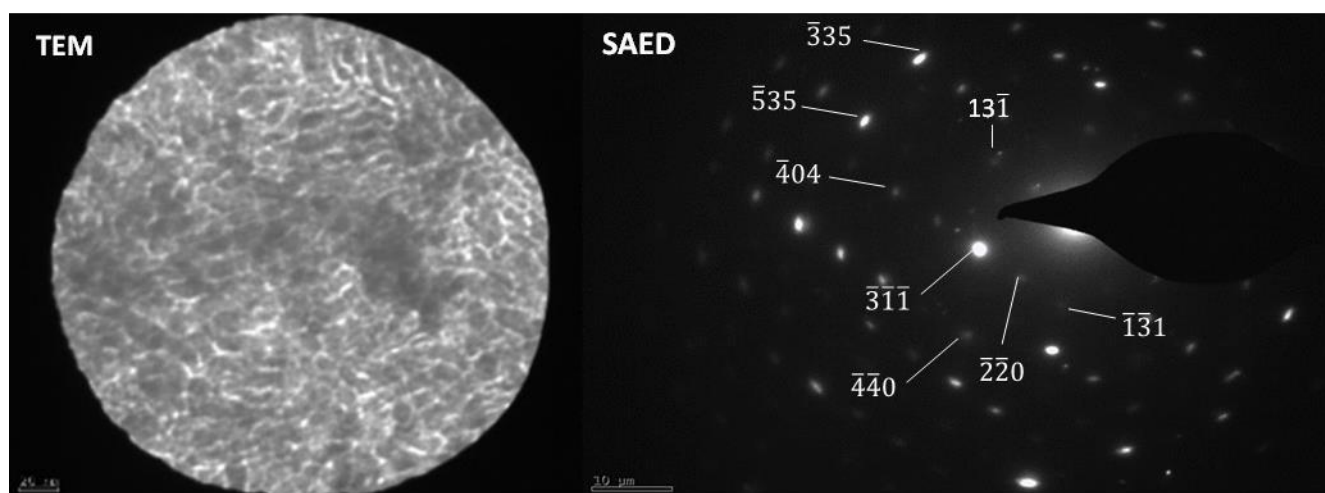


Figure 13 : Diagramme de diffraction électronique pour l'échantillon calciné à 20% de nickel (**droite**) ; cliché TEM de la zone (constituée de plusieurs particules) sur laquelle a été réalisée la diffraction électronique (**gauche**).

Pour comprendre la formation des marbrures présentes au sein des plaquettes hexagonales, on peut constater que la structure cristallographique évolue d'un hydroxyde trigonal (pseudo-hexagonal) à un oxyde cubique en conservant la forme et la 'taille' générale de la plaquette. D'après les densités calculées (cf. *Tableau*), la transformation de l'hydroxyde (assimilé à $\text{Co}(\text{OH})_2$) en oxyde (assimilé à Co_3O_4) s'accompagne d'une contraction de volume de près de 53%. Celle-ci est accommodée à l'échelle nanométrique par la création de pores, qui expliquent donc les marbrures observées.

Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Volume par cation (Å ³)
Co(OH)₂	P3m	a=3,186 et c=4,653	40,90
Co₃O₄	Fd3m	a=8,0850	22,0

Tableau 2 : Paramètres cristallographiques

Cette hypothèse issue des clichés MET est d'ailleurs confirmée par la porosimétrie azote analysée par la méthode BET, qui montre bien l'augmentation de la surface spécifique entre l'hydroxyde initial et l'oxyde (oxyde mixte spinelle et NiO) après calcination (cf. *Tableau 3*).

Echantillon	Surface spécifique mesurée (m ² /g)
Hydroxyde mixte à 10% atomique de nickel	30,2
Oxyde mixte à 10% de nickel	71,3
Hydroxyde mixte à 30% atomique de nickel	27,1
Oxyde mixte à 30% de nickel	67,5
Hydroxyde mixte à 50% atomique de nickel	26,9
Oxyde mixte à 50% de nickel	63,6

Tableau 3 : Surfaces spécifiques évaluées par la méthode BET pour différents taux de nickel introduits, avant et après calcination.

On peut ensuite s'interroger sur les relations cristallographiques entre les deux phases hydroxyde et oxyde. En effet, la diffraction électronique (cf. *Figure 13 droite*) est similaire à celle d'un monocristal tandis que la microscopie fait apparaître des nanoparticules individuelles agrégées. Ces dernières doivent donc présenter une orientation cristallographique unique au sein de la plaquette. Cette orientation résulte de la déshydratation topotactique de l'hydroxyde. Dans l'hydroxyde, la direction normale aux feuillets d'octaèdres des plaquettes est [001] donc c'est l'axe de zone observé lorsque ces grandes plaquettes se déposent sur la grille de microscopie. L'axe de zone du cliché SAED de la plaquette transformée (*Figure 22*) est [-3, 3, -5]. Les deux structures de l'hydroxyde de cobalt Co(OH)₂ et de Co₃O₄ sont représentées dans la figure 23 d'abord avec l'axe de zone défini comme ci-dessus puis 'tilté' d'environ 90°. D'après les figures 'tiltées', on constate une similitude des plans compacts d'oxygène de type ABAB dans l'hydroxyde et ABC dans le spinelle. Un plan sur deux de sites octaédriques (Oh) est totalement occupé pour former l'hydroxyde alors que dans le spinelle, seuls ¼ des sites Oh dans ces plans restent occupés, tandis que les plans initialement exempts de cations métalliques et contenant des groupes OH pendant dans l'hydroxyde deviennent partiellement occupés, avec des cations en sites Oh et Td (*Figure 14*). Ainsi, cette migration de cations s'accompagne d'un rapprochement entre les feuillets de

l'hydroxyde initial et d'une contraction au sein même des plans liée au passage de ponts μ_3 -OH à des groupes μ_{2-3} -O. On obtient donc des nanoparticules d'oxyde orientées selon une même direction cristallographique, tandis que la contraction intra-plan s'accompagne de la création de pores verticaux. Ceux-ci pourraient permettre aux molécules d'eau produites lors de la déshydratation de s'échapper⁶⁶ (Figure 15).

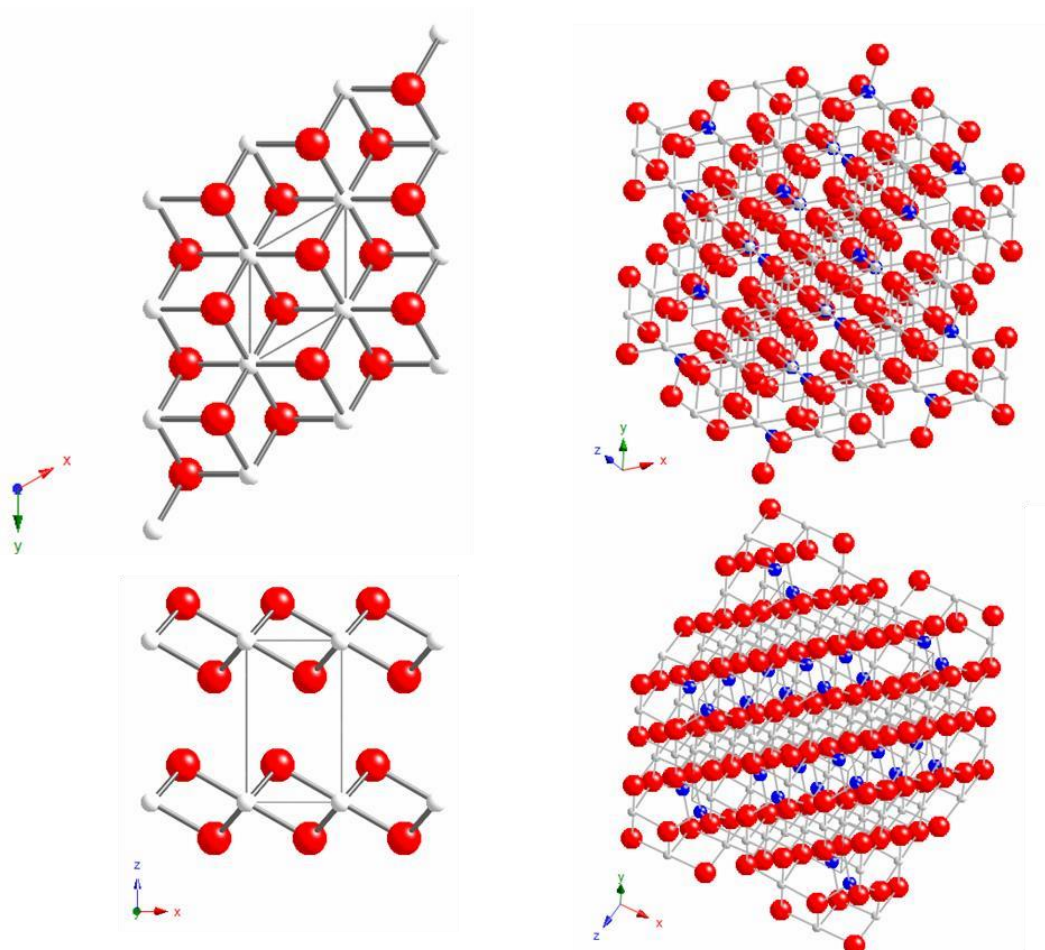


Figure 14 : Comparaison des mailles cristallines de l'hydroxyde de cobalt beta (gauche) et du spinelle (droite) selon leur axe de zone dans les images TEM (haut) puis tilté de 90° (bas). Les sites métalliques octaédriques sont en blanc et tétraédriques en bleu, les ions oxygène sont en deux.

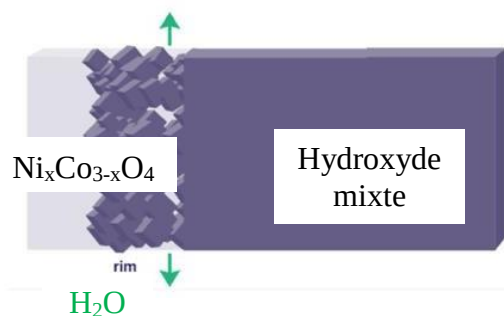


Figure 15 : Schéma de la déshydratation de l'hydroxyde mixte de cobalt et de nickel. La phase d'oxyde mixte spinelle est représentée de façon schématique par des cubes non parallèle au plan du feuillet⁶⁶.

La conséquence de cet arrangement cristallographique particulier du catalyseur est qu'une face du spinelle est exposée de manière préférentielle à l'électrolyte, ce qui est susceptible d'avoir un impact sur l'activité électrocatalytique. D'autre part, cette méthode de synthèse, transposable à d'autres oxydes, présente un intérêt en tant que tel car elle permet d'obtenir des nano-objets anisotropes au sein du spinelle qui est une structure cubique pour laquelle les directions cristallographiques sont par définition difficiles à différencier en termes de croissance cristalline.

2.1.1.4 Analyses XPS

Comme pour les échantillons mentionnés au chapitre 2, les analyses XPS ont été réalisées à l'UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du solide), à l'université Lille. Pour tous les échantillons qui suivent, l'XPS donne accès aux ratios globaux (sur l'ensemble de l'échantillon) Co/Ni. Ceux-ci sont en accord avec les quantités introduites et les taux (% de Ni/(Ni+Co)) mesurés par MEB-EDX.

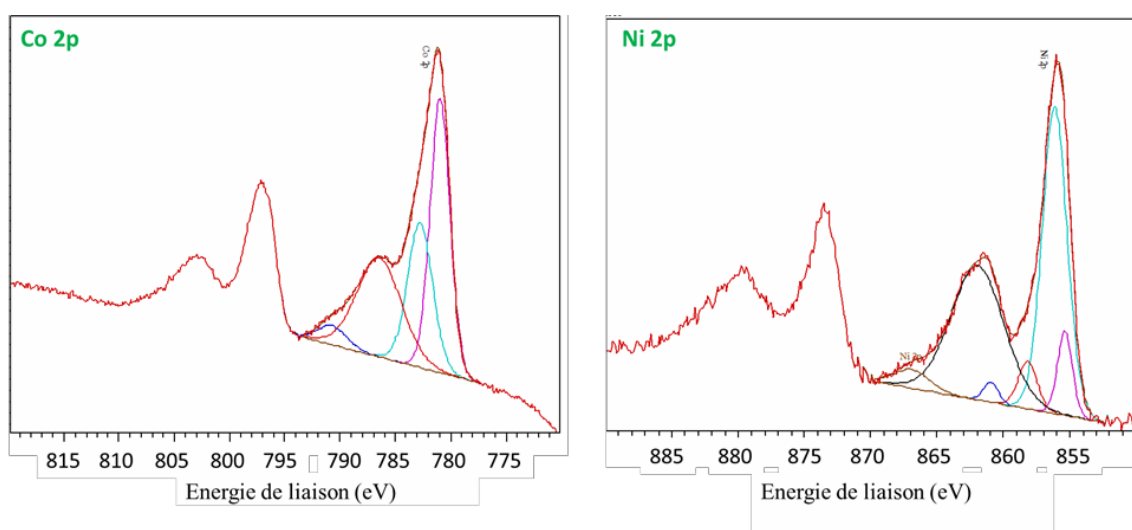


Figure 16 : Déconvolution du spectre XPS de l'hydroxyde mixte de nickel et de cobalt (à 30% de nickel) avant traitement thermique : **à gauche** ; domaine d'énergie de liaison du cobalt 2p, **à droite** ; domaine d'énergie de liaison du nickel 2p

L'analyse des spectres XPS (Figure 16) des différents échantillons avant calcination permet d'en connaître la composition atomique mais surtout apporte une information supplémentaire sur l'environnement chimique du cobalt et du nickel. La structure multiplet correspondant au cobalt 2p est déconvoluée aisément de la même manière que le spectre de référence de l'hydroxyde de cobalt Co(OH)_2 publié dans la littérature⁶⁷. Parallèlement, le signal du nickel 2p est caractéristique de la phase Ni(OH)_2 ⁶⁷ aussi bien en termes d'énergie de liaison que de

largeurs à mi-hauteur et d'intensités relatives entre le pic principal et le pic secondaire. Ce constat est d'ailleurs valable pour toutes les différentes quantités de nickel introduites. L'XPS n'est donc pas assez sensible pour différencier un environnement d'hydroxyde simple de celui d'un hydroxyde mixte où les octaèdres de coordination des ions cobalt et nickel doivent partager des arêtes. A notre connaissance, aucun spectre d'hydroxydes mixtes de nickel et de cobalt n'est répertorié dans la littérature.

La *Figure 17* montre les spectres XPS obtenus pour plusieurs échantillons d'oxyde mixte $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, de composition variant entre 20 et 50% de nickel (teneur totale $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co})$ vérifiée par MEB-EDX) dans la zone 2p du cobalt. Ces spectres ont été déconvolués à partir des spectres de référence en *Figure 18*.

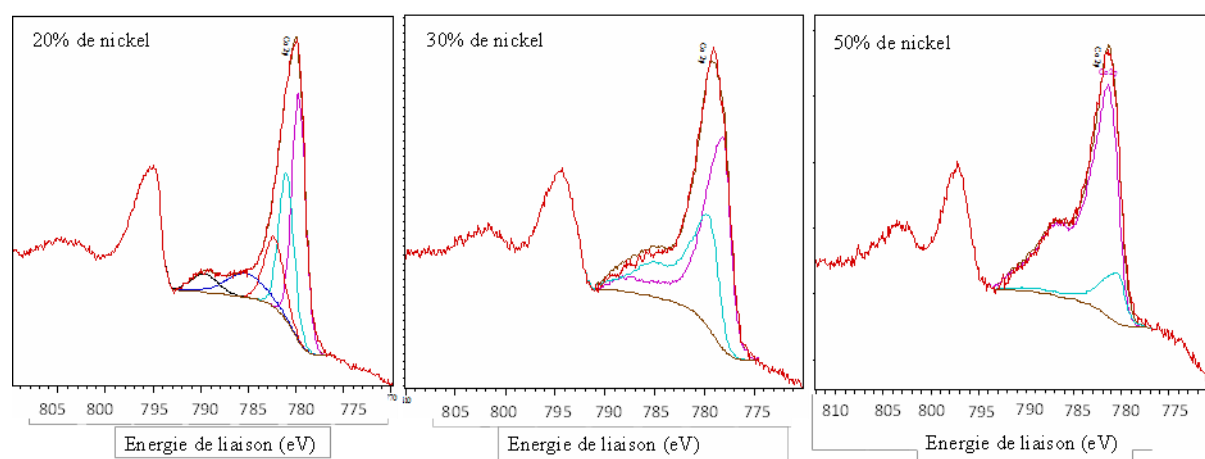


Figure 17 : Spectres XPS dans la zone du cobalt 2p pour les échantillons après traitement thermique à différentes teneurs initiales en nickel (%Ni/(Ni+Co)).

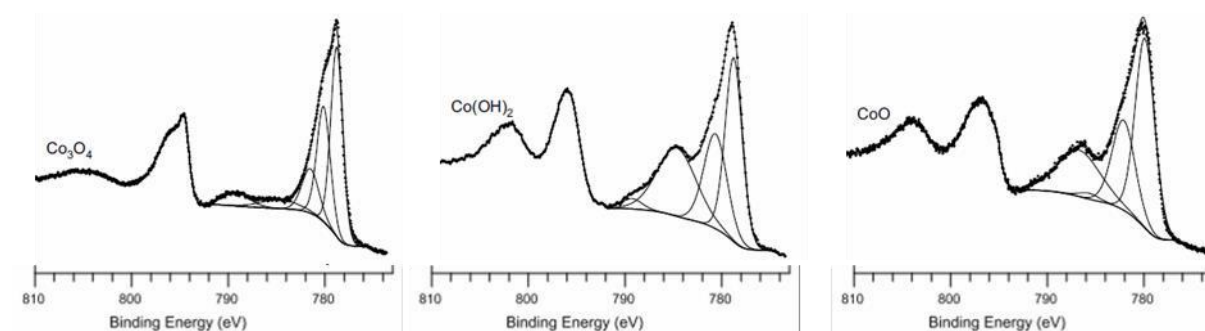


Figure 18 : Spectres XPS de référence déconvolués des oxydes et hydroxydes de cobalt⁶⁷

D'après le *Tableau*, la déconvolution de la zone Co 2p fait apparaître deux contributions ; celle de l'hydroxyde $\text{Co}(\text{OH})_2$ et celle de l'oxyde Co_3O_4 , sauf pour l'échantillon contenant 20% de nickel qui présente uniquement une structure XPS caractéristique du spinelle.

L'hydroxyde n'étant pas détecté par DRX (*Figure 9*), trois explications peuvent être avancées pour expliquer sa présence d'après l'XPS. Tout d'abord l'XPS est une mesure de surface (profondeur d'analyse ~ 2 nm), et permet de détecter une phase présente uniquement en surface, dont la proportion volumique dans l'échantillon est sous le seuil de détection de la DRX. Ensuite, cet hydroxyde est peut-être trop désordonné pour donner lieu à des pics de diffraction. Enfin, il est possible que l'échantillon se soit hydraté durant le transport ou bien le stockage, essentiellement en surface. Ces trois explications sont compatibles entre elles et indiquent que la surface des particules d'oxyde est vraisemblablement hydratée et sous forme d'hydroxyde.

Echantillon	Co_3O_4	$\text{Co}(\text{OH})_2$
20% de nickel	100 %	0 %
30% de nickel	58 %	42 %
50% de nickel	14 %	86 %

Tableau 4 : Déconvolution des pics XPS Co 2p.

La *Figure 19* montre la partie du spectre XPS correspondant à l'environnement chimique du nickel. Ces spectres ont été déconvolués à partir des spectres de référence en *Figure 20*. Le détail de la déconvolution de ce spectre est donné dans le *Tableau*.

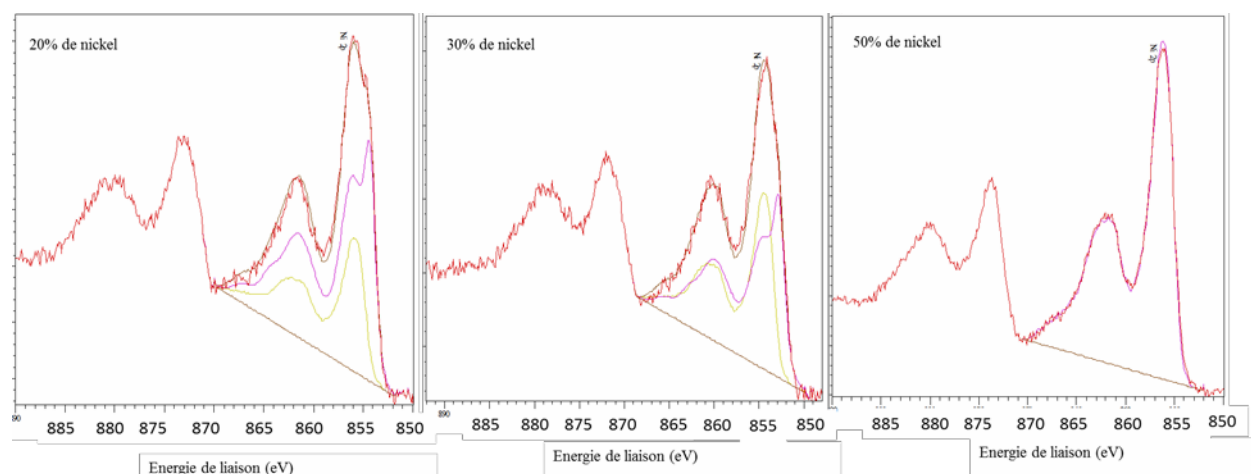


Figure 19 : Spectres XPS dans la zone du nickel 2p pour les échantillons après traitement thermique à différents taux initiaux de nickel.

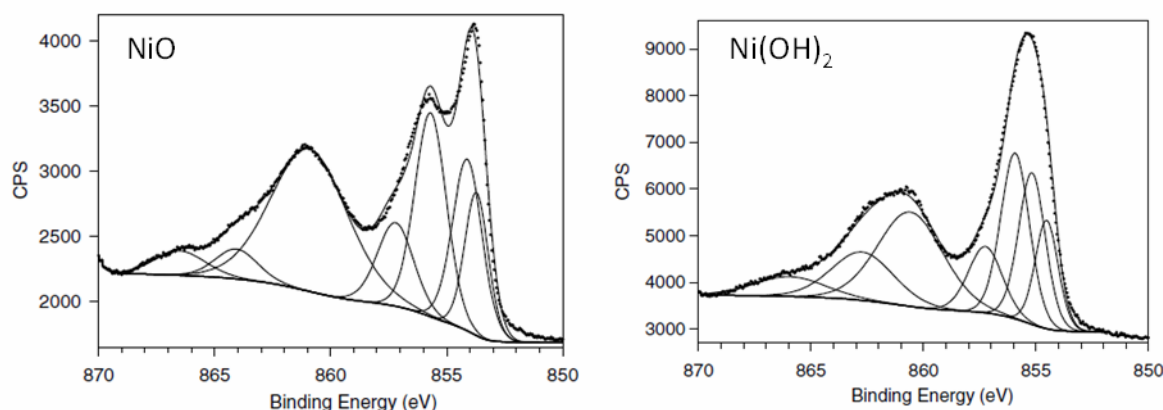


Figure 20 : Spectres XPS de référence déconvolués de l'oxyde et de l'hydroxyde de nickel⁶⁸

Comme dans la zone d'énergie de liaison du cobalt, on constate que plus le taux de nickel augmente, plus l'échantillon apparaît riche en hydroxyde. Mais, contrairement aux pics 2p du cobalt, on ne trouve pas de contribution de la phase spinelle car celle-ci n'existe pas pour le nickel qui lorsqu'il est seul cristallise sous la forme de NiO. En l'absence de référence pour NiCo₂O₄, il est envisageable que son spectre XPS dans la zone du nickel 2p soit similaire à celui de NiO. La DRX pour l'échantillon à 20% de nickel ne met pas en évidence la présence de phase NiO. On peut donc émettre l'hypothèse, que les pics XPS proches de NiO soient en réalité attribuables à la phase Ni_xCo_{3-x}O₄. D'autre part, on peut également supposer que les pics XPS correspondant à l'hydroxyde pourraient être attribués à la contribution de trois phases ; l'hydroxyde de nickel résiduel (présent uniquement à pour l'échantillon à 50% de nickel), les hydroxydes de surface pour les phases NiO et le spinelle bicationique.

Échantillon	NiO	Ni(OH) ₂
20% de nickel	67 %	33 %
30% de nickel	54 %	46 %
50% de nickel	0 %	100 %

Tableau 5 : Déconvolution des pics XPS Ni 2p.

2.1.1.5 Comparaison avec une synthèse hydrothermale « conventionnelle »

Afin d'étudier les avantages (outre la durée de synthèse divisée par 10) de la synthèse hydrothermale activée par micro-onde vis-à-vis d'une synthèse par chauffage conventionnel, nous avons synthétisé un échantillon en employant les mêmes précurseurs nitrates de cobalt et de nickel (avec un taux de nickel introduit de 30%) que pour la synthèse micro-onde et la même base (l'ammoniac) pour ajuster le pH à la même valeur (pH=9). La seule différence est que l'échantillon a été placé 2 heures à l'étuve à 100 °C (au lieu de 10 minutes avec le four

micro-ondes monomode) pour la première étape de synthèse et 4 heures à 200 °C pour l'étape de calcination (au lieu de 30 minutes pour le traitement thermique sous micro-ondes). Les diffractogrammes présentés *Figure 21* mettent en évidence une phase hydroxyde mixte avant calcination et un mélange d'hydroxyde et d'oxyde mixtes après traitement à 200 °C. La déshydratation n'est donc pas totale en chauffage conventionnel à cette température. Cela explique pourquoi la température de traitement thermique « conventionnel » reporté dans la littérature est plus généralement de 400 °C. Le second avantage du chauffage micro-onde est donc de permettre la transition hydroxyde → oxyde plus rapidement et « à plus basse température » (même si la température mesurée dans ce cas ne correspond *a priori* qu'à la température du tube micro-onde, plus faible que la température au sein de la poudre), il s'agit donc d'un traitement plus compatible avec la présence de graphène lorsque l'on synthétise des spinelles NiCo_2O_4 supportées sur RGO.

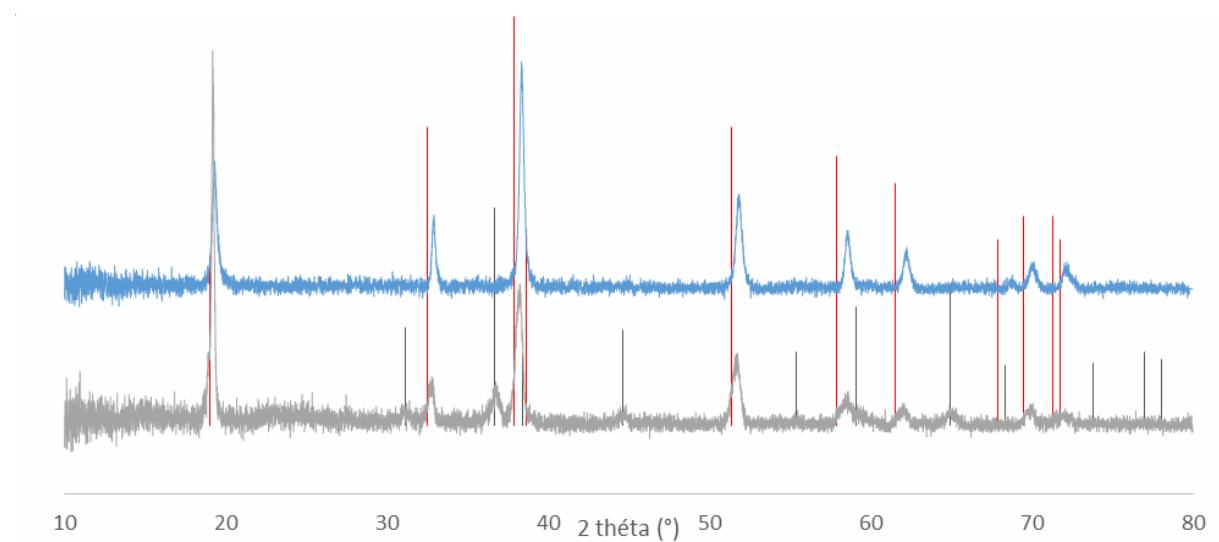


Figure 21 : Diffractogrammes RX (Cu $K\alpha$) avant calcination (haut) et après calcination en four conventionnel (bas) à 200 °C pendant 4 heures. Références : $\text{Co}(\text{OH})_2$ [rouge JCPDS 03-0443], $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [vert JCPDS 14-0117] et NiCo_2O_4 [noir JCPDS 073-1702]

Concernant la morphologie des nanoparticules (*Figure 22*), on remarque que les nanoplaquettes hexagonales correspondant à la phase hydroxyde sont identiques à celles obtenues par voie micro-onde. En outre, on note toujours la présence de « protoplaquettes » de quelques dizaines de nanomètres. Après calcination, on n'observe pas la formation de pores au sein des plaquettes, contrairement à la calcination micro-onde. En revanche on peut émettre l'hypothèse que les « protoplaquettes » ont été converties en nanoparticules d'oxyde, ce qui justifierait l'apparition de la phase oxyde en DRX.

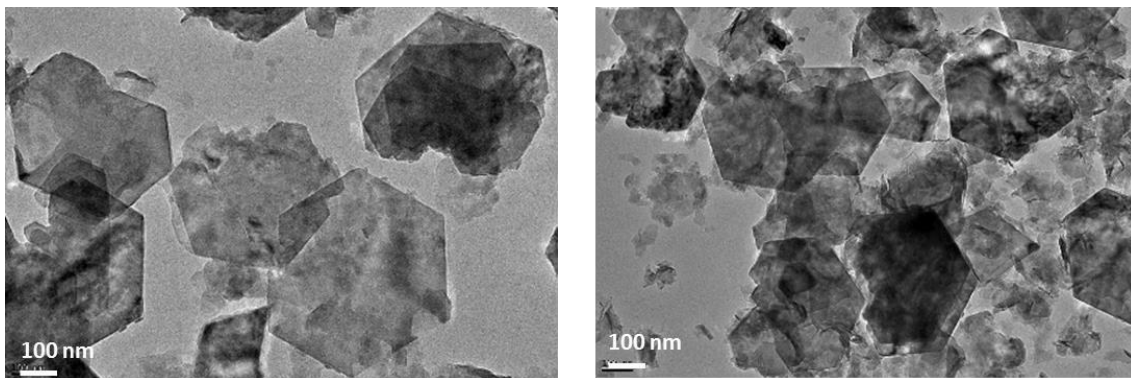


Figure 22 : Images MET de l'échantillon synthétisé (30% de nickel introduit, pH 9) avant (gauche) et après calcination (droite).

2.1.2 Synthèse par coprécipitation à pH > 10

Pour des pH de synthèse plus élevés, il est possible que la phase hydroxyde qui se forme rapidement à pH = 8-9 évolue plus vite pendant la thermohydrolyse vers la formation d'un spinelle, voire que l'oxydation de certains ions M^{2+} en ion M^{3+} , nécessaire à la formation du spinelle, se fasse plus vite que la formation de l'hydroxyde et donc que le spinelle soit obtenu directement comme pour l'oxyde de cobalt Co_3O_4 . En effet, d'après les diagrammes de Pourbaix du cobalt et du nickel présentés au chapitre 1, l'oxydation des cations du degré II vers le degré III est plus facile en milieu basique.

2.1.2.1 Protocole expérimental

La méthode de synthèse reprend le protocole employé pour synthétiser l'oxyde de cobalt Co_3O_4 (cf. chapitre 2). On introduit des précurseurs métalliques nitrates de nickel et de cobalt en quantités variables selon le ratio nickel/cobalt désiré puis on ajuste le pH à une valeur de 11 ou 12 à l'aide de la solution d'ammoniac (au-delà on n'observe pas de précipitation, en raison de la stabilisation de complexes $[Ni(OH)_3]^-$ ou $[Co(OH)_3]^-$ solubles dans ces conditions de pH). Après chauffage micro-ondes pendant 10 minutes à 100 °C, on obtient un solide de couleur noire. Cette couleur se rapproche plus de celle obtenue à pH = 9 après traitement thermique. On peut aussi noter qu'à pH = 11 et surtout à pH = 12, le rendement des synthèses est beaucoup plus faible qu'à pH < 9, où il est proche de 100 % : il décroît de 40 % à 20 % pour des taux de nickel croissants de 20 à 50 % à pH 12. En parallèle, le surnageant reste coloré après synthèse confirmant qu'une partie des cations n'a pas précipité.

2.1.2.2 Analyse structurale et de composition

Les diffractogrammes RX des poudres obtenues à pH = 12 pour différents taux de nickel introduit (% Ni/(Ni+Co)) sont reportés *Figure 23*. Dans tous les solides les pics de la phase spinelle apparaissent larges et peu intense. Aucun pic de la phase hydroxyde n'est visible. De par le faible rapport signal-sur-bruit, il a été impossible de réaliser une analyse de type Scherrer, mais la largeur des pics semble indiquer des échantillons peu cristallisés ou des nanoparticules de très petites tailles. L'incertitude sur la position des pics est elle aussi plus importante mais il a été possible d'extraire une valeur du paramètre de maille pour chacun des taux de nickel introduit. Les valeurs obtenues sont reportées dans la *Figure 24* et comparées avec celles des synthèses à pH plus faible.

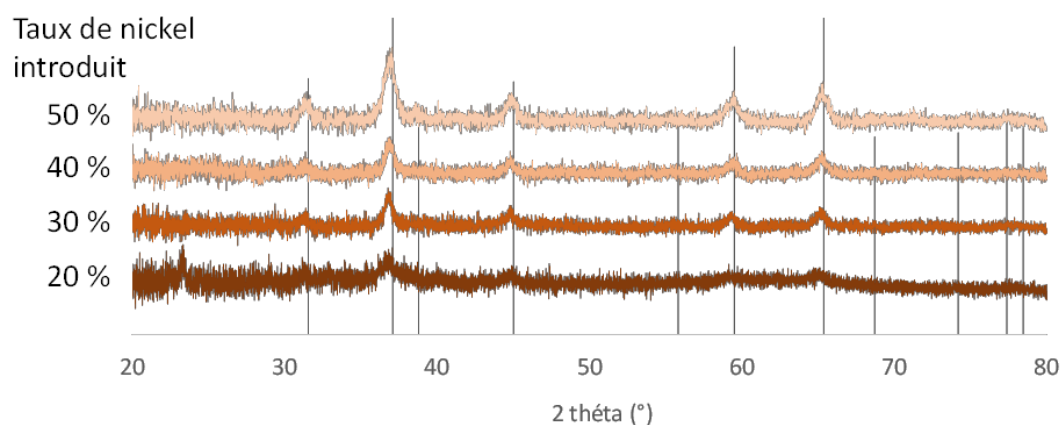


Figure 23 : Évolution des diffractogrammes RX (Cu K α) des poudres obtenues à pH = 12 en fonction du taux de nickel introduit. Référence NiCo₂O₄ [JCPDS 073-1702]

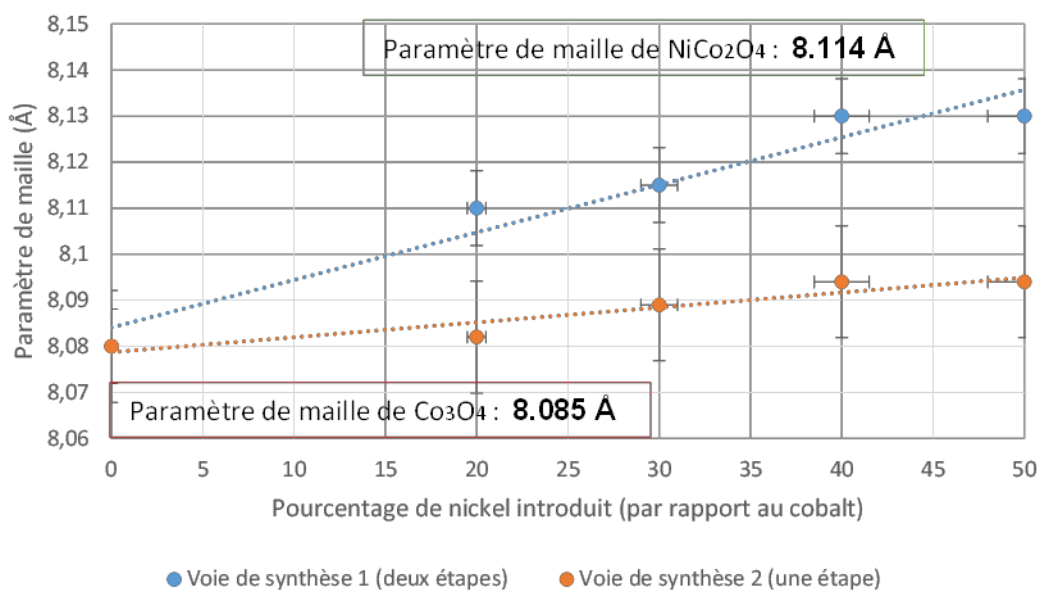


Figure 24 : Loi de Vegard pour une composition $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$: comparaison des voies de synthèse à pH 9 et à pH 12.

Pour les synthèses à pH 12, l'évolution du paramètre de maille est linéaire par rapport au taux de Ni introduit mais le coefficient directeur différent peut signifier qu'il y a moins de nickel effectivement inséré dans la maille cristalline quand la synthèse a lieu à pH élevé.

L'analyse de la composition en ions métalliques de la phase solide a été obtenue par des mesures en MEB-EDX (cf. Figure 25).

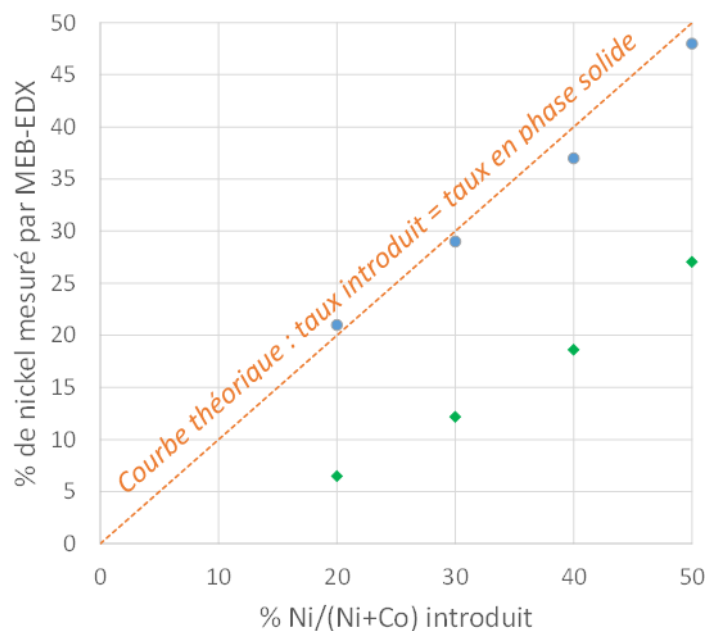


Figure 25 : Comparaison entre le taux de précurseurs introduit et le taux de nickel présent en phase solide (par rapport au cobalt) évalué en EDX pour une synthèse à pH 12 (les points mesurés expérimentalement apparaissent en vert)

Contrairement à ce qui a été observé précédemment pour l'hydroxyde mixte, la quantité de nickel présent dans le spinelle est très inférieure au taux introduit. Cette quantité est comprise selon la composition et le pH entre le tiers et la moitié de la quantité « attendue » d'après la proportion en réactifs. Le nickel s'insère plus difficilement dans la phase spinelle par ce protocole et pour obtenir un même taux de dopage que par la méthode à plus faible pH, il faut donc introduire une quantité plus grande de précurseurs de nickel pour atteindre la stoechiométrie attendue.

Il existe plusieurs paramètres susceptibles d'influencer la différence de réactivité entre le nickel et le cobalt. En premier lieu, on peut penser à l'influence du pH sur la solubilité des cations précurseurs.

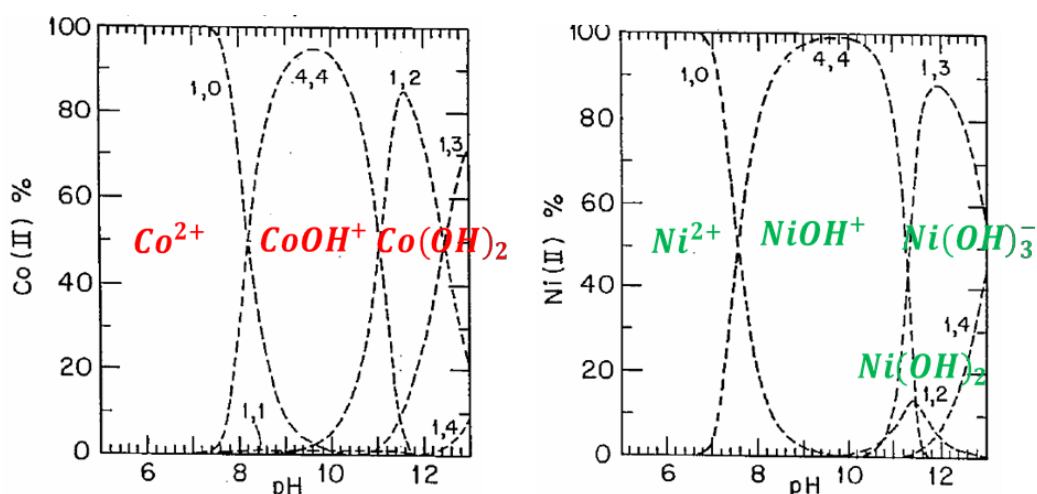


Figure 26 : Diagramme de prédominance des produits d'hydrolyse du cobalt (II), à gauche, et du nickel (II), à droite, à 25°C (concentration 0,1M, I=1)⁶⁹

En comparant les diagrammes Figure 26, on constate que le nickel est beaucoup plus soluble que le cobalt à pH basique ~11. C'est pourquoi il est difficile d'obtenir des particules riches en nickel à pH = 11 et au-delà. Un autre facteur pouvant jouer sur la disponibilité des deux cations est la complexation. En effet, l'ammoniac sert non seulement à ajuster le pH basique pour permettre la précipitation mais il peut également complexer aussi bien le nickel que le cobalt.

D'après les valeurs des constantes de formation des complexes $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ($\beta_6 = 1,6 \cdot 10^8$) et $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ($\beta_6 = 2,5 \cdot 10^4$), on s'aperçoit que la formation du complexe de nickel est plus favorable que celui du cobalt. Il est donc possible qu'une partie des ions nickel reste en

solution sous forme de complexe. Enfin, d'autres paramètres peuvent entrer en jeu : d'une part les oxydations $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ et $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ et d'autre part la solubilité respective des phases spinelles plus ou moins riches en nickel en milieu ammoniacal. Il est vraisemblable que ces différents phénomènes contribuent à ce que la phase spinelle ait une composition différente de celle qui correspondrait au ratio atomique nickel/cobalt en solution. Il faut noter que l'étude de la composition, en particulier la comparaison entre ratio des cations introduits et ratio effectif en phase solide, est totalement passée sous silence dans la littérature où l'hypothèse est faite systématiquement (et de manière implicite) que la composition du spinelle obtenu correspond à celle des précurseurs en solution⁷⁰. Cela présente un inconvénient par rapport à la synthèse précédente (cf. paragraphe 2.1.1) dans la mesure où il est plus difficile de contrôler la composition du spinelle, puisqu'elle repose non plus uniquement sur les précurseurs métalliques mais aussi sur le pH et la quantité d'ammoniac introduit. En outre le rendement de la voie de synthèse à $\text{pH} > 10$, compris entre 20 et 40 %, est plus faible que pour la synthèse à $\text{pH} < 10$. On peut en conclure que la phase hydroxyde a une composition proche de celle des précurseurs introduits alors qu'à l'inverse l'oxyde spinelle est appauvri en nickel. Ce résultat est en accord avec l'absence de phase spinelle pour le nickel seul qui cristallise sous forme de NiO. Il faudra donc forcer son insertion au sein du spinelle de cobalt, tandis qu'à l'inverse le nickel aura de plus grandes facilités à cristalliser sous forme d'hydroxyde avec le cobalt. La voie de synthèse à $\text{pH} < 10$ est donc la plus adaptée lorsque des teneurs en nickel élevées sont recherchées.

2.1.2.3 Analyses XPS

Les analyses XPS réalisées à l'UCCS (cf. *Annexe 3*) indiquent que le pic du cobalt se décompose en oxyde de cobalt spinelle (à 84 %) ainsi qu'en hydroxyde (à 16 %), tandis que la zone Ni 2p fait apparaître uniquement la contribution de l'hydroxyde de nickel. Enfin, l'XPS confirme les ratios atomiques mesurés par MEB-EDX.

2.1.2.4 Morphologie des nanoparticules

La morphologie des nanoparticules obtenues a été étudiée en TEM. L'exemple de l'échantillon obtenu à pH 12 et qui contient 12 % de nickel (teneur globale) est reporté sur la *Figure 27*. Ce cas est représentatif des autres échantillons obtenus à pH 12, non présentés ici. Le solide obtenu est constitué de nanoparticules, de diamètre compris entre 2 et 11 nm et de diamètre moyen environ 7 nm. On retrouve néanmoins, en plus de ces particules, des traces de

feuillets de diamètre d'une dizaine de nm et d'une épaisseur de quelques nanomètres. Il pourrait s'agir des mêmes feuillets que nous avons nommés « protoplaquettes » dans la synthèse précédente (cf. paragraphe 2.1.1.3). Bien qu'on ne trouve pas de présence de phase hydroxyde en DRX, il pourrait s'agir de traces de cette phase que l'on retrouve par ailleurs pour les spinelles obtenues par calcination, à partir de 30 % de nickel en phase solide.

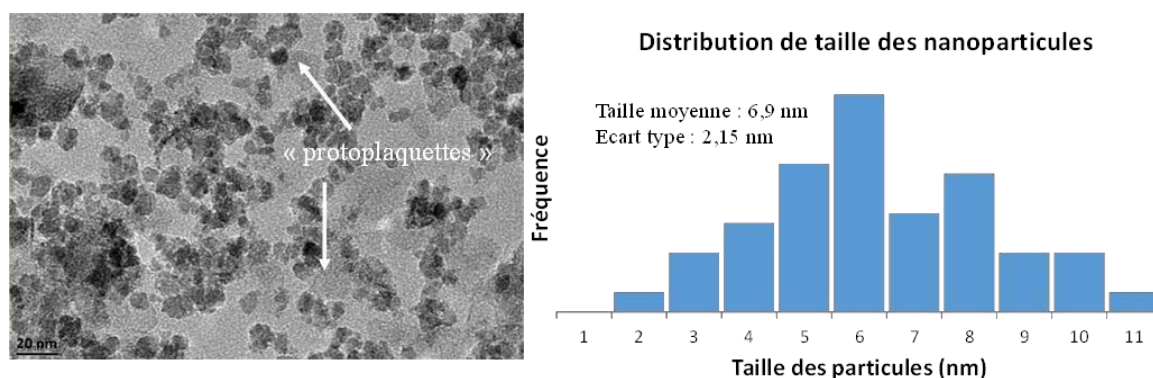


Figure 27 : Cliché MET des nanoparticules synthétisées à pH 12 contenant 12 % de nickel (30 % de nickel introduit).

À plus fort grandissement (cf. Figure 28), on peut observer les franges de diffraction (311) du réseau cristallin de NiCo_2O_4 , [JCPDS 073-1702], qui confirment la formation de nanoparticules de phase spinelle.

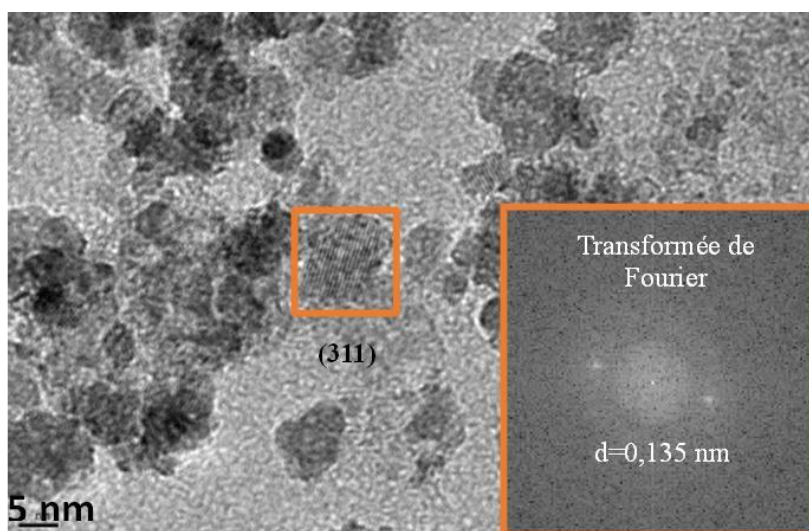


Figure 28 : Cliché MET-haute résolution (MET-HR), des nanoparticules synthétisées à pH 12 contenant 12 % de nickel (30 % de nickel introduit).

La comparaison des surfaces spécifiques mesurées par porosimétrie azote et évaluée par la méthode BET (cf. Tableau 6) pour des échantillons synthétisés par calcination d'un

hydroxyde (voie 1) ou bien directement (voie 2) permet de mettre en évidence, d'une part que la surface spécifique mesurée est indépendante du taux de nickel, et d'autre part qu'il existe une différence de surface spécifique entre les deux séries d'échantillons, différence liée à la morphologie des particules dans les 2 types de matériaux respectifs. En effet, les échantillons issus de la première voie de synthèse (nanoplaquettes hexagonales poreuses) présentent une surface spécifique moyenne de 67 m²/g alors que ceux provenant de la deuxième voie de synthèse (nanoparticules d'environ 7 nm de diamètre) ont une surface spécifique moyenne de 29 m²/g, soit plus de deux fois inférieure.

Echantillons : (Ratio Ni/(Ni+Co)) introduit et voie de synthèse	Teneur globale en nickel en phase solide	Surface spécifique mesurée (m²/g)
Oxyde mixte à 20% de nickel (voie 1)	21 %	71
Oxyde mixte à 20% de nickel (voie 2)	6 %	25
Oxyde mixte à 30% de nickel (voie 1)	29 %	67
Oxyde mixte à 30% de nickel (voie 2)	12 %	31
Oxyde mixte à 50% de nickel (voie 1)	48 %	64
Oxyde mixte à 50% de nickel (voie 2)	27 %	28

Tableau 6 : Valeurs de surfaces spécifiques BET.

2.1.2.5 Synthèse à plus haute température

L'augmentation de la température pour la thermohydrolyse de cations métalliques a généralement pour effet de favoriser la condensation des espèces et la formation d'une phase solide. Ainsi, en réalisant la même synthèse par chauffage micro-ondes en une seule étape, à pH 12, mais en se plaçant à une température plus élevée de 180°C, on pourrait « forcer » l'insertion du nickel au sein de la maille spinelle en abaissant la solubilité des espèces du nickel, et ainsi obtenir un ratio nickel/cobalt en phase solide plus proche à celui en précurseurs introduits. C'est bien ce que l'on constate d'après l'analyse EDX en *Figure 29*.

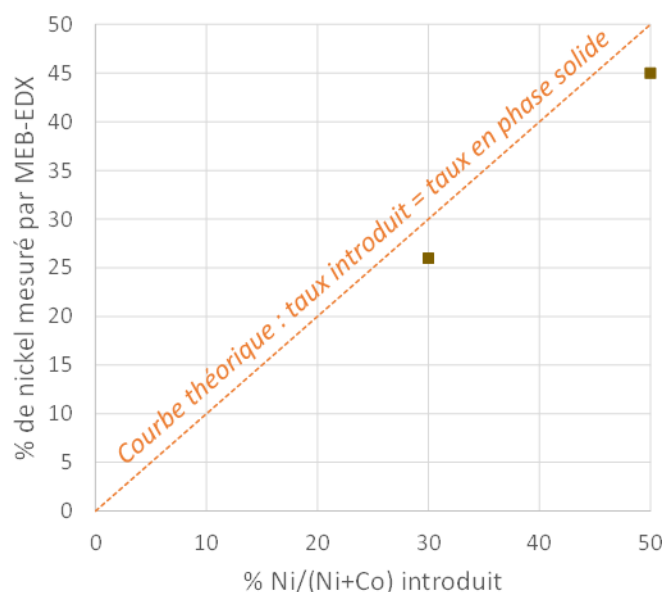


Figure 29 : Ratio molaire Ni/Co évalué par EDX pour 30% et 50% de nickel introduit lors de synthèse à pH 12 à 180 °C.

En accord avec la baisse de solubilité des espèces du nickel, le rendement est aussi plus élevé à 180 °C (entre 50 et 63 %) qu'à 100°C (entre 60 et 80 %). La DRX Figure 30 fait apparaître deux phases : le spinelle et l'hydroxyde mixte. Cette synthèse à plus haute température a peut-être amélioré le rendement de synthèse mais avec la formation d'une phase hydroxyde supplémentaire. De plus, en absence d'analyse EDX locale en MET, il n'a pas été possible de mesurer séparément la composition des particules d'hydroxyde et de spinelle pour ces synthèses haute température.

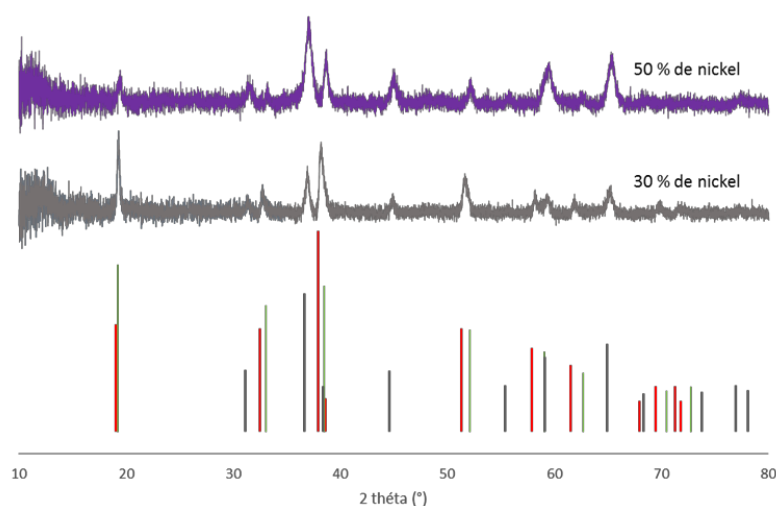


Figure 30 : Diffractogrammes RX (Cu K α) des poudres obtenues par synthèses micro-onde en une étape à pH 12 et 180 °C pour deux compositions. Références : Co(OH)₂ [rouge JCPDS 03-0443], Ni(OH)₂ [vert JCPDS 14-0117] et NiCo₂O₄ [noir JCPDS 073-1702]

La microscopie électronique conforte les résultats issus de la DRX. On observe un mélange de particules et de plaquettes hexagonales, caractéristiques des phases spinelle et hydroxyde, respectivement. Les clichés de MET-HR (*Figure 31*) indiquent la présence de franges de diffraction qui confirment la cristallinité des particules isotropes et leur structure spinelle. La distribution en taille des particules d'oxyde est décalée vers les plus grandes tailles : 10 nm à 180 °C au lieu de 7 nm à 100°C. De plus, la distribution des tailles de nanoparticules est plus large à haute température.

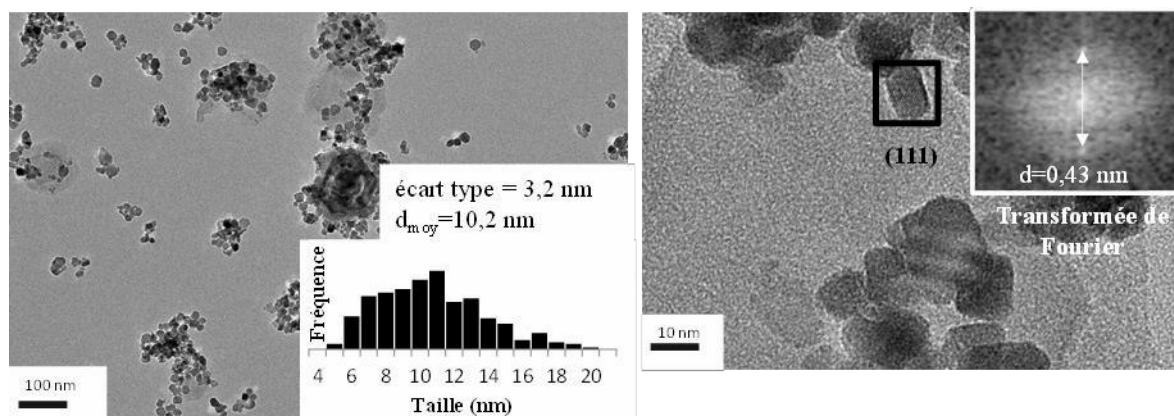


Figure 31: Images MET montrant les nanoparticules d'oxyde mixte nickel/cobalt obtenues par synthèse à 180 °C avec un taux de nickel introduit de 30%

2.2 Composite $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{N, S RGO}$

De la même façon que pour $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ (cf. chapitre 2 pour le protocole expérimental de traitement de N, S RGO) nous avons synthétisé plusieurs spinelles supportées sur RGO dopé N, S afin d'avoir un catalyseur composite bifonctionnel. En effet, cet oxyde de graphène réduit avait été optimisé (cf. paragraphe chapitre 2) à la fois du point de vue du dopage (dopage N ou N, S) et de la méthode de synthèse (hydrothermale ou thermique). Il présentait avec Co_3O_4 les performances électrocatalytiques (activité et stabilité).

2.2.1 Synthèse en deux étapes à pH 9 (voie 1)

2.2.1.1 Rappel du protocole de synthèse

Le mode opératoire pour la synthèse des nanocomposites est identique à celui des nanoparticules non supportées (cf. protocole détaillé en *Annexe 1*) à deux éléments près, liés à la présence de N, S RGO :

- La poudre de N, S RGO est dispersée dans un mélange eau/éthanol à 50/50 en volume à raison de 1mg/mL de liquide
- Cette suspension est passée aux ultrasons durant 1 heure pour assurer l'exfoliation des feuillets de graphène
- Les précurseurs nitrate de cobalt hexahydrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et nitrate de nickel hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont mis en solution dans cette suspension maintenue sous agitation. Les proportions de cations introduits Co^{2+} et Ni^{2+} sont variables et la concentration globale des deux précurseurs est égale à 0.02 mol/L.
- Sous agitation, 1,5 mL d'une solution d'ammoniaque à 28% en masse sont ajoutés pour effectuer la précipitation des précurseurs
- Le mélange est chauffé sous agitation pendant 10 minutes à 100 °C avec un four micro-ondes monomode.
- La poudre de couleur noire récupérée à l'issue du chauffage hydrothermal par chauffage micro-ondes est ensuite lavée par centrifugation à plusieurs reprises (jusqu'à atteindre un pH neutre) par de l'eau milli-Q et séchée à l'étuve sous vide à 45 °C durant une nuit.
- La poudre est ensuite placée dans le réacteur micro-onde, sans ajouter de solvant et chauffée à 200 °C pendant 30 minutes

Le graphène N, S RGO, qui est dispersé dans le solvant seulement à raison d'1 mg/mL, pose une contrainte sur la concentration en précurseurs si l'on veut obtenir un taux de charge fixé. Pour une synthèse de particules supportées, on travaille donc à une concentration totale de précurseurs de 0,02 mol/L pour un taux de charge massique de 30% du spinelle sur le RGO. Le choix de ce taux de charge résulte de l'optimisation vis-à-vis des propriétés électrochimiques réalisée au chapitre 2 pour les composites $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$. Pour les synthèses de particules non supportées, la concentration en précurseurs était de 0,1 mol/L, soit cinq fois supérieure, afin d'obtenir une plus grande quantité de poudre pour les analyses. La deuxième modification concerne l'ajout de base. Etant donné que le N, S RGO est dispersé dans un milieu eau/éthanol à 50/50 en volume, il est impossible de mesurer un pH et donc l'ajout de l'ammoniac se fait nécessairement en introduisant les mêmes quantités (pour atteindre un pH donné) que pour une synthèse non supportée. Par exemple, pour ajuster le pH à 9 en système non supporté, il faut ajouter 1,5 mL d'une solution d'ammoniac à 28 %.

2.2.1.2 Etape 1 : synthèse de l'hydroxyde mixte supporté et influence du taux de charge

Les diffractogrammes RX (Figure 32) correspondent à des synthèses avec la même quantité d'ammoniac que les synthèses à pH 9 dans l'eau avec un rapport nickel/cobalt en précurseurs introduits et dans la phase solide (évalué par EDX) de 30/70. Pour rappel, à l'issue de la première étape de synthèse des nanoparticules seules, on obtenait une phase hydroxyde mixte de nickel et de cobalt, sans phase secondaire.

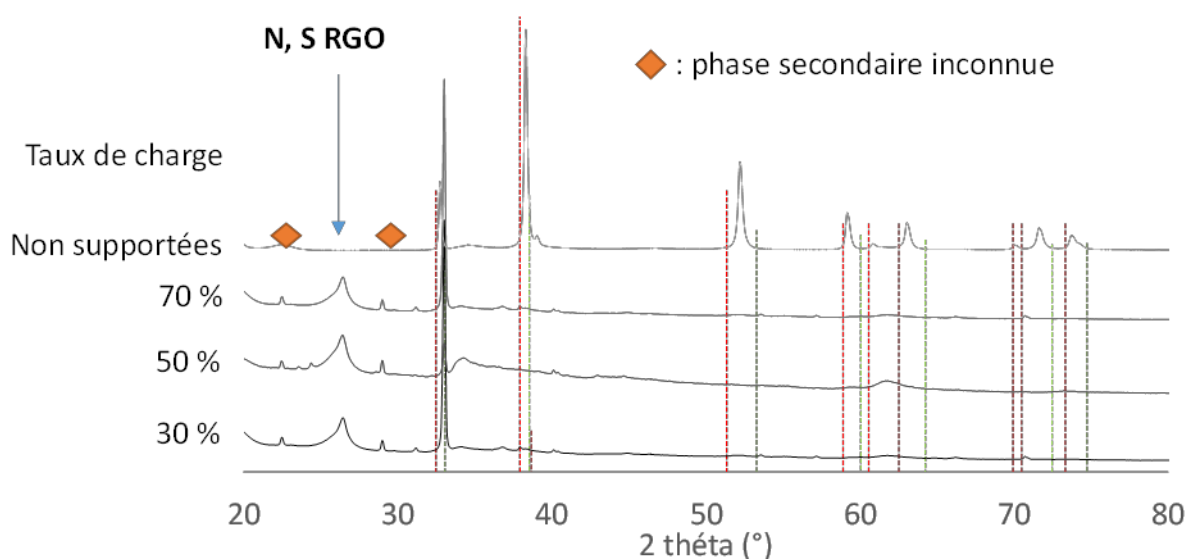


Figure 32 : Diffractogrammes RX (Co $K\alpha$) des échantillons avant calcination micro-onde pour différents taux de charge massiques des particules (30, 50 et 70 % mass.) sur N, S-RGO ainsi que non supporté. Références : Co(OH)_2 [rouge JCPDS 03-0443] et Ni(OH)_2 [vert JCPDS 14-0117].

Si on regarde maintenant les diffractogrammes des particules obtenues en présence de N, S RGO (Figure 32), à différents taux de charge massiques, on constate plusieurs points :

- Le pic (002) du graphène est présent sur les trois diffractogrammes. Outre la confirmation de la présence du RGO, ce pic sert aussi de référence interne de positionnement des pics de diffraction.
- Une phase hydroxyde est identifiée avec un pic (001) à 22° en 2θ (Co $K\alpha$) beaucoup plus large en présence de N, S RGO. Cet élargissement peut signifier une diminution de l'épaisseur des plaquettes correspondantes. Inversement, l'intensité relative du pic (100) de l'hydroxyde est exacerbée, en particulier pour les taux de charge de 30% et 70%, au point que le pic (100) devient le plus intense montrant un changement drastique de l'orientation des particules d'hydroxyde en présence du graphène dopé.

- On voit apparaître certains pics correspondant à la phase oxyde, notamment les pics (311) et (220) à 41° et 36° (Co $K\alpha$) qui sont absents du diffractogramme des nanoparticules non supportées. Ceci implique que la nucléation hétérogène sur le N, S RGO favorise la formation du spinelle par rapport à l'hydroxyde dans ces conditions de synthèse.
- Des pics non indexés apparaissent à 23° et 28° (Co $K\alpha$) en présence de N, S RGO. Ils n'ont pas pu être attribués à une phase répertoriée. En particulier, il ne s'agit pas d'un oxyde de Co et/ou Ni, ni d'un hydroxyde de nickel et/ou cobalt. Cette phase n'apparaissait pas non plus dans les synthèses en absence de graphène dopé.

La synthèse de l'hydroxyde mixte est donc significativement modifiée en présence d'un support N, S RGO aussi bien par l'obtention d'un mélange de phases que probablement la modification de la croissance et de l'orientation des particules sur les feuillets de graphène. Une étude en microscopie de ces poudres présentée plus loin permet d'affiner ce constat.

2.2.1.3 Etape 2 : synthèse de l'oxyde supporté et influence du taux de charge

La Figure 33 montre les diagrammes de DRX des échantillons présentés précédemment (synthèses avec la même quantité d'ammoniac que les synthèses à pH 9 dans l'eau, rapport nickel/cobalt dans la phase solide de 30/70) après « calcination » micro-onde à 200°C pendant 30 minutes.

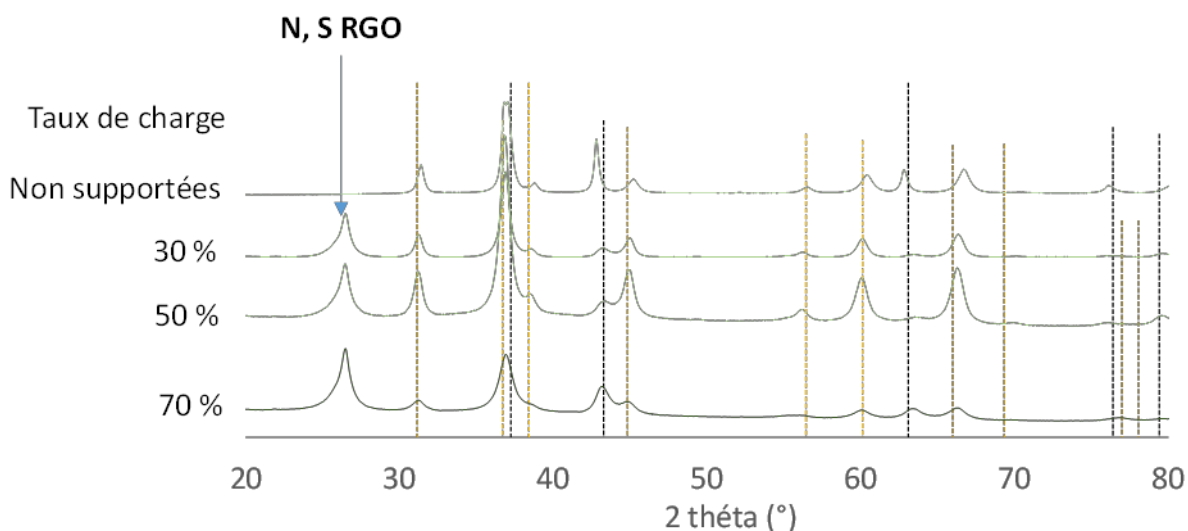


Figure 33 : Diffractogrammes RX (Co $K\alpha$) des échantillons après calcination micro-onde pour différents taux de charge massiques des particules (30, 50 et 70 %) sur N, S-RGO ainsi que non supporté. Références : NiCo_2O_4 en jaune [JCPDS 073-1702] et NiO en noir [JCPDS 047-1049].

On constate qu'aussi bien les particules supportées que les non supportées conduisent à un mélange de phases oxydes entre NiO et la phase spinelle mixte NiCo_2O_4 . Pour les synthèses de particules seules, nous avons constaté la présence d'hydroxyde résiduel à partir de 30% de nickel en phase solide ; un taux de nickel plus important conduisait à plus de phase hydroxyde après traitement thermique. Ici, nous nous sommes placés à un taux de nickel de 30% et l'on constate en comparant le diffractogramme de particules non supportées à ceux des particules supportées sur N, S RGO que la proportion en NiO est inférieure pour les synthèses en présence de N, S RGO. Une explication possible réside dans l'interaction entre micro-ondes et feuillets de RGO, qui peuvent jouer le rôle de points chauds qui accélèrent localement la déshydratation de l'hydroxyde et favorisent la formation de l'oxyde spinelle. D'autres explications possibles sont liées aux conditions opératoires des synthèses en présence de N, S RGO qui nécessite d'une part une concentration en réactifs plus faible, et d'autre part un solvant différent. Pour conclure de manière définitive sur l'impact de la présence de N, S RGO sur la nature de la phase obtenue, il faudrait un « blanc » qui serait la synthèse de particules non supportées en milieu eau/éthanol à concentration de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

D'autre part, le taux de charge évalué par analyse thermogravimétrique (ATG) a aussi une influence sur le rapport oxyde de nickel/spinelle mixte, comme en témoigne le diffractogramme à 70% de taux de charge dont l'allure indique un taux de phase NiO comparable à la synthèse non supportée. Ainsi, plus le taux de charge est grand, plus il y a présence de phase NiO « secondaire ». On peut émettre l'hypothèse qu'à ce pourcentage massique en nanoparticules par rapport au RGO on aura eu une part de nucléation homogène hors des feuillets et que ces particules non supportées vont se comporter comme la phase non supportée synthétisée dans les mêmes conditions avec 30% de nickel lors de la calcination en donnant plus de NiO.

2.2.1.4 Analyses XPS des produits à chaque étape

Les analyses XPS (spectres et déconvolutions) sur les échantillons supportés ont été menées à l'UCCS à Lille par le D^r Anne-Sophie Mamède sur toutes les concentrations en nickel et sur les trois taux de charge. Nous ne présentons ici que les échantillons contenant un ratio nickel/cobalt de 30/70 ainsi qu'un taux de charge de 30 %. En effet, les résultats présentés pour cet échantillon sont généralisables aux autres compositions (cf. spectres XPS en *Annexe 3*). Les domaines d'énergie de liaison examinés sont ceux correspondant aux pics

2p du cobalt et du nickel (pour les nanoparticules), ainsi qu'au pic 1s du carbone et de l'azote (pour le RGO dopé).

La déshydratation par micro-ondes en présence des nanoparticules n'affecte pas la structure graphitique du RGO, avec un taux de graphitisation qui reste voisin de 65 % d'après l'XPS.

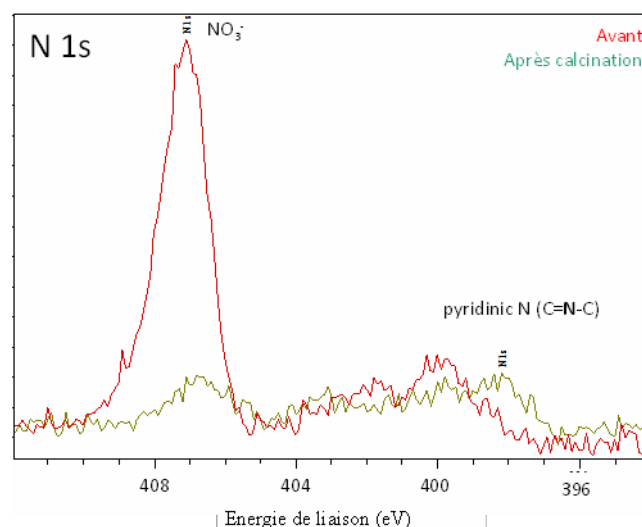


Figure 34 : Spectre XPS dans la zone 1s de l'azote pour les échantillons supportés sur N, S RGO avant (courbe rouge) et après (courbe verte) calcination micro-onde.

La Figure 34 montre que le pic correspondant à l'azote contenu dans les nitrates disparaît presque entièrement après calcination tandis que le pic des azotes pyridiniques est conservé d'un spectre à l'autre. Ainsi, non seulement le taux de graphitisation est conservé, mais en plus le traitement thermique sous micro-ondes n'impacte pas l'azote qui constitue le dopant du N, S RGO mais uniquement l'azote sous forme de nitrates provenant des précurseurs et qui restent vraisemblablement adsorbés en surface des particules. Le traitement utilisé dans la synthèse en deux étapes est donc compatible avec la synthèse de nanoparticules d'oxyde supportées, puisque le RGO n'est pas modifié.

Echantillon	Co ₃ O ₄	Co(OH) ₂
Avant calcination	50 %	50 %
Après calcination	70 %	30 %

Tableau 7 : Déconvolution des pics Co 2p mesurés par XPS (les pourcentages indiqués sont des pourcentages molaires)

La décomposition spectrale multiplet du pic 2p 3/2 du cobalt et de son satellite montre qu'il est composé à la fois des contributions de l'hydroxyde et de la phase spinelle, ce qui corrobore les analyses effectuées en DRX. L'XPS montre également que la calcination a pour effet de transformer, du moins en partie, l'hydroxyde en oxyde.

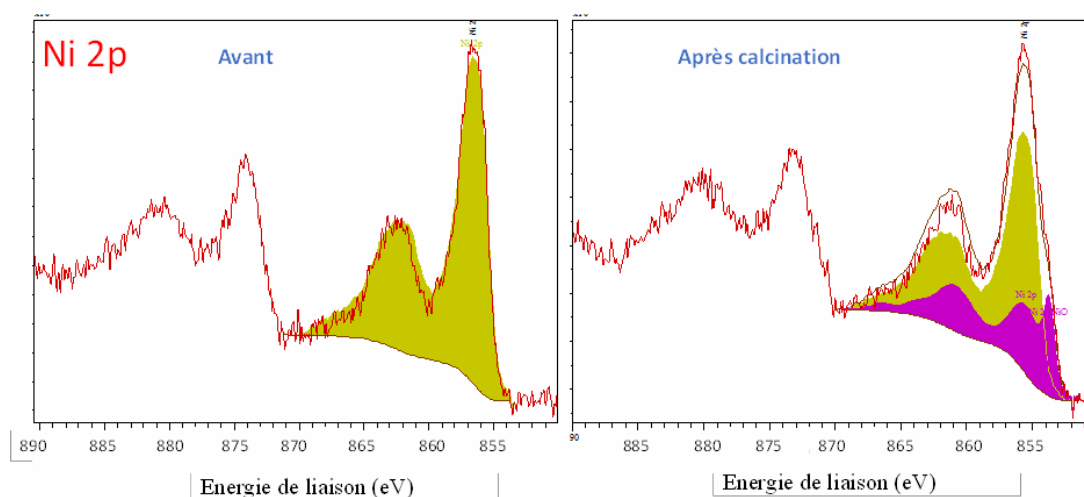


Figure 35 : Spectres XPS dans la zone 2p du nickel pour les échantillons supportés sur N, S RGO avant et après traitement thermique (en vert, contribution de Ni(OH)₂ au spectre XPS en violet, contribution de NiO).

Echantillon	NiO	Ni(OH) ₂
Avant calcination	0 %	100 %
Après calcination	30 %	70 %

Tableau 2 : Déconvolution des pics Ni 2p mesurés par XPS (les pourcentages indiqués sont des pourcentages molaires)

La décomposition spectrale du pic multiplet 2p_{3/2} du nickel et de son satellite permettent d'aboutir aux mêmes conclusions concernant la transition hydroxyde → oxyde lors de la calcination. Une différence notable cependant, est que dans le cas du nickel, on ne trouve pas d'oxyde à l'origine. On peut donc affiner l'analyse des diffractogrammes du paragraphe 2.2.1.2 : avant calcination, pour un ratio Ni/Co de 30/70, un mélange d'hydroxyde mixte et d'oxyde de cobalt est formé. Sous irradiation micro-ondes, la poudre se déshydrate et conduit à l'oxyde. En conclusion, étant donné que les autres échantillons présentant des taux de nickel différents présentent des spectres XPS semblables, on peut affirmer que le support N, S RGO favorise la formation de la phase spinelle uniquement constituée de cobalt.

2.2.1.5 Impact de la « calcination » micro-onde sur la morphologie des particules supportées sur N, S RGO

Les images présentées dans ce paragraphe correspondent à l'échantillon synthétisé en deux étapes sur N, S RGO avec un ratio nickel/cobalt 30/70 et un taux de charge de 30%. Les morphologies de nanoparticules sont représentatives des autres échantillons à ratios et taux de charge variables.

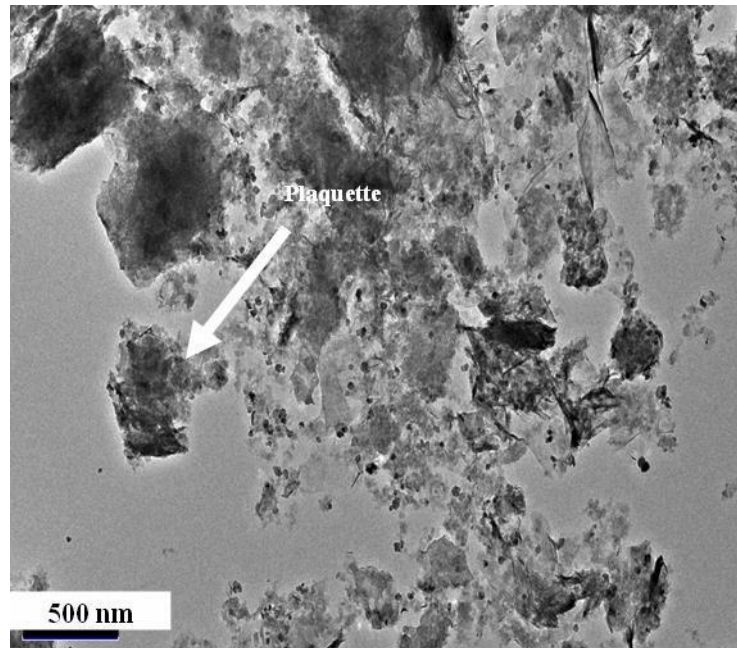


Figure 36 : Image TEM de l'échantillon synthétisé à pH 10 avec 30 % de nickel en phase solide, avant calcination sur N, S RGO

Le cliché TEM *Figure 36* présente un mélange de quelques plaquettes hexagonales isolées et de nanoparticules (majoritaires) supportées sur N, S RGO pour l'échantillon avant calcination. Les grandes plaquettes correspondent à l'hydroxyde mixte qui peut avoir nucléé hors des feuillets de graphène. Quant aux particules sphériques, il y a plusieurs hypothèses sur leur nature ; il peut s'agir de particules d'oxyde détectées en DRX et XPS, ou bien des particules de la phase dont les pics n'ont pas pu être indexés. Mais il est également possible que la plupart de ces particules, qui font plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre et apparaissent très contrastées par rapport aux particules d'oxydes non supportées, soient en fait des particules d'hydroxydes mixtes. On peut supposer que la présence de N, S RGO crée plus de points de nucléation (en plus du fait que l'on se place à une plus faible concentration en précurseurs) et que l'interface RGO/hydroxyde stabilise ce dernier. On peut donc obtenir un plus grand nombre de particules de taille moyenne plus petite car le mûrissement d'Ostwald sur RGO est plus limité qu'en l'absence de support. De plus, cette hypothèse est renforcée par le fait que la DRX des particules supportées fait apparaître un pic (100) très intense à 32° correspondant à une direction dans laquelle la croissance des particules a été limitée.

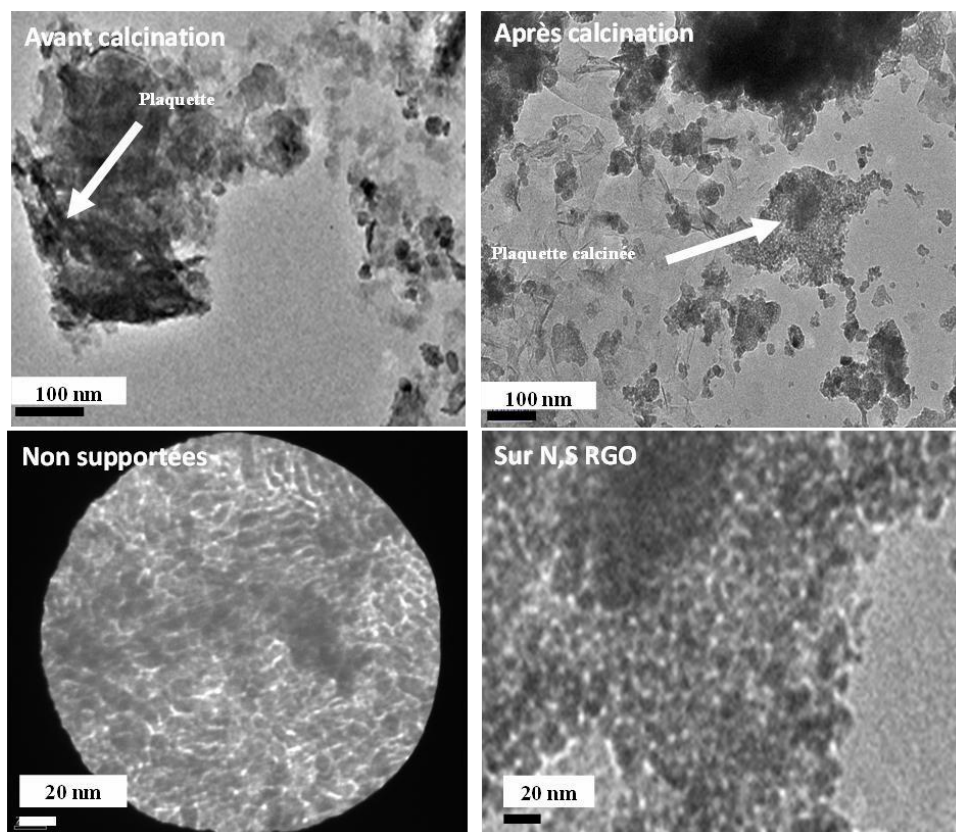


Figure 37 : Clichés MET avant (à gauche) et après calcination (à droite), pour une synthèse à pH 10 avec 30 % de nickel en phase solide, en présence de N, S RGO.

Après calcination, on retrouve ces deux morphologies, avec les plaquettes marbrées en leur centre, signe d'un morcellement de l'hydroxyde en plus petites particules d'oxyde lors de la déshydratation, comme c'était le cas pour les échantillons non supportés.

La morphologie des catalyseurs supportés permet de supposer que le fait d'effectuer la nucléation des particules sur RGO tend à favoriser la formation de nanoparticules plus sphériques d'hydroxyde sur le support plutôt que des plaquettes hexagonales qui vont se former à l'extérieur des feuillets de graphène.

2.2.2 Synthèse en une étape à pH 11 (voie 2)

2.2.2.1 Rappel du protocole de synthèse

La synthèse en une seule étape des particules d'oxyde de cobalt et de nickel sur N, S RGO suit un protocole identique à celui des nanoparticules non supportées, exception faite, comme vu au paragraphe précédent, que la concentration en précurseurs doit correspondre au taux de charge souhaité et que l'ajout de base ne se fait plus en fonction du

pH mais à quantité de base donnée, fixée d'après les synthèses en milieu aqueux en absence de RGO. En outre, on introduit le précurseur de nickel en excès de façon à compenser sa solubilité importante dans cette gamme de pH (cf paragraphe 2.1.2).

Ratio Ni/Co en précurseurs introduits	Ratio Ni/Co effectif en phase solide
20/80	10/90
35/65	20/80
50/50	30/70
70/30	50/50

Tableau 3 : Correspondance entre ratios de précurseurs et compositions de la phase solide mesurée par MEB-EDX

2.2.2.2 Influence du taux de nickel présent

Les diffractogrammes RX en *Figure 38* montrent l'influence du taux de nickel en phase solide sur la phase obtenue pour les synthèses en présence de N, S RGO. On s'aperçoit que plus le taux de nickel est important, plus la présence de la phase hydroxyde secondaire est importante. Celle-ci n'était pas observée lors des synthèses sans RGO. Ceci montre que l'ajout de RGO dopé n'a pas pour seul effet de modifier la teneur en nickel dans le solide mais qu'il modifie aussi la nature de la phase solide : à partir de 30% de nickel en phase solide (soit 50% en précurseurs), la phase hydroxyde de nickel se forme parallèlement à l'oxyde mixte nickel/cobalt.

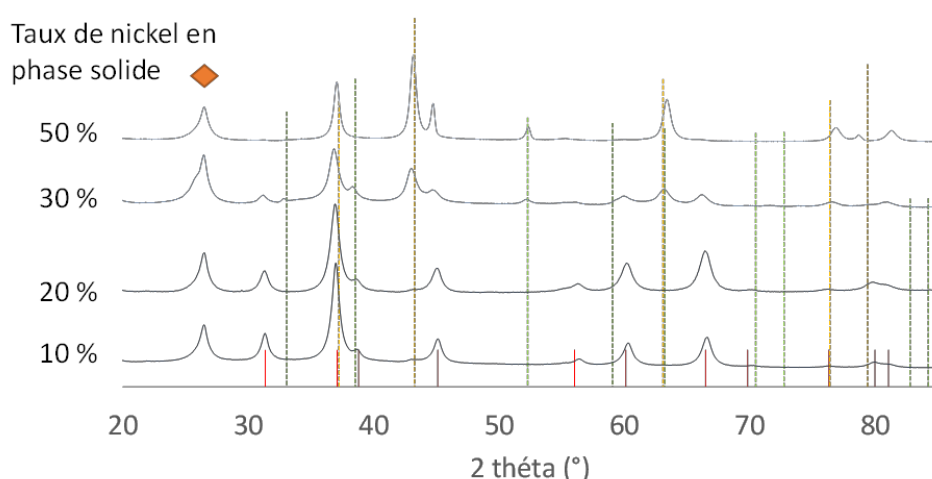


Figure 38 : Diffractogrammes RX (Co K α) d'oxydes mixtes de cobalt et de nickel déposés sur N, S RGO. Taux de charge fixé à 30% en masse. Ratio nickel/cobalt variable, le taux de nickel effectif affiché a été mesuré par MEB-EDX. Références : NiCo₂O₄, en rouge [JCPDS 073-1702], NiO, en jaune [JCPDS 047-1049], Ni(OH)₂, en vert [JCPDS 14-0117]. La réflexion (002) du graphène est repérée par un losange.

2.2.2.3 Analyses XPS

Les spectres XPS ont été mesurés sur un échantillon pauvre en nickel (10% par rapport au cobalt, taux effectif en phase solide) et sur un échantillon plus riche en nickel (30% par rapport au cobalt, taux effectif en phase solide). Les résultats des déconvolutions sont regroupés dans le Tableau 10.

Echantillon	10% de nickel		30% de nickel	
	Nickel	Cobalt	Nickel	Cobalt
« NiO »	75 %		0 %	
Ni(OH) ₂	25 %		100 %	
Co ₃ O ₄		100 %		80 %
Co(OH) ₂		0 %		20 %

Tableau 10 : Analyse des données XPS : déconvolution des pics Co 2p et Ni 2p correspondant aux échantillons comportant 10 et 30% de nickel. Les pourcentages correspondent à des teneurs molaires.

Sur l'échantillon pauvre en nickel (10%) et en présence de N, S RGO, on constate que le cobalt cristallise sous forme de spinelle tandis que le nickel possède en partie un environnement d'oxyde « NiO », que l'on attribue au Ni en phase spinelle mixte (il n'existe pas de référence dans la littérature pour Ni dans une structure spinelle). Une phase secondaire d'hydroxyde de nickel est aussi détectée par XPS, qui n'apparaît pas en DRX, trop peu sensible à la surface et à une faible proportion d'hydroxyde. On peut donc déduire de ces analyses qu'à faible taux de nickel par rapport au cobalt, celui-ci est en partie incorporé dans le spinelle pour former une phase Co₃O₄ dopée au Ni, mais qu'il ségrège aussi sous forme d'un hydroxyde, vraisemblablement en surface des particules de spinelle mixte.

Pour l'échantillon plus riche en nickel (30%), le cobalt apparaît sous forme d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde alors que le nickel est uniquement sous forme d'hydroxyde. La présence du cobalt partiellement en phase hydroxyde n'est pas détectée en DRX et n'était pas observée pour l'échantillon à plus faible taux de nickel. On peut faire l'hypothèse que l'oxyde spinelle « enrichi » en nickel est moins stable et a donc plus tendance à s'hydrater pour former un hydroxyde.

2.2.2.4 Morphologie des nano-hétérostructures et comparaison avec les synthèses en l'absence de RGO

Sur les cliché MET (20% de nickel en phase solide) de la Figure 39, on peut observer des nanoparticules sphériques greffées exclusivement sur le graphène. En revanche, ces particules sont regroupées en clusters de quelques nanoparticules à une dizaine, ce qui signifie que même si la nucléation hétérogène est exclusive, certaines zones du RGO dopé sont plus favorables à la nucléation des particules. Lorsqu'on compare avec une synthèse identique en l'absence de N, S RGO, on constate que la taille moyenne des particules supportées (4,5 nm) est bien inférieure à celle des particules synthétisées dans les mêmes conditions mais non supportées (11,5 nm).

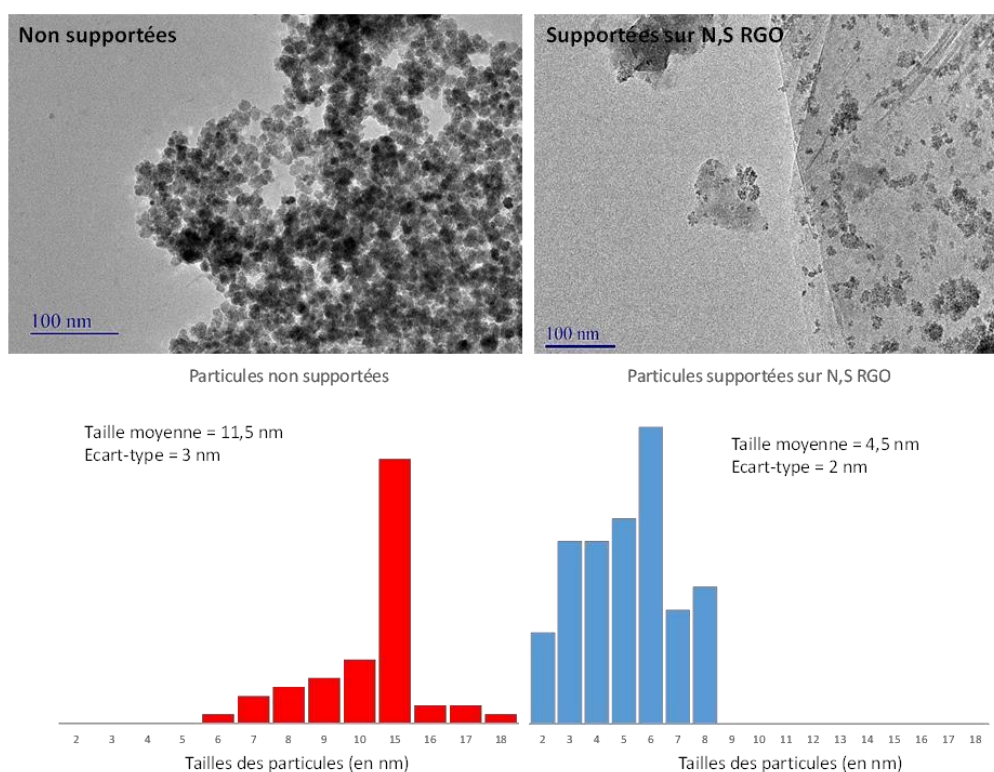


Figure 39 : Clichés MET et distributions de tailles correspondantes pour les particules de spinelle mixte obtenues à pH 11 avec un taux de nickel introduit de 30% (20 % effectif) sans N, S RGO (à gauche) et avec NS RGO (à droite).

En outre les distributions en taille sont également très dissemblables et laissent penser que l'on a affaire à deux mécanismes de nucléation-croissance des particules différents. Ainsi la présence de RGO dopé, qui a une influence sur la phase obtenue comme on l'a vu aux paragraphes précédents, change du même coup la taille des particules synthétisées. En l'absence de synthèses complémentaires (même solvant, même taux de nickel effectif et

mêmes concentrations en précurseurs), il est impossible de conclure si l'effet observé sur la taille des particules est lié à la phase, au taux de nickel ou bien spécifiquement à la présence de RGO.

2.3 Caractérisations électrochimiques des spinelles bicationiques nickel/cobalt en OER

Le but de cette partie est d'évaluer et de comparer les propriétés électrocatalytiques des différents matériaux bicationiques à base de nickel et de cobalt décrits au cours du paragraphe précédent en fonction du taux de nickel, de la phase obtenue (hydroxyde ou oxyde), du pH de synthèse (9, 10 ou 11), de la voie de synthèse (directe ou par calcination d'hydroxydes) et de la présence du N, S RGO. Nous nous limiterons aux performances en OER car, comme vu dans la partie bibliographique, l'activité en ORR est liée principalement au support N, S RGO.

2.3.1 Spinelles non supportés : comparaison des différentes méthodes de synthèse d'oxydes

2.3.1.1 Voie 1 : passage par l'hydroxyde et influence du pH de synthèse

Les courbes de voltammétrie des hydroxydes synthétisés à pH 9 (*Figure 40*) font apparaître une vague d'oxydation, réversible, à un potentiel variant de 0,3 à 0,5 V vs Hg/HgO. D'autre part, des différences de coulommétrie entre les taux effectifs en nickel de 20% et de 50% et mettent en évidence le décalage de la vague d'oxydation vers les plus hauts potentiels au fur et à mesure de l'augmentation du taux de nickel. Cette large vague d'oxydation recouvre non seulement l'oxydation du cobalt (II) en cobalt (III)⁷¹ mais aussi celle du nickel (II) en nickel (III)⁷². Après calcination, les voltammogrammes des oxydes présentent une toute autre allure, puisque les vagues d'oxydation, aussi réversibles, sont dédoublées entre deux transitions distinctes ; d'abord $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ (transition située entre 0,2 et 0,4 V vs Hg/HgO) puis $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ (transition entre 0,4 et 0,6 V vs Hg/HgO). Ce changement d'allure met en évidence le changement d'environnement chimique des cations lors de la transition entre hydroxyde et oxyde, bien que les quantités relatives de cobalt et de nickel restent identiques. Quant aux performances en OER, on constate que celles des oxydes sont presque systématiquement meilleures (surtensions plus faibles) que celles des hydroxydes (à

l'exception de 40% de nickel) avec un optimum pour les oxydes contenant entre 20 et 30% de nickel, ce qui correspond au spinelle NiCo_2O_4 .

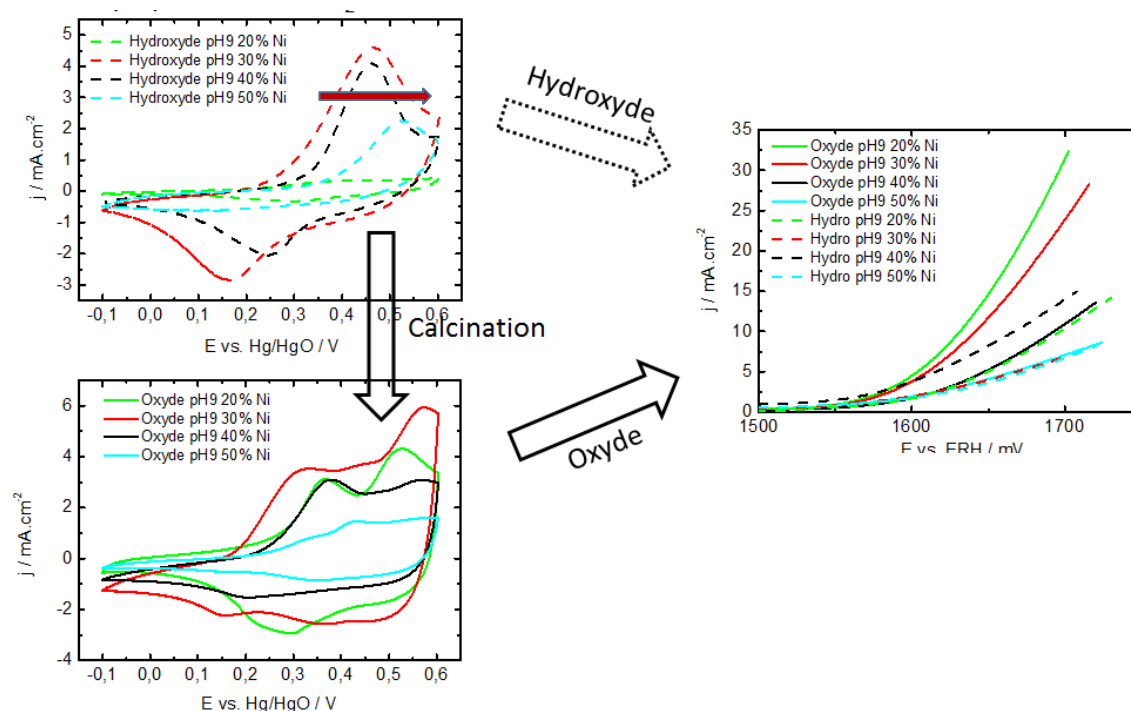


Figure 40 : Courbes de voltammétrie cyclique (à gauche, milieu KOH 1M, $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$, 50^{ème} cycle, électrolyte saturé en N_2) avant calcination (en haut) et après (en bas) et voltammogrammes en OER (à droite, milieu KOH 1M, $v=5 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 1600 \text{ tr/min}$, électrolyte saturé en N_2) correspondant aux hydroxydes et aux oxydes à des taux de nickel entre 20% et 50% (taux effectifs). Synthèses à pH = 9

Les courbes de voltammétrie des synthèses d'hydroxydes à pH 10 font apparaître une large et unique vague d'oxydation qui, comme pour les synthèses à pH 9 (Figure 41), se décale progressivement vers les potentiels croissants avec l'augmentation du taux de nickel mesuré dans la phase solide. De même que pour la synthèse à pH 9, cette large vague est dédoublée après calcination, permettant de distinguer l'oxydation du cobalt et celle du nickel. Le taux optimal de nickel pour atteindre la surtension la plus faible est également de 30%. Cependant, contrairement aux synthèses à pH 9, des surtensions plus faibles pour les hydroxydes indiquent qu'ils sont systématiquement plus performants en OER que les oxydes pour les synthèses à pH 10.

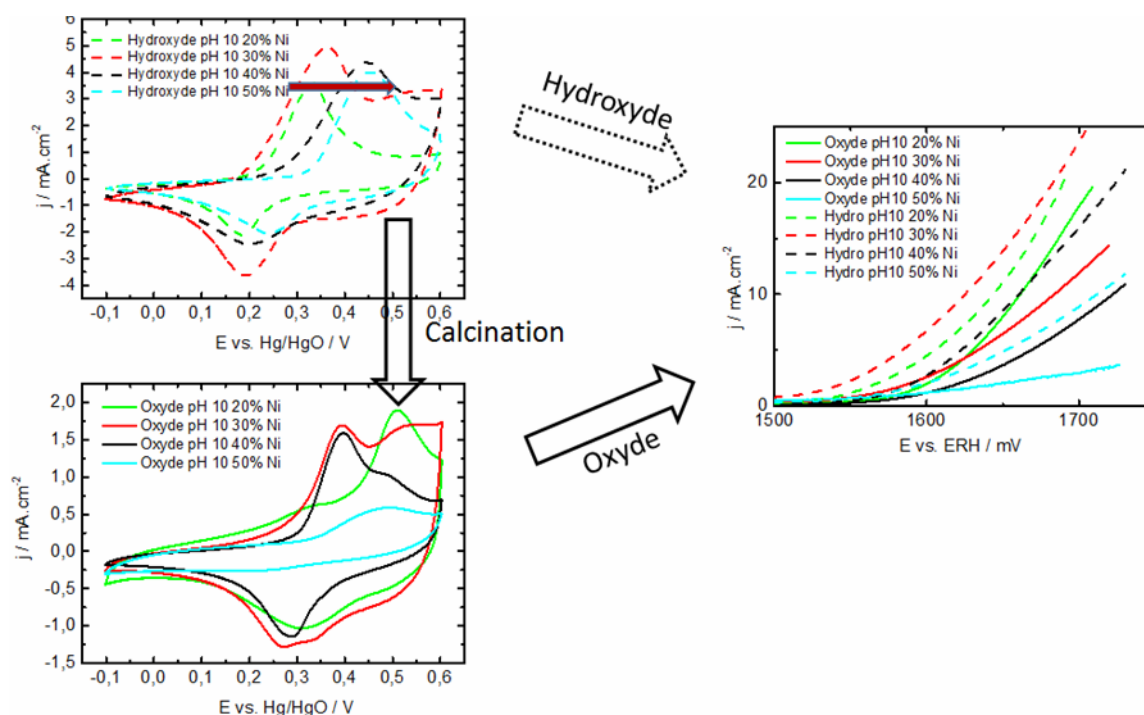
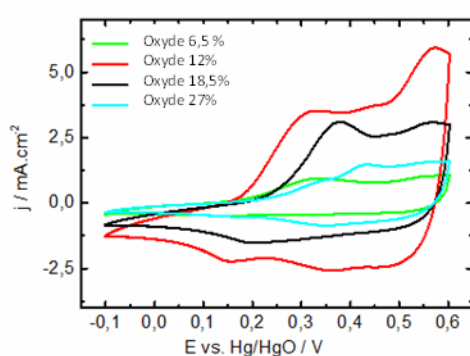


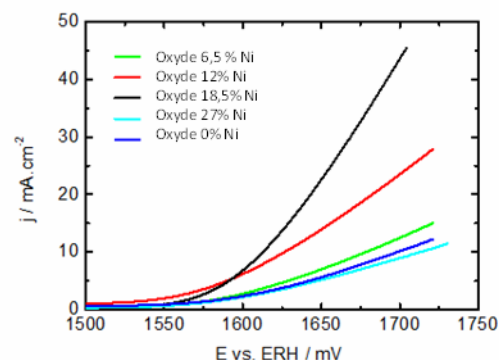
Figure 41 : Courbes de voltammétrie cyclique (à gauche, milieu KOH 1M, $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$, 50^{ème} cycle, électrolyte saturé en N_2) avant calcination (en haut) et après (en bas) et voltammogrammes en OER (à droite, milieu KOH 1M, $v=5 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 1600 \text{ tr/min}$, électrolyte saturé en N_2) correspondant aux hydroxydes et aux oxydes à des taux de nickel effectifs entre 20% et 50%. Synthèses à pH 10

2.3.1.2 Voie 2 : synthèse directe à pH 11

Pour rappel, la synthèse par la voie 2 (voie directe sans calcination à pH 11) aboutissait à des taux de nickel mesurés en phase solide bien inférieurs aux taux introduits en précurseurs (cf. paragraphe 2.1.2.2). On a donc Figure 42 des taux de nickels effectifs qui varient entre 6.5 et 27 %. On constate ensuite que l'allure des courbes de voltammétrie cyclique est semblable à celles des phases spinelles obtenues après calcination à pH faible, ce qui confirme que l'on a synthétisé un oxyde à pH 11 et non plus un hydroxyde. Enfin, en OER, c'est la phase constituée à 18,5% de nickel qui offre la plus faible surtension. On remarquera qu'hormis pour 27% de nickel, les cobaltites de nickel sont toujours plus actives en OER que l'oxyde de cobalt seul Co_3O_4 . On vérifie donc bien que le dopage au nickel est favorable à l'électrocatalyse en OER, au moins jusqu'à 27% de nickel. Au-delà, le nickel peut substituer le cobalt dans les octaédriques actifs en OER, ou produire une forte proportion d'hydroxyde qui peut modifier à son tour l'activité du matériau.



KOH 1 M, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 50^{ème} cycle, milieu électrolytique saturé en N_2 .



KOH 1 M, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 1600 \text{ rpm}$, milieu électrolytique saturé en N_2

Figure 42 : Courbes de voltammétrie cyclique (à gauche) et voltammogrammes en OER (à droite) correspondant aux oxydes de type spinelle à différents taux de nickel effectifs entre 6,5 et 27 %. Synthèses à pH 11

2.3.2 Spinelles supportés sur N, S RGO

2.3.2.1 Synthèse par voie 2

Les nanohétérostructures dont les données électrochimiques sont présentées dans la suite de ce paragraphe ont été synthétisées de manière à avoir un taux de charge en oxyde ou hydroxyde de 30% en masse par rapport au RGO dopé N, S. Ce taux avait été identifié comme optimal (cf. chapitre 2) pour le système uniquement à base de cobalt à la fois pour permettre un recouvrement du RGO par les nanoparticules d'oxyde et ainsi le protéger de la corrosion mais aussi pour avoir suffisamment de zones de triple contact oxyde/RGO/électrolyte.

2.3.2.1.1 Voltammétrie cyclique : influence du taux de nickel

La Figure 43 illustre l'évolution des voltammogrammes cycliques des oxydes bimétalliques (synthétisés par la voie 2 et déposés sur RGO N, S) en fonction du taux de nickel présent effectivement en phase solide (mesuré par MEB-EDX).

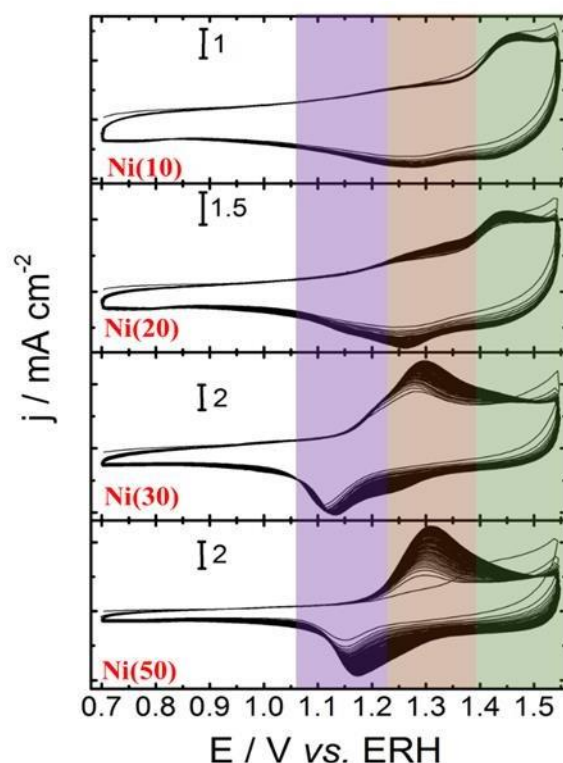


Figure 43 : Voltammogrammes des nanoxydes de nickel et de cobalt supportés sur RGO dopé N, S (milieu KOH 1M, saturé en N₂, $\nu=50 \text{ mV.s}^{-1}$).

Les courbes mettent tout d'abord en évidence les phénomènes de restructuration ayant lieu. En effet, on observe une évolution entre le premier et le dernier cycle dont les courbes ne se superposent pas (sauf pour Ni(10)). Ceci est dû aux réarrangements structuraux qui ont lieu facilement dans un oxyde spinelle en raison de la grande mobilité des cations au sein de la maille cubique faces centrées d'anions oxygène, permise par la présence de nombreuses lacunes dans le réseau cristallin^{71,73}. La modification des voltammogrammes au cours du cyclage et donc la restructuration sont d'autant plus importantes que l'échantillon contient plus de nickel. D'autre part, on peut délimiter trois zones de potentiel bien distinctes. La première (en violet) entre 1,05 et 1,25 V vs ERH est celle où les transitions $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ ont lieu, la seconde (en rose) entre 1,25 et 1,4 V vs ERH correspond à la fois aux transitions $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ et $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$, enfin la troisième (en vert), au-delà de 1,4 V est la zone où ont lieu les transitions entre Co^{III} et Co^{IV} . Ainsi, pour l'échantillon Ni(10), on observe nettement deux vagues anodiques distinctes, pouvant être attribuées respectivement aux transitions redox $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{IV}}$. Rappelons que l'espèce Co^{IV} est, d'après la littérature (cf. chapitre 2) le site électroactif en OER, c'est pourquoi sa formation sous l'effet d'un balayage en potentiel doit être regardée attentivement. L'augmentation du taux de nickel provoque l'apparition d'une vague qui devient de plus en plus importante et se superpose à la transition

$\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$, il s'agit de l'oxydation du Ni^{II} en Ni^{III} . Etant donné que ces deux vagues se confondent, il est difficile de conclure quant à l'effet de l'insertion du nickel sur l'environnement chimique de Co^{II} . En revanche, la vague correspondant à la formation de Co^{IV} diminue fortement en intensité à partir de 30% de nickel introduit, pour finalement disparaître à 50% de nickel. On peut émettre trois hypothèses pour expliquer ce résultat : soit à partir de 30% de nickel, la substitution du cobalt par le nickel devient défavorable vis-à-vis de l'OER car on ne forme plus de Co^{IV} , soit la formation de Co^{IV} est masquée par l'OER car elle a lieu à potentiel plus élevé, soit la phase hydroxyde est majoritaire vis-à-vis de l'oxyde et on a donc une courbe typique de la voltammétrie d'un hydroxyde avec une large vague d'oxydation englobant plusieurs réactions.

2.3.2.1.2 Performances électrocatalytiques en OER

Les courbes de polarisation linéaire (Figure 44) montrent que les phases les plus actives contiennent 30 et 50% de nickel, avec des surtensions très proches. Ces échantillons sont des mélanges d'hydroxydes en plus de l'oxyde spinelle, on ne peut donc pas attribuer leur activité uniquement au taux de nickel présent en phase oxyde. D'autre part, les phases à 10 et 20% de nickel ont une valeur de surtension en OER identique, on ne peut donc pas établir de tendance sur la base de ces courbes de polarisation.

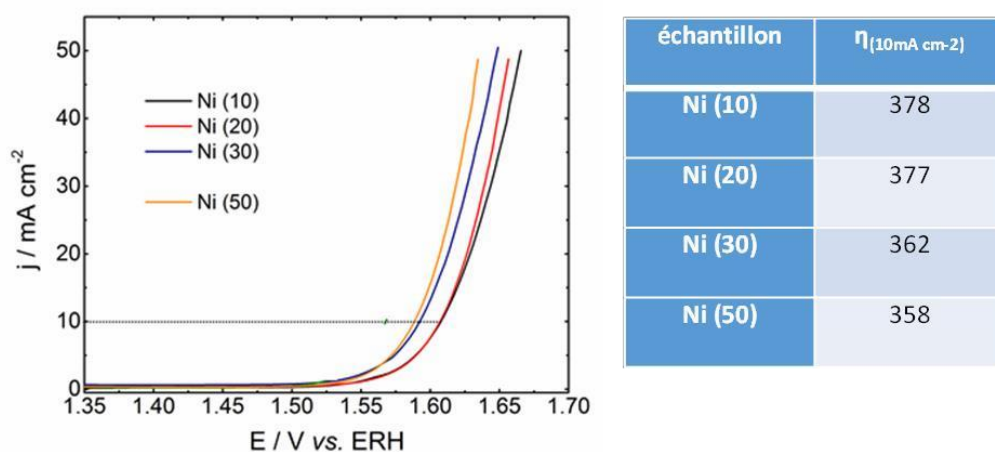


Figure 44 : Courbes de polarisation linéaire pour la réaction de dégagement d'oxygène (OER) sur des nanoxydes de nickel et de cobalt (teneurs en nickel effectives) supportés sur RGO dopé N, S (milieu KOH 1M, saturé en N_2 , $v=5 \text{ mV.s}^{-1}$, vitesse de rotation = 16000 tours/minute)

2.3.2.2 Synthèse par voie 1

2.3.2.2.1 Voltammétrie cyclique : comparaison oxyde/hydroxydes

En ce qui concerne la voie de synthèse 1, les voltammogrammes correspondant à l'hydroxyde et à l'oxyde contenant 30% de nickel pour 70% de cobalt sont reportés *Figure 45*. Le voltammogramme de l'oxyde est semblable à celui obtenu *Figure 43* pour la voie 2 à 30% de nickel : on retrouve les deux vagues d'oxydation correspondant respectivement aux transitions $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{IV}}$. Pour l'hydroxyde, à la différence des matériaux non supportés, on n'observe pas seulement une unique vague d'oxydation mais on voit apparaître également une vague d'oxydation secondaire, à plus bas potentiel et d'intensité très faible. Cette vague ne pouvant être attribuée ni à une phase hydroxyde, ni à une phase oxyde, il s'agit probablement de la phase de nature inconnue, dont la DRX atteste la présence (cf. paragraphe 2.2.1.2).

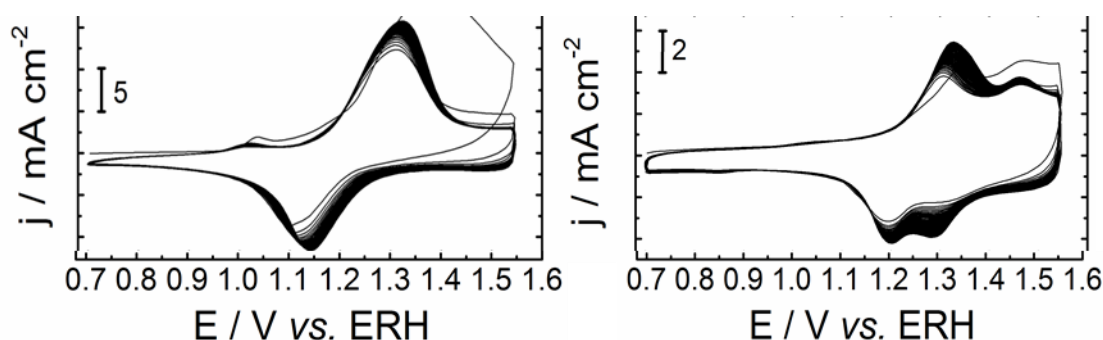
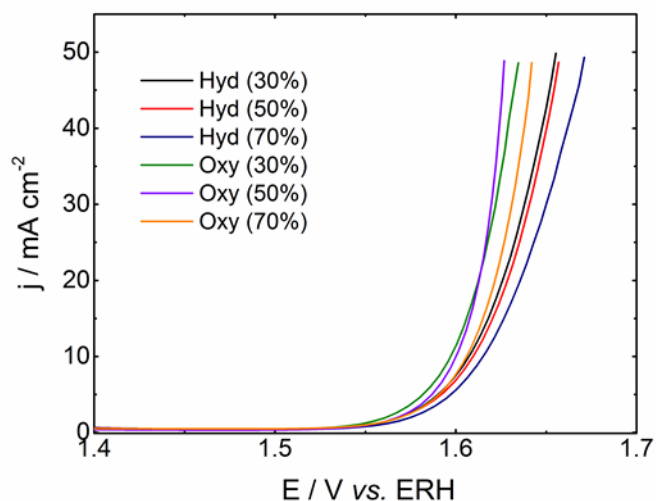


Figure 45 : Voltammogrammes de la phase hydroxyde mixte (à gauche) et oxyde mixte (à droite) à 30% de nickel et à un taux de charge de 30% (milieu KOH 1M, saturé en N_2 , $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$). Synthèse à « pH10 »

2.3.2.2.2 Performances électrocatalytiques en OER : influence du taux de charge

Les résultats *Figure 46* montrent que contrairement aux synthèses de particules non supportées à pH 10, en présence de N, S RGO les matériaux les plus actifs en OER sont les mélanges d'oxydes et hydroxydes issus des calcinations, et non plus les hydroxydes obtenus avant calcination, ceci, quel que soit le taux de charge. D'autre part, si l'on compare les différents taux de charge pour un même matériau, on s'aperçoit que les taux de charge 30% et 50% sont assez proches l'un de l'autre en termes d'activité, tandis que le matériau chargé à 70% est moins actif. Cela provient du fait qu'à 70% en taux de charge, la couche d'oxyde

(respectivement d'hydroxyde) devient très dense sur N, S RGO, diminuant ainsi les points de triple contact. En d'autres termes, les nanoparticules « masquent » le RGO vis-à-vis de l'électrolyte.



échantillon	$\eta_{(10\text{mA cm}^{-2})}$
Hydroxyde (30)	378
Hydroxyde (50)	380
Hydroxyde (70)	385
Oxyde (30)	367
Oxyde (50)	370
Oxyde (70)	376

Figure 46 : Courbes de polarisation linéaire pour la réaction de dégagement d'oxygène (OER) des hydroxydes et oxydes de nickel et de cobalt supportés sur RGO dopé N, S à différents taux de charge variant de 30 à 70% en masse (milieu KOH 1M, saturé en N_2 , $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, vitesse de rotation = 16000 tours/minute). Synthèses à « pH 10 »

3. Composé CoFe_2O_4

L'oxyde bicationique CoFe_2O_4 possède un grand intérêt en tant que catalyseur électrochimique en ORR (cf. paragraphe 1.2.2) mais également au vu de ses propriétés magnétiques^{74,75}, en tant que bon absorbeur de micro-ondes^{76,77} ainsi que pour des applications en hyperthermie⁷⁸. En outre, il est fréquemment associé au graphène ou au RGO, que ce soit pour ses applications dans le domaine de l'électrocatalyse⁴⁷ ou du magnétisme⁷⁹.

3.1. Synthèse hydrothermale CoFe_2O_4 assistée par micro-ondes

3.1.1. Dans la littérature

La littérature est très riche en ce qui concerne les synthèses hydrothermales « conventionnelles » de nanoparticules de cobaltites de fer seules^{74,75} ou bien supportées sur RGO⁷⁶. Ces synthèses utilisent des sels nitrates comme précurseurs et s'affranchissent de tensioactifs mais l'un des inconvénients majeurs est qu'elles requièrent une dizaine d'heures de chauffage pour obtenir la phase souhaitée. Quelques synthèses par voie micro-ondes de la phase spinelle CoFe_2O_4 ont été publiées mais la plupart de celles-ci ne sont pas réalisées en milieu aqueux. On trouve des protocoles pour obtenir des nanoparticules de cobaltites de fer en milieu polyol^{78,80,81} qui tirent parti de la température d'ébullition élevée des solvants polyols pour provoquer la dissolution des précurseurs et la réduction des ions métalliques à une température comprise entre 150 et 200 °C. En revanche, il existe très peu de synthèses hydrothermales activées par irradiation micro-ondes et celles-ci présentent à chaque fois des « inconvénients » par rapport à l'application visée. En effet, on trouve dans la littérature d'une part des synthèses sans ajout de tensioactif mais qui reposent sur l'hydrolyse initiale de chlorures de fer⁸² ou bien de sulfate de fer⁸³, avec des anions dont les traces à l'issue de la synthèse sont peu compatibles avec l'électrocatalyse. D'autre part, des synthèses hydrothermales sont répertoriées à partir de précurseurs nitrates qui nécessitent la présence d'acide oléique en tant que tensioactif⁸⁴. Le chauffage micro-onde permet de contrôler plus efficacement la taille des particules, qui est un paramètre critique pour des applications en catalyse ou dans lesquelles le magnétisme des ferrites intervient. Néanmoins, à notre connaissance, aucune synthèse assistée par chauffage micro-ondes, sans tensioactif, en milieu aqueux et en partant de précurseurs nitrates n'a encore été publiée. Une autre limitation des travaux actuels est le manque de caractérisation des matériaux, puisque la grande majorité de

ces études utilise généralement que la DRX et la microscopie électronique sans jamais aborder ni les quantités respectives de cobalt et de fer effectivement présentes en phase solide, ni la répartition de ces deux cations au sein de la structure cristalline spinelle. Nous avons cherché dans la suite de ce chapitre à fournir des éléments de réponse à ces différentes questions. Nous verrons ainsi l'apport de la spectroscopie Raman pour sonder la structure locale. Enfin, le couplage entre les nanoparticules de CoFe_2O_4 et RGO donne un matériau dont les applications peuvent être très diverses et ne se limitent pas à l'électrocatalyse, c'est pourquoi sa synthèse par chauffage micro-ondes, qui est non seulement très rapide mais qui permet également un greffage spécifique des nanoparticules sur RGO en raison des propriétés d'absorption des micro-ondes du graphène répond tout à fait à des enjeux et à des problématiques actuelles.

3.1.2. Synthèse

3.1.2.1. *Protocole expérimental*

Nous avons fait le choix d'adapter un mode opératoire issu de la littérature⁷⁶ qui propose une synthèse de nanoparticules de cobaltites de fer CoFe_2O_4 greffées sur oxyde de graphène en milieu aqueux, en niveau basique de façon à s'affranchir de l'intermédiaire hydroxyde. La principale modification par rapport au protocole publié consiste à remplacer le mode de chauffage hydrothermal conventionnel par un chauffage par micro-ondes, ce qui devrait conduire à réduire la durée de la synthèse. Ainsi le protocole de synthèse micro-onde que nous avons employé (cf. détails en *Annexe 1*) est le suivant :

- Les précurseurs nitrate de cobalt, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et nitrate de fer, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sont mis en solution dans de l'eau MilliQ à raison d'un ratio molaire 1/2 Co/Fe. La concentration globale des deux précurseurs est égale à 0,1 mol/L.
- Sous agitation, le pH est ajusté à la valeur de 11 par une solution d'ammoniaque à 28% en masse.
- Le mélange est chauffé sous agitation magnétique pendant 10 minutes à 180 °C dans un four micro-ondes monomode.
- Enfin, la poudre noire et magnétique est récupérée au choix par centrifugation ou bien à l'aide d'un aimant, lavée à l'eau MilliQ jusqu'à un pH neutre et séchée à 45°C dans une étuve sous vide.

Les conditions expérimentales soulignées correspondent aux paramètres « critiques » vis-à-vis de la synthèse que nous avons identifiés. Ainsi, lorsque l'on étudie l'influence d'un paramètre de synthèse en particulier, les autres sont fixés aux valeurs « par défaut » données dans le *Tableau 11*.

Précurseurs	Température	Durée de chauffage	Solvant	pH /base employée	Ratio molaire Co/Fe
Nitrates	180 °C	10 minutes	Eau	11/ammoniaque	30/70

Tableau 4 : Conditions opératoires pour les synthèses des cobaltites de fer.

3.1.2.2. *Structure cristallographique*

Avant de comparer les différentes synthèses des cobaltites de fer, il est important de connaître la structure cristallographique « typique » du spinelle CoFe_2O_4 . Il s'agit d'une maille spinelle dite inverse, dans laquelle les cations Co^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques tandis que les cations Fe^{3+} sont situés dans l'autre moitié des sites octaédriques ainsi qu'en sites tétraédriques. Fe^{3+} possède donc deux environnements distincts.

D'autre part, étant donné que les diffractogrammes RX des spinelles CoFe_2O_4 et Fe_3O_4 sont quasiment identiques, il sera difficile, sur la base des seules données DRX, de déterminer entièrement la composition de la poudre issue de chaque synthèse. C'est pourquoi nous aurons recours à l'analyse MEB-EDX pour connaître les proportions respectives du fer et du cobalt en phase solide. Nous vérifierons également la composition individuelle d'une particule par MET-EDAX, afin de nous assurer que les deux cations ont bien précipité ensemble pour former un oxyde bicationique et non de manière séparée pour donner deux oxydes simples Co_3O_4 et Fe_3O_4 .

3.1.2.3 *Influence du ratio en précurseurs introduits*

Par analogie avec les cobaltites de nickel, on va chercher à connaître la composition « réelle » des phases spinelles synthétisées, puisque, comme on l'a vu au paragraphe 2.2.2.2, la précipitation de deux cations ne se fait pas nécessairement dans les proportions introduites. C'est pourquoi nous avons introduit les précurseurs nitrates de cobalt et de fer dans trois proportions molaires cobalt/fer différentes : 10/90, 30/70 et 50/50.

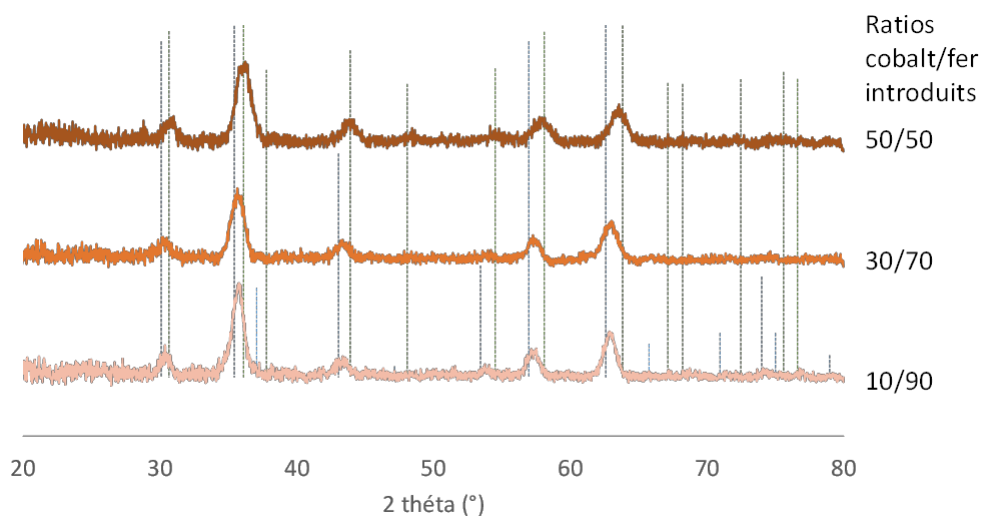


Figure 47 : Comparaison des diffractogrammes RX (Cu $K\alpha$) des poudres de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pour différents ratios Fe/Co introduits. Références : FeCo_2O_4 , en vert [JCPDS 016-3952] et CoFe_2O_4 , en bleu [JCPDS 022-1086]

Les diffractogrammes RX correspondants en Figure 47 font tous apparaître les pics caractéristiques d'une phase spinelle. Cependant, on observe un décalage significatif de ces pics en fonction de la composition. En effet, à un taux de cobalt introduit important (70%), les pics expérimentaux correspondent aux pics de référence de la phase FeCo_2O_4 . A l'inverse et comme attendu, à plus faible taux de cobalt, les positions des pics de diffractions sont plus proches de ceux de la phase CoFe_2O_4 . Ce décalage est attribué à une modification du paramètre de maille, qui témoigne de l'insertion du fer et du cobalt au sein de la même maille cristalline dans des proportions différentes en fonction du ratio en précurseurs.

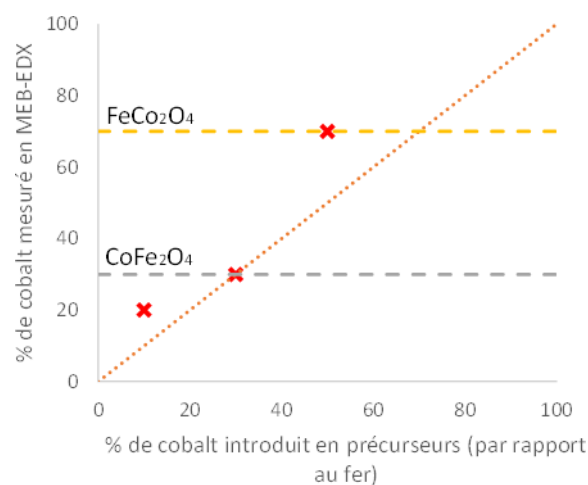


Figure 48 : Comparaison entre le taux de cobalt ($\% \text{Co}/(\text{Fe}+\text{Co})$) introduit en précurseurs et le taux mesuré en phase solide par MEB-EDX

La comparaison entre le ratio cobalt/fer des cations en solution initiale et en phase solide montre que mis à part pour la composition cobalt/fer 30/70 (sur la ligne rouge en pointillé, qui correspond à un ratio égal en précurseurs et au sein des nanoparticules), les autres phases solides sont systématiquement plus riches en cobalt que la solution de départ, comme c'était le cas pour les cobaltites de nickel obtenues à $\text{pH} > 10$ et décrites plus haut. La première explication pour expliquer ces « anomalies » de composition serait donc, comme pour le cas des cobaltites de nickel, la solubilité plus importante du fer (par rapport au cobalt) à $\text{pH} 11$. Le cas de la composition $\text{Co/Fe} = 70/30$ (pour un ratio Co/Fe introduit de 50/50) pourrait indiquer une stabilité particulière du spinelle FeCo_2O_4 , dans lequel les sites octaédriques sont occupés pour moitié par les cations Co^{3+} et pour l'autre moitié par les cations Fe^{3+} tandis que Co^{2+} se situe en site tétraédrique. Les cations qui n'ont pas cristallisé restent en solution, comme cela est indiqué par la coloration du surnageant à la fin de la synthèse. La littérature ne permet ni d'infirmer, ni de confirmer la stabilité particulière de la phase FeCo_2O_4 .

D'autre part, pour la composition en précurseurs cobalt/fer 30/70 très proche de CoFe_2O_4 , la phase spinelle CoFe_2O_4 se forme spontanément. Pour le ratio introduit $\text{Co/Fe} = 10/90$, il est aussi possible que la précipitation ait lieu avec une évolution spontanée du solide vers la composition proche la plus stable CoFe_2O_4 , conduisant ainsi à un enrichissement en cobalt ($\text{Co/Fe} = 20/80$ dans le solide).

L'évolution des tailles de domaines cristallins, évaluées par la méthode de Scherrer, en fonction de la composition mesurée par MEB-EDX met en évidence que pour les compositions proches $\text{Co/Fe} 20/80$ effectifs et $30/70$ effectifs, les tailles de cristallites sont comparables (moins de 0,5 nm d'écart), et proches de 7 nm. Pour une composition plus riche en cobalt, $70/30$ effectifs ($50/50$ introduit) par contre, les cristallites sont plus petites et de taille environ 5 nm. Cet écart significatif montre que la composition du spinelle (CoFe_2O_4 ou bien FeCo_2O_4) influe sur la taille de cristallites. En effet, selon la composition introduite, nous avons vu d'après la couleur du surnageant et les analyses MEB-EDX qu'une partie des cations (essentiellement le fer) reste en solution. Pour cette raison, la concentration en précurseurs effectivement impliqués dans les processus de nucléation-croissance est différente, ce qui pourrait influencer les cinétiques de nucléation-croissance en jeu et donc, *in fine*, la taille des particules formées.

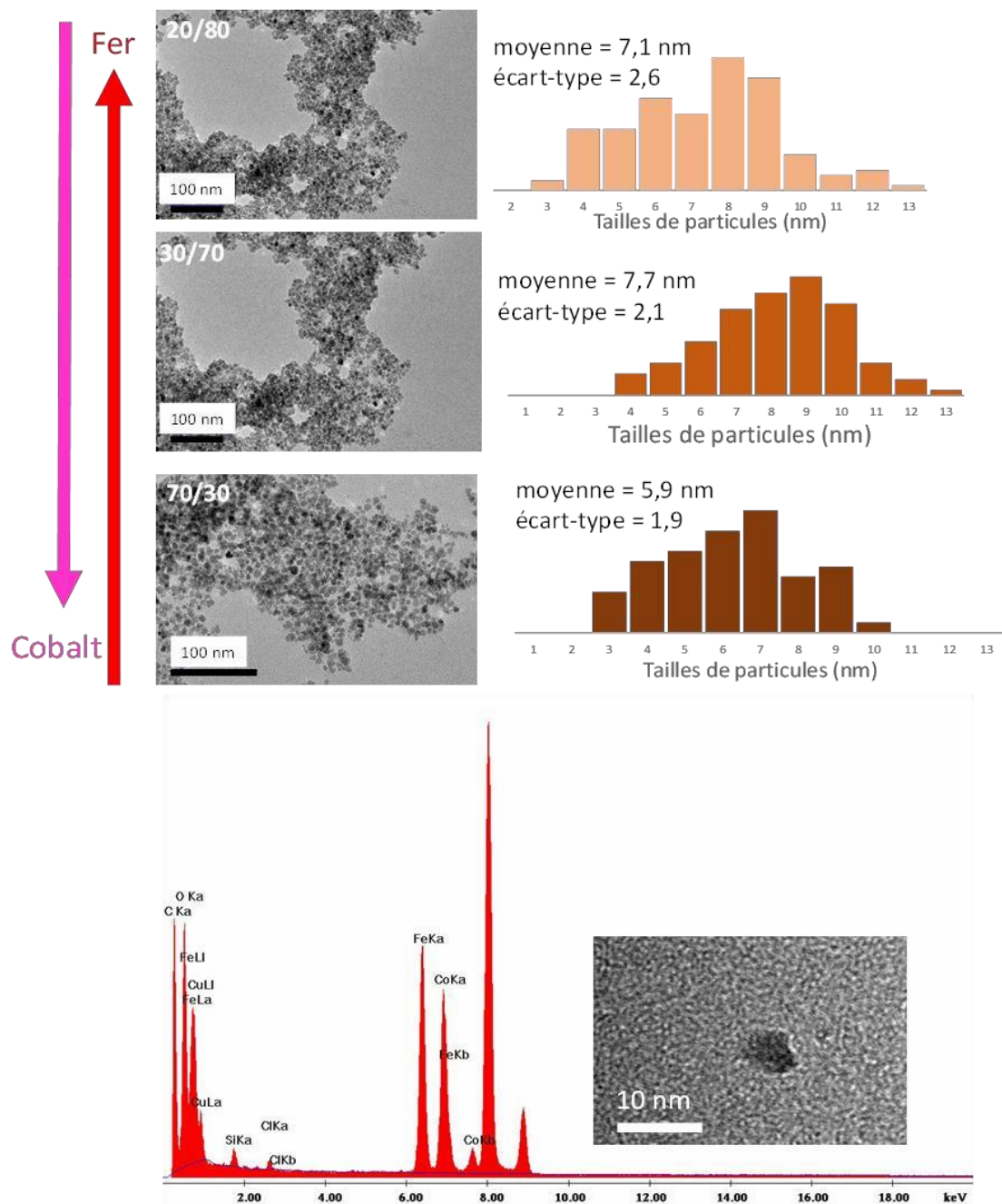


Figure 49 : En haut : Clichés MET des échantillons pour différents ratios cobalt/fer mesurés par MEB-EDX sur la poudre (à gauche) et distributions de tailles de particules pour 100 nanoparticules mesurées (à droite). **En bas :** MET-EDAX sur une particule isolée (cliché à droite)

Ce constat est confirmé par les distributions en taille de nanoparticules des différents échantillons. On s'aperçoit qu'ils possèdent la même morphologie de nanoparticules sphériques de forme régulière et de taille moyenne variant de 7,7 nm pour le ratio cobalt/fer 30/70 à 5,9 nm pour le ratio inverse 70/30.

Enfin, nous avons voulu démontrer que les ratios cobalt/fer mesurés par MEB-EDX à l'échelle de la poudre correspondaient bien à des oxydes bicationiques et non à un mélange de

nanoparticules constituées d'oxyde de cobalt d'une part et d'oxyde de fer d'autre part. En effet, on vient de voir que la cristallisation à partir de deux précurseurs était un phénomène complexe et que la composition de la phase solide ne pouvait pas être *a priori* directement déduite de celle de la solution à partir de laquelle a lieu la précipitation. En outre, dans les conditions de pH et de température de cette synthèse, rien n'indique qu'il n'est pas plus favorable de former séparément les deux oxydes plutôt qu'un oxyde mixte qui nécessite que les deux cations se répartissent dans les sites du spinelle. C'est pourquoi, pour confirmer que l'on obtient bel et bien un oxyde mixte, nous avons réalisé des mesures en MET-EDAX sur plusieurs nanoparticules isolées. Pour des raisons de calibration de l'appareil, ces mesures ne sont pas quantitatives vis-à-vis des proportions cobalt/fer mais servent juste à montrer que les deux éléments sont présents au sein d'une même particule. C'est bien ce que l'on vérifie d'après la *Figure 49* (cette mesure a été réalisée et confirmée sur 25 particules différentes isolées).

3.1.2.3. Influence de la durée de synthèse

Nous avons cherché à optimiser le temps de synthèse, l'étape d'ajustement de pH et la température de façon à obtenir des nanoparticules de plus petite taille et de haute cristallinité en des durées les plus courtes possibles. Le premier paramètre étudié est la durée du plateau de température, étant donné que l'on a choisi d'adapter un protocole de synthèse hydrothermale conventionnelle nécessitant 10 heures de chauffage. Nous avons choisi de faire varier la durée de la synthèse micro-onde entre 60 minutes à 2 minutes pour une montée en température en 25 secondes (*Figure 50*).

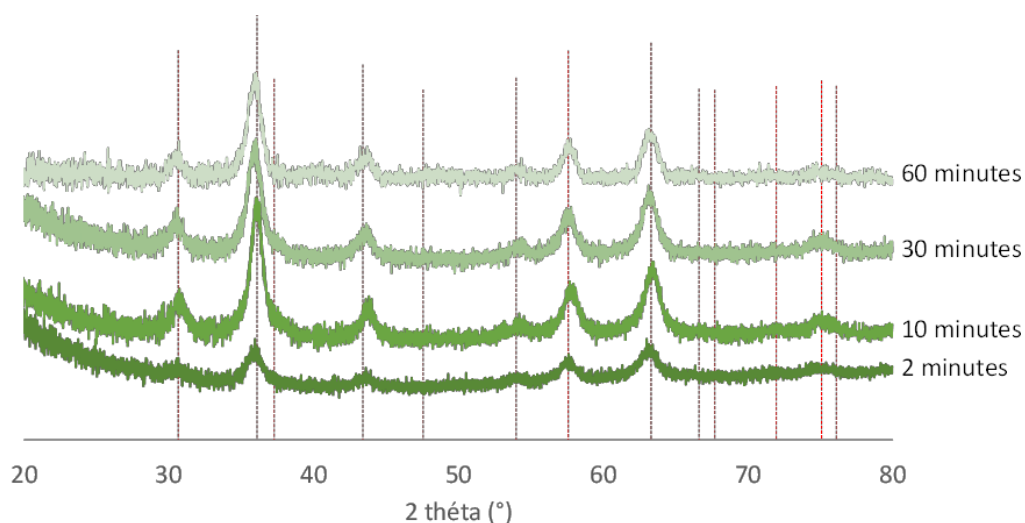


Figure 50 : Comparaison des diffractogrammes RX (Cu K α) des poudres de CoFe_2O_4 synthétisées pour différentes durées de synthèses. Référence : CoFe_2O_4 [JCPDS 022-1086].

Les diffractogrammes en *Figure 50* font apparaître les pics caractéristiques de la phase spinelle CoFe_2O_4 , la durée de synthèse n'a donc pas d'impact sur la phase obtenue. En revanche, le diffractogramme de la poudre obtenue à 2 minutes possède des pics plus larges que ceux des poudres synthétisées avec des durées plus longues. Ainsi, la durée de chauffage a une influence soit sur la taille des domaines cristallins, soit sur la cristallinité des particules. L'analyse Scherrer des tailles de cristallites *Tableau 12* met en évidence une légère évolution croissante de la taille des domaines cristallins avec le temps de chauffage, passant de 7 nm pour 2 minutes de chauffage à 9 nm pour une heure.

Durée de chauffage	2 minutes	10 minutes	30 minutes	60 minutes
Taille de cristallite	7 nm	7 nm	8 nm	9 nm

Tableau 12 : Tailles des domaines cristallins calculées d'après les diffractogrammes RX par la méthode de Scherrer.

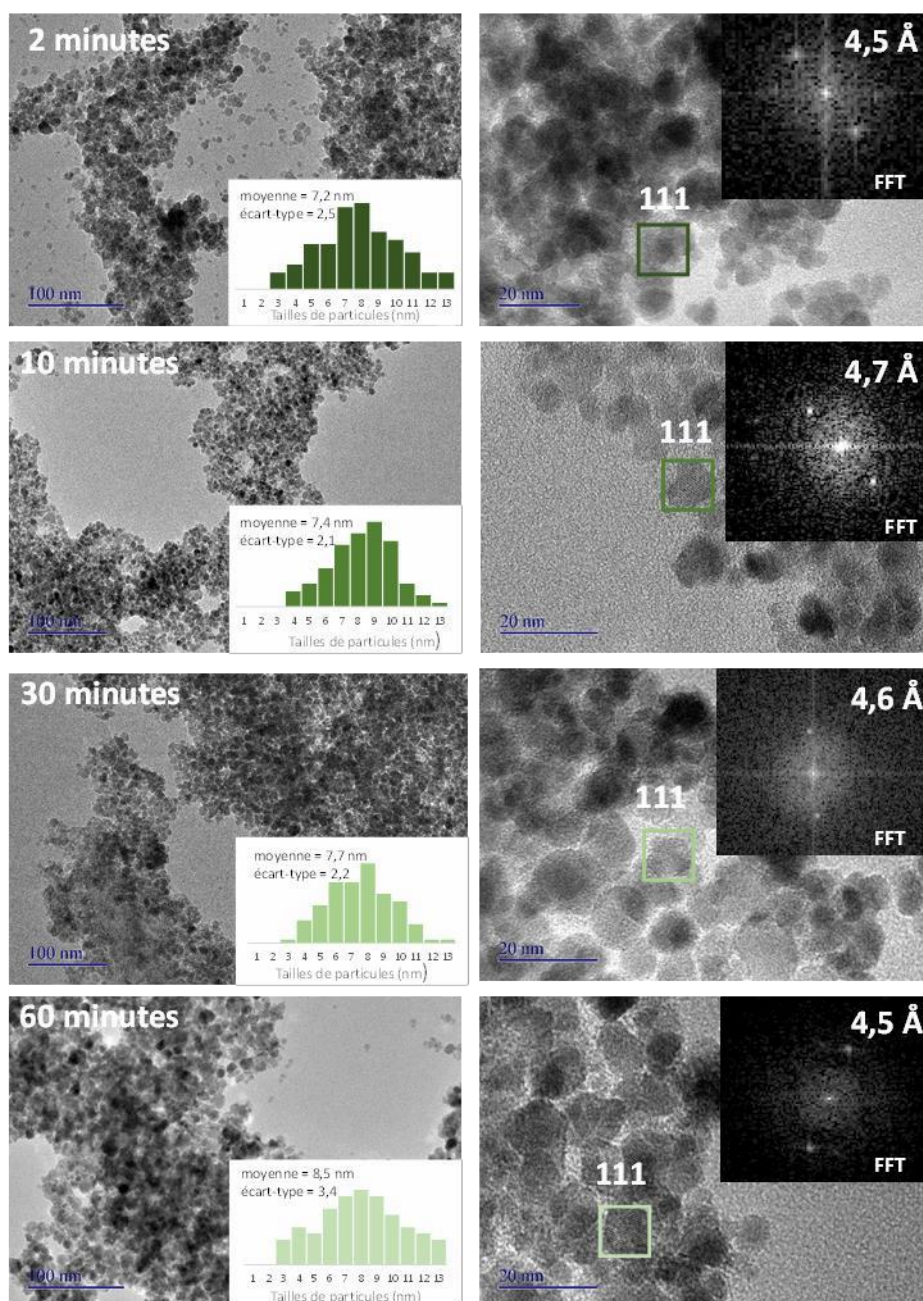


Figure 51 : Clichés TEM des échantillons de cobaltite de fer pour différentes durées de chauffage avec distributions de tailles mesurées à partir de 100 nanoparticules (à gauche) et clichés haute résolution correspondant aux mêmes échantillons (à droite) avec transformées de Fourier correspondantes (en insert).

D'autre part, les images MET pour les mêmes échantillons que ceux analysés par DRX sont regroupées *Figure 51*. Celles de gauche montrent que ces échantillons présentent une morphologie identique, composée de nanoparticules sphériques de taille comprise entre 3 et 15 nm. La taille moyenne des particules a tendance à croître avec la durée de chauffage (de 7,2 nm pour 2 minutes de chauffage à 8,7 nm pour un chauffage d'une heure), en accord avec

l'analyse Scherrer faite à partir des diffractogrammes RX. On peut donc en conclure que la formation des particules a essentiellement lieu pendant les deux premières minutes de la synthèse. Au-delà, la taille des particules a tendance à augmenter légèrement. Les images à haute résolution mettent en évidence la présence des franges de réseau indexées selon la structure spinelle et qui indiquent le caractère monocristallin des particules pour tous les échantillons. Tous ces éléments nous permettent de conclure que la durée de synthèse n'affecte pas la cristallinité des nanoparticules sphériques mais que par contre la taille des particules augmente avec le temps de chauffage. Enfin, il faut prendre en considération le rendement de synthèse pour déterminer la durée optimale de chauffage pour l'obtention des nanoparticules cobaltites de fer. Entre 10 minutes et 1 h de chauffage, le surnageant est transparent, avec des rendements finaux autour de 80% tandis qu'à l'issue de 2 minutes au four micro-onde, le surnageant reste coloré, avec un rendement de 54%. Pour cette raison, le temps de chauffage choisi par la suite est de 10 minutes ce qui permet de faire un compromis entre taille de particules la plus petite possible et rendement optimal.

3.1.2.4. Influence du pH et de la base

Le second paramètre critique correspond au pH de précipitation et à la base employée. En effet, comme vu aussi bien pour l'oxyde de cobalt Co_3O_4 que pour les cobaltites de nickel, la phase obtenue peut être sensible à l'ajustement du pH de précipitation. En particulier pour les deux cas mentionnés, la variation du pH dans une gamme entre 9 et 11 conditionne l'obtention d'un hydroxyde ou d'un oxyde. En outre, dans la littérature, la soude est systématiquement employée pour ajuster le pH du mélange de précurseurs, c'est pourquoi nous avons cherché à savoir si l'emploi d'une autre base, l'ammoniaque, avait également un effet sur la phase obtenue ou sur la morphologie des nanoparticules comme c'était le cas pour les cobaltites de nickel avec l'urée (cf. paragraphe 2.1.1). Nous avons donc choisi de faire varier le pH de précipitation entre 9 et 11 à l'aide d'une solution d'ammoniaque à 28% et à comparer les produits obtenus à ceux d'une synthèse avec le pH ajusté à 11 par une solution de soude.

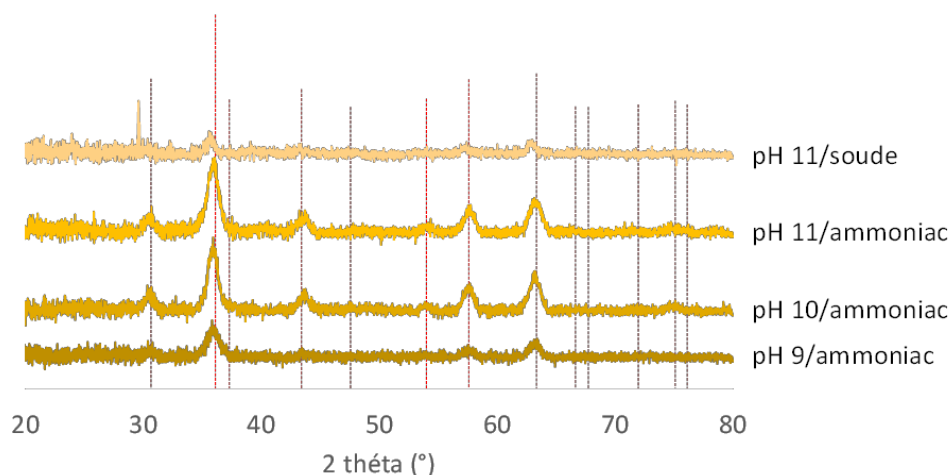


Figure 52 : Comparaison des diffractogrammes RX (Cu K α) des synthèses de CoFe₂O₄ à différents pH de précipitation et base employée Référence : CoFe₂O₄, [JCPDS 022-1086]

Les diffractogrammes en *Figure 52* mettent en évidence la synthèse d'une phase spinelle quel que soit le pH lorsque l'on utilise l'ammoniaque comme base. Pour la soude à pH 11, la qualité du diffractogramme ne permet pas d'attribuer les pics de diffraction avec certitude. Les tailles de cristallites évaluées à partir des diffractogrammes sont comprises entre 7 et 10 nm (cf. Tableau 13).

pH de précipitation	pH 9	pH 10	pH 11	pH 11/NaOH
Taille de cristallite	8,5 nm	8 nm	7 nm	Non mesurable

Tableau 13 : Tailles des domaines cristallins calculées d'après les diffractogrammes *Figure 52* par la méthode de Scherrer

On remarque que la taille moyenne des domaines cristallins diminue lorsque le pH augmente de 9 et 11 avec l'ajout d'ammoniaque, pour atteindre 7 nm à pH 11. On en déduit que la valeur du pH a un effet sur la taille des particules et peut donc servir à ajuster cette taille moyenne entre 7 et 8,5 nm.

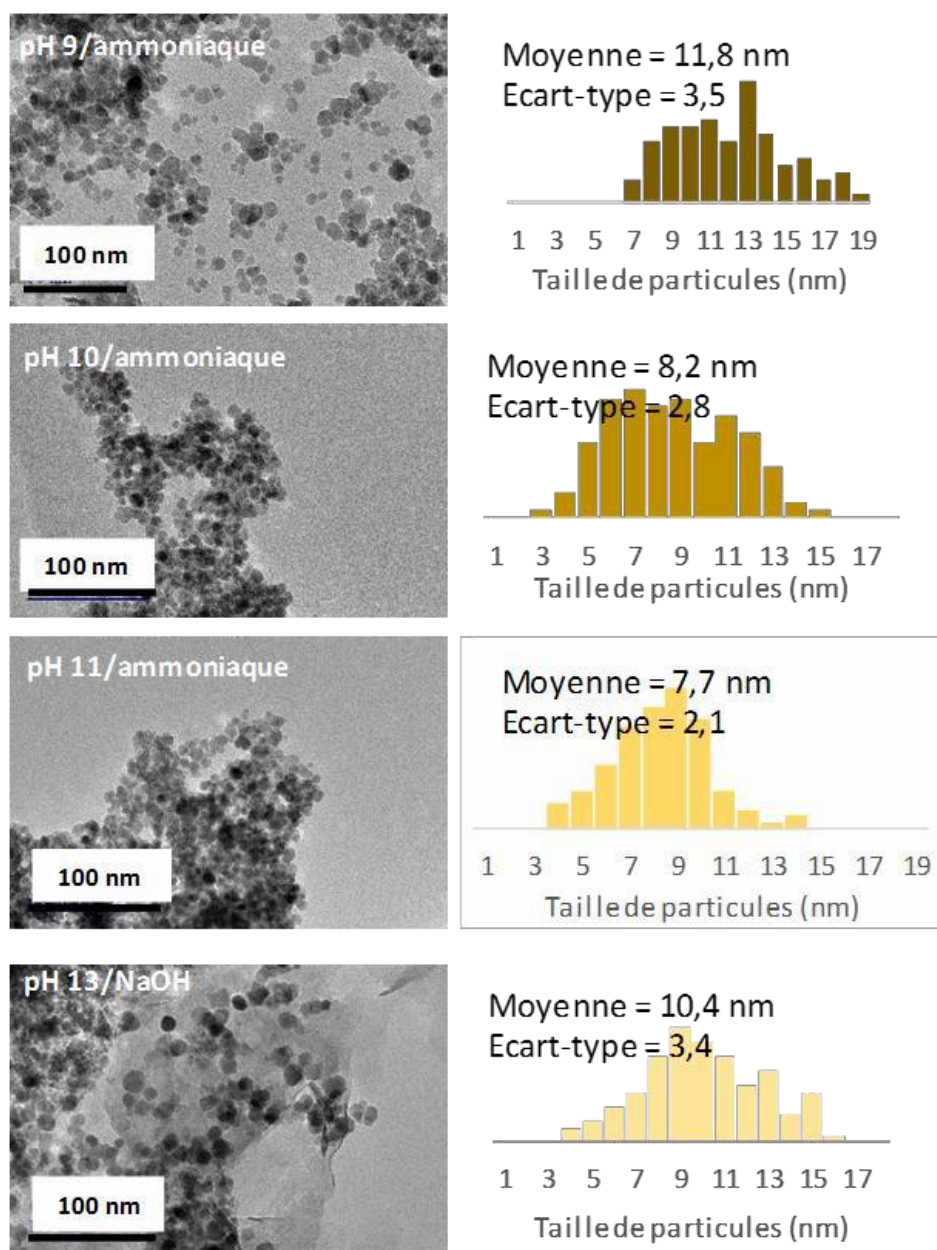


Figure 53 : Clichés MET des échantillons de cobaltite de fer pour différents pH de précipitation et bases employées (à gauche) et distributions de tailles de particules pour 100 nanoparticules mesurées (à droite)

Les images MET *Figure 53* montrent la morphologie des échantillons pour plusieurs pH de précipitation. Lorsque la solution d'ammoniacque est utilisée, on obtient des nanoparticules sphériques de tailles moyennes décroissantes (de 11,8 à 7,7 nm) avec l'augmentation du pH de 9 à 11. La distribution en taille des particules est aussi de plus en plus étroite au fur et à mesure que le pH croît. Ces observations corroborent l'analyse des diffractogrammes en *Figure 52*. Enfin, quand la soude est la base employée, on constate une morphologie différente, avec un mélange de nanoparticules d'une taille moyenne de 10,4 nm

et de feuillets plus faiblement contrastés (donc moins épais) sans forme particulière. On peut faire l'hypothèse qu'il s'agit de feuillets d'hydroxyde dont la formation serait favorisée par la présence de soude. En conclusion, pour obtenir la taille de particules la plus petite possible et la phase spinelle CoFe_2O_4 , on va employer l'ammoniaque comme base de précipitation, à pH 11.

D'autre part, cette série d'échantillons a permis de montrer que le pH offrait la possibilité de contrôler la taille des nanoparticules : en effet, en augmentant le pH de précipitation, on obtient des particules de plus petites tailles. Ce phénomène a déjà été observé et reporté dans la littérature⁸⁵ pour des particules de magnétite Fe_3O_4 . En effet, la basicité de la solution implique des équilibres de protonation-déprotonation des groupements hydroxylés en surface des particules. Changer le pH peut donc modifier ces équilibres et par conséquent la charge électrostatique en surface. La diminution du pH, en changeant la composition chimique en surface, va entraîner la diminution de la tension interfaciale γ , car d'après la loi de Gibbs $d\gamma = -\Gamma_i d\mu_i$, avec Γ_i la densité d'espèces adsorbées i de potentiel chimique μ_i . Ainsi la contribution surfacique à l'enthalpie libre de formation des particules ($dG = \gamma dA$, avec A l'aire de l'interface) est abaissée, ce qui permet d'avoir de plus grandes interfaces particules/solution et donc de plus grosses particules en taille. Il est possible d'avancer une autre explication en se fondant sur le diagramme de Pourbaix du fer (cf. chapitre 1) : en effet, à pH plus élevé, la solubilité du fer est plus faible et donc la sursaturation de la solution plus importante et plus rapide, ce qui expliquerait la taille plus petite des particules en milieu plus basique. Cette deuxième explication paraît néanmoins moins satisfaisante dans la mesure où dans le cas des cobaltites de fer nous avons montré qu'une partie du fer reste en solution à l'issue de la synthèse.

3.1.3. $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{RGO}$ N, S

3.1.3.1. *Rappel du protocole de synthèse*

Comme pour les cobaltites de nickel supportées sur N, S RGO, les cobaltites de fer sont ici déposées sur N, S RGO, selon un protocole identique :

- La poudre de N, S RGO est dispersée dans un mélange eau/éthanol à 50/50 en volume à raison de 1mg/mL de liquide

- Cette suspension est traitée sous ultrasons durant 1 heure pour assurer l'exfoliation des feuillets de RGO.
- Les précurseurs nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont mis en solution dans la suspension de RGO maintenue sous agitation. Les proportions de cations introduits Co^{2+} et Fe^{3+} sont variables et la concentration globale des deux précurseurs est égale à 0.02 mol/L.
- Sous agitation, 2,5 mL d'une solution d'ammoniaque à 28% en masse sont ajoutés pour précipiter les précurseurs
- Le mélange est chauffé sous agitation pendant 10 minutes à 180 °C au micro-onde monomode.
- Enfin, la poudre noire et magnétique obtenue est récupérée au choix par centrifugation ou à l'aide d'un aimant, lavée à l'eau MilliQ jusqu'à un pH neutre et séchée à 45°C dans une étuve sous vide.

Les paramètres de synthèse choisis pour les cobaltites de fer supportées sont identiques à ceux donnés dans le *Tableau 11* et correspondent aux conditions optimisées vis-à-vis de la taille des particules et du rendement de synthèse. En outre, le traitement du N, S RGO se fait conformément au mode opératoire défini au chapitre 2. Nous avons choisi de faire varier le ratio entre les cations au sein du spinelle, afin d'évaluer l'impact de la composition sur les performances électrochimiques du catalyseur.

3.1.3.2. Variations des proportions fer/cobalt dans les systèmes supportés

Nous avons fait varier le taux de fer vis-à-vis du cobalt Co/Fe de 10/90 à 90/10. Les ratios fer/cobalt indiqués correspondent aux ratios mesurés en phase solide. En outre, les spinelles « monocationiques » Co_3O_4 et Fe_3O_4 supportés sur N, S RGO ont également été synthétisés pour servir de référence. Les diffractogrammes correspondant (cf. *Figure 54*) ont été obtenus à l'IC2MP sur cathode au cobalt.

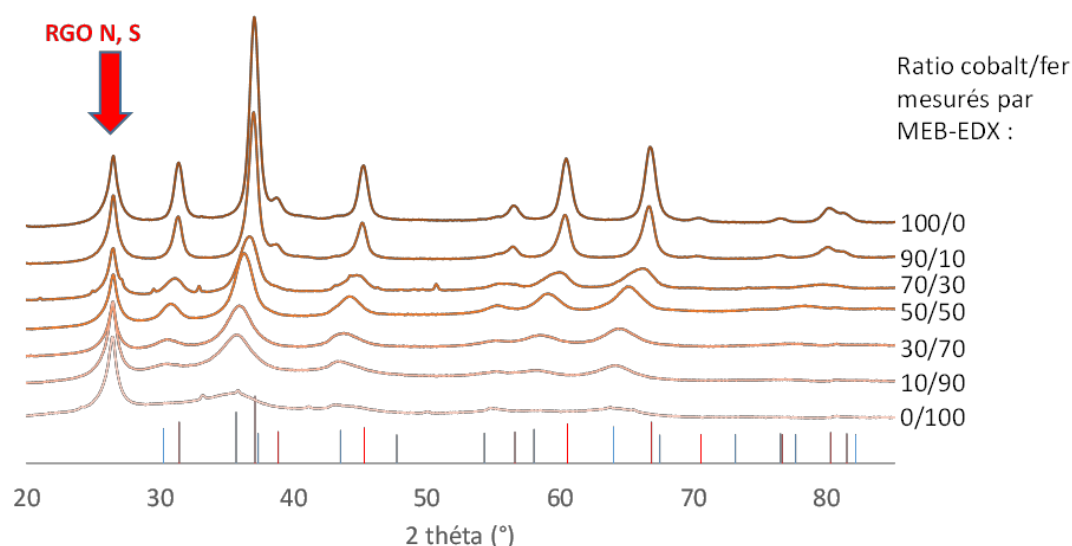


Figure 54 : Diffractogrammes RX (Co K α) des oxydes bicationiques supportés sur N, S RGO pour différentes compositions. Références : Co₃O₄ en rouge [JCPDS 042-1467] et Fe₃O₄ en bleu [JCPDS 065-3107]

Le premier pic situé à environ 26° et dont l'intensité ne varie pas correspond au N, S RGO. Il sert de référence interne pour déterminer la position relative des pics d'un échantillon à l'autre. Les autres pics correspondent aux pics caractéristiques d'une phase spinelle, à la fois en termes d'intensités relatives et de positionnement. Seule la composition 70/30 en cobalt/fer fait apparaître des pics supplémentaires, signe de la présence d'une phase secondaire, non identifiée. D'autre part, on s'aperçoit que plus le spinelle est riche en fer, plus les pics de diffraction sont larges et mal définis. Ceci est confirmé par l'analyse Scherrer qui montre que la taille de cristallite augmente fortement avec le ratio Co/Fe.

Ratio Co/Fe	10/90	30/70	50/50	70/30	90/10	100/0
Taille de cristallite	3 nm	3,5 nm	4 nm	5,5 nm	8,5 nm	9,5 nm

Tableau 14 : Tailles des domaines cristallins calculées d'après les diffractogrammes RX par la méthode de Scherrer

Enfin, la variation de composition entraîne un décalage des pics, depuis la référence Co₃O₄ à la référence Fe₃O₄, de paramètres de maille respectifs 8.065 Å et 8.3958 Å.

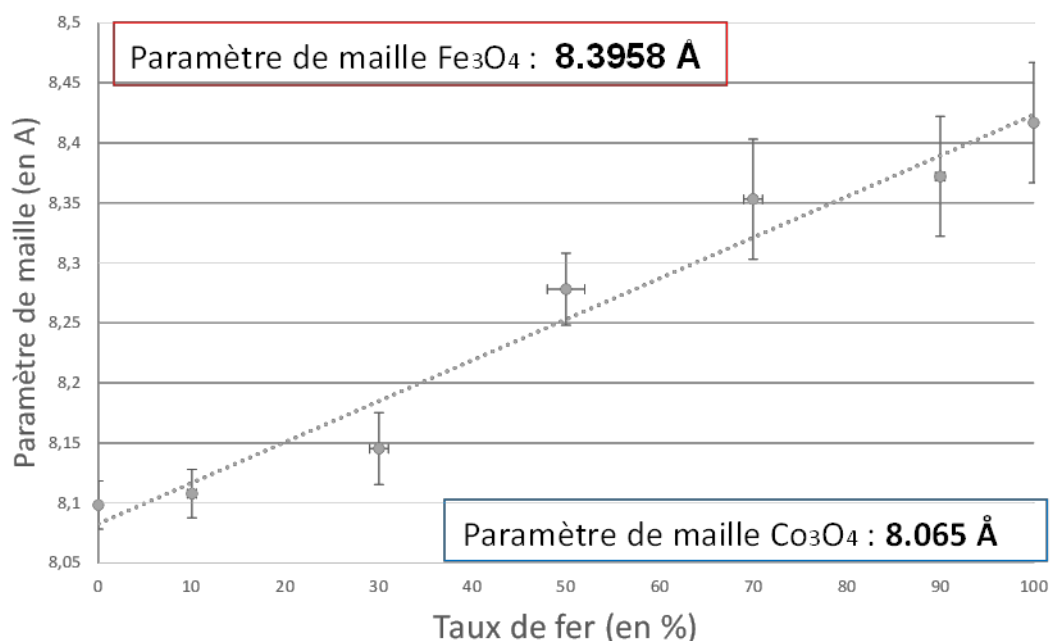


Figure 55 : Variation du paramètre de maille entre Fe_3O_4 et Co_3O_4 calculé à partir des diffractogrammes en Figure 54 (pour le pic 440 entre 65 et 70°) en fonction de la composition réelle mesurée par MEB-EDX de la phase solide.

Le paramètre de maille est reporté en fonction du taux de fer (% Fe/(Fe+Co)) (Figure 55) et suit la loi de Vegard, indiquant le spinelle contient les deux cations à la fois. Il est impossible de confirmer cette conclusion par MET-EDAX, car la présence du support rend les nanoparticules très proches les unes des autres et il est difficile d'isoler une seule particule pour l'analyse.

2.3.2.3 Morphologie des hétérostructures spinelles/N, S RGO

La microscopie électronique en transmission (Figure 56) montre que les nanoparticules de spinelles sont effectivement déposées sur les feuillets de RGO. Ces particules sont de forme sphérique et de taille variant de quelques nanomètres, pour les compositions les plus riches en fer, à une dizaine de nanomètres, pour Co_3O_4 sur N, S RGO. D'autre part, pour un même taux de charge mesuré par ATG, on constate que la répartition des particules sur les feuillets de N, S RGO est beaucoup plus homogène pour les échantillons plus riches en cobalt, même si pour tous les échantillons présentés, le taux de particules qui nucléent hors feuillet reste faible (inférieur à 5%).

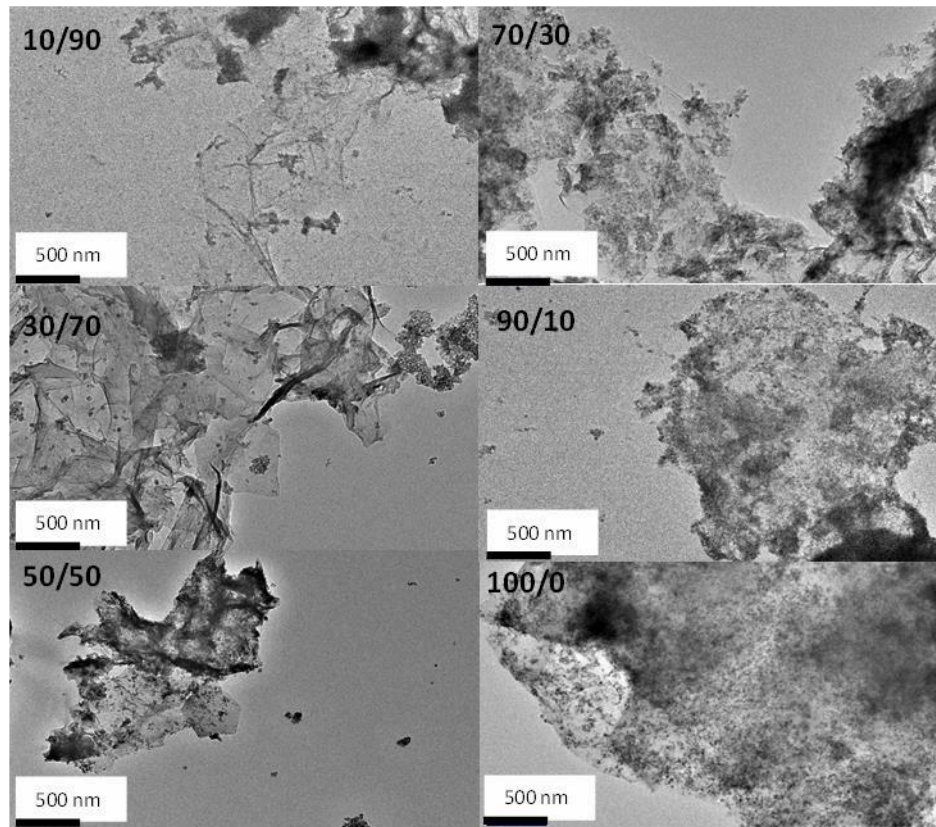


Figure 56 : Clichés MET des hétérostructures oxydes/N, S RGO pour différents ratio cobalt/fer.

Ainsi on peut tirer deux conclusions de ces clichés :

- D'une part, en accord avec l'analyse Scherrer, l'augmentation de la quantité de fer a pour conséquence une diminution de la taille des particules
- D'autre part, les particules ont tendance à s'agglomérer entre elles pour des compositions plus riches en fer. On peut émettre l'hypothèse que la création d'une interface RGO/oxyde est plus favorable qu'une interface oxyde/oxyde pour les oxydes riches en cobalt, alors que pour les oxydes riches en fer ce serait plutôt l'inverse.

Enfin, nous avons comparé deux échantillons issus de synthèses utilisant les paramètres définis 3.1.2.1 en présence de N, S RGO et en l'absence de N, S RGO. Une différence subsiste néanmoins entre ces deux synthèses : dans le cas supporté nous avons employé une concentration en précurseurs de 0,02 mol/L tandis que pour la synthèse en l'absence de graphène la concentration globale était de 0,1 mol/L.

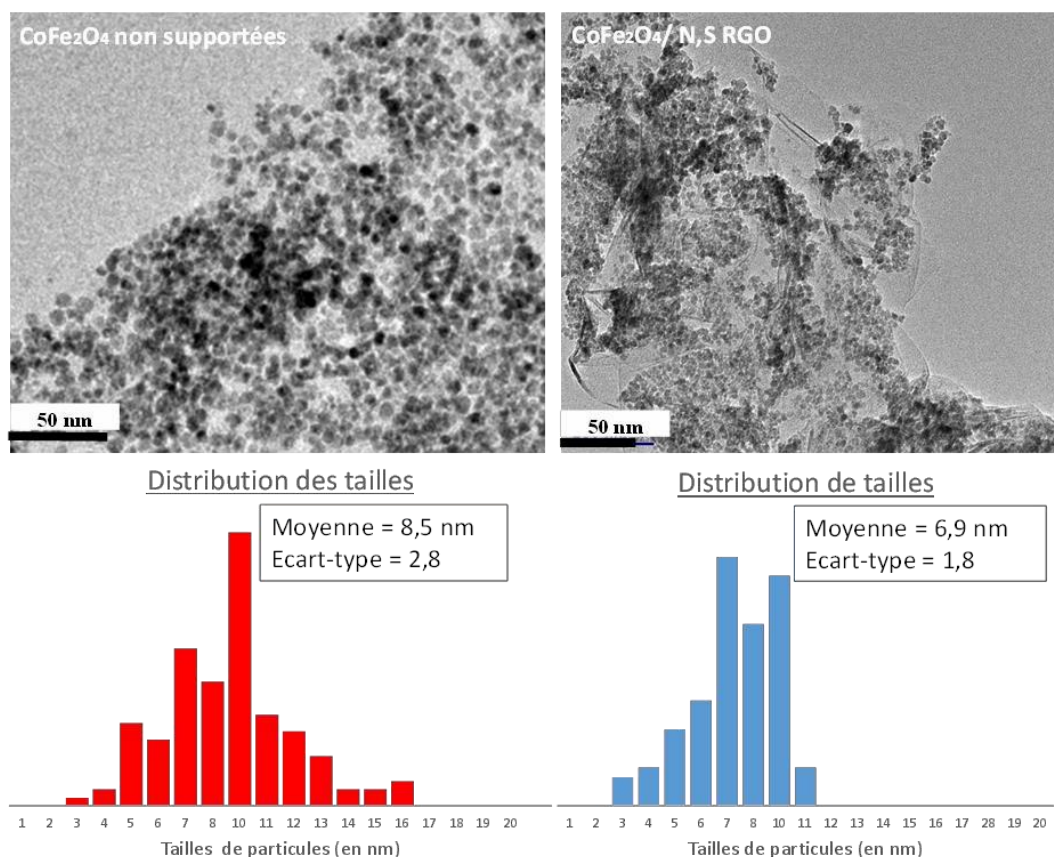


Figure 57 : Clichés MET de nanoparticules de cobaltites de fer supportées sur N, S RGO (à droite) et non supportées (à gauche)

Les clichés MET *Figure 57* font apparaître pour les deux échantillons des particules de forme isotrope, déposées uniquement sur les feuillets de N, S RGO lorsque ceux-ci sont introduits. Les particules de cobaltites de fer sans support présentent une taille moyenne de 8,5 nm, plus grande que pour les particules greffées. De plus, les distributions en tailles présentent des allures différentes. On peut attribuer la plus petite taille des particules supportées à la nucléation hétérogène sur le RGO, qui crée de nombreux « points d'accroche » et donc donner lieu à de plus nombreux nucléi, que dans le cas des particules seules, donc plus de particules et des particules plus petites. Néanmoins, il faut modérer cette conclusion par l'influence potentielle de la différence de concentration d'un facteur 5 entre les deux échantillons.

3.1.3.3. XPS

Tout d'abord, les spectres XPS analysées à l'UCCS des spinelles supportés à base de fer ou de cobalt vont nous servir de référence pour savoir si la présence de RGO affecte la phase obtenue. Ensuite, les spectres des spinelles bicationiques pour différentes compositions

nous donneront des indications sur les éventuels changements dans les environnements respectifs du fer et du cobalt. Nous ne montrerons que les spectres XPS acquis dans la zone d'énergie de liaison du fer 2p et du cobalt 2p car dans la zone du carbone, aucun changement n'est observé, ce qui prouve que ni le traitement micro-onde, ni la nucléation des particules n'impactent la structure graphitique, le taux de réduction ou bien le dopage du RGO.

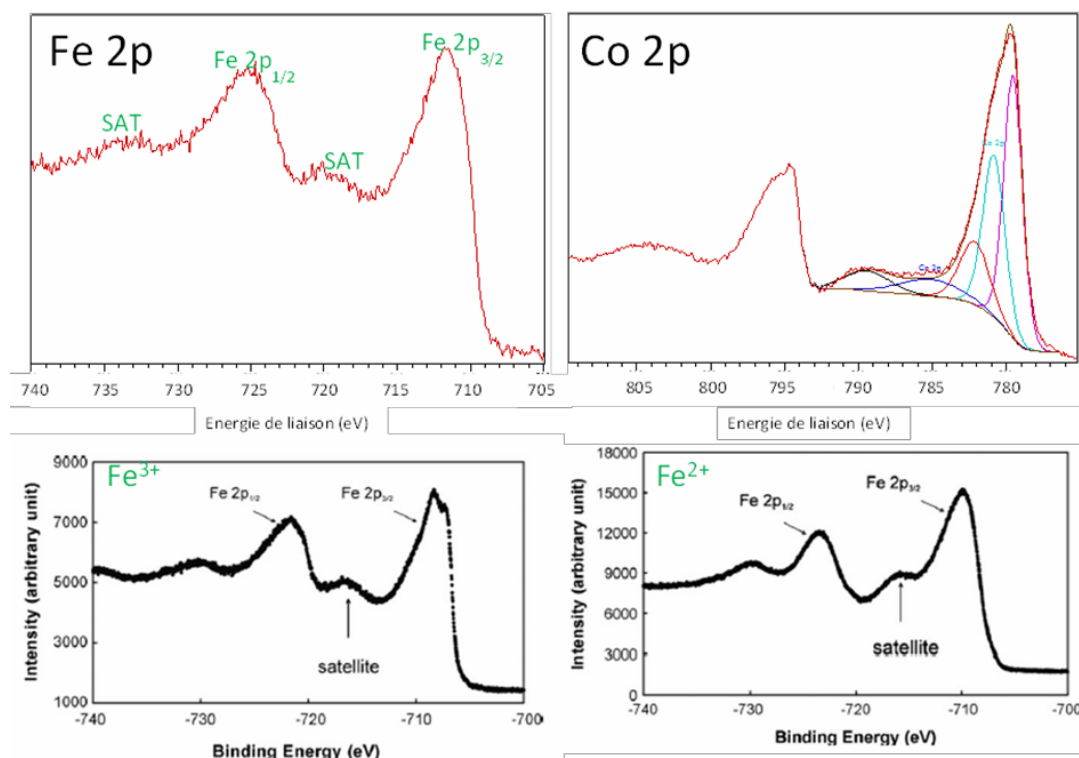


Figure 58 : Spectres XPS du spinelle Fe_3O_4 (en haut à gauche) et Co_3O_4 (en haut à droite) synthétisés au laboratoire. Spectres XPS issus de la littérature pour Fe^{3+} (échantillon Fe_2O_3) et Fe^{2+} (échantillon Fe_2SiO_4)⁸⁶

D'après la Figure 58, le spectre XPS du spinelle Fe_3O_4 (magnétite) est identique à celui de la maghémite, Fe_2O_3 , ce qui signifierait que l'échantillon contient uniquement du Fe^{3+} . Or, cela est en contradiction avec la composition de la phase spinelle attendue Fe_3O_4 qui contient à la fois du Fe^{2+} et du Fe^{3+} . Quant au spectre de l'échantillon contenant seulement du cobalt, il correspond bien à une phase spinelle Co_3O_4 ⁶⁷.

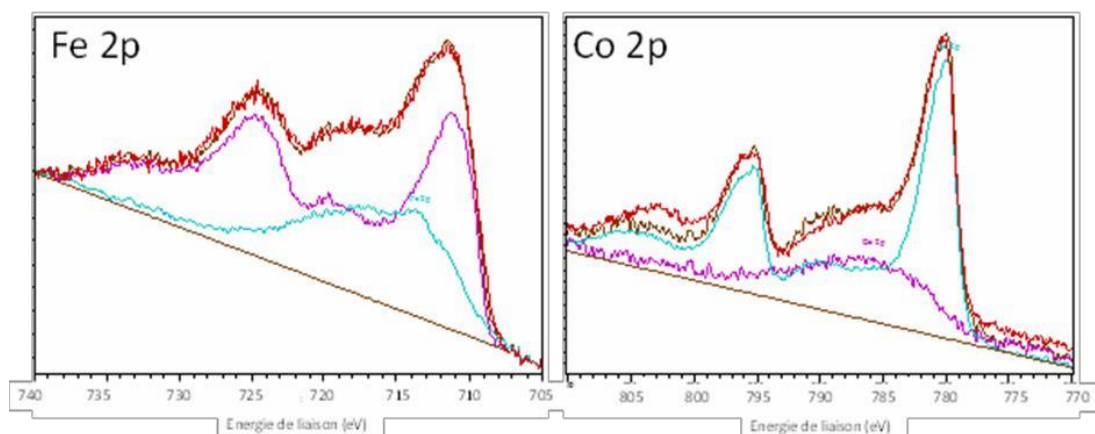


Figure 59 : Spectres XPS de l'hétérostructure CoFe₂O₄/N, S RGO pour les zones Fe 2p et Co 2p.

L'analyse des spinelles bicationiques supportés a tout d'abord confirmé les ratios fer/cobalt déjà mesurés par XPS sur les oxydes bicationiques non supportés. La Figure 59 montre des zones du spectre XPS correspondant à la phase CoFe₂O₄ (qui contient en principe du cobalt au degré d'oxydation II et du fer aux degrés d'oxydation II et III) qui est représentatif des spectres pour les autres compositions. On constate que l'environnement du fer (courbe rose, à gauche) correspond à Fe₂O₃ (Fe^{III}) tandis que celui du cobalt (courbe bleue, à droite) correspond à Co₃O₄. On observe donc à nouveau un spectre XPS pour le fer qui paraît en contradiction avec la DRX qui indique, elle, une phase spinelle.

Pour tenter d'expliquer ce résultat en apparence contradictoire, il faut revenir au protocole de synthèse (cf. paragraphe 3.1.3). Nous avons employé des précurseurs de fer III (Fe(NO₃)₃), ce qui d'après la littérature⁸⁵, conduit dans les mêmes conditions de pH et en l'absence de RGO et de cobalt à de l'hématite Fe₂O₃. En effet, pour synthétiser de la phase spinelle magnétite Fe₃O₄, il faut introduire du fer au degré d'oxydation II ou bien un réducteur susceptible de le former. On peut supposer, dans le cas des matériaux supportés, que le transfert d'électrons entre le RGO et le fer est suffisant pour réduire Fe³⁺. Or on n'observe la présence de Fe²⁺ en XPS sur aucun des échantillons bicationiques fer/cobalt. On peut donc émettre l'hypothèse que le stockage prolongé (pendant plusieurs mois) à l'air a oxydé les échantillons. Cet effet serait d'autant plus marqué que, comme on l'a vu au paragraphe 2.3.2.3, l'augmentation du taux de fer entraîne l'obtention de plus petites particules, plus réactives.

3.1.4. Propriétés électrochimiques

Les cobaltites de fer supportées sur N, S RGO ont été caractérisées en conditions d'OER à l'IC2MP.

3.1.4.1. Voltammétrie cyclique

La caractérisation par voltammétrie cyclique de l'échantillon (*Figure 60*) contenant exclusivement du fer met en évidence le fait que Fe^{3+} n'est à l'origine d'aucune vague d'oxydation dans la gamme de potentiel considérée. En effet d'après l'XPS, seul les cations Fe^{3+} sont présents en phase solide. De plus, on constate l'apparition de vagues d'oxydation et de réduction d'autant plus importantes que le taux de cobalt est élevé. Ces vagues correspondent en effet aux transitions $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ et $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ visibles également au sein des spinelles bicationiques nickel/cobalt (cf. paragraphe 1.1.1).

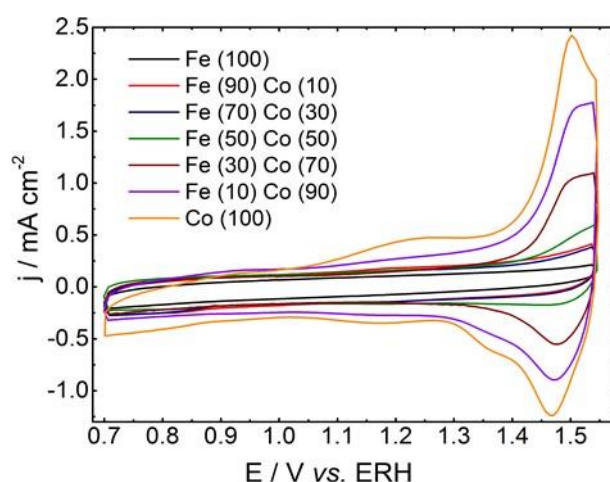


Figure 60 : Courbes de voltammétrie cyclique des différents matériaux $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{N, S RGO}$ (milieu KOH (1M) saturé en N_2 . $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$)

3.1.4.2. Activité électrocatalytique en OER

Les courbes de polarisation linéaire pour la réaction d'OER en *Figure 61* montrent que l'augmentation du taux de fer pour le spinelle bicationique fer/cobalt supporté sur RGO-N, S a pour effet d'augmenter la surtension η (de 397 mV pour Co_3O_4 à 51 mV pour Fe_3O_4) et donc de diminuer l'activité catalytique du catalyseur.

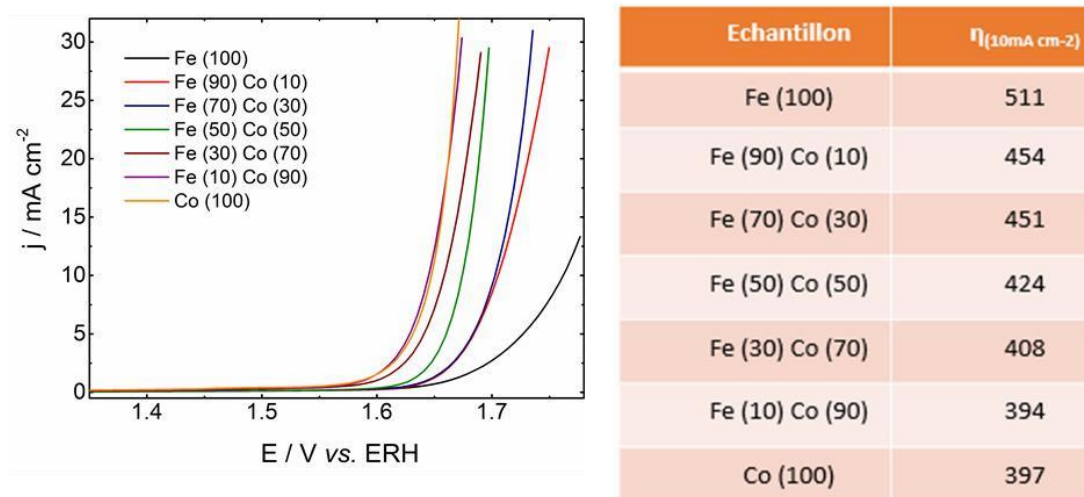


Figure 61 : Courbes de polarisation en OER enregistrées en milieu KOH (1M) saturé en O_2 . La vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant est de 1600 rpm, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

3.1.4.3. En ORR

Les courbes de polarisation pour la réaction d'ORR en Figure 62 montrent que l'augmentation du taux de fer a plutôt tendance à améliorer la catalyse en ORR, en abaissant la surtension mesurée pour une densité de courant de -1 mA.cm^{-2} . Il s'agit du résultat attendu d'après la littérature (cf. paragraphe 1.2.2), malgré les incertitudes sur la mesure. En effet, le dépôt du catalyseur sur électrode tournante ainsi que le potentiostat sont sources d'une incertitude comprise entre 5 et 10 mV. On peut donc dégager une tendance de cette série de mesures mais il est difficile de comparer les échantillons individuellement entre eux.

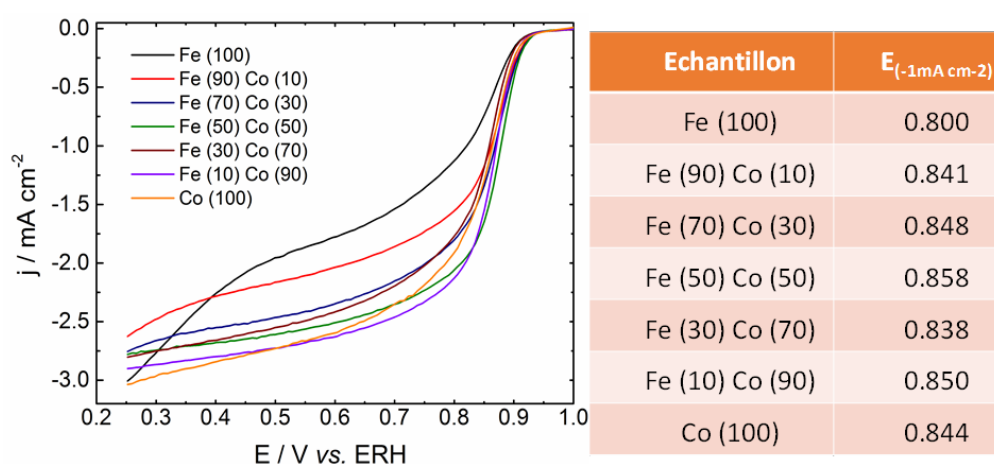


Figure 62 : Courbes de polarisation en ORR enregistrées en milieu KOH (1M) saturé en O_2 . La vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant est de 1600 rpm, $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

3.1.5. Etude Raman des spinelles CoFe_2O_4

2.3.2.4 Spectre Raman du spinelle « de référence » Co_3O_4

Co_3O_4 cristallise dans une structure spinelle normale $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}^{2-}$ (groupe d'espace $Fd3m$ (O_h^7)) avec Co^{2+} et Co^{3+} placés dans les sites tétraédriques et octaédriques respectivement. La maille élémentaire contient 14 atomes. En utilisant la théorie des groupes, la réduction de la représentation à 42 dimensions des modes vibrationnels (pour $k=0$) en une représentation irréductible donne :

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} + 5F_{1u} + 2A_{2u} + 2E_u + 2F_{2u}$$

D'après les règles de sélection, A_{1g} , E_g et les trois F_{2g} sont des modes actifs en Raman. Parmi les cinq F_{1u} , quatre sont actifs en infrarouge et le dernier est un mode acoustique. Les modes restants ($2A_{2u}$, $2E_u$, $2F_{2u}$) sont inactifs.

Les cinq modes prédits comme étant actifs en Raman par la théorie sont bel et bien observés dans la littérature⁸⁷. Le nombre d'onde et la largeur (FWHM) des bandes expérimentales en Raman sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Mode (phonon)	Nombre d'onde (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
F_{2g}	194.4	4.9
E_g	482.4	6.0
F_{2g}	521.6	9.5
F_{2g}	618.4	6.7
A_{1g}	691.0	6.2

Tableau 15 : Positions et largeurs (FWHM) des bandes résultant des modes de vibration actifs en Raman de Co_3O_4 à 312 K⁸⁷

Dans la littérature, on trouve également le spectre Raman de Co_3O_4 sous forme de nanoparticules cette fois-ci (Figure 63). Dans la zone de nombre d'onde comprise entre 100 et 800 cm^{-1} , on identifie bien cinq bandes (194, 476, 518, 612, 678 cm^{-1}) correspondant aux cinq modes de vibration actifs en Raman précédemment décrits pour le bulk Co_3O_4 (A_{1g} , E_g et deux F_{2g}).

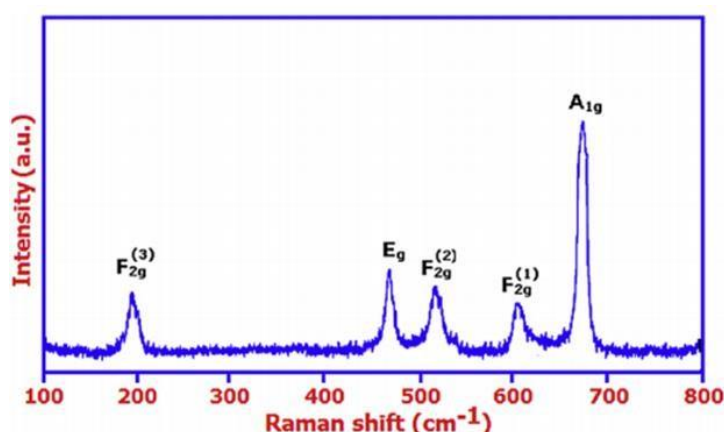


Figure 63 : Spectre Raman de nanoparticules Co_3O_4 ⁸⁸

Ces valeurs de déplacement Raman sont cohérentes avec celles du Co_3O_4 cristallisé pur, ce qui confirme que les nanoparticules de Co_3O_4 ont la même structure cristalline que le bulk. En revanche, la position des bandes paraît décalée (jusqu'à 13 cm^{-1}) vers les bas nombres d'onde. Ceci peut s'expliquer par l'effet de confinement des phonons optiques dans les nanostructures, cause du décalage sur le spectre Raman.

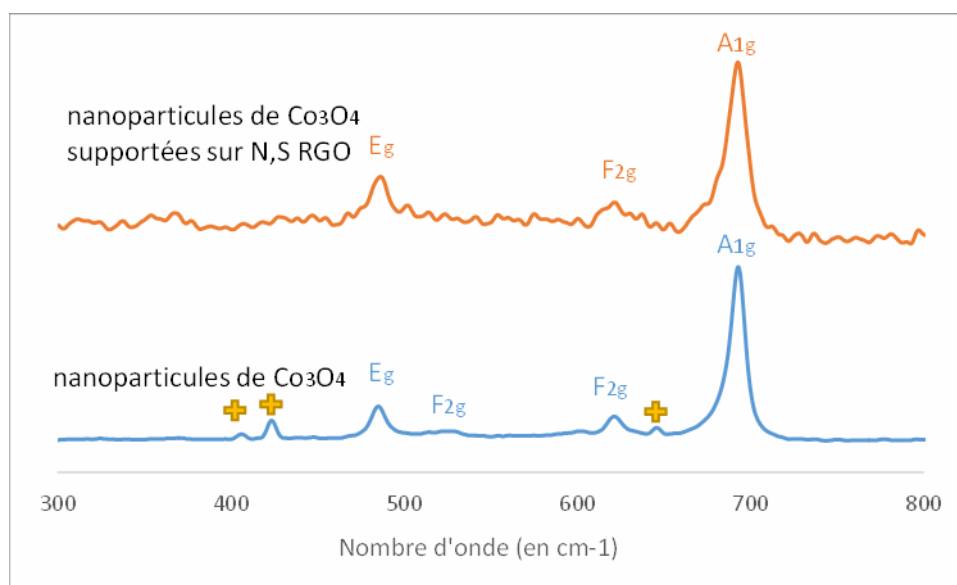


Figure 64 : Spectres Raman expérimentaux sur échantillons synthétisés par voie micro-onde (spinelles supportés et non supporté)

Le spectre Raman (Figure 64) mesuré entre 300 et 800 cm^{-1} pour les spinelles d'oxyde de cobalt synthétisés d'après le protocole décrit au chapitre 2 met en évidence la présence des quatre modes Raman reportés dans la littérature dans ce domaine de nombre d'onde (à savoir 488 , 527 , 625 et 694 cm^{-1} , respectivement pour E_g , F_{2g} , F_{2g} et A_{1g}). En revanche, les intensités relatives de ces pics ne correspondent pas toutes à celles du spectre issu de la littérature

(Figure 63), en particulier pour le pic F_{2g} à 527 cm^{-1} dont l'intensité est très faible. Outre ces pics attendus, on observe trois pics supplémentaires à 409 , 426 et 649 cm^{-1} qui ne correspondent pas aux phonons prévus pour le groupe d'espace $Fd3m$. On peut faire l'hypothèse, corroborée par la littérature⁸⁹, qu'il s'agit des pics correspondant à la phase hydroxyde résiduelle dont la présence n'avait pas été constatée en DRX (cf. chapitre 2) mais pourrait être due à l'hydratation en surface de l'échantillon lors de son stockage. Le spectre Raman des nanoparticules supportées sur N, S RGO apparaît plus bruité, c'est pourquoi on ne distingue que trois des quatre pics de la phase spinelle à 489 , 624 et 694 cm^{-1} . Ces positions ne font pas apparaître de différence avec le spectre précédent. Par contre, on ne peut rien affirmer concernant la présence d'une phase secondaire, en raison du caractère bruité du spectre.

2.3.2.5 Etude par spectroscopie Raman des cobaltites de fer : influence de la composition

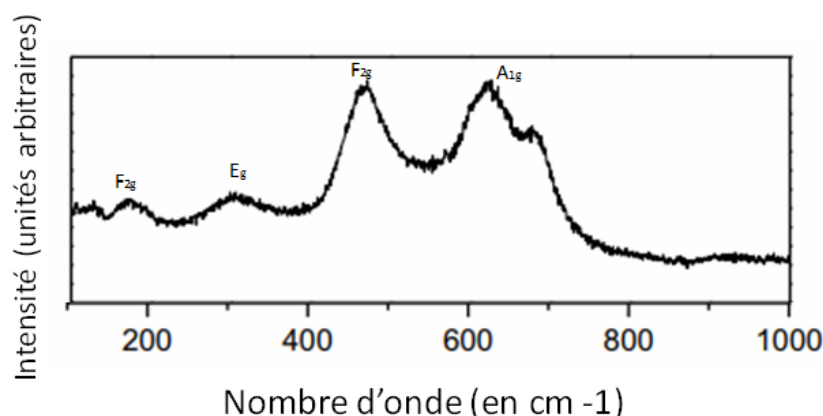


Figure 65 : Spectre Raman de CoFe_2O_4 ⁹⁰

Le spectre Raman de la phase CoFe_2O_4 présente d'après la littérature (Figure 65) cinq bandes larges à environ 165 , 304 , 466 , 620 et 678 cm^{-1} , qui correspondent à la structure cubique de spinelle inverse⁹⁰. Ainsi, les bandes autour de 172 et 460 cm^{-1} peuvent être attribués au mode de vibration F_{2g} , tandis que celui à 304 cm^{-1} correspond à la symétrie E_g . Enfin, la bande du mode A_{1g} situé dans la région entre 620 et 680 cm^{-1} , nous intéresse particulièrement car son intensité peut être reliée à la liaison $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ en site octaédrique⁹¹. Ceci est d'ailleurs valable pour tous les spinelles, quelle que soit leur composition. La bande A_{1g} dépend uniquement et spécifiquement du cation en site octaédrique⁹². Ainsi, une modification de cette bande peut donner une indication sur l'occupation du site octaédrique du spinelle.

Pour expliquer l'allure particulière du pic A_{1g} , à savoir la présence d'un épaulement (*Figure 65*), la plupart des auteurs s'appuient sur le modèle « à deux unités octaédriques »⁹³. Ce modèle, issu de la comparaison des spectres de plusieurs ferrites et chromites, s'applique au spectre Raman des spinelles inverses de formule générale AB_2O_4 . L'hypothèse sur laquelle ce modèle repose est que le dédoublement du pic A_{1g} est dû à la présence de deux cations différents en site octaédrique et donc à l'existence de deux unités distinctes : AO_6 et BO_6 . Il faut néanmoins savoir que, bien qu'il soit largement repris dans la littérature, ce modèle est contesté par certains auteurs⁹³, qui considèrent qu'il faut également tenir compte de l'influence des sites tétraédriques voisins, ce qui donne lieu, par déconvolution du spectre Raman, à quatre bandes au lieu de deux.

Nous nous contenterons de mettre en évidence des tendances dans l'évolution des spectres Raman en fonction de la composition des spinelles et de relier les rapports d'intensité à une occupation des sites octaédriques. Pour cela nous nous appuierons sur le modèle simple à deux octaèdres mais une étude plus approfondie nécessiterait une déconvolution des spectres.

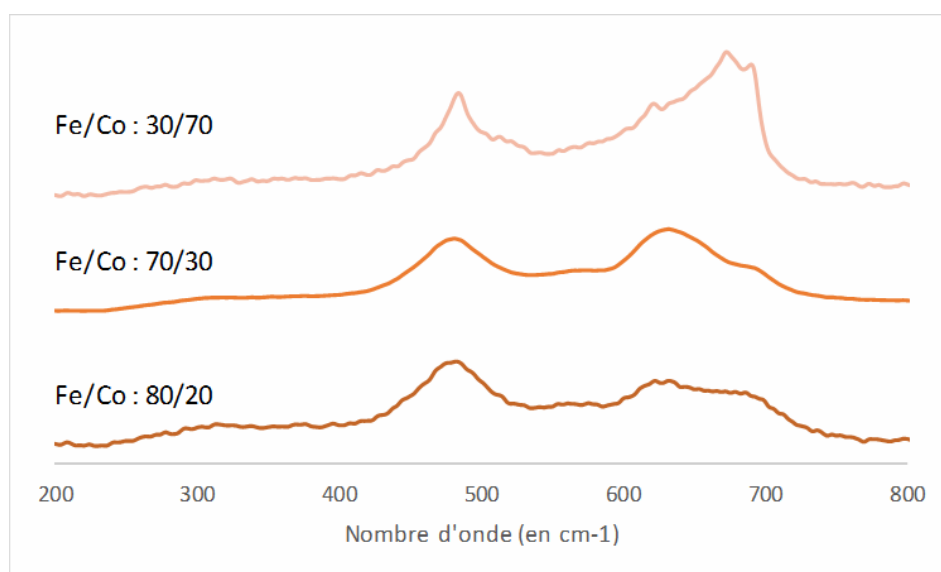


Figure 66 : Spectres Raman des cobaltites de fer synthétisées pour différentes compositions

Sur la *Figure 66*, on constate tout d'abord que les spectres correspondant aux ratios fer/cobalt 70/30 et 80/20 ont des allures assez semblables tandis que le spectre pour l'échantillon Fe/Co : 30/70 a une allure différente des deux autres. On retrouve néanmoins sur ces trois spectres la présence de la bande F_{2g} autour de 480 cm^{-1} et la bande dédoublée A_{1g} entre 600 et 700 cm^{-1} . Si l'on se focalise justement sur cette bande, on observe les rapports

d'intensité suivants entre le pic principal autour de 640 cm^{-1} et le pic secondaire autour de 690 cm^{-1} : 1,4 pour 80/20, 1,8 pour 70/30 et 0,5 pour 30/70. Cela montre qu'entre le spinelle CoFe_2O_4 et FeCo_2O_4 , on a bien une occupation des sites octaédrique par les cations cobalt et fer différente, avec pour CoFe_2O_4 Fe^{3+} qui occupe la majeure partie des sites octaédriques (pic à 640 cm^{-1} le plus intense) et Co^{2+} une autre partie (en fonction du rapport d'intensité) alors que dans le cas de FeCo_2O_4 , le cobalt occupe la majorité des sites octaédriques (pic secondaire à 690 cm^{-1} qui est le plus intense des deux).

Ainsi, cette brève analyse des spectres Raman montre qu'il est possible d'utiliser cette technique pour en déduire, par comparaison entre spectres l'occupation des sites d'un spinelle. Il serait intéressant d'extrapoler cette méthode aux autres compositions rencontrées pour connaître l'impact de la méthode de synthèse sur l'occupation des sites et, par conséquent, sur les propriétés électrochimiques.

4. Généralisation de la méthode de synthèse à d'autres oxydes spinelle bicationiques

Après l'optimisation des paramètres de synthèse du spinelle CoFe_2O_4 , nous avons cherché à savoir si ce protocole de synthèse était transposable à d'autres oxydes bimétalliques de métaux de transitions (composés de nickel, manganèse, cobalt ou fer) d'intérêt électrochimique. Certains de ces spinelles ne catalysent pas les réactions d'ORR et d'OER et n'ont donc pas d'intérêt pour les batteries Li-air mais ils sont susceptibles d'avoir d'autres propriétés, magnétiques notamment⁷⁵. Nous avons donc essayé d'obtenir des manganites de cobalt CoMn_2O_4 , des ferrites de nickel NiFe_2O_4 et de manganèse MnFe_2O_4 par voie micro-onde. Le seul paramètre expérimental que nous avons fait varier est le pH, car nous l'avons déjà identifié comme étant critique vis-à-vis de la phase obtenue lors des paragraphes précédents (cf. paragraphes 2.1.1, 2.1.2 et 3.1.2.4). L'objectif est de montrer que l'on peut employer le même mode opératoire, simple, pour avoir accès à une large gamme de spinelles de compositions variées.

4.1. Synthèse hydrothermale de CoMn_2O_4 assistée par micro-ondes

4.1.1. Synthèse

Le spinelle oxyde mixte de cobalt et de manganèse, de formule générale $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ possède de multiples applications en tant que matériau d'électrode (et catalyseur bifonctionnel des réactions d'ORR et d'OER) pour les batteries Li-air et Zn-air^{94,95}. Il est aussi étudié pour ses propriétés magnétiques⁹⁶. Cependant la synthèse de spinelles cobalt-manganèse est rendue plus complexe que pour les autres composés bicationiques en raison des variations structurales liées à la distribution et à l'oxydation des deux cations. En effet, la nature de la phase cristallographique $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ obtenue est déterminée par le ratio Co/Mn en phase solide³ : pour un taux de manganèse élevé ($1,9 < x < 3$), on obtient une phase tétragonale tandis que pour un plus faible taux de manganèse ($0 < x < 1,3$), c'est le spinelle cubique qui est formé à température ambiante. A 998 K⁹⁷, la phase enrichie en manganèse ($x=1,8$) est instable et est convertie en phase tétragonale lors du retour à température ambiante. Dans des conditions de température intermédiaire, on peut supposer qu'il existe une limite en termes de quantité de manganèse en phase solide pour obtenir un spinelle cubique. Ceci provient de la distorsion de

réseau cristallin par effet Jahn-Teller en site octaédrique (Mn^{3+} , $3d^4$) qui est responsable de l'abaissement de la symétrie de cubique à tétragonale⁹⁷. Dans ce paragraphe nous ne chercherons pas à faire varier les proportions de cobalt et de manganèse. Nous nous contenterons de contrôler le ratio Co/Mn obtenu mais cela n'en reste pas moins une caractéristique de ces spinelles cobalt-manganèse importante (car, contrairement au nickel ou au fer, le cobalt et le manganèse ont une position en site « préférentiel » moins marquée) si l'on cherche à atteindre des compositions plus variées pour cibler d'autres applications. En outre, il est possible comme pour les cobaltites de nickel et les ferrites de cobalt que le ratio Mn/Co introduit en solution soit différent de celui présent en phase solide, mais pour des raisons de transition de phase (alors que pour Ni/Co, il s'agissait du comportement en solution différent des deux précurseurs et que pour Fe/Co, nous avons évoqué comme cause possible soit également le comportement en solution, soit la stabilité particulière de certaines compositions, cf. paragraphes 2.2.2.2 et 0).

Dans la littérature, $CoMn_2O_4$ peut être obtenu par voie sol-gel⁹⁶, ou hydrothermale avec un chauffage à 180°C durant 10 heures⁹⁸. La seule synthèse assistée par micro-ondes reportée à l'heure actuelle nécessite un pré-traitement thermique des précurseurs ainsi que plusieurs cycles de chauffage au four micro-onde⁹⁹. Nous proposons donc de reprendre la synthèse établie pour les ferrites de cobalt (cf. protocole détaillé en *Annexe 1*), en remplaçant les précurseurs :

- On prépare une solution dans l'eau MilliQ à partir des précurseurs $Co(CH_3COO)_2$ et $Mn(CH_3COO)_2$ à des concentrations respectives de 0,05 M et 0,1 M, donc pour un ratio Co/Mn introduit de 1/2.
- Le pH de cette solution est ajusté à 9, 10 et 11 (pour trois échantillons différents) sous agitation par une solution d'ammoniac à 28 %
- 20 mL de ce mélange sont introduits dans le réacteur micro-onde de volume 30 mL d'un four Anton Paar Monowave 300 et chauffés à 180°C durant 10 minutes

La poudre est lavée, récupérée par centrifugation et séchée à l'étuve à 45 °C durant une nuit.

4.1.2. Résultats

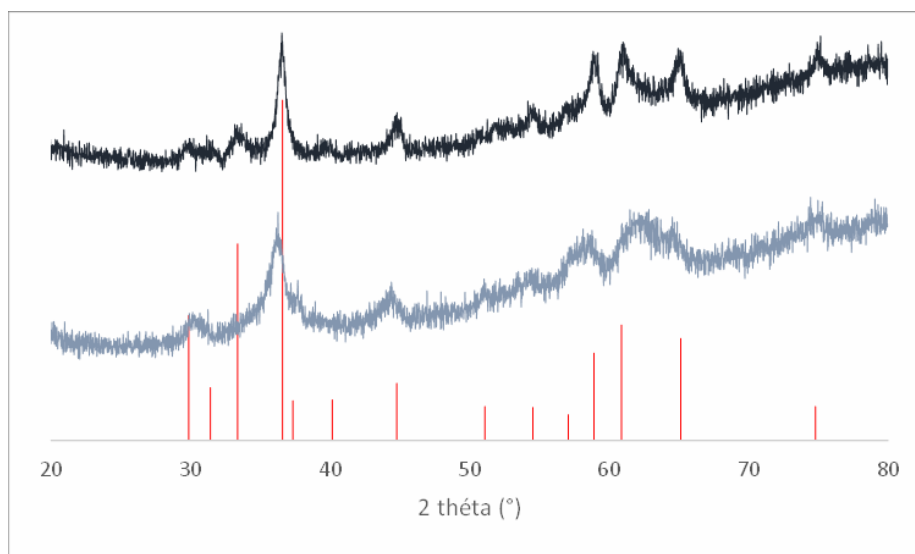


Figure 67 : Diffractogrammes RX (Cu K α) des poudres obtenues pour un ratio obtenu pour les synthèses à pH 9 et 11 (de haut en bas). Référence : CoMn₂O₄, en rouge [JCPDS 018-0408]

Les diffractogrammes *Figure 67* montrent que l'on a bien synthétisé une phase spinelle comme seule phase cristalline, en accord avec les pics de référence de CoMn₂O₄. En outre, le faible ratio signal-sur-bruit ne permet pas d'évaluer la taille de cristallite par la méthode de Scherrer. On peut néanmoins discerner une tendance à une meilleure cristallisation avec l'augmentation du pH. Enfin, la composition a été vérifiée par MEB-EDX et les proportions de cobalt et de manganèse sont bien de un pour deux en phase solide.

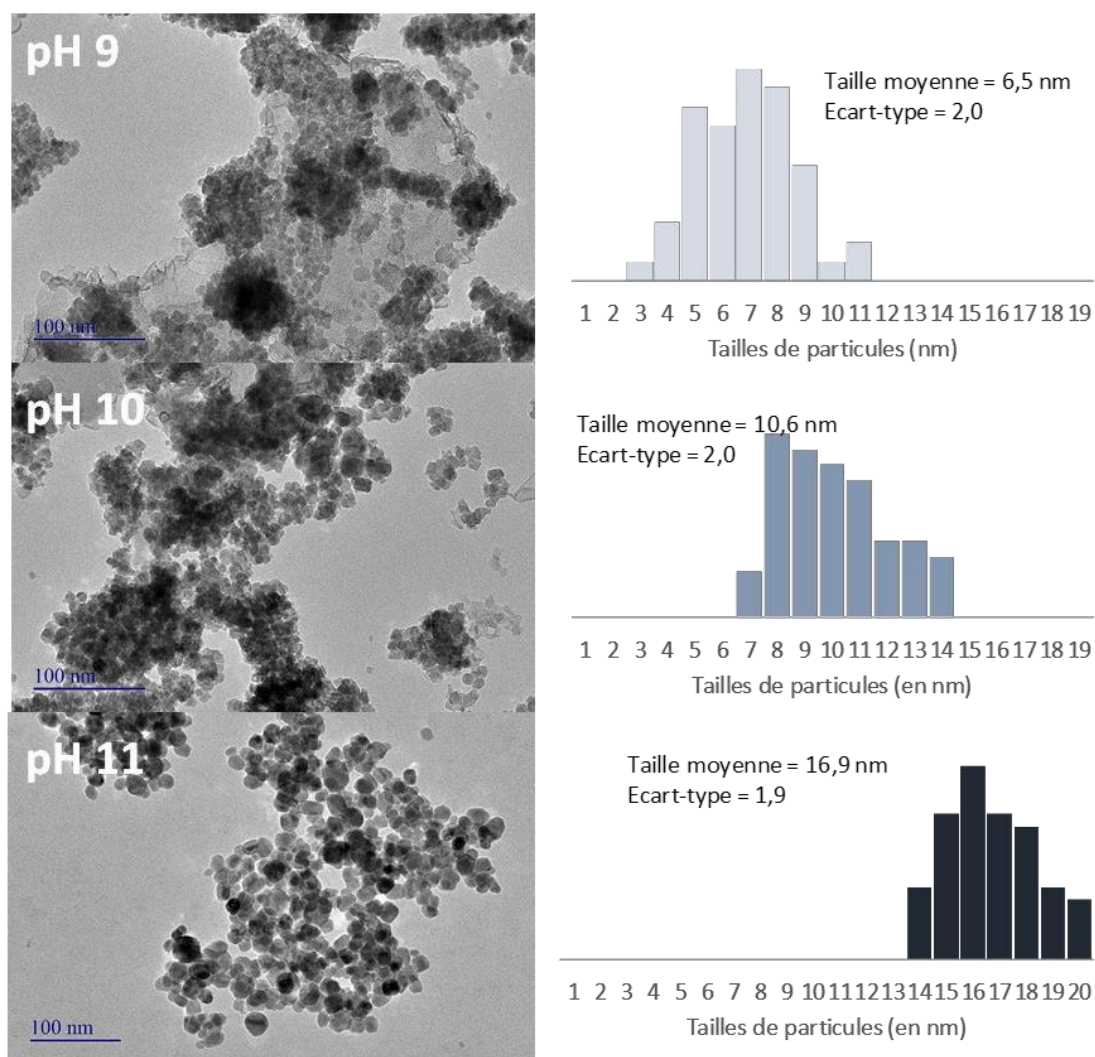


Figure 68 : Clichés MET et distributions en taille des nanoparticules de NiFe_2O_4 synthétisées à trois pH différents (9, 10 et 11)

Les clichés MET des trois échantillons (Figure 68) mettent en évidence la morphologie sphérique des particules, de taille moyenne comprise entre 6,5 nm (à pH 9) et 7,5 nm (à pH 11). La distribution en taille fait apparaître dans les trois cas un écart-type d'environ 2 nm. En revanche, pour les pH les plus bas (9 et 10), on voit apparaître des feuilletés peu contrastés (car de faible épaisseur) dont on peut supposer qu'il s'agit de traces d'une phase hydroxyde ou d'un oxyde issu de l'hydroxyde $\text{Mn}(\text{OH})_2$, très sensible à l'oxydation par l'air (bien qu'elle n'apparaisse pas en DRX). Globalement, les nanoparticules sphériques sont homogènes en taille et en forme quel que soit le pH. Le pH permet de moduler la taille des particules (entre 5 et 10 nm à pH 9, entre 10 et 20 nm à pH 11). En outre, à pH ~9-10, une phase de morphologie plaquettaire est obtenue de façon minoritaire.

4.2. Synthèse hydrothermale de NiFe_2O_4 assistée par micro-ondes

4.2.1. Synthèse

La phase ferrite de nickel NiFe_2O_4 , appelée trevorite possède de nombreuses applications dans le domaine des batteries¹⁰⁰ mais également pour d'autres propriétés, notamment la protection contre la corrosion, la catalyse de l'oxydation des alcools et le magnétisme¹⁰¹. Il s'agit d'un spinelle inverse avec les cations Ni^{2+} dans les sites octaédriques et les ions Fe^{3+} répartis entre sites tétraédriques et octaédriques. Comme pour les ferrites de cobalt, la majorité des synthèses reportées dans la littérature font appel à un solvant organique par exemple le toluène⁸⁴, l'acide oléique¹⁰² ou encore l'octanol⁷⁵. Notre objectif est de montrer que l'on peut effectuer cette synthèse par voie micro-onde, en milieu aqueux et sans ajout de tensioactif¹⁰³. Une synthèse en milieu aqueux requière 10 heures de chauffage à 90 °C avant précipitation, suivi d'une calcination à 500 °C pendant deux heures¹⁰⁰ qui donne un ensemble de particules entre 50 et 200 nm en taille, issues de l'agrégation de plus petites particules. Par ailleurs, les ferrites de nickel font l'objet d'une transposition plus compatible avec une production à grande échelle, à savoir la synthèse dans un microréacteur couplé micro-onde et ultrasons à flux continu¹⁰⁴. Ce mode de synthèse permet certes d'obtenir des particules de moins de 20 nm mais il nécessite un matériel dédié à cette synthèse, qui pour l'instant n'existe qu'en tant que prototype. Nous proposons une synthèse micro-onde qui nécessite un réacteur Anton Paar Monowave 300. Le mode opératoire, (cf. protocole détaillé en *Annexe 1*) pour lequel nous avons choisi de faire varier le pH, est le suivant :

- On prépare une solution dans l'eau MilliQ à partir des précurseurs $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à des concentrations respectives de 0,05 M et 0,1 M.
- Le pH de cette solution est ajusté à 9, 10 et 11 (pour trois échantillons différents) sous agitation par une solution d'ammoniac à 28 %
- 20 mL de ce mélange sont introduits dans le réacteur micro-onde Anton Paar Monowave 300 et chauffés à 180°C durant 10 minutes

La poudre magnétique est lavée, récupérée par séparation magnétique et séchée à l'étuve à 45°C durant une nuit.

4.2.2. Caractérisations

Tout d'abord, l'analyse du ratio Ni/Fe par MEB-EDX a confirmé que les proportions introduites (un tiers de nickel pour deux tiers de fer) correspondaient bien aux proportions mesurées sur l'ensemble de la poudre.

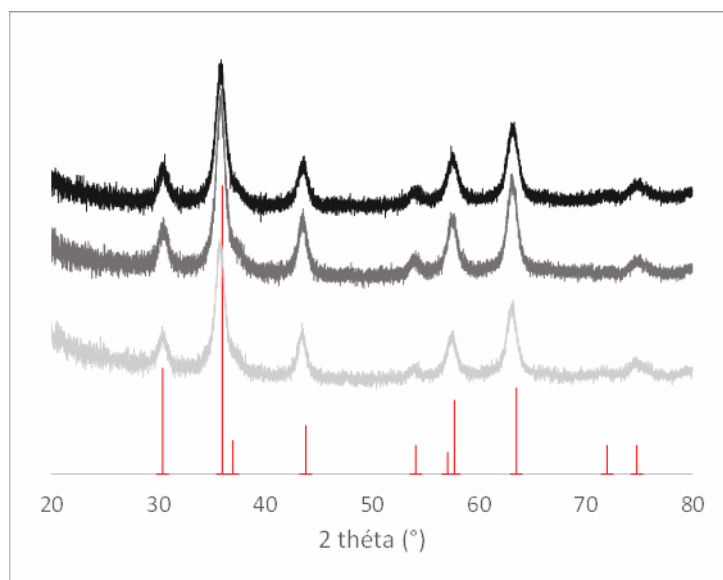


Figure 69 : Diffractogrammes RX (Cu K α) obtenus pour les synthèses de pH 9 à 11 (de bas en haut). Référence : NiFe₂O₄, en rouge [JCPDS 89-4927]

Tous les pics observés sur les diagrammes RX (*Figure 69*) sont indexés selon la référence NiFe₂O₄. La largeur des pics indique dans les trois cas des tailles de domaines cristallins de l'ordre de 7 nm d'après la formule de Scherrer.

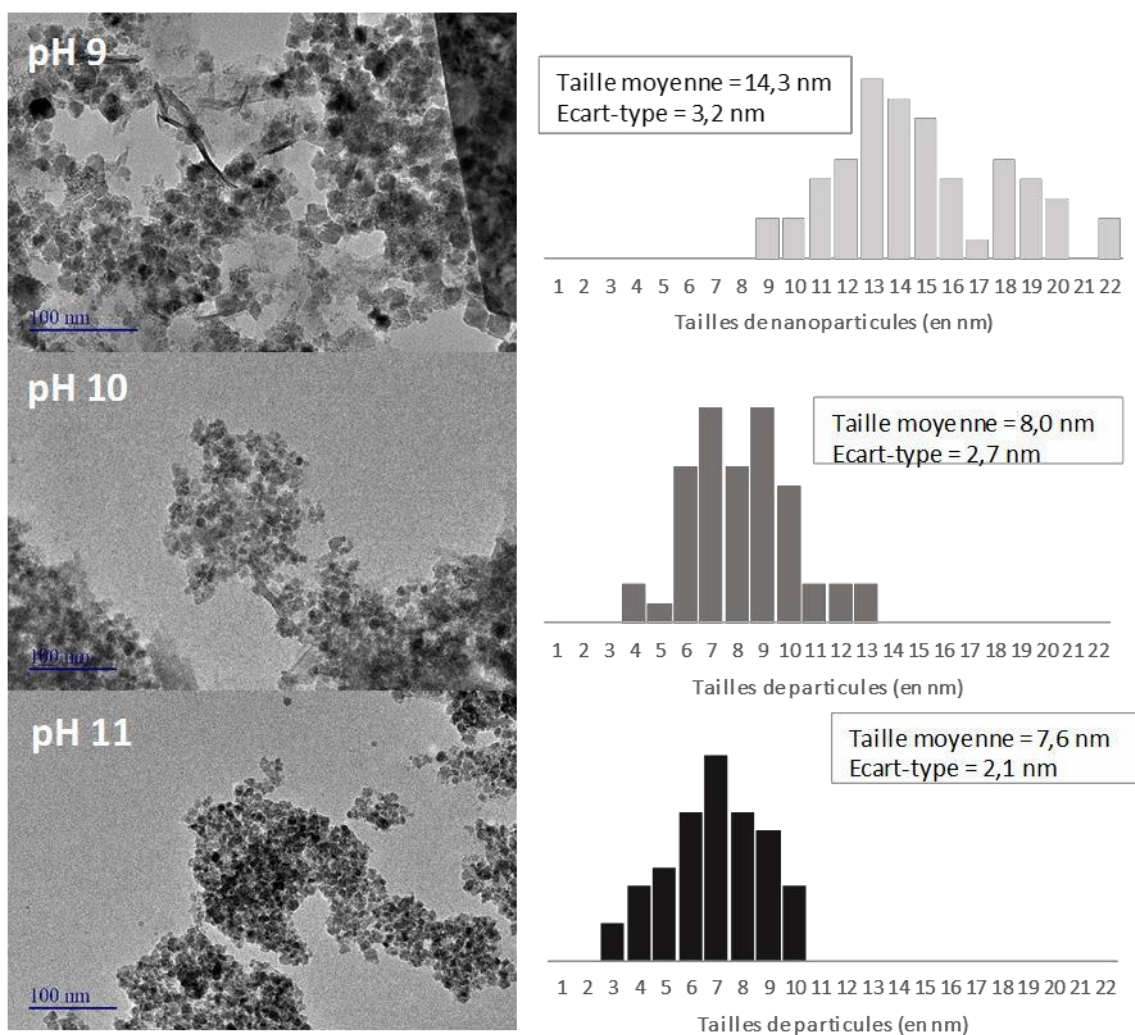


Figure 70 : Clichés MET et distributions en taille des nanoparticules de NiFe_2O_4 synthétisées à trois pH différents (9, 10 et 11).

Les clichés MET des trois échantillons (Figure 70) mettent en évidence la morphologie grossièrement sphérique des particules (contrairement aux particules de CoMn_2O_4 qui présentaient une forme régulière et homogène sur l'ensemble de l'échantillon), de taille moyenne comprise entre 14,3 nm (à pH 9) et 7,6 nm (à pH 11). En outre, la distribution en taille fait apparaître un écart-type allant de 3,2 nm pour les plus grosses particules (à pH 9) à 2,1 nm pour l'échantillon comportant les plus petites tailles de particules (à pH 11). Pour les pH les plus bas (9 et 10), on voit apparaître d'une part des feuillets peu contrastés, d'autre part des plaquettes de forme hexagonale (dont on voit le bord sur la première image en Figure), morphologie typique d'une phase hydroxyde (dont on ne voit pourtant pas la signature en DRX). On en déduit donc que comme au paragraphe précédent, le pH a une influence sur la présence de phase hydroxyde en plus de l'oxyde spinelle et que la variation du pH permet un contrôle de la taille des particules. Néanmoins, dans le cas de NiFe_2O_4 , l'augmentation du pH

a pour conséquence une diminution de la taille des particules ce qui est l'effet inverse de celui observé pour CoMn_2O_4 . Pour expliquer cette tendance, on peut émettre l'hypothèse suivante : la phase minoritaire hydroxyde que l'on visualise en microscopie électronique pour une synthèse à pH 9 pourrait jouer un rôle, en abaissant la concentration en précurseurs pour la phase oxyde, et donc en diminuant la vitesse de nucléation, ce qui aurait pour conséquence la formation de particules plus grosses à pH 9 qu'aux pH 10 et 11 (pour lesquels on n'observe pas de phase secondaire, ni en microscopie, ni en DRX)

Conclusion du chapitre 3

En conclusion de ce chapitre trois, nous avons réalisé et optimisé des synthèses par voie micro-onde, en milieu aqueux et sans additifs (tensioactifs ou ligands) de spinelles bicationiques à base de métaux de transitions sous forme de nanoparticules. Les contraintes mentionnées ci-dessus (solvant, chimie douce etc..) sont liées à la nécessité de préserver les caractéristiques de surface optimisées vis-à-vis de l'électrochimie de l'autre composante du catalyseur bifonctionnel, à savoir le RGO dopé N, S. La synthèse du spinelle NiCo_2O_4 a révélé un système complexe, dans la mesure où le nickel ne cristallise pas spontanément dans un réseau spinelle à des valeurs de pH inférieures à 11. Il a donc fallu adapter des stratégies de synthèse (passage par un hydroxyde, excès de nickel pour compenser sa solubilité trop élevée à pH élevé) afin d'aboutir à la composition désirée. En outre, $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ (supportés sur RGO N, S et non supporté) s'est révélé, pour certains ratios nickel/cobalt, un meilleur catalyseur en OER que Co_3O_4 (supporté et non supporté). Le spinelle CoFe_2O_4 a également été synthétisé. Si cette synthèse s'est révélée moins sensible aux paramètres variables (notamment le pH et la présence de RGO), nous nous sommes aperçus que certaines compositions de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ étaient plus faciles à obtenir. La spectroscopie Raman, appliquée aux phases $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ a apporté des éléments pour déterminer la répartition des cations dans les sites du spinelle. Il serait intéressant d'élargir cette étude à $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ pour évaluer par exemple l'influence de la méthode de synthèse sur la répartition des cations au sein du réseau cristallin. L'inconvénient est que l'on dispose de très peu de bibliographie sur cet oxyde en particulier et qu'une étude Raman nécessiterait un échantillon de référence pour lequel les positions de cations seraient connues. Les propriétés électrochimiques de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{RGO}$ dopé N, S montrent une amélioration du catalyseur vis-à-vis de l'ORR par rapport à Co_3O_4 mais *a contrario* une diminution de l'activité en OER. Enfin, la méthode de synthèse micro-onde a été appliquée avec succès pour obtenir d'autres oxydes de métaux de transition d'intérêt pour l'électrocatalyse ; CoMn_2O_4 et NiFe_2O_4 . Le principal avantage de ce mode opératoire est la diminution drastique des temps de réaction entre 10 et 60 fois par rapport aux synthèses hydrothermales conventionnelles, tout en produisant des tailles de particules de l'ordre de quelques dizaines de nm, dans certains cas inférieures à celle reportées dans la littérature. En outre, ce protocole laisse la possibilité de greffer les nanoparticules sur RGO, dont on peut moduler les propriétés de réduction, ou le dopage (cf. chapitre 2) car la synthèse assistée par micro-ondes n'altère pas RGO. Enfin, les synthèses de composés bicationiques

ouvrent la voie à des catalyseurs plus complexes encore, comme des oxydes ternaires¹⁰⁵¹⁰⁶ ou encore des nanoparticules cœur-coquille¹⁰⁷.

Bibliographie du chapitre 3

1. Tan, Yuan ; Wu, Congcong; Lin, Hong; Li, Jianbao ; Chi, Bo ; Pu, Jian ; Jian, L. Insight the effect of surface Co cations on the electrocatalytic oxygen evolution properties of cobaltite spinels. *Electrochim. Acta* **121**, 183–187 (2014).
2. Ma, Shunchao, Sun, Liqun, Cong, Lina, Gao, Xuguang, Yao, Cen, Guo, Xin, Tai, Linghua, Mei, Peng, Zeng, Yanping, Xie, Haiming, Wang, R. Multiporous MnCo₂O₄ microspheres as an efficient bifunctional catalyst for nonaqueous Li–O₂ batteries. *J. Phys. Chem. C* **117**, 25890–25897 (2013).
3. Peng, Shengjie, Hu, Yuxiang, Li, Linlin, Han, Xiaopeng, Cheng, Fangyi, Srinivasan, Madhavi, Yan, Qingyu, Ramakrishna, Seeram, Chen, J. Controlled synthesis of porous spinel cobaltite core-shell microspheres as high-performance catalysts for rechargeable Li–O₂ batteries. *Nano Energy* **13**, 718–726 (2015).
4. Cao, Xuecheng, Yan, Wenning, Jin, Chao, Tian, Jinghua, Ke, Ke, Yang, R. Surface modification of MnCo₂O₄ with conducting polypyrrole as a highly active bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction. *Electrochim. Acta* **180**, 788–794 (2015).
5. Cheng, Fangyi ; Shen, Jian ; Peng, Bo ; Pan, Yuede ; Tao, Zhanliang ; Chen, J. Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts. *Nat. Chem.* **3**, 79–84 (2011).
6. Jin, C., Lu, F., Cao, X., Yang, Z. & Yang, R. 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* **1**, 12170–12177 (2013).
7. Prabu, M., Ketpang, K. & Shanmugam, S. Hierarchical nanostructured NiCo₂O₄ as an efficient bifunctional non-precious metal catalyst for rechargeable zinc–air batteries. *Nanoscale* **6**, 3173–3181 (2014).
8. Price, Stephen W T, Thompson, Stephen J., Li, Xiaohong, Gorman, Scott F., Pletcher, Derek, Russell, Andrea E., Walsh, Frank C., Wills, R. G. A. The fabrication of a bifunctional oxygen electrode without carbon components for alkaline secondary batteries. *J. Power Sources* **259**, 43–49 (2014).
9. Li, Yuan, Zou, Liangliang, Li, Jun, Guo, Kun, Dong, Xiaowen, Li, Xiaowei, Xue, Xinzhong, Zhang, Haifeng, Yang, H. Synthesis of ordered mesoporous NiCo₂O₄ via hard template and its application as bifunctional electrocatalyst for Li–O₂ batteries. *Electrochim. Acta* **129**, 14–20 (2014).
10. Xu, Y., Bian, W., Wu, J., Tian, J. H. & Yang, R. Preparation and electrocatalytic activity of 3D hierarchical porous spinel CoFe₂O₄ hollow nanospheres as efficient catalyst for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction. *Electrochim. Acta* **151**, 276–283 (2015).
11. Yan, W., Bian, W., Jin, C., Tian, J. H. & Yang, R. An efficient bi-functional electrocatalyst based on strongly coupled CoFe₂O₄/carbon nanotubes hybrid for oxygen reduction and oxygen evolution. *Electrochim. Acta* **177**, 65–72 (2015).
12. Menezes, Prashanth W. ; Indra, Arindam ; Gonzalez-Flores, Diego; Sahraie, Nastaran Ranjbar ; Zaharieva, Ivelina ; Schwarze, Michael ; Strasser, Peter ; Dau, Holger ; Driess, M. High-performance oxygen redox catalysis with multifunctional cobalt oxide nanochains: morphology-dependent activity. *ACS Catal.* **5**, 2017–2027 (2015).
13. Godinho, M. I., Catarino, M. A., Da Silva Pereira, M. I., Mendonça, M. H. & Costa, F. M. 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*

- 47, 4307–4314 (2002).
14. Liu, Ying, Cao, Lu-Jie, Cao, Chen-Wei, Wang, Man, Leung, Kwan-Lan, Zeng, Shan-Shan, Hung, T. F., Chung, C. Y., Lu, Z.-G. Facile synthesis of spinel CuCo₂O₄ nanocrystals as high-performance cathode catalysts for rechargeable Li–air batteries. *Chem. Commun.* **50**, 14635–14638 (2014).
 15. Bikkarolla, S. K. & Papakonstantinou, P. CuCo₂O₄ nanoparticles on nitrogenated graphene as highly efficient oxygen evolution catalyst. *J. Power Sources* **281**, 243–251 (2015).
 16. Hung, Tai-Feng, Mohamed, Saad Gomaa, Shen, Chin-Chang, Tsai, Yuan-Quei, Chang, Wen-Sheng, Liu, R.-S. Mesoporous ZnCo₂O₄ nanoflakes with bifunctional electrocatalytic activities toward efficiencies of rechargeable lithium–oxygen batteries in aprotic media. *Nanoscale* **5**, 12115–12119 (2013).
 17. Chi, B., Li, J., Yang, X., Lin, H. & Wang, N. Electrophoretic deposition of ZnCo₂O₄ spinel and its electrocatalytic properties for oxygen evolution reaction. *Electrochim. Acta* **50**, 2059–2064 (2005).
 18. Zhang, Jingchao, Zhang, Daojun, Yang, Yujing, Ma, Jingyu, Cui, Shufang, Li, Yanmei, Yuan, B. Facile synthesis of ZnCo₂O₄ mesoporous structures with enhanced electrocatalytic oxygen evolution reaction properties. *RSC Adv.* **6**, 92699–92704 (2016).
 19. Liang, Yongye, Wang, Hailiang, Zhou, Jigang, Li, Yanguang, Wang, Jian, Regier, Tom, Dai, H. Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3517–3523 (2012).
 20. Wu, X. & Scott, K. A non-precious metal bifunctional oxygen electrode for alkaline anion exchange membrane cells. *J. Power Sources* **206**, 14–19 (2012).
 21. Ma, T. Y., Dai, S., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. Metal-organic framework derived hybrid Co₃O₄-carbon porous nanowire arrays as reversible oxygen evolution electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13925–13931 (2014).
 22. Xiao, C., Lu, X. & Zhao, C. Unusual synergistic effects upon incorporation of Fe and/or Ni into mesoporous Co₃O₄ for enhanced oxygen evolution. *Chem. Commun.* **50**, 10122–10125 (2014).
 23. Kim, T. W., Woo, M. A., Regis, M. & Choi, K.-S. Electrochemical synthesis of spinel type ZnCo₂O₄ electrodes for use as oxygen evolution reaction catalysts. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2370–2374 (2014).
 24. Wu, X. & Scott, K. Cu_xCo_{3-x}O₄ (0 ≤ x < 1) nanoparticles for oxygen evolution in high performance alkaline exchange membrane water electrolyzers. *J. Mater. Chem.* **21**, 12344–12351 (2011).
 25. Shi, H. & Zhao, G. Water oxidation on spinel NiCo₂O₄ nanoneedles anode: microstructures, specific surface character, and the enhanced electrocatalytic performance. *J. Phys. Chem. C* **118**, 25939–25946 (2014).
 26. Zhang, Lixue, Zhang, Shengliang, Zhang, Kejun, Xu, Gaojie, He, Xiang, Dong, Shanmu, Liu, Zhihong, Huang, Changshui, Gu, Lin, Cui, G. Mesoporous NiCo₂O₄ nanoflakes as electrocatalysts for rechargeable Li–O₂ batteries. *Chem. Commun.* **49**, 3540–3542 (2013).
 27. Li, Jingfa, Xiong, Shenglin, Liu, Yurong, Ju, Zhicheng, Qian, Y. High electrochemical performance of monodisperse NiCo₂O₄ mesoporous microspheres as an anode material for Li-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 981–988 (2013).
 28. Liu, Zhao Qing, Xu, Qi Zhi, Wang, Ji Yu, Li, Nan, Guo, Shi Heng, Su, Yu Zhi, Wang, Hong Juan, Zhang, Jian Hua, Chen, S. Facile hydrothermal synthesis of urchin-like NiCo₂O₄ spheres as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Int. J.*

- Hydrogen Energy* **38**, 6657–6662 (2013).
29. Zhang, G. & Lou, X. W. General solution growth of mesoporous NiCo₂O₄ nanosheets on various conductive substrates as high-performance electrodes for supercapacitors. *Adv. Mater.* **25**, 976–979 (2013).
 30. Li, Y., Hasin, P. & Wu, Y. Ni_xCo_{3-x}O₄ nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution. *Adv. Mater.* **22**, 1926–1929 (2010).
 31. Zhang, Hui, Qiao, Hang, Wang, Haiyan, Zhou, Nan, Chen, Jiajie, Tang, Yougen, Li, Jingsha, Huang, C. Nickel cobalt oxide/carbon nanotubes hybrid as a high-performance electrocatalyst for metal/air battery. *Nanoscale* **6**, 10235–10242 (2014).
 32. Wei, T. Y., Chen, C. H., Chien, H. C., Lu, S. Y. & Hu, C. C. A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process. *Adv. Mater.* **22**, 347–351 (2010).
 33. Chen, R., Wang, H. Y., Miao, J., Yang, H. & Liu, B. A flexible high-performance oxygen evolution electrode with three-dimensional NiCo₂O₄ core-shell nanowires. *Nano Energy* **11**, 333–340 (2015).
 34. Trotochaud, L., Ranney, J. K., Williams, K. N. & Boettcher, S. W. Solution-cast metal oxide thin film electrocatalysts for oxygen evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17253–17261 (2012).
 35. Su, Yu-zhi, Xu, Qi-zhi, Zhong, Qi-sui, Shi, Shu-ting, Zhang, Chan-juan, Xu, C. NiCo₂O₄/C prepared by one-step intermittent microwave heating method for oxygen evolution reaction in splitter. *J. Alloys Compd.* **617**, 115–119 (2014).
 36. Chen, S. & Qiao, S. Z. Hierarchically porous nitrogen-doped graphene-NiCo₂O₄ Hybrid Paper as an advanced electrocatalytic water-splitting material. *ACS Nano* **7**, 10190–10196 (2013).
 37. Das, A. K., Layek, R. K., Kim, N. H., Jung, D. & Lee, J. H. Reduced graphene oxide (RGO)-supported NiCo₂O₄ nanoparticles: an electrocatalyst for methanol oxidation. *Nanoscale* **6**, 10657 (2014).
 38. Lee, D. U., Kim, B. J. & Chen, Z. 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* **1**, 4754 (2013).
 39. Yu, Mei, Chen, Jianpeng, Liu, Jianhua, Li, Songmei, Ma, Yuxiao, Zhang, Jingdan, An, J. Mesoporous NiCo₂O₄ nanoneedles grown on 3D graphene-nickel foam for supercapacitor and methanol electro-oxidation. *Electrochim. Acta* **151**, 99–108 (2015).
 40. Singh, N. Co₃O₄ and Co- based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.* **5**, 556–577 (2010).
 41. Jörissen, L. Bifunctional oxygen/air electrodes. *J. Power Sources* **155**, 23–32 (2006).
 42. Nikolova, V. ; Iliev, P. ; Petrov, K. ; Vitanov, T. ; Zhecheva, E. ; Stoyanova, R.; Valov, I. ; & Stoychev, D. Electrocatalysts and electrode design for Bifunctional oxygen/air electrodes. *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.* **185**, 305–310 (2008).
 43. Neburchilov, V., Wang, H., Martin, J. J. & Qu, W. A review on air cathodes for zinc-air fuel cells. *J. Power Sources* **195**, 1271–1291 (2010).
 44. Liang, Yongye ; Li, Yanguang ; Wang, Hailiang ; Zhou, Jigang ; Wang, Jian ; Regier, Tom ; Dai, H. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nat. Mater.* **10**, 780–786 (2011).
 45. Xiao, Junwu ; Kuang, Qin ; Yang, Shihe ; Xiao, Fei ; Wang, Shuai ; Guo, L. Surface structure dependent electrocatalytic activity of Co₃O₄ anchored on graphene sheets toward oxygen reduction reaction. *Sci. Rep.* **3**, 2300 (2013).
 46. Liang, Y., Li, Y., Wang, H. & Dai, H. Strongly Coupled Inorganic / Nanocarbon Hybrid Materials for Advanced Electrocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 2013–2036 (2013).

47. Ge, Xiaoming, Sumboja, Afriyanti, Wu, Delvin, An, Tao, Li, Bing, Goh, F. W. Thomas, Hor, T. S. Andy, Zong, Yun, Liu, Z. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. *ACS Catal.* **5**, 4643–4667 (2015).
48. Wang, D., Chen, X., Evans, D. G. & Yang, W. Well-dispersed Co₃O₄/Co₂MnO₄ nanocomposites as a synergistic bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Nanoscale* **5**, 5312 (2013).
49. Liu, Shanshan, Bian, Weiyong, Yang, Zhenrong, Tian, Jinghua, Jin, Chao, Shen, Ming, Zhou, Zhufa, Yang, R. A facile synthesis of CoFe₂O₄/biocarbon nanocomposites as efficient bi-functional electrocatalysts for the oxygen reduction and oxygen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **2**, 18012–18017 (2014).
50. Bian, W., Yang, Z., Strasser, P. & Yang, R. A CoFe₂O₄/graphene nanohybrid as an efficient bi-functional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution. *J. Power Sources* **250**, 196–203 (2014).
51. Yan, W., Bian, W., Jin, C., Tian, J. H. & Yang, R. An efficient bi-functional electrocatalyst based on strongly coupled CoFe₂O₄/carbon nanotubes hybrid for oxygen reduction and oxygen evolution. *Electrochim. Acta* **177**, 65–72 (2015).
52. Lu, L. *et al.* Well-combined magnetically separable hybrid cobalt ferrite/nitrogen-doped graphene as efficient catalyst with superior performance for oxygen reduction reaction. *Small* **11**, 5833–5843 (2015).
53. Carriazo, D., Patiño, J., Gutiérrez, M. C., Ferrer, M. L. & del Monte, F. Microwave-assisted synthesis of NiCo₂O₄–graphene oxide nanocomposites suitable as electrodes for supercapacitors. *RSC Adv.* **3**, 13690–13695 (2013).
54. Tseng, C.-C., Lee, J.-L., Liu, Y.-M., Ger, M.-D. & Shu, Y.-Y. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of spinel nickel cobaltite and application for supercapacitors. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **44**, 415–419 (2013).
55. Wei, T. Y., Chen, C. H., Chang, K. H., Lu, S. Y. & Hu, C. C. Cobalt oxide aerogels of ideal supercapacitive properties prepared with an epoxide synthetic route. *Chem. Mater.* **21**, 3228–3233 (2009).
56. Cheng, J., Cao, G. P. & Yang, Y. S. Characterization of sol-gel-derived NiOx xerogels as supercapacitors. *J. Power Sources* **159**, 734–741 (2006).
57. Zhao, Q., Yan, Z., Chen, C. & Chen, J. Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond. *Chem. Rev.* **117**, 10121–10211 (2017).
58. Wang, H., Gao, Q. & Jiang, L. Facile approach to prepare nickel cobaltite nanowire materials for supercapacitors. *Small* **7**, 2454–2459 (2011).
59. Xu, R. & Zeng, C. Mechanistic investigation on salt-mediated formation of free-standing Co₃O₄ nanocubes at 95°C. *J. Phys. Chem. B* **107**, 926–930 (2003).
60. Cui, Bai, Lin, Hong, Li, Jian Bao, Li, Xin, Yang, Jun, Tao, J. Core-ring structured NiCo₂O₄ nanoplatelets: Synthesis, characterization, and electrocatalytic applications. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1441–1447 (2008).
61. Marco, J.F., Gancedo, J.R., Gracia, M., Gautier, J.L., Ríos, E., Berry, F. J. Characterization of the nickel cobaltite, NiCo₂O₄, prepared by several methods: an XRD, XANES, EXAFS, and XPS study. *J. Solid State Chem.* **153**, 74–81 (2000).
62. Haenen, J., Visscher, W. & Barendrecht, E. Characterization of NiCo₂O₄ electrodes for O₂ evolution. Part III. Ageing phenomena of NiCo₂O₄ electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **208**, 323–341 (1986).
63. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
64. Dong, L., Chu, Y. & Sun, W. Controllable synthesis of nickel hydroxide and porous nickel oxide nanostructures with different morphologies. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 5064–

- 5072 (2008).
65. Bahrig, L., Hickey, S. G. & Eychmüller, A. Mesocrystalline materials and the involvement of oriented attachment – a review. *CrystEngComm* **16**, 9408–9424 (2014).
 66. Shukla, A. K., Ercius, P., Gautam, A. R. S., Cabana, J. & Dahmen, U. Electron tomography analysis of reaction path during formation of nanoporous NiO by solid state decomposition. *Cryst. Growth Des.* **14**, 2453–2459 (2014).
 67. Biesinger, Mark C. ; Payne, Brad P. ; Grosvenor, Andrew P. ; Lau, Leo W M ; Gerson, Andrea R. ; Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717–2730 (2011).
 68. Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. C. & McIntyre, N. S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surf. Sci.* **600**, 1771–1779 (2006).
 69. Mesmer, B. *The hydrolysis of cations*. (Wiley, 1976).
 70. Han, L., Dong, S. & Wang, E. Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction. *Adv. Mater.* **28**, 9266–9291 (2016).
 71. Abidat, I ; Bouchenafa-Saib, N ; Habrioux, A ; Comminges, C ; Canaff, C ; Rousseau, J ; Napporn, T W ; Dambournet, D ; Borkiewicz, O ; Kokoh, K. B. Electrochemically induced surface modifications of mesoporous spinels (Co₃O₄- δ , MnCo₂O₄- δ , NiCo₂O₄- δ) as the origin of the OER activity and stability in alkaline medium. *J. Mater. Chem. A* **3**, 17433–17444 (2015).
 72. Kumar, Kavita, Canaff, Christine, Rousseau, Julie, Arrii-Clacens, Sandrine, Napporn, Tekko W., Habrioux, Aurelien, Kokoh, K. B. Effect of the Oxide-Carbon Heterointerface on the Activity of Co₃O₄/NRGO Nanocomposites toward ORR and OER. *J. Phys. Chem. C* **120**, 7949–7958 (2016).
 73. Chen, Dengjie, Chen, Chi, Baiyee, Zarah Medina, Shao, Zongping, Ciucci, F. Nonstoichiometric oxides as low-cost and highly-efficient oxygen reduction/evolution catalysts for low-temperature electrochemical devices. *Chem. Rev.* **115**, 9869–9921 (2015).
 74. Sattar, A. A., EL-Sayed, H. M. & ALsuqia, I. Structural and magnetic properties of CoFe₂O₄/NiFe₂O₄ core/shell nanocomposite prepared by the hydrothermal method. *J. Magn. Magn. Mater.* **395**, 89–96 (2015).
 75. Jia, Xiao, Chen, Dairong, Jiao, Xiuling, He, Tao, Wang, Hanyu, Jiang, W. Monodispersed Co , Ni-ferrite nanoparticles with tunable sizes : controlled synthesis , magnetic properties , and surface modification. **112**, 911–917 (2008).
 76. Zong, Meng ; Huang, Ying ; Wu, Haiwei ; Zhao, Yang ; Wang, Qiufen ; Sun, X. One-pot hydrothermal synthesis of RGO/CoFe₂O₄ composite and its excellent microwave absorption properties. *Mater. Lett.* **114**, 52–55 (2014).
 77. Yang, H., Ye, T., Lin, Y., Zhu, J. & Wang, F. Microwave absorbing properties of the ferrite composites based on graphene. *J. Alloys Compd.* **683**, 567–574 (2016).
 78. Makridis, A., Chatzitheodorou, I., Topouridou, K., Yavropoulou, M. P., Angelakeris, M., Dendrinou-Samara, C. A facile microwave synthetic route for ferrite nanoparticles with direct impact in magnetic particle hyperthermia. *Mater. Sci. Eng. C* **63**, 663–670 (2016).
 79. Anna, I., Miyako, E., Pichon, B. P. & Lef, C. Design , synthesis , characterization and properties of magnetic nanoparticle-nanocarbon hybrids. *Carbon N. Y.* **96**, 49–56 (2016).
 80. Bensebaa, F., Zavaliche, F., L'Ecuyer, P., Cochrane, R. W. & Veres, T. Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **277**, 104–110 (2004).

81. Ibrahim, A. M., El-Latif, M. M. A. & Mahmoud, M. M. Synthesis and characterization of nano-sized cobalt ferrite prepared via polyol method using conventional and microwave heating techniques. *J. Alloys Compd.* **506**, 201–204 (2010).
82. Kim, C. K., Lee, J. H., Katoh, S., Murakami, R. & Yoshimura, M. Synthesis of Co-, Co-Zn and Ni-Zn ferrite powders by the microwave-hydrothermal method. *Mater. Res. Bull.* **36**, 2241–2250 (2001).
83. Kumar, S., Shinde, T. J. & Vasambekar, P. N. Microwave synthesis and characterization of nanocrystalline Mn-Zn ferrites. *Adv. Mater. Lett.* **4**, 373–377 (2013).
84. Baruwati, B., Nadagouda, M. N. & Varma, R. S. Bulk synthesis of monodisperse ferrite nanoparticles at water - organic interfaces under conventional and microwave hydrothermal treatment and their surface functionalization. *J Phys Chem C* **3**, 18399–18404 (2008).
85. Jolivet, Jean-pierre; Chanéac, Corinne; Tronc, E. Iron oxide chemistry . From molecular clusters to extended solid networks. *Chem. Commun.* **0**, 481–487 (2004).
86. Yamashita, T. & Hayes, P. Analysis of XPS spectra of Fe 2 + and Fe 3 + ions in oxide materials. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2441–2449 (2008).
87. Iliev, M. N. The Raman spectra of Co₃O₄. *Physics, Solid State* **21**, 3–6 (2000).
88. Farhadi, S., Heydari-chegeni, Z. & Mousavi, M. Facile template-free hydrothermal synthesis of Co₃O₄ hollow microspheres constructed by nanoparticles using [Co(NH₃)₄CO₃]NO₃ and their photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* **692**, 923–933 (2017).
89. Li, Yang, Qiu, Wenlan, Qin, F. & Fang, Hui, Hadjiev, Viktor G, Litvinov, Dmitri, Bao, J. Identification of cobalt oxides with raman scattering and fourier transform infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **120**, 4511–4516 (2016).
90. Georgiadou, V., Tangoulis, V., Arvanitidis, I., Kalogirou, O. & Dendrinou-Samara, C. Unveiling the physicochemical features of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized via a variant hydrothermal method: NMR relaxometric properties. *J. Phys. Chem. C* **119**, 8336–8348 (2015).
91. Melo, R S, Silva, F C, Moura, K R M, Menezes, A S De, Sinfrônio, F. S. M. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. *J. Magn. Magn. Mater.* **381**, 109–115 (2015).
92. Baddour-hadjean, R. Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries. *Chem. Rev.* **110**, 1278–1319 (2010).
93. Hosterman, B. D. *Raman spectroscopic study of solid solution spinel oxides.* (2011).
94. Prabu, M., Ramakrishnan, P. & Shanmugam, S. CoMn₂O₄ nanoparticles anchored on nitrogen-doped graphene nanosheets as bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air battery. *Electrochem. commun.* **41**, 59–63 (2014).
95. Menezes, Prashanth W., Indra, Arindam, Sahraie,, Nastaran Ranjbar, Bergmann, Arno, Strasser, Peter, Driess, M. Cobalt-manganese-based spinels as multifunctional materials that unify catalytic water oxidation and oxygen reduction reactions. *ChemSusChem* **8**, 164–167 (2015).
96. Goyal, Ankita, Bansal, S, Kumar, V, Singh, Jagdish, Singhal, S. Mn substituted cobalt ferrites as magnetically separable heterogeneous nanocatalyst for the reduction of nitrophenols. *Appl. Surf. Sci.* **324**, 877–889 (2015).
97. Li, Chun, Han, Xiaopeng, Hu, Yuxiang, Chen, Chengcheng, Cheng, Fangyi, Chen, J. Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis. *Nat. Commun.* **6**, 1–8 (2015).
98. Zhang, L., Wang, Y., Jiu, H., Zheng, W. & Chang, J. Controllable synthesis of spinel nano-CoMn₂O₄ via a solvothermal carbon templating method and its application in

- lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **182**, 550–558 (2015).
99. Nissinen, Terhi A, Kiros, Yohannes, Gasik, Michael, Leskela, M. MnCo₂O₄ preparation by microwave-assisted route synthesis and the effect of carbon admixture. *Chem. Mater.* **3**, 4974–4979 (2003).
 100. Jadhav, H. S., Kalubarme, R. S., Jadhav, A. H. & Gil, J. Iron-nickel spinel oxide as an electrocatalyst for non-aqueous rechargeable lithium-oxygen batteries. *J. Alloys Compd.* **666**, 476–481 (2016).
 101. Chaumont, D. & Stuerge, D. Flash microwave synthesis of trevorite nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **181**, 616–622 (2008).
 102. Rubinger, C. P. L. *et al.* Microwave dielectric properties of NiFe₂O₄ nanoparticles ferrites. *Microw. Opt. Technol. Lett.* **49**, 1341–1343 (2007).
 103. Paul, B., Purkayastha, D. D. & Dhar, S. S. Applied surface science size-controlled synthesis of NiFe₂O₄ nanospheres via a PEG assisted hydrothermal route and their catalytic properties in oxidation of alcohols by periodic acid. *Appl. Surf. Sci.* **370**, 469–475 (2016).
 104. Nyutu, Edward K, Conner, William C, Auerbach, Scott M, Chen, Chun-hu, Suib, S. L. Ultrasonic nozzle spray in situ mixing and microwave-assisted preparation of nanocrystalline spinel metal oxides : nickel ferrite and zinc aluminate. *J. Phys. Chem. C* **112**, 1407–1414 (2008).
 105. Bilecka, I., Djerdj, I. & Niederberger, M. One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles. *Chem. Commun.* **7**, 886–888 (2008).
 106. Miao, Ran, He, Junkai, Sahoo, Sanjubala, Luo, Zhu, Zhong, Wei, Chen, Sheng Yu, Guild, Curtis, Jafari, Tahereh, Dutta, Biswanath, Cetegen, Shaylin A., Wang, Mingchao, Alpay, S. Pamir, Suib, S. L. Reduced graphene oxide supported nickel-manganese-cobalt spinel ternary oxide nanocomposites and their chemically converted sulfide nanocomposites as efficient electrocatalysts for alkaline water splitting. *ACS Catal.* **7**, 819–832 (2017).
 107. Portehault, David, Cassaignon, Sophie, Baudrin, Emmanuel, Jolivet, J. Design of hierarchical core-corona architectures of layered manganese oxides by aqueous precipitation. *Chem. Mater.* **20**, 6140–6147 (2008).

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette étude était la synthèse contrôlée de nanocomposites d'oxydes de métaux greffés sur un support d'oxyde de graphène réduit par voie micro-onde. Combinée à ce mode de chauffage, l'étude de l'influence des conditions acido-basiques, de la température, de la nature des cations et de la présence de RGO apporte un nouvel éclairage sur la synthèse de nanoparticules d'oxydes de structure spinelle monométalliques et mixtes à base de métaux de transition par chimie douce en milieu aqueux. Du point de vue de la synthèse, les points marquants de ce manuscrit de thèse sont les suivants :

- Nous avons réussi à synthétiser par une méthode simple et reproductible des hétérostructures entre nanoparticules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 de tailles de l'ordre de la dizaine de nanomètres et RGO. Certes, ce n'est pas la première fois qu'une telle synthèse par voie micro-onde a été reportée dans la littérature¹. Néanmoins la particularité du mode opératoire proposé est qu'il s'affranchit totalement d'additifs, autres que la base servant à la précipitation, et qu'il s'avère transposable en solvant partiellement voire totalement non-aqueux (mélange eau/éthanol). L'étude de ce système s'est fondée en premier lieu sur une optimisation des paramètres de synthèse des nanoparticules de Co_3O_4 . Dans un second temps, l'étude de la nucléation hétérogène *in situ* de ces particules sur différents RGO a permis de mieux comprendre les facteurs susceptibles de favoriser ou défavoriser la création de l'interface oxyde spinelle/graphène. D'autre part, nous avons fait varier le taux de couverture du graphène par les nanoparticules, d'un pourcentage massique de 30% à 70% d'oxyde. Cette variation et les tests électrochimiques associés nous ont permis d'établir un taux de couverture optimal du graphène, résultat d'un compromis entre protection du RGO contre la corrosion et existence de points de triple contact.
- Nous avons établi deux voies de synthèse (selon le pH de synthèse) pour l'obtention de nanoparticules d'oxydes spinelles bicationiques nickel/cobalt. C'est la première fois qu'une telle synthèse est réalisée sous irradiation micro-onde sans étape supplémentaire de calcination à haute température, ce qui la rend d'autant plus intéressante pour la formation de composites avec l'oxyde de graphène réduit ou tout autre matériau carboné ou sensible à la dégradation thermique. En outre, ce travail a permis de mettre en évidence la difficulté de précipiter ensemble dans des proportions

bien contrôlées les cations cobalt et nickel. Nous avons par là même mis en lumière le fait que des cations en apparence proches chimiquement se comportent suffisamment différemment pour rendre non triviale leur insertion au sein d'une même phase spinelle. Ainsi, nous sommes parvenus à faire varier le taux d'insertion du nickel (qui dans les conditions employées cristallise seul sous forme de NiO) au sein d'une maille d'oxyde de cobalt de type spinelle entre 5 et 50%. Enfin, pour l'une des voies de synthèse, nous avons réalisé une transition de phase par déshydratation d'un hydroxyde mixte vers un oxyde mixte, inspirée de la synthèse d'oxyde de magnésium². Cette transformation s'avère être topotactique et conduit à une morphologie atypique pour un spinelle de nanoparticules orientées assemblées en plaquettes (il est très difficile d'effectuer une croissance non-isotrope pour un spinelle qui présente une maille très symétrique). Cette deshydratation topotactique fait actuellement l'objet d'une étude en microscopie et tomographie électroniques plus approfondie (sur le modèle de l'étude mentionnée en référence³) pour mieux comprendre l'organisation dans la plaquette. L'approche de synthèse pourrait potentiellement être applicable à d'autres compositions.

- Nous avons montré que la synthèse par chauffage micro-ondes ne se limitait pas aux oxydes simples mais donnait accès à des spinelles bicationiques à base de métaux de transition avec une large gamme de composition. Il est en outre possible de contrôler la taille des nanoparticules via l'ajustement du pH de précipitation. L'intérêt supplémentaire démontré du chauffage micro-ondes est d'assurer un greffage spécifique des nanoparticules sur support carboné. Cette synthèse ouvre la voie à de très nombreuses combinaisons entre oxydes métalliques et support absorbant de micro-ondes et donc à plusieurs applications possibles, pas seulement limitées au domaine de l'électrocatalyse.

En électrochimie, les études effectuées à l'IC2MP ont montré les performances accrues des nanocomposites vis-à-vis de la catalyse bifonctionnelle de l'OER et de l'ORR ainsi que leur résistance et leur stabilité sur de longues durées. A ce titre, les nanocomposites Co₃O₄/ RGO N, S remplissent les critères de performances définis initialement dans le projet ANR E-Air, à l'origine de ce travail de thèse.

D'autre part, les campagnes de mesures en XPS menées à l'UCCS ont permis une meilleure compréhension de la composition des phases spinelles et de l'environnement chimique des cations, conduisant à une réflexion sur l'évolution des échantillons dans le temps et leurs stabilités respectives.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses et suivent plusieurs voies. On peut d'abord envisager d'évaluer les propriétés des spinelles bicationiques synthétisées par chauffage micro-ondes pour d'autres applications⁴. On peut aussi se demander si la méthode peut être étendue à des spinelles ternaires toujours avec le même contrôle sur la composition chimique du résultat⁵. Ensuite, tout comme le RGO sert d'antenne pour une nucléation hétérogène de spinelle à sa surface sous irradiation micro-onde, on peut envisager d'autre phase solide divisées pouvant servir de convertisseur local de micro-ondes en énergie thermique (telle qu'une phase spinelle magnétique) pour réaliser la synthèse de composés cœur coquille^{6,7}. D'un point de vue de la compréhension plus fine de l'évolution de l'environnement des cations métalliques au cours de la synthèse et au cours de leur utilisation, on peut envisager d'utiliser des techniques de caractérisation *in situ* au cours de ces deux étapes. Par exemple, le changement de coordination et de degré d'oxydation des cations au cours de la déshydratation de l'hydroxyde mixte en spinelle peut être suivi par XANES *in situ*. Pour ce qui est de la caractérisation en fonctionnement, deux autres thèses co-encadrées au LCMCP, respectivement sur l'étude *in situ* des mécanismes électrochimiques par rayonnement synchrotron et par microscopie électronique permettent d'envisager une compréhension de l'évolution des échantillons obtenus par voie micro-ondes (entre autres) sous balayage électrochimique ainsi que de mieux connaître les sites/faces cristallines actifs.

Bibliographie

1. Yan, Jun ; Wei, Tong; Qiao, Wenming;Shao, Bo;Zhao, Qiankun;Zhang, Lijun;Fan, Z. Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/Co₃O₄ composite for supercapacitors. *Electrochim. Acta* **55**, 6973–6978 (2010).
2. Pottier, A. Précipitation de cations métalliques en solution aqueuse. Influence de l'acidité sur les caractéristiques des particules d'oxyde. *Thèse UPMC* (1999).
3. Shukla, A. K., Ercius, P., Gautam, A. R. S., Cabana, J. & Dahmen, U. Electron tomography analysis of reaction path during formation of nanoporous NiO by solid state decomposition. *Cryst. Growth Des.* **14**, 2453–2459 (2014).
4. Ayyappan, S. . Mahadevan, S. & Chandramohan, P. ;Srinivasan, M. P.;Philip, John ; Raj, B. Influence of Co²⁺ Ion Concentration on the Size, Magnetic Properties, and Purity of CoFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6334–6341 (2010).
5. Bhujun, Bhamini, Tan, Michelle T, Shanmugam, A. S. Study of mixed ternary transition metal ferrites as potential electrodes for supercapacitor applications. *Results Phys.* **7**, 345–353 (2017).
6. Sripathi, A., Krishna, D., Tai, C. & Sridhar, M. Microwave-assisted synthesis and magnetic studies of cobalt oxide nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **125**, 347–350 (2011).
7. Sattar, A. A., EL-Sayed, H. M. & ALSuqia, I. Structural and magnetic properties of CoFe₂O₄/NiFe₂O₄ core/shell nanocomposite prepared by the hydrothermal method. *J. Magn. Mater.* **395**, 89–96 (2015).

Annexe 1 : Matériels et méthodes

Table des matières

1.	Modes opératoires détaillés	203
1.1.	Synthèses en l'absence de RGO	203
1.2.	Synthèses en présence de RGO	204
2.	Diffraction des rayons X	205
2.1.	Acquisition des données.....	205
2.2.	Diffractogrammes de référence des phases rencontrées	206
2.3.	Détermination de la taille apparente des cristallites	209
3.	Microscopie électronique en transmission	210
4.	Microscopie électronique à balayage : analyse dispersive en énergie des rayons X	210
5.	Spectroscopie de photoélectrons X	211
6.	Adsorption-désorption d'azote.....	211
7.	Analyses thermogravimétriques	211
8.	Techniques de caractérisation électrochimiques	212
8.1.	Préparation et dépôt des encres catalytiques	212
8.2.	Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel.....	212

1. Modes opératoires détaillés

1.1. Synthèses en l'absence de RGO

1.1.1. Co_3O_4

- Les précurseurs nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont mis en solution dans de l'eau distillée à une concentration de 0,02 mol/L.
- Sous agitation, le pH (mesuré par une électrode combinée) est ajusté à la valeur de 11,0 par ajout à l'aide d'une micropipette d'une solution d'ammoniaque à 25% en masse (le volume d'ammoniac ajouté correspond à environ 10 % du volume total de la solution initiale à 0,02 mol/L)
- 20 mL de ce mélange sont transférés rapidement dans un réacteur en verre de volume 30 mL pour four micro-onde monomode Anton Paar, Monowave 300. Un petit barreau aimanté est également introduit dans le réacteur afin d'assurer une agitation durant le chauffage à 600 tours/minute. Après une montée en température en quelques secondes (pour une puissance appliquée constante de 800 W) jusqu'à atteindre la température de consigne de 100°C au sein du milieu réactionnel (température mesurée par sonde plongeante Rubis). Cette température est maintenue constante durant 10 minutes. Le réacteur est ensuite refroidi jusqu'à une température de 55°C dans le four micro-onde par un flux d'air comprimé pendant quelques minutes.
- Suite à cette dernière étape de synthèse, le matériau est obtenu sous forme d'une suspension instable qui sédimente en quelques secondes. Il est isolé et lavé par centrifugation. La suspension est centrifugée à 29220 g pendant 30 minutes. Le surnageant est ensuite éliminé. La poudre noire restant sur la paroi du tube est alors remise en suspension dans de l'eau milli-Q. Cette opération de lavage est répétée jusqu'à ce que le pH du surnageant atteigne une valeur comprise entre 7 et 7,5.
- Finalement, le solide est séché sous vide à l'étuve à 45 °C pendant 12 h et la poudre récupérée est broyée manuellement dans un mortier.

1.1.2. Spinelles bicationiques

Pour les autres compositions de spinelles, la concentration globale en cations de la solution de départ à 0,02 mol/L reste identique et les quantités ajoutées des différents précurseurs sont adaptées en conséquence. Le protocole de synthèse est identique, seul

diffère le processus de récupération et lavage des poudres, qui se fait à l'aide d'un aimant pour les poudres magnétiques (spinelles contenant du fer).

1.2. Synthèses en présence de RGO

1.2.1. Co_3O_4

- La poudre d'oxyde de graphène réduit, synthétisée à l'IC2MP est dispersée dans un mélange eau (milli-Q)/éthanol (en proportion 50/50 en volume), à raison d'1 mg de poudre par millilitre de liquide.
- Cette suspension est maintenue sous agitation magnétique pendant 24 h afin d'assurer la dispersion des feuillets d'oxyde de graphène réduit dans le mélange eau/éthanol.
- La suspension est ensuite placée dans un bain à ultrasons pendant 1 h, pour assurer l'exfoliation du matériau.
- Immédiatement après l'application des ondes ultrasonores (bain à ultrasons durant 1 heure, fréquence 37 kHz, puissance 240 W), 0,130 g de nitrate de cobalt hexahydraté (qui correspondent à un taux de charge massique final de 50 %) sont ajoutés à 20 mL de la suspension de RGO dispersé dans le solvant eau/éthanol
- Le mélange, dont le surnageant est de couleur rose après ajout du sel de cobalt, est agité mécaniquement pendant 10 minutes.
- 2,5 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac à 25 % en masse sont alors ajoutés à la suspension à l'aide d'une micropipette. Le mélange est maintenu sous agitation. La couleur du surnageant vire au bleu-vert suite à l'ajout d'ammoniac.
- Les 20 mL de suspension sont transférés rapidement dans un réacteur en verre de volume 30 mL pour four micro-onde monomode Anton Paar, Monowave 300. Un petit barreau aimanté est également introduit dans le réacteur afin d'assurer une agitation durant le chauffage à 600 tours/minute. Après une montée en température en quelques secondes (pour une puissance appliquée constante de 800 W) jusqu'à atteindre la température de consigne de 100°C au sein du milieu réactionnel (température mesurée par sonde plongeante Rubis). Cette température est maintenue constante durant 10 minutes. Le réacteur est ensuite refroidi jusqu'à une température de 55°C dans le four micro-onde par un flux d'air comprimé pendant quelques minutes.

- Suite à cette dernière étape de synthèse, le matériau est obtenu sous forme d'une suspension instable qui sédimente en quelques secondes. Il est isolé et lavé par centrifugation. La suspension est centrifugée à 29220 g pendant 30 minutes. Le surnageant est ensuite éliminé. La poudre noire restant sur la paroi du tube est alors remise en suspension dans de l'eau milli-Q. Cette opération de lavage est répétée jusqu'à ce que le pH du surnageant atteigne une valeur comprise entre 7 et 7,5.
- Finalement, le solide est séché sous vide à l'étuve à 45 °C pendant 12 h et la poudre récupérée est broyée manuellement dans un mortier.

1.2.2. Autres compositions

Pour les autres compositions de spinelles, la concentration globale en cations de la solution de départ reste identique et les quantités ajoutées des différents précurseurs sont adaptées en conséquence. Le protocole de synthèse est identique, seul diffère le processus de récupération et lavage des poudres, qui se fait à l'aide d'un aimant pour les poudres magnétiques (spinelles contenant du fer).

2. Diffraction des rayons X

2.1. Acquisition des données

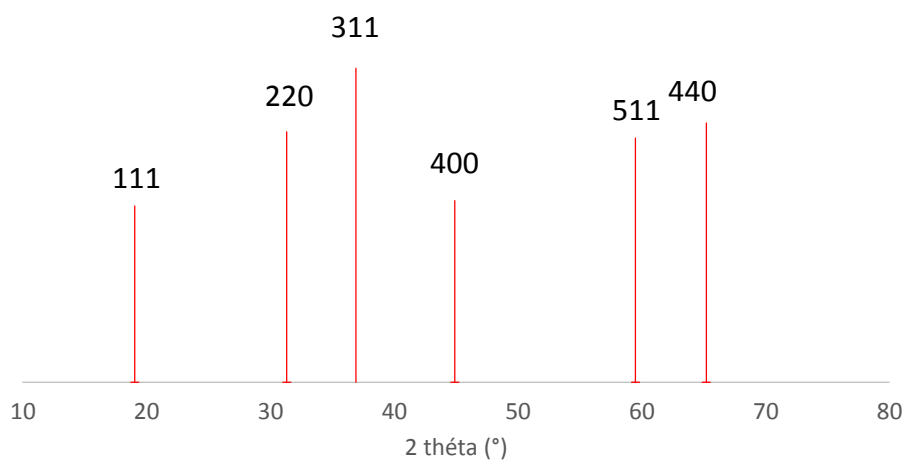
La caractérisation structurale des échantillons a été effectuée au LCMCP sur un diffractomètre à poudre D8 Advance (Bruker) opérant en mode Bragg-Brentano à la longueur d'émission K_{α} du cuivre ($K_{\alpha 1}=1.5406 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2} = 1.5443 \text{ \AA}$), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. L'intensité des rayons X (unité arbitraire sur les diagrammes) est mesurée par un détecteur à scintillation LinxEye en fente variable pour des angles 2θ dans l'intervalle $[10^{\circ}-90^{\circ}]$, par pas de $0,02^{\circ}$, avec un temps d'acquisition le plus souvent de 1 seconde par pas. Les diagrammes comparés sur une même figure sont acquis avec un même temps d'acquisition. Des phénomènes de fluorescence X apparaissent pour tous les échantillons contenant du cobalt et/ou du fer et/ou du nickel, induisant une ligne de fond linéairement croissante. Les paramètres généraux du détecteur sont alors modifiés en conséquence : la fenêtre de discrimination (« slits ») usuellement fixée à $[0,11 \text{ V}-0,14\text{V}]$ est modifiée à $[0,19-0,06 \text{ V}]$.

L'acquisition des diffractogrammes à l'IC2MP a été menée sur un instrument Bruker D8 Advance dans la gamme de 2θ [15° - 100°] avec la raie $K\alpha$ du cobalt comme source d'irradiation ($\lambda = 0,1789$ nm).

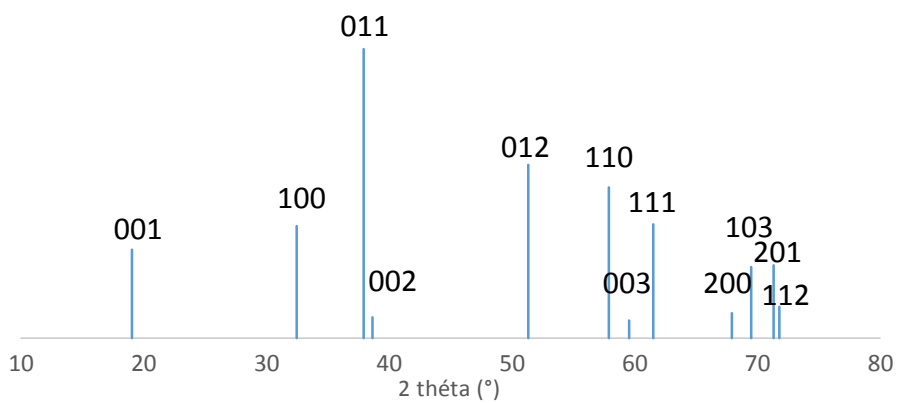
Les diagrammes obtenus sont indexés sur le logiciel Eva (Bruker) grâce à la base de données pdf 4+ 2012.

2.2. Diffractogrammes de référence des phases rencontrées

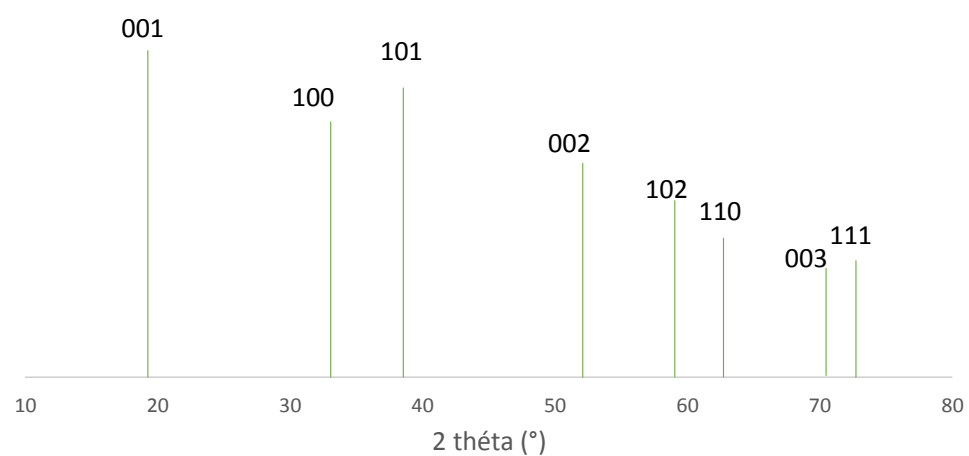
Co_3O_4 : [JCPDS 042-1467]



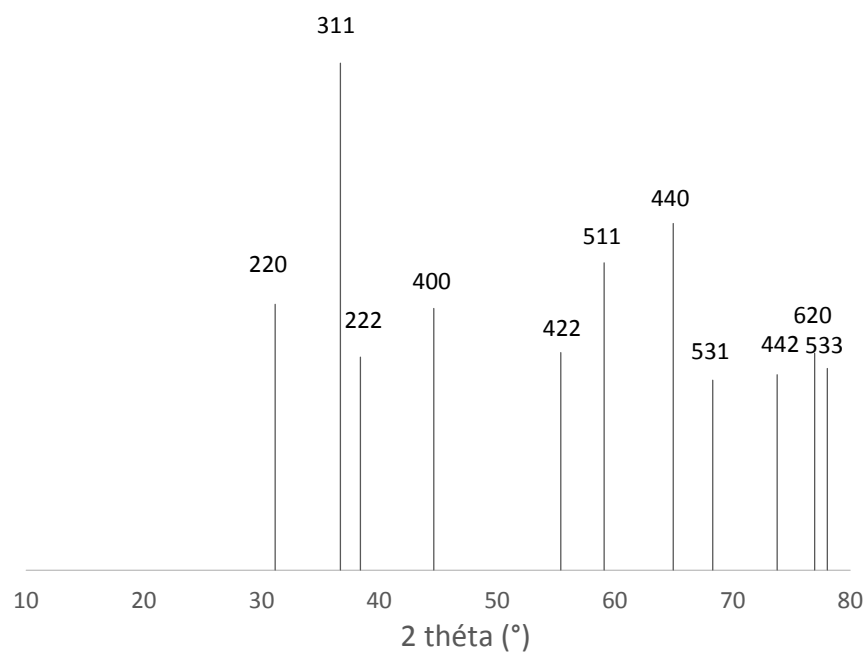
$\text{Co}(\text{OH})_2$: [JCPDS 030-0443]

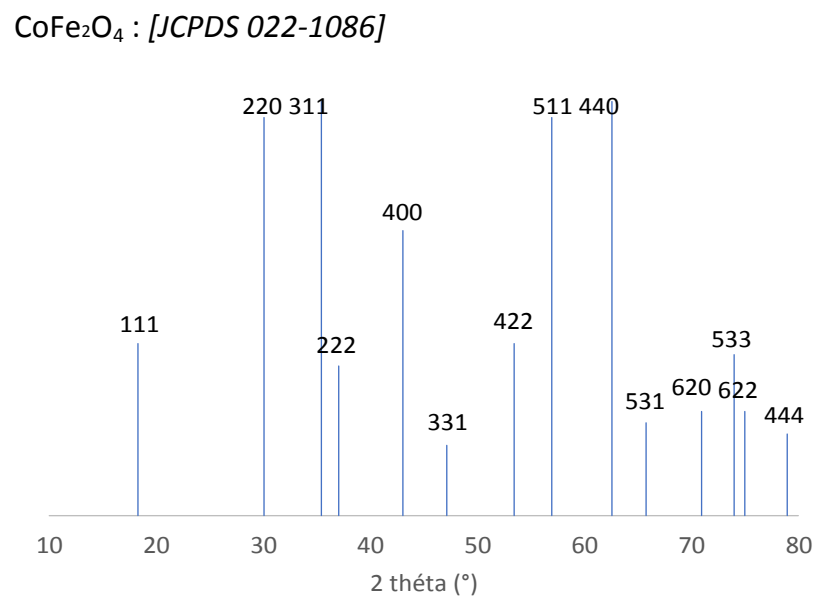
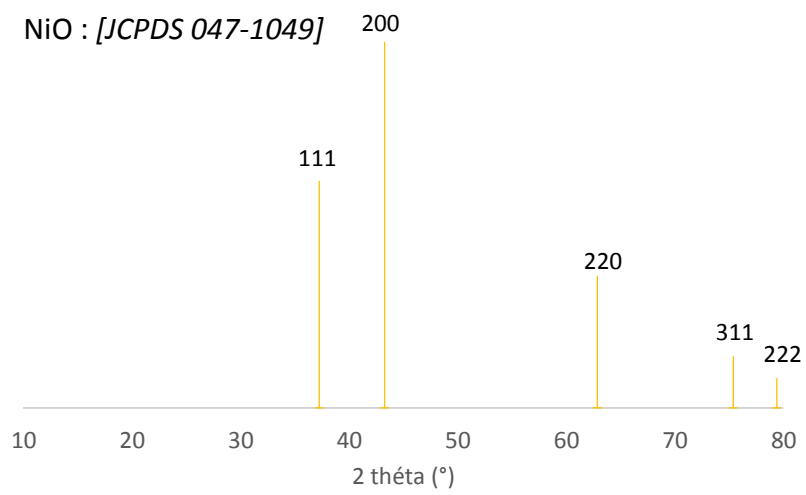


Ni(OH)_2 : [JCPDS 014-0117]

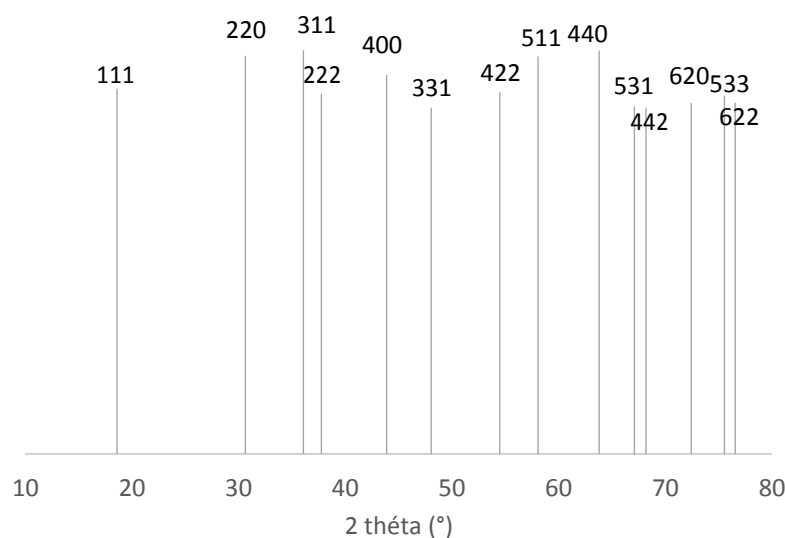


NiCo_2O_4 : [JCPDS 073-1702]

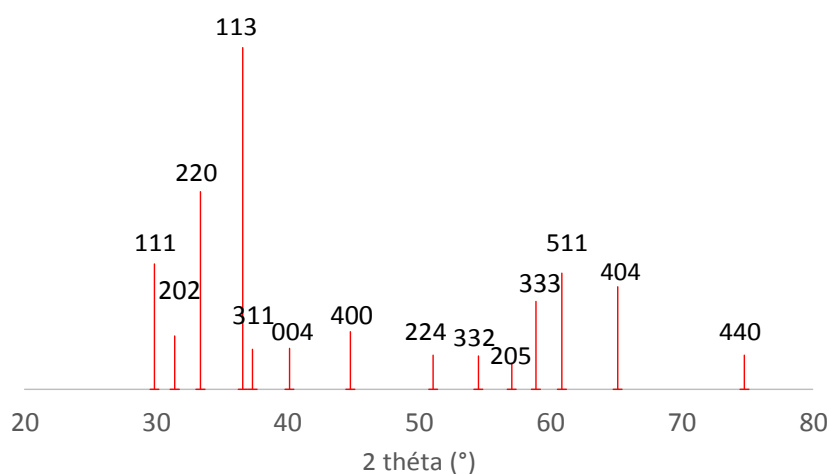




FeCo₂O₄ : [JCPDS 016-3952]



CoMn₂O₄ : [JCPDS 018-0408]



2.3. Détermination de la taille apparente des cristallites

La taille apparente des domaines cristallins ε_{hkl} , est calculée dans le cas général par la formule de Debye-Scherrer. Elle prend en compte l'élargissement de la réflexion (hkl) due à la taille réduite des cristallites :

$$\beta = \frac{K\lambda}{\varepsilon_{hkl}\cos\theta} \quad \text{Équation 1}$$

où β est la largeur intégrale du pic, K est une constante dont la valeur dépend de la morphologie de l'échantillon, λ est la longueur d'onde de la source de rayons X et θ l'angle d'incidence du faisceau (angle de Bragg). Pour un cristal anisotrope, deux familles de plans peuvent donner des ε_{hkl} différents, chacun informant sur la dimension du domaine cristallin dans la direction normale à la famille de plans.

Pour le calcul des largeurs intégrales, chaque raie est ajustée par une fonction pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une lorentzienne) à l'aide du logiciel WinPLOT (FullProfSuite). La taille des cristallites rapportée est la moyenne des valeurs obtenues. La contribution des deux raies $K\alpha$ du cuivre au diagramme est prise en compte lors du calcul. D'autres facteurs comme les effets de contrainte peuvent également influencer la largeur à mi-hauteur des pics.

3. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (*Transmission electronic microscopy, TEM*) est une technique classique de caractérisation des nanoparticules. Elle renseigne sur la distribution de tailles et la morphologie (forme) des nanoparticules, mais aussi sur la cristallinité et la structure lorsque des informations structurales sont accessibles, par TEM haute résolution et/ou diffraction électronique.

Les analyses par TEM sont effectuées sur un appareil FEI 120 kV. Les clichés des échantillons nanocomposites Co_3O_4 sur N, S-RGO du chapitre 1 ont été réalisés sur un appareil JEOL opérant à 200 kV par Patricia Beaunier sur la plateforme microscopie électronique de l'Institut des Matériaux de Paris Centre (IMPC).

Les échantillons sont préparés par évaporation d'une goutte de suspension diluée dans l'éthanol sur une grille de cuivre sur laquelle a été déposé un film de carbone.

Les clichés de diffraction électronique à sélection d'aire (SAED) sont calibrés avec un échantillon d'or comme référence.

Les distributions de taille de particules sont réalisées par mesure sur un minimum de 100 particules.

4. Microscopie électronique à balayage : analyse dispersive en énergie des rayons X

Les analyses EDX sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage SEM S-3400N (Hitachi) équipé d'un détecteur EDX (Oxford). La tension d'accélération est fixée à 17 kV. Les raies K du cobalt servent à calibrer les données EDX afin d'obtenir une évaluation quantitative de la composition de l'échantillon. Cette composition est une moyenne

de l'analyse de trois régions distinctes de l'échantillon, avec une fenêtre d'environ $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Les données ont été analysées à l'aide du logiciel INCA (Oxford). Les poudres sont déposées sur un support adhésif de carbone conducteur et recouvertes d'une couche d'environ 20 nm d'épaisseur de carbone par évaporation-dépôt. Une référence sans poudre est préparée par évaporation-dépôt de 20 nm de carbone sur un adhésif. Pour l'analyse quantitative, le signal du carbone est soustrait ainsi que la contribution de l'oxygène détecté sur la référence (proportion atomique O/C = 0,20).

5. Spectroscopie de photoélectrons X

Les spectres XPS des échantillons de nanoparticules mono- (Co_3O_4 , région Co $2p^{3/2}$) et bicationiques (régions Ni $2p^{3/2}$, Fe $2p^{3/2}$) supportées sur RGO ont été acquis et déconvolués par le D^r Anne-Sophie Mamède, maître de conférence à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, Lille). L'appareil de mesure est un spectromètre Kratos Analytical AXIS Ultra^{DL}. La source de rayons X est une cathode d'aluminium munie d'un monochromateur sélectif de la raie Al $K\alpha$ (1486.6 eV). Les analyses ont été effectuées sur une aire approximative de $700 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$. Les spectres ont été calibrés sur le pic C1s fixé à 285,0 eV (référence interne). Les analyses quantitatives et la simulation des spectres de photoélectrons expérimentaux ont été menées sur le logiciel CasaXPS.

6. Adsorption-désorption d'azote

Les analyses d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisées sur un appareil Belsorp Max (BEL). Les échantillons sont dégazés pendant une nuit à 120 °C préalablement jusqu'à obtention d'un vide d'environ $1,0 \cdot 10^{-3}$ mbar. Les données sont analysées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) pour le calcul de la surface spécifique.

7. Analyses thermogravimétriques

L'acquisition des courbes thermogravimétriques a été effectuée à partir d'échantillons de 10 mg de poudre minimum sur appareil SDT Q600, sous air, avec une montée en température de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 900 °C.

8. Techniques de caractérisation électrochimiques

8.1. Préparation et dépôt des encres catalytiques

Les catalyseurs dispersés sont déposés sur des embouts de carbone vitreux. Pour cela, une encre catalytique est au préalable réalisée. Une solution contenant 750 mg d'eau, 250 mg d'isopropanol et 60 mg de Nafion[®] à 5% en masse dans des alcools aliphatiques (fourni par Sigma Aldrich) est soigneusement homogénéisée. 5 mg de poudre de catalyseur sont pesés puis ajoutés à la solution précédente. Le tout est homogénéisé sous ultrasons. 4 µL de cette solution sont ensuite déposés sur un disque de carbone vitreux, dont la surface géométrique est de 0,071 cm², puis séchés sous une atmosphère d'azote. Cet embout est préalablement nettoyé au disque abrasif, en présence d'alumine (0,3 µm).

8.2. Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel

La voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode qui consiste à appliquer de façon répétitive à l'électrode de travail, une tension triangulaire variant entre deux valeurs extrêmes (E_i , E_f). Les variations positive et négative de potentiel sont régies respectivement par l'Équation 2 et l'Équation 3. v est la vitesse de variation du potentiel. Les courbes intensité-potentiel ($I=f(E)$) enregistrées sont appelées voltammogrammes. Lorsqu'une réaction de transfert de charge est limitée par un phénomène de transport de matière, un phénomène d'adsorption, ou un phénomène mixte, le tracé $I = f(E)$ présente une vague. Par convention, si la vague possède une intensité positive, il s'agit d'une réaction d'oxydation ; si le pic possède une intensité négative, il s'agit d'une réaction de réduction. Le tracé de ces courbes peut dépendre du choix des bornes E_i et E_f , de la vitesse de variation du potentiel, de la surface active de l'électrode de travail, de la température du milieu électrolytique, du pH de l'électrolyte, ou bien encore de la concentration des espèces électroactives en solution. Ces courbes permettent donc d'étudier la cinétique des réactions étudiées et d'en extraire les paramètres caractéristiques.

$$E = E_i + vt \quad \text{Équation 2}$$

$$E = E_f - vt \quad \text{Équation 3}$$

Pour les mesures voltammétriques, une cellule en pyrex, de volume 19 cm^3 est utilisée (Figure 1). Elle est munie d'une double paroi qui permet de la thermostatier par le passage d'un fluide caloporteur.

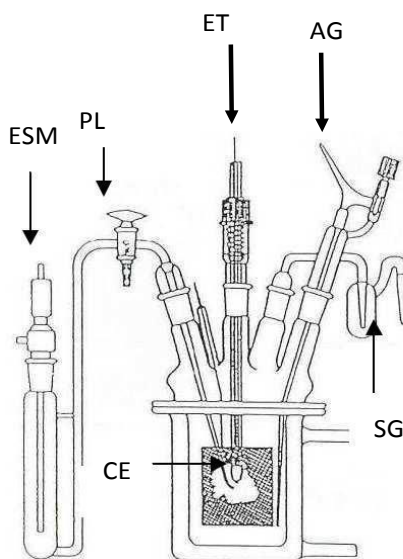


Figure 1 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée en voltammétrie.

La cellule est munie d'un couvercle portant cinq encolures permettant l'introduction :

- de l'électrode de travail (ET) dont la surface est le siège des réactions électrochimiques étudiées.
- d'un pont de Luggin (PL) permettant la prise de potentiel par l'électrode de référence (électrode au sulfate mercurique (ESM) dont le potentiel est de 0,64 V vs. ESH ou bien par l'électrode de référence à hydrogène (ERH) dont le potentiel est de -0,059pH à 25 °C. Cette prise de potentiel se fait alors en évitant toute pollution de la solution électrolytique.
- de la contre-électrode en carbone vitreux (CE) permettant 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 limitée par les phénomènes électrochimiques à la surface de cette électrode.
- d'une arrivée de gaz (AG) (azote U) par bullage ou léchage.
- d'un barboteur permettant la sortie du gaz (SG)

Toutes les solutions électrolytiques sont préparées en utilisant de l'eau ultra pure MilliQ[®] obtenue à partir de résines Millipore[®]. Les solutions de soude sont obtenues à partir de pastilles de soude fournies par Merck. Le potentiostat utilisé est l'Autolab PGSTAT.

Annexe 2 : Concepts électrochimiques

Table des matières

1. Cinétique d'électrocatalyse : critères de mesure et modélisation théorique de l'OER (Oxygen Evolution Reaction).....	217
1.1. Cinétique de l'électrocatalyse : Généralités	217
1.2. Surtension.....	217
1.3. Densité de courant d'échange	219
1.4. Equation et pente de Tafel	220
2. Cinétique de l'électrocatalyse : Transfert d'électrons et mécanisme de l'OER.....	222
2.1. Réaction mono/multi électronique	222
2.2. Mécanisme de l'OER	224
2.3. Cadre de l'étude pour l'OER.....	225
3. Généralités sur l'ORR (Oxygen Reduction Reaction)	227
3.1. Mécanisme de l'ORR.....	227
3.2. Analyse des données en ORR	230
Bibliographie	234

Dans cette annexe, nous nous proposons de définir un ensemble de critères qui ont servi à évaluer l'efficacité électrocatalytique en OER (Oxygen Evolution Reaction) et en ORR (Oxygen Reduction Reaction) des nanomatériaux synthétisés à l'IC2MP (pour la partie oxyde de graphène réduit) et au LCMCP (pour le greffage des nanoparticules de spinelles) et testées à l'IC2MP à Poitiers. Pour ce faire nous avons analysé et regroupé des données issues de la littérature nous permettant de mieux comprendre et décrire les processus de l'OER et de l'ORR.

1. Cinétique d'électrocatalyse : critères de mesure et modélisation théorique de l'OER (Oxygen Evolution Reaction)

1.1. Cinétique de l'électrocatalyse : Généralités

En électrocatalyse, un catalyseur sert à accélérer une réaction électrochimique (c'est-à-dire une réaction faisant intervenir un transfert de charge, voir [Équation 1](#)). Il peut, au choix, être déposé à la surface d'une électrode ou bien servir lui-même de matériau d'électrode. De façon générale, le rôle d'un catalyseur électrochimique est d'adsorber le réactif afin de former un intermédiaire réactionnel et ainsi de faciliter le transfert de charge entre l'électrode et le milieu électrolytique. Les électrochimistes ont défini plusieurs paramètres cinétiques, tels que la surtension (η), la densité de courant d'échange (i_0) ou encore la pente de Tafel (b) pour évaluer la performance d'un tel catalyseur. Ces paramètres offrent en outre de précieuses informations sur les mécanismes des réactions électrochimiques. C'est pourquoi nous allons dans un premier temps définir et expliciter la signification physique de ces différents paramètres cinétiques.



1.2. Surtension

La surtension (η) est l'un des descripteurs les plus importants dès lors qu'il s'agit d'évaluer la performance d'un catalyseur électrochimique. Dans l'idéal, la différence de potentiel à appliquer pour qu'ait lieu une réaction donnée devrait être égale au potentiel de cette réaction à l'équilibre (E_{eq}). Or, en réalité, ce n'est jamais le cas. En effet, il faut appliquer une tension plus importante que cette valeur à l'équilibre et ce afin de surmonter la barrière d'énergie de la réaction à l'interface électrode-milieu électrolytique. D'après

l'équation de Nernst, le potentiel pour une réaction électrochimique (du type de l'Équation 1) s'exprime de la manière suivante :

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad \text{Équation 2}$$

Avec $E^{0'}$ le potentiel standard de la réaction considérée
 T la température (en Kelvins)
 R la constante des gaz parfaits
 F la constante de Faraday
 n le nombre d'électrons échangés par la réaction électrochimique
 a_O et a_R , les activités respectivement de l'oxydant et du réducteur (assimilées aux concentrations C_O et C_R)

$$\eta = E - E_{eq} \quad \text{Équation 3}$$

On définit ainsi formellement la surtension (η), (exprimée dans l'Équation 3) comme la différence entre le potentiel de la réaction électrochimique considérée (Équation 2), noté E, et le potentiel de cette même réaction électrochimique dans les conditions d'équilibre, noté E_{eq} . En d'autres termes, la surtension est la tension supplémentaire à appliquer afin d'atteindre une certaine densité de courant. Un bon électrocatalyseur doit donc abaisser la surtension nécessaire pour une réaction électrochimique donnée, sur une électrode donnée. C'est pourquoi la valeur de la surtension est un bon indicateur de la faculté d'un catalyseur à accélérer une réaction électrochimique. Il est important de souligner qu'on peut *a priori* définir différentes surtensions qui seraient associées à différentes valeurs de densité de courant. Il faudrait donc en toute rigueur préciser systématiquement à quelle valeur de courant mesuré correspond chaque surtension indiquée dans la littérature. Cependant, en règle générale (quand bien même cela n'est pas systématiquement précisé), la surtension est donnée vis-à-vis d'une densité de courant de 10 mA/cm² (notée j_{10} , cf. représentation graphique en *Figure 1*). Une autre grandeur fréquemment mentionnée (bien que très mal définie dans la littérature) est le potentiel *onset*. On peut l'assimiler schématiquement à la valeur du potentiel à partir de laquelle la courbe intensité/potentiel « décolle ». Certaines publications la définissent comme la valeur de potentiel pour laquelle une densité de courant comprise entre 0,5 et 2 mA/cm² est atteinte.

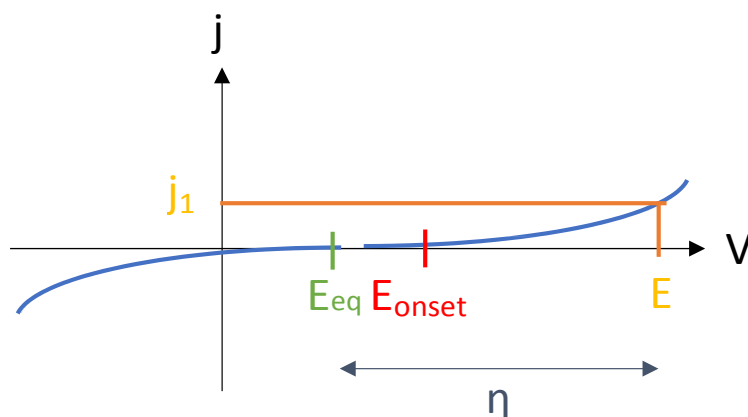


Figure 1 : j_{10} , valeur du courant (en supposant une surface d'électrode de 1cm^2) pour laquelle, par convention, la surtension η est donnée

1.3. Densité de courant d'échange

La densité de courant d'échange (i_0) est un autre indicateur permettant de caractériser la cinétique d'électrocatalyse. En effet, pour une réaction donnée, le courant total (j) est la somme du courant anodique (j_a) et du courant cathodique (j_c) (Équation 4) dont les expressions sont données Équation 5 et Équation 6. k_a et α_a représentent respectivement la constante cinétique de la demi-réaction à l'anode ainsi que le coefficient de transfert anodique tandis que k_c et α_c ont la même signification mais pour la partie cathodique.

$$j = j_a + j_b \quad \text{Équation 4}$$

$$j_a = nFk_a [C]_R \exp\left(\frac{\alpha_a nFE}{RT}\right) \quad \text{Équation 5}$$

$$j_c = nFk_c [C]_O \exp\left(-\frac{\alpha_c nFE}{RT}\right) \quad \text{Équation 6}$$

A l'équilibre (c'est-à-dire lorsque $\eta=0$ et $E=E_{eq}$), les courants anodiques (j_a) et cathodiques (j_c) sont égaux en valeur absolue, ce qui résulte en un courant total nul. On définit alors le courant d'échange (j_0), qui correspond à la valeur absolue des courants anodiques et cathodiques dans les conditions d'équilibre (cf. Figure 2). La densité de courant d'échange (i_0) représente le courant d'échange (j_0), normalisé par rapport à l'aire de l'électrode (A).

$$\frac{j_0}{A} = i_0 \quad \text{Équation 7}$$

Cette valeur de densité de courant d'échange reflète les interactions de transfert de charge entre le catalyseur et le réactif. Ainsi une densité de courant d'échange élevée est recherchée

pour un bon électrocatalyseur. Mais, bien que la densité de courant d'échange (i_0) soit un bon critère pour évaluer l'activité électrocatalytique d'un catalyseur, il est assez difficile d'y avoir accès directement car on ne peut obtenir la densité de courant totale (effective) que par l'expérience. On est alors souvent obligé de déduire la densité de courant d'échange par le calcul à partir de l'équation de Tafel (voir paragraphe suivant).

1.4. Equation et pente de Tafel

Pour beaucoup d'applications pratiques, il est nécessaire d'appliquer une grande surtension (η) dans le but d'atteindre une densité de courant (i) significative. Dans le cas idéal, on cherche à avoir une augmentation de la densité de courant (i) avec la surtension appliquée (η) qui soit le plus rapide possible de manière à atteindre une densité de courant donnée en imposant une surtension faible. Le lien entre densité de courant et surtension appliquée est donné par l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F E}{RT}\right) + \exp\left(\frac{\alpha_c n F E}{RT}\right) \right] \quad \text{Équation 8}$$

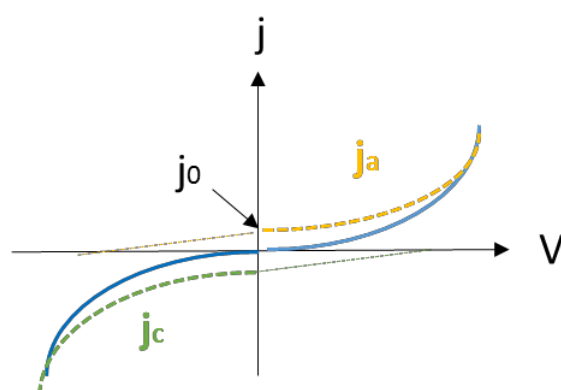


Figure 2 : Courbes de polarisation à la cathode (en vert) et à l'anode (en jaune). Le courant total est indiqué en bleu. On définit j_0 comme le courant d'échange, valeur du courant lorsque $j_a = -j_c$ (égalité des contributions anodique et cathodique en valeur absolue)

D'après l'équation de Butler-Volmer et la Figure 2, lorsque l'on se place à des potentiels élevés, le courant total est dû principalement à la contribution anodique, tandis que la part cathodique est négligeable. En partant de ce constat, on peut simplifier l'équation de Butler-Volmer pour des potentiels éloignés du potentiel d'équilibre. Cette expression est connue sous le nom d'équation de Tafel :

$$i \approx i_0 \exp \frac{\alpha_a n F \eta}{RT} \quad \text{Équation 9}$$

En écrivant cette équation de Tafel sous forme logarithmique, on fait apparaître aisément la densité de courant d'échange (i_0) dans l'ordonnée à l'origine et la pente de Tafel (b) dans le coefficient directeur :

$$\log(i) = \log(i_0) + \frac{\eta}{b} \quad \text{Équation 10}$$

Cette expression permet également d'appréhender le sens physique de la pente de Tafel (b , en *Volts.decade⁻¹*) comme une mesure de « la vitesse à laquelle le courant augmente vis-à-vis d'une surtension (η) appliquée ». En outre, on notera que la valeur de la pente de Tafel dépend largement du coefficient de transfert (α).

$$b = \frac{\partial \eta}{\partial \log(i)} = \frac{2.303RT}{\alpha F} \quad \text{Équation 11}$$

A cet égard, une pente de Tafel b_2 plus faible que b_1 , (comme illustré *Figure 3*) indique que la densité de courant augmente avec la surtension plus rapidement dans le cas de b_2 par rapport au cas b_1 , ce qui implique une meilleure cinétique électrocatalytique (c'est-à-dire une constante cinétique de réaction plus grande).

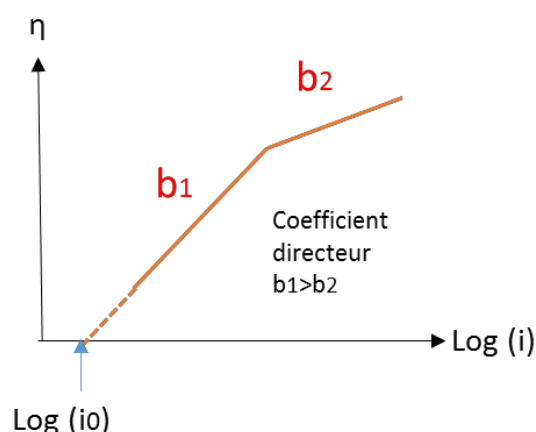


Figure 3: La densité de courant d'échange i_0 peut être déduite du graphique de η en fonction de $\log(i)$ en extrapolant la droite de Tafel pour $\eta=0$. b est la pente de Tafel (plus la valeur de celle-ci est petite, meilleure sera la cinétique électrochimique)

Ainsi, la valeur de la pente de Tafel est susceptible de fournir des informations relatives au mécanisme réactionnel, en particulier pour permettre de déterminer l'étape cinétiquement

déterminante. Cela peut aider à comprendre d'un point de vue fondamental l'interaction entre catalyseur et électrolyte.

2. Cinétique de l'électrocatalyse : Transfert d'électrons et mécanisme de l'OER

Les paramètres définis précédemment et issus de l'expérience sont importants pour évaluer la performance d'un catalyseur. Certains paramètres électrocatalytiques comme la pente de Tafel peuvent même révéler des informations détaillées quant au mécanisme de réaction.

2.1. Réaction mono/multi électronique

Pour une réaction de transfert monoélectronique, il est aisé de calculer la pente de Tafel (b) d'après l'Équation 11 et on obtient une valeur de 120 mV.dec^{-1} . En revanche, pour de nombreux systèmes électrochimiques, la réalité du transfert électronique est bien plus complexe et se décompose en plusieurs étapes consécutives. Ces étapes peuvent soit être des étapes de transfert électronique, soit des réactions chimiques telles que des réactions d'association ou bien de dissociation. D'après Bockris et Reddy¹, le coefficient de transfert anodique (α_a , sans dimension) pour une réaction multiélectronique peut s'écrire sous la forme:

$$\alpha_a = \frac{n_b}{\nu} + n_r \beta_a \quad \text{Équation 12}$$

Avec n_b le nombre d'électrons transférés à l'électrode avant l'ECD (étape cinétiquement déterminante)

ν le nombre d'ECD de la réaction totale

n_r le nombre d'électrons échangés lors de l'ECD

β_a le facteur de symétrie anodique (sans dimension), égal à 0,5 dans le cas d'une réaction monoélectronique. Le facteur de symétrie est défini de façon à ce que : $\beta_a + \beta_c = 1$

Les auteurs ont suggéré qu'il était peu probable d'avoir plus d'un électron transféré simultanément et donc que n_r vaut soit 0, soit 1. Ainsi, si l'ECD correspond au transfert d'un électron, n_r sera égal à 1 alors que n_b sera égal à 0 dans le cas où l'ECD est une étape de réaction chimique. Cette équation assez simple en apparence s'avère donc un outil puissant pour connaître la nature de l'ECD. Par exemple, si le transfert électronique initial est l'ECD, alors n_b sera égal à 0, ν à 1, tandis que n_r et β vaudront respectivement 1 et 0,5. Le coefficient de transfert (α_a) calculé sera de 0,5 et la pente de Tafel (b) correspondante de 120

mV.dec⁻¹. On retrouve la valeur obtenue pour une seule réaction monoélectronique. A l'inverse, si l'ECD est une réaction chimique (sans processus redox) qui a lieu après le transfert d'un électron, n_b et ν seront tous deux égaux à 1, et n_r à 0, ce qui donnera un coefficient de transfert (α_a) de 1 et une pente de Tafel (b) de 60 mV.dec⁻¹. Ce modèle montre bien que le coefficient de transfert (α_a) et par conséquent la valeur de la pente de Tafel (b) sont intrinsèquement corrélés à la nature de l'étape cinétiquement déterminante ainsi qu'au nombre d'électrons impliqués dans la réaction. Ainsi, dans une réaction qui peut se décomposer en plusieurs étapes, une pente de Tafel faible indique que l'ECD est l'une des dernières étapes d'un processus impliquant plusieurs réactions de transfert électronique, ce qui est généralement la signature d'un bon électrocatalyseur.

En conclusion la valeur de la pente de Tafel est non seulement un bon marqueur de la performance d'un catalyseur mais aussi un indicateur du mécanisme réactionnel du système considéré. D'ailleurs un grand nombre de matériaux (qu'il s'agisse d'oxydes ou non) font apparaître des valeurs « typiques » de pentes de Tafel telles que 30 mV/dec, 40 mV/dec, 60 mV/dec et 120 mV/dec². Néanmoins l'OER repose sur un mécanisme global complexe, et il faut se garder de l'interpréter en se fondant uniquement sur la valeur de la pente de Tafel. Par une approche purement cinétique, Bockris et al.³ ont réussi à calculer les pentes de Tafel correspondant à plusieurs modèles proposés dans la littérature. Ces calculs sur la cinétique de l'OER ont montré que des valeurs de surtensions différentes avaient pour résultat des pentes de Tafel différentes et ce même lorsque l'étape cinétiquement déterminante était identique. Ainsi, de nombreux travaux soulignent le fait qu'appliquer une faible surtension donne lieu à de faibles pentes de Tafel alors même que la valeur de la pente de Tafel pour un même catalyseur aura tendance à augmenter lorsque la surtension appliquée pendant l'OER sera plus élevée. En plus de cette dépendance de la pente de Tafel avec la surtension, les électrochimistes ont remarqué que différents modèles, avec différentes étapes de réaction, pouvaient conduire à des pentes de Tafel identiques, c'est pourquoi il peut être difficile de choisir un modèle correspondant aux résultats expérimentaux. Cependant, la pente de Tafel reste un outil puissant pour identifier l'étape cinétiquement déterminante, en particulier pour une gamme de potentiel situé autour du potentiel *onset* défini plus haut. On considère par exemple généralement que la première étape de l'OER est un transfert électronique et que la pente de Tafel correspondante est de 120 mV/dec si c'est l'étape cinétiquement déterminante. Pour la deuxième étape les choses sont plus compliquées dans la mesure où s'il s'agit d'une réaction chimique la pente sera de 60 mV/dec alors que si c'est une étape électronique la

pente sera de 40 mV/dec. Au-delà de la deuxième étape, il faudra faire appel à des modèles encore plus complexes si l'ECD est la troisième, quatrième ou même cinquième étape élémentaire du processus d'OER.

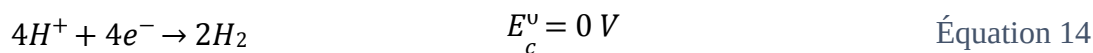
2.2. Mécanisme de l'OER

La réaction de génération de l'oxygène (*Oxygen Evolution Reaction* ou OER), correspond à l'une des deux demi-réactions composant la réaction de dissociation de l'eau en dioxygène et dihydrogène (Equation 13). Il est important de constater que les réactions aussi bien à l'anode qu'à la cathode sont différentes en conditions acides (Equation 14 et Equation 15) et basiques (Equation 16 et Equation 17). On se limitera par la suite à la discussion sur les mécanismes en conditions basiques.

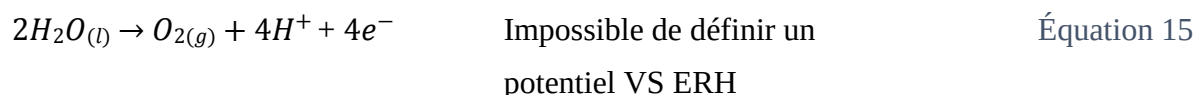


En conditions acides :

HER à la cathode :

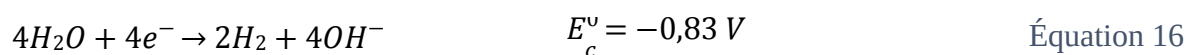


OER à l'anode :

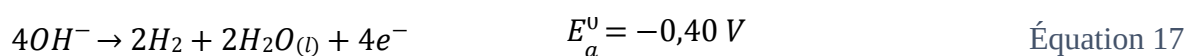


En conditions basiques :

HER à la cathode :



OER à l'anode :



Plusieurs groupes de recherche ont proposé différents mécanismes pour la réaction d'OER à l'anode sur des espèces métalliques². La majorité de ces mécanismes proposés considèrent

MOH et MO comme intermédiaires, où M est l'espèce métallique. Ce qui les différencie concerne la réaction de formation du dioxygène. Deux hypothèses différentes coexistent et sont majoritairement admises ; dans la première (en orange sur la *Figure 4*), la recombinaison directe de deux MO permet de former $O_{2(g)}$, tandis que la seconde approche (en bleu sur la *Figure 4*) implique un intermédiaire MOOH qui se décompose par la suite pour libérer $O_{2(g)}$.

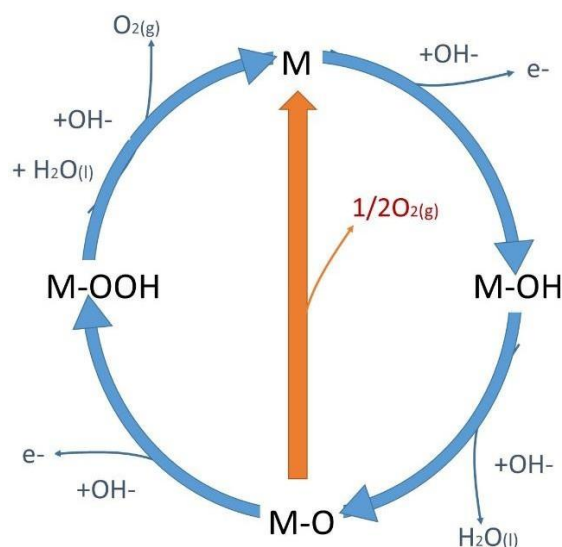


Figure 4 : Mécanisme de l'OER en conditions basiques. L'OER implique soit la formation d'un intermédiaire peroxyde M-OOH (flèches bleues), soit la réaction directe entre deux intermédiaires oxo (M-O) avec dégagement de dioxygène (flèche orange)²

2.3. Cadre de l'étude pour l'OER

De nombreux groupes de recherche de par le monde ont testé l'activité catalytique d'un grand nombre de composés à l'aide des techniques électrochimiques conventionnelles. Le problème vient du fait que les données publiées par ces différents groupes ne sont pas forcément comparables entre elles. En effet, les conditions de mesure (l'électrolyte notamment) varient d'une expérience à une autre. Etant donné que ces paramètres expérimentaux impactent fortement les résultats, cela rend difficile toute conclusion quant à un classement des matériaux selon leur performance électrochimique. Pour cette raison, il est nécessaire d'établir un protocole standard de mesure pour comparer de manière objective les catalyseurs entre eux. Récemment, l'équipe de McCrory et al.⁴ a réalisé un benchmark de catalyseurs pour l'OER en proposant une série de paramètres « critiques » à mesurer, tels que la composition élémentaire, la surface spécifique électroactive, l'efficacité faradique, l'activité catalytique ou encore la stabilité, pour pouvoir caractériser complètement un

catalyseur. Attardons-nous sur deux de ces critères, que nous n'avons pas encore évoqués, à savoir la surface spécifique électroactive (SSEA) et l'efficacité faradique (EF).

En matière d'électrocatalyse de l'OER, la plupart des études donnent la valeur de la surtension pour une densité de courant de 10 mA.cm^{-2} faisant implicitement l'hypothèse d'une efficacité faradique de 100 %. Pourtant, dans bien des cas, l'intensité du courant collecté ne contribue pas dans sa totalité à l'électrocatalyse de l'OER, conduisant ainsi à une surestimation de l'efficacité du catalyseur électrochimique. Ceci est particulièrement critique à potentiel élevé, lorsque le milieu oxydant est susceptible de provoquer une transition de phase voire une décomposition du catalyseur ou bien du collecteur (spécialement quand il s'agit de matériaux carbonés). Dans ces cas, on s'aperçoit que l'efficacité faradique, c'est-à-dire en simplifiant « la capacité à extraire réellement des électrons du substrat (qui est aussi l'électrolyte dans le cas particulier de l'OER) » s'effondre au bout de plusieurs cycles.

D'autre part, l'évaluation de l'activité électrocatalytique pour un catalyseur donné doit prendre en compte la notion de surface spécifique électrochimiquement active (SSEA, que l'on peut calculer à partir de courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique⁵) afin de normaliser les courbes, en particulier lorsqu'on utilise un substrat de grande surface spécifique (poreux ou nanoparticules). D'après les travaux de l'équipe de Mc Crory⁴, la performance de Co_3O_4 en tant que catalyseur paraît bien meilleure lorsque le matériau est déposé sur mousse de nickel plutôt que sur une lame de nickel, du FTO (Fluorine doped thin oxide) ou une électrode en carbone vitreux. Cependant, lorsque l'on corrige par la SSEA (

Figure 5), on s'aperçoit très nettement que les performances sont bien du même ordre de grandeur quel que soit le substrat. Il faudra donc garder à l'esprit cette notion de surface spécifique électrochimiquement active, qui influence considérablement les mesures électrochimiques et peut potentiellement donner lieu à des interprétations biaisées.

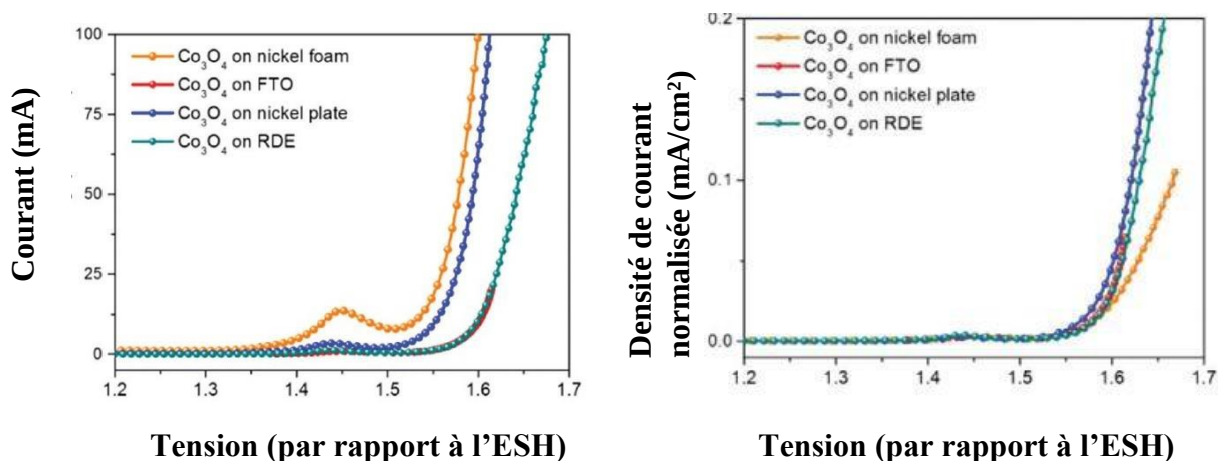


Figure 5 : Courbes de polarisation linéaire non-corrigées (à gauche) et corrigées (à droite) par la surface électrochimiquement active de Co_3O_4 sur mousse de nickel (en orange), sur FTO (en rouge), sur lame de nickel (en bleu) et sur carbone vitreux (RDE, en vert) ²

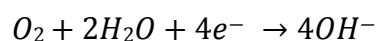
Un dernier point d'intérêt est l'évolution structurale du catalyseur pendant l'OER. Plusieurs groupes de recherche⁶, ont d'ailleurs soulevé le fait que la phase électrochimiquement active en OER n'était pas nécessairement la phase déposée en tant que catalyseur à la surface de l'électrode. Cette transformation possible du catalyseur au cours de l'OER peut conduire à des interprétations de certains résultats fondées sur une structure de catalyseur erronée. C'est donc, au même titre que la SSEA, un élément que nous garderons à l'esprit lors des discussions sur les résultats des mesures électrochimiques.

3. Généralités sur l'ORR (Oxygen Reduction Reaction)

3.1. Mécanisme de l'ORR

La réaction de réduction de l'oxygène (ORR) est une réaction très importante car présente à la fois dans des processus biologiques comme la respiration et dans des systèmes convertisseurs d'énergie tels que les piles à combustible ⁷. En solution aqueuse, deux chemins réactionnels principaux sont envisagés :

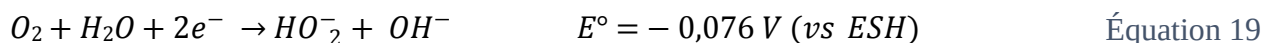
- Une réaction élémentaire mettant en jeu quatre électrons :



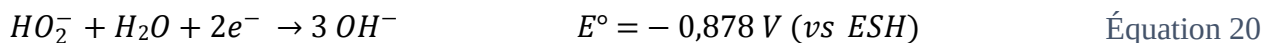
$$E^\circ = 0,401 \text{ V (vs ESH)}$$

Équation 18

- Ou une autre réaction élémentaire mettant en jeu cette fois deux électrons :



Cette étape initiale à 2 électrons est suivie soit d'une autre réaction de réduction :



Soit d'une dismutation de l'ion peroxyde :



En principe, la cinétique de l'ORR est très lente, c'est pour cette raison qu'un catalyseur électrochimique est nécessaire pour la plupart des applications pratiques dans le domaine de l'énergie. En effet, l'ORR en milieu aqueux est un processus hautement irréversible car il consiste en plusieurs étapes d'absorption et de désorption, impliquant des intermédiaires réactionnels tels que les espèces OH^- , O_2^- , HO_2^- et H_2O_2 ⁸. Malgré de nombreuses études sur le sujet ces dernières décennies⁹, le mécanisme de l'ORR n'est pas encore entièrement compris, à cause de l'étape impliquant le transfert simultané de 4 électrons et la rupture de la double liaison du dioxygène. Dans l'état actuel de la technologie, les matériaux à base de platine sont les catalyseurs les plus efficaces en ORR¹⁰ mais ils présentent l'inconvénient d'être beaucoup trop coûteux et instables électrochimiquement pour des applications commerciales¹¹ à grande ou moyenne échelle comme les piles à combustibles ou les batteries métal-air, c'est pourquoi beaucoup de travaux de recherches visent à remplacer ces catalyseurs au platine par des catalyseurs n'utilisant pas de métaux nobles.

D'autre part, on peut se poser la question du chemin réactionnel suivi pour un catalyseur donné ; s'agit-il plutôt du mécanisme à quatre électrons, de celui à deux électrons ou bien plus vraisemblablement des deux simultanément, mais alors dans quelles proportions ? Cette question s'avère tout à fait essentielle pour les applications car un chemin réactionnel à deux électrons implique la génération d'espèces peroxydes (Équation 20) susceptibles d'être corrosives vis-à-vis du catalyseur, en particulier s'il s'agit d'un matériau carboné, et du dispositif en entier. Pour des questions de durée de vie du catalyseur et de la cellule, on privilégiera donc les catalyseurs mettant en jeu un nombre d'électrons proche de quatre. Pour connaître cette information du nombre d'électrons impliqués dans le mécanisme, on utilise une électrode disque-anneau tournante (Rotating Ring Disk Electrode, RRDE, cf. Figure 6).

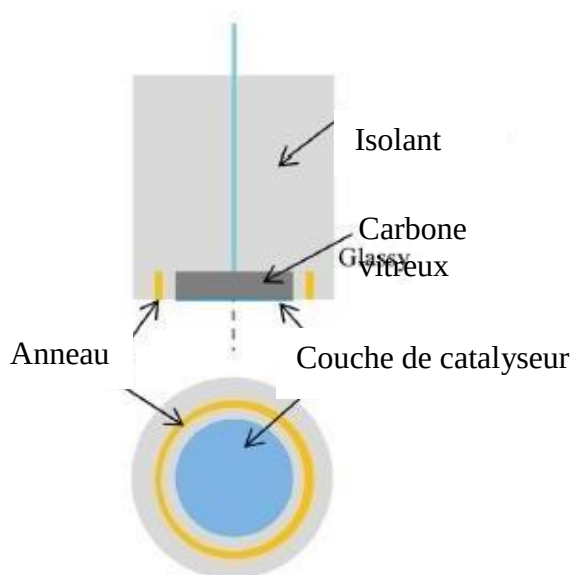


Figure 6 : Dessin d'une électrode disque-anneau tournante¹²

Contrairement à l'électrode à disque tournante (RDE, cf. partie Matériel et Méthodes) qui donne accès uniquement à l'évolution du courant, la RRDE possède un anneau qui va permettre de détecter les produits générés au niveau du disque en carbone vitreux de l'électrode, sur lequel a été déposé le catalyseur. L'anneau est soumis à un potentiel choisi pour être compris entre la valeur correspondant au courant limite de diffusion j_L pour l'oxydation des espèces intermédiaires telles que H_2O_2 et HO_2^- et le potentiel *onset* de l'oxydation d' OH^- en O_2 .

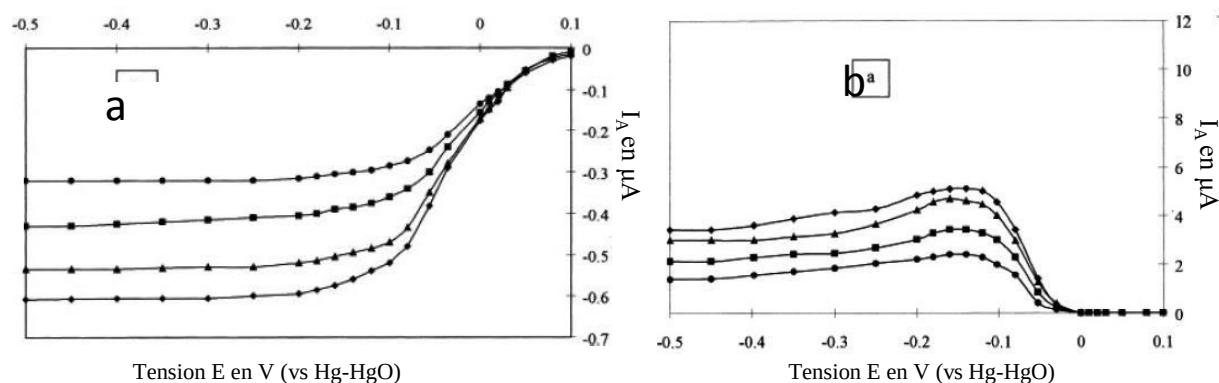


Figure 7 : (a) Courbes i - E pour l'ORR du Pt/C (b) courbes correspondant à la réoxydation de HO_2^- sur l'anneau en platine de l'électrode¹³

Milieu NaOH 1M saturé en O_2 , vitesses de rotation $\bullet$ = 500, $\blacksquare$ = 1000, $\blacktriangle$ = 1500, $\blacklozenge$ = 2000 tours/minute. Vitesse de balayage 1mV/s

La Figure 7 montre un exemple de courbes obtenues par RRDE pour un catalyseur Pt/C. La fraction $x(HO_2^-)$ du courant due à HO_2^- (et captée par l'anneau de l'électrode) et le nombre d'électrons n_e transféré durant l'ORR s'expriment respectivement suivant :

$$x(HO^-) = \frac{2 I_A/N}{I_D + I_A/N}$$

$$n_{e-} = \frac{4 I_D}{I_D + I_A/N}$$

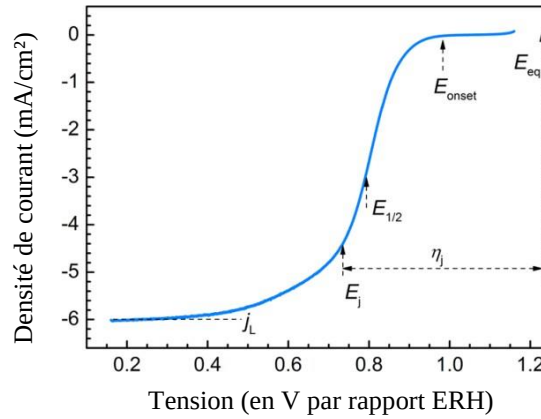
Avec I_A , le courant relevé par l'anneau de la RRDE

I_D , le courant relevé par le disque de la RRDE

N , l'efficacité de l'électrode à collecter les électrons, qui est déterminée expérimentalement¹⁴

3.2. Analyse des données en ORR

Les paramètres permettant de caractériser la cinétique de l'OER restent valables en ORR. La *Figure 8* illustre certaines de ces grandeurs (potentiel à l'équilibre E_{eq} , potentiel *onset* E_{onset} , surtension η_j , potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, courant limite de diffusion j_L).



*Figure 8 : Allure d'une courbe de polarisation en ORR mesurée sur électrode tournante*¹²

La particularité par rapport à l'OER est la nécessité de séparer la contribution au courant total due à la diffusion du dioxygène vers la surface du catalyseur des réactions en surface impliquées dans le processus de l'ORR, en d'autres termes d'isoler la contribution électrochimique des paramètres hydrodynamiques. Ainsi on peut décomposer la densité de courant comme une fonction du potentiel appliqué sous la forme :

$$\frac{1}{|j|} = \frac{1}{|j_L^{diff}|} + \frac{1}{|j_L^{film}|} + \frac{1}{|j_L^{ads}|} + \frac{1}{|j_0 \left(\frac{\theta}{\theta_e}\right) \exp\left(\frac{-\eta}{b}\right)|} \quad \text{Équation 21}$$

Avec j_L^{diff} , la densité de courant limite de diffusion de O_2 de la solution vers la surface du catalyseur

j_L^{film} , la densité de courant limite de diffusion de O_2 à la surface du catalyseur

j_L^{ads} , la densité de courant limite d'adsorption de O_2 à la surface du catalyseur

Le quatrième terme correspond au transfert électronique des 4 (ou 2) électrons, étape limitante de l'ORR, avec j_0 , le courant d'échange, η la surtension, b la pente de Tafel et θ et θ_e les taux de couverture respectivement à un potentiel E et au potentiel d'équilibre E_{eq} .

L'équation de Levich permet d'exprimer la densité de courant de diffusion limite¹⁵:

$$j_L^{diff} = 0,201nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_o\sqrt{\Omega} \equiv B\sqrt{\Omega} \quad \text{Équation 22}$$

Avec n , le nombre d'électrons transférés par molécule de dioxygène

F , la constante de Faraday

D , le coefficient de diffusion du dioxygène dans l'électrolyte

ν , la viscosité cinématique de la solution

C_o , la concentration en dioxygène en solution

Et Ω , la vitesse angulaire de rotation de l'électrode tournante (cf. Matériel et méthodes pour le montage à trois électrodes)

Quand la vitesse de rotation devient très grande, on peut donc s'affranchir du terme lié à la diffusion et l'Equation 22 devient :

$$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{1}{j} = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L^{diff}} \right) = \frac{1}{|j_k|} = \frac{1}{|j_L|} + \frac{1}{\left| j_0 \left(\frac{\theta}{\theta_e} \right) \exp\left(\frac{\eta}{b} \right) \right|} \quad \text{Équation 23}$$

$$\text{Avec } \frac{1}{j_L} = \frac{1}{j_L^{film}} + \frac{1}{j_L^{ads}}$$

On remarque qu'à des potentiels élevés en valeur absolue, $\frac{1}{|j_k|}$ tend vers $\frac{1}{j_L}$ et qu'il est donc possible de déterminer j_L en extrapolant la valeur de j (lorsque $\Omega \rightarrow \infty$) à des potentiels élevés. En outre, on peut faire l'hypothèse que l'étape d'adsorption est plus rapide que le transfert électronique (qui est l'étape déterminant la cinétique), ce qui signifie que $\theta = \theta_e$ quel que soit le potentiel appliqué. Ceci nous permet de déterminer la pente de Tafel (b), ainsi que la densité de courant d'échange j_0 suivant :

$$\eta = E - E_{eq} = -b \left[\ln \frac{j_L}{j_0} + \ln \frac{j_K}{j_L - j_K} \right] \quad \text{Équation 24}$$

Ainsi, le tracé de la surtension η en fonction de $\ln \frac{j_K}{j_L - j_K}$ va permettre de déterminer les paramètres cinétiques indispensables pour comparer les différents catalyseurs étudiés vis-à-vis du processus de l'ORR.

Voici un exemple de la façon d'interpréter ces données électrocinétiques pour des catalyseurs semblables à ceux présentés dans la suite de la thèse (mais obtenus par des voies de synthèse différentes) :

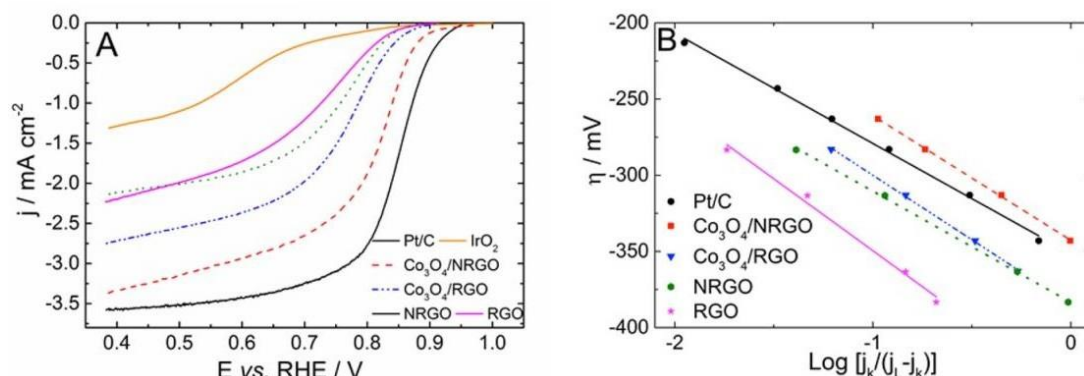


Figure 9¹⁶ : A) Courbes de polarisation en ORR (paramètres d'acquisition : électrolyte KOH à 1 mol.L⁻¹ saturé en O₂, vitesse de balayage 5 mV.s⁻¹, vitesse de rotation de l'électrode 1600 tr.min⁻¹, température 20°C). B) Tracé des surtensions en fonction du $\log [j_k/(j_L - j_k)]$ en ORR pour différents catalyseurs

Catalyseur	j_L (mA.cm ⁻²)	j_0 (mA.cm ⁻²)	b (mV.dec ⁻¹)
RGO	6,8	$6,5 \times 10^{-5}$	77
NRGO	9,7	$1,1 \times 10^{-4}$	81
Co ₃ O ₄ /RGO	7,8	$1,4 \times 10^{-4}$	85
Co ₃ O ₄ /NRGO	10,3	$7,9 \times 10^{-4}$	83
Pt/C (référence)	28,9	$4,7 \times 10^{-3}$	65

Tableau 1 : Paramètres cinétiques issus des courbes de polarisation en ORR (Figure 9) pour différents catalyseurs¹⁶

D'après le Tableau 1, quel que soit le catalyseur, la valeur de j_L est de plusieurs mA.cm⁻², soit une valeur bien plus grande que celle de j_0 , ce qui signifie que l'étape cinétiquement déterminante est bien une étape de transfert électronique¹⁷. En outre, comme on l'a vu précédemment pour l'OER, la pente de Tafel est un bon indicateur pour connaître la nature de l'étape déterminante cinétiquement ; ainsi des valeurs de pentes de Tafel proches comme c'est le cas ici, en particulier pour les catalyseurs NRGO (oxyde de graphène réduit et dopé N), Co₃O₄/RGO (oxyde de graphène réduit) et Co₃O₄/NRGO laissent penser que le mécanisme réactionnel et l'ECD sont les mêmes pour cette famille de catalyseurs. Les différences observées en termes d'activité (différents j_0) entre les deux matériaux composites (Co₃O₄/RGO et Co₃O₄/NRGO) peuvent donc *a priori* être attribuées aux différences

d'adsorption des espèces oxygénées intermédiaires. D'après la littérature¹⁶, pour le matériau $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NRGO}$, l'énergie de liaison de l'oxygène atomique à la surface du catalyseur serait modifiée (en comparaison avec $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ et NRGO seul) à cause d'un changement d'état électronique du site Co^{2+} (site actif en ORR) engendré par la formation de l'hétérostructure entre l'oxyde de cobalt et NRGO.

Cet exemple montre bien qu'il est possible d'obtenir un certain nombre d'informations mécanistiques, concernant notamment la nature de l'étape cinétiquement déterminante simplement à partir des courbes de polarisation. Ces informations permettent de comparer les activités catalytiques des matériaux synthétisés (un oxyde de cobalt greffé sur différents supports RGO par exemple). En outre, les données électrocinétiques nous renseignent sur l'interaction entre l'oxyde de cobalt et le RGO (dopé ou non, plus ou moins réduit). On peut également y avoir accès par des techniques spectroscopiques comme l'XPS mais elles sont plus lourdes à mettre en œuvre. Or ces informations sur l'interface oxyde/RGO sont cruciales pour le choix du catalyseur « optimal » aussi bien que pour la compréhension de son activité. La caractérisation électrochimique issue des expériences réalisées à l'IC2MP offre donc une compréhension de l'hétérostructure complémentaire vis-à-vis des analyses classiques menées au LCMCP (microscopie électronique en transmission, diffraction des rayons X sur poudre, analyse thermogravimétrique, cf. partie Matériel et méthodes) qui, elles, renseignent plutôt sur la morphologie et la structure du catalyseur à l'issue de la synthèse.

Bibliographie

1. Peter, L. M. Comprehensive modern electrochemistry. *Platin. Met. Rev.* **46**, 15 (2002).
2. Suen, Nian-Tzu ; Hung, Sung-Fu ; Quan, Quan ; Zhang, Nan ; Xu, Yi-Jun ; Chen, H. M. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 337–365 (2017).
3. Bockris, J. O. Kinetics of Activation Controlled Consecutive Electrochemical Reactions: Anodic Evolution of Oxygen. *J. Chem. Phys.* **24**, 817 (1956).
4. McCrory, C. C. L., Jung, S., Peters, J. C. & Jaramillo, T. F. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16977–16987 (2013).
5. Li, C. W., Ciston, J. & Kanan, M. W. Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper. *Nature* **508**, 504–507 (2014).
6. Bergmann, Arno ; Martinez-Moreno, Elias ; Teschner, Detre ; Chernev, Petko ; Gliech, Manuel ; de Araújo, ; Jorge Ferreira ; Reier, Tobias ; Dau, Holger ; Strasser, P. Reversible amorphization and the catalytically active state of crystalline Co₃O₄ during oxygen evolution. *Nat. Commun.* **6**, 8625 (2015).
7. Zhang, Yaqian ; Wang, Qunfeng ; Li, Jun ; Wang, Xipeng ; Liu, Kun ; Feng, Haibo ; Jiang, Jianbo ; Li, Junhua ; Qian, D. Facile fabrication of sandwich-structured Co₃O₄/N-rGO/AB hybrid with enhanced ORR electrocatalytic performances for metal-air batteries. *RSC Adv.* **5**, 9057–9063 (2015).
8. Wang, Z.-L., Xu, D., Xu, J.-J. & Zhang, X.-B. Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7746–7786 (2013).
9. Lee, J., Jeong, B. & Ocon, J. D. Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies. *Curr. Appl. Phys.* **13**, 309–321 (2013).
10. Holade, Y., Sahin, N., Servat, K., Napporn, T. & Kokoh, K. Recent advances in carbon supported metal nanoparticles preparation for oxygen reduction reaction in low temperature fuel cells. *Catalysts* **5**, 310–348 (2015).
11. Yu, Xingwen, Ye, S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *J. Power Sources* **172**, 133–144 (2007).
12. Ge, Xiaoming, Sumboja, Afriyanti, Wu, Delvin, An, Tao, Li, Bing, Goh, F. W Thomas, Hor, T. S Andy, Zong, Yun, Liu, Z. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. *ACS Catal.* **5**, 4643–4667 (2015).
13. Geniès, L., Faure, R. & Durand, R. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media. *Electrochim. Acta* **44**, 1317–1327 (1998).
14. Paulus, U. A., Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A. & Behm, R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study. *J. Electroanal. Chem.* **495**, 134–145 (2001).
15. Liang, Yongye, Wang, Hailiang, Zhou, Jigang, Li, Yanguang, Wang, Jian, Regier,

- Tom, Dai, H. Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3517–3523 (2012).
16. Kumar, Kavita, Canaff, Christine, Rousseau, Julie, Arrii-Clacens, Sandrine, Napporn, Tekko W., Habrioux, Aurelien, Kokoh, K. B. Effect of the Oxide-Carbon Heterointerface on the Activity of Co₃O₄/NRGO Nanocomposites toward ORR and OER. *J. Phys. Chem. C* **120**, 7949–7958 (2016).
 17. Coutanceau, C., Croissant, M. J., Napporn, T. & Lamy, C. Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline film. *Electrochim. Acta* **46**, 579–588 (2000).

Annexe 3 : Spectres XPS

Table des matières

1.	Spectres du chapitre 2 : oxyde de cobalt supporté sur RGO.....	239
2.	Spectres du chapitre 3 : oxydes mixtes de cobalt et de nickel.....	240

1. Spectres du chapitre 2 : oxyde de cobalt supporté sur RGO

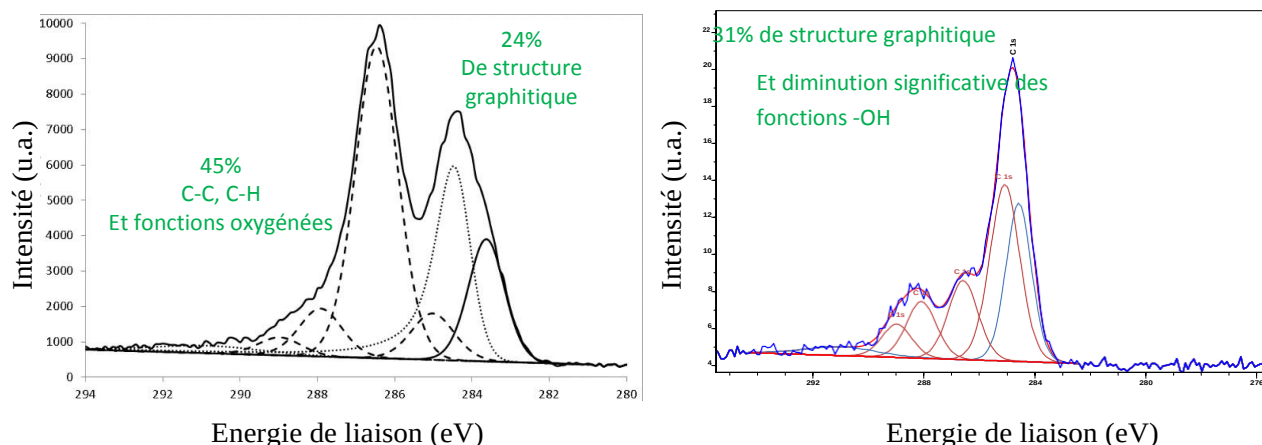


Figure 1 : Spectres XPS du pic 1s du carbone de GO avant (à gauche) et après (à droite) fonctionnalisation par Co_3O_4

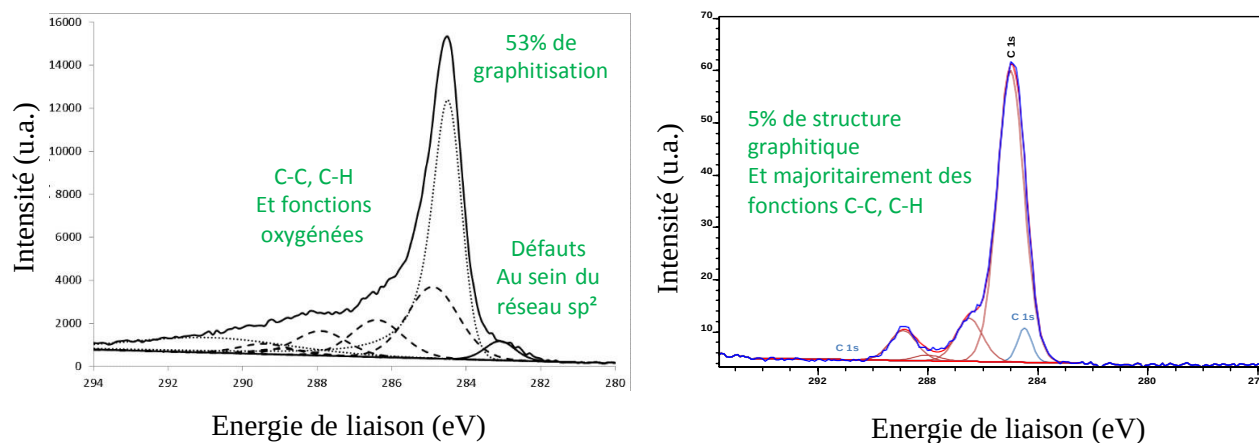


Figure 2 : Spectres XPS du pic 1s du carbone de RGO-PR avant (à gauche) et après (à droite) fonctionnalisation par Co_3O_4

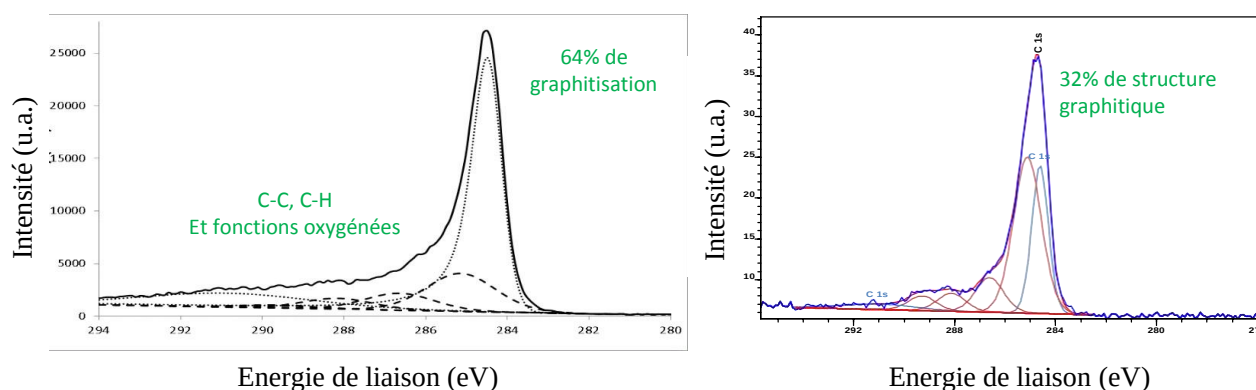


Figure 3 : Spectres XPS du pic 1s du carbone de RGO-HR avant (à gauche) et après (à droite) fonctionnalisation par Co_3O_4

2. Spectres du chapitre 3 : oxydes mixtes de cobalt et de nickel

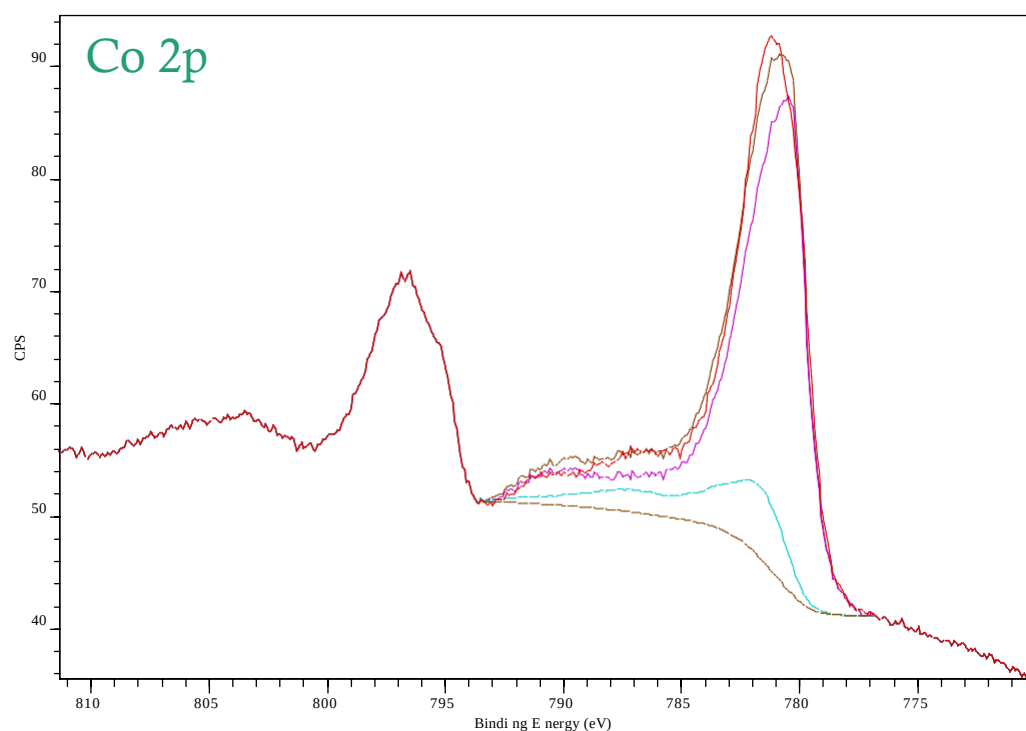


Figure 4 : Spectres XPS du pic 2p du cobalt pour un échantillon à 30% de nickel introduit, à pH 11

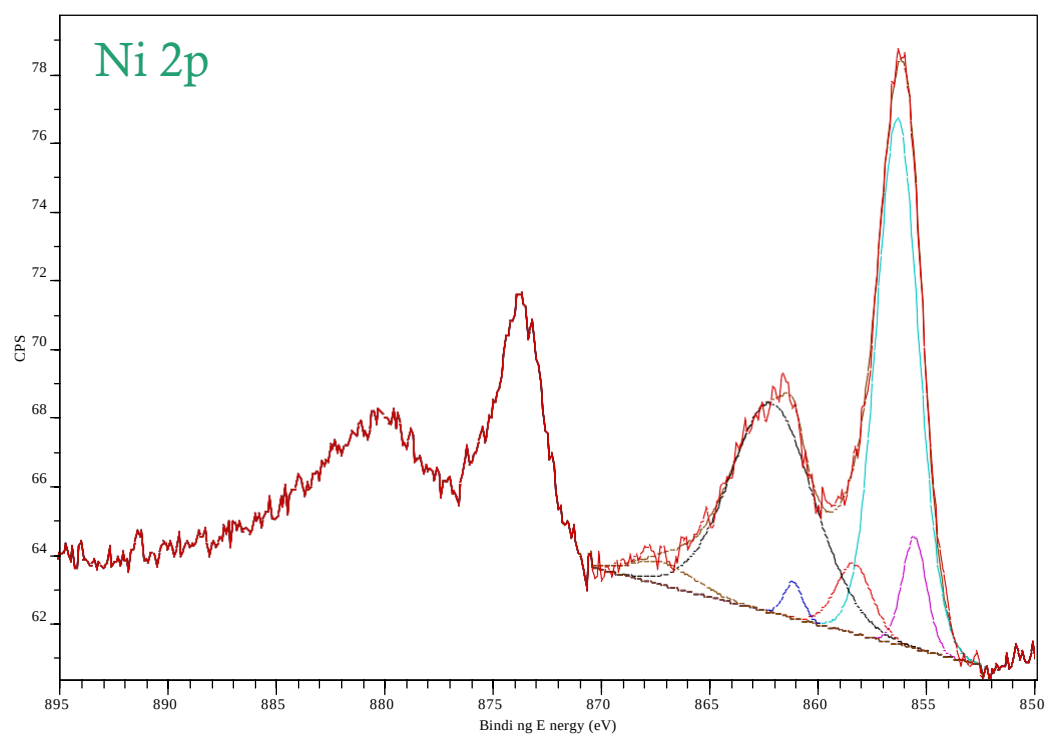


Figure 5 : Spectres XPS du pic 2p du nickel pour un échantillon à 30% de nickel introduit, à pH 11

Résumé/Abstract

Ces travaux de thèse portent sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules d'oxyde de structure spinelle à base de cobalt, déposées à la surface de feuillets d'oxyde de graphène réduit. Ces nanocomposites ont pour but de servir de catalyseurs bifonctionnels intégrés à l'électrode à air des batteries lithium-air. La particularité des synthèses présentées repose sur le chauffage micro-ondes des précurseurs en milieu aqueux entre 100 et 200 °C. Cette approche originale de chimie douce permet en outre un greffage direct par hétéronucléation des nanoparticules d'oxyde métallique sur les feuillets de graphène et la création d'une interface active entre les deux matériaux. L'oxyde de cobalt Co_3O_4 a servi de matériau modèle pour optimiser les différents paramètres de synthèse puis le protocole a été adapté à une série d'oxydes binaires en substituant une partie des atomes de cobalt par du nickel, du manganèse ou encore du fer. La co-précipitation des cations de métaux de transition au sein d'une même phase a été rendue possible grâce à la compréhension des diagrammes de Pourbaix pour ajuster les conditions redox et acido-basiques.

Enfin, les propriétés électrocatalytiques des catalyseurs composites vis-à-vis des deux réactions inverses d'ORR et OER ont été testées. L'écart entre les potentiels d'OER et ORR a été diminué de manière significative grâce à la présence des nanoparticules de Co_3O_4 sur feuillets d'oxyde de graphène réduit, montrant ainsi la réversibilité du catalyseur.

Des caractérisations structurales et morphologiques qui ont permis d'établir certains liens entre synthèse, nanostructure et activité électrocatalytique complètent ce travail.

This research work is focused on the design and characterisation of cobalt based oxides nanospinels anchored onto the surface of reduced graphene oxides (RGO) nanosheet, which will serve as bifunctional catalysts for the new generation lithium-air batteries. Whereas nanospinels are relatively simple to synthesize by conventional colloidal routes as nanoparticles dispersed into an aqueous solution, the synthesis we developed relies on a hydrothermal microwave treatment in the 100°C-200°C range. The main challenges of this nano-heterostructures synthesis was to create the interface between the nanoparticles and the RGO directly during the nanoparticles nucleation. RGO are very efficient microwave absorbers and could then convert microwave irradiation into heat in order to trigger precipitation of the spinel at the surface of the RGO sheet.

Starting from Co_3O_4 as proof-of-concept material, the synthesis protocol has been successfully adapted to address binary oxides by substituting cobalt with first row transition metals such as nickel, manganese or iron. The precipitation of binary and ternary oxides was achievable thanks to a good understanding of the Pourbaix diagrams of all cations to adjust the acido-basic and redox conditions.

Finally, the electrocatalytic activity of these supported spinel oxides was measured for both the oxygen reduction and oxygen evolution reactions (ORR and OER). The gap between the ORR and the OER potentials was significantly lowered by the presence of Co_3O_4 nanoparticles on the RGO, thus assuring the reversibility of this catalytic system, which is to be integrated in future scale-up test.