

THÈSE

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

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

Présentée par :
Ismail Abidat

Matériaux catalytiques innovants pour la réalisation d'électrodes à air réversibles : applications aux accumulateurs métal-air à haute densité d'énergie

Directeur(s) de Thèse :
Aurélien Habrioux, Claudia Gomes de Moraes, Têko Wilhelmin Napporn

Soutenue le 14 décembre 2017 devant le jury

Jury :

Président	Jean-Michel Léger	Directeur de recherche émérite CNRS, Université de Poitiers
Rapporteur	Frédéric Favier	Directeur de recherche CNRS, Université de Montpellier 2
Rapporteur	Frédéric Maillard	Chargé de recherche CNRS, INP de Grenoble
Membre	Aurélien Habrioux	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Jean-François Lamonier	Professeur des Universités, Université de Lille 1
Membre	Corinne Chanéac	Professeur des Universités, Université Pierre et Marie Curie
Membre	Alexis Grimaud	Chargé de recherche CNRS, Collège de France
Membre	Paula Ferreira	Conferencista, universidade de Aveiro, Portugal

Pour citer cette thèse :

Ismail Abidat. *Matériaux catalytiques innovants pour la réalisation d'électrodes à air réversibles : applications aux accumulateurs métal-air à haute densité d'énergie* [En ligne]. Thèse Chimie théorique, physique, analytique. Poitiers : Université de Poitiers, 2017. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THÈSE

Pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

(Faculté des sciences fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac

Secteur de recherche : Chimie théorique, physique analytique

Présentée par :

Ismail ABIDAT

Matériaux catalytiques innovants pour la réalisation d'électrodes à air réversibles : « Applications aux accumulateurs métal-air à haute densité d'énergie ».

Directeur de Thèse : Aurélien HABRIOUX,

Co-directeurs de Thèse : Claudia GOMES DE MORAIS et Têko W. NAPPORN

Soutenue le 14 Décembre 2017 devant la Commission d'Examen

JURY

M. Frédéric FAVIER	Directeur de recherche au CNRS ICGM – Montpellier	Rapporteur
M. Frédéric MAILLARD	Chargé de recherche-HDR au CNRS LEPMI - Grenoble	Rapporteur
M^{me} Corinne CHANEAC	Professeur Université Paris 6 (UPMC) – LCMCP	Examineur
M. Jean-François LAMONIER	Professeur Université de Lille – UCCS	Examineur
M. Alexis GRIMAUD	Chargé de recherche au CNRS Collège de France	Examineur
M^{me} Paula FERREIRA	Chargé de recherche CICECO – Aveiro (Portugal)	Examineur
M. Jean Michel LEGER	Directeur de recherche émérite au CNRS IC2MP - Poitiers	Examineur
M. Aurélien HABRIOUX	Maitre de conférences – HDR Université de Poitiers – IC2MP	Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP – UMR CNRS 7285) de l'Université de Poitiers. Il a été réalisé avec l'appui financier de l'Agence Nationale de Recherche dans le cadre du projet E-Air. La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Je tiens tout d'abord à remercier grandement mes directeurs de thèse, Monsieur Aurélien Habrioux (Maître de conférences-HDR) ; Madame Clàudia Gomes (Maître de conférences) ; Monsieur Têko W. Napporn (Chargé de Recherche au CNRS-HDR), pour leur intérêt et leur soutien, leur grande disponibilité et leurs nombreux conseils durant la rédaction de ma thèse. Mais aussi pour le partage de leurs compétences et leur rigueur scientifique qui m'ont beaucoup appris. Ils ont été et resteront des moteurs de mon travail de chercheur.

Je remercie les membres de mon jury de thèse, qui ont accepté de m'aider à franchir cette étape importante qu'est la soutenance. En premier lieu, Je remercie Monsieur Frédéric Favier, Directeur de recherche au CNRS de l'université de Montpellier, et Monsieur Frédéric Maillard, Chargé de recherche-HDR au CNRS de l'Université de Grenoble pour leur lecture attentive de mon manuscrit, leurs critiques pertinentes ainsi que leurs suggestions. Je remercie vivement Madame Corinne Chanéac, Professeure de l'Université Paris 6 (UPMC), Monsieur Jean-michel Leger, Directeur de recherche émérite au CNRS de l'Université de Poitiers, Monsieur Jean-François Lamonier, Professeur de l'Université de Lille, Monsieur Alexis Grimaud, Chargé de recherche au CNRS au Collège de France, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je désire grandement remercier Mme Paula Ferreira, Chargé de recherche à l'Université d'Aveiro au Portugal qui m'a donné l'opportunité de passer un stage de recherche au sein de son groupe et également d'acceptée d'être examinatrice de ce travail.

Je tiens à appuyer mes remerciements à Monsieur Boniface K. Kokoh, Professeur à l'Université de Poitiers (IC2MP), pour son accueil chaleureux à chaque fois que j'ai sollicité son aide, ainsi que pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. J'ai énormément appris à vos côtés. Merci pour tout.

Pour revenir sur ces trois années de thèse, je voudrais remercier tout le personnel de l'IC2MP, pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse dans les meilleures conditions possibles, et je pense tout particulièrement à M. Clément Comminges, M^{me} Karine Servat, M^{me} Isabelle Batonneau-Gener, M. Jean-Christophe Guillon, M^{me} Christine Canaff, M^{me} Nadia Guignard, M^{me} Sandrine Arrii-Clacens, M^{me}

Sophie Morisset, M^{me} Julie Rousseau, M. Stéphane Pronier, M. Jean-Dominique Comparot, M. Jean-Jacques Colin. Pour leur disponibilité, leur aide et leur contribution au travers de discussions qui ont contribué à l'avancement de mes travaux.

Je tiens à remercier aussi tous mes collègues de bureau et les personnes du laboratoire, avec qui j'ai vécu de bons moments. Plus particulièrement, merci à Nolwenn et Kavita pour l'ambiance dans le bureau, et leur soutien mutuel. Merci à Samuel, Nihat, Nassim, Thomas, Yaovi, Roberta, Rodrigo, Seydou, Guillaume, Graziella, Marisa, Vanessa, Betty, Karine, Charly, Ismael, Willian, Zaki, Houssein, Jackson, Mohcin, Fabien, Lola, Ivan.

Mes remerciements très personnel reviennent à ma famille, surtout à mes parents qui m'ont permis de faire des études et m'ont toujours encouragé.

Merci !!

Table des Matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Etude bibliographique.....	5
I.1. Les accumulateurs métal-air	5
I.1.1. Description et principe de fonctionnement	5
I.1.2. Electrode négative	6
I.1.3. Electrolyte	8
I.1.3.1. Electrolyte anhydre	8
I.1.3.2. Electrolyte aqueux.....	9
I.1.4. Electrode à air réversible	11
I.1.4.1. Origine des surtensions	12
I.1.4.2. Mécanisme de la réaction de réduction du dioxygène	13
I.1.4.3. Mécanisme de la réaction de dégagement du dioxygène	15
I.2. Matériaux catalytiques pour l'électrode à air réversible.....	16
I.2.1. Introduction	16
I.2.2. Oxyde de graphène réduit (rGO)	18
I.2.2.1. Généralités.....	18
I.2.2.2. Synthèse et propriétés de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit	19
I.2.2.2.1. Oxyde de graphite	19
I.2.2.2.2. Oxyde de graphène réduit.....	21
I.2.2.3. Utilisation de l'oxyde de graphène réduit comme support électrocatalytique	22
I.2.3. Oxyde de graphène réduit et dopé par des hétéroatomes	23
I.2.3.1. Généralités.....	23
I.2.3.2. Synthèse et propriétés	23
I.2.3.2.1. Méthode solvothermale	23
I.2.3.2.2. Méthode par recuit thermique	25
I.2.3.3. Origine de l'activité électrocatalytique dans la RRO et la RDO	27
I.2.4. Électrocatalyseurs à base d'oxydes métalliques de structure spinelle	29
I.2.4.1. Généralités sur la structure spinelle.....	29
I.2.4.2. Cobaltites " $M_xCo_{3-x}O_4$ " de structure spinelle dans l'électrocatalyse de l'oxygène	29
I.2.4.3. Synthèses et propriétés des nanospinelles	31
I.2.4.3.1. Nanospinelles à morphologie contrôlée	31
I.2.4.3.2. Composites à base de nanospinelles et de matériau à base de graphène	34
I.3. Conclusion.....	38
Chapitre II : Partie expérimentale.....	39
II.1. Protocoles de synthèses des matériaux.....	39
II.1.1. Synthèses des matériaux à base de graphène	39
II.1.1.1. Oxyde de graphite (GO)	39
II.1.1.2. Oxyde de graphène réduit	40
II.1.1.2.1. Oxyde de graphène partiellement réduit (rGO-PR)	40
II.1.1.2.2. Oxyde de graphène hautement réduit (rGO-HR).....	40
II.1.1.2.3. Oxyde de graphène fortement réduit (rGO-SR)	40
II.1.1.3. Oxyde de graphène réduit et dopés par des hétéroatomes	40
II.1.1.3.1. Synthèse hydrothermale de N-rGO (HYD) et N,S-rGO (HYD).....	40
II.1.1.3.2. Synthèse thermique du N-rGO (THE) et N,S-rGO (THE)	41

II.1.2. Synthèses de nanoparticules de platine déposées sur l'oxyde de graphène réduit	42
II.1.3. Synthèses des oxydes métalliques de structure spinelle mésoporeux	43
II.1.3.1. Synthèse des moules siliciques mésoporeux.....	43
II.1.3.1.1. La phase SBA-15	43
II.1.3.1.2. La phase KIT-6.....	43
II.1.3.2. Synthèse des répliques oxydes	43
II.1.3.2.1. Réplique Co_3O_4 (SBA-15 / KIT-6)	43
II.1.3.2.2. Réplique $\text{M-Co}_2\text{O}_4$ (SBA-15)	44
II.1.3.2.3. Réplique $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_4$ (KIT-6)	44
II.1.4. Synthèses des oxydes métalliques déposés sur des supports à base de graphène	45
II.1.4.1. Méthode hydrothermale assisté par chauffage microonde	45
II.1.4.2. Méthode hydrothermale en présence d'urée	46
II.1.4.2.1. Cobaltite de cobalt à morphologies contrôlées sur oxyde de graphène	46
II.1.4.2.2. Cobaltite de nickel sur oxyde de graphène réduit et bi-dopé à l'azote et soufre (N,S-rGO(THE)).....	47
II.2. Techniques de caractérisation physique	48
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	48
II.2.2. Microscopie électronique	50
II.2.2.1. Microscopie électronique en transmission (MET)	50
II.2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	50
II.2.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	51
II.2.4. Spectroscopie Raman	52
II.2.5. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	54
II.2.6. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG).....	55
II.2.7. Spectroscopie d'émission optique de plasma couplé par induction (ICP – OES)	55
II.2.8. UV-Visible	55
II.2.9. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote	56
II.3. Caractérisations électrochimiques	57
II.3.1. Matériel électrochimique	57
II.3.1.1. Cellule de mesure.....	57
II.3.1.2. Préparation et dépôt de l'encre catalytique	59
II.3.1.3. Electrode à disque tournant	59
II.3.1.4. Electrode à disque et anneau tournants	60
II.3.1.5. Electrode à air.....	61
II.3.1.6. Spectroscopie infrarouge de réflexion in – situ à transformée de Fourier.....	62
II.3.2. Procédures électrochimiques.....	64
II.3.2.1. Voltammétrie cyclique.....	64
II.3.2.2. Polarisation linéaire	64
II.3.2.3. Chronopotentiométrie	67
II.3.2.4. Le CO-Stripping	68
II.3.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique	68
CHAPITRE III : Effet du taux de réduction de l'oxyde de graphène sur la corrélation entre propriétés physiques et électrocatalytiques pour des composites de type métal/rGO et oxyde métallique/rGO.....	70
III.1. Démarche scientifique	70
III.2. Effet de la réduction progressive de l'oxyde de graphène sur l'activité catalytique de nanoparticules de platine vis-à-vis de l'électro-oxydation de la molécule de CO.....	72

III.2.1. Introduction.....	72
III.2.2. Results and discussion	73
III.2.2.1. Physico-chemical properties of carbon-based substrates.....	73
III.2.2.2. Morphostructural properties of platinum supported catalysts	81
III.2.2.3. CO stripping experiments	82
III.2.3. Conclusion	87
III.3. Propriétés électrocatalytiques de composites de type Co_3O_4/oxide de graphène réduit vis-à-vis des reactions de reduction et de dégagement de dioxygène : effet du traitement réducteur appliqué au support.....	88
III.3.1. Introduction.....	89
III.3.2. Results and discussion	90
III.3.2.1. Physical characterizations	90
III.3.2.2. Electrochemical characterizations	98
III.3.3. Conclusion	102
Chapitre IV : Etude de l'impact du dopage de l'oxyde de graphène réduit par des hétéroatomes sur la modification de ses propriétés morphostructurales et électrocatalytiques.....	104
IV.1. Démarche scientifique	104
IV.2. Activité et stabilité d'oxydes de graphène réduit et dopes avec des hétéroatomes d'azote et de soufre vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement de dioxygène	105
IV.2.1. Introduction	105
IV.2.2. Results and discussion	107
IV.2.2.1. Morphostructural proprieties	107
IV.2.2.2. Electrochemical characterizations	114
IV.2.3. Conclusion.....	120
IV.3. Effet du milieu électrolytique alcalin sur l'activité et la stabilité vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène sur des nanocomposites $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N};\text{S-RGO}$	121
IV.3.1. Introduction	121
IV.3.2. Results and discussion	122
IV.3.2.1. Phase identification for Co_3O_4 / $\text{N};\text{S-rGO}$ nanocomposites.....	122
IV.3.2.2. Electrochemical characterizations of Co_3O_4 / $\text{N};\text{S-rGO}$ nanocomposite	123
IV.3.2.2.1. Electrochemical surface characterization	123
IV.3.2.2.2. Post-mortem surface characterization of cycled electrocatalysts using Raman spectroscopy and XPS	125
IV.3.2.2.3. Electrocatalytic activities of the electrocatalysts towards the OER	126
IV.3.2.2.4. Electrocatalytic activities of the electrocatalysts for the ORR	129
IV.3.2.2.5. Ability of the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N};\text{S-RGO}$ composites as air electrode electrocatalysts	131
IV.3.3. Conclusion.....	132
IV.4. Evaluation de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RRO et la RDO sur des nanocomposites à base de $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ et de $\text{N};\text{S-rGO}$	133
IV.4.1. Introduction	133
IV.4.2. Results and discussion	133
IV.4.2.1. Phase identification of $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_4$ / $\text{N};\text{S-rGO}$ nanocomposites	133
IV.4.2.2. Electrochemical characterizations of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ / $\text{N};\text{S-rGO}$ nanocomposite	134
IV.4.3. Conclusion.....	137

Chapitre V: Corrélation entre les propriétés de surface de cobaltites mésoporeuses et leur activité électrocatalytique vis-à-vis de la RDO.....	138
V.1. Démarche scientifique	138
V.2. Impact des modifications électrochimique de la surface des spinelles mésoporeux ($\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$) sur l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RDO en milieu alcalin.	139
V.2.1. Introduction	140
V.2.2. Results and discussion	141
V.2.2.1. Morphostructural features	141
V.2.2.2. Electrochemical characterization of the oxide powders using cyclic voltammetry	146
V.2.2.3. Post-mortem surface characterization of cycled electrocatalysts using XPS	151
V.2.2.4. EIS characterization of the catalysts	153
V.2.3. Conclusions	157
V.3. Effet de restructuration de surface partiellement hydroxylée de spinelle $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ tridimensionnelles sur l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RDO.....	158
V.3.1. Introduction	158
V.3.2. Results and discussion	160
V.3.2.1. Structural features	160
V.3.2.2. Surface restructuration- catalyst activation and electrocatalytic activity	167
V.3.3. Conclusions	174
Conclusion générale et perspectives	176
Annexes	183
Annexe 1	183
Annexe 2	185
Annexe 3	188
Références bibliographiques	194

Introduction générale

L'énergie et l'environnement sont les deux enjeux majeurs qui vont conditionner le développement de l'humanité au 21^{ème} siècle. Les liens entre énergie et environnement sont assez nombreux. A ce titre, il y a un impact direct et indirect de l'accroissement de la quantité de CO₂ atmosphérique engendrée par la combustion de carburants et de combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz) sur la déstabilisation de l'écosystème. Ceci peut être perçue par l'élévation du niveau de la mer, les inondations de plus en plus importantes, la raréfaction des terres agricoles, les sécheresses, les tempêtes plus fréquentes et plus sévères,... L'ensemble de ces phénomènes provoquera à plus ou moins brèves échéances des déplacements de populations à grande échelle.

Face à une telle situation qui met en question la survie de la planète il est devenu primordial de réaliser une transition énergétique permettant le passage d'une économie basée sur l'utilisation de combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz) très polluants et en voie d'épuisement à plus ou moins long terme, vers une économie basée sur l'utilisation d'énergies non émettrices de gaz à effet de serre et renouvelables. La condition de réussite d'une telle transition énergétique passe par la mise en place d'un réseau intelligent de distribution d'énergie (concept de « smartgrid ») pour pouvoir gérer les contraintes associées à l'intermittence des énergies renouvelables et au développement de nouveaux usages (véhicule électrique, stockage d'électricité résidentielle...). C'est dans ce contexte que la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique et son stockage apparaissent comme des défis clés à surmonter en vue d'élaborer les générateurs propres du futur permettant de lever l'ensemble des verrous énergétiques. Pour surmonter l'ensemble de ces défis, l'attention se tourne notamment vers le développement de nouveaux accumulateurs électrochimiques qui doivent remplir des exigences de plus en plus élevées en termes de densité d'énergie, d'autonomie, de sécurité, de coût et de durée de vie.

Le concept de système électrochimique de conversion d'énergie a vu le jour en 1800 avec la pile développée par Alessandro Volta. Certains de ces systèmes électrochimiques sont depuis utilisés pour alimenter de nombreux appareils domestiques et industriels. De nos jours, les accumulateurs Li-ion commercialisés depuis 1991 par la firme Sony et fortement améliorés depuis sont de loin les plus répandus notamment pour alimenter des dispositifs électroniques portables ou bien encore des véhicules électriques. Les accumulateurs Li-ion offrent des performances, en termes de densité d'énergie (jusqu'à 240 Wh.kg⁻¹) bien meilleures que les accumulateurs conventionnels au plomb ou à base de nickel (<100 Wh.kg⁻¹). Cependant, les accumulateurs Li-ion semblent atteindre un niveau de maturité technologique et les progrès à venir seront seulement incrémentaux. Ainsi, la capacité maximale que ces systèmes peuvent fournir reste insuffisante pour répondre aux exigences croissantes en matière de stockage et de conversion d'énergie, notamment dans le secteur des

véhicules électriques et du stockage stationnaire à grande échelle. Ces domaines d'applications imposent dès à présent le développement de systèmes post Li-ion à plus forte densité d'énergie spécifique, peu dispendieux et présentant une haute cyclabilité.

Dans cette optique, les accumulateurs métal-air figurent parmi les alternatives les plus prometteuses. Les performances électriques théoriques associées à cette technologie sont largement supérieures à celles présentées par la technologie Li-ion en raison de l'utilisation d'une cathode fonctionnant avec le dioxygène de l'air et mettant en jeu non plus des processus d'insertion d'ions lithium mais les réactions de réduction et de dégagement du dioxygène respectivement au cours des étapes de décharge et de charge de l'accumulateur. Le fait de ne pas stocker le dioxygène au sein de la cellule métal-air confère une densité d'énergie élevée au système. La comparaison des densités d'énergies spécifiques de différents accumulateurs est montrée sur la **Figure 1**. La technologie Li-air peut potentiellement permettre d'atteindre une densité d'énergie de plus de 900 Wh.kg^{-1} , soit six fois plus élevée que celle associée à l'utilisation de la technologie Li-ion (140 Wh.kg^{-1}) actuellement commercialisée et le tout, avec un coût quatre fois moins élevé. La technologie Zn-air quant à elle permettrait d'obtenir une densité d'énergie deux fois plus importante et avec un coût très compétitif ($<100 \text{ €/kWh}$) en comparaison avec celui de la technologie Li-ion (actuellement de l'ordre de 600 €/kWh).

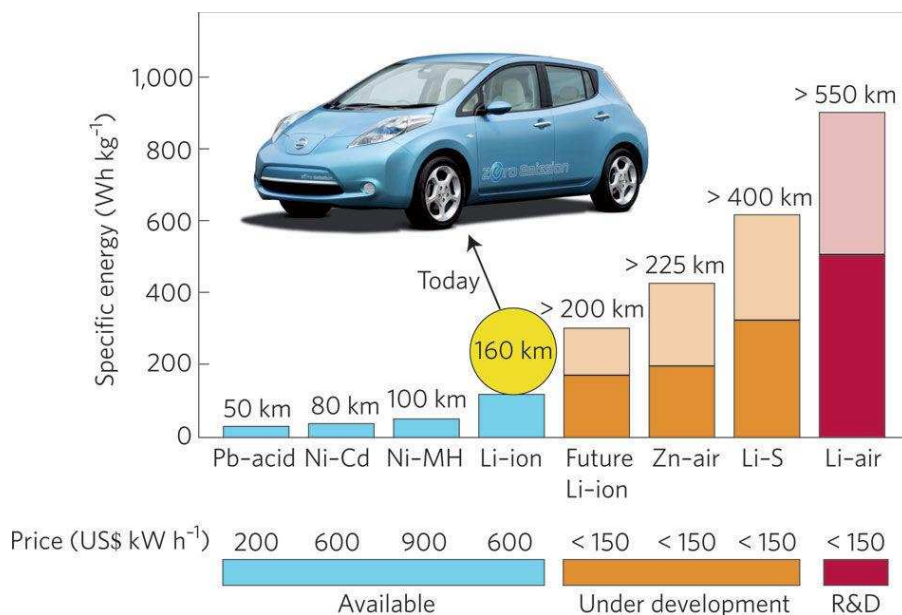


Figure 1. Densité d'énergies spécifiques pratiques présentées par divers accumulateurs électrochimiques. Une présentation des densités d'énergie spécifiques atteignables dans le futur pour ces différents accumulateurs est donnée (couleur plus claire sur chaque barre) en prenant en compte les développements en cours au niveau Recherche & Développement. Les autonomies présentées sont calculées en prenant en compte l'énergie spécifique minimale pour chaque technologie et échelonnées en fonction de l'énergie spécifique des cellules Li-ion (140 Wh kg^{-1}) et de l'autonomie (160 km) de la Nissan Leaf. Les prix des technologies en cours de développement représentent les objectifs suggérés par le US Advanced Battery Consortium [1].

La densité d'énergie, la puissance en charge et en décharge ainsi que l'efficacité énergétique des accumulateurs métal-air sont fortement limitées par les surtensions élevées associées aux réactions de réduction et de dégagement du dioxygène. Ainsi, le principal verrou scientifique à lever pour amener ces systèmes dans une réalité commerciale, concerne le développement d'une électrode à air réversible munie de catalyseurs bifonctionnels hautement actifs est stables vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène. Le recours à des matériaux stables et peu coûteux est nécessaire pour l'élaboration d'une telle électrode. Ainsi, la plupart des oxydes de métaux de transition sont de bons candidats pour des applications fonctionnant en milieu alcalin. Ceci permet de se substituer à l'emploi des métaux nobles, dispendieux et ne présentant pas de performances catalytiques élevées à la fois pour la réaction de réduction et de dégagement de dioxygène. Néanmoins, ces matériaux présentent pour la plupart d'entre eux une conductivité électronique faible. Le couplage de ces oxydes métalliques avec des supports carbonés hautement conducteurs, résistants à la corrosion et pouvant se comporter comme co-catalyseur (matériaux à base de graphène dopés par des hétéroatomes) permet d'obtenir une composite présentant une conductivité électronique élevée et une activité importante vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène.

La présente étude est basée sur le concept précédemment mentionné et vise à développer des matériaux catalytiques stables et performants vis-à-vis de l'électrocatalyse de l'oxygène permettant ainsi le développement d'une électrode à air réversible. Ceci est requis pour améliorer les performances électriques et la cyclabilité des accumulateurs métal-air fonctionnant en milieux aqueux alcalins. Ces travaux de thèse sont également empreints d'un fort caractère fondamental ce qui apporte une amélioration de nos connaissances sur les effets induits par la structure du composite, sa composition, sa morphologie ainsi que par la nature de l'électrolyte, sur l'activité et la stabilité des composites à base de cobaltites nanostructurées vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène.

Chapitre I: Etude bibliographique.

Les accumulateurs métal-air constituent des systèmes prometteurs dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie. Bien que ces systèmes présentent une densité énergétique théorique beaucoup plus importante que celle des systèmes Li-ion et un coût moins important, l'efficacité énergétique et la cyclabilité de ces applications sont les principaux défis à surmonter afin d'espérer leur commercialisation. La conception d'une électrode à air réversible et stable constitue l'un des objectifs principaux. A cette fin la conception d'un catalyseur actif et stable capable de catalyser les réactions de réduction et de dégagement du dioxygène à de faibles valeurs de surtensions est une nécessité. Ce premier chapitre est une mini-revue qui va tout d'abord s'attacher à présenter les accumulateurs métal-air en termes de fonctionnement, composants et enjeux. Il se veut aussi être un recensement de différents travaux pertinents en ce qui concerne les propriétés physico-chimiques, les voies de synthèse et les performances de différents matériaux vis à vis de l'électrocatalyse de l'oxygène. Cet état de l'art servira de point de départ à l'étude expérimentale réalisée dans ce travail de thèse, travail visant à concevoir des catalyseurs bifonctionnels pouvant être utilisés pour la réalisation d'une électrode à air réversible et stable.

I.1. Les accumulateurs métal-air

I.1.1. Description et principe de fonctionnement

Les accumulateurs métal-air sont des systèmes électrochimiques de stockage et de conversion d'énergie qui sont des cellules semi-ouvertes, permettant d'utiliser l'oxygène de l'air à l'électrode positive. Comme illustré par la **Figure I.1**, un accumulateur métal-air est composé d'une électrode négative métallique, d'une électrode positive à air et d'un électrolyte conducteur ionique anhydre ou aqueux.

Le fonctionnement d'un accumulateur métal-air est basé sur la réalisation d'une réaction électrochimique réversible entre l'électrode négative métallique et l'oxygène de l'air. Lors de la décharge, le métal à l'électrode négative est oxydé, les électrons libérés suite à cette réaction sont acheminés par le circuit électrique extérieur vers l'électrode positive ce qui permet la réduction du dioxygène en espèces oxygénées. Ces deux réactions conduisent à la formation d'oxydes ou hydroxydes métalliques par combinaison entre les ions métalliques et les espèces réactives de l'oxygène diffusant au travers de l'électrolyte. En charge, le processus est inversé, et il y a dépôt du métal à l'électrode négative et dégagement de dioxygène à l'électrode positive. Certains systèmes sont munis d'une bi-électrode positive (chacune des électrodes permet alors de catalyser soit la réaction de réduction du dioxygène soit la réaction de dégagement de dioxygène) et d'autres systèmes sont équipés d'une électrode à air réversible agissant comme électrode positive. Ce dernier type de

dispositif est plus intéressant car l'utilisation d'une seule électrode positive permet de minimiser les quantités d'électrolyte (possibilité de configurations « zero-gap ») et d'augmenter ainsi la densité d'énergie spécifique du système [2]. D'autre part une telle électrode permettrait également de simplifier le système de gestion électronique de l'application et donc d'en diminuer le coût de production. Aujourd'hui aucune électrode à air réversible et stable n'existe de façon commerciale. Le but de cette thèse est donc de proposer un catalyseur actif et stable permettant la conception d'une telle électrode.

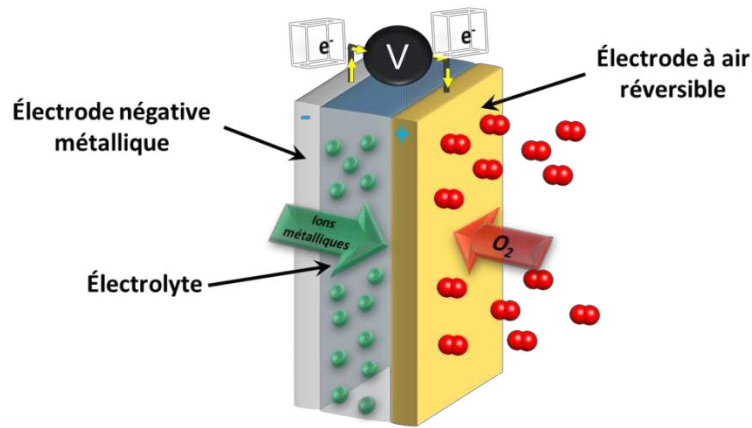


Figure I.1. Structure schématique d'une cellule métal-air.

Les caractéristiques des composants de la cellule déterminent le coût, la durée de vie, l'efficacité énergétique et la densité d'énergie d'un accumulateur métal-air. Pour cette raison il a semblé nécessaire de décrire les principaux composants de ces cellules dans les prochains paragraphes.

I.1.2. Electrode négative

Plusieurs métaux tels que : le zinc (Zn), l'aluminium (Al), le sodium (Na), le fer (Fe), le calcium (Ca), ou encore le lithium (Li) peuvent être utilisés à l'électrode négative [3]. En effet, le métal considéré doit posséder une faible masse molaire, une valence élevée pour ses cations ainsi qu'un pouvoir réducteur important afin d'offrir une densité énergétique élevée au système [4]. Les caractéristiques de quelques métaux sont répertoriées dans le **tableau I.1**.

Le lithium est le matériau d'électrode négative le plus attractif du fait de sa densité d'énergie spécifique théorique élevée qui est par ailleurs comparable à celle de l'essence (13 kWh/Kg) [5]. Cependant, l'instabilité du lithium en présence d'eau et d'air, exige la mise en place d'un système de protection de l'électrode négative par l'intermédiaire d'une membrane conductrice ionique et isolante électronique en milieux aqueux. Une autre possibilité consiste à employer un électrolyte organique, ce qui conduit à un prix d'élaboration plus élevé et à une empreinte environnementale plus forte pour le système. De plus, la réaction de réduction du dioxygène (RRO) en milieu organique est plus complexe et conduit à la formation de peroxyde de lithium

(Li_2O_2) et/ou de superoxyde de lithium (LiO_2). L'accumulation de ces produits lors du cycle de décharge à l'électrode à air bloque l'accessibilité des sites actifs par colmatage et limite ainsi la durée de vie du système [6, 7].

Des métaux tels que l'aluminium ou le magnésium sont très abondants dans l'écorce terrestre. En outre, ils présentent des densités d'énergie spécifiques théoriques élevées (**Tableau I.1**). Par le passé, des systèmes primaires (non-rechargeables) aqueux alcalins de type Al-air et Mg-air ont été conçus pour des applications militaires [8, 9]. Cependant, le développement d'accumulateurs est limité par les problèmes d'irréversibilité à l'électrode négative, ce qui conduit à de faibles performances électriques et à une faible cyclabilité [8, 10, 11]. Le zinc a récemment suscité beaucoup d'intérêt en tant que matériau d'électrode négative pour des systèmes métal-air rechargeables en raison de sa stabilité en milieux aqueux, de son faible coût, de sa relativement faible masse molaire, de sa faible toxicité et de sa densité d'énergie spécifique théorique élevée (1,6 KWh/Kg) [12, 13]. Les systèmes zinc-air primaires ont été commercialisés depuis plusieurs décennies. Cependant, le système Zn-air secondaire doit faire face à de multiples défis qui freinent sa commercialisation. Ceux-ci concernent principalement la formation de dendrites lors de la phase de charge ou bien encore la dissolution non-uniforme de l'électrode lors de la phase de décharge ainsi que la solubilité limitée des entités ioniques comprenant l'ion zinc dans un électrolyte aqueux [14-16].

Tableau I.1. Prix, abondance dans la croûte terrestre et caractéristiques électriques de quelques métaux lors de leur utilisation dans un système métal-air aqueux. [17].

	Li	Zn	Mg	Ca	Al
Capacité spécifique (Ah/g)	3,86	0,82	2,20	1,34	2,98
E_{th} (V)	3,4	1,6	3,1	3,4	2,7
Valence	1	2	2	2	3
Densité d'énergie spécifique théorique (kWh/kg)	13	1,6	6,8	4,6	8,1
Prix (\$/kg) [15]	60	1.85	2.75	-	1.75
Abondance (ppm)	20	84	23300	41500	82300

Comme mentionné dans le **Tableau I.1**, Les performances et le coût des différents systèmes sont fortement dépendants de la nature chimique du métal employé à l'électrode négative. Ainsi, le développement d'accumulateurs métal-air nécessite un choix approprié du métal à l'anode, choix qui peut s'opérer en fonction des caractéristiques souhaitées pour l'application (autonomie, coût, durée de vie). Dans ce contexte, le lithium et le zinc sont considérés comme étant les métaux les plus prometteurs pour la conception de ces accumulateurs. La technologie zinc-air présente une alternative réelle à la technologie Li-ion, en vue de la

densité énergétique plus importante que peut offrir le système Zn-air et avec un très faible coût. En effet, bien que cette technologie n'est pas mature, la firme EOS "Energy Storage's Aurora" propose le système Zn-air à un prix de 160 \$/kWh. A titre de comparaison le coût des systèmes Li-ion est de 300 \$/kWh. La technologie lithium-air quant à elle ouvre des perspectives intéressantes pour le développement des applications qui nécessite une autonomie importante, applications telles que les véhicules électrique. A titre d'exemple, la firme IBM mène depuis 2009 des recherches dans l'objectif de concevoir des accumulateurs Li-air pour véhicule électrique présentant des autonomies supérieurs à 800 km. L'autonomie des véhicules équipés des technologies Li-ion n'est aujourd'hui que de 250 km.

I.1.3. Electrolyte

Deux configurations d'accumulateurs métal-air ont été envisagées en fonction de la nature de l'électrolyte : le système aqueux et le système anhydre. Une représentation schématique des cellules métal-air en milieu aqueux et en milieu aprotique est présentée sur la **Figure I.2**.

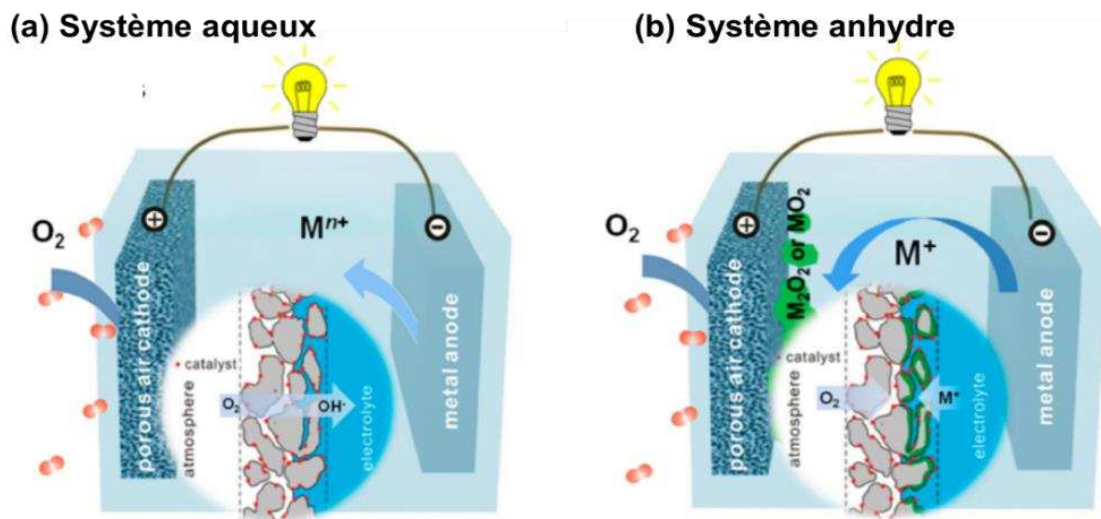


Figure I.2. Représentation schématique et principe de fonctionnement d'un système métal-air (a) aqueux et (b) anhydre [18].

I.1.3.1. Electrolyte anhydre

La configuration à électrolyte anhydre est généralement utilisée avec une électrode négative constituée d'un métal alcalin très réactif en milieu aqueux et notamment avec le lithium, le sodium ou bien encore le potassium [18]. Le premier accumulateur Li-air a été réalisé en 1996 par Abraham et col. Ce dernier était composé d'un électrolyte polymère à base de LiPF_6 dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de propylène [19]. En effet, en présence d'un électrolyte anhydre une couche de passivation nommée SEI (solid electrolyte interphase) est formée à l'interface électrode négative/électrolyte. Cette

couche protège le métal à l'électrode négative des réactions parasites avec l'électrolyte [20, 21]. Les demi-réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes d'un système métal-air anhydre sont les suivantes :



Plusieurs travaux ont montré que les performances des systèmes métal-air anhydre dépendent fortement de la composition de l'électrolyte. Le solvant composant l'électrolyte doit posséder les caractéristiques suivantes [22, 23]:

- Une bonne solubilité des produits formés lors de la décharge dans le milieu électrolytique.
- Une bonne stabilité électrochimique.
- Une conductivité ionique élevée.
- Une faible volatilité pour éviter toute évaporation.

Les électrolytes à base de carbonate organique adoptés dans les premiers systèmes métal-air étudiés ont montré une instabilité lors du cyclage charge-décharge [19, 24]. En effet, dans le cas du système Li-air Freunberger et col. ont montré que la réaction entre l'ion lithium et le carbonate de propylène conduit à la décomposition de l'électrolyte par formation de Li_2CO_3 , $C_3H_6(OCO_2Li)_2$, CH_3CO_2Li , CO_2 et H_2O comme produits de décharge au lieu du Li_2O_2 [25]. Une fois les produits de décharge oxydés, la réaction électrochimique n'est plus réversible ce qui explique la faible cyclabilité du système. Pour pallier ces problèmes, les recherches se sont réorientées vers le développement et l'utilisation d'électrolytes à base d'éthers, principalement le tétraéthylène glycol diméthyle éther (TetraEGME) et le diméthoxyéthane (DME) en raison de leur caractère électrophile. Cependant, les performances obtenues montrent que la stabilité des éthers reste trop faible pour assurer une cyclabilité suffisante pour l'application [7, 26, 27]. Récemment, plusieurs autres électrolytes à base de DMSO (diméthylsulfoxyde), de sulfones et de liquides ioniques ont été étudiés et ont permis d'obtenir des durées de vie améliorées en cyclage, mais encore jugées insuffisantes [28, 29] pour réaliser des systèmes présentant une cyclabilité en accord avec les impératifs applicatifs. La mise au point d'un électrolyte anhydre très stable ainsi que la compréhension détaillée des mécanismes réactionnels associés aux réactions de réduction et de dégagement du dioxygène sont des défis à surmonter [30, 31].

I.1.3.2. Électrolyte aqueux

Des métaux comme le zinc, l'aluminium et le magnésium peuvent, sous certaines conditions d'utilisation, être compatibles avec l'emploi d'un électrolyte aqueux alcalin [32]. Cependant, pour les métaux alcalins tels que le lithium, le sodium et le potassium l'utilisation d'une membrane vitrocéramique (MSICON, metal super

ionic conductor) est nécessaire. Elle permet d'isoler le métal constituant l'électrode négative de l'électrolyte aqueux, tout en permettant la conduction des ions métalliques. Ce type de membrane a été breveté en 2004 par la firme PolyPlus. Les travaux menés ont notamment permis la mise en œuvre de la membrane LiSICON ($\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$) et de développer ainsi le premier système Li-air fonctionnant en milieu aqueux [33]. Ces travaux ont ouvert la voie par la suite à plusieurs recherches sur le développement des accumulateurs Li-air et Na-air aqueux [34-37]. Dans les systèmes métal-air aqueux, l'utilisation d'un électrolyte acide est inappropriée en raison des réactions violentes qui peuvent se produire avec l'électrode métallique du fait de l'impossibilité de passiver le métal. Le plus souvent une solution de concentration 7 mol.L⁻¹ ou 30 % de KOH est utilisée comme électrolyte, ce qui garantit une conductivité ionique très élevée [15]. Toutefois, un des désavantages majeurs liés à l'utilisation de l'électrolyte alcalin réside dans la carbonatation de l'électrolyte par réaction entre le dioxyde de carbone de l'air et l'ion hydroxyde ($\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$). Ceci peut conduire à un colmatage des pores à l'électrode positive bloquant ainsi l'accès à l'électrolyte. Pour contourner ce problème, il est nécessaire de purifier l'air ou d'ajouter une membrane sélective perméable à l'oxygène à la surface de l'électrode à air [38, 39]. Le **Tableau I.2** récapitule les réactions anodiques et les réactions globales ayant lieu pour quelques systèmes métal-air en électrolyte alcalin [9].

Tableau I.2. Réactions électrochimiques se déroulant en milieu alcalin en fonction de la nature de l'électrode négative employée [9].

Cellule métal-air	Réaction à l'électrode négative (a) et réaction globale (g)	E ⁰ / V vs. ESH E / V
Zn-air	(a) $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	-1,25
	(g) $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$	1,65
Mg-air	(a) $2\text{Mg} + 4 \text{OH}^- = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{e}^-$	-2,69
	(g) $2\text{Mg} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2$	3,09
Al-air	(a) $\text{Al} + 3 \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^-$	-2,31
	(g) $4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3$	2,71
Li-air	(a) $\text{Li} + \text{OH}^- = \text{LiOH} + \text{e}^-$	-2,95
	(g) $4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{LiOH}$	3,35

Par rapport à tout ce qui a été mentionnés, nous pouvons conclure cette partie en s'attardant sur les principaux avantages du système aqueux par rapport au système anhydre. En effet, l'utilisation d'un électrolyte alcalin permet un transport plus rapide de l'oxygène et une meilleure cinétique des réactions électrochimiques [15], L'utilisation d'un électrolyte aqueux est en outre le gage d'une empreinte

environnementale plus faible pour l'application. Les problèmes de sécurité liés à l'inflammabilité des électrolytes organiques peuvent de plus être solutionnés par l'utilisation d'un électrolyte aqueux. Le milieu alcalin autorise de plus l'usage de métaux de transition non nobles (abondants et peu coûteux) comme matériaux catalytique à l'électrode à air [9], dont les oxydes et/ou hydroxydes sont stables dans les milieux de pH élevés. En outre, les problèmes liés à la perte du solvant par évaporation en présence d'un électrolyte anhydre entraînent la nécessité d'utiliser un système fermé [32], ce qui conduit à limiter significativement la densité énergétique du système.

I.1.4. Électrode à air réversible

L'électrode à air réversible est le siège des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène, se déroulant respectivement lors des processus de décharge et de charge dans un accumulateur métal-air [40]. L'électrode à air réversible doit posséder un certain nombre de caractéristiques telles que [41, 42] :

- Une morphologie et une porosité qui permettent de faciliter la diffusion des gaz.
- Une bonne conductivité électronique.
- Une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement de dioxygène.
- Une bonne tenue mécanique et stabilité électrochimique à long terme.
- Etre constituée de matériaux abondants et présenter un coût faible.

Une électrode à air est le plus souvent composée de deux parties : un collecteur d'électrons, généralement une mousse ou une grille de nickel sur laquelle une couche hydrophobe est déposée. Cette couche est généralement constituée d'un mélange de graphite et de téflon®. La deuxième partie contient le catalyseur, et un agent liant, le plus souvent du téflon®. Cette couche sera à l'interface avec l'électrolyte [15, 43].

Le matériau catalytique à l'électrode à air en est le constituant de base. Elaborer un matériau stable et actif est un défi majeur pour l'électrocatalyse moderne. Le catalyseur recherché doit être capable de catalyser à la fois la réaction de dégagement du dioxygène (RDO) et la réaction de réduction du dioxygène (RRO) à de faibles valeurs de surtensions et avec une cinétique de transfert de charge la plus rapide possible. De plus, le processus de réduction doit engendrer l'échange de 4 électrons par molécule de dioxygène afin d'éviter la production massive de peroxyde d'hydrogène qui conduit à une dégradation importante des constituants du système. La seconde condition requise pour ces matériaux est la stabilité dans des conditions de cyclage (alternance de fonctionnement du matériau dans les domaines de potentiels requis pour réaliser la RDO et la RRO) et ce, afin de garantir une stabilité en cyclage importante pour l'accumulateur. L'origine des surtensions et les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la RRO et de la RDO en milieu alcalin seront

amplement discutés dans la partie suivante. D'autre part, une partie sera par la suite consacrée à une revue bibliographique concernant les matériaux déjà proposés pour la réalisation d'une électrode à air réversible.

I.1.4.1. Origine des surtensions

La RRO et la RDO sont des réactions très lentes ce qui implique une surtension très élevée, en l'absence de catalyseurs. Ces réactions mettent en jeu des intermédiaires réactionnels qui sont tous oxygénés. De ce fait, un bon descripteur de l'activité des catalyseurs est l'énergie d'adsorption de l'oxygène à sa surface. D'après le principe de Sabatier le catalyseur idéal est celui pour lequel cette énergie d'adsorption ne sera ni trop faible, ni trop élevée. Des calculs théoriques réalisés dans le groupe de J.K. Nørskov ont permis d'étudier l'origine des surtensions observées pour la RRO et la RDO à la fois à la surface de matériaux métalliques et d'oxydes [44, 45]. Ces calculs sont basés sur l'hypothèse de la formation de trois intermédiaires au cours des processus réactionnels, à savoir -OH, -OOH et -O. Dans ce schéma réactionnel, pour avoir une réaction spontanée (aucune barrière énergétique sur le profil réactionnel) à une valeur de surtension nulle il est nécessaire que l'écart énergétique séparant deux intermédiaires réactionnels soit de 1,23 eV. Cependant, ces intermédiaires sont tous liés à la surface catalytique par l'atome d'oxygène. De ce fait les énergies de liaisons des différents intermédiaires ne sont pas indépendantes. Il existe des relations d'échelle entre elles. Ces relations d'échelles interdisent d'atteindre une valeur optimale pour l'énergie d'adsorption de chaque intermédiaire réactionnel. Des calculs réalisés par Koper montrent notamment que l'écart énergétique entre les intermédiaires -OOH et -OH est d'environ 3 eV c'est à dire relativement éloigné de la valeur optimale qui serait de 2,46 eV [46]. Cela signifie que la RRO et la RDO s'effectuent à des valeurs de surtensions non-négligeables à la surface de matériaux catalytiques respectant ce mécanisme réactionnels.

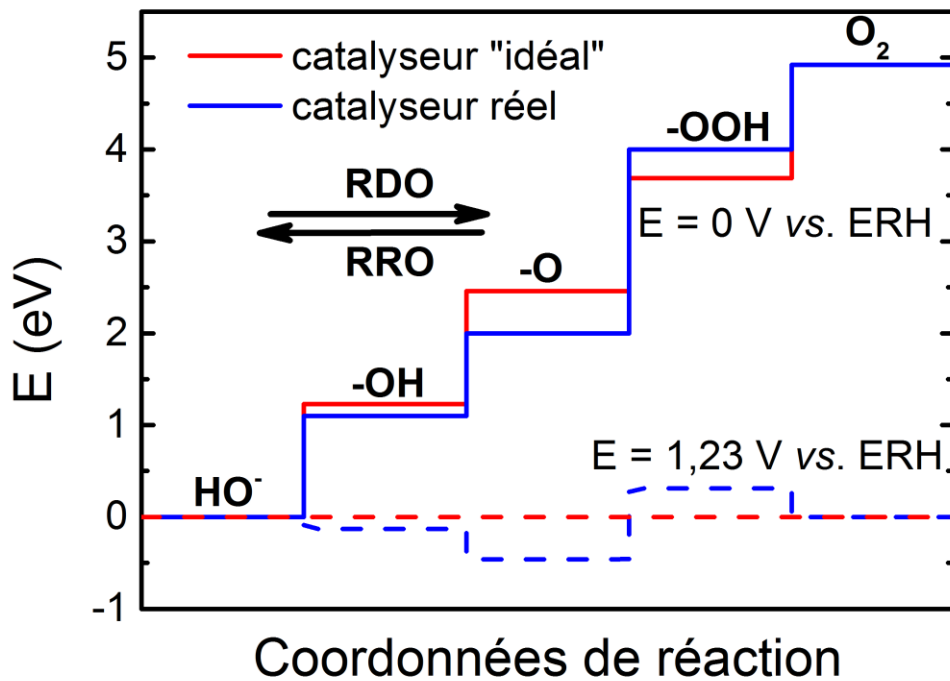


Figure I.3: Exemple de diagramme d'énergie libre à potentiel nul (lignes continues) et à 1,23 V vs. ERH (lignes discontinues) pour le catalyseur « idéal » (en rouge) et pour un catalyseur réel (en bleu).

I.1.4.2. Mécanisme de la réaction de réduction du dioxygène

Le processus de réduction de dioxygène à l'électrode à air en présence d'un matériau catalytique, comprend plusieurs étapes [47]:

- 1- la diffusion du dioxygène au sein de l'électrolyte et du film catalytique suivie par son adsorption sur la surface du catalyseur.
- 2- le processus de réduction de la molécule de dioxygène.
- 3- la désorption des produits de réaction et leur diffusion dans l'électrolyte alcalin.

Le dioxygène peut être réduit selon deux voies différentes suivant la nature du matériau catalytique employé. De nombreux travaux se sont focalisés sur l'étude des mécanismes de réduction électrocatalytique du dioxygène par des métaux ou des oxydes métalliques [48, 49]. Dans le cas de catalyseurs métalliques, la voie de réduction dépend du type d'adsorption du dioxygène sur la surface du métal [50]. Trois types sont possibles : une adsorption dite bidentate (deux atomes d'oxygène reliés avec le métal), une adsorption consistant à lier chaque atome d'oxygène sur un atome métallique, et une adsorption dite end-on (un atome d'oxygène coordonné perpendiculairement au métal) [51]. Les deux premiers types d'adsorption conduisent préférentiellement à l'échange direct de 4 électrons par molécule de dioxygène grâce à une plus forte

altération de la liaison O-O et le troisième type d'adsorption conduit quant à elle préférentiellement à la formation d'une espèce de type peroxyde. [52].

La réaction de réduction du dioxygène se déroule généralement suivant les différentes possibilités illustrées sur la **Figure I.4**. Le chemin réactionnel associé à la constante k_1 correspond à un mécanisme direct à 4 électrons conduisant à la formation d'ions hydroxyde OH^- , et les chemins (k_2 et k_3) correspondent à une succession de deux réactions mettant en jeu l'échange de deux électrons, avec formation d'un intermédiaire de type peroxyde d'hydrogène HO_2^- .

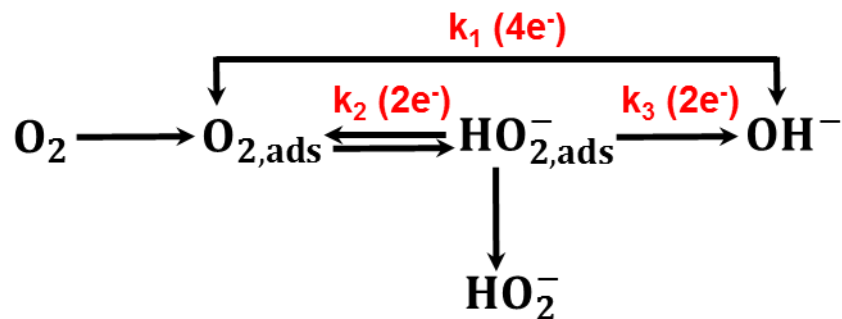
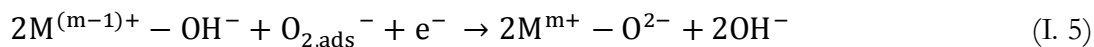
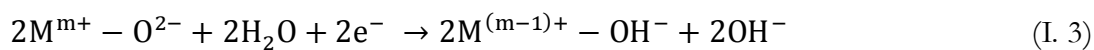
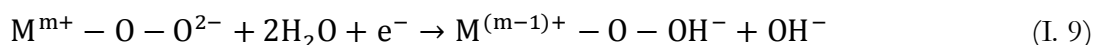
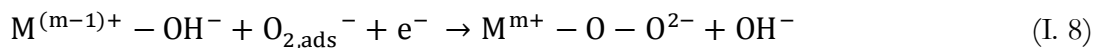
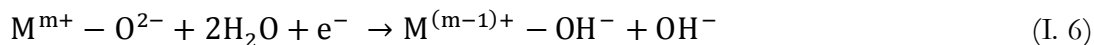


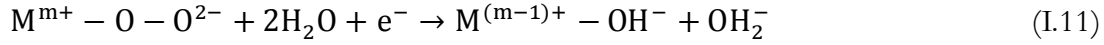
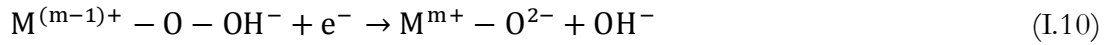
Figure I.4. Schéma présentant les voies de réduction possible de la molécule de dioxygène.

Dans le cas de catalyseurs oxydes tel que la cobaltite de cobalt, les mécanismes réactionnels restent identiques, mais avec une répartition de charges électriques différente. En milieux aqueux, la réduction des cations métalliques en surface (tels que Mn^{+4} , Co^{+3} , Ni^{+3} ...) permet de compenser la charge électrique suite à la protonation d'un atome d'oxygène lié (réaction I. 3) [53, 54]. La RRO sur la surface d'un oxyde métallique, peut être modélisée par l'enchaînement réactionnel suivant :



ou plus probablement par :

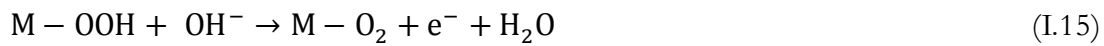




Ce mécanisme comprend quatre étapes : (1) déplacement d'hydroxyde de la surface (I.8); (2) formation du peroxyde à la surface (I.9) ; (3) formation d'oxyde à la surface (I.10) ; (4) régénération de l'hydroxyde à la surface (I.11). Cette dernière étape est considéré comme étant l'étape cinétiquement limitante pour la réduction du dioxygène sur la surface d'un oxyde métallique [55, 56].

I.1.4.3. Mécanisme de la réaction de dégagement du dioxygène

La réaction de dégagement du dioxygène est une réaction électrochimique très complexe. Le mécanisme dépend de la nature et de la structure de l'électrode. La détermination d'un mécanisme probable nécessite la détermination des pentes de Tafel, de l'ordre réactionnel par rapport aux espèces électroactives (par exemple, ions OH^- en milieu alcalin), et de la compréhension de l'isotherme d'adsorption des espèces oxygénées. Pour des matériaux catalytiques de même composition nominale, ce mécanisme pourra varier en fonction de la méthode de synthèse qui va par exemple dans le cas de matériaux oxydes influencer directement la distribution cationique et plus largement leurs propriétés morphostructurales. Le mécanisme généralement approuvé pour la RDO à la surface d'un oxyde métallique en milieu alcalin comporte différentes étapes impliquant la formation de diverses espèces chimiques en tant qu'intermédiaires réactionnels, comme le montrent les réactions suivantes [41]:



La formation des espèces OOH adsorbées sur la surface du métal (I.14) est supposée être l'étape cinétiquement déterminante [55].

I.2. Matériaux catalytiques pour l'électrode à air réversible

I.2.1. Introduction

La représentation schématique des courbes intensité-potentiel traduisant la cinétique des réactions électrochimiques se déroulant dans une cellule métal-air sont présentées sur la **figure I.5**. Au niveau des courbes présentant les réactions se déroulant à l'électrode positive (RDO et RRO) l'effet du matériau catalytique dans l'amélioration de la cinétique des réactions et donc dans l'augmentation des performances électriques de l'accumulateur est illustré (courbes en pointillés). Le système redox O_2/HO^- est un système lent, ce qui implique l'application de surtensions très élevées pour la réalisation des réactions. De ce fait, les tensions de cellule en charge et décharge sont très éloignées ce qui implique une efficacité énergétique faible pour l'application. La surtension associée à la RRO est responsable d'une diminution forte de la densité d'énergie du système. L'utilisation d'un catalyseur actif vis-à-vis de la RRO et de la RDO permet d'augmenter la réversibilité du système, ce qui implique une augmentation de la tension de décharge et une diminution de la tension de charge. Dans cette optique, l'un des principaux défis à relever pour la mise au point d'un système métal-air performant réside dans la conception d'électrocatalyseurs bifonctionnels efficaces et stables.

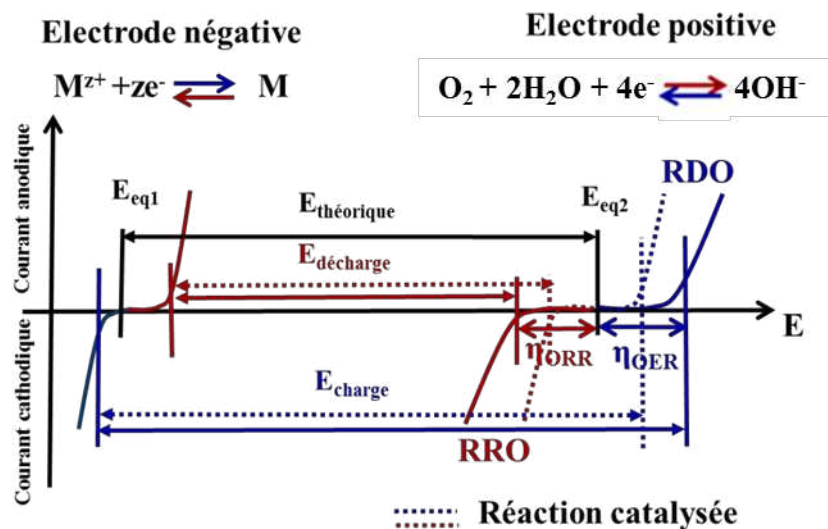


Figure I.5. Courbes intensité-potentiel traduisant la cinétique des réactions électrochimiques se déroulant dans une cellule métal-air.

Plusieurs classes de matériaux catalytiques ont été étudiées pour catalyser la RRO et la RDO :

- 1- des matériaux à base de métaux nobles (Pt, PtAu, RuO_2 , IrO_2 ...).
- 2- des oxydes de métaux de transition non nobles (spinelles, pérovskites...).

- 3- des nanomatériaux à base de carbone (graphène et nanotubes de carbone) dopés par des hétéroatomes.
- 4- des composites à base d'oxyde de métaux de transition et de carbone nanostructuré.

Les matériaux à base de platine et d'oxyde de ruthénium (ou iridium) sont respectivement considérés comme étant des catalyseurs de référence vis-à-vis de la RRO et de la RDO. Cependant, l'utilisation de ces matériaux comme catalyseur d'électrode positive dans un accumulateur métal-air est à la fois limitée par leur coût relativement élevé, leur abondance limitée, leur caractère non bi-fonctionnel ainsi que par leur stabilité limitée [47, 57, 58].

Les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition notamment de structure spinelle (Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , CuCo_2O_4 ...) et pérovskite ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$...) ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs performances vis-à-vis de la RDO connue depuis les années 1980, de leur coût relativement faible ainsi que de leur stabilité thermodynamique en milieu alcalin [59-61]. Il est important de noter que les oxydes métalliques de structure pérovskite présentent une bonne alternative comme catalyseur bifonctionnels dans la RRO et la RDO. Cependant, la synthèse de ces oxydes est relativement complexe et nécessite des étapes de traitement thermique à des températures relativement élevées pour cristalliser ces phases ($\geq 600^\circ\text{C}$) [60]. De ce fait, il est très compliqué d'obtenir des pérovskites nanométriques. A l'inverse, la phase spinelle peut être obtenue à partir de 300°C et avec plus de facilité de mise en œuvre des processus de synthèse.

Ces oxydes métalliques sont pour la plupart d'entre eux des semi-conducteurs souffrant donc d'une faible conductivité électronique ce qui nécessite leur mise en interaction avec un support conducteur qui va permettre d'améliorer fortement la conductivité électronique au sein du film catalytique. Dans ce contexte, l'oxyde de graphène réduit (rGO) est un très bon candidat comme support pour ce type de matériau catalytique en raison de sa stabilité vis-à-vis de la corrosion et de ses propriétés électroniques [62-64]. Un dérivé de ces matériaux est le graphène dopé par des hétéroatomes (HDG). Ces matériaux suscitent à l'heure actuelle l'émoi de la communauté car ils sont capables de catalyser la RRO et/ou la RDO sans la présence d'un centre catalytique métallique [65-67]. Toutefois, l'emploi de ces matériaux nécessite la réalisation d'études plus poussées notamment sur leur stabilité dans des milieux électrolytiques proches de ceux rencontrés dans les accumulateurs métal-air. La réalisation de composite couplant un oxyde métallique de structure spinelle et un dérivé de graphène dopé avec des hétéroatomes semble être une alternative de choix. En effet, ces matériaux présentent des performances électrocatalytiques très prometteuses vis-à-vis de la RRO et de la RDO en milieu alcalin [68-70]. Le nombre de publications croissant traitant de l'utilisation de composites de type spinelle/matériau carboné en tant que catalyseurs bifonctionnels pour la RDO et la RRO montre l'intérêt grandissant du monde de l'électrocatalyse pour ces matériaux. Dans la suite de cette section,

les différents matériaux synthétisés et étudiés au cours de ce travail de thèse seront décrits tant du point de vue de leur synthèse que de celui de leurs performances électrocatalytiques.

I.2.2. Oxyde de graphène réduit (rGO)

I.2.2.1. Généralités

Le graphène est la brique élémentaire du graphite. Il consiste en un réseau bidimensionnel cristallin d'atomes de carbone hybridés sp^2 . Il a été isolé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov, par exfoliation mécanique du graphite massif au moyen d'un ruban adhésif. L'identification de ses propriétés leur a valu le prix Nobel de physique en 2010 [71]. Le graphène possède des propriétés physiques et électroniques uniques [72-75]. Certaines d'entre elles sont regroupées dans le **tableau I.3**.

Tableau I.3. Quelques propriétés du graphène.

Densité	0.77 mg/m ²
Résistance mécanique	~130 MPa
Conductivité électronique	$6 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Mobilité de charges	$2.5 \cdot 10^5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Conductivité thermique	5000 W/mK
Module d'élasticité	~1 TPa
Transmission optique	98 %
Surface spécifique	2630 m ² /g

Le graphène peut être obtenu par deux approches : une approche dite « bottom-up » et une approche dite « top-down ».

L'approche « bottom-up » consiste à faire croître des feuillets de graphène à partir de précurseurs carbonés tels que le méthane et l'éthanol. Des techniques physiques comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont utilisées et conduisent à une production de graphène avec une structure relativement exempte de défauts structuraux [76-78]. Cependant, les rendements de synthèse très faibles et/ou les coûts de production élevés, limitent la potentialité d'utilisation de ces techniques pour une synthèse du graphène à grande échelle.

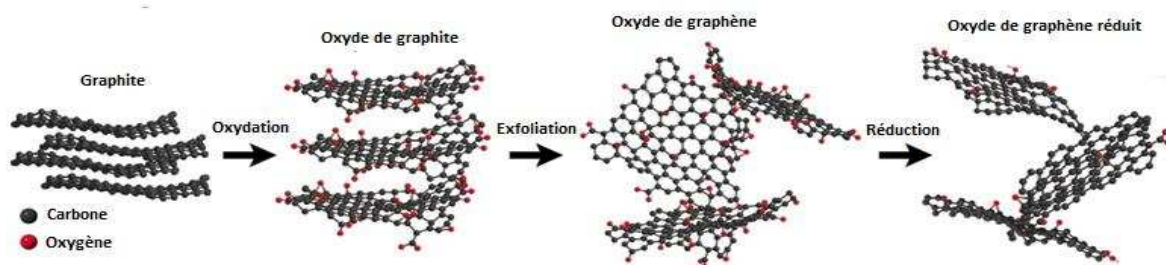


Figure I.6. Préparation de l'oxyde de graphène réduit par oxydation du graphite [79].

L'approche « top-down » implique la formation du graphène par exfoliation directe du graphite ou bien à la suite de l'application d'un traitement chimique sur le graphite. Cette dernière méthode d'exfoliation met en jeu deux étapes. Tout d'abord un traitement chimique du graphite est réalisé à l'aide d'un oxydant fort, ce qui permet l'obtention de l'oxyde de graphite (GO) comme matériau intermédiaire. Suite au greffage de groupements fonctionnels à la surface des plans de graphène, l'interaction électrostatique maintenant la cohésion de la structure graphitique est réduite ce qui permet d'envisager son exfoliation par apport d'énergie relativement faible. Ce processus d'exfoliation est suivi d'une réduction du GO à l'aide d'un agent chimique (**Figure I.6**), ou d'une réduction directe par réalisation d'un traitement thermique sous atmosphère inerte [76, 80, 81]. Le matériau ainsi préparé est appelé oxyde de graphène réduit (rGO). La méthode chimique permet de synthétiser des matériaux dérivés du graphène présentant différents degrés de réduction à faible coût et à grande échelle [82]. Néanmoins, son empreinte environnementale n'est pas négligeable.

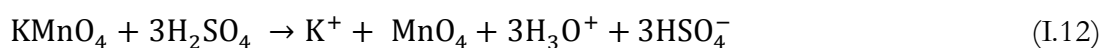
I.2.2.2. Synthèse et propriétés de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit

I.2.2.2.1. Oxyde de graphite

La première synthèse de l'oxyde de graphite a été réalisée par le chercheur britannique B.C. Brodie en 1859. Le graphite fut traité à l'aide de chlorate de potassium (KClO_3) dans de l'acide nitrique fumant rouge ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_2$). Après quatre oxydations successives, le matériau obtenu présentait des pourcentages atomiques en carbone, hydrogène et oxygène respectivement de 61,04 %, 1,85% et 37,11% [83]. Près de 40 ans après les travaux de Brodie qui ont montré la possibilité d'oxyder le graphite, Staudenmaier a reproduit la synthèse en modifiant quelques paramètres. Il a ainsi augmenté la concentration en KClO_3 et ajouté de l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour accroître l'acidité du mélange. Le matériau ainsi synthétisé présentait un rapport molaire C/O de l'ordre de 2, très similaire à celui obtenu par la méthode de Brodie, mais le temps de synthèse est beaucoup plus court [84]. Toutefois, ces deux méthodes d'oxydation sont dangereuses car la formation de ClO_2 entraîne un risque d'explosion du réacteur.

En 1958, Hummers et Hoffman développent une approche d'oxydation du graphite plus sûre, et plus rapide, en utilisant un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4), de nitrate de sodium (NaNO_3) et de permanganate de potassium (KMnO_4) [85]. Au cours de cette synthèse la réaction entre le permanganate de potassium et

l'acide sulfurique conduit à la formation in-situ de l'heptaoxyde de dimanganèse qui est un oxydant puissant (I.12 et I.13) [86]. De nos jours, la méthode de Hummers est largement adoptée par la communauté scientifique pour la préparation de l'oxyde de graphite. Cependant, malgré son efficacité la présence de nitrate de sodium conduit à la formation de gaz toxiques, notamment le NO_2 et le N_2O_4 ce qui fait de cette méthode une approche expérimentale relativement dangereuse. Dans cette optique, Marcano et col. ont proposé une synthèse alternative de GO consistant à utiliser le KMnO_4 comme oxydant unique dans un mélange d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) et d'acide phosphorique (H_3PO_4) [87]. Le GO préparé par cette méthode présente un taux d'oxydation plus important que celui préparé par la méthode Hummers. Cependant, il est important de noter que l'utilisation de NaNO_3 comme co-oxydant favorise l'oxydation du plan basal de la structure graphitique, ce qui par la suite facilite l'exfoliation en oxyde de graphène [88].



Le GO se présente sous forme d'une poudre hygroscopique de couleur jaune clair. Sa structure et ses propriétés dépendent de la méthode de synthèse adoptée et de la nature du graphite de départ [88, 89]. D'une manière générale, un oxyde de graphite se compose de plusieurs feuillets d'oxyde de graphène empilés (>8), avec un espacement interfeuille compris entre 7 et 11 Å en raison de l'intercalation de molécules d'eau et du greffage de nombreux groupements oxygénés. Comme schématisé sur la **Figure I.7**, un feuillet de GO se compose d'un réseau de carbone hexagonal ayant à la fois des atomes de carbone hybridés sp^2 et des atomes hybridés sp^3 . Ces atomes sont liés à divers groupements oxygénés que ce soit sur les bords de feuillet (principalement des groupements de type carbonyles et des carboxyles) ou sur le plan (principalement des hydroxyles et des époxydes) [90-92]. La présence de ces fonctions oxygénées permet de faciliter sa dispersion dans des solvants convenablement choisis. Néanmoins, la présence de ces fonctions limite la résistance thermique du matériau ainsi que sa conductivité électronique, ce qui limite son utilisation dans des systèmes électrochimiques d'une manière générale. Pour contourner cela, un traitement réducteur de l'oxyde de graphène est nécessaire pour éliminer ces groupements oxygénés et restaurer la structure sp^2 du graphène. Trois types de traitement sont possibles : une thermodésorption par recuit thermique, une réduction chimique ou bien une combinaison des deux [93].

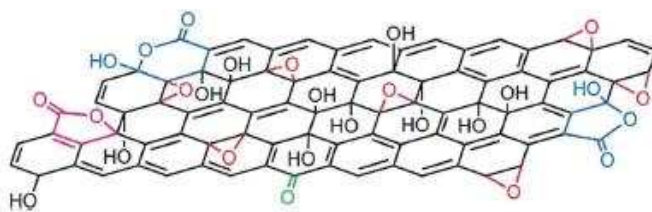


Figure I.7. Structure schématique de l'oxyde de graphène [94].

I.2.2.2.2. Oxyde de graphène réduit

La thermodésorption par recuit thermique de l'oxyde de graphite est une méthode de préparation du rGO. L'approche est très simple, elle consiste à traiter le GO à haute température sous vide ou sous atmosphère inerte, ce qui permet l'exfoliation et l'élimination en grande partie des groupements oxygénés greffés sur sa surface. En effet, la pression générée par la désorption des fonctions oxygénées et la libération de CO et de CO₂ permet l'exfoliation des feuillets de graphène [95]. Le taux de fonctions oxygénées éliminées dépend de la température appliquée. Schniepp et col. ont montré que le rapport atomique C/O augmente de 7 à 13, par augmentation de la température de 500 à 750 °C [96]. Cependant, le rGO obtenu par cette méthode contient beaucoup de défauts structuraux et présente des feuillets froissés et pliés en raison du dégagement de CO₂. Il en résulte une profonde altération de ses propriétés physiques et électriques.

La réduction chimique consiste à disperser le GO par application d'ultrasons ou bien encore par agitation mécanique dans un solvant polaire approprié, le plus souvent de l'eau. L'objectif est de former une suspension stable d'oxyde de graphène. Ensuite, cette suspension est traitée en présence d'un réducteur chimique permettant ainsi l'obtention du rGO. Le degré de réduction et le niveau de restauration du réseau π -conjugué du GO dépendent du pouvoir réducteur de l'agent chimique utilisé [97, 98]. Quelques exemples de réduction de GO par différents réducteurs chimiques sont rassemblés sur le **Tableau I.4**.

Tableau I.4. Réduction de GO par quelques agents chimiques.

Agent réducteur	Conditions	Rapport molaire C/O	Conductivité (S m ⁻¹)
N ₂ H ₄ [99]	100 °C, 24 h	10.3	2420
NaBH ₄ [94]	80 °C, 1 h	4.8	82
NaOH [100]	80 °C, 30 min	3.6	-
H ₂ SO ₄ [101]	TA, 24h – 120 °C, 12 h	6.4	-
DMF [102]	150 °C, 24 h	-	-
HI/AcOH [103]	40 °C, 40 h	12	30400
Acide ascorbique [104]	TA, 48 h	-	800
Méthanol [105]	100 °C, 5 j	4	3.2 10 ⁻⁵
Isopropanol [105]	TA, 6 h	6.9	1019

Cette méthode de production de l'oxyde de graphène réduit constitue une voie de synthèse plus douce que la méthode thermique et nécessite peu de matériel. Elle est en outre facile à mettre en œuvre à grande

échelle. D'autre part, le rGO obtenu par cette méthode présente moins de défauts structuraux et possède des feuillets plus étendus que celui préparé par thermodésorption des groupements oxygénés [98].

I.2.2.3. Utilisation de l'oxyde de graphène réduit comme support électrocatalytique

L'oxyde de graphène réduit joue un rôle très important dans la composition des catalyseurs composites bifonctionnels proposés ces dernières années. Le plus souvent le rGO est utilisé comme support catalytique pour des oxydes métalliques. En effet, sa conductivité électronique élevée permet de surmonter la barrière énergétique rencontrée dans le cas de l'utilisation de matériaux catalytiques semi-conducteurs et s'opposant à la mobilité des électrons, limitant ainsi l'activité catalytique [106]. Par ailleurs, la structure bidimensionnelle du rGO et sa surface spécifique élevée, facilitent l'accès aux sites actifs.

La **Figure I.8**, montre les arrangements déjà étudiés pour l'assemblage oxyde métallique (ou métal) – rGO. Généralement un oxyde de graphite ou un oxyde de graphène prétraité (dans l'objectif d'éliminer les débris organiques présents sur sa surface et formés au cours de l'oxydation) sont utilisés comme précurseur de rGO pour la préparation de ces composites [107-109]. La présence de fonctions oxygénées sur la surface du support précurseur favorise la formation d'une interaction forte avec l'oxyde, dans la plupart des cas par nucléation hétérogène de ce dernier [110].

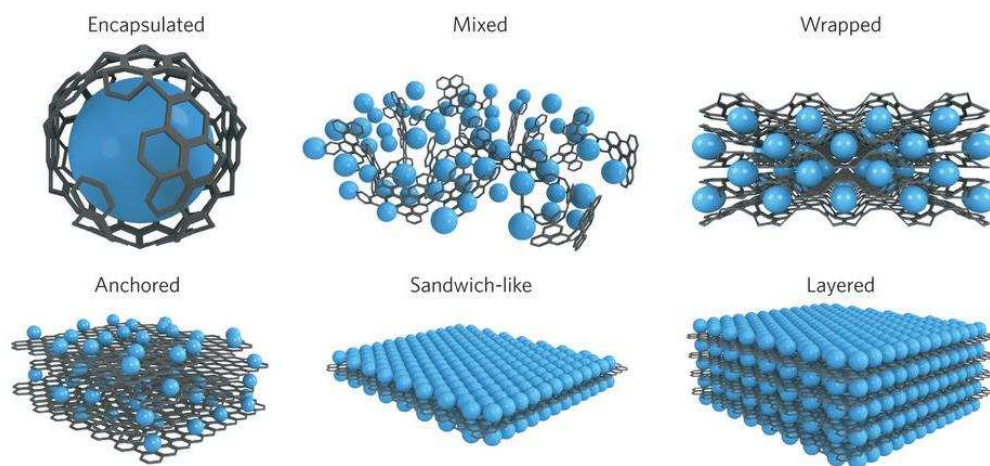


Figure I.8. Présentation schématique de différents arrangements oxyde métallique – rGO rencontrés dans la littérature [73].

Plusieurs composites à base de Ru [111], Au [112], RuO_2 [113], MnO_2 [114], Co_3O_4 [64], MnCo_2O_4 [115] et d'oxyde de graphène réduit ont été étudiés et testés dans des systèmes métal-air. A titre d'exemple, l'électrode à base de $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ présente des surtensions équivalentes à celles observées avec un catalyseur de type Pt/C, mais avec une stabilité en cyclage plus importante [115].

I.2.3. Oxyde de graphène réduit et dopé par des hétéroatomes

I.2.3.1. Généralités

Récemment, les nanomatériaux à base de graphène dopé par des hétéroatomes, ont suscité beaucoup d'intérêt notamment dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie [116, 117]. Le graphène est considéré comme étant un semi-métal, ou un semi-conducteur avec une bande interdite de largeur nulle. En effet, pour ce matériau les bandes de conduction et de valence se touchent en un point appelé point de Dirac. Certes, la conductivité électronique élevée de ce matériau lui confère des propriétés intéressantes en tant que support catalytique mais l'absence de sites actifs limite ses propriétés électrocatalytiques [118]. Néanmoins, l'incorporation d'hétéroatomes tels que l'azote (N), le soufre (S), le phosphore (P) ou bien encore le bore (B) dans la matrice carbonée permet la modulation des propriétés électroniques du squelette carboné par polarisation de ce dernier et améliore ainsi les performances électrocatalytiques [118, 119]. À titre d'exemple, L'incorporation de ces atomes tend à conférer au matériau un caractère semi-conducteur. Le graphène dopé à l'azote a montré un pouvoir catalytique vis-à-vis de la RRO comparable à celui du platine [120-122] tandis que le graphène bi-dopé à l'azote et au soufre peut catalyser à la fois la RRO et la RDO à de faibles valeurs de surtensions et avec une cinétique de transfert de charges élevée [123, 124]. L'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RRO et/ou la RDO sur un dérivé du graphène dopé par des hétéroatomes dépend de plusieurs paramètres directement gouvernés par le choix de la méthode de synthèse et des réactifs employés. C'est pourquoi, les principales méthodes de synthèse ainsi que les propriétés physiques et électrocatalytiques des oxydes de graphène réduits dopés à l'azote et bi-dopés à l'azote et au soufre N-rGO et N, S-rGO auxquels nous nous sommes intéressés dans le cadre de ces travaux de thèse seront discutées dans cette partie. Par la suite, une partie sera consacrée à la compréhension de l'origine de l'activité électrocatalytique des dérivés du graphène dopés par des hétéroatomes vis-à-vis de la RRO et de la RDO.

I.2.3.2. Synthèse et propriétés

Comme pour la synthèse de l'oxyde de graphène réduit, la synthèse de l'oxyde de graphène réduit et dopé par des hétéroatomes (HD-rGO) peut se faire par utilisation du GO comme précurseur selon deux méthodes : une méthode solvothermale et une méthode impliquant un traitement thermique. Les autres méthodes de synthèses impliquant des dépôts en phase vapeur ne seront pas traitées car elles n'ont pas été employées dans le cadre de ce travail de thèse.

I.2.3.2.1. Méthode solvothermale

Plusieurs précurseurs des hétéroatomes d'azote ont été utilisés pour la préparation du HD-rGO par méthode solvothermale dans les travaux déjà reportés. Des synthèses de N-rGO ont été réalisées par réaction solvothermale entre l'oxyde de graphène et l'hydrazine [125], le dicyandiamide [126], l'ammoniaque [127,

128], la méthénamine [129], l'hydroxylamine et l'urée [130-133]. D'une manière générale, les composés azotés produits suite à la décomposition des réactifs réagissent avec les groupements oxygénés présents en surface du GO, ce qui permet l'insertion de l'azote dans la matrice carbonée de l'oxyde de graphène. Comme schématisé sur la **Figure I.9**, trois spéciations sont possibles pour l'atome d'azote :

- le N pyridinique (hybridé sp^2) relié à deux atomes de carbone et contenu dans un cycle à 6 atomes. Il est présent sur les bords de feuillets ou bien encore au niveau des défauts de la matrice carbonée.
- le N pyrrolique (hybridé sp^2) contenu dans un cycle à cinq atomes.
- le N graphitique (hybridé sp^2), il remplace un atome de carbone sur le plan.

Li et col. ont montré que le pourcentage d'atomes d'azote incorporé et la spéciation des atomes dépendent fortement des conditions de synthèse [131]. Leur étude consiste à préparer divers matériaux de type N-rGO en employant différents rapports massiques Urée/GO (100/1, 200/1, 300/1, 400/1, 500/1). Après un traitement hydrothermal réalisé à divers températures (160, 170 et 180 °C) pendant 6 h, des pourcentages atomiques en azote variables compris entre 4,96 et 10,13% at. ont été obtenus. Le pourcentage atomique en azote dépend de la concentration en urée et de la température du traitement (hydrothermale). Néanmoins, les conditions douces associées à la méthode solvothermale favorisent généralement la formation de groupements de type N pyridinique et N pyrrolique, et conduit à la formation d'un faible taux de groupements de type N graphitique. D'autre part, il est important de noter que l'incorporation de l'azote provoque une contrainte dans la structure du rGO. Elle induit la formation de défauts supplémentaires sur la surface du GO par formation de petits domaines nanocristallins [134]. Zhang et col. ont montré par spectroscopie Raman, qu'une augmentation du taux d'azote inséré de 0,6 à 2,9 % at, conduit à une diminution de la taille des cristallites graphitiques dans le plan de 21 à 8 nm [135]. L'incorporation de l'azote au sein de la matrice du GO par méthode solvothermale permet l'amélioration de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RRO par rapport à celle obtenue avec le rGO non dopé. Cette amélioration a été attribuée à la présence de l'azote et varie en fonction de la spéciation de l'atome [132, 136, 137].

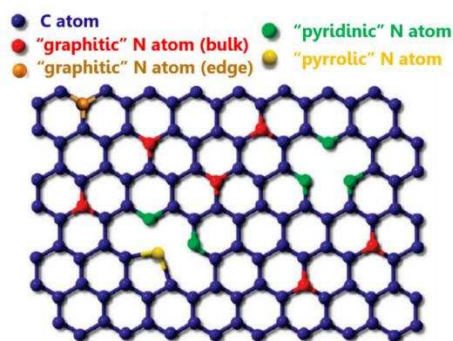


Figure I.9 : Représentation schématique des spéciations possibles pour l'atome d'azote au sein de la matrice à base de graphène [138].

Récemment, le bi-dopage de l'oxyde de graphène à l'azote et au soufre a suscité beaucoup d'intérêt en raison de l'effet de synergie entre ces deux hétéroatomes permettant une amélioration de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RRO par rapport à celle obtenue avec un dopage simple à l'azote ou au soufre. Su et col. ont synthétisé du N, S-rGO par réaction entre le GO et le thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN) qui se décompose en (NH_3 , H_2S et CS_2) sous conditions solvothermales à 180 °C pendant 10 h. Des pourcentages atomiques d'azote et de soufre de l'ordre de 18,4 % et 12,3%, respectivement ont été obtenus. L'azote se trouve sous forme de groupements pyridiniques (64%) et graphitiques (36%), et le soufre est lié au carbone (groupements de type C-S-C et C=S) ou à l'oxygène [139]. Bag et col. ont synthétisé du N, S-rGO en réalisant un traitement solvothermal du GO en présence de thiourée dans l'éthylène glycol à 180 °C pendant 3 h. Ils sont parvenus à obtenir des pourcentages atomiques d'azote et de soufre insérés respectifs de l'ordre de 10 % at. et 7 % at. [140]. Les caractérisations électrochimiques réalisées par utilisation d'une électrode à disque et à anneau tournants avec le N, S-rGO préparée par cette voie permet la réduction du dioxygène par échange de 4 e^- par molécule de dioxygène à une valeur de surtension faible.

I.2.3.2.2. Méthode par recuit thermique

La synthèse de HD-rGO par recuit thermique consiste à traiter un mélange de précurseurs d'hétéroatomes et d'oxyde de graphite ou de graphène à haute température sous atmosphère inerte, ou par réalisation d'un traitement direct du GO en présence d'un gaz précurseur. Les principaux précurseurs d'azote utilisés pour la préparation du N-rGO sont : la mélamine [141], l'ammoniac [120, 142], la cyanamide [143], le dicyandiamide [144], le polypyrrole et la polyaniline [145, 146]. Lei et col. ont montré (**Figure I.10**) que la spéciation de l'azote dépend à la fois du précurseur utilisé et de la température de traitement [146]. Les études réalisées ont permis de tirer des conclusions sur l'effet de chaque type de groupement azoté vis-à-vis de la RRO.

- La présence d'un taux d'azote graphitique élevé permet d'augmenter significativement l'activité du matériau vis-à-vis de la RRO,
- La présence d'azote pyridinique permet de diminuer la surtension associée à la réaction.
- La présence d'azote pyrrolique ne joue pas un rôle significatif vis-à-vis de la RRO.

En utilisant l'ammoniac à une température de 900 °C pendant 1 h, Sun et col. sont parvenus à obtenir un taux d'azote inséré de 2,8 % at. Le matériau ainsi préparé présente une activité vis-à-vis de la RRO en milieu basique comparable à celle obtenue avec un matériau de type Pt/C (avec 4,85 $\mu\text{g cm}^{-2}$ en taux de charge en platine sur l'électrode) [120]. En se basant sur l'analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), ils ont attribué l'activité du matériau vis-à-vis de la RRO à la présence d'azote graphitique.

Sheng et col. ont synthétisé du N-rGO en réalisant le traitement thermique d'un mélange mécanique de GO et de la mélamine sous argon ultra-pur à différentes températures. Ils sont parvenus à obtenir un

pourcentage d'azote inséré de l'ordre de 11 % at. à une température de 800 °C pendant 1 h [141]. Toutefois, ils ont montré que la présence d'une grande quantité d'azote n'améliore pas l'activité catalytique. En effet une très grande quantité d'azote peut altérer fortement la conductivité électronique du matériau. Par contre l'augmentation du taux d'azote pyridinique améliore significativement l'activité vis-à-vis de la RRO. Ces résultats montrent que le taux et la spéciation de l'azote jouent un rôle clé dans l'activité du N-rGO dans la RRO.

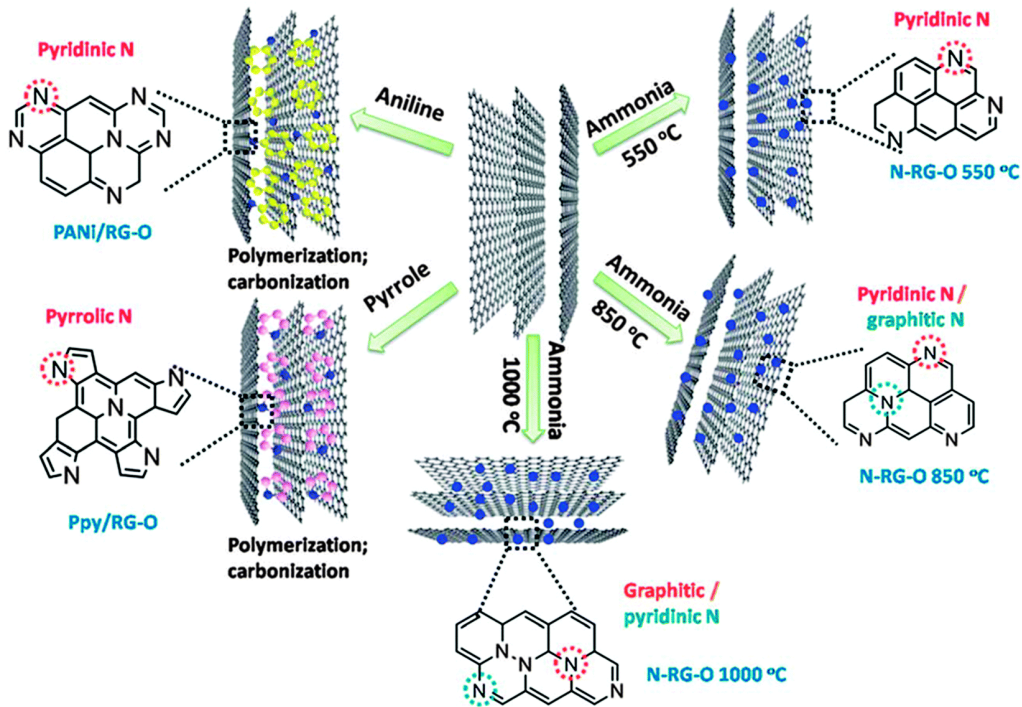


Figure I.10 : Représentation des groupements fonctionnels formés suite à l'insertion d'atomes d'azote à la surface du graphène en fonction de la nature chimique du précurseur employé [146].

Différentes synthèses de N, S-rGO par traitement thermique d'un mélange de GO et de précurseurs d'azote et de soufre ont été réalisées. Wang et col. ont utilisé la thiourée comme précurseur de soufre et d'azote. Ils ont montré que l'augmentation de la température de traitement thermique favorise l'incorporation du soufre sur la surface du graphène et conduit à diminuer la quantité d'azote [147]. Liang et col. ont réalisé la synthèse d'un matériau de type N, S-rGO mésoporeux par utilisation de silicone commercial comme agent structurant, de la mélamine et du disulfure de benzyle comme précurseurs respectifs d'azote et de soufre. Un traitement thermique à 900 °C sous argon fut appliqué pendant 2 h [123]. Les matériaux préparés par les deux méthodes précédemment décrites ont montré une très grande activité vis-à-vis de la RRO, avec un courant cinétique et un potentiel de début de réduction comparable à ce qui est observé en employant un matériau de type Pt/C en tant que catalyseur. Plus récemment, Qu et col. ont synthétisé un matériau de type N, S-rGO par traitement thermique d'un mélange de GO, de dopamine et de 2-mecrptoethanol à 800 °C

pendant 3 h [148]. Ils sont parvenus à obtenir des pourcentages atomiques d'azote et de soufre insérés respectivement de l'ordre de 8,6 % at. et 16,7 % at. Ils ont par la suite montré que le matériau de type N, S-rGO préparé par cette procédure catalyse à la fois la RRO et la RDO, et présente en outre la meilleure performance en termes de bi-fonctionnalité (RRO-RDO) jamais reportée pour un catalyseur sans métal.

I.2.3.3. Origine de l'activité électrocatalytique dans la RRO et la RDO

Des travaux ont été réalisés avec l'objectif de comprendre l'origine de l'activité électrocatalytique des matériaux carbonés vis-à-vis de la RRO. Les travaux de Shen et col. ont montré par une étude réalisée sur des HOPG que les bords de feuillet sont plus actifs que les plans pour la RRO [149]. L'origine de cette activité provient de la délocalisation des charges électriques sur les atomes de carbone présents aux bords des feuillets.

Les calculs DFT effectués sur divers HD-RGO ont démontré que l'incorporation d'hétéroatomes dans la matrice du graphène induit une redistribution de charges au sein du système π -conjugué ce qui permet d'activer les atomes de carbone adjacents aux hétéroatomes [150-152]. Très récemment, Donghui et col. ont réalisé une étude sur des carbonés de type HOPG contenant des atomes d'azote présentant une spéciation ciblée (graphitique et pyridinique) [153]. Ces matériaux modèles ont été étudiés avec l'objectif d'identifier l'effet de chaque spéciation sur l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RRO. Les caractérisations physiques et électrochimiques réalisées ont mis en évidence que les atomes de carbone adjacents à l'azote pyridinique sont les sites actifs vis-à-vis de la RRO. Le mécanisme proposé dans cette étude réalisée en milieu électrolytique acide est schématisé sur la **Figure I.11**. Il est proposé qu'initialement le dioxygène soit adsorbé sur le carbone adjacent au N pyridinique. Cette étape est suivie par un transfert couplé d'électron et de proton vers l'oxygène adsorbé selon deux voies. La première correspond à un mécanisme de réduction à quatre électrons, dans lequel un transfert de deux électrons couplé au transfert de deux protons conduit à la rupture de la liaison O-OH pour former une molécule d'eau. Ensuite, un deuxième transfert permet la rupture de la liaison OH pour former une deuxième molécule d'eau. La deuxième voie correspond à une succession de deux mécanismes à deux électrons, dans lesquels les espèces OOH adsorbées réagissent avec un autre proton pour former le peroxyde d'hydrogène. Le H_2O_2 est ensuite réadsorbé ou réduit par apport de deux électrons et de deux protons. Néanmoins, plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont indiqué que l'azote graphitique (sur les bords de feuillets) permet d'abaisser l'énergie d'adsorption de l'oxygène sur le carbone adjacent favorisant ainsi le premier transfert d'électrons [154, 155]. D'autre part, Li et col. ont montré à l'aide de calculs DFT que l'activité des plans des feuillets vis-à-vis de la RRO peut être augmenté par des bi-dopages du graphène par des hétéroatomes de tels que N et B ou bien encore Sb et B [156].

Le mécanisme de la RDO sur ces matériaux a été très peu étudié. Lu et col. suggèrent que sur des nanotubes de carbone dopés à l'azote les fonctions oxygénées présentes sur les bords de feuillets sous la forme de groupements carbonyles modifient la structure électronique des atomes de carbone adjacents par polarisation du réseau π -conjugué, ce qui permet de modifier l'énergie d'adsorption des intermédiaires réactionnels impliqués dans la RDO et améliore ainsi l'activité électrocatalytique [157].

La majeure partie des travaux expérimentaux réalisés sur des matériaux dérivés du graphène dopé par différents atomes relie l'activité électrocatalytique du matériau avec la spéciation des hétéroatomes et leur effet sur la polarisation des atomes de carbone adjacents. Les travaux théoriques sont quant à eux réalisés sur des matériaux modèles qui sont parfois éloignés en termes de structure des matériaux étudiés dans les travaux expérimentaux. Ainsi les hypothèses de départ des calculs DFT réalisées ne prennent dans la plupart des cas pas compte les caractéristiques et les hétérogénéités des matériaux étudiés expérimentalement. D'autre part, dans ces études, l'effet du champ électrique induit par l'application d'un potentiel d'électrode sur les énergies de liaisons entre le site actif et l'adsorbat est bien souvent négligé de même que l'effet du taux de recouvrement en adsorbats sur cette même énergie de liaison. C'est pourquoi, afin d'améliorer la compréhension de l'effet des conditions de synthèse des matériaux sur les phénomènes mis en jeu au cours du processus catalytique, il est nécessaire de procéder à des caractérisations structurales approfondies, et de corréler les effets morphostructuraux avec l'activité d'un matériau donné.

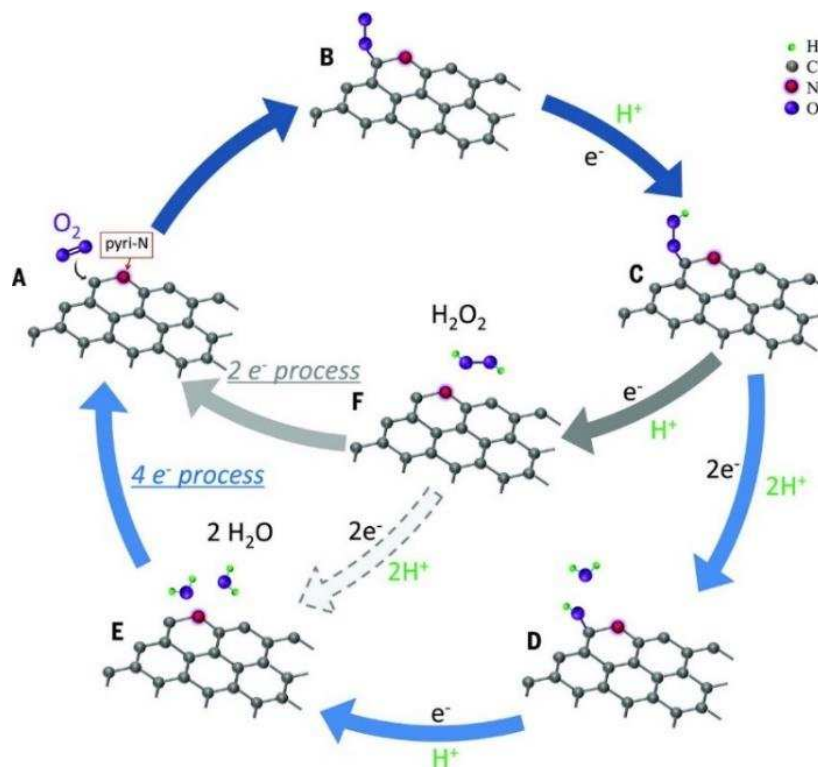


Figure I.11 : Représentation schématique du mécanisme de la RRO sur N-rGO en milieu acide [153].

I.2.4. Électrocatalyseurs à base d'oxydes métalliques de structure spinelle

I.2.4.1. Généralités sur la structure spinelle

La structure spinelle typique a pour formule générale AB_2X_4 , où A et B sont des cations métalliques et X un anion (O, N, S, ...). Le groupe d'espace est Fd-3m. La maille élémentaire du réseau spinelle comporte 32 anions formant un réseau cubique à faces centrées qui délimite 64 sites tétraédriques dont un huitième est occupé, et 32 sites octaédriques dont la moitié est occupée. Selon la répartition des cations métalliques A et B dans ces deux sites interstitiels, on définit trois types de spinelles : direct, inverse et mixte. Cette répartition est caractérisée par un paramètre appelé taux ou degré d'inversion noté λ (compris entre 0 et 1), qui correspond à la fraction de cations divalents occupants les sites octaédriques. Si on note entre parenthèses les cations occupant les sites tétraédriques et entre crochets ceux occupant les sites octaédriques, on peut écrire la formule chimique d'un composé de type spinelle sous la forme : $(A_{1-\lambda}B_\lambda)[A_\lambda B_{2-\lambda}]X_4$. Pour $\lambda=0$ le spinelle est dit normal ou direct (**Figure I.12**), pour $\lambda=1$ le spinelle est dit inverse ou indirect, (**Figure I.12**) et pour $0 < \lambda < 1$ la spinelle est dite mixte. Dans ce cas le réseau est partiellement inversé, les cations A et B occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques (**Figure I.12**).

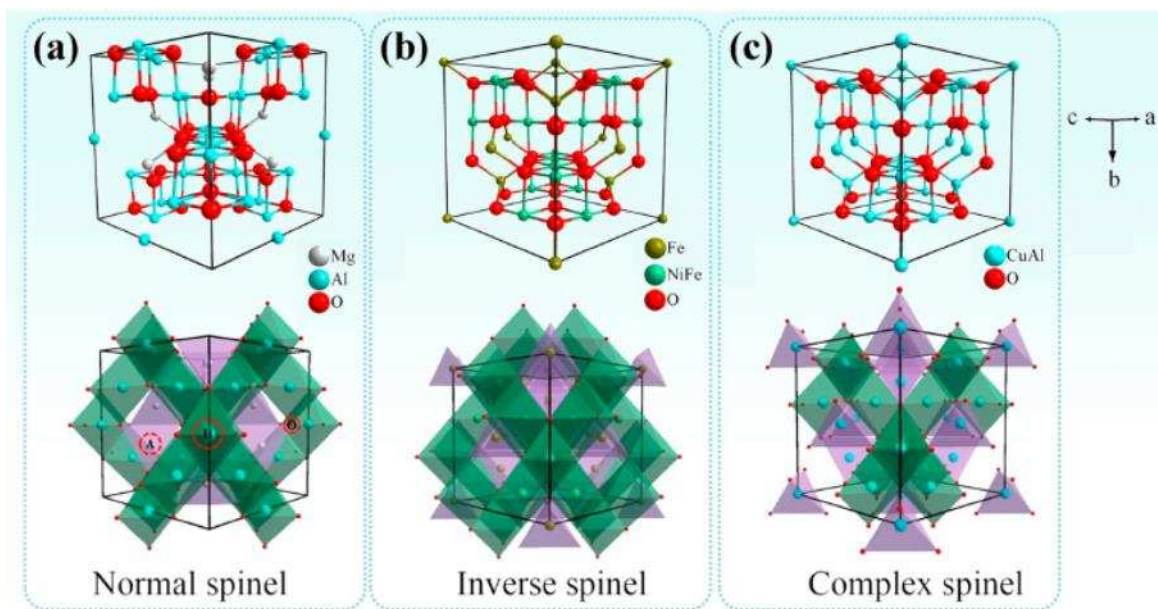


Figure I.12 : Représentations structurales d'un (a) spinelle direct ($MgAl_2O_4$), (b) d'un spinelle inverse ($NiFe_2O_4$), et (c) d'un spinelle mixte ($CuAl_2O_4$). Les polyèdres vert et violet correspondent respectivement aux sites octaédriques et tétraédriques, [55].

I.2.4.2. Cobaltites " $M_xCo_{3-x}O_4$ " de structure spinelle dans l'électrocatalyse de l'oxygène

Parmi les oxydes de structure spinelle, les cobaltites de formule $M_xCo_{3-x}O_4$ (où M présente un métal de transition tel que le : Co, Ni, Fe, Li, Cu, Mn) ont attiré beaucoup d'attention pour l'électrocatalyse de l'oxygène en raison de leurs activités et stabilités prometteuses vis-à-vis de la RDO et la RRO. Parmi ces

cobaltites, le Co_3O_4 possède une structure de type spinelle direct qui peut être schématisée sous la forme suivante : $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{+3}]_2\text{O}_4^{2-}$, où les cations Co^{+2} occupent les sites tétraédriques et les cations Co^{+3} occupent les sites octaédriques. Cette structure cristallographique a montré une activité et une stabilité remarquable vis-à-vis de la RDO en milieu alcalin. Plusieurs travaux ont été menés dans l'objectif d'identifier les sites actifs du Co_3O_4 pour la RDO. Ainsi, il a été démontré que cette activité est gouvernée par la distribution des ions Co^{2+} et Co^{3+} à la surface du Co_3O_4 [158, 159]. Dans ce contexte, certains auteurs attribuent les performances électrocatalytiques du Co_3O_4 vis-à-vis de la RDO à la nature du site géométrique occupé par les cations. Les cations occupant les sites octaédriques semblent gouverner l'activité du matériau vis-à-vis de la RDO. A l'inverse, d'autres auteurs attribuent l'activité envers la RDO aux cations présents en environnement tétraédrique [160-162]. Ces derniers favoriseraient la formation d'un oxyhydroxyde de cobalt (CoOOH) dont l'oxydation conduirait à la formation du site actif [163, 164]. A titre d'exemple, Wang et al. ont réalisé une étude qui consiste à différencier le rôle des cations présents dans les environnements tétraédriques et octaédriques vis-à-vis de la RDO afin d'identifier le site actif [165]. La stratégie expérimentale mise en place a consisté à substituer les cations Co^{+2} et Co^{+3} respectivement présents dans les sites tétraédriques et octaédriques par des ions Zn^{+2} et Al^{+3} catalytiquement inactifs vis-à-vis de la RDO. La caractérisation électrocatalytique de ces matériaux a montré que l'activité vis-à-vis de la RDO du matériau CoAl_2O_4 demeure similaire à celle du Co_3O_4 . Par contre la substitution des ions Co^{2+} présents dans les sites tétraédriques par des ions Zn^{+2} (matériau ZnCo_2O_4) conduit à une diminution de l'activité catalytique. Par voie de conséquence, il peut être déduit que le site le plus actif des cobaltites de cobalt vis-à-vis de la RDO est le cation cobalt localisé en environnement tétraédrique. Les caractérisations *in-situ* réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique et par spectrométrie d'absorption des rayons X operando sur ces cobaltites dans des conditions de dégagement d'oxygène indiquent que les cations en environnement tétraédrique permettent par un premier processus d'oxydation la formation d'un oxyhydroxyde de cobalt CoOOH dont l'oxydation ultérieure permet l'obtention d'un site hautement actif pour la RDO. Les cations présents en site octaédrique semble avoir une affinité très forte avec les $-\text{OH}$ adsorbés, ce qui limite l'activité électrocatalytique de ces sites envers la RDO.

De plus, la substitution partielle d'atomes de cobalt dans le Co_3O_4 par des métaux de transition tels que le nickel, ou bien encore le cuivre qui s'insèrent préférentiellement dans les sites octaédriques conduit à inverser la structure spinelle, ce qui permet la modification des propriétés physiques (conductivité électrique, densité des sites catalytiquement actifs) et chimiques (état d'oxydation) [61, 166, 167]. Parmi ces spinelles mixtes, la cobaltite de nickel a attiré l'attention en raison de son activité accrue vis-à-vis de la RDO, de sa grande résistance à la corrosion en milieu alcalin et des différentes valences des ions qui la composent. Dans ce contexte, des travaux antérieurs ont montré que la substitution partielle du cobalt par le nickel dans le réseau

spinelle entraîne à la fois une augmentation de la conductivité électronique et du nombre de sites actifs en raison d'un enrichissement de la surface par des ions Ni^{+3} [61, 168-170].

Les propriétés électrocatalytiques de ces oxydes vis-à-vis de la RRO et de la RDO dépendent également de leurs propriétés morphostructurales. Esswein et col. ont montré que l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RDO sur des cobaltites de cobalt nanostructurées dépend de la taille et de la forme des nanoparticules [171]. Cette étude a montré que la surface spécifique augmente avec la diminution de la taille des nanoparticules de Co_3O_4 , ce qui contribue significativement à l'amélioration de leur performance vis-à-vis de la RDO. Zhang et col. ont corrélié l'activité électrocatalytique vis-à-vis la RDO avec la structure cristalline du Co_3O_4 [161]. La forme d'équilibre des structures spinelle est le cuboctaèdre avec exposition de plans (111) et (100) [172]. Par une synthèse judicieuse, il fut possible d'obtenir des nano-bâtonnets exhibant une majorité de plans exposés de type (110). Ceci confère à ces nanoobjets une activité électrocatalytique beaucoup plus importante que celle de nano-cubes présentant une majorité de plans exposés de type (100). En effet, la présence d'une majorité d'espèces Co^{+3} occupant les sites octaédrique sur les plans (110) réduit l'énergie de surface et conduit à améliorer son activité. En outre, des travaux expérimentaux et théoriques récents ont montré que la présence de lacunes d'oxygène à la surface du matériau permet l'amélioration des propriétés électro(catalytiques) des oxydes métalliques [173-175]. Dans ce contexte, Wang et al. ont introduit des lacunes d'oxygène à la surface de nanofils de Co_3O_4 par un traitement réducteur avec NaBH_4 [176]. Les résultats obtenus montrent que l'activité des objets réduits vis-à-vis de la RDO à un potentiel de 1,65 V vs. ERH est sept fois plus importante que pour les nanofils non traités. Des calculs DFT ont montré que les lacunes d'oxygène créent des états intermédiaires dans la bande interdite du semi-conducteur de type p permettant ainsi d'améliorer la conductivité électronique du matériau.

I.2.4.3. Synthèses et propriétés des nanospinelles

Trois voies (catégories) principales sont possibles pour la synthèse d'oxydes métalliques de structure spinelle : synthèse en phase solide (thermique, ablation laser...), synthèse en phase liquide (sol-gel, solvothermale, microonde, dépôt électrochimique, précipitation...) et synthèse en phase vapeur (dépôt chimique en phase vapeur (CVD), pulvérisation cathodique ...) [177-179]. La méthode et les conditions de synthèse adoptées conditionnent les propriétés morphostructurales de l'oxyde préparé. Les méthodes de synthèse employées au cours de ces travaux de thèse seront traitées dans cette section.

I.2.4.3.1. Nanospinelles à morphologie contrôlée

Plusieurs méthodes de synthèse d'oxydes métalliques de structure spinelle poreux présentant différentes morphologies ont été développées avec l'objectif d'améliorer l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RDO [41, 180-182]. Parmi ces méthodes, le mode de synthèse par nanocasting (nanomoulage) a suscité

beaucoup d'intérêt en raison de la possibilité de préparer des oxydes métalliques mésoporeux avec des propriétés morphostructurales bien définies. Comme présentée sur la **Figure I.13**, la synthèse par nanomoulage comprend quatre étapes :

- (1) Préparation du moule qui peut être soit une silice mésoporeuse (SBA-15 2D, KIT-6 3D, MCM-48 3D ...) soit un carbone mésoporeux (CMK-3 2D, FDU-12 3D ...),
- (2) Imprégnation en phase liquide de la porosité du moule avec le sel précurseur ;
- (3) Transformation du précurseur en oxyde cible par traitement thermique ;
- (4) Elimination du moule.

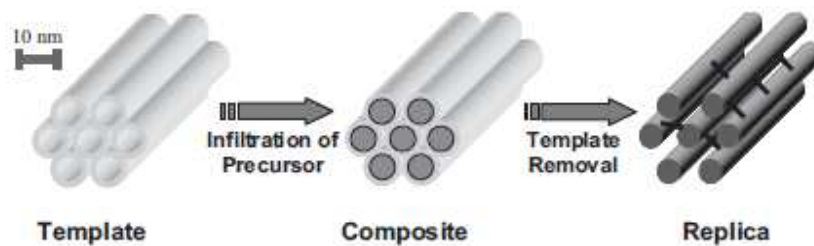


Figure I.13 : Représentation schématique de la synthèse d'oxydes métalliques 2D par nanomoulage [183].

L'utilisation de d'oxydes métalliques mésoporeux de structure spinelle préparées par nanocasting dans l'électrocatalyse de la RDO a été initialement introduite par H. Tuysuz et col. en 2013 [184]. Dans la première étude, différents Co_3O_4 mésoporeux avec des surfaces spécifiques variables (72, 113, 156 m^2/g) ont été préparés par réplcation de silices mésoporeuses tridimensionnelles de type KIT-6 possédant différentes propriétés texturales. L'activité de ces matériaux vis-à-vis de la RDO en milieu alcalin (0,1 mol.L⁻¹ NaOH) a augmenté avec l'augmentation de la surface spécifique. Une surtension à une densité de courant de 10 mA.cm⁻² de l'ordre de 535 mV a été enregistrée sur l'échantillon possédant une surface spécifique de 156 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ce qui correspond à une activité 15 fois supérieure à celle obtenue avec une poudre de Co_3O_4 commerciale possédant une surface spécifique de 2 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. De plus, aucune perte d'activité n'a été enregistrée après une chronoampérométrie à un potentiel appliqué de 0,8 (V vs. Ag/AgCl) pendant 100 min. Sa et col. ont étudié l'activité électrocatalytique du même type de réplique vis-à-vis de la RDO et la RRO en milieu alcalin (0,1 NaOH). Un matériau de type Co_3O_4 avec une surface spécifique de l'ordre de 135 m^2/g et des canaux ouverts avec une distribution de taille de pores bimodale (centrées à 9,4 et 21,3 nm) a montré une activité comparable à celle obtenue avec une poudre de IrO_2 commerciale, avec une surtension de l'ordre de 411 mV à 10 mA.cm⁻² [185]. Cette surtension est inférieure à celle obtenue avec un matériau de type Co_3O_4 poreux (diamètre moyen des pores 3,8 nm) plus organisé et présentant une surface spécifique plus faible de

$114 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (surtension de 426 mV à 10 mA.cm^{-2}) ou bien encore à celle obtenue avec des nanoparticules de Co_3O_4 présentant une surface spécifique de $58 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (surtension de 449 mV à 10 mA.cm^{-2}). L'amélioration de l'activité vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygène a été attribuée à une meilleure diffusion des espèces électroactives vers la surface du catalyseur. En outre, les matériaux de type Co_3O_4 mésoporeux présentent des performances très similaires vis-à-vis de la RRO avec un potentiel de début de réduction de l'ordre de 0,75 V vs. ERH et un potentiel de demi-vague de l'ordre de 0,62 V vs. ERH. Le nombre d'électrons échangés par molécule de dioxygène est quant à lui compris entre 3,5 et 3,9. Il est important de noter que dans cette étude les répliques ont été mixées avec un noir de carbone (Vulcan XC 72) pour l'étude de leurs performances vis-à-vis de la RRO. Plusieurs cobaltites substituées par divers métaux de transitions (Ni, Fe, Cu, ...) ont été préparées par nanomoulage et leur activité vis-à-vis de la RDO a été évaluée [186, 187]. Des matériaux de type $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_4$ avec ($y/x = 2, 4, 8$ ou 16) ont été préparés par réplcation d'une silice mésoporeuse de type SBA-15 (2D) par Grewe et col [188]. Ces oxydes mixtes ont démontré une activité catalytique plus importante que celle obtenue avec une cobaltite de cobalt. La meilleure performance a été obtenue avec le matériau $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_4$ présentant un rapport y/x égal à 8. Pour ce dernier une surtension à 10 mA.cm^{-2} de l'ordre de 391 mV est mesurée. Dans le cadre de cette étude, les auteurs ont attribué l'amélioration de l'activité vis-à-vis la RDO à l'augmentation de la surface spécifique par effet d'incorporation du cuivre dans la structure spinelle du Co_3O_4 . Ils ont aussi étudié l'effet de la substitution d'atomes de cobalt par des atomes de fer pour des répliques 3-D sur les performances électrocatalytiques envers la RDO [189]. Cette substitution entraîne à la fois une modification des propriétés texturales, de symétrie et de structure électronique des répliques de type $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. L'activité électrocatalytique obtenue dépend du rapport atomique Fe/Co. Les répliques $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ présentant des rapports atomiques Fe/Co de 64, 32 et 16 présentent une meilleure activité envers la RDO que celle enregistrée avec le Co_3O_4 . Xiao et col. ont réalisé la synthèse de cobaltite de nickel ou de fer par réplcation d'une silice mésoporeuse de type KIT-6 avec un rapport atomique Co/Fe et Co/Ni de l'ordre de 2 [190]. Il a été montré que la substitution par le nickel ne modifie que très peu l'activité du Co_3O_4 seul vis-à-vis de la RDO. A contrario, une surtension de 380 mV à 10 mA.cm^{-2} a été obtenue avec des matériaux substitués par le fer (cette surtension est de 420 mV avec le matériau de type Co_3O_4). Cette amélioration d'activité a été attribuée à un effet synergétique à la fois associé à une augmentation de la surface spécifique (modification des propriétés morphologiques de l'oxyde) et à une amélioration de conductivité électronique de l'oxyde après incorporation du fer.

Les différentes études mentionnées précédemment ont été réalisées sur divers oxydes métalliques de structure spinelle préparés par nanomoulage dans le but d'étudier leurs performances catalytiques envers la RDO et la RRO. Cependant, la corrélation entre propriétés structurales (présence de défauts, de lacunes de

d'oxygène,...) et électrocatalytiques a été très peu abordée dans ces études. Ceci a donc fait l'objet d'une partie du travail expérimental entrepris au cours de ce travail de thèse.

I.2.4.3.2. Composites à base de nanospinelles et de matériau à base de graphène

L'interaction de ces oxydes métalliques avec des supports conducteurs d'un point de vue électronique permet l'amélioration de la conductivité électronique, et ainsi l'augmentation des performances envers la RRO et la RDO. Plusieurs études ont été réalisées en employant des composites oxyde métallique/carbone conducteur (principalement le noir de carbone) préparés par mélange mécanique. Néanmoins, l'absence d'interaction chimique entre le support et le catalyseur et la faible résistance à la corrosion du noir de carbone limitent fortement l'activité et la stabilité électrochimique du composite à des valeurs de potentiels élevées. Récemment, une nouvelle classe de matériaux composites à base d'oxydes métalliques déposés sur des matériaux à base de graphène comme support ont été introduits. Le mode de synthèse de ces composites, repose sur le principe d'une nucléation hétérogène de l'oxyde à la surface du matériau carboné. L'ancrage des oxydes métalliques est réalisé principalement au niveau des fonctions oxygénés et des hétéroatomes insérés à la surface de l'oxyde de graphène [48]. La synthèse des composites s'effectue à l'aide de diverses méthode de synthèse. Les principales méthodes sont la voie hydrothermale/solvothermale [191-193], les méthodes assistées par micro-ondes [194-196], les voies d'imprégnation de support suivies d'un traitement thermique [197, 198]. Les composites ainsi synthétisés présentent une interaction chimique forte (couplage covalent) entre l'oxyde métallique et le support à base de graphène, possédant une activité et une stabilité améliorée vis-à-vis de la RRO et la RDO en comparaison de ce qui est observé avec les composites préparés par mélange physique [110].

L'utilisation de nanocomposites de type oxyde métallique / matériaux à base de graphène en tant que catalyseur bifonctionnel a été initialement introduite par le groupe de H. Dai à l'Université de Stanford. La première étude a consisté à faire croître des nanoparticules d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) sur un oxyde de graphène faiblement réduit et dopé à l'azote (N-rmGO) [68] suite à une nucléation hétérogène. La synthèse est réalisée par une méthode solvothermale. Dans une suspension de rmGO réalisée dans un mélange éthanol/eau sont ajoutés de l'acétate de cobalt (II) et de l'ammoniaque. Des nanoparticules d'oxyde de cobalt uniformes et présentant une taille moyenne de 8 nm ont été ainsi déposées sur le support à base de graphène (**Figure I.14 a et b**). Les caractérisations électrocatalytiques ont montré que le $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-rmGO}$ est hautement actif vis-à-vis de la RDO et présente une activité similaire à celle obtenue avec un catalyseur de type Pt/C (20 wt% Pt) vis-à-vis de la RRO en milieu alcalin. Il est à noter que la stabilité du composite est supérieure à celle du matériau Pt/C (**Figure I.14 c**). Des caractérisations par spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) ont été effectuées pour déterminer la nature des interactions entre le Co_3O_4 et le support à base de graphène (**Figure I.14 d**). Les spectres obtenus montrent une

augmentation de l'intensité au seuil K du carbone à ~ 288 eV liée à la présence d'atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène et eux-mêmes liés à des espèces métalliques. Ceci implique l'existence de liaisons de type Co-O-C et Co-N-C dans le composite $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-rmGO}$ et par voie de conséquence, la formation d'une hétérointerface. Ainsi, la formation d'une « interface covalente » entre le Co_3O_4 et le N-rmGO permet de créer un effet de synergie entre l'oxyde de cobalt et le support, effet expliquant l'amélioration des cinétiques pour la RRO et la RDO en comparaison de ce qui est obtenu avec les matériaux pris isolément. Par ailleurs, le ratio atomique C/O au sein du GO influence considérablement l'activité catalytique. Il est important de contrôler le degré d'oxydation pour promouvoir un compromis entre un taux de fonctions oxygénées suffisant pour assurer la présence de nombreux sites de nucléation pour l'oxyde et une conductivité électronique suffisante.

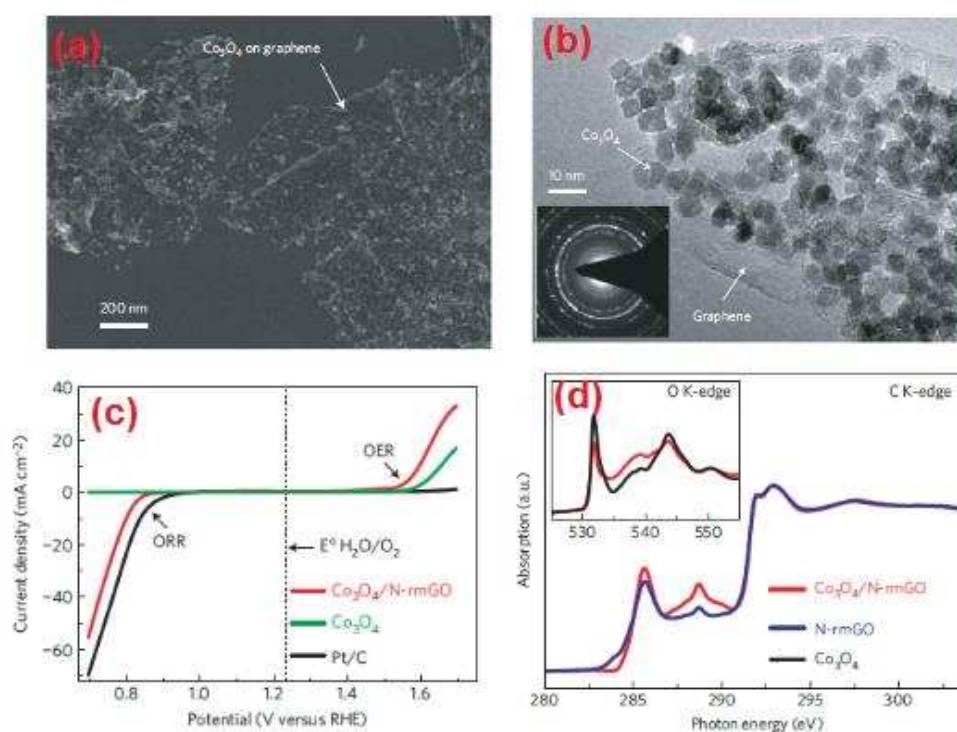


Figure I.14 : (a) Image de microscopie électronique à balayage du matériau $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-rmGO}$, (b) Images de microscopie électronique à transmission du $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-rmGO}$, (c) Courbes de polarisation présentant l'activité des matériaux vis-à-vis de la RRO et la RDO dans une solution de KOH de concentration $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (d) Spectres XANES du $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-rmGO}$ (rouge) et N-rmGO (bleu) et Co_3O_4 (noir) [68].

Dans l'objectif d'améliorer l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RRO et de la RDO, Dai et col. ont synthétisé en utilisant la même approche que précédemment un composite constitué de MnCo_2O_4 en interaction forte avec du N-rmGO [199]. La substitution des atomes de cobalt par des atomes de manganèse dans la structure spinelle a permis d'améliorer significativement l'activité et la stabilité vis-à-vis de la RRO,

activité qui devient comparable à celle obtenue avec du Pt/C (20 wt% Pt). En effet, une différence de seulement 20 mV au potentiel de demi-vague est obtenue. Cette amélioration des performances électrocatalytiques est attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs pour la RRO en raison de l'insertion du Mn. En outre, le matériau $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{N-rmGO}$ a montré une activité et une stabilité supérieure vis-à-vis de la RRO par rapport à ce qui est obtenu avec un mélange physique de particules de MnCo_2O_4 et de N-rmGO. Ceci sonne comme une confirmation de l'effet de l'interaction forte résultant de la formation de liaisons C-O-métal et C-N-métal entre l'oxyde métallique et le support.

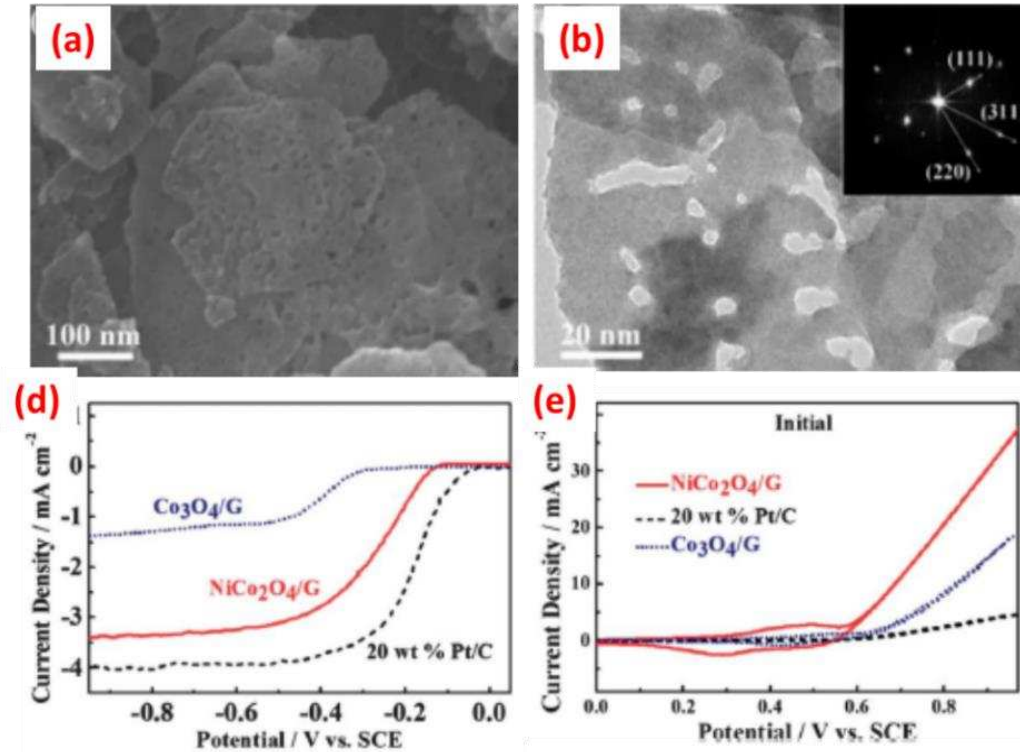


Figure I.15 : (a) Image de microscopie électronique à balayage du matériau $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$; (b) Images de microscopie électronique à transmission du matériau $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$; (c) Courbes de polarisation présentant l'activité des matériaux étudiés vis-à-vis de la RRO dans un électrolyte de type KOH à la concentration de 0,1 M; (d) Activité des matériaux vis-à-vis de la RDO dans un électrolyte de type KOH à la concentration de 0,1 M [200].

A la suite de ces travaux plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à la conception de catalyseurs bifonctionnels à base de divers composites de type oxydes métalliques/matériaux à base de graphène [40, 42, 178]. A titre d'exemple, Chan et col. ont préparé des composites à base de nano-plaquettes mésoporeuses de NiCo_2O_4 déposées sur un oxyde de graphène réduit ($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$) par une méthode hydrothermale assistée par la polyvinylpyrrolidone (PVP) employé comme agent permettant à la fois la croissance orientée des plaquettes et la structuration de l'assemblage oxyde/carbone [200]. La caractérisation de ces composites par microscopie électronique en transmission montre la présence de pores présentant un diamètre

mésoporeux (**Figure I.15 a et b**). Les caractérisations électrochimiques réalisées avec ces cobaltes de nickel supportées montrent une amélioration significative de l'activité vis-à-vis de la RRO et la RDO (**Figure I.15 c et d**). Cette amélioration a été attribuée à la création de sites catalytiques hautement actifs pour ces réactions par insertion d'ions nickel au sein des sites octaédriques de la structure spinelle.

Yan et col. ont synthétisé des composites à base de nanoparticules de FeCo_2O_4 déposées sur oxyde de graphène réduit sous forme de sphères creuses de diamètre compris entre 250 et 300 nm (FCO/HrGOS) [201]. Initialement, le HrGOS a été préparé par assemblage électrostatique en utilisant un moule à base de SiO_2 sphérique. Par la suite des nanoparticules d'une taille comprise entre 5 et 10 nm ont été déposées par méthode solvothermale. Les caractérisations électrochimiques réalisées en milieu alcalin ont montré que le FCO/HrGOS présente une activité comparable à celle obtenue avec un catalyseur de type Pt/C présentant un taux de charge en platine de 20 % vis-à-vis de la RRO. En effet, une différence de 59 mV entre les potentiels de demi-vagues obtenus avec le platine et le catalyseur étudié a été mesurée. De plus, le catalyseur FCO/HrGOS présente une meilleure activité vis-à-vis de la RDO qu'un catalyseur de type RuO_2/C . Ces performances ont été attribuées à la fois à un couplage covalent entre le FCO et le HrGOS justifié par le déplacement des énergies de liaison associées aux photopics Co 2p et Fe 2p ainsi qu'à la structure 3D poreuse de ces composites. Yan et col. ont également préparé des composites à base de CoFe_2O_4 déposé sur oxyde de graphène réduit et bi-dopés à l'azote et au soufre (CFO/NS-rGO) [202]. La synthèse a été réalisée en deux étapes dont la première consiste à incorporer des hétéroatomes d'azote et de soufre dans la matrice d'un GO préparé par la méthode Hummers. Cette insertion est réalisée à l'aide d'une méthode solvothermale consistant à traiter une suspension de GO en présence de thioacétamide (CH_3CSNH_2) à 180 °C pendant 18 h. La deuxième étape de cette synthèse consiste à déposer des nanoparticules de CoFe_2O_4 par méthode hydrothermale. Ce composite présente également des performances électrocatalytiques comparable à celles obtenues avec un catalyseur de type Pt/C (taux de charge en platine de 20%) vis-à-vis de la RRO. De plus, l'activité de ce composite plus importante envers la RDO que celle obtenue avec un matériau de type RuO_2/C . Très récemment Pendashteh et col. ont synthétisé des composites à base de nanoparticules de NiCoMnO_4 déposées sur oxyde de graphène réduit et dopé à l'azote par méthode solvothermale suivant le même protocole de synthèse que celui adopté par le groupe de Dai à l'Université de Stanford [203]. Ce composite présente des potentiels de début de réduction et de dégagement de dioxygène de l'ordre de 0,92 et 1,5 V vs. ERH, respectivement ce qui en fait un matériau hautement actif pour ces réactions.

Ces composites à base d'oxyde métallique de type spinelle et de matériaux à base de graphène présentent actuellement les meilleurs performances catalytiques en terme de critère de réversibilité en bifonctionnalité (RRO – RDO) en milieu alcalin, ce critère correspond à la différence entre la valeur du potentiel à une densité de courant à 10 mA cm^{-2} dans des conditions de dégagement de dioxygène et la valeur

du potentiel à -1 mA cm^{-2} en réduction du dioxygène. Celui obtenu à l'issue des travaux du Pr. Dai et col. avec le $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-rGO}$ est de l'ordre de 750 mV en milieu alcalin (1 M KOH). Toutefois, l'emploi de ces matériaux nécessite la réalisation d'études plus poussées notamment sur leur stabilité dans des milieux électrolytiques proches de ceux rencontrés dans les accumulateurs métal-air.

I.3. Conclusion

Ce chapitre bibliographique permet de dégager les questions et les objectifs de recherche qui ont orienté notre étude. La mise en œuvre pratique de la technologie métal-air requiert le développement d'une électrode à air réversible capable de catalyser à la fois la RRO et la RDO. Dans ce contexte, divers études récentes ont été réalisées afin de mettre au point des électrocatalyseurs performants et économiques pour la réalisation d'une électrode à air adéquate. Les nano-composites à base de cobaltite de type spinelle et de matériaux carbonés à base de graphène semblent être les composés les plus prometteurs pour une telle application. De facto, ces nanomatériaux hybrides permettent de répondre aux exigences économiques en termes de disponibilité et de coût, et de performance avec des surtensions réduites envers la RRO et la RDO. Cependant, le comportement dans le temps de ces composites et les matériaux constituant dans des conditions requises pour la RRO et la RDO en alternance, restent le point ambiguë dans la littérature. En effet, le critère de stabilité en alternant des cycles (ORR/RDO) est d'une importance majeure pour espérer une commercialisation de la technologie métal-air. Ainsi, l'objectif principal de ce travail de thèse consiste à améliorer la compréhension par divers études méticuleuses des apports entre les propriétés morphostructurales et l'activité et la stabilité envers la RDO et/ou la RRO de divers matériaux à base de cobaltite de type spinelles et différents matériaux à bases de graphène, ainsi que des composites formés à partir de ces deux familles de matériaux.

Chapitre II : Partie expérimentale.

Ce chapitre vise à décrire les méthodes de synthèse utilisées ainsi que les méthodes de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques qui ont permis de comprendre davantage le comportement des divers matériaux préparés dans ces travaux.

II.1. Protocoles de synthèses des matériaux

L'objectif principal de ce travail de thèse porte sur la conception de matériaux électrocatalytiques actifs et stables pour les réactions de réduction et de dégagement de dioxygène. Plusieurs synthèses de divers matériaux à base de graphène et/ou à base d'oxyde métallique de structure spinelle ont été réalisées. L'objectif de ces synthèses est entre autres la compréhension de l'effet des constituants et des paramètres de synthèse sur les propriétés physiques et électrocatalytiques des matériaux obtenus.

II.1.1. Synthèses des matériaux à base de graphène

II.1.1.1. Oxyde de graphite (GO)

L'oxyde de graphite a été synthétisé à partir d'une poudre commerciale de graphite (taille de particules $< 20\ \mu\text{m}$, Acros Organics), en utilisant la méthode décrite par Hummers et Hoffman [85]. Dans une synthèse typique, 3 g de poudre de graphite sont mis en suspension dans 70 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (96 %, VWR) par agitation mécanique à température ambiante. Une masse de nitrate de sodium (NaNO_3 , 90 %, Acros Organics) de 1,50 g est alors ajoutée au mélange réactionnel qui est par la suite refroidi à $\sim 0\ ^\circ\text{C}$ dans un bain de glace. Une masse de 9 g de permanganate de potassium (KMnO_4 , $\geq 99\ %$, Sigma Aldrich) est additionnée lentement à la solution, la couleur du mélange réactionnel vire au vert ce qui indique la formation de l'heptaoxyde de manganèse (Mn_2O_7). Le mélange est par la suite ramené à une température de $40\ ^\circ\text{C}$ pendant 30 min. L'oxydation de la poudre de graphite par cet oxydant puissant a lieu et permet ainsi la formation de groupements chimiques oxygénés à la surface des feuillets de graphène constituant la structure graphitique. Le mélange réactionnel, de couleur marron, est ensuite hydrolysé à l'aide de 140 mL d'eau, puis laissé à la température de $98\ ^\circ\text{C}$ pendant 15 min. Après le refroidissement du mélange, 420 mL d'eau y sont ajoutés. Cet ajout est suivi de celui de 10 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30 %, VWR) afin d'éliminer les ions manganèse. La suspension est finalement centrifugée à 7000 tr/min (5752 g) pendant 5 min à $5\ ^\circ\text{C}$. Après élimination du surnageant, le solide présent dans le culot du tube de centrifugation est mis en suspension dans de l'acide chlorhydrique (HCl , 37 %, VWR) avant d'être centrifugé à 7000 tr/min (5752 g). Le surnageant est de nouveau éliminé et le dépôt solide est mis en suspension dans de l'eau ultra-pure, avant d'être centrifugé avec la même vitesse de rotation. La procédure de lavage

précédemment décrite est répétée trois fois. L'oxyde de graphite ainsi obtenu est finalement séché à l'étuve à 60 °C pendant 12 heures.

II.1.1.2. Oxyde de graphène réduit

II.1.1.2.1. Oxyde de graphène partiellement réduit (rGO-PR)

La réduction partielle de l'oxyde de graphène a été effectuée par utilisation de borohydrure de sodium (NaBH_4 , $\geq 96\%$, Aldrich) comme agent réducteur. Dans un premier temps, une suspension homogène d'oxyde de graphène est préparée par dispersion de l'oxyde de graphite dans l'eau ultra pure (1 mg.mL^{-1}) sous ultrasons pendant 90 min. Le pH de cette solution est ajusté entre 9 et 10 par ajout de quelques gouttes d'une solution ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) de carbonate de sodium (Na_2CO_3 , $\geq 99\%$, Aldrich). Par la suite, un rapport massique de 0,8 wt% de borohydrure de sodium est ajouté à la suspension. L'ensemble est ensuite chauffé à 80 °C pendant 1 h, sous agitation continue. L'oxyde de graphène réduit est finalement récupéré par centri fugation à 7000 tr/min pendant 15 min à 15 °C, lavé plusieurs fois à l'eau ultra pure et séché à l'étuve à 40 °C pendant 24 h.

II.1.1.2.2. Oxyde de graphène hautement réduit (rGO-HR)

L'oxyde de graphène hautement réduit a été préparé suite à des traitements successifs (déshydratation et thermique) du rGO-PR. Initialement, 100 mg d'oxyde de graphène partiellement réduit est dispersé dans 100 mL d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 (96 %, VWR) sous ultrasons à 15 °C pendant 60 min. La suspension est ensuite traitée sous reflux à 120 °C pendant 1 h sous agitation. Le produit est récupéré par filtration puis lavé plusieurs fois à l'eau ultra-pure et séché à 40 °C pendant 12 h. La poudre obtenue est transférée dans un four tubulaire pour être traité sous argon à 800 °C pendant 1 h avec une montée de température de $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, permettant ainsi l'obtention du rGO-HR.

II.1.1.2.3. Oxyde de graphène fortement réduit (rGO-SR)

La méthode de synthèse du rGO-SR est basée sur une procédure rapportée dans la littérature [103]. Une synthèse typique consiste à disperser sous ultrasons 2 g d'oxyde de graphite préalablement synthétisé dans 750 mL d'acide acétique (CH_3COOH , 100%, VWR) pendant 1 h. Un volume de 40 mL d'acide iodhydrique (HI, 57%, Merck) est ensuite ajouté à la suspension initiale. Cette dernière est maintenue à 40 °C pendant 48 h, sous agitation constante. La solution est filtrée, rincée abondamment à l'eau ultra -pure et finalement séchée à température ambiante afin d'obtenir l'oxyde de graphène fortement réduit.

II.1.1.3. Oxyde de graphène réduit et dopés par des hétéroatomes

II.1.1.3.1. Synthèse hydrothermale de N-rGO (HYD) et N,S-rGO (HYD)

La synthèse de l'oxyde de graphène réduit et dopé à l'azote N-rGO (HYD) a été réalisée en utilisant l'urée (98%, Sigma Aldrich) comme précurseur d'azote. Initialement, une suspension homogène d'oxyde de

graphène est préparée par dispersion de l'oxyde de graphite dans l'eau ultra-pure (1 mg.mL^{-1}) sous ultrasons pendant 90 min. L'urée est ensuite ajoutée à la suspension initiale à une concentration de ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Après agitation pendant 30 min à température ambiante, la solution est transférée dans un autoclave en acier muni d'un corps en Téflon d'un volume total de 125 mL, avec un taux de remplissage par la solution à 80 % du volume total. L'autoclave est placé dans un four à 170°C pendant 3 h et puis, elle est autorisée à refroidir naturellement à l'air ambiant. Le produit final est obtenu après filtration, lavage à l'eau ultra pure, puis séchage à l'étuve à 60°C pendant 12 h.

La préparation du N,S-RGO (HYD) a été réalisée en utilisant de la thiourée ($\geq 99.0\%$, Sigma Aldrich) comme précurseur d'azote et de soufre. La suspension initiale d'oxyde de graphène a été préparée en suivant les mêmes proportions et conditions que celles de la synthèse du N-rGO (HYD). La thiourée est ensuite ajoutée à la suspension initiale à une concentration de ($0,045 \text{ mol.L}^{-1}$). Après agitation pendant 30 min la solution est transférée dans un autoclave en acier muni d'un corps en Téflon (volume 125 mL), avec un taux de remplissage par la solution à 80 %. L'autoclave est par la suite placé dans un four à 170°C pendant 12 h et puis laissé se refroidir naturellement à l'air ambiant. Cette synthèse s'achève par le même processus que celui décrit précédemment.

II.1.1.3.2. Synthèse thermique du N-rGO (THE) et N,S-rGO (THE)

Le dopage de l'oxyde de graphène à l'azote par traitement thermique a été réalisé suivant le mode opératoire publié par Sheng et al [141]. Dans un premier temps, l'oxyde de graphite est mélangé avec la mélamine à un rapport massique de (1 : 4). Une fois le mélange homogénéisé à l'aide d'un mortier, il est transféré dans un four tubulaire pour être traité sous argon pendant 20 min à 300°C puis à 800°C pendant 1 h avec une montée de température de 5°C.min^{-1} , permettant ainsi l'obtention du N-rGO (THE).

La synthèse thermique de N,S-rGO a été effectuée par utilisation de la thiourée. Typiquement, une concentration de ($8 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) de thiourée a été ajoutée à une suspension d'oxyde de graphène (1 mg mL^{-1}) dans 200 mL d'eau ultra pure. Après agitation pendant 30 min, le mélange a été traité à 80°C pendant une nuit pour évaporer le solvant. Par la suite, la poudre récupérée a été broyée à l'aide d'un mortier, puis traitée à 700°C pendant 2 h avec une montée de température de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ sous flux d'argon pour obtenir le N,S-rGO (THE).

Le **Tableau II.1** rassemble les différents précurseurs et les conditions opératoires utilisées pour la préparation des différents matériaux à base de graphène.

Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des différentes synthèses de matériaux à base de graphène.

Matériau de départ	Nature du traitement	Agents chimiques utilisés	Conditions opératoires	Désignation du matériau obtenu
Graphite	Oxydation	H ₂ SO ₄ NaNO ₃ KMnO ₄	35 °C / 1h	Oxyde de graphène (GO)
Oxyde de graphite	Réduction	NaBH ₄	sous reflux 80 °C / 1 h	Oxyde de graphène partiellement réduit (rGO-PR)
Oxyde de graphite	Réduction	H ₂ SO ₄	sous reflux 120 °C / 1 h Recuit sous Argon 800 °C / 1 h	Oxyde de graphène hautement réduit (rGO-HR)
Oxyde de graphite	Réduction	HI	sous reflux 48 °C / 48 h	Oxyde de graphène fortement réduit (rGO-SR)
Oxyde de graphite	Dopage à l'azote	Urée	Hydrothermale 170 °C / 3 h	Oxyde de graphène réduit et dopé à l'azote (N-rGO (HYD))
Oxyde de graphite	Bi-dopage à l'azote et au soufre	Thiourée	Hydrothermale 170 °C / 3 h	Oxyde de graphène réduit et dopé à l'azote et soufre (N,S-rGO (HYD))
Oxyde de graphite	Dopage à l'azote	Mélatamine	Recuit sous Argon 300 °C / 20 min -800 °C / 1 h	Oxyde de graphène réduit et dopé à l'azote (N-rGO (THE))
Oxyde de graphite	Bi-dopage à l'azote et au soufre	Thiourée	Recuit sous Argon 700 °C / 2 h	Oxyde de graphène réduit et dopé à l'azote et soufre (N,S-rGO (THE))

II.1.2. Synthèses de nanoparticules de platine déposées sur l'oxyde de graphène réduit

Les nanoparticules de platine ont été déposées sur divers support carbonés : noir de carbone (Vulcan XC 72), GO, RGO-PR et RGO-HR par la méthode polyol assistée par micro-ondes. Dans une synthèse typique, 40 mg du support carboné sont dispersés dans 40 mL d'éthylène glycol (99,8 %, Sigma-Aldrich) par agitation mécanique pendant 24 h dans un ballon en verre dédié pour la synthèse. Le mélange est ensuite soumis aux ultrasons pendant 1 h. Par la suite, 10 mL d'une solution (3,45 mmol.L⁻¹) de H₂PtCl₆ (H₂PtCl₆.6H₂O ; ACS reagent ≥ 75,50 % Pt) sont ajoutés à la suspension initiale qui est maintenue sous agitation. Le pH de cette solution est ajusté à 11 par ajout de quelques gouttes d'une solution (2,5 mol.L⁻¹)

d'hydroxyde de sodium (NaOH, $\geq 97\%$, Aldrich). Après agitation pendant 30 min, le ballon est placé dans le four micro-ondes. Le mélange est ensuite chauffé à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 15 min dans le four micro-ondes à une puissance de 560 W. Le produit final est obtenu après filtration, puis après plusieurs lavages à l'eau ultra pure et à l'acétone. Il est ensuite séché à l'étuve à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h.

II.1.3. Synthèses des oxydes métalliques de structure spinelle mésoporeux

II.1.3.1. Synthèse des moules siliciques mésoporeux

II.1.3.1.1. La phase SBA-15

Le moule mésostructuré à symétrie hexagonale de type SBA-15 a été synthétisé par auto assemblage coopératif suivant la procédure rapportée dans la littérature par Zhao et coll. [204]. Dans un pot en Téflon, 3,5 g de copolymère tribloc le pluronic P-123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Mm = 5800, Aldrich) est dissous dans 111,75 mL d'eau ultra pure et 16,5 mL d'HCl concentré (37 wt.%, VWR). Le mélange est agité à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 3 h, afin de dissoudre complètement le tensioactif. Ensuite, 7,43 g d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS, 98%, Aldrich) sont ajoutés à la solution en une seule étape. La solution est maintenue sous agitation à la température de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h. Le réacteur est ensuite transféré dans un four à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h. Le précipité blanc est récupéré par filtration, lavé à l'eau ultra pure et séché à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 48 h. Le tensioactif est ensuite éliminé par calcination à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 h, avec une montée de température de $1,3\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

II.1.3.1.2. La phase KIT-6

La synthèse du moule mésostructuré à symétrie cubique de type KIT-6 est basée sur la procédure décrite par Kleitz et coll. [205]. Elle consiste à dissoudre 4,5 g de P123 sous agitation à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans 162,5 mL d'eau ultra pure et 8,7 mL d'HCl concentré. Après dissolution totale du tensioactif, 4,5 mL de n-butanol (95 %, Aldrich) est ajouté au milieu réactionnel, et laissé sous agitation à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1 h. Une masse de 9,675 g de TEOS est ensuite additionnée au mélange, puis maintenue sous agitation à la température de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h. Le mélange est finalement traité à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h dans un four. Le produit final est récupéré en employant les mêmes procédures que celles utilisées lors de la synthèse de la phase SBA-15.

II.1.3.2. Synthèse des répliques oxydes

II.1.3.2.1. Réplique Co_3O_4 (SBA-15 / KIT-6)

Les répliques à base de cobaltite de cobalt Co_3O_4 (2D et 3D) ont été préparées via le procédé de nano-moulage par réplification de silices mésoporeuses de type SBA-15 et KIT-6. Tout d'abord, une masse de 0,5 g du moule (KIT-6 ou SBA-15) est mise en suspension dans 5 mL d'éthanol contenant du $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à la concentration de $0,8\text{ mol L}^{-1}$. Après agitation pendant 1 h à température ambiante, le solvant est éliminé par évaporation à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. La poudre obtenue est calcinée sous air à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 6 h afin de décomposer les nitrates. Par la suite, une deuxième imprégnation de cette poudre a été réalisée dans les mêmes conditions

opératoires, et suivie d'une calcination sous air à 450 °C pendant 6 h, avec une rampe de température de 2 °C.min⁻¹. La dernière étape du processus consiste à libérer la porosité de la réplique négative par élimination du moule de silice. Pour cela, le moule imprégné (SBA-15/Co₃O₄) est mis en suspension dans une solution NaOH (2 mol.L⁻¹), sous agitation à 80 °C pendant 6 h. Le produit final est obtenu par filtration, lavage à l'eau ultra-pure et séchage à 50 °C pendant 24 h.

II.1.3.2.2. Réplique M-Co₂O₄ (SBA-15)

Pour la préparation des oxydes mixtes de type spinelle (MCo₂O₄ avec M= Mn ou Ni), une masse de 0,5 g de SBA-15 est mise en suspension dans 5 mL d'éthanol contenant à la fois du Co(NO₃)₂·6H₂O et du Ni(NO₃)₂·6H₂O ou Mn(NO₃)₂·4H₂O avec un rapport molaire Co/M fixé à 2. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Après évaporation de l'éthanol à 50 °C, les poudres récupérées sont respectivement calcinées sous air à 375 °C et 450 °C pendant 6 h pour le NiCo₂O₄ et le MnCo₂O₄. Le produit final est récupéré en suivant la procédure décrite dans le paragraphe précédent.

II.1.3.2.3. Réplique Ni_xCo_yO₄ (KIT-6)

Les synthèses d'oxydes mixtes Co/Ni de structure spinelle par utilisation d'une KIT-6 comme moule et des nitrates de cobalt et de nickel comme précurseurs métallique, avec des rapports molaires Co : Ni de l'ordre de 2, 4, 8, 16 ont été réalisées en suivant le même protocole que celui décrit précédemment. Le **tableau II.2** rassemble les différents oxydes métalliques simples et mixtes préparés dans le cadre de ces travaux avec les précurseurs et les températures de calcination choisis.

Tableau II. 2 : Tableau récapitulatif des différentes synthèses d'oxyde métalliques mésoporeux par la méthode de nanocasting.

Réplique oxyde (2D) → SBA-15			
Matériau	Rapport molaire Co/M	Précurseurs	Calcination
Co ₃ O ₄	-	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	450 °C / 6 h (2°C/min)
NiCo ₂ O ₄	2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O / Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	375 °C / 6 h (2°C/min)
MnCo ₂ O ₄	2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O / Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	450°C/ 6 h (2°C/min)
Réplique oxyde (3D) → KIT-6			
Matériau	Rapport molaire Co/Ni	Précurseurs	Calcination
Co ₃ O ₄	-	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	450 °C / 6 h (2°C/min)
Ni _y Co _x O ₄	16 ; 8 ; 4 ; 2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O / Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	375 / 6 h (2°C/min)

II.1.4. Synthèses des oxydes métalliques déposés sur des supports à base de graphène

II.1.4.1. Méthode hydrothermale assisté par chauffage microonde

Les synthèses de nanocomposites (nano-spinelle / supports à base de graphène) ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire de chimie de la matière condensée (LCMCP) à l'Université Pierre et Marie Curie par méthode hydrothermale assistée par chauffage microondes. Par cette approche, les synthèses de nanoparticules d'oxyde métalliques de structure spinelle non-supportées et supportées sur divers matériaux carbonés à base de graphène ont été optimisées par Emanuelle Cazayus dans le cadre de sa thèse de doctorat (Matériaux pour les batteries Li-Air : Nouvelles approches vers des nano-hétérostructures spinelles/graphène pour électrode à air - soutenue en décembre 2017). La méthode consiste à préparer une hétérostructure par nucléation hétérogène des particules d'oxydes métalliques sur un support à base de graphène. D'une manière générale, le mode de synthèse consiste à disperser le support à base de graphène dans un mélange eau/éthanol sous ultrasons. Par la suite, le ou les précurseurs métalliques (nitrate de cobalt et ou de nickel hexahydraté) sont ajoutés à la dispersion initiale. Le pH est ajusté par l'ajout d'une solution d'ammoniaque. Puis le mélange est chauffé à une certaine température (voir tableau ci-dessous) par irradiation microondes pendant un certain temps. Le **tableau II.3** rassemble les différents composites préparés dans le cadre de ces travaux avec les précurseurs et les conditions opératoires adoptés.

Tableau II.3 : Tableau récapitulatif des différentes synthèses de nano-composites oxyde métalliques/supports à base de graphène par méthode hydrothermale assistée par chauffage microonde.

Co₃O₄ / rGO				
Composite	Taux de charge en oxyde ciblé (en %)	Précurseur métallique	pH	Conditions du chauffage microonde
Co ₃ O ₄ / GO Co ₃ O ₄ / rGO-PR Co ₃ O ₄ / rGO-SR	70	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	11	100 °C / 10 min
Co₃O₄ / N₂S-rGO (THE)				
Composite	Taux de charge en oxyde ciblé (en %)	Précurseur métallique	pH	Conditions du chauffage microonde
Co ₃ O ₄ / N ₂ S-rGO (THE)	30 50 70	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	11	100 °C / 10 min
Ni_xCo_{3-x}O₄ / N₂S-rGO (THE) *				
Composite	Taux de Nickel (%)	Précurseurs métalliques	pH	Conditions du chauffage microonde
Ni _x Co _{3-x} O ₄ / N ₂ S-rGO (THE)	10 20 30 50	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	10	180 °C / 10 min

II.1.4.2. Méthode hydrothermale en présence d'urée

Les synthèses de cobaltites de cobalt et de cobaltites de nickel à morphologie contrôlée déposées sur des supports à base de graphène par méthode hydrothermale en présence d'urée comme agent structurant ont été effectuées au Portugal au sein de l'institut des matériaux d'Aveiro (CICECO), lors d'un stage d'une durée de trois mois effectué sous la supervision du Dr. Paula Celeste Ferreira.

II.1.4.2.1. Cobaltite de cobalt à morphologies contrôlées sur oxyde de graphène

La synthèse consiste à disperser 120 mg d'oxyde de graphite dans 60 mL d'eau ultra pure sous ultrasons pendant 1 h. Le mélange est laissé sous agitation mécanique pendant une nuit. Ensuite, 0,6 g de nitrate de cobalt et 0,12 g d'urée sont ajoutés à la suspension initiale, ce qui correspond à un rapport molaire entre $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ d'environ 1:1. Après agitation pendant 15 min à température ambiante, le mélange est transféré dans le corps en Téflon (volume de 125 mL) d'un autoclave en acier. Cet autoclave est ensuite placé dans une étuve à 150 °C pendant 3 h, 6 h ou 12 h. Par la suite, la suspension est récupérée par filtration, lavée à l'eau ultra pure et séchée à 60 °C pendant 12 h. Les poudres obtenues ont été traitées thermiquement dans un four tubulaire sous flux d'argon à 450 °C pendant 6 h avec une montée de température de 2°C.min⁻¹. La même procédure de synthèse a été adoptée mais avec des rapports molaires $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ de 1:5 et 1:10. Les différentes étapes, les précurseurs et produits de synthèses sont résumées sur le schéma de la **Figure II.1**.

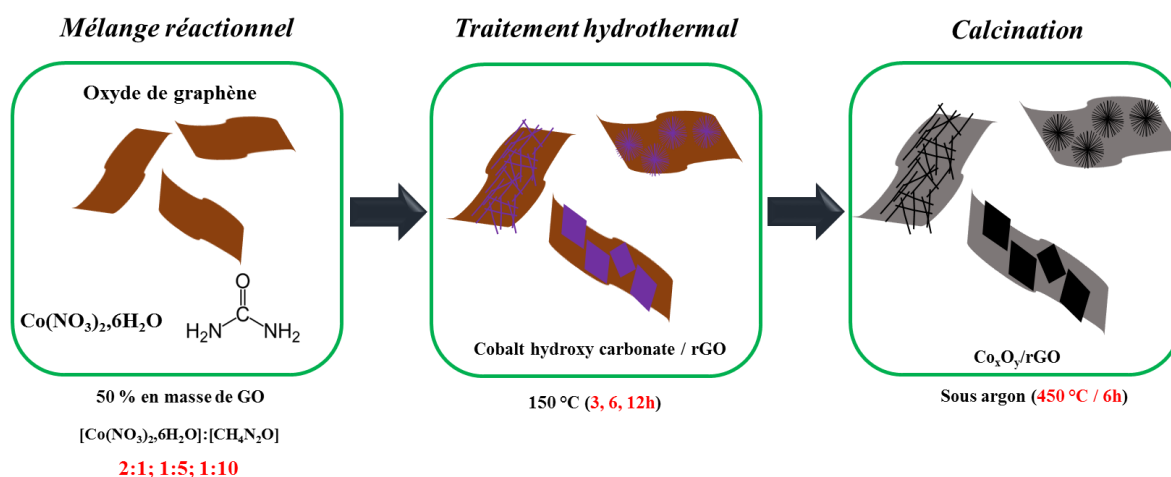


Figure II.1 : Schéma de synthèse de $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{rGO}$ par méthode hydrothermale assistée par urée.

II.1.4.2.2. Cobaltite de nickel sur oxyde de graphène réduit et bi-dopé à l'azote et soufre (N,S-rGO(THE))

Les cobaltites de nickel NiCo_2O_4 mésoporeux supportées sur (N,S-rGO(THE)) ont été synthétisées par voie hydrothermale assistée par urée, en présence d'un tensioactif cationique (**Figure II.2**). L'oxyde de graphène réduit et bi-dopé à l'azote et au soufre préalablement synthétisé par la méthode thermique, est mis en suspension dans 60 mL d'eau ultra pure. La concentration en N,S-rGO(THE) est fixée à 2 mg.mL^{-1} . La suspension est laissée 1 h dans un bain ultrasons. Une masse de 1 g de CTAB (Sigma) est ajoutée, puis le mélange est agité pendant 1 h. Une deuxième solution préparée séparément contenant 0,6 g de nitrate de cobalt et 0,3 g de nitrate de nickel est alors ajoutée au mélange réactionnel après avoir été agitée pendant 2 h. Ensuite, une masse de 0,4 g d'urée est ajoutée au mélange réactionnel qui est laissé sous agitation pendant 10 min. Le mélange est alors transféré dans le corps en Téflon (volume de 125 mL) d'un autoclave en acier et traité à 120°C pendant 24 h. Par la suite, la suspension est récupérée par filtration, lavée à l'eau ultra pure et à l'éthanol puis séchée à 60°C pendant 12 h. Le solide obtenu est finalement calciné à 350°C sous air pendant 3 h, avec une rampe de température de 2°C.min^{-1} . La même procédure de synthèse a été utilisée pour la préparation de Co_3O_4 déposé sur N,S-rGO(THE) et GO ainsi que pour l'obtention de NiCo_2O_4 déposé sur GO.

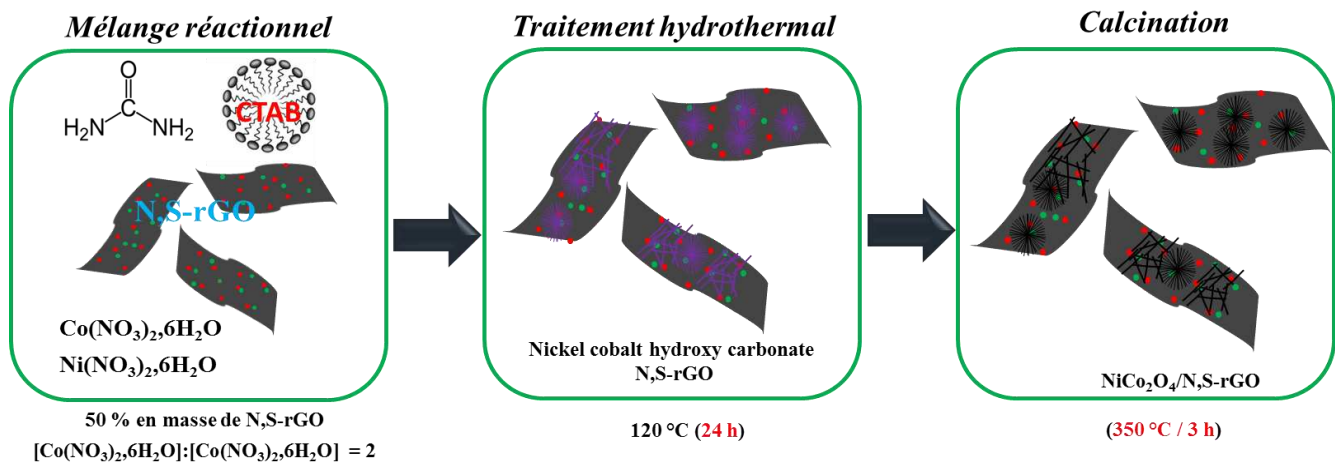


Figure II.2 : Schéma de synthèse du $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{N,S-rGO}$ par méthode hydrothermale assistée par urée en présence de CTAB.

II.2. Techniques de caractérisation physique

Différentes techniques d'analyses physico-chimiques ont été utilisées au cours de ce travail de thèse pour accéder aux propriétés morpho-structurales et chimiques des matériaux préparés afin d'aboutir à une meilleure compréhension de leurs propriétés électrochimiques. Dans cette section, les principes de ces différentes techniques vont être décrits.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour étudier les matériaux cristallins. Cette technique non destructive est basée sur les interactions des atomes composants l'échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (rayons X). Elle permet à la fois l'identification du réseau cristallin des matériaux étudiés ainsi que les arrangements atomiques : position des atomes, paramètre de maille, distance inter-réticulaire, taille et forme des domaines cohérents, etc. Lors de l'analyse, un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté sur l'échantillon à certains angles spécifiques, selon la loi de Bragg (1), angles donnant lieu à des interférences constructives entre ondes diffusées de manière cohérente. L'enregistrement du signal émis par l'échantillon par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et les intensités des raies de diffraction obtenues. L'indexation de ces raies est réalisée à l'aide de fiches de référence JCPDS ou ASTM permettant ainsi l'identification de la structure cristalline du matériau.

$$2 d_{(hkl)} \sin(\theta) = k \lambda \quad (\text{II.1})$$

avec k : l'ordre de diffraction ; λ : la longueur d'onde du rayonnement X incident ; θ : présente l'angle formé la radiation incidente et la famille des plans (**Figure II.3**). L'angle de diffraction θ dépend de la distance $d_{(hkl)}$ entre les plans. Dans le cas d'un système cubique, la distance $d_{(hkl)}$ entre les plans est donné par :

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II.2})$$

Où a présente le paramètre de la maille cubique.

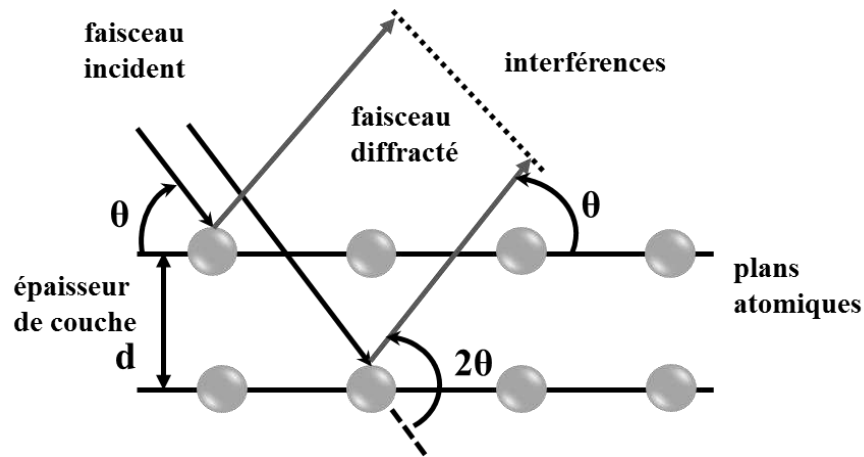


Figure II.3 : Principe de la loi de Bragg.

Les diffractogrammes sur poudres ont été obtenus sur un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance en configuration Bragg-Brentano muni d'une sonde à anode de cobalt. Les rayonnements X générés par l'anode ont une longueur d'onde de 1,7889 Å (doublet K_{α} du cobalt). Les mesures ont été effectuées à température ambiante sur un domaine angulaire 2θ , allant de 10° à 100° , avec un pas de $0,05^{\circ}$ et un temps d'acquisition de 2 min par pas. Les fentes de divergence et d'anti-diffusion étaient de 1/16 et le pas d'ouverture du détecteur de $0,5^{\circ}$. L'exploitation des diffractogrammes enregistrés a été réalisée à l'aide du programme HighScorePlus® version 4.6 a.

L'affinement Rietveld réalisé sur les diffractogrammes enregistrés avec les cobaltite de nickel mésoporeuses présentant différents ratios atomiques Ni/Co a été réalisé par le même programme. Une fonction de Voigt a été utilisée pour traiter les diffractogrammes enregistrés. Les paramètres ajustés étant : les paramètres de maille, les positions atomiques, les taux d'occupation, les facteurs de déplacement atomique, le facteur d'échelle, le fond continu (utilisation d'un polynôme de degré 6) et enfin les paramètres de profil de raies.

La taille moyenne des cristallites pour chaque échantillon a été calculée avec l'équation de Debye Scherrer :

$$d_v = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (\text{II.3})$$

avec :

- λ : la longueur d'onde du rayonnement X incident (1,7889 Å).
- θ : l'angle de Bragg au sommet du pic de diffraction.
- $\beta_{1/2}$: la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

- k : une constante dépendante de la géométrie des particules (0,9 pour des particules sphériques).

II.2.2. Microscopie électronique

II.2.2.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet de visualiser l'aspect structural à l'échelle nanométrique, l'arrangement local des pores pour les matériaux poreux, la taille et la forme pour les nanoparticules métalliques ainsi que leur dissémination à la surface du support. Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique en transmission est basé sur des interactions entre les électrons et la matière. En traversant l'échantillon, un faisceau d'électrons peut être partiellement arrêté et partiellement dévié. Par l'utilisation de lentilles électromagnétiques, une partie plus ou moins grande de ces électrons, ainsi que ceux qui n'ont pas subi de déviation, peut être recombinaison pour former une image. Ces électrons transmis peuvent être également utilisés pour l'analyse chimique des matériaux car beaucoup d'entre eux subissent un processus de diffusion inélastique, émettant ainsi un quanta de rayons X caractéristiques.

Notre étude a été menée à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type JOEL JEM-2001 équipé d'un filament d'hexaborure de lanthane LaB_6 , en utilisant une tension d'accélération de 200 kV et une résolution maximale de 0,19 nm en mode latéral. Une très petite quantité de la poudre à étudier est mise en suspension dans l'éthanol. Après dispersion sous ultrasons, une goutte de cette suspension est déposée sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'une très mince membrane de carbone. Après évaporation du solvant à température ambiante, la grille avec l'échantillon déposé est introduite dans la colonne du microscope pour effectuer l'analyse. Les clichés enregistrés ont été traités avec le logiciel ImageJ® afin d'extraire les zones d'intérêt et de calculer les distributions de tailles des particules.

Le microscope utilisé est couplé à un spectromètre EDX JOEL qui permet l'étude des faisceaux diffractés et ainsi obtenir des informations sur la structure cristalline.

II.2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation qui permet de visualiser la morphologie des particules et la topographie sur une surface assez large et représentative. Cette technique est fondée principalement sur la détection des signaux émergents d'une zone proche de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés. Ces signaux sont collectés pour former des images significatives de la surface de l'échantillon à observer ou pour faire une microanalyse chimique de surface. Cette caractérisation nécessite que la surface de l'échantillon soit conductrice d'un point de vue électronique, faute de quoi elle accumule progressivement les charges au cours de l'analyse, rendant l'observation impossible.

L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope JOEL-7009 F. L'échantillon est déposé sur un support en aluminium recouvert d'une pastille autocollante à base de graphite. Il est ensuite métallisé sous vide par pulvérisation cathodique d'une fine couche d'or (10 à 20 nm), pour rendre la surface de l'échantillon conductrice.

II.2.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permet une analyse qualitative et quantitative de la composition de surface des matériaux, avec une profondeur d'analyse inférieure à 10 nm. Cette technique est basée sur l'ionisation de niveaux de cœur et l'émission d'un photoélectron, elle décrit des états finals mono-ionisés (**Figure II.4**). Un faisceau incident focalisé de rayons X mono électroniques, en général un rayonnement K_α d'énergie inférieure à 3 KeV est utilisé. Des électrons appartenant au niveau de cœur ou à des orbitales de valence sont éjectés, les électrons sont ensuite collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie cinétique E_c . L'application de la loi de conservation d'énergie (4) permet de relier l'énergie cinétique E_c du photoélectron k à son énergie de liaison E_l .

$$E_c = h\nu - E_l - \phi \quad (\text{II.4})$$

avec : $h\nu$ énergie du photon incident (où $h = 6,626.10^{-34}$ J s, la constante de Planck) ; ϕ fonction de travail, qui a été déterminée par étalonnage à l'aide d'un échantillon conducteur (Au - Au $4f_{7/2}$: 84 eV) ; E_l énergie de liaison de l'électron ; E_c énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté.

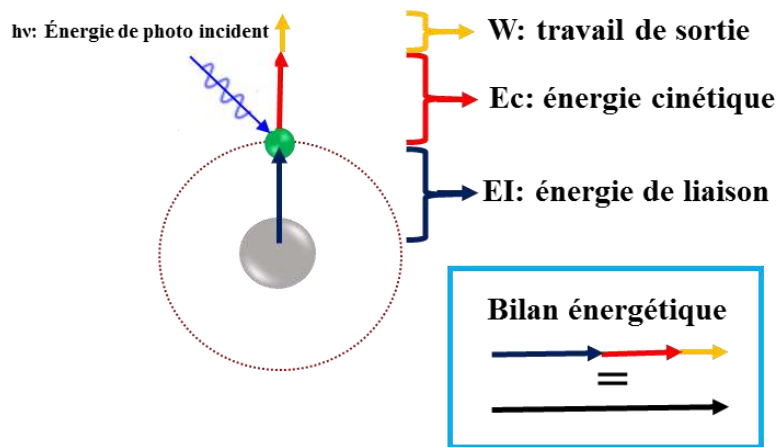


Figure II.4 : Représentation schématique du principe de l'analyse par XPS.

L'ensemble des analyses XPS ont été réalisées sur un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD, équipé d'une source de rayons X monochromatique (Al K_α , $h\nu = 1486,6$ eV) générée en continu à une puissance de 150 W (15 KV et 10 mA). Les mesures ont été réalisées sur les échantillons sous forme de poudre couvrant une surface convexe en cuivre (stub) dans une chambre sous ultra-vide (9×10^{-8} Pa), afin d'éviter l'adsorption

de contaminants, de retirer les gaz adsorbés et d'éviter l'interaction des électrons émis avec les molécules de l'atmosphère résiduelle. Les dimensions de la fente du monochromateur ont été fixées à $300\text{ }\mu\text{m} \times 700\text{ }\mu\text{m}$ pour tous les échantillons. La transmission des électrons à l'analyseur s'effectue avec une énergie de passage de 40 eV. Dans certains cas, le phénomène d'émission électronique crée une charge positive à la surface du matériau. Il est donc nécessaire de compenser ce différentiel de charge afin d'éviter le décalage des énergies de liaison et la modification de la forme des photopics. C'est pourquoi, pour l'analyse de certains échantillons, un neutralisateur a été utilisé. La calibration des spectres a été réalisée en utilisant une référence interne, et en fixant l'énergie de liaison du graphite à 284,4 eV (région C1s).

Les données brutes enregistrées sont traitées à l'aide du logiciel CasaXPS® (version 2.3.17). Après soustraction du fond continu par une fonction de type Shirley ou une fonction linéaire, les photopics ont été modélisés avec des fonctions de profile de type Voigt (mixtes : gaussiennes/lorentziennes). Le calcul des pourcentages atomiques des différents éléments a été réalisé à partir des aires normalisés.

II.2.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse spectroscopique considérée comme étant une technique de choix pour l'étude des propriétés structurales des matériaux carbonés. Cette méthode consiste à focaliser une onde monochromatique de fréquence élevée (UV-visible-PIR) sur un échantillon, et d'observer à l'aide d'un réseau dispersif les fréquences émises autour de la fréquence d'excitation. Les écarts entre les fréquences de diffusion élastique (Rayleigh) de l'excitatrice et les fréquences de diffusion inélastique (Raman) sont directement liés aux niveaux vibrationnels de l'échantillon (**Figure II.5**). Le tracé des intensités de la lumière réfléchi en fonction de la différence d'énergie constitue un spectre Raman. La diffusion Raman résulte d'une diffusion inélastique de la lumière, seulement 1 sur 10^{-7} photons contribue au signal. Par conséquent, les transitions plus favorables, comme la fluorescence lorsque permise dans les matériaux étudiés, vient souvent cacher le signal de la diffusion Raman. Une source laser monochromatique intense est utilisée pour pallier au manque de lumière inhérent de la technique.

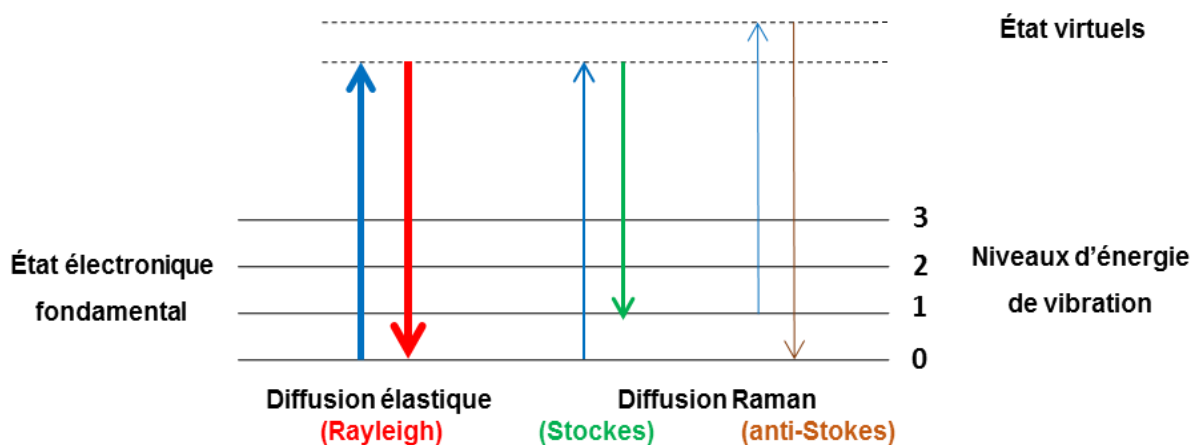


Figure II.5 : Diagramme de Jablonski représentant les processus radiatifs mis en jeu lors de l'analyse d'un signal Raman.

Les spectres Raman enregistrés sur les supports carbonés dans une région spectrale entre 1100 et 1700 cm^{-1} ont été décomposés en plusieurs bandes correspondant à différents modes de vibrations de phonons à l'aide du logiciel libre Fityk®. Ces vibrations de phonons donnent lieu à plusieurs bandes :

- La bande D* ($\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$) pouvant être associée à la présence de phases riches en polyènes [206].
- La bande D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) associée à un processus du second ordre mettant en jeu un phonon et un défaut (rebords et les défauts dans la structure) [207]. Ce phénomène implique une brisure de symétrie autour du point K de la première zone de Brillouin.
- La bande G ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$), ce mode est issu des déplacements dans le plan des carbones hybridés sp^2 [208].
- La bande D' ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$), ce mode est attribué aux défauts interstitiels associé à la présence de carbone sp^2 amorphes [209].
- La bande D'' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$), peut être associé à l'intercalation d'entités entre les plans graphitiques de la structure [207].

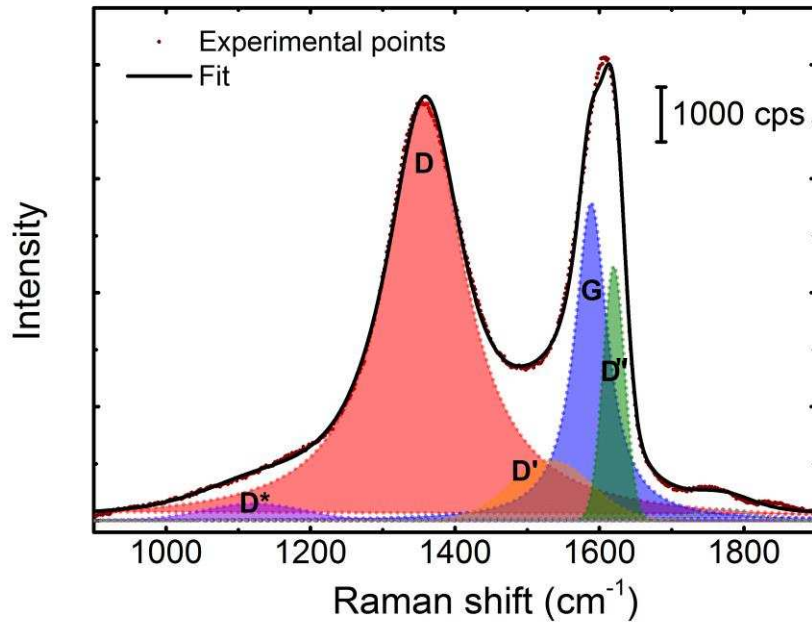


Figure II.6 : Exemple de décomposition d'un spectre Raman obtenu avec l'oxyde de graphite.

La taille des domaines graphitiques dans le plan a été calculée à partir des aires des pics D et G, suivant l'équation [210] :

$$L_a(\text{nm}) = 2,4 \times 10^{-10} \lambda_{\text{laser}}^4 \frac{A_G}{A_D} \quad (\text{II.5})$$

Avec L_a , la taille des cristallites graphitiques dans le plan ; λ_{laser} , la longueur d'onde du laser utilisé ; A_G et A_D , les aires respectives des bandes G et D.

II.2.5. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie IR est une méthode d'analyse qui permet d'identifier certaines liaisons chimiques au sein d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique infrarouge et le moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence du rayonnement coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de l'entité moléculaire, il y a absorption de l'énergie de l'onde excitatrice. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement (fréquence de vibration) dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Un spectre infrarouge représente ainsi une empreinte d'un échantillon avec les pics d'absorption qui correspondent aux fréquences de vibrations entre des atomes constituant le matériau. Dans le cadre de ces travaux, la FTIR a été utilisée pour identifier la nature des groupements chimiques greffés sur la surface des matériaux carbonés. L'instrument que nous avons utilisé pour l'acquisition des spectres en transmission est

un spectromètre de marque Thermo Nicolet Nexus. Les poudres à analyser ont été mélangées avec du KBr puis pressées sous forme de pastille. Par convention, les spectres infrarouge obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} .

II.2.6. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)

La thermogravimétrie est une analyse quantitative qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Cette technique a été utilisée dans ces travaux afin d'évaluer la stabilité thermique des matériaux carbonés et la détermination du taux charge en oxyde métallique dans les composite (oxyde/carbone). Les mesures ont été réalisées avec un appareil SDT Q600 (TA instruments). Une masse d'environ 7 mg d'échantillon est déposée dans un creuset en platine. Les mesures ont été effectuées sous air avec un débit de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et une rampe de température de $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ entre 25 et $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

II.2.7. Spectroscopie d'émission optique de plasma couplé par induction (ICP – OES)

La spectroscopie d'émission optique de plasma couplé par induction a été utilisée afin de déterminer la composition atomique volumique des matériaux. Cette technique consiste à prélevé 10 mg de la poudre catalytique, qui sont dissous dans un mélange d'acide (4 mL de HNO_3 concentré et 4 mL d' HCl (37%). Ce mélange poudre/acide a été inséré dans un réacteur est chauffé aux micro-ondes, pendant 30 minutes. Afin d'assurer une minéralisation et une solubilisation complète des métaux. Après la minéralisation totale de l'échantillon, la composition chimique globale du matériau est obtenue. La quantification des métaux, présents au sein de l'échantillon, est effectuée à l'aide d'un spectromètre Optima 2000 DV, fourni par Perkin Elmer. La longueur d'onde d'émission de chaque ion, dont la sélection est effectuée à l'aide d'un spectromètre est une signature de l'élément. L'intensité du signal détecté est proportionnelle à la concentration de l'élément dont la mesure quantitative est réalisée à partir d'étalons.

II.2.8. UV-Visible

Les propriétés d'absorption optique d'un matériau peuvent être étudiées par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Dans ce travail, cette technique a été exclusivement utilisée pour l'étude des propriétés électronique des oxydes de graphène présentant différents degrés de réduction. En effet, cette technique permet de déterminer le type de transition optique du matériau (directe ou indirecte), ainsi que la largeur énergétique associée à sa bande interdite "Eg", appelée gap énergétique. La technique consiste en l'absorption de la lumière par un échantillon excité par des photons $h\nu$ ($h\nu \geq E_g$), suivi par le passage d'électrons d'un état électronique fondamental à un état électronique excité. La variation de l'absorption de la lumière en fonction de la longueur d'onde incidente peut être exprimée par l'équation suivante [211]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{2}{n}} = C(h\nu - E_g) \quad (\text{II.6})$$

avec :

- n : facteur associé au mode de transition optique.
- α : coefficient d'absorption (cm^{-1}).
- $h\nu$: l'énergie des photons incidents (eV).
- C : constante ($\text{eV} \cdot \text{cm}^{-2}$ ou $\text{eV}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$, selon la valeur de n).
- E_g : énergie de la bande interdite (eV).

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permet de déterminer le mode de transition optique et la valeur de E_g .

Les spectres d'absorption UV-Visibles ont été enregistrés dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 900 nm à l'aide d'un spectrophotomètre LabRAM HR 800. Les cellules utilisées sont en quartz et ont un parcours optique de 1 cm. Les mesures ont été réalisées à l'aide de solution aqueuse avec une concentration de matériau carboné de $0,02 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$.

II.2.9. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

La manométrie d'adsorption/désorption d'azote permet de déterminer les propriétés texturales des solides poreux, à savoir, la surface spécifique, le volume poreux, la taille moyenne des pores et leur distribution. En raison du caractère mésoporeux des matériaux catalytiques étudiés le modèle établi par Brunauer, Emmett et Teller (BET) est tout à fait adapté pour la détermination de leur surface spécifique. On utilise en pratique une expression linéaire dans le domaine d'adsorption d'une monocouche pour des pressions relatives (P/P^0) comprises entre 0,05 et 0,35 [212]:

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{mono}} C_{\text{BET}}} \frac{P}{P^0} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

- V : le volume de gaz adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression P .
- V_{mono} : le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche.
- P^0 : la pression de saturation de la vapeur de gaz à la température de travail.
- P : Pression partielle du gaz.
- C_{BET} : constante caractéristique de la chaleur molaire d'adsorption de la monocouche.

Le tracé de $P/V(P^0 - P)$ en fonction de P/P^0 permet d'accéder à $V_{\text{mono}} = 1/(\alpha + \beta)$ et $C_{\text{BET}} = (\alpha/\beta) + 1$, avec : α pente et β ordonné à l'origine de la droite. La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{N_{\text{AV}} \text{mono} 10^{-20}}{m V_{\text{M}}} \quad (\text{II.8})$$

avec :

- m : masse de l'échantillon analysé.
- A : la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($0,162 \text{ \AA}^2$ pour l'azote).
- N : le nombre d'Avogadro ($6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- V_{M} : volume molaire ($22\,414 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$).

Le volume poreux total d'un matériau peut-être calculé à partir du gaz adsorbé à la pression de vapeur saturante. Si la quantité de gaz adsorbé sur les parois des pores est négligée, le volume du gaz (à l'état liquide) serait égal au volume total des pores. Ce dernier peut être exprimé par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{\rho_g}{\rho_l} . V = 1,547 \cdot 10^{-3} . V \quad (\text{pour } P/P^o \geq 0,95) \quad (\text{II.9})$$

Les mesures d'adsorption et de désorption d'azote ont été réalisées sur un TRISTAR 3000 (Micrometrics) à 77 K. Les échantillons ont été préalablement dégazés à 180 °C pendant 6 h. La taille moyenne des pores a été estimée en appliquant la méthode établit par Barrett, Joyner et Halenda (BJH) à la branche de désorption de l'isotherme.

II.3. Caractérisations électrochimiques

Les divers matériaux synthétisés ont été caractérisés par des techniques électrochimiques. Dans l'objectif d'évaluer leurs propriétés et pouvoir comparer leurs performances électrocatalytiques vis-à-vis de la RRO et/ou la RDO. Les différents matériels et procédures électrochimiques utilisés sont brièvement décrits ci-dessous.

II.3.1. Matériel électrochimique

II.3.1.1. Cellule de mesure

Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'une cellule à trois électrodes en pyrex d'un volume approximatif de 50 cm^3 (**Figure II.7**).

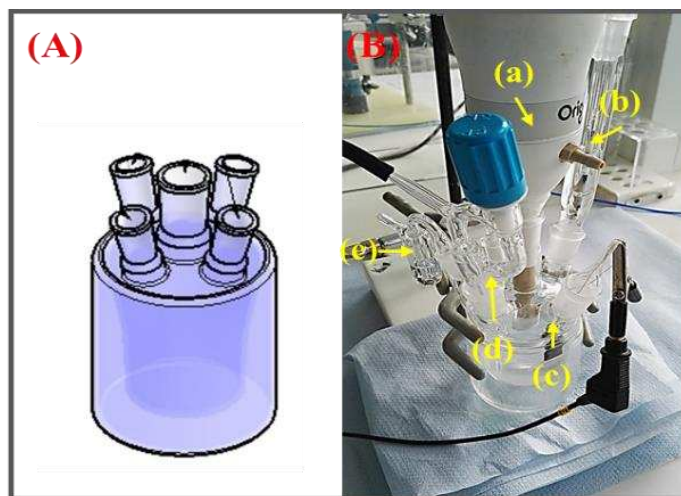


Figure II.7 : (A) illustration schématique du corps d'une cellule mono compartimentée à trois électrodes, (B) photo des différents composants de la cellule utilisée.

Les différents éléments constituant la cellule sont :

- (a) l'électrode de travail (électrode à disque tournant), constituée d'un embout cylindrique en Téflon dans lequel est inséré un disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre, sur lequel est déposée l'encre catalytique.
- (b) une électrode de référence qui est mise en contact avec l'électrolyte grâce à une allonge en verre. Une électrode au calomel saturé ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}^{\text{sat}}_{\text{aq}}$), dont le potentiel standard est de 0,242 V *vs.* ESH ou bien encore une électrode à oxyde mercurieux ($\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH } 1 \text{ mol.L}^{-1}$) dont le potentiel standard est de 0,158 V *vs.* ESH ont été utilisées comme électrodes de référence. Dans ce manuscrit, toutes les valeurs de potentiel sont exprimées par rapport à l'électrode de référence à hydrogène (ERH).
- (c) une contre-électrode (CE) constituée d'une plaque en carbone vitreux d'une surface de $2,25 \text{ cm}^2$ nettement supérieur à la surface de l'électrode de travail ($0,071 \text{ cm}^2$).
- (d) Un dégazeur qui permet de travailler soit en milieu inerte (N_2 Qualité U, Air Liquide), soit en milieu saturé en oxygène (O_2 , Qualité Alpha gaz 1, Air Liquide).
- (e) un bulleur est employé en tant que sortie de gaz et permet de confirmer l'étanchéité de la cellule.

La mise en place d'une expérience d'électrocatalyse fiable exige l'utilisation d'une verrerie exempte de toutes impuretés de nature organique ou métallique. Dans ce but, la cellule électrochimique et la verrerie utilisée sont nettoyées en trois étapes :

- 1- Immersion dans une solution acidifiée de permanganate de potassium, pendant 12 à 24 h afin d'oxyder les résidus organiques adsorbés sur les parois du verre.

- 2- Rinçage par un mélange composé en terme volumique par deux tiers de H_2SO_4 (96 vol. %, VWR), un tiers d'eau ultra pure et un tiers de H_2O_2 (33 vol. %, VWR). Cette étape consiste à réduire les espèces résiduelles contenant le manganèse, et à éliminer toute autre impureté organique ou inorganique.
- 3- Plusieurs rinçages successifs à l'eau froide et à l'eau bouillante dans l'objectif d'éliminer les espèces formées au cours du processus d'oxydo-réduction.

Les électrolytes supports utilisés sont des solutions aqueuses alcalines de : KOH (86,5 %, VWR) 1 mol.L⁻¹ et 6 mol.L⁻¹, LiOH (≥ 98 , Sigma-Aldrich) 1 mol.L⁻¹ et 3 mol.L⁻¹ et K_2ZnOH_4 (fourni par EDF) 1 mol.L⁻¹ et 8 mol.L⁻¹ préparées avec de l'eau ultra pure (Milli Q, Millipore) dont la résistivité, mesurée à 20 °C, est de 18,2 M Ω .cm.

II.3.1.2. Préparation et dépôt de l'encre catalytique

Pour la réalisation des électrodes, une encre catalytique est tout d'abord préparée par dispersion de 5 mg de poudre catalytique dans un mélange contenant 750 μL d'isopropanol ($\geq 99,8$ %, Sigma-Aldrich), 250 μL d'eau ultra-pure et 60 μL de Nafion[®] à 5 % en masse dans une solution contenant des alcools aliphatiques (Sigma Aldrich) sous ultrasons pendant 30 à 90 min selon la nature du matériau catalytique. Ensuite, 3 μL de cette encre sont prélevés et déposés sur le disque en carbone vitreux de l'électrode à disque tournant de 0,071 cm² de surface géométrique. Sur le disque de carbone de l'électrode à disque et à anneau tournants de 0 surface géométrique de 0,196 cm² 8,3 μL sont déposés. Le solvant est alors évaporé lentement sous atmosphère inerte (flux d'azote). Il est important de noter qu'avant tout dépôt d'encre, l'embout de carbone est poli en présence d'une poudre d'alumine (0,3 μm) et nettoyé à l'acétone puis à l'eau sous ultrasons.

II.3.1.3. Electrode à disque tournant

La cinétique de la réaction de réduction du dioxygène est étudiée grâce à une électrode à disque tournant. Cette dernière est constituée d'une partie supérieure mobile munie d'un moteur assurant la rotation de l'axe de l'électrode à vitesse constante. Un embout en Téflon est vissé sur l'axe. Une tige de carbone vitreux est insérée au centre de l'embout en Téflon (**Figure II.8**). L'électrode à disque tournant utilisée dans nos travaux a été fournie par la société Origalys. La surface géométrique du disque en carbone vitreux est de 0,071 cm².

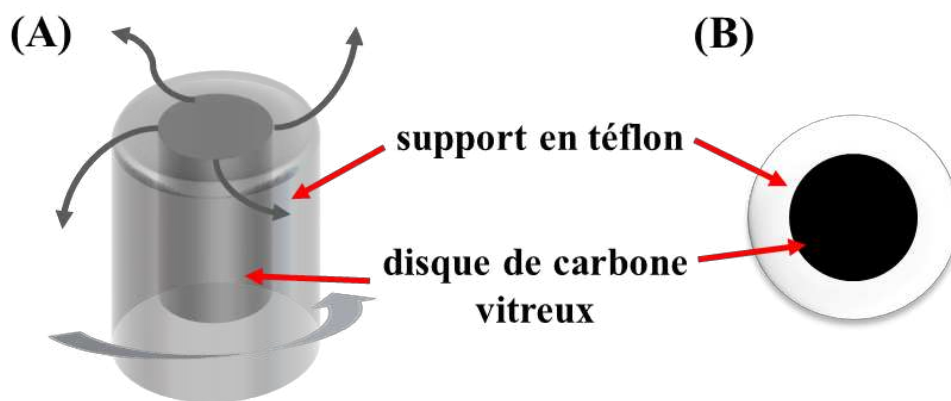


Figure II.8 : (A) Schéma de l'électrode en rotation. Les flèches représentent les lignes de courant de l'électrolyte ;
(B) Vue de dessus d'un embout d'électrode à disque tournant.

Au cours de la réaction de réduction du dioxygène, le transport des entités chimiques en solution vers ou à partir l'électrode de travail s'effectue par diffusion et convection. La diffusion est le processus dominant pour le transport des espèces localisées au voisinage de la surface de l'électrode de travail dans le cas d'un électrolyte stationnaire, ce qui limite le processus de transport de matière. L'utilisation d'une électrode à disque tournant permet l'instauration d'un régime de convection forcé par agitation de l'électrolyte sous l'effet de la rotation de l'électrode (**Figure II.8**). Dans ces conditions, le réactif est entraîné vers la surface de l'électrode et le produit est éjecté de la surface, ce qui induit dans la couche de diffusion un renouvellement perpétuel des espèces électroactives. L'épaisseur de la couche de diffusion est contrôlée par la vitesse angulaire (s^{-1}) de l'électrode, $\omega = 2\pi f$, ou f est le nombre de tours par minute. En effet, une fréquence élevée conduit à une épaisseur de couche de diffusion réduite.

II.3.1.4. Electrode à disque et anneau tournants

Une électrode à disque et anneau tournants (EDAT) n'est qu'une électrode à disque tournant modifiée par l'ajout d'un anneau concentrique conducteur, séparé du disque par une couronne isolante en Téflon (**Figure II.9**). Cette méthode permet de fournir de nombreuses informations sur le mécanisme et les produits intermédiaires des réactions électrochimiques. L'EDAT utilisée dans ces travaux de marque PINE instrument est constitué d'un disque en carbone d'une surface géométrique de $0,196 \text{ cm}^2$, et d'un anneau en platine dont la surface géométrique est de $0,110 \text{ cm}^2$.

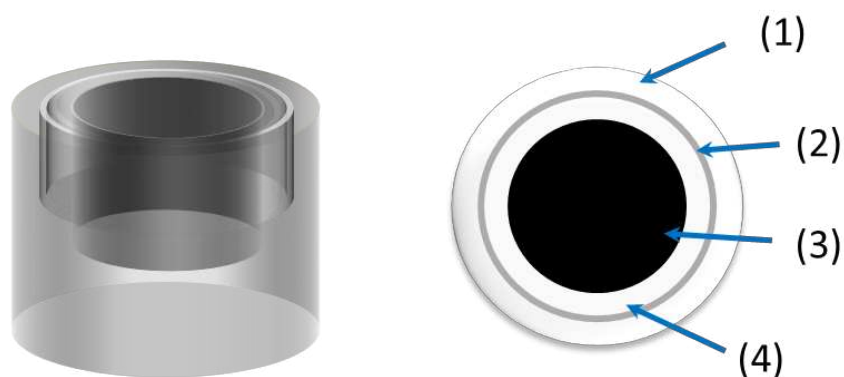


Figure II.9 : Schéma diagonale et surfacique d'un embout d'électrode à disque et anneau tournants. Avec : (1) Disque de carbone vitreux ; (B) Anneau en platine ; (C) Anneau en Téflon ; (D) support en Téflon.

L'utilisation de cette double électrode nous a permis de déterminer la quantité de peroxyde formée sur le disque en fonction du potentiel d'électrode appliqué et d'extraire le nombre d'électron échangés par molécule de dioxygène au cours de la réaction de réduction du dioxygène.

II.3.1.5. Electrode à air

L'évaluation de la stabilité des matériaux catalytiques étudiés dans les domaines de potentiels requis pour effectuer la RRO et la RDO a été réalisée en utilisant une électrode à air élaborée au laboratoire (**Figure II.10**). Cette électrode est constituée d'un corps en Téflon. La connexion électrique est assurée par l'intermédiaire d'un fil d'or. Le support mécanique conducteur employé pour déposer le catalyseur est une mousse de nickel (Goodfellow) préalablement traitée par immersion dans une solution d'acide chlorhydrique à 6 mol.L^{-1} pendant 30 min. La mousse est par la suite lavée et séchée à l'étuve à 80°C . Une encre catalytique constituée de $54 \mu\text{L}$ d'une solution aqueuse de PTFE à 60% en masse, de 2 mL d'éthanol (Aldrich, 98%) et de 8 mg de poudre catalytique est réalisée. L'homogénéisation de l'encre est réalisée par application d'ultrasons à une puissance de 800 W pendant 1 h. La mousse de nickel est imprégnée avec l'encre catalytique par "dipcoating". La masse de catalyseur déposée est vérifiée par pesée.

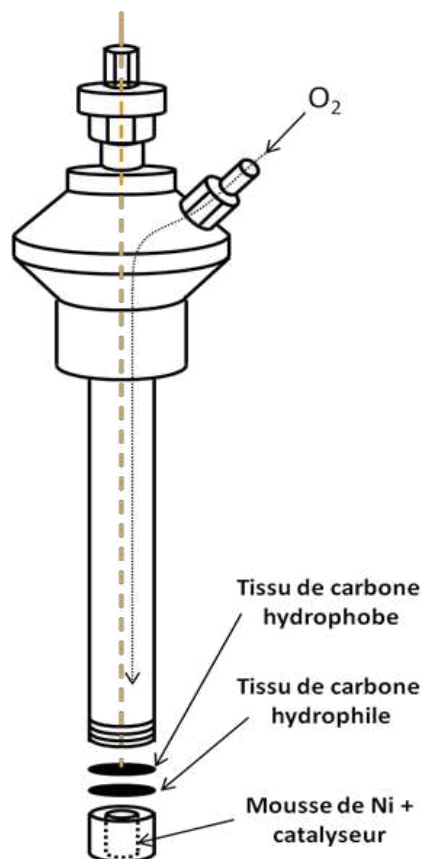


Figure II.10 : Schéma de l'électrode à air utilisée pour la réalisation des tests de stabilité en conditions de fonctionnement.

II.3.1.6. Spectroscopie infrarouge de réflexion in –situ à transformée de Fourier

La spectroscopie de réflexion infrarouge in situ couplé à l'électrochimie permet l'étude sous contrôle de potentiel, de l'interface électrode-solution. Ainsi, les espèces présentes à la surface de l'électrode et/ou les espèces présentes au voisinage immédiat de l'électrode peuvent être identifiées par le biais de leurs spectres de vibration. Cette étude a été menée sur l'adsorption et l'oxydation du CO et dans des conditions de dégagement de dioxygène afin d'affiner la compréhension du comportement et les propriétés des supports carbonés.

Pour réaliser cette étude, la technique SPAIRS (Single Potential Infrared Reflectance Spectroscopy) a été employée. Cette technique permet de connaître la nature précise des espèces intermédiaires, ainsi que les produits de réaction formés, sur et au voisinage de l'électrode. Cette méthode est basée sur l'acquisition de réflectivités enregistrées à différents potentiels au cours d'une variation lente du potentiel (1 mV.s^{-1}) lors du premier cycle voltamétrique. Les spectres sont enregistrés tous les 50 mV entre 0,05 et 1 V/ERH pour l'électrode à base de platine. Les réflectivités enregistrées résultent de l'accumulation de 128 interférogrammes traités par transformée de Fourier. Des spectres de différence sont obtenus par soustraction d'un spectre enregistré à un potentiel de référence $E_{\text{réf}}$. Afin d'évaluer la stabilité des supports

carbonés aux valeurs de potentiels requises pour réaliser la réaction de dégagement de dioxygène, une chronoampérométrie est effectuée à un potentiel de 1,65 V/ERH. Des spectres IR sont enregistrés au cours du temps, permettant ainsi d'évaluer la résistance à la corrosion des matériaux carbonés.

Un schéma de la cellule spectro-électrochimique utilisée pour les mesures infrarouge en réflexion externe est illustré sur la **Figure II.11**. C'est une cellule classique à trois électrodes dont la géométrie est adaptée à l'appareillage spectroscopique. Elle comprend une contre électrode constituée d'une plaque de carbone reliée à un fil d'or. L'électrode de référence est une électrode réversible à hydrogène. L'électrode de travail est un disque en carbone vitreux de 8 mm de diamètre collé sur un porte-électrode en pyrex. Elle est insérée à l'extérieur de la cellule équipée d'une fenêtre en fluorure de calcium (CaF_2) transparente au rayonnement incident dans le domaine spectral considéré (1000 à 3000 cm^{-1}).

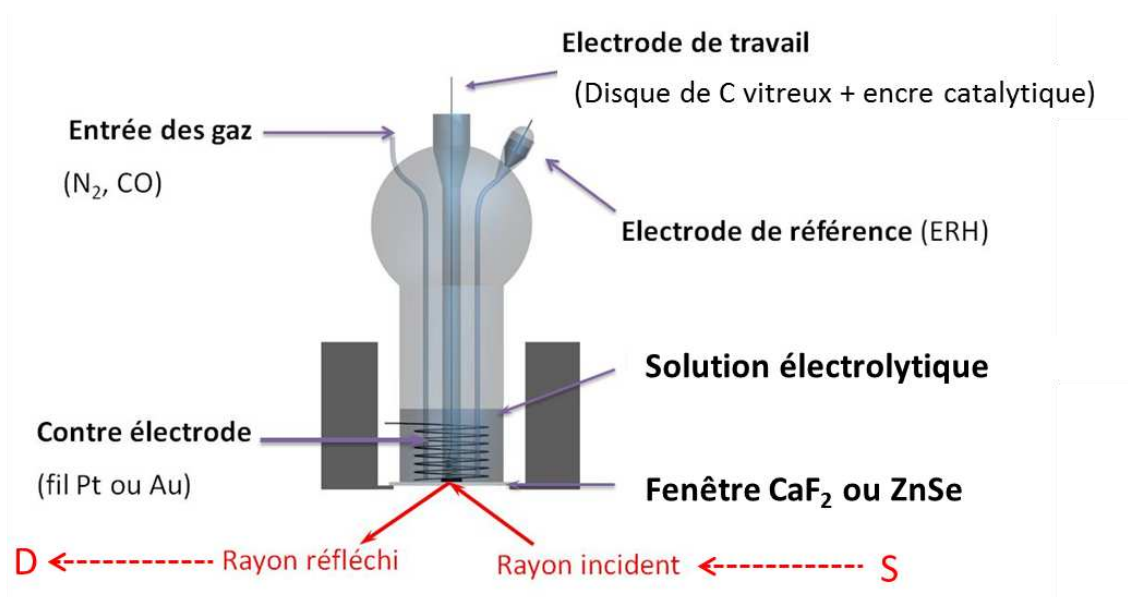


Figure II.11 : Schéma de la cellule spectro-électrochimique utilisée.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre IFS 66v FTIR (Burker) où un élément de réflexion constitué de miroirs a été spécialement conçu pour fonctionner avec un angle d'incidence de 65° par rapport à la normale à la surface de l'électrode. Ce spectromètre est équipé d'une source infrarouge Globar, d'un diaphragme, d'un interféromètre de type Michelson, d'une lame séparatrice en KBr , de miroirs et d'un détecteur HgCdTe très sensible, refroidi à l'azote liquide avant chaque mesure. Le dispositif comprend une pompe à vide afin d'éliminer les interférences provoquées par l'eau et le CO_2 de l'atmosphère.

II.3.2. Procédures électrochimiques

II.3.2.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique qui permet de caractériser les phénomènes ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte sous l'effet d'un champ électrique. La réponse en courant du système électrochimique étudié est enregistrée suite à l'application d'une variation linéaire de potentiel dans le domaine de stabilité de l'électrolyte. Le potentiel d'électrode varie linéairement à une vitesse constante entre deux bornes (potentiel inférieur (E_{inf}) et le potentiel supérieur (E_{sup})). La représentation de l'évolution du courant en fonction du potentiel d'électrode est un voltammogramme. L'allure de celui-ci est dépendant de nombreux paramètres tels que la nature chimique du milieu électrolytique et les bornes E_{inf} et E_{sup} pour un même matériau. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un potentiostat. Le potentiel imposé à l'électrode de travail est contrôlé par l'électrode de référence, et les courants sont mesurés dans le circuit électrique constitué par l'électrode de travail et la contre électrode. Afin de ne pas être limité par les phénomènes faradiques se produisant à la contre électrode, celle-ci doit posséder une surface beaucoup plus importante que celle de l'électrode de travail. Sur un voltammogramme différents phénomènes peuvent être observés. Le courant total mesuré est donc la somme des contributions capacitives induites par la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte et des courants faradiques induits par les réactions d'oxydoréduction ayant lieu à la surface de l'électrode de travail. Les réactions électrochimiques de type oxydation ou réduction sont distinguables sur le voltammogrammes. L'obtention de de courants positif (anodique) est caractéristique d'une réaction d'oxydation et les réactions de réduction sont visualisées par la présence de courants négatifs.

Durant ces travaux de thèse, la voltammétrie cyclique a été utilisée pour obtenir les signatures caractéristiques des différents matériaux catalytiques étudiés dans un milieu donné. Les voltammogrammes ont été enregistrés dans une gamme de potentiel comprise entre 0,1 et 1,55 V vs. ERH pour les oxydes non supportés, et entre 0,7 et 1,55 V vs. ERH pour les oxydes métalliques supportés sur des matériaux carbonés.

II.3.2.2. Polarisation linéaire

La polarisation linéaire repose sur le même principe que la voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel, mais le potentiel ne varie que dans un sens. Cette technique a été utilisée pour évaluer l'activité électrocatalytique des matériaux étudiés vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène. Pour la réaction de dégagement du dioxygène, la courbe de polarisation est enregistrée dans une gamme de potentiel comprise entre 1,2 et 1,8 V vs. ERH en milieu électrolytique saturé en diazote, avec une vitesse de variation du potentiel de 5 mV.s⁻¹ et en imposant une vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant

(paragraphe 3.1.3) de 1600 rpm afin d'éliminer les bulles de dioxygène se formant sur l'électrode au cours du processus réactionnel.

. Pour évaluer l'activité des matériaux catalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène, les courbes de polarisation linéaire ont été enregistrées dans une gamme de potentiel comprise entre 1 et 0,2 V vs. ERH en milieu électrolytique saturé en oxygène. La vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant est successivement fixée à 400, 900, 1600 et 2500 rpm.

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

La mesure des courbes de polarisation linéaire pour la RRO avec l'électrode à disque tournant, permet la caractérisation du processus réactionnel (mécanisme et cinétique). Pour une vitesse de rotation donnée, un courant limite est atteint lorsque la surtension est suffisamment élevée, la vitesse de réaction est donc gouvernée par le transport de matière. L'épaisseur de la couche de diffusion est constante et les profils de concentration sont établis, le courant est alors stationnaire. Ainsi, le courant limite de diffusion est donné par l'équation de Levich :

$$j_l^{diff} = 0,201 nFD^{2/3} \nu^{-1/6} C_0 \sqrt{\Omega} \quad (II.10)$$

avec :

- n : le nombre d'électrons échangés.
- F : la constante de Faraday (96 485 C mol⁻¹).
- D : coefficient de diffusion du dioxygène dans l'électrolyte (1,65.10⁻⁵ cm².s⁻¹).
- ν : viscosité cinématique de l'électrolyte (10⁻² mol cm⁻³).
- C₀ : concentration du dioxygène en solution (0,83 10⁻⁶ mol cm³).
- Ω : vitesse de rotation de l'électrode (rpm).

Dans l'ensemble de la région de variation du potentiel, la densité de courant totale s'exprime en fonction des densités de courant j_l^{diff} et j_k selon l'équation de Koutecky-Levich :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_l^{diff}} + \frac{1}{j_k} \quad (II.11)$$

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

Si on pose $B = 0,201 \text{ FD}^{2/3} \nu^{-1/6} C_0$, l'équation peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nB\sqrt{\Omega}} + \frac{1}{j_k} \quad (\text{II.12})$$

Les droites $1/j = f(1/\Omega^{1/2})$ sont alors tracées pour des valeurs de potentiel déterminées. La pente et l'ordonnée à l'origine de ces droites permettent de déterminer respectivement le nombre d'électrons échangés par molécule de dioxygène lors du processus de réduction ainsi que la valeur de la densité de courant cinétique j_k .

Calcul des pentes de Tafel :

La densité de courant cinétique, j_k , peut s'exprimer en fonction de la surtension η , du courant d'échange j_0 , des taux de recouvrement à E et E_{eq} respectivement θ et θ_e et de la pente de Tafel b , en utilisant le courant d'adsorption de O_2 sur le catalyseur j_l^{ads} et le courant limite de diffusion associé à la diffusion du dioxygène à travers le film constitué par la couche catalytique j_l^{film} [213, 214] :

$$\frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_l^{ads}} + \frac{1}{j_l^{film}} + \frac{1}{j_0 \frac{\theta}{\theta_e} \exp(|\eta/b|)} = \frac{1}{j_l} + \frac{1}{j_0 \frac{\theta}{\theta_e} \exp(|\eta/b|)} \quad (\text{II.13})$$

Pendant le processus catalytique, l'étape d'adsorption est plus rapide que l'étape de transfert d'électrons, ce qui permet d'émettre l'hypothèse que les taux de recouvrement à E et E_{eq} sont égaux, à chaque potentiel. Le terme j_l de l'équation (5) regroupe les deux densités de courant limites d'adsorption d' O_2 et de diffusion à travers le film qui sont caractéristiques de la couche catalytique étudiée et ne dépendent ni de la vitesse de rotation de l'électrode, ni du potentiel d'électrode appliqué. De plus, sachant que $\lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_l}$ on peut écrire :

$$\eta = E - E_{eq} = -b \left[\ln \frac{j_l}{j_0} + \ln \frac{j_k}{j_l - j_k} \right] \quad (\text{II.14})$$

Ainsi, en traçant $\ln \frac{j_k}{j_l - j_k} = f(\eta)$, on obtient une droite de pente b (Pente de Tafel). La densité de courant d'échange j_0 peut alors ensuite être déterminée [215].

Pour la RDO, Les courbes de polarisation enregistrées à une vitesse de rotation de l'électrode de 1600 rpm ont permis de déterminer, en se plaçant dans le cadre de l'approximation de Tafel, les paramètres cinétiques de la réaction (pente de Tafel, densité de courant d'échange) à partir des droites de Tafel obtenues en traçant les courbes $E = f(\log j)$, d'après l'équation (II.15) :

$$\eta = E - E_{eq} = b \times \log \frac{j}{j_0} \quad (\text{II.15})$$

Pourcentage de peroxyde d'hydrogène et nombre d'électrons échangés :

Cette technique consiste à appliquer une polarisation linéaire cathodique au disque, et à maintenir l'anneau à une valeur de potentiel constante de 1,20 V *vs.* ERH. Au cours du processus de réduction du dioxygène, le disque permet de mesurer le courant de réduction, tandis que l'anneau permet de mesurer le courant lié à l'oxydation du peroxyde formé au cours du processus de réduction sur le catalyseur. Ainsi, il est possible de calculer la sélectivité de la réaction par mesure directe de la quantité de peroxyde d'hydrogène produite et donc de calculer le nombre d'électron échangés par molécule de dioxygène. Le courant mesuré à l'anneau dépend de la configuration géométrique de l'électrode. Le courant sur l'anneau (I_R) et celui sur le disque (I_D) sont reliés par le coefficient de collection N , défini par l'équation :

$$N = -I_R/I_D \quad (\text{II.16})$$

avec :

- I_R : le courant de l'anneau.
- I_D : le courant du disque.
- N : le coefficient de collection.

Pour calculer le coefficient de collection (N), on utilise le couple ferrocyanure/ferricyanure. Ce couple est choisi car ses demi-réactions sont à un électron et sont complètement réversibles. Le coefficient (N) est déterminé suite à l'acquisition des courants sur le disque et sur l'anneau à différentes vitesses de rotation dans un milieu électrolytique de type KOH 1 mol.L⁻¹ contenant du K₃Fe(CN)₆ à la concentration de 10 mmol.L⁻¹. Pour le système utilisé le coefficient de collection est de 22,1 %.

Une fois le coefficient de collection connu, le pourcentage de peroxyde d'hydrogène produit lors de la réaction et le nombre d'électrons échangés par molécule de dioxygène lors de la réaction peuvent être déterminés à l'aide des équations suivantes :

$$\% \text{HO}_2^- = 200 \times \frac{I_{a/N}}{I_d + I_{a/N}} \quad (\text{II.17})$$

$$n = 4 \times \frac{I_d}{I_d + I_{a/N}} \quad (\text{II.18})$$

II.3.2.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique consistant à imposer une densité de courant constante à l'électrode de travail. Le potentiel de l'électrode de travail est alors variable et est

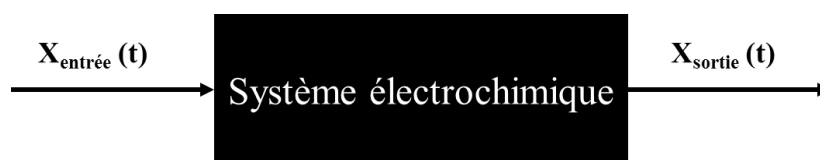
enregistré en fonction du temps. Cette technique a été utilisée pour l'évaluation de la stabilité des catalyseurs lors de cycles réalisés par alternance dans des domaines de courant permettant respectivement aux réactions de dégagement et de réduction du dioxygène de se produire. Cette alternance permet de mimer le fonctionnement d'une électrode positive réversible implémentant une batterie métal-air. Des densités de courant respectives de -10 mA/cm^2 (réaction de réduction du dioxygène) et de $+10 \text{ mA/cm}^2$ (réaction de dégagement de dioxygène) ont été imposées à l'électrode de travail sous flux d'oxygène. Chaque cycle a une durée de 4 h. Plusieurs cycles ont été enregistrés dans l'objectif d'évaluer la stabilité des matériaux d'électrode en réversibilité sur une longue durée.

II.3.2.4. Le CO-Stripping

Cette expérience consiste à adsorber sous contrôle de potentiel une monocouche de CO à la surface d'une électrode de platine. Par la suite, cette monocouche est désorbée par oxydation du CO en CO_2 lors de l'application d'une variation linéaire positive de potentiel à l'électrode de travail. Tout d'abord, 20 cycles de voltammétrie cyclique sont réalisés, à une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} entre 0,05 et 1,2 V/ERH, à 25°C , dans un électrolyte de type H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ préalablement dégazé et maintenu sous atmosphère inerte. L'électrode de travail est alors maintenue sous contrôle de potentiel à 0,1 V/ERH (E_{ads}). Le CO est introduit dans l'électrolyte par barbotage. Après 10 minutes, le CO est chassé de l'électrolyte par barbotage d'azote pendant 20 minutes. Le potentiel de l'électrode restant maintenu à 0,1 V/ERH. Ensuite, deux Voltammogrammes sont enregistrés à 5 mV.s^{-1} , de 0,05 à 1,2 V/ERH. Sur le premier cycle, un pic associé à l'oxydation de la couche de CO adsorbée apparaît. La surface de ce pic permet d'estimer la surface électrochimiquement active du platine pour le catalyseur considéré. La position de ce pic permet quant à elle, de tirer des conclusions sur les propriétés structurales et électroniques de la surface catalytique à base de platine.

II.3.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique électrochimique non stationnaire qui permet la caractérisation de l'état de surface d'une électrode au cours d'un processus électrochimique se déroulant à l'interface électrolyte/électrode. Cette technique repose sur le concept de la fonction de transfert couplant la réponse du système, vue comme une « boîte noire », à une perturbation du système d'entrée :



Comme il s'agit d'analyser des fonctions variant de manière sinusoïdale au cours du temps autour d'une valeur d'équilibre, on utilise la notation complexe correspondante :

$$\bar{X} = X_0 + \Delta X e^{j(\omega t + \phi)} \quad (\text{II.19})$$

où X_0 désigne une valeur d'équilibre de X , ΔX désigne l'amplitude de la fonction $X(t)$ par rapport à cette valeur d'équilibre, ω la pulsation de la variation sinusoïdale et ϕ la phase de ce signal.

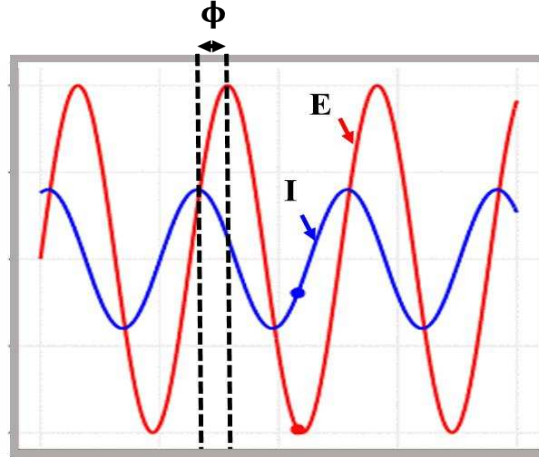


Figure II.12 : Signaux sinusoïdaux du courant et du potentiel présentant un déphasage.

Dans la problématique électrochimique, le signal d'entrée est généralement le potentiel et le signal de sortie le courant, de sorte que la fonction de transfert est définie comme l'admittance : $\bar{Y} = I/E$ ou l'impédance : $\bar{Z} = 1/\bar{Y}$.

Cette impédance complexe peut se mettre sous la forme :

$$\bar{Z} = Z' - jZ'' = |Z(\omega)|e^{j\phi} \quad (\text{II.20})$$

où ϕ représente le déphasage entre courant et potentiel et $|Z(\omega)|$ représente le module de l'impédance (**Figure II.12**). C'est précisément le module et le déphasage de cette impédance que l'on va s'attacher à déterminer pour caractériser le système électrochimique.

Lors de ces travaux de thèse, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le mécanisme de dégagement de dioxygène et sur la nature des sites actifs impliqués. Ces mesures ont été effectuées à un potentiel donné avec une amplitude imposée de 10 mV dans une gamme de fréquences entre 50 kHz et 10 mHz.

Afin d'extraire les paramètres intrinsèques des diagrammes d'impédance enregistrés (Nyquist et Bode), le logiciel Zview® a été utilisé afin d'établir des circuits équivalents. Ce logiciel dispose d'un algorithme permettant de modéliser la réponse en fréquence de l'interface électrode/électrolyte d'extraire ses caractéristiques électriques (Résistances, capacités, ...).

CHAPITRE III : Effet du taux de réduction de l'oxyde de graphène sur la corrélation entre propriétés physiques et électrocatalytiques pour des composites de type métal/rGO et oxyde métallique/rGO.

III.1. Démarche scientifique

En électrocatalyse, les phases actives nanostructurées sont communément dispersées sur un support qui doit posséder une conductivité électronique élevée. Ce support doit en outre permettre une augmentation de la surface catalytique exposée ainsi qu'une diminution de l'agglomération et de la coalescence des particules sous conditions de fonctionnement. D'autre part, il peut dans certains cas engendrer une modification notable des propriétés catalytiques du matériau. En effet, il est susceptible d'affecter profondément les propriétés électroniques du matériau et donc la densité électronique sur les atomes de surface responsables de l'activité catalytique. Actuellement, le matériau le plus utilisé en tant que support est un noir de carbone (Vulcan XC 72). Ce support est largement employé en raison de sa surface spécifique ($254 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et de sa conductivité électronique élevée de $3,3 \text{ S.cm}^{-1}$ [216]. Cependant, ce matériau n'est que faiblement approprié dès lors que l'application visée requiert l'application d'une valeur de potentiel élevée. C'est notamment le cas pour les réactions de réduction et de dégagement de dioxygène qui constituent le cadre réactionnel étudié dans ce travail de thèse. En effet, le potentiel standard du couple CO_2/C est relativement faible ($E^\circ = 0,207 \text{ V vs. ERH}$) ce qui autorise une corrosion du matériau carboné à de faibles valeurs de potentiels. Bien que cette réaction de corrosion soit cinétiquement lente, des mesures par spectroscopie de masse couplée à l'électrochimie ont permis de mettre en évidence lors de l'étude d'un catalyseur à base de platine supportée sur Vulcan XC 72 que le phénomène de corrosion avait lieu à des potentiels de l'ordre de $0,96 \text{ V vs. ERH}$ en milieu acide [217]. Ce potentiel restant notamment inférieur au potentiel de début de réaction observé lors de l'étude de la réaction de réduction du dioxygène sur des catalyseurs à base de Pt, il devient nécessaire de substituer le Vulcan XC 72 par d'autres types de matériaux. Ces matériaux doivent avoir une conductivité électronique élevée, avoir une surface spécifique la plus grande possible, être résistants à la corrosion et permettre un ancrage fort des phases actives. Les recherches s'orientent aujourd'hui vers différents types de supports alternatifs :

- Les matériaux carbonés nanostructurés présentant un degré de graphitisation élevé (dérivés du graphène, nanotubes,...)
- Les composites carbone-oxyde (TiO_2 -carbone)

- Les oxydes conducteurs (matériaux à base de TiO_2 dopé, carbures, nitrures)

Dès lors, la synthèse d'un catalyseur nanostructuré passe bien évidemment par le contrôle de la composition chimique et des propriétés morphostructurales de ce dernier mais aussi, par le contrôle de l'interaction entre le support et la phase active. Cette interaction va différer en fonction des propriétés chimiques du support et de celles de la phase active. Dans le cadre de ce chapitre, des oxydes de graphène réduits présentant différents degrés de graphitisation ont été utilisés en tant que support. La croissance des phases actives à la surface du support s'est effectuée suite à nucléation hétérogène afin de favoriser une interaction forte matériau carboné-phase active. Deux types de phases actives ont été déposées : des nanoparticules de platine et des cobaltites de cobalt nanostructurées. Dans le premier cas, l'étude de la réaction d'électrooxydation du CO sur les nanoparticules de platine a permis de sonder les propriétés du support et en particulier de sonder l'effet de la polarisation induite par les atomes d'oxygène sur le squelette carboné. Dans le second cas, l'effet de l'interaction forte entre les cobaltites de cobalt et le support carboné sur la stabilité des matériaux à des valeurs de potentiel élevées a pu être mis en lumière. Néanmoins, comme nous le verrons au cours de ces deux études ces effets sont contrebalancés par la modification de la conductivité électronique du matériau carboné qui évolue en fonction de son degré de réduction.

En outre, une étude sur l'effet du degré de réduction de l'oxyde de graphène sur l'activité et la stabilité des nanocomposites Co_3O_4 / rGO vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène a été réalisée. Il a été montré à travers cette étude que la présence de groupements oxygénés greffés sur la surface de l'oxyde de graphène permet la création d'une forte interaction avec les nanocristaux du Co_3O_4 . L'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RRO dépend à la fois de cette interaction et de la conductivité du support carboné. Cependant, l'activité vis-à-vis de la RDO est fortement liée à la conductivité électrique du RGO. L'étude de la stabilité électrocatalytique envers la RDO montre que la présence

III.2. Effet de la réduction progressive de l'oxyde de graphène sur l'activité catalytique de nanoparticules de platine vis-à-vis de l'électro-oxydation de la molécule de CO.

(Effect of gradual reduction of graphene oxide on the CO tolerance of supported platinum nanoparticles)

Cette première partie du travail a fait l'objet de la publication suivante : *Carbon*, 111, 2017, 849-858. La partie expérimentale de l'article publié a été retirée et placée dans la chapitre II de ce manuscrit de thèse.

I. Abidat¹, C. Morais^{1*}, S. Pronier¹, N. Guignard¹, J.D. Comparot¹, C. Canaff, T. W. Napporn¹, A. Habrioux^{1*}, A.-S. Mamede², J.-F. Lamonier², K.B. Kokoh¹

¹Université de Poitiers, IC2MP CNRS UMR 7285, 4 rue Michel Brunet - B27, TSA 51106, 86073 Poitiers, Cedex 9, France.

²Univ. Lille, CNRS, ENSCL, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

Abstract: Gradually reduced graphene oxide materials were successfully synthesized by performing successive chemical treatments on graphite oxide synthesized using Hummers' method. These materials were deeply characterized using complementary spectroscopic techniques (X-ray induced photoelectron spectroscopy, UV- spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy). It was shown that reduction processes allow removing oxygenated functional groups. Nevertheless, defects in the carbon structure materials formed subsequently to the oxidation step remain after such reducing treatments. CO stripping coupled with in-situ Fourier transform infrared spectroscopy measurements revealed that the reduction extent of the carbon-based materials affects the electron density on Pt thus engendering modifications in the adsorption strength of CO molecule.

III.2.1. Introduction

The primary goal of supports in catalysis is to disperse nanoscaled materials in order to obtain well-dispersed active centers and to avoid their agglomeration and/or coalescence upon operating conditions. Nevertheless it has been clearly shown that the support could also greatly affect the behavior of a catalyst [218-224]. It can be first affected by the occurrence of a strong metal-substrate interaction between metal centers and substrate materials such as oxides [220] or graphitic carbon-based materials [225-227]. This effect has been extensively studied on CO tolerance of supported platinum nanoparticles [225-229]. Furthermore,

the presence of oxygenated functional groups grafted onto the surface of carbon-based materials also affects the material catalytic behavior towards CO electrooxidation. Nevertheless the oxygenated chemical group effect on the reaction kinetics remains unclear. It was indeed reported that the presence of oxygen containing functional groups could be responsible for both increasing and decreasing the catalyst dispersion, thus affecting the reaction process. These chemical groups are either supposed to act as anchoring sites for platinum particles [230, 231] thus enhancing the catalyst dispersion or believed to be responsible for increasing platinum particles agglomeration. As the CO electrooxidation kinetics is sensitive to particle size [232, 233] and agglomeration degree [234], these morphostructural changes are of high interest.

In this study, different reduced graphene oxide materials were synthesized by performing successive chemical treatments on graphite oxide obtained from Hummers' method as starting material. The morphostructural properties of the obtained materials were first examined by means of spectroscopic techniques. Then, low-platinum mass loading catalysts were synthesized using a microwave-assisted polyol method. Whatever the studied sample, platinum nanoparticles exhibit the same size and similar agglomeration degree. The platinum centers "electronic state" was then electrochemically probed using carbon monoxide as molecular probe and by performing CO stripping experiments coupled with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements. The effect of the support on the electronic properties of platinum nanoparticles was furthermore investigated by X-ray photoelectron Spectroscopy (XPS). This study is a relevant and important contribution in the electrocatalysis research field since it provides new insights in the understanding of the platinum-carbon interaction. It indeed unambiguously shows how the surface properties of the carbon substrate can affect the electronic properties of supported platinum particles. The management of this interaction is a key issue for the development of active and stable catalysts for fuel cell applications.

III.2.2. Results and discussion

III.2.2.1. Physico-chemical properties of carbon-based substrates

Infrared spectroscopy is a suitable tool to investigate the chemical nature of the functionalities grafted onto the surface of the different carbon-based substrates. Nevertheless, it should be noticed the assignment using the only FTIR transmission technique is not straightforward as different chemical species might have more than one contribution in the same spectral region. FTIR transmission spectra measured on the different carbon-based materials are shown in Fig III.1. The spectrum of GO sample (Fig III.1d) shows numerous bands in the 500-4000 cm^{-1} spectral region. These absorption bands can be mainly attributed to the presence of oxygen containing functional groups proving that both basal plane and edges of graphite have been functionalized with oxygenated chemical groups [235]. The broad band in the 3000 - 3700 cm^{-1} spectral region arises from the presence of hydroxyl (C-OH) and carboxyl groups (COOH) as well as water

(symmetric and asymmetric stretching modes). Indeed water molecules might be either intercalated between GO sheets or physisorbed on their surface. The presence of carboxyl groups is confirmed by the band centered at 1614 cm^{-1} (C=O symmetric stretching) while that at 1730 cm^{-1} is most likely due to the presence of ketones (C=O symmetric stretching). The former band might also include a contribution from water deformation vibration. The presence of carboxyl groups is further confirmed by the weak band at 1356 cm^{-1} . The absorption band at 1220 cm^{-1} has been assigned to the symmetric stretching of epoxy groups. However, this band may also originate from a ketone/benzoquinone or correspond to the C-O stretch mode of an alcohol function. The presence of epoxides may be confirmed by the spectral feature observed at *ca.* 840 cm^{-1} attributed to the asymmetric stretching vibration of epoxy groups. The assignment of contributions between 900 and 1200 cm^{-1} spectral region is not straightforward as vibration bands in this spectral region may arise from hydroxyls, carboxyls, ethers or epoxides. In particular the band observed at 1053 cm^{-1} may be attributed to a C-O stretch in C-OH or C-O-C functional groups. Finally, the spectral feature nearby 600 cm^{-1} indicates the presence of ether groups (asymmetric stretching) while the band at 965 cm^{-1} may be assigned to the deformation vibration of O-H.

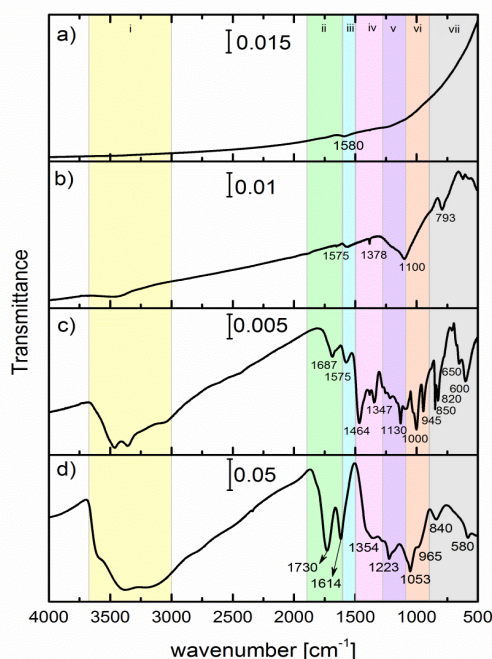


Figure III.1. FTIR transmission spectra obtained for carbon-based materials: a) Vulcan XC 72, b) RGO-HR, c) RGO-MR, and d) GO materials. Vibrational modes are shown for: (i) hydroxyls (C-OH, $300\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$) with possible COOH and H_2O contributions, (ii) ketones (C=O) and carboxyls (C=OOH), (iii) sp^2 -hybridized C=C, (iv) carboxyl and carbonate, (v) epoxy groups, ketone/benzoquinone, C-O stretch modes of alcohol function, ethers (vi) hydroxyls, carboxyls, ethers and epoxy groups (vii) ethers and epoxy groups. The regions (iv) to (vii) refer to the chemical species presenting overlapped infrared wavenumbers above 1500 cm^{-1} [21].

The spectrum obtained for RGO-MR material (Fig III.1c) reveals that the mild reduction treatment mainly affects hydroxyl, carboxyl and carbonyl bands. Besides, the removal of some oxygen containing functional groups results in an apparent higher spectral resolution as the interactions between chemical functionalities responsible for spectral broadening become weaker. Indeed, this removal taking place during the reduction treatment results in a decrease of interactions between the different chemical species and consequently a higher spectral resolution but slight shifts of vibration bands may also occur. In particular, the band at 840 cm^{-1} (FWHM $\sim 55\text{ cm}^{-1}$) in the FTIR spectrum obtained for GO was assigned to asymmetric stretching vibration of epoxy groups. In the corresponding spectral region two sharp bands at 820 cm^{-1} and 850 cm^{-1} are observed for the RGO-MR material. So, the band at 850 cm^{-1} may be attributed to antisymmetric stretching vibration of epoxy groups while the band at 820 cm^{-1} may be assigned to the C-O-C symmetric stretching of furan-like ethers (the corresponding antisymmetric stretching occurring at ca. 1130 cm^{-1}). The main contributions to the spectrum obtained for this carbon-based substrate material arising in the $600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ spectral region and are therefore assigned to epoxy and ether groups. The vibration bands at 1454 cm^{-1} are consistent with the presence of carbonates arising from the chemical treatment. Moreover, the band observed at 1575 cm^{-1} is not related to oxygen groups but with the stretch vibration of sp^2 hybridized C=C. Its intensity depends on the environment, being stronger when out of plane species are removed thus restoring the C=C bonds. This vibration band is also clearly visible in the FTIR spectra of highly reduced RGO-HR (Fig III.1b) and Vulcan XC 72 (Fig III.1a) materials. The other weak spectral features observed for the former material point out the presence of ether and benzoquinones functions [235]. In conclusion it can be stated that the Hummer's method results in a GO material presenting strong vibration bands assigned to C=O/COOH, C-O-C and C-OH groups. The reduction method proposed herein is effective to the removal of almost all the oxygen containing functional groups. Indeed, in the RGO-HR material only residual ether and quinone groups were observed. Nevertheless, it should be noticed that many of the above mentioned chemical species have more than one contribution in the same spectral region and therefore the assignment using the only FTIR transmission technique is not straightforward.

In order to get further insights on the nature of the functionalities grafted onto the surface of the different carbon-based XPS technique was also undertaken. The decomposition of the XPS C 1s spectrum of GO sample (Fig. III.2c) reveals several contributions due to oxygenated functional groups with the presence of a graphitic structure. Indeed, the asymmetric component at low binding energy (BE) at 284.5 eV accompanied with the component at 290.9 eV are assigned to sp^2 C=C bond and $\pi \rightarrow \pi^*$ transition, respectively. The fraction of graphitic structure is estimated to 24% of total carbon. The other components are attributed to sp^3 C-C, C-H (285.0 eV), C-OH, C-O-C (286.5 eV), C=O (287.9 eV) and O-C=O (289.0 eV) groups. It is obvious that the Hummer's method generated mostly hydroxyl and/or ether groups (45%)

at the surface of the material. A last component at lower BE is detected around 284.0 eV. This might possibly be assigned to defects in the sp^2 lattice [236, 237]. Its intensity is greatly affected by the reduction treatment confirming therefore that this peak is related to defects sites bonded to oxygen atoms. The RGO-MR C 1s spectrum (Fig III.2b) shows an increase of graphite proportion until 53% and a significant decrease of C-OH, C-O-C functional groups until 11%. The proportion of carbonyl and carboxyl groups remains relatively constant (around 7% and 2%, respectively) and a new component at 289.5 eV is detected and assigned to the formation of carbonates. The lower BE component is still present but its intensity is significantly decreased. The RGO-HR C 1s spectrum (Fig III.2a) shows a continuous increase of graphitic structure (64%) and clearly reveals the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition at higher BE. The high temperature treatment allows the almost removal of adventitious carbon and oxygenated groups in agreement with IR results.

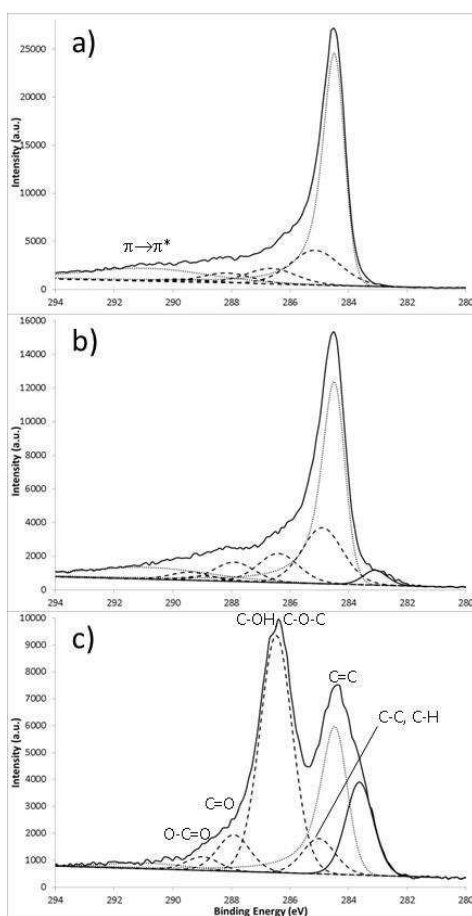


Figure III.2. XPS C 1s spectra obtained for carbon-based materials: a) RGO-HR, b) RGO-MR, and c) GO materials.

After getting information on the surface chemical properties of these different carbon-based materials, it is of utmost importance to characterize the effect of these functional groups on the electronic properties of these materials. In this way, UV-vis spectroscopy is a powerful tool. It provides information on the long-

range order of graphitic lattice as well as on the electronic properties of each carbon-based material. Spectra obtained with the different carbon-based materials are shown in Fig III.3.

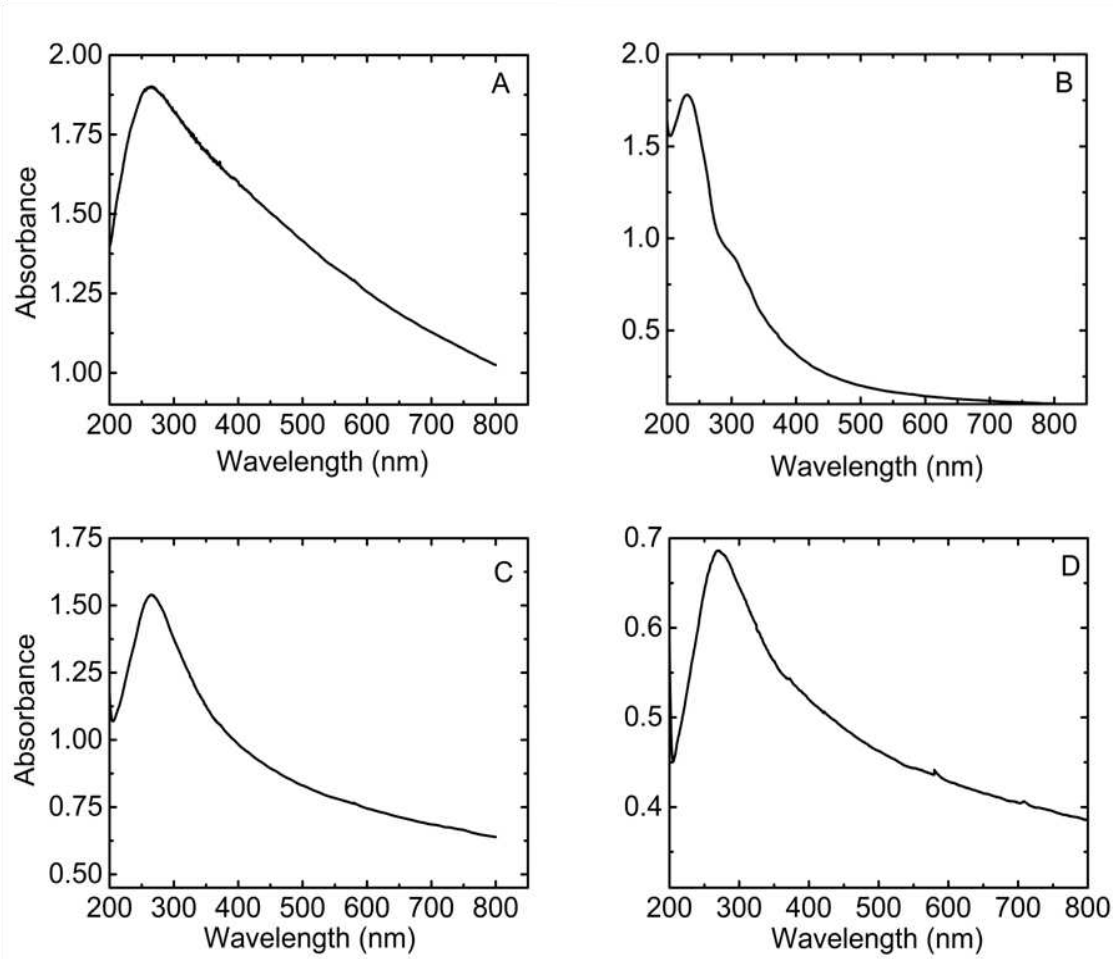


Figure III.3. UV-vis spectra recorded with A) Vulcan XC 72 B) GO and C) RGO-MR D) RGO-HR samples.

The UV-Vis. spectrum of GO exhibits a broad absorption band centered at *ca.* 235 nm corresponding to the well-known $\pi \rightarrow \pi^*$ transition [238] associated with the presence of C=C bonds. Another broad band can be seen at *ca.* 300 nm. This spectral feature corresponds to $n \rightarrow \pi^*$ transition associated with the presence of C=O bonds [238]. The presence of these chemical groups is due to the oxidation of the graphite powder. It can be observed that $\pi \rightarrow \pi^*$ transition is red-shifted for RGO-MR and RGO-HR samples. This red shift can be explained by the partial restoration of the conjugated structure of graphite. It is mostly probable that sp^2 clusters in GO are insulated both by functional groups and defective areas. Reductive treatments lead to the removal of oxygenated chemical groups and consequently to a greater connectivity between sp^2 clusters. This is undoubtedly responsible for restoring the conductive pathways in the carbon-plane, thus enhancing the electronic conductivity of the material. Direct optical band gaps of the different carbon-based materials have been determined by using Tauc's transformation of spectra shown in Fig III.2 according to previous

reports [238]. The optical band gap was calculated using Tauc's plot, wherein, the absorption coefficient varies as a function of photon energy according to the following equation [239]:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.1})$$

where the value of n depends on the type of transition and α is the absorption coefficient. For $n = 1/2$, the determination of direct allowed band gap can be performed [240]. α can be determined from the following equation [241]:

$$\alpha = \frac{1}{d} A \quad (\text{III.2})$$

where d is the path length of the solution and A is the absorbance.

Tauc's plots obtained with the different carbon-based substrates are shown in Fig III.4.

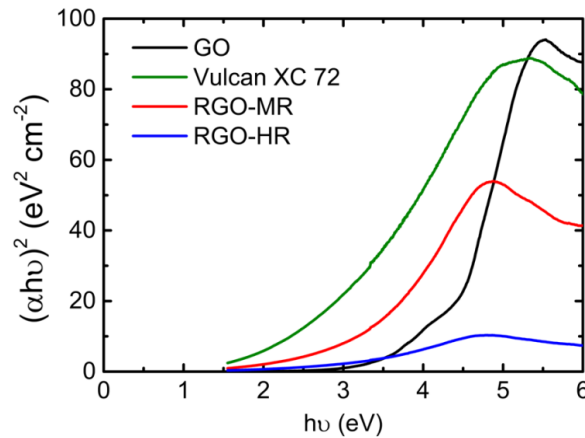


Figure III.4. Tauc's plots obtained for each carbon-based material from data presented in Fig III.3. These plots have been used for the determination of direct optical band gaps.

From Figure III.4, it can be stated that it is difficult to assign a very precise band gap value for these materials in reason of their heterogeneous structure. They can indeed be represented as heterogeneous sp^2/sp^3 carbon-based materials possessing different sp^2/sp^3 ratios. The measured direct optical band gaps ranges for GO, RGO-MR, RGO-HR and Vulcan XC 72 are respectively of ca. 3 - 4.2 eV, 1.3 - 3.2 eV, 1.2 - 2.9 eV and 1 - 2.8 eV. The electronic conduction in GO material is performed by tunneling processes between the different insulated sp^2 clusters of the structure [242]. In this way the optical band gap can be considered as a measurement of the potential barrier for the transport of charge carriers. This barrier appears in reason of the oxidation process leading to the formation of numerous sp^3 -hybridized carbon atoms disrupting the conjugated network of graphite [242]. Besides, as the distance between sp^2 clusters increases,

the probability for charge carriers to overcome potential barrier decreases and as a result, electronic conductivity decreases. In this way, it can be stated that the electronic conductivity of the different investigated carbon-based materials can be classified as follows: Vulcan XC 72 > RGO-HR > RGO-MR > GO. The conductivity of the material can thus be partially restored by performing chemical treatments aiming at removing oxygen atoms from the surface. Reduced graphene oxide materials can be thus potentially considered as semi-metals [243].

Complementary information concerning lattice defects and long-range order of the graphitic lattice can be obtained by characterizing vibration modes of the different carbon-based materials. The structural properties of the different carbon-based materials used as substrates were then investigated using both Raman spectroscopy. Raman spectra recorded in the 1100-1650 cm^{-1} spectral range are shown in Fig III.5.

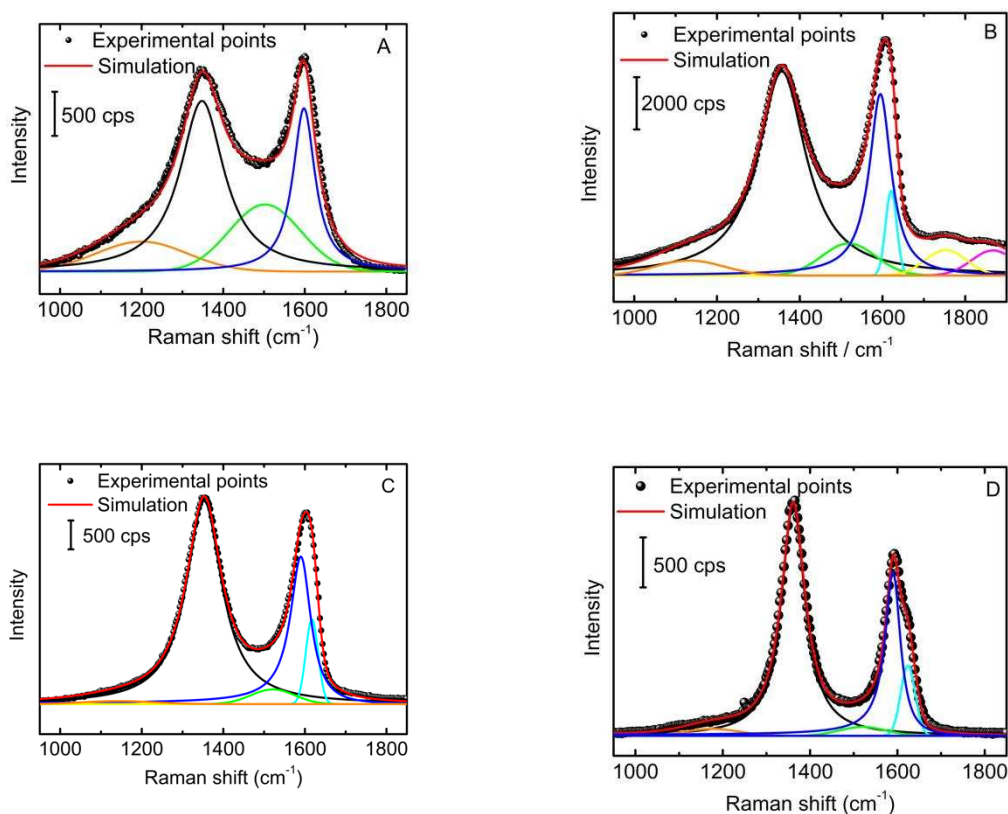


Figure III.5. Raman spectra recorded with A) Vulcan XC 72, B) GO Hummers C) RGO-MR D) RGO-HR.

This spectral region clearly exhibits several overlapping lines. The first one located at ca. 1160-1180 cm^{-1} is commonly associated with the presence of sp^3 rich phases (polyene-like structures) [244-246]. The second one, associated with the D mode (A_{1g} symmetry) is located at ca. 1350 cm^{-1} [247]. It is associated with

the disorder induced in the nanomaterial [244]. The third one is centered at $\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ and has been attributed to the presence of amorphous sp^2 phase [248]. The well-known G-band is centered at $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$ [207]. It is associated with doubly degenerated E_{2g} mode [244]. This spectral feature provides information about the in-plane vibration of sp^2 -bonded carbon atoms. Another mode can be identified at $\approx 1620 \text{ cm}^{-1}$ for carbon GO and RGO-MR samples. This line corresponds to the well-known D' mode and is related to the presence of intercalated graphite compounds [249]. In graphite-like structure its intensity is related to the amount of defects [250]. Additional modes can be observed for RGO-MR sample. These lines are attributed to the presence of carbonyl chemical groups grafted onto the surface of the carbon-based material. Spectral decompositions of the different spectra were performed. In line with literature, lorentzian line shapes were used to simulate D and G modes [207] whereas other bands were fitted using a gaussian lineshape [207, 209]. Several conclusions can be drawn by simply looking at the morphology of the different Raman spectra. D' mode is not observed for Vulcan XC-72 sample since it probably interferes with the G mode. The magnitude of D' mode could be basically thought to be similar for GO, RGO-MR and RGO-HR samples, testifying that these materials possess similar defect densities. However, it should be noted that the energy of D' mode can in some extent be sufficiently low to strongly overlap with G mode, thereby making it difficult to draw conclusions. The huge magnitude of the line observed at $\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ shows that both Vulcan XC 72 and GO samples are highly disordered along the c-axis, i.e. between the different graphene layers composing the carbon structure [207]. From the intensity of this Raman line for the different materials, it can also be stated that the amount of sp^2 -rich amorphous phases decreases as the reduction degree of the carbon-based material increases. Moreover, the magnitude of the line located at $\approx 1180 \text{ cm}^{-1}$ is huge both for Vulcan XC 72 and GO samples. This attests that these two materials contain largely sp^3 rich phases than RGO-MR and RGO-HR samples. As a result of the fitting procedure, several parameters characterizing the long-range order of the graphitic structure for the different samples are shown in Table III.1.

Table III.1: Integrated intensity ratio of D band to G line (I_D/I_G), size of in-plane graphitic domains (L_a). FWHM D corresponds to the full width at half-maximum of D line. L_a represents the in-plane crystallite size determined from Eq 3.

	Vulcan XC 72	GO	RGO-MR	RGO-HR
FWHM D (cm^{-1})	131	141	106	67
FWHM G (cm^{-1})	66	64	61	43
ν_G (cm^{-1})	1598	1594	1592	1589
I_D/I_G	2.1	2.8	2.7	2.3
L_a (nm)	8.0	6.0	6.2	7.2

From Table 1, it can be observed that the width of the D-mode is huge for all samples. This strongly supports the disordered character of these graphitic materials. Nevertheless, it can be observed that for RGO-MR and RGO-HR, the width of the D-mode slightly decreases, testifying that the reduction process enables to obtain a more ordered graphitic structure. This is also confirmed by the evolution of the width of the G mode as well as by the evolution of the G-line position. It is in fact well-known that G-mode of disordered graphitic materials is blue-shifted [251]. The I_D/I_G ratio is commonly used to evaluate the degree of graphitization of a carbon-based material. It also allows evaluating the in-plane crystallite size (L_a). One of the commonly used relations to calculate L_a value is the following one [210]:

$$L_a \text{ (nm)} = 2.4 \times 10^{-10} (\lambda_{\text{laser}})^4 \cdot \frac{I_G}{I_D} \quad (\text{III.3})$$

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

From the calculated L_a values (Table III.1), it can be stated that all samples exhibit nearly similar in-plane crystallite sizes. The increase of the in plane crystallite size observed with RGO-MR and RGO-HR samples value is rather low. In such a way, it can be considered that reduction processes allow removing oxygenated functional groups (as shown from FTIR and XPS studies), but defects in the carbon structure materials formed subsequently to the oxidation step remain and all materials possess similar in-plane graphitic crystallite sizes. Nevertheless, the connectivity between sp^2 clusters is restored by chemical treatments aiming at reducing the surface of the carbon-based materials, thus enhancing their electronic conductivity.

III.2.2.2. Morphostructural properties of platinum supported catalysts

The Pt-based catalysts were synthesized using a microwave assisted polyol method. The metal loadings are respectively of 16.7, 15.2, 12.8 and 16.4 wt. % for Pt/Vulcan XC 72, Pt/GO, Pt/RGO-MR and Pt/RGO-HR, respectively. This proves that this synthesis procedure is well-adapted for the control of the platinum loading. This is needed to carefully evaluate the effect of the surface chemistry of the different substrates on the dispersion of platinum particles. These catalysts were first analyzed using transmission electron microscopy. The morphology and dissemination of Pt particles for each sample can be observed in Fig III.6a - d. Corresponding size distributions are shown in Fig III.6e - h. It can be easily observed that the dispersion of particles is nearly similar for Pt/Vulcan XC 72, Pt-GO and Pt-RGO-MR samples. As a conclusion, for these low metal loading catalysts, the dispersion of Pt particles seems to be unaffected by the presence of surface oxygenated chemical groups. For Pt/RGO-HR catalyst, some agglomerates can be however observed. For all catalysts, the average diameter of platinum particles is nearly the same (*ca.* 2 nm).

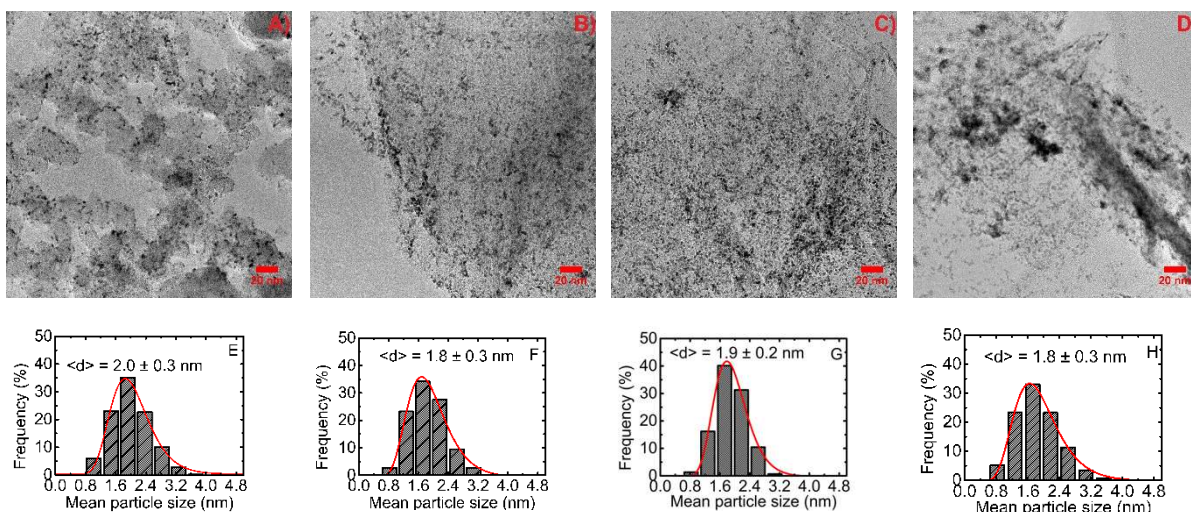


Figure III.6. Low-magnification images of Pt/Vulcan XC 72 (A), Pt/GO (B), Pt/RGO-MR (C) and Pt/RGO-HR (D) catalysts. Size distribution of Pt particles obtained by counting 500 isolated Pt particles for Pt/Vulcan XC 72 (E), Pt/GO (F), Pt/RGO-MR (G) and Pt/RGO-HR (H) samples.

III.2.2.3. CO stripping experiments

Figure III.7 shows CO stripping voltammograms as well as the subsequent cyclic voltammogram for Pt/Vulcan XC 72, Pt-GO, Pt-RGO-MR and Pt-RGO-HR catalysts.

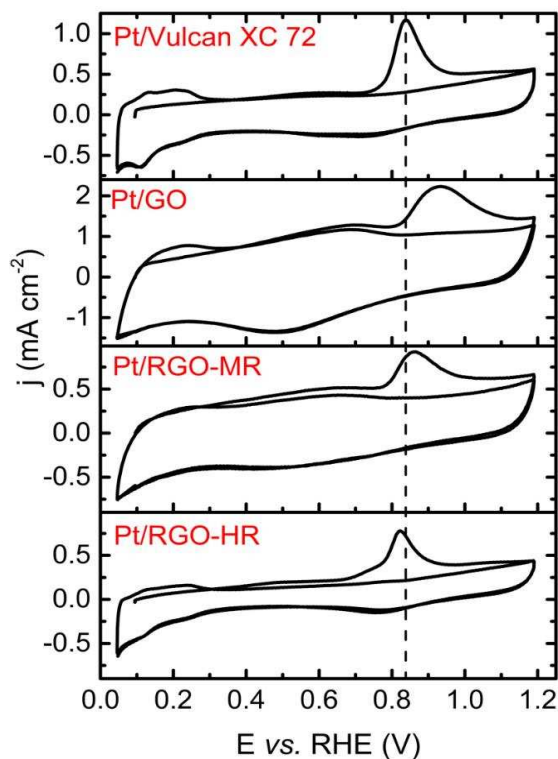


Figure III.7. CO stripping voltammograms recorded in a N_2 saturated H_2SO_4 (0.5 mol L^{-1}) electrolyte. CO was adsorbed at 0.1 V vs. RHE. Scan rate = $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

For all catalysts, considering the first voltammetric cycle, the absence of hydrogen desorption peaks in the so-called H_{upd} region confirms that in each case platinum surface is fully covered by CO molecules. Additionally, no anodic peak can be observed in the second cyclic voltammogram recorded in the base electrolyte, proving that the CO monolayer is fully oxidized during the first positive going scan. A single CO oxidation peak located at ca. 0.83 V vs. RHE can be observed when Vulcan XC 72 is used as substrate material. For Pt/GO and Pt/RGO-MR catalysts this oxidation peak is shifted toward higher potentials. For these two materials, the single anodic stripping signal is indeed respectively centered at ca. 0.92 and 0.86 V vs. RHE. For Pt/RGO-HR catalyst the main CO stripping peak is shifted towards negative potentials and a shoulder centered at ca. 0.7 V vs. RHE is also observed along with the main oxidation peak. This second contribution could be associated with the presence of small agglomerates [234] in agreement with TEM observations. It can also be assumed that in comparison with Pt/Vulcan XC 72, the onset of CO oxidation is lower for Pt/RGO-MR and Pt/RGO-HR catalysts. The electrochemical behavior of the different catalysts towards CO oxidation can be compared since whatever the considered sample, the average diameter of platinum particles as well as their agglomeration degree are the same. As a conclusion, differences observed between all the catalysts can be attributed both to the surface chemistry of the carbon-based materials and to its interaction with platinum clusters. Two competing mechanisms contribute to differences observed in CO electrooxidation on the surface of the various catalysts. First, the presence of active OH species on the surface of RGO-MR and RGO-HR materials may potentially assist the oxidation of CO at low potentials (i.e. 0.3-0.4 V vs. RHE) [252, 253] and thereby negatively shift the onset of CO oxidation. Additionally, the presence of oxygenated groups grafted onto the surface of strongly oxidized materials such as GO and RGO-MR leads to a huge electron withdrawing effect engendering a decrease in the π -electron density on graphene sheets. As a result, it is mostly probable that the charge transfer from Pt to carbon is enhanced [254], thus decreasing the electron density on platinum. As a consequence CO adsorption energy is increased [254] and the activation barrier to overcome in order to oxidize CO becomes higher.

In order to first probe the electronic state of platinum centers of investigated catalysts, series of infrared (IR) spectra were acquired during the oxidation of the carbon monoxide monolayer. Indeed, IR measurements offer the possibility of measuring the frequency of the stretching vibration of CO molecule adsorbed on the surface of platinum nanoparticles. An eventual shift in this band should indicate a modification of the electron density of platinum nanoparticles resulting from their interaction with the support. It is in fact well stated that the vibration frequency of CO strongly depends on the electronic properties of the adsorption site: an electronic influence of the support modifying the electron density nearby the Fermi level should affect the extent of the back donation of 5d electrons from platinum to the CO $2\pi^*$ antibonding orbitals and therefore the Pt-CO binding. Although there is no straightforward

correlation between the adsorbed C-O stretching frequency and Pt-CO binding energy it is commonly accepted that the back-donation of metal electrons into CO $2\pi^*$ antibonding orbitals stabilizes the metal-molecule bond and weakens the C-O bond resulting therefore in a decreased CO vibration frequency [[255], [256]. These experiments also allow to very precisely determine the onset of carbon monoxide oxidation to carbon dioxide. Indeed, the accurate determination of the onset potential is not straightforward from CO stripping voltammograms since the recorded current may be the result of other electrochemical processes such as double layer charging or OH adsorption phenomenon. Obtained FTIR spectra are shown in Fig III.8 in the 2000 to 2150 cm^{-1} spectral region for the four materials investigated herein. The observed band corresponds to the stretching vibration of the CO molecule linearly adsorbed on platinum (CO_L). It is observed that the vibration frequencies are shifted to lower wavenumbers for Pt/GO and Pt/RGO-MR materials indicating therefore a stronger Pt-CO bonding. This is in agreement with the shift of the oxidation peak toward higher potentials observed in CO-stripping measurements for these samples.

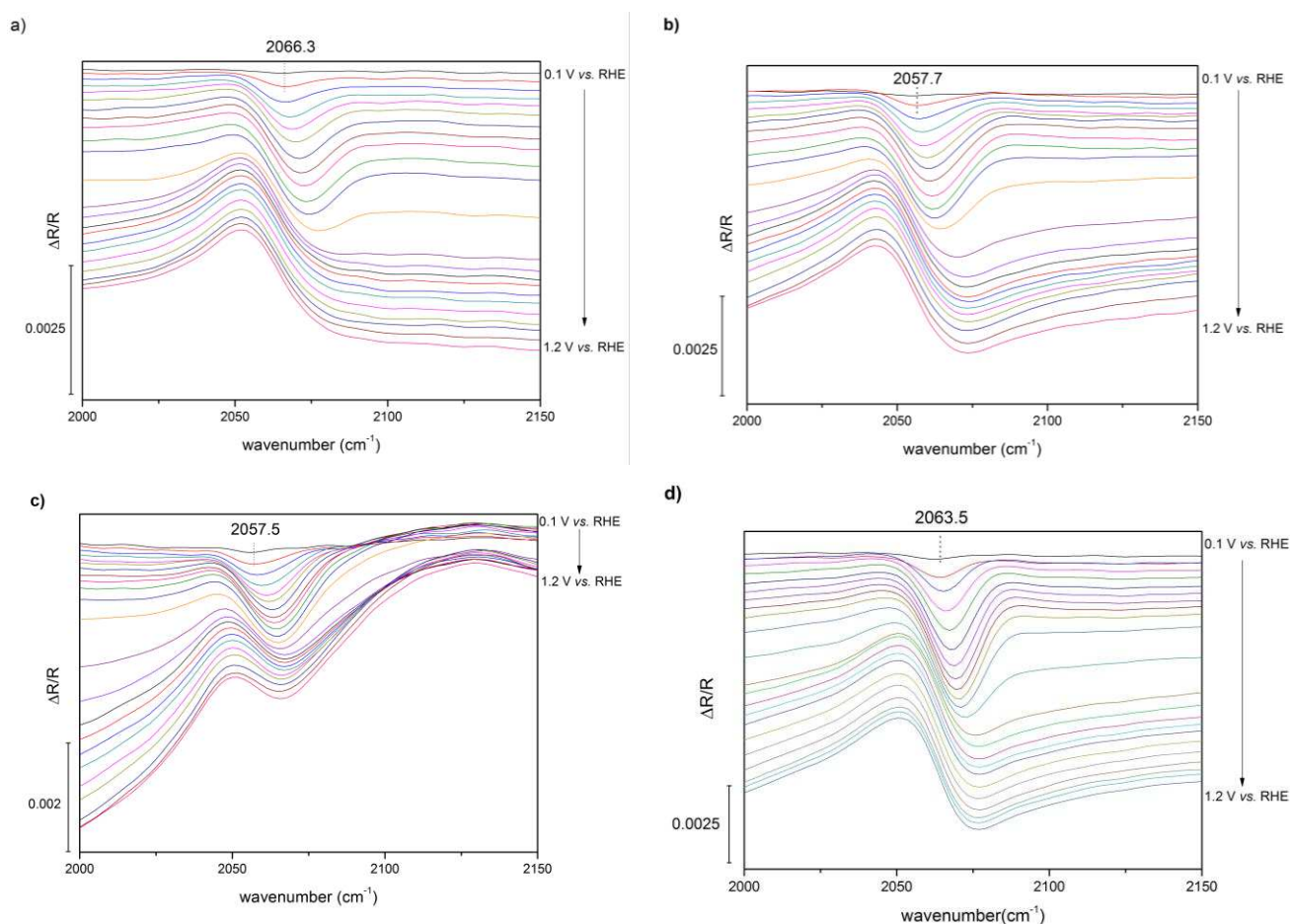


Figure III.8. FTIR spectra recorded during CO stripping experiments performed with: a) Pt/Vulcan XC 72, b) Pt/GO, c) Pt/RGO-MR, d) Pt/RGO-HR. In each case, CO was adsorbed at 0.1 V vs. RHE. Experiments were carried out using a N_2 saturated H_2SO_4 (0.5 mol L^{-1}) electrolyte. Scan rate = 1 mV s^{-1} .

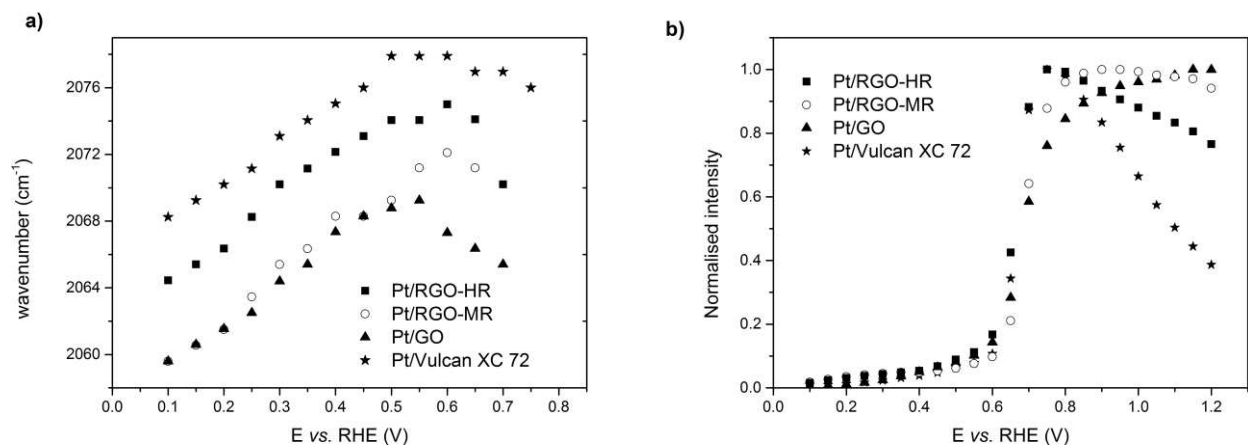


Figure III.9. Potential dependence of the CO stretching vibration frequency (a) and potential dependence of the normalized intensity of the CO₂ absorption band (b) on Pt/Vulcan XC 72, Pt/GO, Pt/RGO-MR and Pt/RGO-HR materials.

The wavenumber of the CO stretching band is plotted as a function of the electrode potential in Figure III.9a. It is observed that, as the potential is swept in the positive direction between 0.1 and about 0.5 V vs. RHE, the CO band shifts linearly toward higher wavenumbers with a similar slope of about 25 cm⁻¹ V⁻¹ for all the materials. At constant coverage, the band centre frequency can shift to higher wavenumbers with increasing potential values either on account of a decreasing back-donation or as a consequence of the Stark effect. Above 0.5 V vs. RHE, the band center shifts to lower frequencies as a consequence of the coverage decrease concomitant to the oxidation. Indeed, as the number of adsorbed molecules decreases, the competition for the electrons of surface atoms also decreases so that there is more charge available to put into each adsorption site with the consequence that the CO frequency decreases. Furthermore, at constant CO_{ads} coverage, before the beginning of the oxidation, the obtained slope (in cm⁻¹ V⁻¹) gives us an indication of the CO dipole-dipole interaction. In our case, the obtained slopes are similar for the four materials and we can therefore conclude that the difference in the CO_L band frequency obtained is explained by the electronic modification of the platinum nanoparticles. The potential dependence of the normalized intensity of the CO₂ absorption band is plotted in Fig III.9b for the four investigated materials. It is clearly observed that although the oxidation peak is shifted towards positive potential values for the Pt-GO and Pt-RGO-MR materials, the onset potential is nearly the same for all the materials. This is probably due to the presence OH species on the surface of GO and RGO-MR materials that may potentially assist the oxidation of CO at low potentials.

In order to further characterize charge transfers occurring between carbon and platinum, XPS experiments were carried out. The spectra obtained in the Pt4f region are plotted in Figure III.10 for the different studied materials. Pt4f_{7/2} position peaks and the atomic percentages of Pt⁰, Pt^{II} and Pt^{IV} species

obtained from the fit are given in Table 2. It can be seen that the $\text{Pt}4f_{7/2}$ peaks are shifted towards higher binding energy (BE) values for Pt/GO and Pt/RGO-MR as compared to Pt/Vulcan XC 72 and Pt/RGO-HR. This BE shift together with the lower atomic percentages of metallic Pt indicate an increased charge transfer between Pt and C for the former materials. These results confirm that the extent of reduction of the carbon-based materials affects the charge transfer between Pt and carbon resulting in a modification of the electron density of Pt.

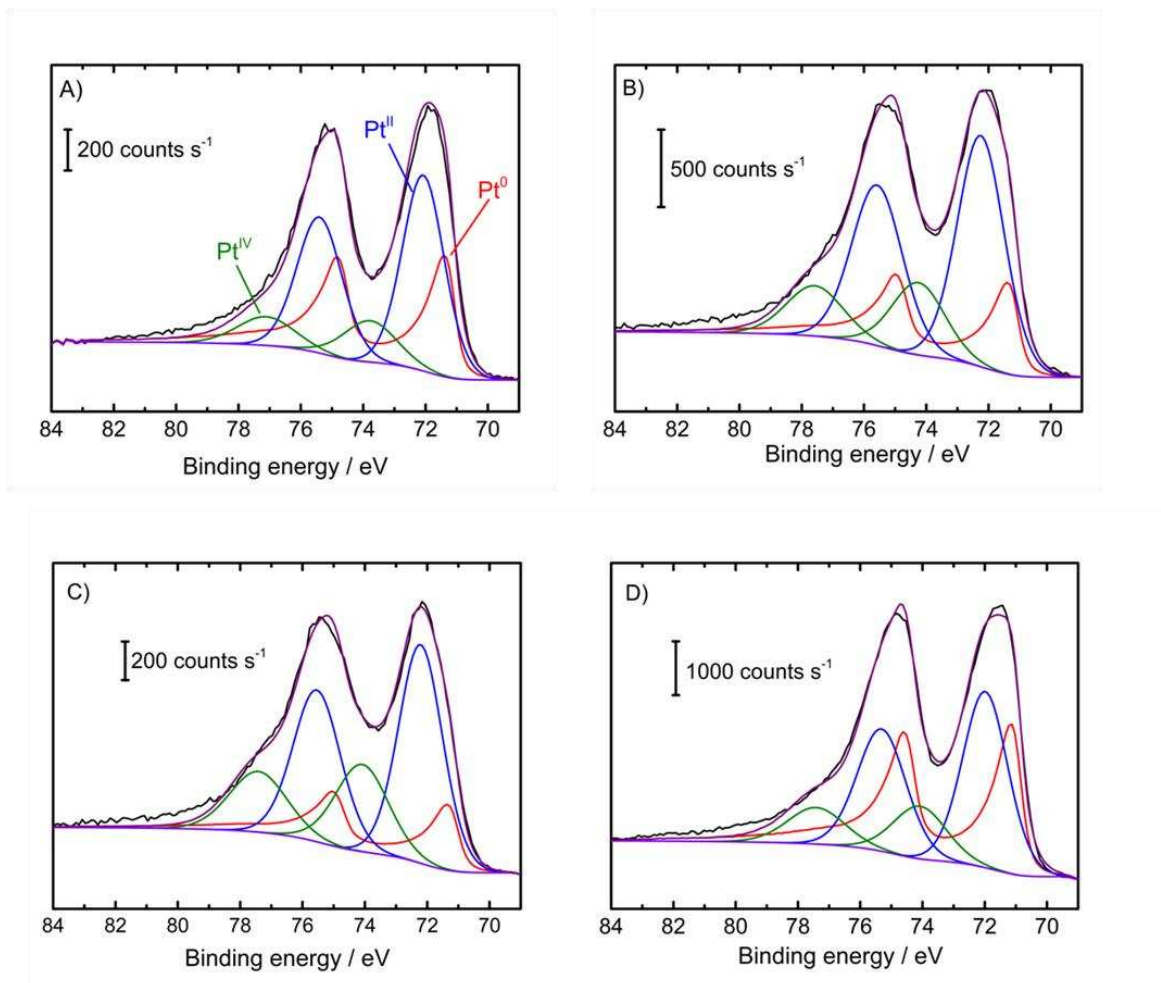


Figure III.10. XPS Pt 4f spectra obtained for A) Pt/Vulcan XC 72, B) Pt/GO, C)Pt/RGO-MR and D)Pt/RGO-HR.

Table III.2. Positions of $\text{Pt}4f_{7/2}$ peaks and atomic percentages of Pt^0 , Pt^{II} and Pt^{IV} species obtained for the different Carbon Substrate-Supported Platinum materials

	$\text{Pt}4f_{7/2}$ BE (eV)	Pt^0 (At. %)	Pt^{II} (At. %)	Pt^{IV} (At. %)
Pt/Vulcan XC 72	71.8	32.6	53.3	15.2
Pt/GO	72.0	21.2	58.3	20.5
Pt/RGO-MR	72.1	17.0	56.1	26.9
Pt/RGO-HR	71.5	36.6	47.0	16.4

III.2.3. Conclusion

Different reduced graphene oxide materials were synthesized by performing successive chemical treatments on graphite oxide obtained from Hummers' method as starting material. IR and XPS characterizations of carbon-based substrates revealed that the reduction method proposed herein was effective to the removal of almost all the oxygen containing functional groups and to restore C=C bonds. The restoration of the conjugated structure of graphite was furthermore confirmed by UV-Vis spectroscopy. This is undoubtedly responsible for enhancing the electronic conductivity of the material as indicated by the direct optical band gaps of the different carbon-based materials determined by using Tauc's transformation. Raman experiments have shown that defects in the carbon structure materials formed subsequently at the oxidation step remain after the reducing treatments and all materials possess similar in-plane graphitic crystallite sizes. Nevertheless, the connectivity between sp^2 clusters is restored by chemical treatments aiming at reducing the surface of the carbon-based materials, thus enhancing their electronic conductivity. The microwave-assisted polyol method was shown to be efficient to successfully deposit platinum nanoparticles onto these different substrates. Indeed, it was shown that platinum nanoparticles exhibited the same size and similar agglomeration degree whatever the substrate material used. The "electronic state" of platinum centers was then probed using CO-stripping coupled with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements and XP spectroscopy. It was deduced that for oxidized carbon-based substrates, a decrease of the π -electron density on the carbon-based materials was responsible for increasing charge transfer between Pt and carbon, engendering an increase in the adsorption strength of CO molecule.

III.3. Propriétés électrocatalytiques de composites de type Co_3O_4 /oxide de graphène réduit vis-à-vis des reactions de reduction et de dégagement de dioxygène : effet du traitement réducteur appliqué au support.

(Electrocatalytic properties of Co_3O_4 /reduced graphene oxide nanocomposites towards oxygen reduction and evolution reactions: impact of the reduction treatment).

Cette partie fait actuellement l'objet d'un article en préparation qui sera soumis au Journal of Materials Chemistry A. La partie expérimentale a été retirée et placée dans la chapitre II de ce manuscrit de thèse.

Ismail Abidat^a, Emmanuelle Cazayus^b, Cláudia Morais^a, Clément Comminges^a, Teko W. Napporn^a, David Portebault^b, Olivier Durupthy^b, Anne-Sophie Mamede^c, Aurélien Habrioux^a, Corinne Chaneac^b, Jean-François Lamonier^c, Kouakou B. Kokoh^a.

^a Université de Poitiers, IC2MP UMR 7285 CNRS, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers, Cedex 9, France.

^b Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Collège de France, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

^c Univ. Lille, Centrale Lille, CNRS, ENSCL, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France.

Abstract: The reduction degree of graphene oxide substrate have an important influence on the activity and stability of Co_3O_4 /rGO nanocomposites towards oxygen reduction and evolution reactions. However, this effect has not been adequately addressed in previous experimental works. In this work, Co_3O_4 nanoparticles with narrow size distribution were uniformly deposited on graphene oxide with gradual reduction degree using hydrothermal microwave-assisted method. The morphostructural characterizations of these nanocomposites indicate that the presence of oxygenated groups grafted onto reduced graphene oxide surface leads to create a strong interaction with the Co_3O_4 nanocrystals. The electrocatalytic results indicate that the activity and stability towards the ORR and OER in these nanocomposites catalysts depend at a time in this interaction and the restoration of sp^2 conjugation.

III.3.1. Introduction

With growing demand for clean and sustainable energy, numerous efforts have been devoted to the development of electrochemical energy conversion and storage devices, such as electrolyzers, solar cells or rechargeable metal air batteries due to their high efficiency, cost-effectiveness and environmentally friendly operation [167, 257]. The widespread commercialization and use of these systems is currently hampered by the lack of a low cost and stable catalyst able to activate oxygen reduction (ORR) and/or oxygen evolution (OER) reactions at low overpotential with a high charge transfer kinetics. Currently, Pt-based materials are the most efficient ORR catalysts and are widely studied [58], while RuO_2 and IrO_2 are recognized to be the best OER catalysts [258]. Nevertheless, the scarcity of these precious platinum group metals limits their large-scale application [259]. In addition, these precious metal-based catalysts possess limited ability to perform as OER/ORR bifunctional catalysts since Pt has a poor activity towards OER, while $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ are sluggish catalysts towards ORR [198].

Recently, cobalt oxide – graphene derivative composites have attracted much attention in the field of electrochemical energy conversion and storage systems [73, 260, 261]. Co-based spinels have indeed demonstrated a high catalytic activity towards OER in alkaline media. Co-based spinel oxides also exhibit a high stability, while Co is not a critical raw material [262, 263]. For these materials, the potential drop in the space charge region is specifically at cathodic potentials such as those required for the ORR. To enhance the charge transfer kinetics at the surface of Co-based spinel oxides, a highly electron conductive substrate is required. In this context, reduced graphene oxide (rGO) attracts tremendous attention as substrate for the deposition of cobalt-based catalysts, because of its high electronic conductivity, high specific surface area and corrosion resistance [82, 109, 264]. rGO is classically obtained by reducing exfoliated graphite oxide to eliminate oxygen functionalities and partially restore the π - π conjugated network. This process can be performed using various chemical or physical methods [76, 93]. Chemical reduction of graphene oxide is among the most promising routes to produce large amounts of rGO meeting the industrial requirements for electrochemical applications. However, the properties of rGO depend both on the chemical nature of the reducing agent [98]. As a function of the reducing treatment, a variety of defects and polar groups at the surface of rGO are observed, thus enabling fine tuning of the electrical and physical properties of rGO materials [81, 98, 265]. Heterogeneous nucleation of Co_3O_4 particles onto rGO leads to a hetero-interface impacting the activity of the spinel towards OER and ORR [64]. Hence, the catalytic activity and stability of composite materials towards OER and ORR depend strongly on the reduced graphene oxide properties [266, 267]. Nevertheless, the role of the reduction degree in reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites and its stability has not been reported in literature to the best of our knowledge.

The objective of this work is to unveil the role of the oxygenated groups at the surface of reduced graphene oxide on the catalyst stability and activity of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites towards ORR and OER. To achieve this goal, we develop a microwave-assisted method to deposit Co_3O_4 nanocrystals at the surface of graphene oxide nanosheets with controlled reduction degree.

III.3.2. Results and discussion

III.3.2.1. Physical characterizations

Graphene oxide (GO) has been reduced to varying extent: sodium borohydride yields partially reduced GO (rGO-PR) and hydroiodic treatment leads to strongly reduced GO (rGO-SR). In order to identify and quantify surface functional groups grafted on the surface of reduced graphene oxides, the carbonaceous powders were firstly characterized using X-ray photoelectron and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopies. Figure III.11A-C shows the XPS spectra obtained with the different reduced graphene oxides while FTIR spectra are plotted in Figure III.11D.

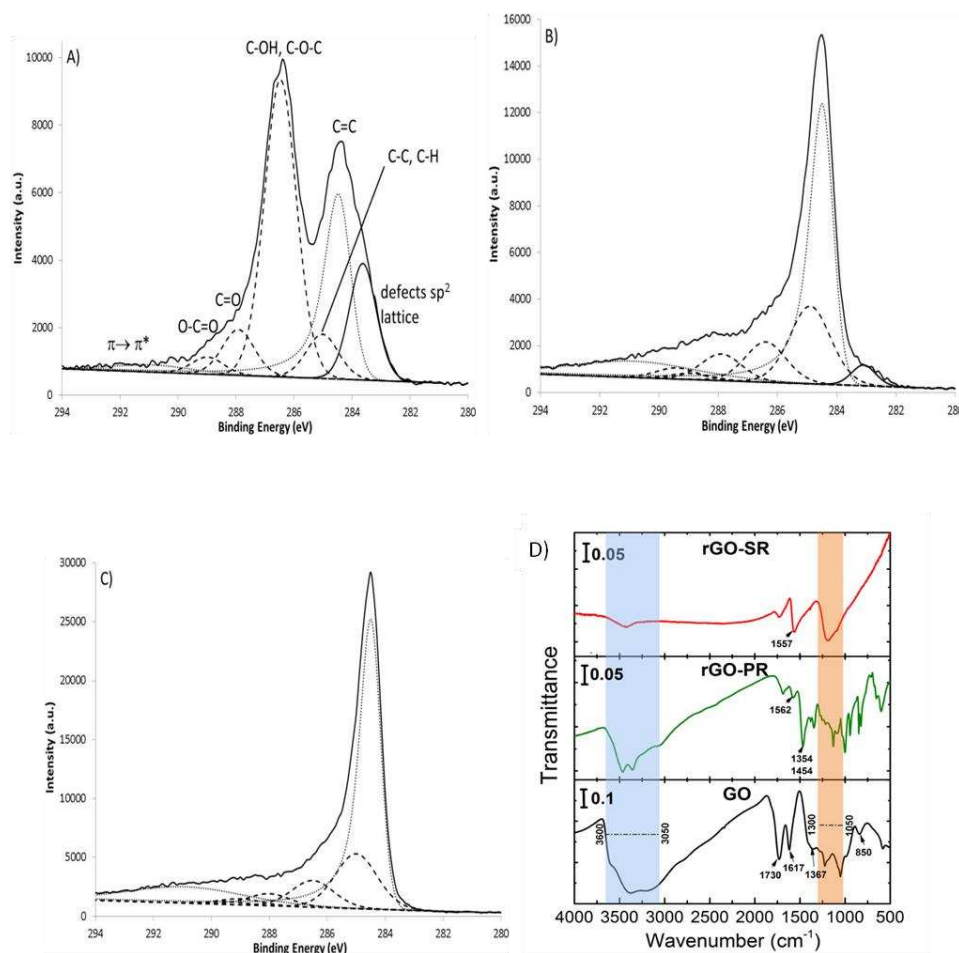


Figure III.11. High resolution XPS spectra of C 1s regions of the different carbon-based materials: A) GO, B) rGO-PR, and C) rGO-SR. Raman spectra recorded with the different graphene derivatives D) GO, E) rGO-PR and F) rGO-SR. FTIR transmission spectra obtained for carbon-based materials (H).

The XPS C 1s spectrum of GO material (Fig III.11A) was decomposed assuming a Gelius function (A(0.4,0.38,20)GL(20)) for asymmetric lineshape of sp^2 C=C component at BE 284.5 eV (accompanied with the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition around 290 eV) and a Gaussian-Lorentzian product (GL(30)) for symmetric lineshape of sp^3 C-C, C-H (285.0 eV), for oxygenated functional groups (C-OH, C-O-C (286.5 eV), C=O (288.0 eV) and O-C=O (289.0 eV)), and for defects in the sp^2 lattice (BE 284.0 eV) [98]. The Hummer's method leads mainly to the formation of hydroxyl and/or ether groups, remaining a fraction of graphitic structure estimated to 24% of total carbon. The partial reducing treatment induces an increase of the fraction of graphitic structure to 53% (Fig III.11B) correlated to the loss of oxygenated functional groups. Finally the strong reducing treatment allows restoring the graphitic structure (64%). FT-IR spectroscopy (Figure III.11D) enables identifying more precisely the nature of the surface oxygen-containing functional groups for the different carbon-based materials. Briefly, the graphene oxide GO exhibits adsorbed water (O-H stretch $\sim 3050 - 3600\text{ cm}^{-1}$), hydroxyl (O-H stretch $\sim 3050 - 3600\text{ cm}^{-1}$, C-OH bend 1367 cm^{-1}), carboxylic (O-H stretch $\sim 3050 - 3600\text{ cm}^{-1}$, C=O stretch 1730 cm^{-1} , C-OH bend 1367 cm^{-1}), carbonyl (C=O stretch 1617 cm^{-1}), [268] ethers/epoxides/esters (C-O stretch and C-O-C stretch at $1053 - 1300\text{ cm}^{-1}$), [269] and epoxide (C-O asymmetric stretch 850 cm^{-1}) [92] groups. After partial reduction of GO (rGO-PR), the intensities of the bands corresponding to hydroxyl, carboxyl and carbonyl species are strongly weakened, showing the removal of a large fraction of oxygenated groups. Additional bands at 1454 cm^{-1} and 1354 cm^{-1} arise from residual carbonates from the reduction process. The broad band at 1557 cm^{-1} for rGO-PR are assigned to sp^2 -hybridized C=C in plane vibrations. The spectrum obtained after strong chemical reduction by hydroiodic acid (rGO-SR) shows considerable decrease of O-H bands, which indicates further removal of functional groups. The strong intensity of the C=C skeletal vibration at 1580 cm^{-1} confirms the removal of out-of-plane oxygen species and recovery of the sp^2 network.

Raman spectroscopy of the different graphene based substrates before and after oxide deposition are shown in Figure III.12A-C in the $800 - 1900\text{ cm}^{-1}$ spectral range. To perform the decomposition of Raman spectra, five bands were considered [270, 271]: two lorentzian line shapes located at ca. 1350 cm^{-1} (D-band) and 1590 cm^{-1} (G-band) [207, 208] and three gaussians lineshapes centred at ca. 1180 cm^{-1} (D*-band) [206], 1530 cm^{-1} (D"-band) [207] and 1620 cm^{-1} (D'-band) [209]. The D mode is a defect-induced one associated with the disruption of the C=C ring structure [91]. The G mode is attributed to first-order scattering of the E_{2g} mode [272]. In addition, the D'' mode is associated with the presence of amorphous sp^2 phase [246, 273]. D'' mode can be considered as a measurement of the interstitial disorder along the c-axis in these materials containing few stacked graphene layers. The intensity of this peak is more pronounced for GO indicating a less pronounced crystallinity of this material along the c-axis in comparison with reduced graphene oxide samples. D* mode has been attributed to the presence of polyenes (polyinsaturated carbon chains) formed

subsequently to the grafting of oxygen functional groups on the carbon backbone [246]. The evolution of this mode magnitude with reduction degree strongly supports conclusions drawn from XPS and FTIR data. Finally, the already mentioned decrease in the magnitude of D* and D'' modes as the reduction degree increases, shows that interstitial disorder between graphene sheets (better alignment of graphene planes, removal of amorphous sp^2 phases, removal of interstitial atoms,...) is lowered by chemical treatments aiming at reducing the surface of the carbon-based materials. As a result of the best fit, (Table III.3) were used to provide more quantitative insights into rGO functionalization.

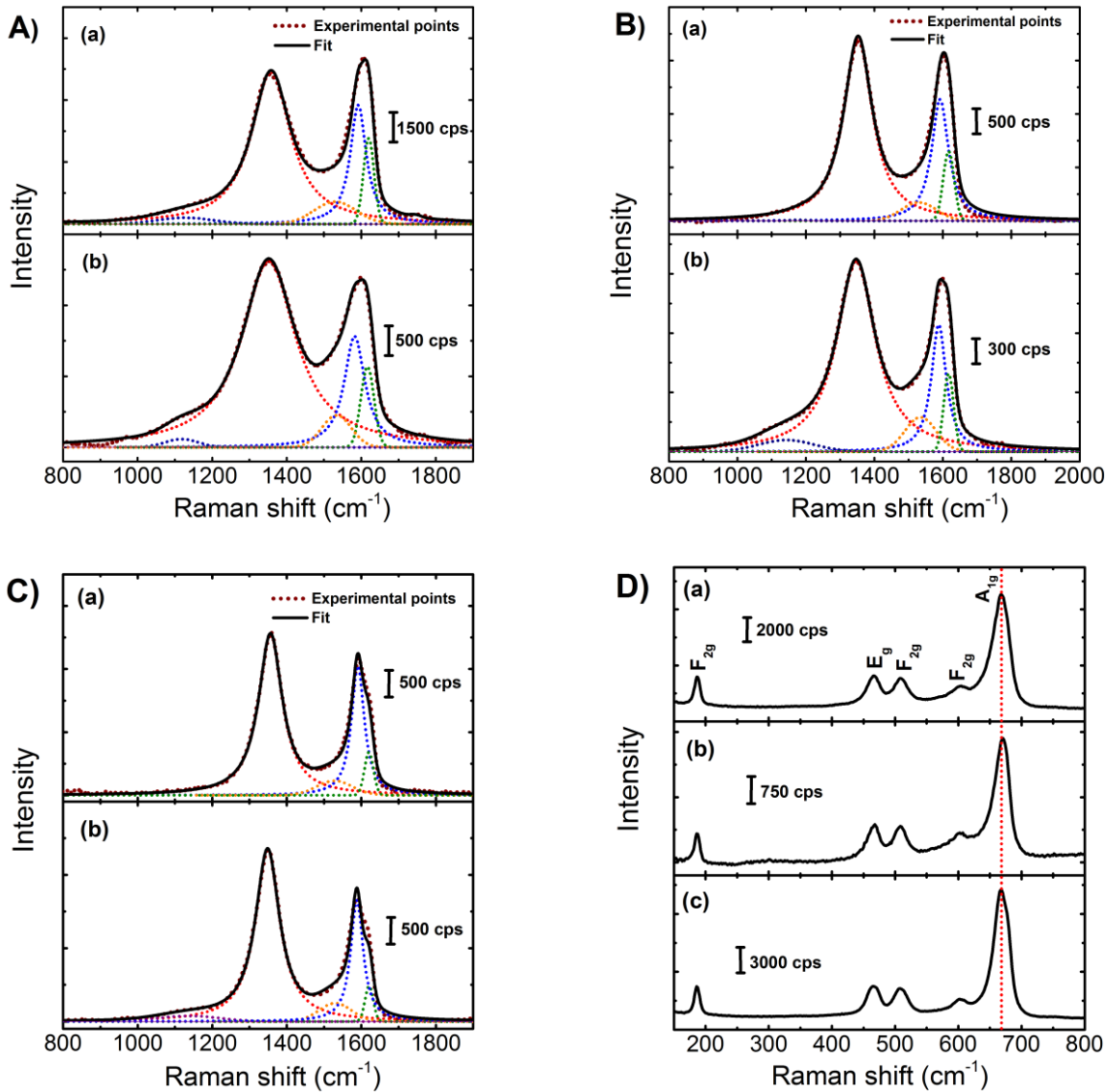


Figure III.12: Raman spectra recorded with the different graphene derivatives A) GO, B) rGO-PR and C) rGO-SR; (a) without Co_3O_4 , (b) after Co_3O_4 deposition. D) Raman spectra of Co_3O_4 recorded with the different Co-based nanocomposites: (a) Co_3O_4/GO , (b) $Co_3O_4/rGO-PR$, (c) $Co_3O_4/rGO-SR$.

Full widths at half maxima (FWHM) of D and G lines decrease as the reduction degree of graphene oxide increases reflecting an increase of the ordering degree for the most reduced samples. No significant

shift of the G-line position is observed, but it is centered at ca. 1590 cm^{-1} , which is slightly higher than for highly ordered graphitic structures. As a result, even for strongly reduced sample, the long-range order of perfect graphene is not completely restored by reducing treatments. The integrated intensity ratio of D to G-line, denoted as A_D/A_G , allows evaluating the graphitization degree of a carbonaceous material. [271] This ratio is used to quantify the amount of defects and to calculate the in-plane crystallite size (L_a). It is consequently an indirect measurement of the interdefects distance. According to calculated L_a values reported in Table III.3, in-plane crystallite sizes slightly increase as the reduction degree of graphene oxide increases. This indicates that even if defects and especially holes formed in the carbon matrix subsequently to the oxidation process remain after reduction processes, the size of sp^2 clusters presenting a long-range order is somewhat enhanced by reducing treatments. It can be then deduced from this that the extension of ordered graphitic domains is very slightly increased upon reduction treatment but, the connectivity between these domains required for electronic conduction is restored leading to an improvement in electronic conductivity.

Moreover, Raman spectra clearly show that corresponding peaks of G-band and D-band of the various nanocomposites are broader in comparison to those of graphene-based substrates. This broadening effect is associated with the grafting of oxide particles onto the substrate that induces a shortening of phonon lifetimes for these two modes. It should be noticed that this broadening is more pronounced for GO and rGO-PR materials suggesting a stronger interaction of Co_3O_4 oxide with these two substrate than with rGO-SR. From calculated L_a values, it can also be stated that in-plane crystallite size values are slightly affected by oxide deposition for GO and rGO-PR since they vary from 5.4 and 6.3 to 4.5, 5.0 nm for $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-PR}$ samples respectively. For rGO-SR the interdefects distance between long-range ordered sp^2 domains is not affected by oxide deposition and it could be concluded that particles are either weakly interacting with these domains or they are mainly deposited onto structural defects.

Table III.3. Integrated area ratio of D mode to G line (A_D/A_G), size of in-plane graphitic domains (L_a). FWHM corresponds to the full width at half-maximum of D and G modes. L_a represents the in-plane crystallite size determined.

	FWHM D (cm^{-1})	FWHM G (cm^{-1})	ν_G (cm^{-1})	A_D/A_G	L_a (nm)
GO	129	58	1589	3.1	5.4
rGO-PR	101	57	1591	2.6	6.3
rGO-SR	69	40	1590	2.2	7.3
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$	174	66	1585	3.7	4.5
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-PR}$	136	54	1588	3.4	5.0
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-SR}$	79	41	1589	2.4	7.0

Raman spectroscopy is also an efficient tool for studying local structure of transition metal oxides, in particular cation distribution, effects of phase transition, oxygen disorder effects and strain. The Raman spectra of the three Co-based nanocomposites are plotted in figure III.12D. For the three studied materials the five observed lines correspond to the five Raman active phonon modes ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$) expected for the normal spinel structure Co_3O_4 [61]. Compared to those of the single-crystal material, these lines are broader and red-shifted which may be explained by particles size effects or strain. Additionally, the lines observed in the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ Raman spectrum were found to be slightly broader which could be related to a higher oxygen disorder. This could probably be explained by the stronger interaction with the support that may well result in imperfections of the oxygen sublattice which shortens the phonon modes lifetime and therefore broadens the Raman lines.

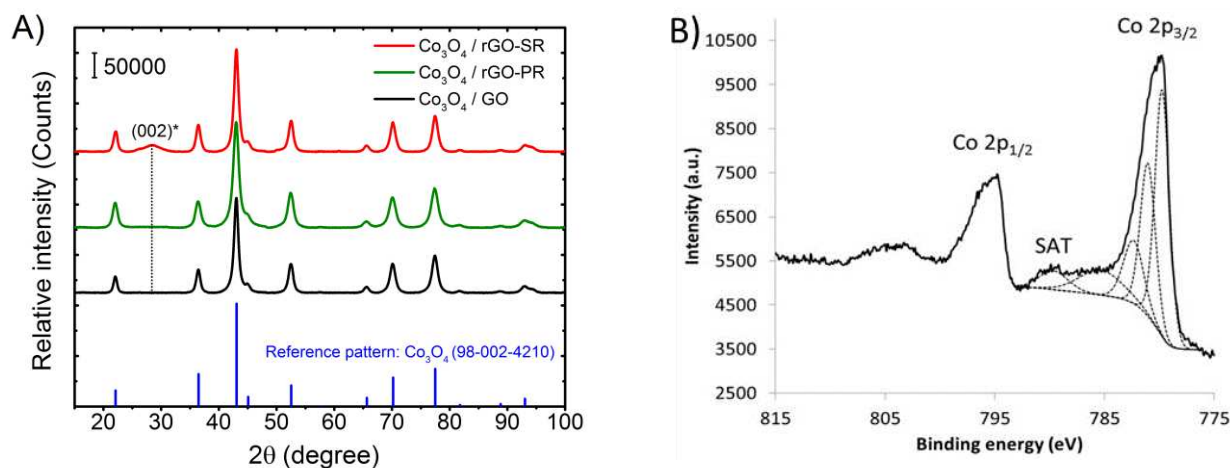


Figure III.13. A) Powder X-ray diffraction patterns of as-prepared Co-based nanocomposites B) High resolution XPS spectrum of Co 2p region of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$.

Figure III.13 shows the typical XPS spectra and powder X-ray diffraction patterns recorded at room temperature for cobalt-based composites investigated in this study. For all these samples, diffraction patterns can be indexed to the cubic spinel lattice (Fd-3m space group) according to the standard JCPDS file (JCPDS file number 80-1544). No secondary phase could be detected. For all samples, the lattice parameter value of spinel phase is ca. 8.09 Å. The average of coherently diffracting domains determined using Scherrer equation are of 9.6, 8.5 and 10 nm for $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-PR}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-SR}$, respectively. The diffraction line centered at ca. 28° (2theta) for $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-SR}$ is assigned to the interlayer (002) plane of the hexagonal lattice of graphite [274]. The intensity of this peak is much more pronounced using strongly reduced graphene oxide as substrate. This indicates a long range order along the c-axis of graphitic lattice with the stacking of several graphene layers. The broadness of the peak is associated with the presence of nanographitic clusters composed of a wide distribution of graphene layers numbers. For $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-PR}$, this peak cannot be identified because of the wrinkling of graphene sheets due to the presence of numerous

oxygenated groups, which leads to a strongly disordered material along the c axis and then poor diffracted intensity. Note that this peak may also arise from partial restacking of the dispersed rGO sheets during drying of the suspensions. In this case, the low intensity for GO and rGO-PR substrates might also indicate a low extent of restacking due to out-of-plane oxygenated functional groups.

The XPS Co 2p spectrum of Co₃O₄/GO (Figure III.13B) shows the spectral fingerprint of Co₃O₄. Indeed, the main Co 2p_{3/2} photopeak (BE = 779.8 eV) shows a multiplet splitting [275] due to the presence of Co³⁺ and Co²⁺ in the spinel oxide accompanied with a satellite (SAT) structure at higher BE value (BE = 789.7 eV) [275]. Whatever the reducing treatment of the carbon-based substrates, the XPS analyses revealed this same chemical environment for cobalt. However, the high loading rate of the cobalt oxide deposited makes the analysis of the graphene based substrate by XPS impossible, because of the reduced average analysis depth (less than 10 nm) of this technique.

The spinel particle size distribution and dispersion in the Co₃O₄/GO, Co₃O₄/rGO-PR and Co₃O₄/rGO-SR samples was analyzed by Transmission Electron Microscopy (TEM). Figure III.14 shows roughly spherical nanoparticles anchored exclusively onto the surface of the carbonaceous sheets. Only few isolated oxide particles can be observed in the Co₃O₄/GO sample. In addition, the nanoparticles are homogeneous dispersed on the surface of the GO or rGO sheets. The edges of the sheets are not privileged anchoring points for Co₃O₄ nanoparticles and very few oxide aggregates are observed in the three composites. Lattice fringes on the nanoparticles confirm the formation of Co₃O₄ (Figure III.14H). The average sizes of the particles corresponds to the size of the crystallites calculated from XRD patterns for all three samples (see Figure A1.1 in annexe 1 for size distributions) indicating that the particles are single crystals. The Co₃O₄ particles supported onto rGO-PR are slightly larger than particles supported onto the other substrates. Due to the low contrast associated to carbonaceous sheets, it is difficult to estimate the amount of restacked sheets. However, Figure III.14F clearly displays edges of few rGO stacked layers while other composites do not. 8 graphitic layers can be distinguished (Figure III.14G), with an interlayer distance of ca. 0.3 nm, in agreement with the 28° (2theta) XRD peak corresponding to a distance of 0.3 nm (Bragg's Law). This extended stacking also supports the higher reduction rate highlighted by XPS, Raman and FTIR spectroscopies.

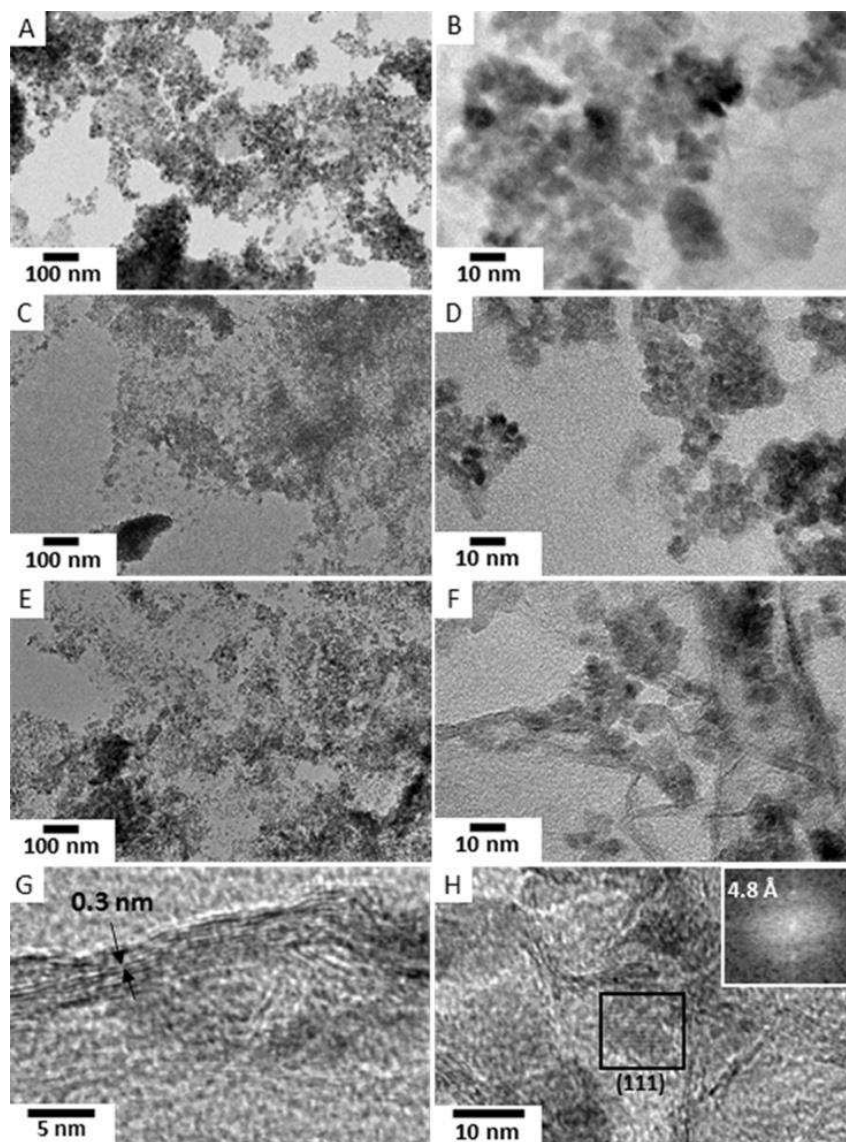


Figure III.14. TEM images of different $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites: (A, B) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$, (A, B) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-PR}$, (E-F) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-SR}$. Left: low magnification. Right: higher magnification. High resolution TEM images of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-SR}$, highlighting (G) an rGO-SR stacked domain, and (H) a Co_3O_4 nanoparticle indexed along the Co_3O_4 structure, insert: FFT of the single particle.

The thermal stability of the carbonaceous materials has then been assessed by thermogravimetric analysis (TGA) (Figure III.15). Three different mass losses are observed. The first stage from 25 to 100 °C can be ascribed to desorption of physically adsorbed water molecules. It can be noticed that the water amount in rGO-SR sample is significantly lower than for rGO-PR and GO materials, in agreement with the decreasing magnitude of -O-H vibrational mode observed from FTIR spectra. It is then mostly probable that the amount of intercalated water between graphene planes of RGO-SR few layer graphene material is lower. The second weight loss from 110 to 250 °C is related to the loss of functional groups containing labile oxygen atoms as CO_2 , CO and H_2O [91] [276]. It is of 34.2 %, 11.5 % and 2.8 % for GO, rGO-PR and rGO-

SR, respectively, in agreement with the removal of functional groups highlighted by XPS, Raman and FT-IR spectroscopies. The last weight loss can be associated to carbon combustion. The decomposition temperature is 600 °C for GO sample, which is lower than for rGO-PR (640 °C) as well as rGO-SR (680 °C) materials. This suggests that the thermal stability of reduced graphene oxide decreases as the oxygen content increases, as already reported [277].

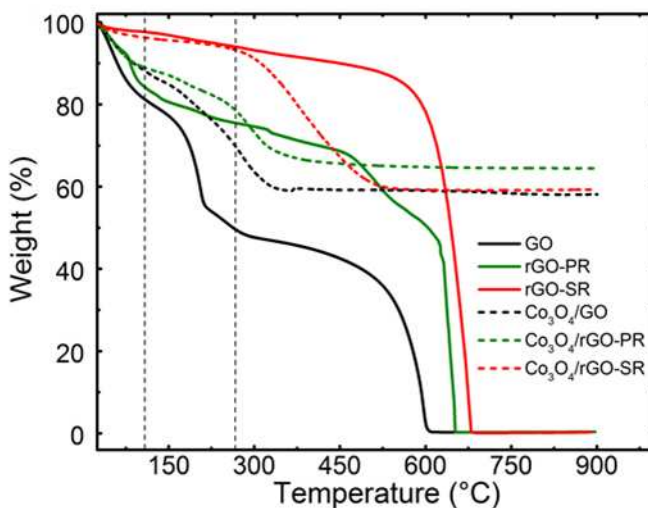


Figure III.15. TGA curves recorded under air with the different graphene derivatives and Co-based nanocomposites.

The thermograms (Figure III.15) corresponding to Co-based materials samples exhibit a first weight loss before 250 °C, which diminishes from Co₃O₄/GO, to Co₃O₄/rGO-PR and to Co₃O₄/rGO-SR, as the amount of oxygenated groups grafted on the carbon-based substrate is reduced. After carbon combustion, the remaining mass at 700 °C is used to evaluate the Co₃O₄ mass loading, which is 67, 71 and 63 wt %, for Co₃O₄/GO, Co₃O₄/rGO-PR, and Co₃O₄/rGO-SR, respectively. Hence, the Co₃O₄/carbonaceous sheets ratio is relatively similar for all nanocomposites. Furthermore, carbon combustion occurs at lower temperatures in presence of cobalt oxide: ca. 360 °C for Co₃O₄/GO and Co₃O₄/rGO-PR (vs. 600 and 640 °C, respectively, hence shifting of about 300 °C). This temperature shift is weaker in the more reduced Co₃O₄/rGO-SR, for which combustion occurs at 540 °C (vs. 680 °C for pristine rGO-SR, hence shifting of about 140 °C), thus showing that this composite is largely more resistant to thermal decomposition under air. Destabilisation of rGO materials in contact with Co₃O₄ particles can be related to the catalytic effect of Co₃O₄ nanoparticles [278]. Metal centers are indeed capable of catalyzing carbon combustion [279] [280]. Oxygen functional groups grafted onto the graphene derivatives might enhance the interaction between metal oxide and carbon-based substrates through the formation of strong metal substrate interaction (Co-O-C) [197] [267]. In other words, oxygen-functional groups tend to act as ligand capable of stabilizing metal

centers and thus allowing a strong interaction between cobalt and graphene-based surface to be formed [110]. This latter is responsible for promoting the catalytic carbon combustion reaction. In contrast, the use of strongly reduced substrates leads to the deposition of Co_3O_4 particles on structural defects of reduced graphene oxide. Then, the interaction formed between strongly reduced graphene oxide and cobalt oxide is weak [281].

III.3.2.2. Electrochemical characterizations

The electrocatalytic activity of the different composite catalysts towards ORR was examined by using a conventional three electrodes electrochemical cell and a RRDE electrode in an O_2 -saturated 1 M KOH electrolyte. Figure III.16A shows polarization curves recorded at 5 mV s^{-1} as well as ring currents obtained at a rotation rate of 1600 rpm.

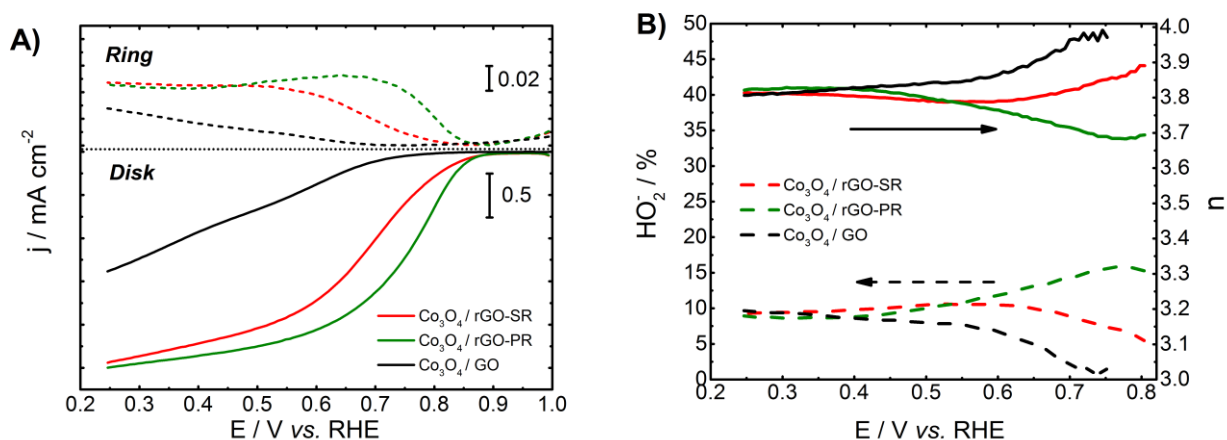


Figure III.16. A) Linear sweep voltammograms (LSV) recorded with the different spinel oxide based electrocatalysts using a RRDE. These curves were recorded in an O_2 -saturated 1 M KOH solution at a scan rate of 5 mV s^{-1} , at 25°C and at a rotation rate of 1600 rpm. The ring is polarized at 1.2 V vs. RHE. B) Calculated peroxide yield and electron transfer number (n_{exp}) exchanged per oxygen molecule on the basis of RRDE electrochemical data.

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-PR}$ nanocomposite shows the best catalytic performance towards ORR, with onset and half-wave potentials respectively of 0.87 and 0.77 V vs. RHE. This is clearly higher than what is obtained with $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-SR}$ (0.83 and 0.71 V vs. RHE) and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ (0.72 and 0.635 V vs. RHE) samples. The low activity of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-SR}$ in comparison with that of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-PR}$ can be assigned to the above-mentioned weaker interaction between Co_3O_4 and strongly reduced rGO. This weak interaction is responsible for increasing charge transfer resistance and consequently for limiting the catalyst activity. On the other hand, the activity of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ is found to be significantly lower than for $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-PR}$ sample despite the presence of more oxygenated functional groups on the pristine substrate. This activity difference

can be related to the low electronic conductivity of graphene oxide that is composed of poorly connected graphitic domains, as shown by Raman spectroscopy. Carbon atom polarization induced by electron withdrawing effects of oxygen atoms grafted onto the carbon based-substrate surface could play an important role on the electronic modification of cobalt oxide, thus changing the nanocomposite activity towards ORR by affecting the nature of the ORR rate determining step. This is confirmed by Tafel slope values which vary from 91 mV.dec⁻¹ for Co₃O₄/GO down to 55 mV.dec⁻¹ for Co₃O₄/RGO-PR (Figure A1.2). These changes highlight a modification of the adsorption energies of reaction intermediates involved in the ORR process. The percentage of peroxide species formed with respect to total oxygen reduction products as well as the number of electrons exchanged per oxygen molecule (n_{exp}) were determined from measured disk and ring currents. Results are shown in Figure III.16B. Whatever the catalyst, the yield of peroxide species formed during the reduction process remains below 10%. This corresponds to electron transfer number of $\sim 3.7 - 4.0$ from 0.80 to 0.25 V *vs.* RHE for all catalysts. The obtained values suggest that for all catalysts the reaction mechanism implies a mixed 4e⁻ and 2e⁻ reduction process with a more pronounced 4e⁻ pathway contribution. However, the RRDE measurements realized on the carbon based substrate (Figure A1.3) show that these materials have lower performance. The GO is almost inactive toward ORR, the rGO-SR are more active than rGO-PR. The yield of peroxide species are 75 and 55 % for RGO-SR and RGO-PR, respectively. This corresponds to electron transfer number of 2.7 and 2.8 at 0.70 V *vs.* ERH.

Polarization curves were also recorded at different rotation rates in an O₂-saturated 1 M KOH electrolyte to determine kinetic parameters governing the reduction process. Figure A1.4 shows the LSV curves obtained with Co₃O₄/rGO-PR. It clearly reflects that the limiting current density increases with rotation rate, indicating that it is controlled by mass transport [282]. Kinetic current densities were calculated from Koutecky-Levich (K-L) plots. Values obtained at 0.7 V *vs.* RHE confirm the largely higher catalytic activity of Co₃O₄/rGO-PR material. For this latter material the kinetic current density at 0.7 V *vs.* RHE is indeed of 2.74 mA cm⁻², almost three times higher than that obtained with Co₃O₄/rGO-SR catalyst (1.16 mA cm⁻²) and nine times higher than that measured with Co₃O₄/GO sample (0.3 mA cm⁻²).

In order to study the effect of graphene oxide reduction degree on the activity of Co-based nanocomposites towards OER, polarization curves were first recorded in a N₂-saturated alkaline electrolyte (1 M KOH) with the same conditions as those used above for ORR.

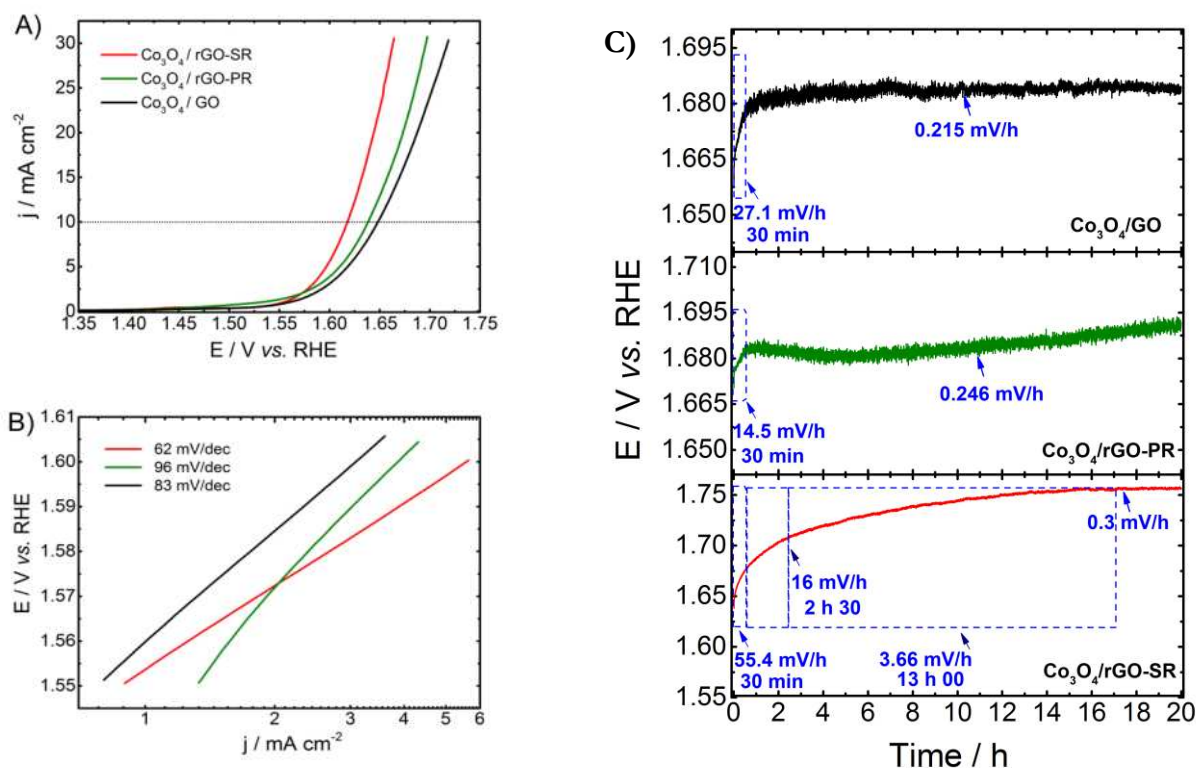


Figure III.17. A) Polarization curves of different Co-based nanocomposites obtained at 1600 rpm at a scan rate of 5 mV s⁻¹ in a N₂ saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte at 25 °C. B) Corresponding Tafel plots. Co₃O₄/rGO-SR (red solid line), Co₃O₄/rGO-PR (green solid line), Co₃O₄/GO (black solid line). C) Chronopotentiometric tests performed with the different Co-based nanocomposites immobilized on a nickel foam. A constant current density of 25 mA cm⁻² is applied for the test performed in a N₂ saturated 1 M KOH electrolyte.

As shown in Figure III.17A, the overpotential required to drive a current density of 10 mA cm⁻² for OER increases from 380 mV for Co₃O₄/RGO-SR to 395 mV and 415 mV for Co₃O₄/RGO-PR and Co₃O₄/GO, respectively. The increase in the catalytic activity with the reduction degree of rGO indicates that the electronic conductivity of the substrate manages the catalytic activity of the composite material towards OER [283-285]. For a strongly reduced substrate, an increase in electronic conductivity leads to a decrease in the charge transfer resistance [94]. Differences in the observed activity order of composite catalysts towards OER and ORR result from differences in the active site for these two electrochemical processes. The active sites for the OER are Co(IV) species located in the nanoparticles [262]. The energy needed to form these species is strongly related to the electronic conductivity of the substrate and is clearly weaker for Co₃O₄/RGO-SR (lower peak potential value for Co(III)/Co(IV) redox transition) as shown in the voltammograms Figure A1.5 the activity of such composite materials towards ORR depends on the electronic density on Co²⁺/Co³⁺ species which are the active sites for the ORR [59]. It can be greatly affected

by a strong interaction (heterointerface) with the substrate and notably by electronic properties of carbons that can be tuned by the presence of heteroatoms at the surface of graphene layers [107]. Parameters governing OER kinetics at the electrocatalysts surface were determined on the low overpotential region using Tafel equation ($\eta = a + b \log j$) (Figure III.17B). In the frame of Tafel approximation a Tafel slope of 63 mV dec⁻¹ was obtained for Co₃O₄/RGO-SR. This value is characteristic of a reaction mechanism whose rate determining step is the first electron transfer [286]. The Tafel slope increases to 83 and up to 96 mV dec⁻¹ for Co₃O₄/GO and Co₃O₄/RGO-PR, respectively. The increase in this slope can be ascribed to a complex electrochemical process involving several electrochemical reactions occurring both on carbon and oxide, implying thus a multi-electron transfer process.

In order to evaluate stability of catalysts, 20 hours long chronopotentiometric experiments were performed at a constant current density of 25 mA cm⁻². As shown in Figure III.17C, Co₃O₄/GO and Co₃O₄/RGO-PR composites are subjected to a strong potential increase during 30 minutes. That results from elimination of grafted oxygen functional groups (Figure A1.6). After this first event the electrode potential was observed to be nearly constant. An increase of the potential value with a magnitude of a few millivolts during the rest of the stability test is observed testifying of the catalysts stability. In contrast, the Co₃O₄/RGO-SR exhibit much higher potential increase during the first 30 min despite the presence of low oxygen groups remaining compared to Co₃O₄/GO and Co₃O₄/RGO-PR. After that, the activity loss in composite catalyst continues to fall in less pronounced way during the remaining time. This indicates a strong loss in catalytic activity. Such evolution may result from disbanding of cobalt oxide particles from the reduced graphene oxide surface over time in reason of the already mentioned weak interaction between oxide particles and the rGO-SR sheet (Figure A1.5). As a conclusion the weak oxide-reduced graphene oxide interaction observed for this catalyst does not affect its activity towards OER but it strongly limits its stability. In order to evaluate the ability of such catalyst as air electrode, stability tests were carried out by alternatively performing OER and ORR at the catalyst surface. The most active and stable composite catalyst (Co₃O₄/rGO-PR) was selected for this test. The test was carried out in a 6 M KOH electrolyte by alternatively applying a current density of -10 mA cm⁻² during 4 h and a current density of 10 mA cm⁻² during 4 h. Results are shown in Figure III.18.

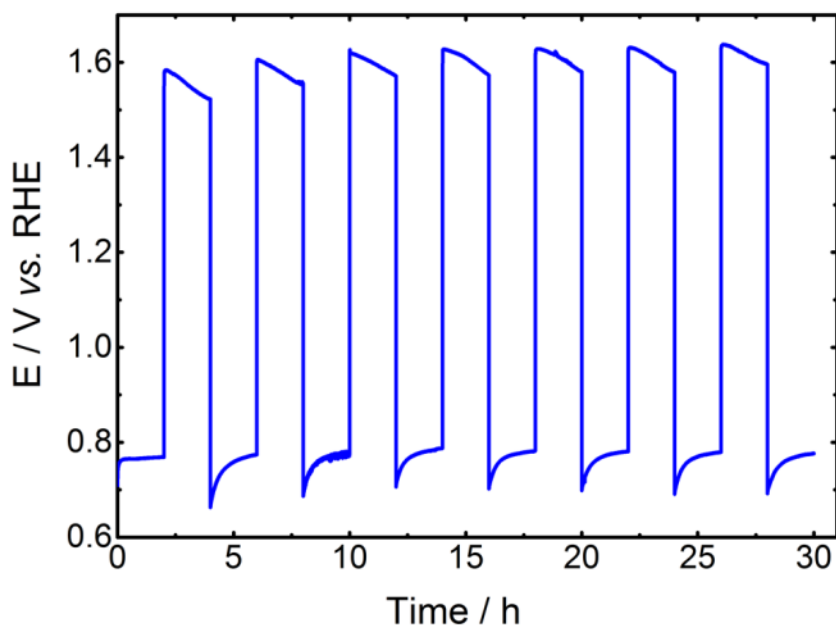


Figure III.18. Cycling stability test performed with $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO-PR}$ catalyst by alternatively applying a current density of -10 mA cm^{-2} during 4 h and a current density of 10 mA cm^{-2} during 4 h. The test is performed at 25°C in O_2 -flow 6 M KOH electrolyte.

The as-obtained results indicate that no ORR activity loss occurs during the test. Nevertheless a slight OER activity loss is observed. The initial OER potential is ca. 1.57 V and only of ca. 1.60 V after 27 h testing. The electrode potential difference between ORR and OER is initially of 820 mV and slowly raises to 850 mV after 30 h testing. So the reversibility loss is only of 4% after 30 hours test.

III.3.3. Conclusion

In summary, graphene oxide with gradual reduction degree were prepared via chemical reduction of graphite oxide. The physical characterizations of these graphene based materials using XPS, IR, ATG and Raman spectroscopy techniques confirms that the oxygen containing groups and the graphitization degree of these graphene based materials were successfully controlled according to the chemical reducing agent effect. The hydrothermal microwave-assisted method was shown to be efficient to successfully deposit Co_3O_4 nanoparticles onto these diverse graphene-based substrates. Indeed, it was shown that as-deposited spinel cobalt oxide nanoparticles exhibited the same size whatever the substrate material used. Raman spectroscopy and thermogravimetric characterizations indicate that the presence of oxygen groups in graphene-based substrate induce the formation of a strong interaction with the Co_3O_4 . This interaction and the good electronic conductivity of the substrate enhance the charge transfer of the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ composite and therefore its electroactivity towards the ORR. However, it appears that the electroactivity of these

composite towards the OER depend on the graphitization degree of the graphene-based substrate but the weak interaction between the Co_3O_4 nanoparticles and the rGO highly reduced affect the durability of this composite. The composite prepared by deposition of Co_3O_4 nanoparticle into rGO-PR substrate, which presents a compromise between the oxygen containing groups and the graphitization degree reveal the highest activity towards the OER and ORR. The overpotential required to reach a current density of 10 mA cm^{-2} for OER is of 395 mV. The ORR onset and half-wave potential are 0.87 and 0.77 V vs. RHE, respectively. In addition, this catalyst presents very high stability in reversibility OER-ORR at 6 M KOH with only 4 % after 30 hours. These results show that this composite is promising candidate for the elaboration of reversible air electrode in alkaline media.

Chapitre IV : Etude de l'impact du dopage de l'oxyde de graphène réduit par des hétéroatomes sur la modification de ses propriétés morphostructurales et électrocatalytiques.

IV.1. Démarche scientifique

La présence de nombreux groupements chimiques à la surface des oxydes de graphène réduits permet d'envisager de moduler leurs propriétés chimiques par greffage de groupements. Ce greffage de groupements chimiques peut consister à greffer des molécules organiques ou bien encore à insérer des hétéroatomes au sein de la matrice carbonée. Cette dernière incorporation peut être aisément réalisée à l'aide de traitements thermiques ou solvothermaux en présence d'un précurseur pour les hétéroatomes. Ceci conduit à des objets présentant une stabilité électrochimique accrue, ce qui est d'intérêt en vue de leur utilisation en tant que support de phases actives pour la réalisation d'une électrode à air réversible dont le fonctionnement requiert l'application de potentiels d'électrodes élevés. De plus, l'introduction d'atomes présentant une électronégativité et un rayon atomique différents de ceux du carbone engendre un changement de distribution de charges et une modulation des propriétés électroniques [287]. L'introduction d'un hétéroatome modifie également la capacité des atomes de carbones voisins à donner ou accepter des électrons. Ces derniers peuvent alors devenir des sites sur lesquels l'énergie d'adsorption des espèces oxygénées est modifiée. Ainsi, le diagramme d'énergie libre associé aux chemins réactionnels décrivant l'électrocatalyse de l'oxygène se trouve modifié de même que l'activité électrocatalytique du matériau [288]. Il est également extrêmement intéressant de mentionner que l'insertion d'hétéroatomes présentant des caractéristiques différentes (électronégativité, taille, dureté chimique) peut conduire à des effets de synergie permettant d'exacerber les phénomènes précédemment mentionnés [123]. Néanmoins, même si de nombreuses études établissent que ces matériaux possèdent une activité élevée vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène, très peu de travaux sont dédiés à l'étude de leur comportement électrochimique dans la gamme de potentiels requis pour réaliser la réaction de dégagement du dioxygène. Cette quête semble néanmoins au cours des derniers mois susciter un frémissement dans la communauté. Ainsi, ces matériaux carbonés dopés peuvent également se comporter comme des co-catalyseurs permettant d'augmenter l'activité catalytique de l'électrode vis-à-vis de l'électrocatalyse de l'oxygène, ce qui renforce l'intérêt de leur étude. Toutefois, la stabilité de la matrice carbonée ainsi que les changements de spéciation subis par les hétéroatomes à ces valeurs potentiels d'électrode élevées méritent d'être mieux étudiés. Au cours de ce chapitre des matériaux dopés ont été synthétisés en vue d'élucider leur stabilité et leur activité catalytique vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement de dioxygène. Ces matériaux ont été synthétisés par voie

chimique (traitement thermique ou solvothermal) en utilisant à la fois l'oxyde de graphène et une molécule organique comme précurseur d'hétéroatomes d'azote et de soufre. A la suite de ce travail, le matériau présentant les caractéristiques les plus intéressantes (activité, stabilité) a été employé pour déposer des cobaltites de structure spinelle. L'étude de l'activité des composites ainsi obtenus fera l'objet des deuxième et troisième parties de ce chapitre.

IV.2. Activité et stabilité d'oxydes de graphène réduit et dopés avec des hétéroatomes d'azote et de soufre vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement de dioxygène

(Activity and durability of Graphene doped Nitrogen and co-doped with sulfur toward oxygen reduction and evolution reactions)

Cette partie du travail fait actuellement l'objet d'un article en préparation qui sera soumis à **Applied Catalysis B**.

Ismail Abidat, Kavita Kumar, Cláudia Morais, Christine Canaff, Stéphane Pronier, Nadia Guignard, Teko Nappom, Aurélien Habrionx, Kouakou Boniface Kokob.

Université de Poitiers, IC2MP CNRS UMR 7285, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers, Cedex 9, France.

Abstract: Recently, heteroatom-doped reduced graphene oxides have been largely investigated as a new class of metal-free catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) and/or oxygen evolution reaction (OER). The electroactivity and stability of these modified carbonaceous materials in such reactions depend on their chemical composition, heteroatoms speciation and morphostructural properties. These characteristics are related to synthesis conditions. In this work, nitrogen doped and nitrogen/sulfur co-doped reduced graphene oxide materials were prepared using either hydrothermal or thermal annealing method. The effect of nitrogen and nitrogen /sulfur insertion in reduced graphene oxide matrix on morphostructural properties were investigated by various microscopic and spectroscopic techniques in order to explain their impact on ORR/OER activity and stability.

IV.2.1. Introduction

Recently, carbon-based nanomaterials have attracted tremendous interest in a wide range of research activities [289], and especially for the development of electrochemical energy conversion and storage systems such as metal air batteries, regenerative fuel cells and electrolyzers [122, 290-292]. Among these

nanomaterials, heteroatoms doped graphene-based materials have demonstrated a great applicability in such systems, owing to their remarkable activity towards oxygen reduction (ORR) and/or oxygen evolution reactions (OER) as metal free catalysts. Their activity is indeed similar to those of noble metal-based ones towards such reactions [293, 294]. In addition, these carbon-based nanocatalysts are cheap, easy to synthesize and environmentally friendly. In fact their degradation does not engender the release of metal ions.

Reduced graphene oxide (rGO) with its advanced physical and chemical properties constitutes a good candidate as electrode material for electrochemical energy conversion and storage devices [72, 106]. Nevertheless, its activity towards ORR and OER remains low. Chemical doping of rGO with foreign non-metallic atoms such as N, S, P and B, is an efficient way to modulate its electronic structure (polarization of the carbon backbone) and electrochemical properties [117, 295]. Among the heteroatom doped graphene-based materials, nitrogen doped reduced graphene oxide (N-rGO) has been the most studied material as metal free electrocatalyst for ORR in reason of the multiplicity of nitrogen precursors compared to other heteroatoms [118]. The exact nature of the active site for ORR and OER in these materials has been under debate in both theoretical and experimental studies. The electroactivity of nitrogen doped graphene-based catalysts towards ORR seems to be related to the presence of pyridinic and/or graphitic nitrogen atoms at edges of graphene sheets modifying the spin density and charge distribution on adjacent carbon atoms which can act as adsorption sites for oxygen molecule [124, 296]. In fact, recently reported density functional theory (DFT) studies revealed that the presence of pyridinic N is responsible for facilitating O_2 adsorption on the adjacent carbon atoms by inducing high spin and positive atomic charge densities. This is also beneficial to facilitate the oxygen reduction process [297, 298]. In addition, Carbon dioxide adsorption experiments indicate that the active site in N-rGO type catalysts are carbon atoms with Lewis basicity next to pyridinic nitrogen atoms [153]. However, other reports indicate that outermost graphitic nitrogen atoms are at the origin of the ORR activity and hence can be considered as active sites [154].

More recently, it was shown that sulfur-doped graphenes exhibit a competitive catalytic activities in comparison with nitrogen-doped graphenes [299, 300]. Experimental results show that the onset potential and the number of electrons transferred per oxygen molecule for S-doped graphene are close to those for nitrogen-doped graphene [301]. These materials consequently expand the family of metal-free carbon-based nanomaterials. Moreover, doping rGO with two heteroatoms possessing distinct electronegativities has been demonstrated to be beneficial for oxygen electrocatalysis [290, 296]. This is due to the synergistic effects between the two doping atoms leading to an enhancement of carbon skeleton polarization. This enhances electron transfer between dopants and neighboring carbon atoms [156]. Thereby, a few recent studies have been devoted to the preparation of bi-functional nitrogen and sulfur co-doped reduced graphene oxide (N;S-rGO) materials. These catalysts present an amazing electroactivity towards both ORR and OER [148, 302].

Nevertheless, the effect of heteroatoms doped rGO structural properties on ORR and/or OER catalytic performance is little studied. Furthermore, the role of heteroatom speciation on the stability of such materials at potential values required for the ORR and/or the OER has never been addressed. The synthesis approach used to prepare heteroatoms-doped reduced graphene oxide is the key step to get desired chemical composition and speciation for heteroatoms. Varying these latter parameters will allow getting more information about the impact of both heteroatoms speciation and morphological effects towards ORR/OER activity and stability. Here, in order to complete already reported works aiming at putting in light this relationship, results obtained with different heteroatom doped reduced graphene oxide samples synthesized using different precursors and different treatment pathways (hydrothermal route and thermal annealing way) are reported.

IV.2.2. Results and discussion

IV.2.2.1. Morphostructural proprieties

In this study, one-step hydrothermal and thermal annealing methods were used for the synthesis of nitrogen doped and nitrogen/sulfur dual-doped reduced graphene oxide materials. The procedure consists in treating a mixture of graphene oxide as a starting graphene-based substrate with a well-chosen heteroatom precursor under optimum conditions. The synthesis procedure allows the incorporation of desired heteroatoms into the carbon matrix (see experimental chapter). It is important to note that precursors used in this work lead to similar decomposition products whatever the nature of the applied treatment (thermal or hydrothermal). The melamine as well as urea lead to the formation of NH_3 molecule whereas thiourea decomposes into NH_3 , H_2S and CS_2 molecules.

The as-prepared doped reduced graphene oxide materials were first characterized by means of transmission electron microscopy. As displayed in Fig IV.1A-D, the morphology of as-prepared materials depends both on the precursor chemical nature and on treatment conditions. After hydrothermal treatment of GO in the presence of urea the resultant N-rGO (HYD) sample is composed of several interconnected nanosheets (Fig IV.1A), indicating an assembling effect of urea after decomposition into NH_3 and CO_2 [133]. In the case of hydrothermal treatment with thiourea as reducing-doping agent (Fig IV.1C) the nanosheets are less stacked as testified by the lower Z-contrast but present several wrinkles. This finding confirms the sulfur doping effect on morphological properties of reduced graphene oxide which engenders the formation of wrapped sheets [124, 148]. N-rGO (THE) sample obtained from thermal annealing is composed of large size stacked graphene sheets (Fig IV.1B). This high stacking degree can be explained by the initial preparation of the GO/melamine mixture performed by mechanical method without initial exfoliation of graphite oxide. The TEM image presented in Fig IV.1D indicates that the N;S-rGO (THE) sample has less stacked sheets

which are however less wrinkled in comparison with N;S-rGO (HYD) material. This further confirms that the presence sulfur atoms induces the formation of a crumpled rGO surface [303].

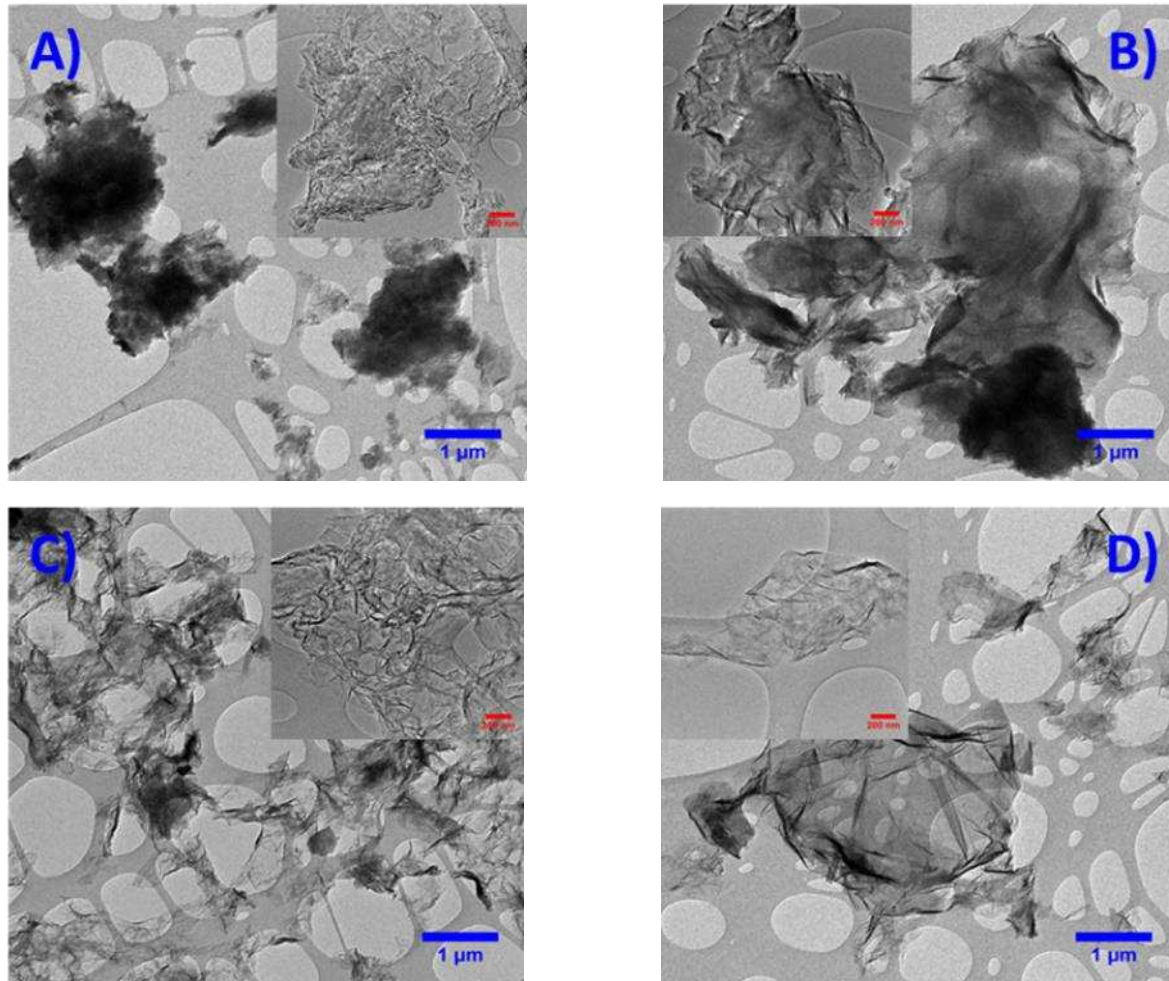
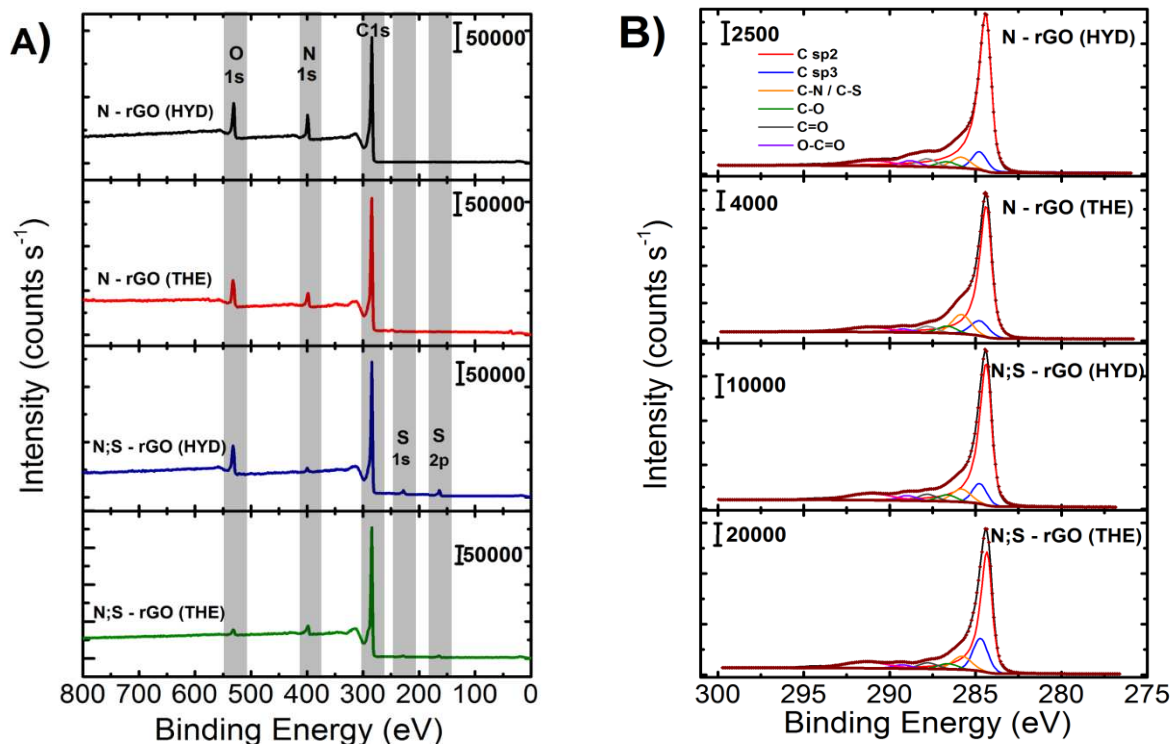


Figure IV.1. TEM images of: (A) N-rGO (HYD), (B) N-rGO (THE), (C) N;S-rGO (HYD) and (D) N;S-rGO (THE) samples.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to characterize the elemental composition and the chemical environment of elements. The XPS survey spectra of the four investigated samples distinctly show the presence of N1s, C1s, O1s and S2p photopeaks (Fig IV.2A). No other photopeak can be observed indicating that samples are free from impurities. The high-resolution C1s spectrum (Fig IV.2B) can be decomposed using different peaks. A dominating signal can be observed at 284.4 eV. This signal can be ascribed to sp^2 -hybridized carbon atoms. Signals associated with sp^3 -hybridized carbon atoms (284.7 eV) as well as with C-N and C-S (285.7 eV), with C-O (286.6 eV), with C=O (287.8 eV) and with O-C=O (288.7 eV) functional groups can be also identified [304-306]. The heteroatom content (calculated from survey spectra) in the different samples is summarized in Table

1. It can be observed that all samples have high contents of oxygenated species except for N;S-RGO (THE) material. Obviously, the removal of oxygenated groups of GO depends on the treatment conditions as well as on chemical precursor used [146]. The total N content at the surface of N-rGO samples was found to be of ca. 8.7 and 6% for materials synthesized using hydrothermal and thermal annealing methods, respectively. This value is higher than that obtained for N;S-rGO (HYD) and (THE) samples which are of ca. 1.9 and 4.3%, respectively. This is in agreement with previously reported trend indicating that the insertion of a second heteroatom tends to decrease nitrogen content at rGO surface [123, 307, 308]. This could indicate that insertion of sulfur and nitrogen occurs on the same sites of the carbon skeleton. As illustrated in Fig IV.2C, N1s photopeaks recorded with samples prepared using the hydrothermal way were decomposed using three peaks which are respectively assigned to pyridinic nitrogen (located at ca. 398.2 ± 0.5 eV), pyrrolic nitrogen (located at ca. 399.6 ± 0.5 eV) and graphitic nitrogen (located at ca. 401.2 ± 0.5 eV) [309, 310]. Spectra recorded with materials prepared using thermal annealing approach display the same N-containing functional groups, but it can be noticed that another contribution centered at ca. 403.7 ± 0.5 eV appears. It can be attributed to oxidized nitrogen of pyridinic groups. It actually refers to nitrogen atoms bonded with two carbon atoms and one oxygen atom. This latter speciation for nitrogen has already been reported for samples synthesized using the same method [311, 312]. From values calculated and reported in Table IV.1, it can be observed that the speciation of nitrogen strongly depends on the synthesis route. For catalysts synthesized using the hydrothermal way, speciation of nitrogen atoms remains nearly the same whatever the considered material. For these materials, pyrrolic groups are mainly encountered. In addition, no covalent bond between nitrogen and sulfur atoms could be detected neither for N;S-RGO (HYD) sample nor for N;S-RGO (THE) material. Furthermore, the thermal annealing synthesis route favors the formation of pyridinic and graphitic nitrogen, with a more pronounced pyridinic contribution for the N;S-RGO (THE) sample. This finding confirms that pyrrolic nitrogen speciation is unstable at high temperature [147, 313]. In addition, XPS results confirm the insertion of sulfur atoms into rGO framework by the appearance of a S2p region for dual-doped samples (Fig IV.2A). The N;S-rGO (HYD) material exhibited the highest S content (ca. 1.9%). It is only of (ca. 0.6%) for N;S-RGO (THE). This suggests that hydrothermal treatment favors the incorporation of more sulfur atoms into the rGO matrix, in agreement with previously reported studies. In fact, a sulfur content of ca. 7 % was reported by Bag et al. for a N;S-rGO sample prepared under solvothermal conditions by using thiourea as precursor and ethylene glycol as solvent [140]. A lower sulfur content in the range of (ca. 0.15 – 1.3 %) was reported by Wang et al. for thermal annealing of GO and thiourea mixture at various temperature

(600-1000°C) in argon [147]. As shown in Figure IV.2, the high resolution of S2p region for dual-doped catalysts can be decomposed using multiples lines. Two major peaks are located at ca. 163.5 and 164.7 eV represent the S2p_{3/2} and S2p_{1/2} doublet, with spin orbit splitting at ca. 1.2 eV. This doublet is associated with the presence of C-S like groups (C-S-C and C-S-H) [314-316]. The contribution at higher binding energy can be ascribed to the presence oxidized sulfur atoms (-C-SO_n-). It can be noticed that N;S-rGO (HYD) presents an additional minor contribution located at ca. 162.2 and 163.1 eV which can be attributed to C=S bound [316]. That can indicate the presence of slight amounts of residual thiourea strongly adsorbed on the graphitic surface during the hydrothermal synthesis process (see XPS high resolution spectra of S2p region of thiourea in Fig A 2.1). The non-presence of this peak for samples synthesized using thermal annealing route is due to the complete decomposition of thiourea at 700 °C [317]. As described in table IV.2, C-S functionalities are the most abundant speciation for sulfur atoms whatever the adopted synthesis route.



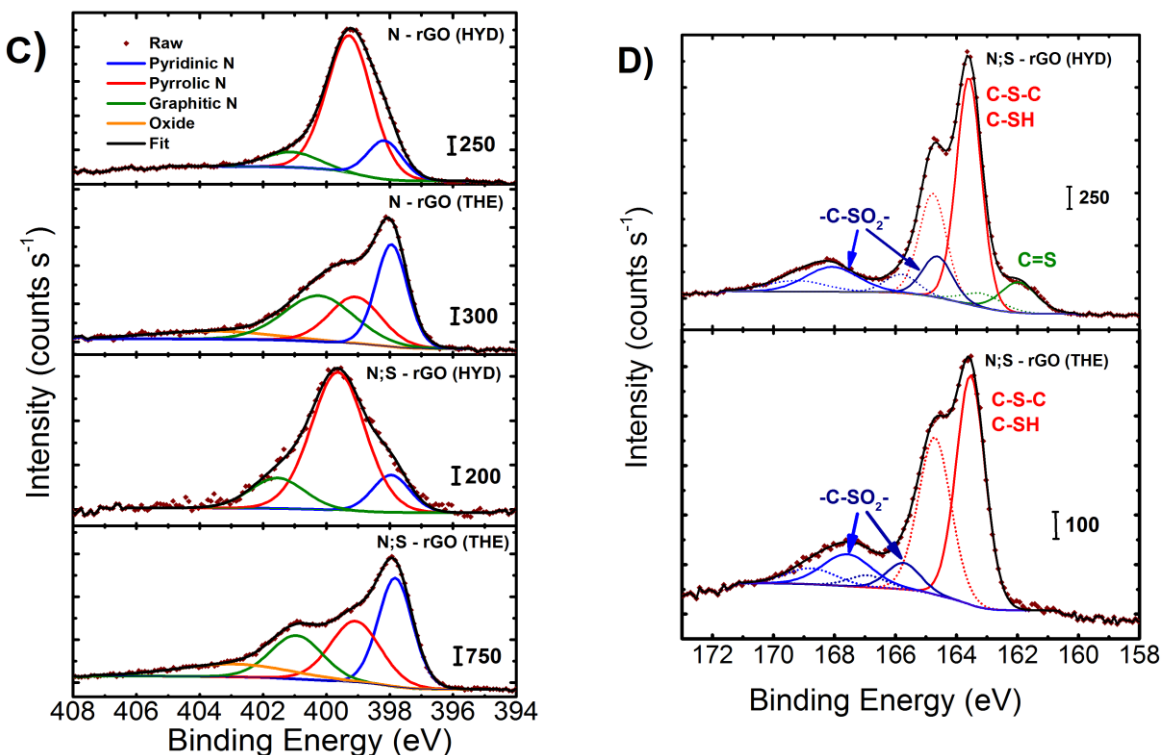


Figure IV.2. XPS survey spectra (A). High-resolution spectra of C1s regions (B) of N1s regions (C) and of S2p regions (D) for all investigated catalysts.

Table IV.1. The C, O, N and S contents and N configurations before and after aging test with (N-1: pyridinic; N-2: pyrrolic; N-3: graphitic and N-4: oxide) obtained by XPS analysis.

	Elemental composition (at.%)				Nitrogen species contributions (at.%)				Nitrogen species contributions (at.%) – after aging test		
	C	O	N	S	N-1	N-2	N-3	N-4	N-1	N-2	N-3
N-rGO (HYD)	83.3	7.4	8.7	-	9.51	75.73	14.76	-	-	91.98	8.02
N-rGO (THE)	86.9	7	6	-	32.81	24.73	33.41	9.65	11.89	77.22	10.89
N;S-rGO (HYD)	89	7.6	1.9	1.6	15.66	70.98	13.36	-	2.05	89.04	8.91
N;S-rGO (THE)	93.7	1.4	4.3	0.6	35.71	29.09	21.60	13.6	12.66	73.52	12.82

Table IV.2. The S speciations obtained by XPS analysis.

	C=S	C-S	C-SO _n -
N;S-rGO (HYD)	11.93	60.68	27.93
N;S-rGO (THE)	-	75.6	24.4

The structural properties of each material were also investigated by recording Raman spectra in the 900-2000 cm^{-1} spectral range (Fig IV.3A) in order to evaluate the impact of treatments on the structural properties of synthesized heteroatoms doped reduced graphene oxide materials. Experimental data were decomposed using five bands as mentioned in previous reports [270, 271]. Decompositions were performed using pseudo-voigt lineshapes located at ca. 1335 cm^{-1} for D-band, ca. 1595 cm^{-1} for G-band, ca. 1200 cm^{-1} for D band, ca. 1530 cm^{-1} for D'-band and finally ca. 1620 cm^{-1} for D'-band [65, 98, 318]. The magnitude of D'' peak is huge for N-rGO samples possessing high nitrogen contents (ca. 8.7 and 6%), suggesting that the increase of nitrogen doping level leads to increase the dealignment of graphene sheets along the c axis of graphite lattice. D' mode were assigned to the presence of intercalated graphite compounds [319], and it may mainly result from the covalent attachment of heteroatoms onto the carbon.

The results of the best fit provided several parameters, which are presented in Table IV.3. It can be observed an increase in the half maxima (FWHM) of D line, accompanied with a blue shift in G-line position for N-rGO samples. The broadening of D line and upward shift of G line are consistent with a highly disordered graphite like structure for these doped few layer graphene materials. This strong disorder can be ascribed to the insertion of numerous nitrogen atoms in the carbon skeleton [135, 320].

From calculated L_a values (Table IV.3), it can be stated that in-plane crystallite sizes value varies depending both on the synthesis route and on the amount of heteroatoms inserted in the carbon matrix. It is known that the presence of a high amount of nitrogen atoms grafted onto the carbon matrix leads to an enhancement of the defect density for N-RGO materials [135, 321, 322]. However, the N-RGO (THE) contains less inserted nitrogen atoms in comparison with N-RGO (HYD) but the defect concentration seems to be higher. This shows the role of the synthesis conditions on the structural properties of the resultant N-RGO. The insertion of nitrogen atoms possessing a graphitic speciation on graphene sheets framework may be responsible for introducing more bonding disorder and vacancies, thereby creating new sites for pyridinic nitrogen next to vacancies. This could explain why an increase in the amount of pyridinic nitrogen is observed for materials synthesized using a thermal annealing treatment (Table IV.1). Besides, as testified by values reported in Table IV.3, the presence of sulfur as co-dopant leads to an increase in the size of in plane graphitic crystallite size. N;S-rGO (THE) presents largely more extended graphitic domains. In addition, S-doping induces a decrease in the amount of graphitic nitrogen in comparison with N-rGO (THE). This is also in agreement with the increase in L_a values since the presence of graphitic nitrogen is thought to be responsible for formation of defects into graphene networks. Furthermore, the higher relative intensity of the D* mode for N;S-rGO (THE) sample in comparison with N;S-rGO (HYD) material indicates the presence of more defects on edges of graphene sheets suggesting the predominance of edge heteroatoms groups (pyridinic

nitrogen and thiophenic sulfur). In spite of a lower heteroatom content, more defects affect the structure of graphene sheets for N;S-rGO material prepared by hydrothermal way. This can be due to high pressure imposed during the hydrothermal treatment. This is in agreement with TEM observations (Fig IV.1C). N;S-RGO sheets prepared using the hydrothermal route are indeed small and fragmented.

Table IV.3. D to G line integrated intensity ratio (A_D/A_G), calculated in-plane crystallite size (L_a). FWHM corresponds to the full width at half-maximum of D and G modes.

	N-RGO HYD		N-RGO THE		N;S-RGO HYD		N;S-RGO THE	
	<i>Before</i>	<i>After</i>	<i>Before</i>	<i>After</i>	<i>Before</i>	<i>After</i>	<i>Before</i>	<i>After</i>
	<i>cycling</i>	<i>cycling</i>	<i>cycling</i>	<i>cycling</i>	<i>cycling</i>	<i>cycling</i>	<i>cycling</i>	<i>cycling</i>
FWHM D (cm⁻¹)	66	68	72	67	47	48	42	43
FWHM G (cm⁻¹)	30	31	34	33	28	30	31	32
ν_G (cm⁻¹)	1598	1598	1599	1599	1589	1591	1595	1594
A_D/A_G	3.7	3.8	4.5	4.5	3	3	2.7	2.7
L_a (nm)	10.3	9.9	8.3	8.4	12.7	12.8	13.8	13.8

Thermogravimetric experiments were performed with heteroatoms doped reduced graphene oxide materials in order to get information on their thermal stability. As shown in Figure IV.3B, the obtained thermograms show three major weight losses. The first one is located at ca. 100 °C and is assigned to the desorption of water molecules. It can be noticed that water amount in samples prepared under hydrothermal conditions is significantly larger than for materials prepared using thermal annealing. The second weight loss occurs from 110 °C up to 250 °C. It is related to the -desorption and oxidation of remaining functional groups containing labile oxygen atoms [91, 323]. The last weight loss can be associated to carbon combustion. The decomposition temperature was correlated with the D-parameter calculated from the first derivative of the carbon KLL peak of XPS spectra [324, 325]. This parameter can be related to the sp^2/sp^3 carbon ratio [326]. The increase of D-parameter value indicates the presence of more sp^2 hybridized carbon atoms. Carbon decomposition temperature as well as D-parameter value were 660 °C and 23.2 eV for N;S-RGO (THE), 640 °C and 21.6 eV for N-RGO (THE), 615 °C and 20.3 eV for N;S-RGO (HYD) and 605 °C and 19.6 eV for N-RGO (HYD). This suggests that thermal stability of heteroatom doped reduced graphene oxide materials increases as the graphitization degree increases.

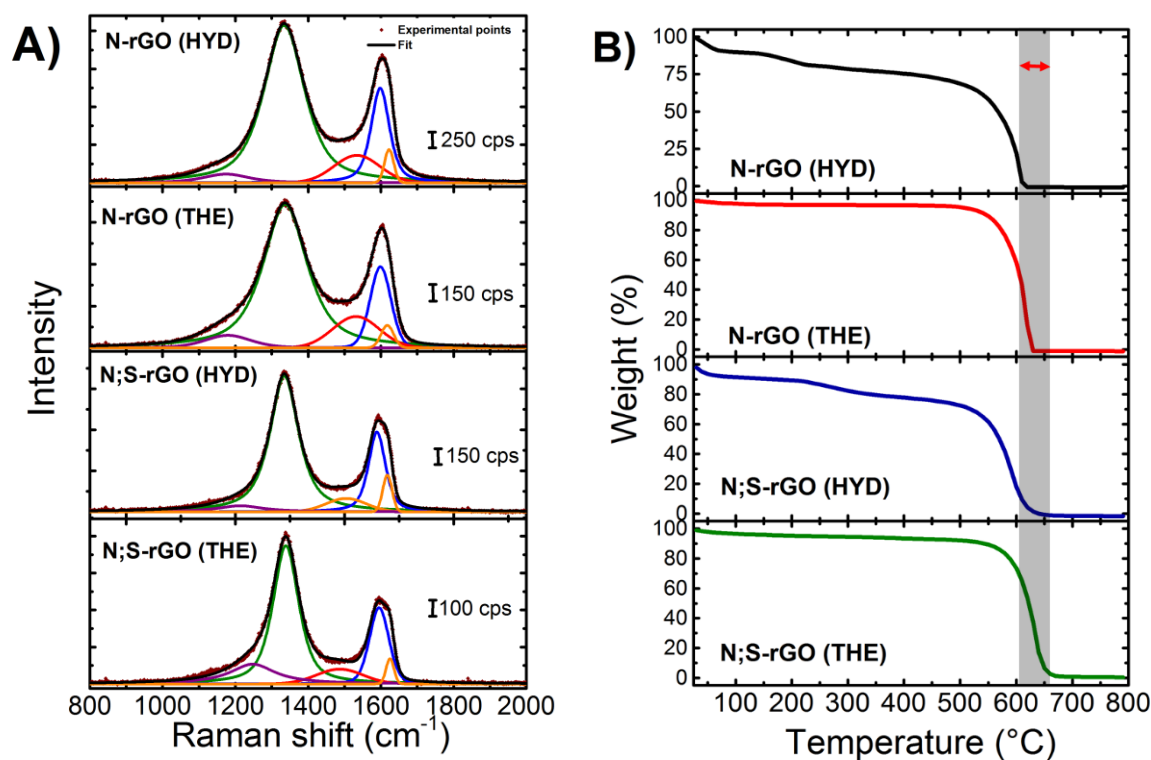


Figure IV.3. Raman spectra recorded with the different nitrogen doped and nitrogen and sulfur dual doped reduced graphene oxide materials (A). TGA curves recorded under air atmosphere with the different doped reduced graphene oxide materials (B).

IV.2.2.2. Electrochemical characterizations

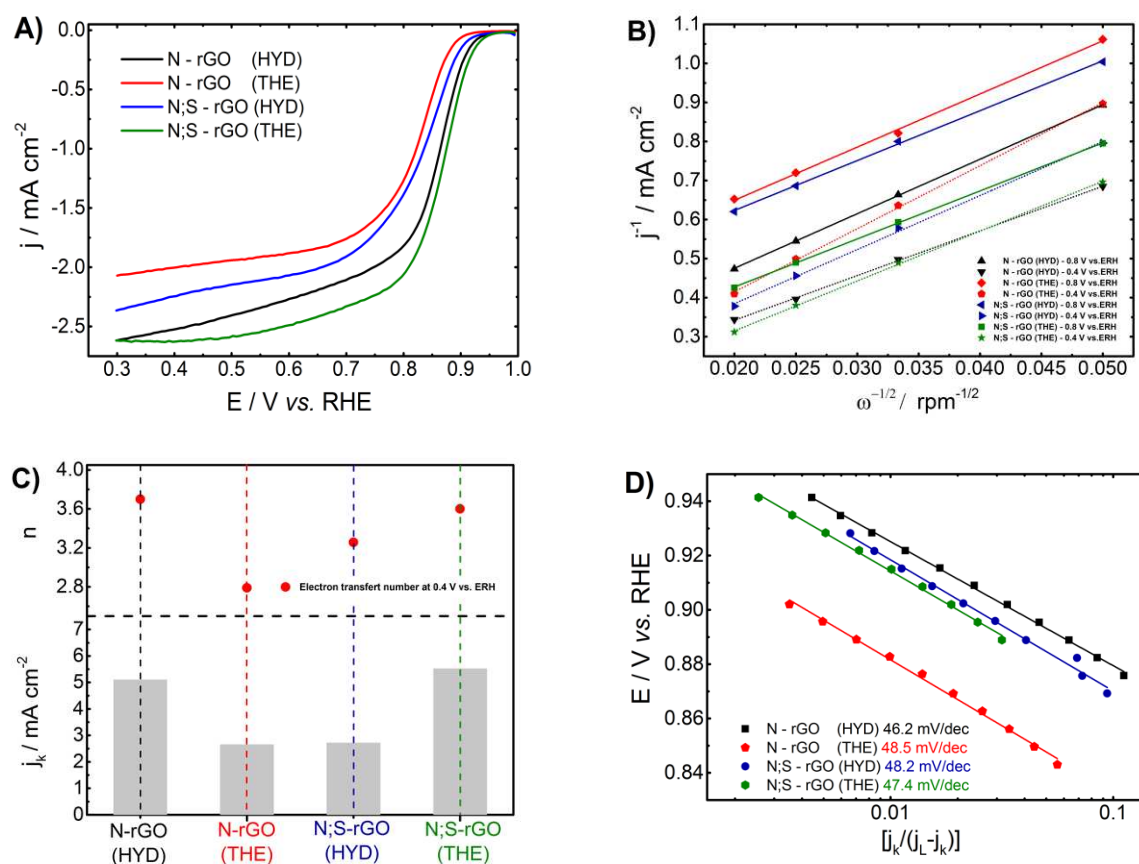
To evaluate the ORR activity of nitrogen doped and nitrogen/sulfur dual doped reduced graphene oxide materials, cyclic voltammograms were recorded both in N₂ and O₂-saturated 1 M KOH electrolyte at a scan rate of 50 mV s⁻¹ (see Fig A2.2). In the absence of oxygen no reduction wave can be observed for ORR. By contrast, well-developed cathodic peaks emerged for all materials using an O₂-saturated electrolyte. This latter reduction wave can be ascribed to ORR.

To gain further insight on the effect of different synthesis approaches on ORR kinetics, rotating disk electrode (RDE) experiments were performed using the same catalyst loading (0.2 mg/cm²) for each measurement performed in a 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte. As shown in Fig IV.4A, N;S-rGO (THE) catalyst exhibits the best catalytic activity towards ORR, with onset and half-wave potentials respectively of 0.94 and 0.87 V vs. RHE. These values are higher than those obtained with N-rGO (HYD) (0.93 and 0.86 V vs. RHE), N;S-rGO (HYD) (0.91 and 0.83 V vs. ERH) and N-rGO (THE) (0.89 and 0.81 V vs. RHE) samples. In addition, N, S-rGO (THE) catalyst demonstrates the largest diffusion-limiting current density that could be attributed to a larger number of electrons transferred per oxygen molecule. Kinetic parameters governing the reduction process were extracted from polarization curves recorded at various rotation rates in an O₂-

saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte (see Figure A2.3 in the Annex 4). Fig IV.4B shows Koutecky-Levich plots at 0.8 and 0.4 V vs. ERH for all electrocatalysts. The K-L plots were linear for each sample, indicating a first reaction order for ORR with respect to adsorbed oxygenated species. The number of electrons transferred per oxygen molecule (*n*) obtained from the slope of K-L plots at 0.8 V vs. ERH is 3.7 for N;S-rGO (THE), 3.4 for N;S-rGO (HYD) as well as for N-rGO (HYD), and 3.1 for N-rGO (THE). These values suggest that for all catalysts the reaction mechanism implies a mixed 4e⁻ and 2e⁻ reduction process with a more pronounced 4e⁻ pathway for N;S-rGO (THE). Kinetic current densities were determined from the intercept of K-L plots for the different doped reduced graphene oxide materials. Values obtained at 0.8 V vs. ERH confirm that the most active catalyst is N;S-rGO for which a kinetic current density of 5.52 mA cm⁻² is obtained, showing a 8% increase in activity, in comparison with N-rGO (HYD) catalyst and a 50% increase in activity in comparison with N;S-rGO (HYD) and N-rGO (THE) samples (Fig IV.4C). Additionally, a Tafel analysis derived from the mass transport corrected curves recorded with all metal free catalysts was shown in Fig IV.4D. The first Tafel slope was calculated for all materials and was in the range of ~46 – 48 mV dec⁻¹. This corresponds to a pseudo two-electron transfer reaction as-determining step indicating the same mechanism with all catalysts suggesting an identical active site into ORR with all electrodes material [327]. RRDE experiments were carried out to get complementary information on the selectivity of the reduction process on the most active catalyst, that is N;S-rGO (THE) catalyst. The percentage of peroxide species formed during ORR as well as the number of electrons exchanged per oxygen molecule (*n*_{exp}) were determined from measured disk and ring currents. Results are shown in Fig IV.4 E and F. The yield of peroxide species formed during the reduction process remains below 12%. This corresponds to an electron transfer number of 3.6 at 0.80 V *vs.* RHE in agreement with the value obtained from calculations performed using the slope of K-L plot.

With the aim to understand differences in terms of activity for the different catalysts investigated in this study, the interdependence between speciation of heteroatoms, structural properties and ORR activity was discussed herein. In our study, the N-rGO (HYD) sample presents a higher electroactivity towards ORR in comparison with N-rGO (THE) catalyst though N-rGO (THE) material presents much more pyridinic and graphitic nitrogen surface functionalities. From this statement, considering that only these two nitrogen configurations are responsible of the activity towards ORR in these catalysts is therefore not true. The impact of synthesis conditions on structural properties of the obtained N-rGO has important role towards ORR activity. In fact, the N-rGO (THE) catalyst exhibits a large concentration of defects, which can affect the electronic properties as well as the location of the pyridinic N [328], suggesting that the presence of pyridinic N in defects rather than in the edges of rGO is fewer favorable for the ORR. In this context, Xing et al. report the synthesis of N-rGO via hydrothermal approach using ammonia and with thermal annealing of

GO in 20% NH_3/Ar . These two samples present similar nitrogen contents as well as pyrrolic, pyridinic and graphitic contents but different electroactivities towards ORR. These variations were attributed to differences in location or the microstructure of pyridinic nitrogen [329]. In the other hand, the significantly improved performances of N;S-RGO (THE) catalyst towards ORR in comparison with the other catalysts demonstrates that co-doping with nitrogen and sulfur atoms leads to the creation of more active sites and is responsible for generating a synergistic effect favorable for ORR kinetics. Sulfur atom possesses a stronger electron donor ability. Reported DFT calculations revealed that the interplay between the nitrogen and sulfur leads to the increase of the spin and charge densities of graphene network, enabling a large number of carbon atom to become active sites [123]. Furthermore, the amount of sulfur in N;S-rGO (HYD) material (1.9 %) is higher than for N;S-rGO (HYD) sample (0.6 %). However, this latter exhibits a higher catalytic activity towards ORR. Thus, the presence of low nitrogen amounts in N;S-rGO (HYD) catalysts is an evidence that the activity towards ORR for co-doped N;S-rGO catalysts can be attributed to the joint effect of N and S atoms on carbon skeleton.



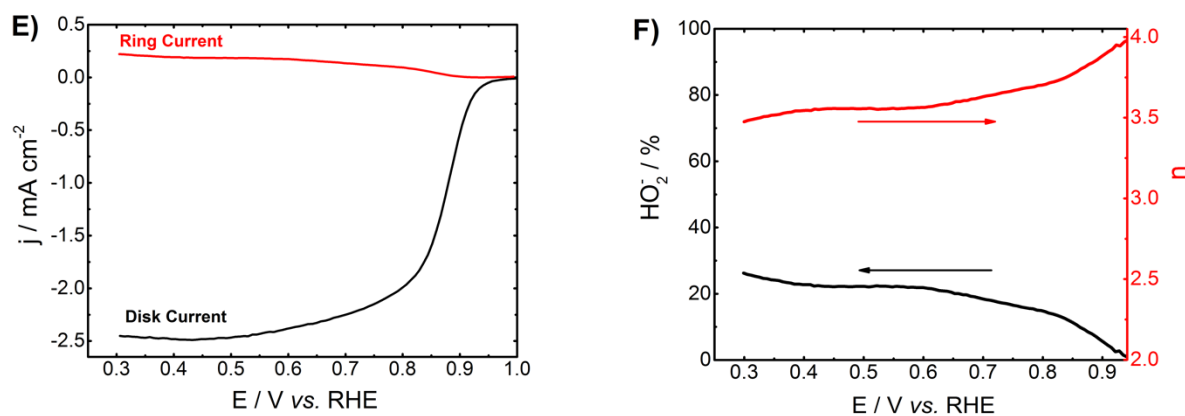


Figure IV.4. (A) Linear sweep voltammograms recorded with the different electrocatalysts using a RDE. These curves were recorded in an O_2 -saturated 1 M KOH solution at a scan rate of 5 mV s^{-1} , at 25°C and at a rotation rate of 1600 rpm. (B) Koutecky-Levich plots presenting the evolution of J^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ at 0.4 and 0.8 vs. RHE. (C) The number of electrons exchanged per oxygen molecule at 0.4 vs. RHE and kinetic current densities at 0.8 V vs. RHE determined from K-L equation. (D) Tafel plots for all samples. (E) LSV recorded with N;S-rGO (THE) catalyst using a RRDE. These curves were recorded in an O_2 -saturated 1 M KOH solution at a scan rate of 5 mV s^{-1} , at 25°C and at a rotation rate of 1600 rpm. The ring is polarized at 1.2 V vs. RHE. (F) Calculated peroxide yield and electron transfer number (n_{exp}) exchanged per oxygen molecule on the basis of RRDE electrochemical data.

The electrocatalytic activity of the different graphene-based materials towards the OER was evaluated. Figure IV.5A shows polarization curves recorded using a rotating disk electrode set at a rotation rate of 1600 rpm. It can be observed that N;S-rGO catalysts are most active than N-rGO materials which are nearly inactive. Overpotentials for a current density of 10 mA cm^{-2} were of 415 and 433 mV for N;S-rGO prepared by hydrothermal and thermal methods, respectively. Based on these results, it can be deduced that the OER activity is related to the presence of sulfur atoms as co-dopant in agreement with recently reported results [148, 155, 330]. DFT studies performed by Zhao et al. on nitrogen and sulfur co-doped graphene/carbon nanotube composite revealed that the presence of C-S-C groups leads to facilitate the adsorption of OH^- and is thereby responsible for improving OER kinetics [331]. Parameters governing OER kinetics were determined in the low overpotential region ranging from 1.55 to 1.65 V vs. RHE (Fig IV.5B) using Tafel equation. The calculated values are 84.8 and 70.7 mV dec^{-1} for N;S-rGO (HYD) and N;S-rGO (THE), respectively. The increase in this slope with N;S-RGO (HYD) can be ascribed to the presence of remaining oxygenated groups and presence of small level of residual thiourea, implying the occurrence of other oxidation processes than OER, implying thus a multi-electron transfer process.

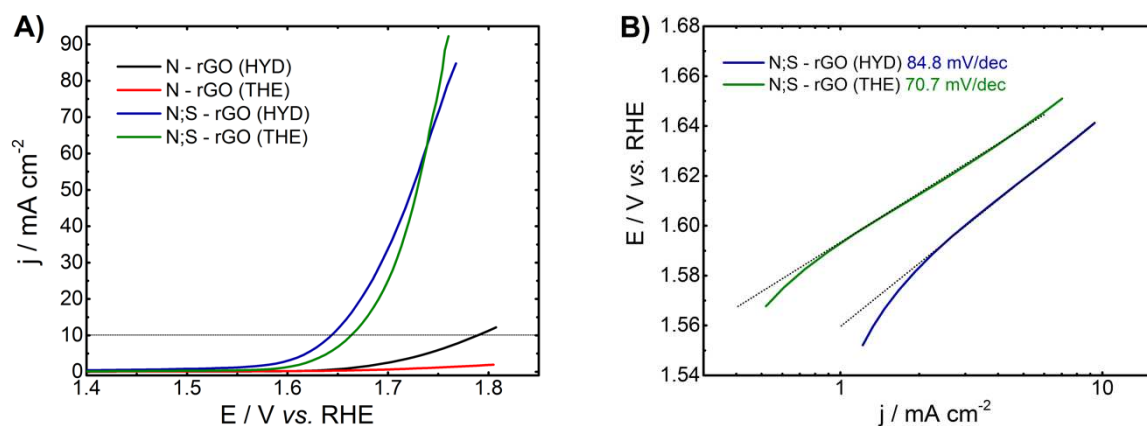
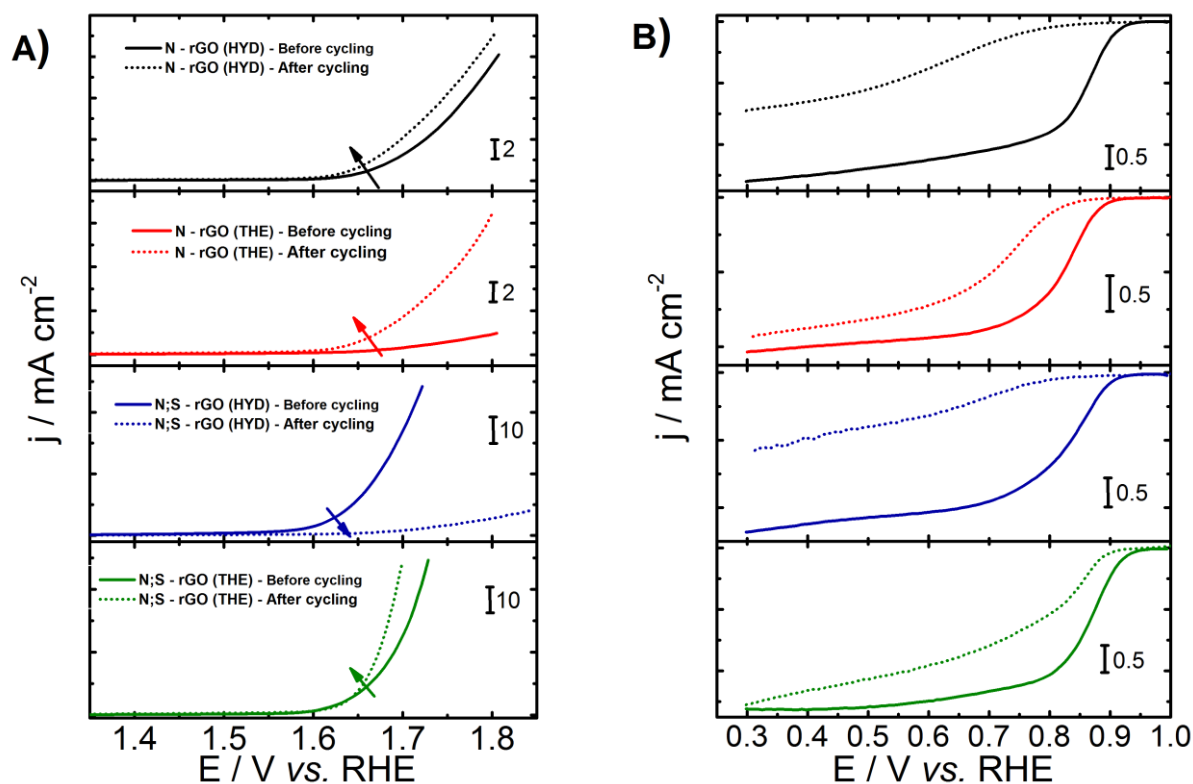


Figure IV.5. Polarization curves recorded with the different investigated catalysts at a scan rate of 5 mV s⁻¹ in a N₂ saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte at 25 °C. The rotation rate of the RDE is set at 1600 rpm. B) Corresponding Tafel plots for N;S-RGO catalysts.

The stability of heteroatom doped reduced graphene oxide as a bifunctional ORR and OER catalyst was assessed through repeatedly scanning the potential between 0.25 and 1.8 V *vs.* RHE for 100 cycles at a scan rate of 50 mV s⁻¹ in O₂-saturated 1 M KOH electrolyte. A comparison of the activity of the different catalysts before and after cycling is given in Fig IV.6A and 6B. The activity of catalysts prepared using the hydrothermal route towards ORR is significantly decreased after ageing test. There is indeed a decrease in the potential value required to reach -1 mA cm⁻² by 39 % and 54 % for N-rGO(HYD) and N;S-rGO(HYD), respectively. In contrast, samples prepared using the thermal annealing route are more stable since the loss is only of 14% and 6% with N-rGO(THE) and N;S-rGO(THE) catalysts, respectively. By comparing N 1s spectra recorded before and after ageing tests, huge changes in terms of nitrogen speciation can be observed (Fig IV.6C and Table IV.1). In fact, after cycling the percentage of pyrrolic nitrogen increases at a value of 91 % for N-RGO(HYD) and N;S-RGO (HYD) materials. At the same time, the contribution of pyridinic nitrogen disappears for N-RGO (HYD) and becomes negligible (ca. 2%) with N;S-RGO (HYD). Moreover, the pyridinic and graphitic nitrogen configurations are considered to be more stable to oxidation and loss during electrochemical processes in comparison with the pyridinic configuration [332]. Thus, the decrease of pyridinic nitrogen contribution after ageing test can be attributed to a change in the chemical environment of nitrogen during cycling (OER-ORR). Indeed, all the while of this ageing procedure the bonding -OH groups on carbon atoms next pyridinic nitrogen causes an upshift of the XPS binding energy for this speciation from (ca. 398.2 ± 0.5 eV) to (ca. 399.8 eV). This binding energy is the same than that measured for pyrrolic nitrogen atoms [153, 329, 333]. We can also see an important increase in the full width at half maximum (ca. 0.1 eV) of the XPS peak corresponding to pyrrolic nitrogen with all catalysts. This is in agreement with the previous observation [329]. Furthermore, the very slight decrease in the amount of graphitic nitrogen atoms for these two samples, suggests that pyrrolic nitrogen is responsible for the ORR

activity of catalysts synthesized using the hydrothermal route. The presence of small amount of this one can leads to a congestion of the catalytic sites in ORR all along the ageing test. The same tendency is observed for samples prepared using the thermal annealing synthesis route. Nevertheless, after ageing procedure, ca. 35% of pyridinic nitrogen atoms are maintained. In addition, the amount of graphitic nitrogen atoms significantly decreases for N-RGO (THE) catalysts but remains nearly stable for N;S-RGO(THE) catalyst. This finding suggests that with N-RGO(THE) material, graphitic nitrogen atoms are responsible for the ORR activity of the material whereas it is not the case N;S-RGO (THE) sample. Besides, in this work it is impossible to study changes affecting both C1s and S2p XPS spectra in reason of the presence of Nafion in the composition of catalytic inks. However, changes in the shape of N1s spectra after aging test clearly show that the activity and stability of these catalysts towards ORR strongly depend on the pyridinic nitrogen atoms amount. This suggests that a high pyridinic nitrogen groups content is responsible for creating more active sites in ORR and allows facilitating OH⁻ adsorption. On the other hand, the activity of catalysts towards OER undergoes an improvement, except for N;S-rGO(HYD) which is deactivated after ageing test, which confirms that the active sites into OER are different to that of ORR. The important activity loss of the N;S-rGO(HYD) towards OER, can be explained by the presence of the residual thiourea during hydrothermal process. Suggesting that the oxidation products of thiourea which takes place from potential of 1.2 V vs. ERH remains adsorbed in the catalyst surface and thus blocking the access to the active sites [334, 335].



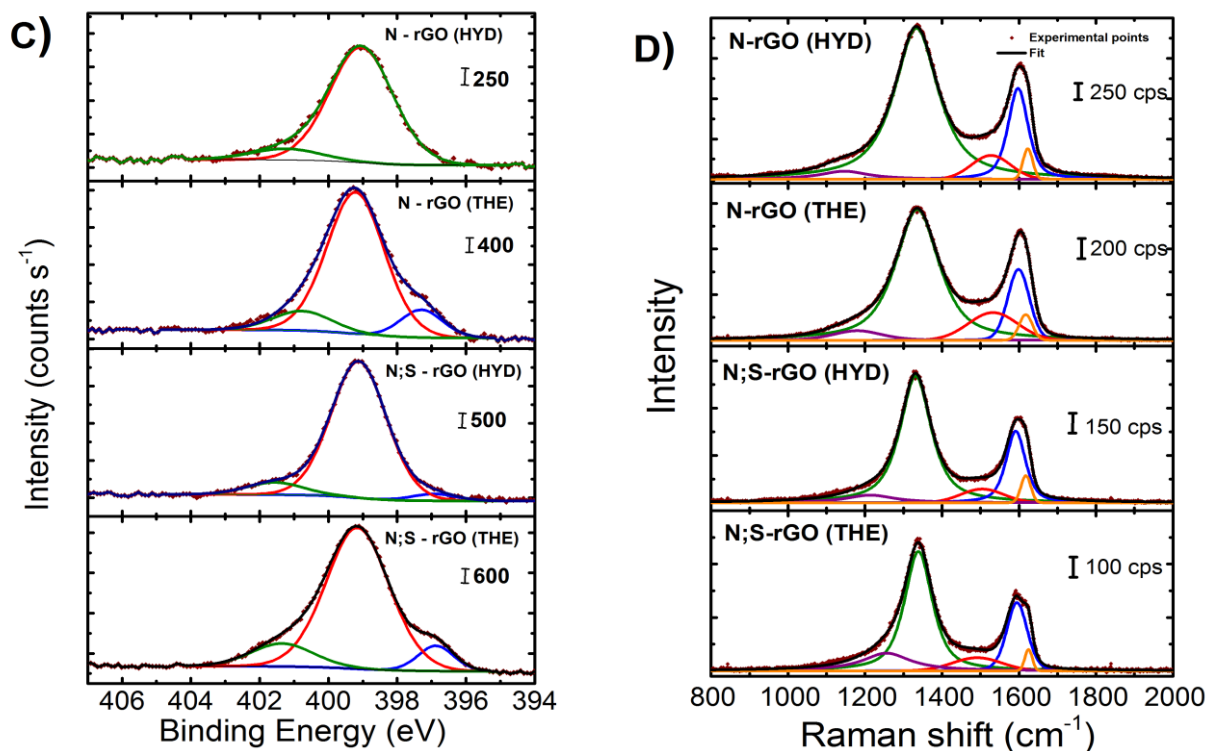


Figure IV.6. Linear sweep voltammograms recorded with the different electrocatalysts using a RDE. These curves were recorded in an O₂-saturated 1 M KOH solution at a scan rate of 5 mV s⁻¹, at 25 °C and at a rotation rate of 1600 rpm before and after cycling (A) OER, (B) ORR. High-resolution N1s XPS spectra of all graphene-based catalysts after cycling (C). Raman spectra recorded with the different nitrogen doped and nitrogen and sulfur dual doped reduced graphene oxide materials (D).

To gain further insight into the structural effects induced by aging test, Raman spectra were recorded with cycled electrode. The results are shown in Fig IV.6C. The comparison of the obtained results with the non-cycled catalysts in Table IV.3, indicates that the in-plane crystallite size remains unchanged after aging test. This shows that structural properties of these materials do not undergo any changes in these conditions. Thus, the stability of these heteroatoms doped RGO is conditioned by speciation of heteroatoms grafted into the graphene matrix.

IV.2.3. Conclusion

In summary, we have demonstrated that the synthesis approach has a huge impact on morphostructural properties and chemical composition of both nitrogen doped and nitrogen and sulfur dual-doped reduced graphene oxide materials. This strongly affects their OER/ORR activity and stability. The presence of sulfur as co-dopant leads to enhance the electrocatalytic activity towards both ORR and OER. However, the presence of a high structural defects density inhibits the electroactivity of the materials towards ORR. In fact, the defect concentration strongly depends on the graphitic nitrogen amount and consequently on the synthesis conditions. The examination of nitrogen speciation changes during stability test suggests that

pyridinic nitrogen plays an important role for both stability and activity towards ORR. In addition, the high concentration of pyridinic and graphitic nitrogen leads to an enhancement of the catalyst stability for ORR. In the reverse case, the change in chemical environment of these nitrogen atoms leads to their deactivation. Finally, the electrocatalytic activity towards OER is not affected by changes in nitrogen speciation occurring during aging of the material.

IV.3. Effet du milieu électrolytique alcalin sur l'activité et la stabilité vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène sur des nanocomposites $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N}_x\text{S-RGO}$

(Influence of supporting alkaline electrolyte on $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N}_x\text{S-RGO}$ nanocomposite into activity and stability of oxygen electrocatalysis).

Cette partie du travail fait actuellement l'objet d'un article en préparation.

IV.3.1. Introduction

Rechargeable metal-air batteries have garnered a great deal of attention as next-generation electrochemical energy storage and conversion technology, owing to their higher theoretical energy density and lower cost compared to mature lithium ion battery [15, 18, 336, 337]. However, the commercialization of this technology requires the design of bifunctional air/oxygen electrode containing highly active and stable electrocatalysts in both oxygen reduction (ORR) and oxygen evolution reactions (OER) to achieve high efficiency and long cycle life during charge-discharge process in such systems [54, 338]. Interestingly, the heteroatoms doped reduced graphene oxide (HDRGO) supported spinel cobalt oxide (Co_3O_4) nanocomposites have demonstrated attractive as anode materials in aqueous metal-air batteries operating in alkaline electrolyte, because of their remarkable bifunctional electroactivity for both ORR and OER, good chemical stability at high pH values and exceptional electrochemical properties [40, 55, 191, 339]. Indeed, the presence of oxygenated functional groups and heteroatoms in the graphene-based substrate leads to the creation of a strong interaction between the cobalt oxide nanoparticles and the carbonaceous substrate, responsible for the improvement of the electrocatalytic performance of the spinel for both OER and ORR [199, 340].

Among the aqueous metal-air batteries, Li-air and Zn-air operate in LiOH and $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4/\text{KOH}$ as alkaline electrolyte, respectively [15, 341-343]. Consequently, the interaction of these electrolyte solutions with the catalyst can affect its morphostructural properties and thus the OER and/or ORR process [344-

346]. In fact, the role of the electrolyte is that of a charge-transferring medium, used to maintain charge neutrality while conducting ions between the electrodes. However, at the charged electrode surface, and in the double layer beyond, the ions containing must interact with and facilitate the movement of reactant molecules to the charged surface. In this context, previous studies have demonstrated that the Li^+ alkali cations inhibit the electrocatalytic activity towards the ORR on MnO_x/C catalyst, as a result of the electronic modifications of the active sites induced by Li^+ insertion into the MnO_x lattice [341]. Suntivich et al. have further shown the inhibitory effect of the Li^+ cations for ORR of Pt/C and $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, as well as the OER activity of rutile IrO_2 and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [347]. That work concludes that the presence of the cation serves to modify the energy of the ORR/OER intermediates, which are negatively charged and therefore are susceptible to being modified electrostatically by the cations. However, the effect of Li^+ cations on the transition metal oxides with spinel structure and the effect of the $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ anions towards the ORR and/or OER, has not been reported yet. Indeed, understanding the effect of these ions-containing electrolytes on the ORR and OER activity and stability on HDRGO supported cobalt-based spinel oxide, which presents currently the best class of bi-functional electrocatalysts for the oxygen electrocatalysis will promote the development of aqueous Li-air and Zn-air rechargeable batteries [40]. In this contribution, we probe the influence of the Li^+ and $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ions electrolytes on ORR/OER activity and stability of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N};\text{S-RGO}$ electrocatalysts with different Co mass loadings prepared via hydrothermal microwave assisted method. The obtained results were compared to those obtained in KOH electrolyte taken as reference electrolyte.

IV.3.2. Results and discussion

All the samples studied in the following have been prepared by the microwave assisted method at LCMCP lab. The elementary analyses revealed Co mass loadings close to the nominal expected values. Furthermore the TEM images (not shown) showed spherical nanoparticles anchored onto the surface of the carbonaceous sheets with an average size of 10 nm.

IV.3.2.1. Phase identification for $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{N};\text{S-rGO}$ nanocomposites

The crystallographic structure of the prepared samples was determined by powder X-ray diffraction (XRD). Figure IV.7 shows the XRD patterns of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N};\text{S-RGO}$ materials with various Co mass loadings. For the three studied samples ($\text{Co}_3\text{O}_4(30)/\text{N};\text{S-RGO}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(50)/\text{N};\text{S-RGO}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4(70)/\text{N};\text{S-RGO}$, where the number in parenthesis is the Co mass percentage), the XRD peaks could be readily indexed to the cubic spinel Co_3O_4 crystal structure according to the standard values (JCPDS file number 80-1544). For all samples, the lattice value of the spinel phase is of ca. 8.1 Å. Besides the diffraction peak at ca. 31° is ascribed to (002) plane of the hexagonal lattice of graphite. The calculated interlayer distance of N;S-RGO substrate in the composite is of (3.46 Å) which is very close to that of graphite (3.34 Å), indicating the well-ordered

N;S-RGO structure [348]. No characteristic peaks of any secondary phase are observed in the XRD patterns. The average size of Co_3O_4 crystallites in composites calculated using Scherrer formula is estimated to be ca. 12 nm whatever the cobalt content.

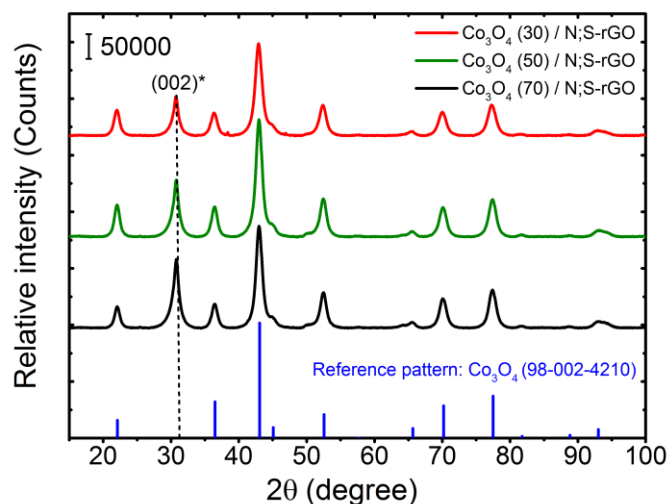


Figure IV.7. Powder X-ray diffraction patterns of as-prepared Co_3O_4 / N;S-RGO nanocomposites at various Co mass loading (refer to parenthesis).

IV.3.2.2. Electrochemical characterizations of Co_3O_4 / N;S-rGO nanocomposite

IV.3.2.2.1. Electrochemical surface characterization

The electrolyte effect towards the electrochemical behavior of the Co_3O_4 /N;S-rGO materials at different cobalt mass loadings was first studied by cyclic voltammetry in a N_2 -saturated 1 M (KOH , LiOH and $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$) electrolyte at a scan rate of 20 mV s^{-1} . As shown in Figure IV.8A, in KOH electrolyte the recorded voltammograms for Co_3O_4 (30) and (50)/N;S-rGO exhibit two well defined peaks assigned to the $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ and $\text{Co(III)}/\text{Co(IV)}$ redox couples centered at 1,23 and 1,49 V vs. ERH, respectively [165, 349, 350]. A moderate positive potential shift accompanied by a shape modification of these two peaks is observed for Co_3O_4 (70)/N;S-rGO, which can be explained by the electronic conductivity decreasing resulting from the superposition effect of Co_3O_4 nanoparticles occurring at high mass loading, that limits the contact interface between the Co_3O_4 nanoparticles and N;S-rGO carbonaceous support. Furthermore, in LiOH electrolyte the $\text{Co(III)}/\text{Co(IV)}$ redox wave undergoes an important shift towards positive potential values of ca. 50 mV as compared to KOH electrolyte. This shift is accompanied of a significant decrease in the current density of the $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ redox wave, regardless the cobalt mass loading, indicating the decrease in the electroactive Co(II) surface species. This finding reveals that the chemical environment of the Co(III) surface species is modified by the presence of Li^+ alkali monovalent cation [351, 352]. In the $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ electrolyte, the obtained voltammograms show a positive shift of ca. 20 mV of the

Co(III)/Co(IV) redox wave as compared to KOH electrolyte. In addition, the current density is largely affected, and decreases significantly. This trend suggests a decrease in the number of electroactive species at the electrolyte-catalyst interface as a consequence of the presence of Zn(OH)_4^{2-} as tetrahedral coordinated complex ions.

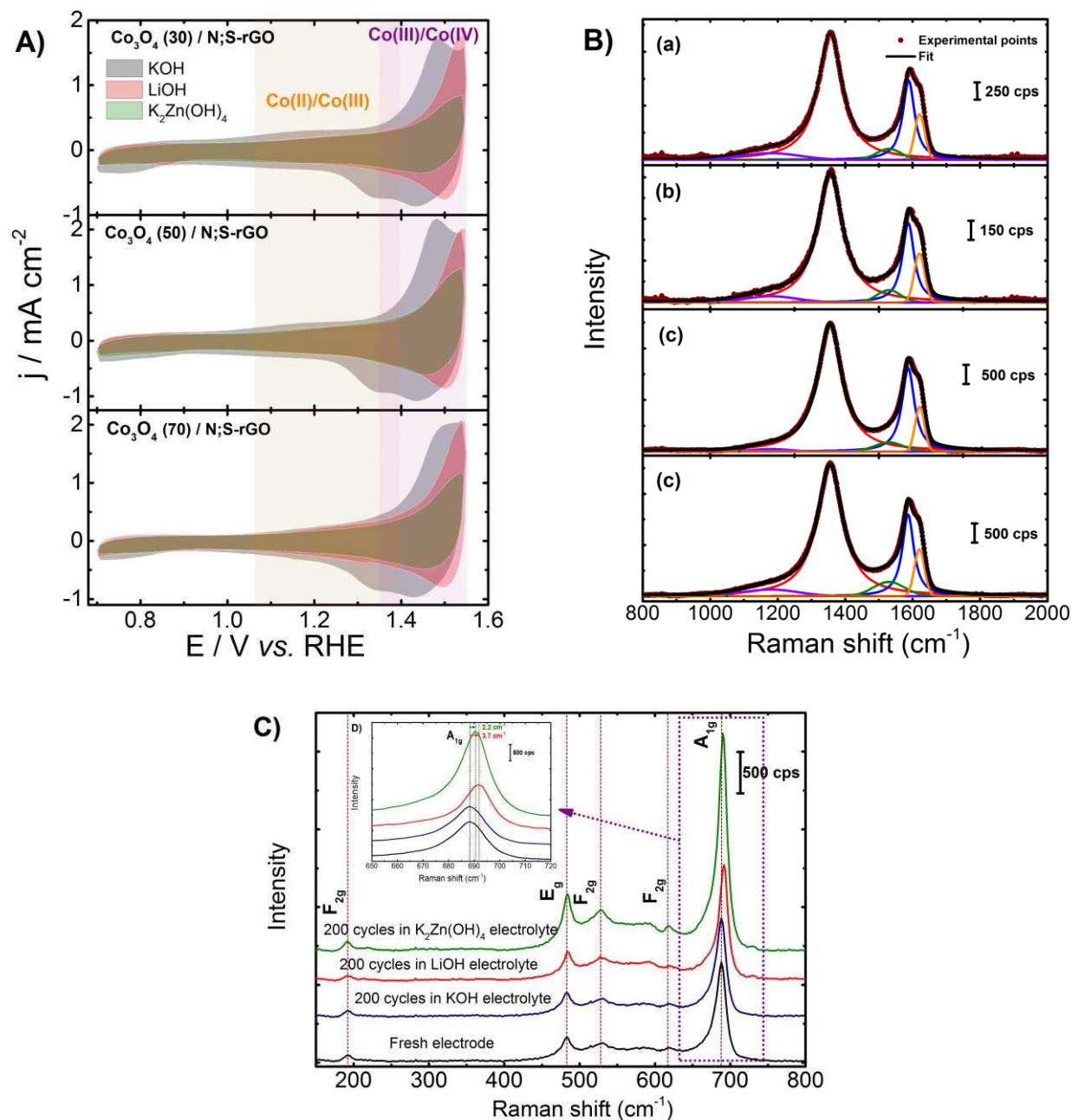


Figure IV.8. (A) Cyclic voltammograms reordered in different supporting electrolytes (KOH, LiOH and $\text{K}_2\text{Zn(OH)}_4$; 1 mol L^{-1}) at scan rate of 20 mV s^{-1} with Co_3O_4 / N;S-rGO nanocomposites. Raman spectra of Co_3O_4 (50) / N;S-rGO electrode recorded without cycling and after 150 cycles in different supporting electrolytes at scan rate of 50 mV s^{-1} for (B) N;S-rGO (C) Co_3O_4 .

IV.3.2.2.2. Post-mortem surface characterization of cycled electrocatalysts using Raman spectroscopy and XPS

To elucidate the impact of the electrolyte on the surface modification of the catalyst during cyclic voltammetry, Co₃O₄ (50) / N₂S-RGO electrode was characterized by Raman spectroscopy and XPS before and after cycling in the three alkaline electrolytes. The obtained Raman spectra are shown in Figure IV.8B in the N₂S-RGO substrate spectral region,. The graphitization degree evaluated from the intensity ratio of D to G-lines (A_D/A_G) was of ca. 3.1 for both the non-cycled and after cycling electrodes in KOH electrolyte. The corresponding value exhibits slightly increase to ca. 3.3 after cycling in LiOH and K₂Zn(OH)₄ electrolytes. That corresponds to a very close calculated in-plane crystallite size of about 6.2 and 5.8 nm, respectively, showing that the interdefects distance between long-range ordered sp² domains is barely affected. Raman spectra obtained before and after cycling are also shown in the 200-800 cm⁻¹ spectral region in Figure IV.8C. The spectrum of the non-cycled electrode shows five bands located at ca. 193, 482, 527, 618 and 688 cm⁻¹ corresponding to the active phonon modes F_{2g}, E_g, 2×F_{2g} and A_{1g} of the Co₃O₄ spinel structure[353]. Besides, the broad band centered at ca. 586 cm⁻¹ can be attributed to the presence of small amounts of cobalt hydroxide at the material surface [61, 354]. The spectrum of the electrode recorded upon cycling in KOH electrolyte remains fairly unchanged. However, the Co₃O₄ Raman spectra recorded upon cycling in LiOH and K₂Zn(OH)₄ electrolytes display a small positive shift in Co₃O₄ bands position. As compared to the non-cycled electrode, the A_{1g} line is blue-shifted of about 2.2 and 3.7 cm⁻¹ upon cycling in K₂Zn(OH)₄ and LiOH electrolytes, respectively. This shift of Raman bands position is also accompanied by an increase in intensity of the band attributed to cobalt hydroxide. The above-mentioned changes indicate a distortion of the Co-O bonds related to the hydroxylation of cobalt oxide surface upon cycling, resulting from an eventual interaction between the Zn(OH)₄⁻² and Li⁺ ions-containing electrolytes and the electrocatalyst surface.

The XPS Co2p spectra obtained for the electrode materials before and after cycling are shown in Figure IV.9. For each electrode material, the obtained spectrum corresponds to the spectral fingerprint of spinel cobalt oxide material [355]. Co 2p_{3/2} and Co2p_{1/2} peaks were fitted based on Biesinger et al. reported method [275]. The fitting of Co 2p_{3/2} from every coating gives three spin-orbit peaks components characteristic of both Co²⁺ and Co³⁺ (778.9 – 779.8 eV), Co³⁺ (780.2 – 780.9 eV) and Co²⁺ (781.6 – 782.4 eV), and two shake-up satellites (784.5 – 785.1 eV and 789.47 – 785.7 eV), corresponding to Co⁺² and Co⁺³ cations, respectively. The position shift can be assigned to the presence of Nafion ionomer at various amounts in the electrode surface composition [356]. The XPS spectra upon cycling in LiOH and K₂Zn(OH)₄ electrolytes show obvious changes in the satellites shape, which becomes more flattened compared to the non-cycled electrode and upon cycling in KOH electrolyte. This testifies that the number of Co(III) surface species increases as the results of cycling in such electrolytes. Indeed, the calculated Co⁺³/Co⁺² ratio increase

from 0.67 without cycling to 0.78 and 0.81 upon cycling in LiOH and $K_2Zn(OH)_4$, respectively. Therefore, the correlation between the XPS and Raman spectroscopy results suggests in situ formation of layered $CoO(OH)$ oxohydroxide species at the material surface upon cycling in LiOH and $K_2Zn(OH)_4$. Additionally, the XPS survey spectrum of the electrode material after cycling in $K_2Zn(OH)_4$ shows the presence of zinc coming from $Zn(OH)_4^{2-}$ species that are most probably adsorbed on the surface (Figure A 2.3.). The absence of zinc species bands in Raman spectrum correlated to the presence of zinc species, suggests that the structural change in this electrolyte is limited to the electrode surface due to the large size of the $Zn(OH)_4^{2-}$ anions. Contrariwise, Li^+ alkali cations with small atomic radii can penetrate easily on the whole of the catalytic film, which explain the more important positive shift of Co_3O_4 Raman peaks upon cycling in LiOH electrolyte. These results are therefore in agreement with the trends shown by the recorded voltammetric data.

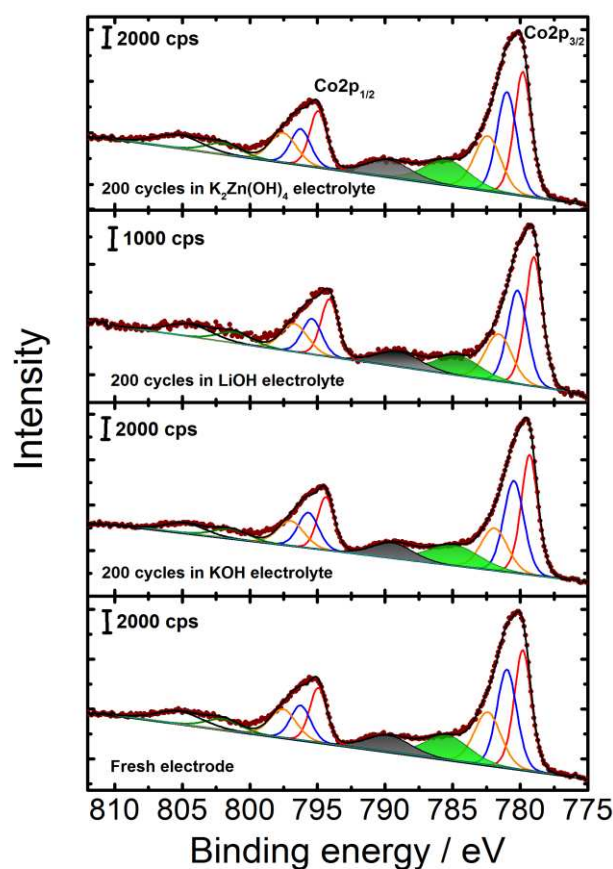


Figure IV.9. High-resolution XPS patterns for Co 2p of Co (50) / N;S-RGO electrode catalyst.

IV.3.2.2.3. Electrocatalytic activities of the electrocatalysts towards the OER

The electrocatalytic activity of the $Co_3O_4/N;S-RGO$ nanocomposites towards the OER were investigated by linear sweep voltammetry in a O_2 -saturated 1 M KOH, LiOH and $K_2Zn(OH)_4$ (Figure IV.10).

As observed in Table IV.3 from the overpotential values to drive a current density of 10 mA cm^{-2} , the decrease of cobalt mass loading leads to the rise of the activity towards OER in KOH electrolyte. The enhanced activity at low cobalt mass loading is therefore attributed to the improved electrical conductivity, due to the intimate contact between the spinel cobalt oxide nanoparticles and the graphene based substrate. This finding demonstrates the role of the (Co_3O_4 - N;S-rGO) hetero-interface in the improvement of the electrocatalytic activity towards the OER in KOH electrolyte [106]. As expected, the catalytic activity towards the OER exhibits a significant decrease in LiOH and $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ as supporting electrolytes. The overpotential values increased by ca. 80 mV with Co_3O_4 (30)/N;S-rGO in LiOH and $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ compared to KOH electrolyte. However, the increase is of about 60 and 70 mV with Co_3O_4 (50) and (70)/N;S-rGO materials in LiOH and $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ electrolytes, respectively. This trend can be related to the surface modifications of the electrocatalyst induced by the Li^+ and $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ions, resulting in the formation of amorphous layered cobalt oxohydroxide at the electrode surface, which is less active towards OER than spinel cobalt oxide [354]. In these two electrolytes, the intermediate Co_3O_4 (50)/N;S-rGO composite exhibits the best performance towards OER, suggesting that the composite with low Co mass loading is more affected.

With the aim to obtain more information about OER kinetics at the surface of the nanocomposites, Tafel slopes were extracted from the Tafel plot presented in (Figure A2.4). The corresponding values were summarized in Table IV.3. For all composites and for the three electrolytes the Tafel slopes are in the range of $60\text{--}70 \text{ mV dec}^{-1}$. These obtained values suggest that OER process at the surface of the different catalysts follows the same mechanism with the first electron transfer being the rate limiting step [286]. Besides, the higher Tafel slope obtained for Co_3O_4 (70)/N;S-rGO catalyst suggests that the OER kinetics is less favorable at high mass loading, which can be explained by the presence of electrically insulated Co_3O_4 nanoparticles without interaction with the N;S-RGO substrate.

Table IV.3. Overpotential Values (mV) and Tafel slope values (mV dec^{-1}) obtained with Co_3O_4 /N;S-RGO nanocomposites in the different alkaline electrolytes.

	KOH		LiOH		$\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$	
	Overpotential at 10 mA cm^{-2} / mV	Tafel plots / mV dec^{-1}	Overpotential at 10 mA cm^{-2} / mV	Tafel plots / mV dec^{-1}	Overpotential at 10 mA cm^{-2} / mV	Tafel plots / mV dec^{-1}
Co_3O_4 (30)/N;S-rGO	382	61.7	459	62.8	463	61.3
Co_3O_4 (50)/N;S-rGO	387	59.1	454	61.2	443	60.3
Co_3O_4 (70)/N;S-rGO	393	67.5	461	69.9	458	67.8

To further investigate the effect of the oxide–solution interface towards the OER mechanisms, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out on the Co_3O_4 (50)/N;S-rGO

electrode material in OER required conditions (1.65 V vs. RHE). Nyquist and Bode plots are presented in Figure IV.10B and C for the three electrolytes. Nyquist plots were fitted according to the Ershler-Randles circuit to derive the electrochemical characteristics, Ohmic resistance (R_s), charge transfer resistance for OER (R_{ct}) and double-layer capacitance (C_{dl}) which are summarized in Table IV.4. The Co_3O_4 (50)/N;S-rGO electrocatalyst exhibits lowest transfer charge resistance (R_{ct} EOR) in KOH electrolyte, indicating the superior charge transport kinetics in this electrolyte. In LiOH electrolyte, the transfer charge resistance of OER process becomes twice as large as compared to KOH electrolyte, which is consistent with the lower OER activity in this electrolyte related to the changes in the surface chemistry of the catalyst. Besides, the R_{ct} OER values in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ electrolyte is eight times higher to that obtained in LiOH electrolyte, despite the electrocatalytic activity towards OER being very close in these two electrolytes. The higher transfer charge resistance of OER in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ can be attributed to the presence of adsorbed Zn species at the material surface, which blocks the access to the active sites.

Table IV.4. Fitting Parameters of the EIS Analysis Obtained from the Equivalent Circuit Model.

Electrolyte	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl}
KOH	1.02	4.38	0.00147
LiOH	1.15	10.87	0.00178
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$	1.05	37.86	0.00112

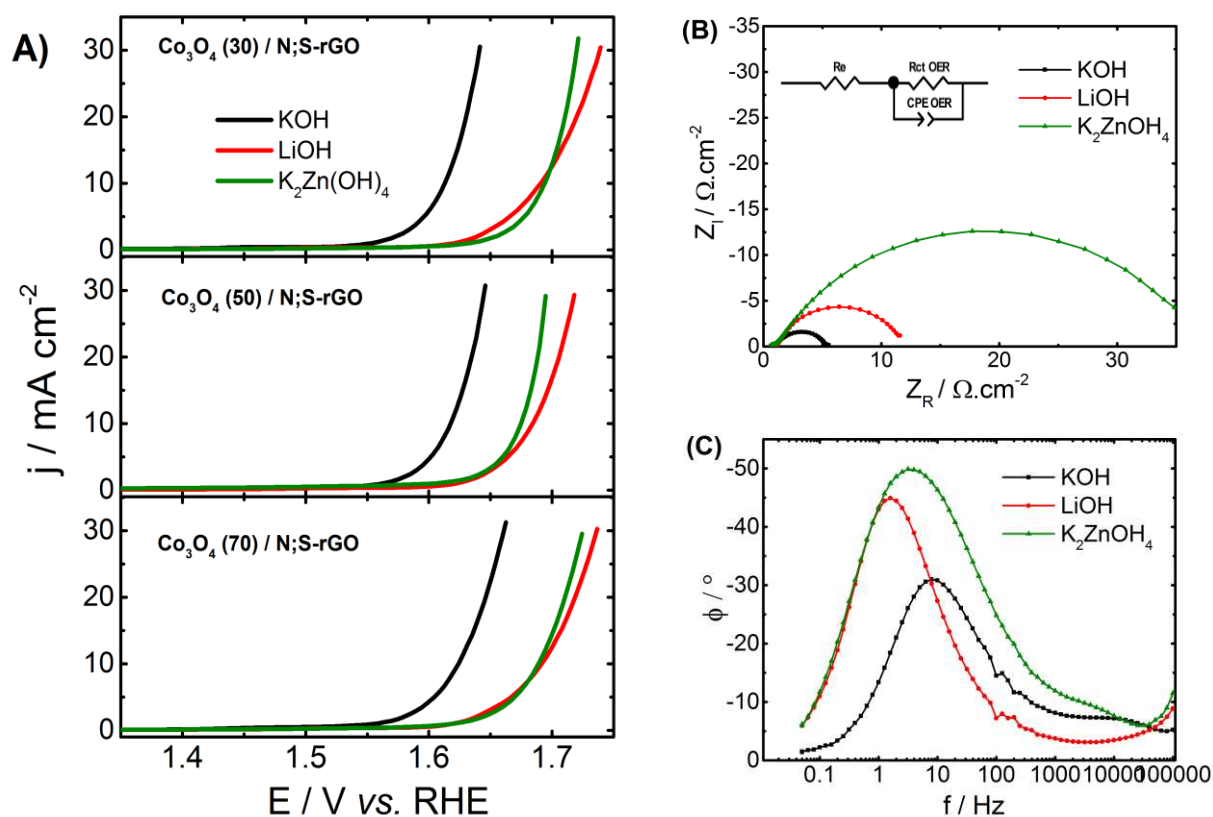


Figure IV.10. A) OER polarization curves obtained at 1600 rpm at a scan rate of 5 mV s^{-1} in O_2 -saturated 1 M alkaline electrolytes for the Co_3O_4 / N;S-rGO composites at various Co mass loading. (B,C) Complex-plane Nyquist impedance plots and the evolution of the phase shift as a function of the frequency concerning oxygen evolution reaction in a 1 M electrolyte at Co(50) / N;S-RG surface at the potential value of 1.65 V vs. ERH.

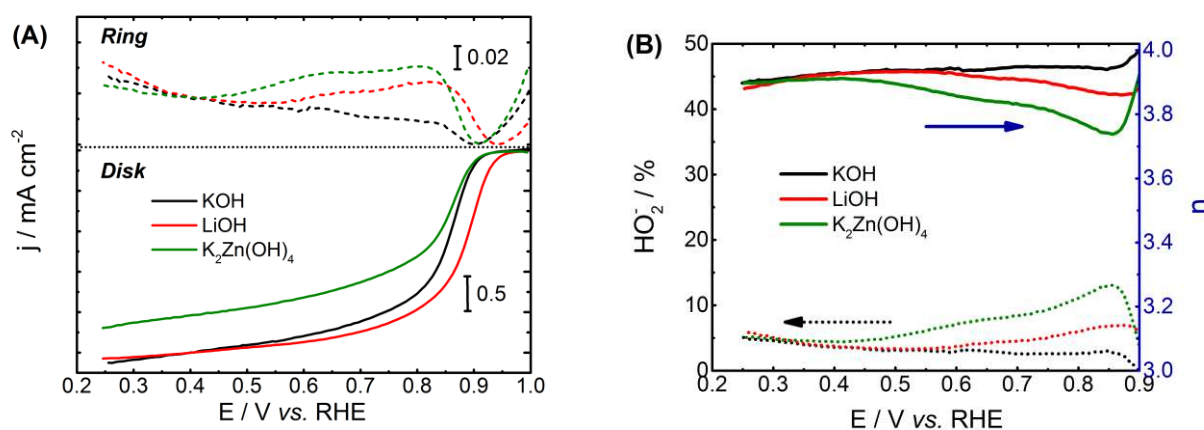
IV.3.2.2.4. Electrocatalytic activities of the electrocatalysts for the ORR

Rotating ring-disk electrode (RRDE) measurements were carried out to determine the electrocatalytic activity towards ORR and the selectivity of this process towards hydroxyl in O_2 -saturated alkaline electrolytes (Figure IV.11). The potential values to drive a current density of -1 mA cm^{-2} as activity indicator, peroxide production percentage and electron transfer number (n_{exp}) values for the nanocomposites catalysts at various Co mass loading in each electrolyte are shown in Table IV.5. From these results, it can be noticed that the decrease of the cobalt mass loading favors the electroactivity towards the ORR in KOH electrolyte as in OER. This trend confirms the interest of the interfacial interaction between the spinel cobalt oxide nanoparticles and the N;S-rGO substrate for the enhancement of the electroactivity for both ORR and OER. On the other hand, the presence of Li^+ containing electrolyte leads to the improvement of the electroactivity of the nanocomposite towards ORR whatever the Co mass loading, although the electrocatalysts exhibit identical Tafel slope values of ca. 40 mV dec^{-1} in KOH and LiOH electrolytes (Figure A2.5). Thereby, the enhancement of the ORR activity can be ascribed to the above-mentioned structural transformation, which contribute to the creation of more ORR active sites.

The percentage of peroxide species formed with respect to the total oxygen reduction products as well as the number of electrons exchanged per oxygen molecule (n_{exp}) were determined from measured disk and ring currents (Figure IV.11). As shown in Table IV.5, whatever the Co mass loading in the composites, the yield of peroxide species formed during the reduction process remains below 5% in KOH and LiOH electrolytes. This corresponds to an electron transfer number of about 3.89–3.97 at 0.80 V *vs.* RHE. The obtained values suggest that for all electrocatalysts the reaction mechanism implies mainly the 4 electrons pathway. The ORR activity of the electrocatalysts shows an important decrease in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ as electrolyte, revealed by the decrease of the corresponding potential values to drive a current density of -1 mA cm^{-2} and the decrease of the limiting current density as compared to KOH and LiOH electrolytes, as shown in Table IV.5 and Figure IV.11. It is thus evident that the adsorbed Zn species interact with the ORR active sites on electrocatalysts and drastically alter their electroactivity. This is confirmed by the Tafel slope value that increases to about 48 mV dec^{-1} (Figure A2.5). Moreover, the determined yield of peroxide species increases with increasing of the Co mass loading in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ electrolyte, which can be explained by the increase of the adsorbed Zn species at high Co mass loadings. In addition, the obtained electron transfer number values are between 3.61 and 3.78, suggesting that the reaction implies a mixed $4e^-$ and $2e^-$ reduction mechanism.

Table IV.5. Potential values to drive a current density of -1 mA cm^{-2} (V *vs.* ERH), yield of peroxide species (%) and electrons exchanged per oxygen molecule (n_{exp}) of the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N}_3\text{S-RGO}$ nanocomposites for the three alkaline electrolytes.

	KOH			LiOH			$\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$		
	E-1mA cm ⁻² (V vs. RHE)	HO_2^- (%)	n_{exp}	E-1mA cm ⁻² (V vs. RHE)	HO_2^- (%)	n_{exp}	E-1mA cm ⁻² (V vs. RHE)	HO_2^- (%)	n_{exp}
Co_3O_4 (30)/ $\text{N}_3\text{S-rGO}$	0.859	2.54	3.95	0.891	5.01	3.89	0.841	10.97	3.78
Co_3O_4 (50)/ $\text{N}_3\text{S-rGO}$	0.853	4.81	3.91	0.881	4.42	3.91	0.845	18.20	3.63
Co_3O_4 (70)/ $\text{N}_3\text{S-rGO}$	0.847	1.25	3.97	0.875	1.41	3.97	0.808	19.12	3.61



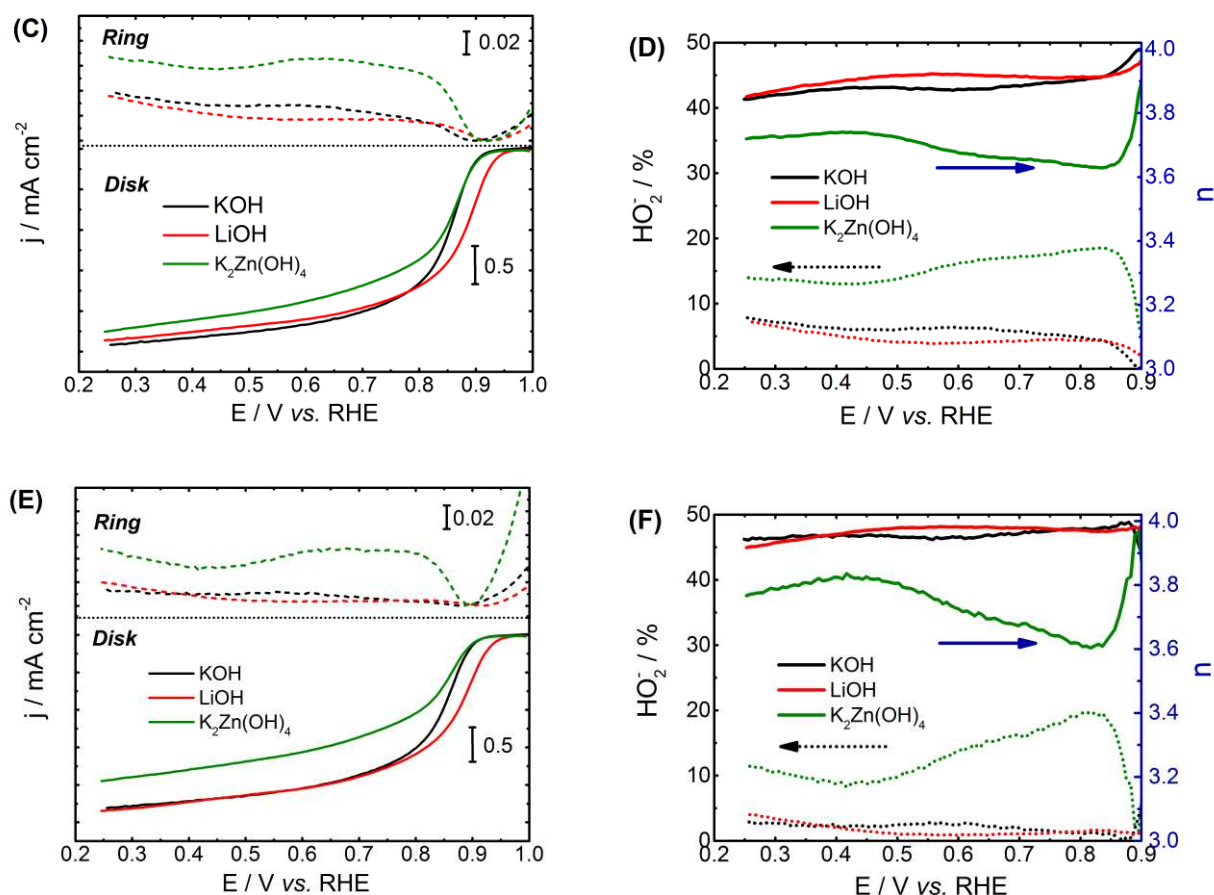


Figure IV.11. (A, C, E) Linear sweep voltammograms (LSV) recorded with the different spinel oxide based electrocatalysts using a RRDE. These curves were recorded in an O_2 -saturated 1 M electrolyte solution at a scan rate of 5 mV s^{-1} , at 25°C and at a rotation rate of 1600 rpm. The ring is polarized at 1.2 V vs. RHE. (B, D, F) Calculated peroxide yield and electron transfer number (n_{exp}) exchanged per oxygen molecule on the basis of RRDE electrochemical data.

IV.3.2.2.5. Ability of the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N}_3\text{S-RGO}$ composites as air electrode electrocatalysts

In order to evaluate the ability of such catalysts as air electrodes, stability tests were carried out by alternatively performing OER and ORR at the catalyst surface. The effect of the cobalt mass loading in the composites was first evaluated in a 6 KOH electrolyte. by alternatively applying a current density of -10 mA cm^{-2} during 2 h (ORR) and a current density of 10 mA cm^{-2} during 2 h (OER). Results are shown in Figure IV.12A. The electrode based on Co_3O_4 (30)/ $\text{N}_3\text{S-rGO}$ electrocatalyst presents the best bi-functional activity with an electrode potential difference between ORR and OER of 750 mV, while the obtained values are of 765 and 810 mV for Co_3O_4 (50) and Co_3O_4 (70)/ $\text{N}_3\text{S-rGO}$ electrocatalysts, respectively. This is in perfect accordance of the above-mentioned OER and ORR results, thus confirming that the decrease of cobalt oxide loading on composite favors the two processes in KOH electrolyte. Furthermore, no activity loss was observed after four days whatever the cobalt mass loading, which indicates the high durability of the Co_3O_4

/ N;S-RGO nanocomposites in concentrated KOH electrolyte. The most active composite catalyst (Co_3O_4 (50) /N;S-rGO) in LiOH electrolyte was also tested in the same conditions and obtained results are shown in Figure IV.12B. The electrocatalyst exhibits an activity loss from 880 to 985 mV as electrode potential difference between ORR and OER during the first 50 hours, and thereafter this value is maintained for more than 20 days.

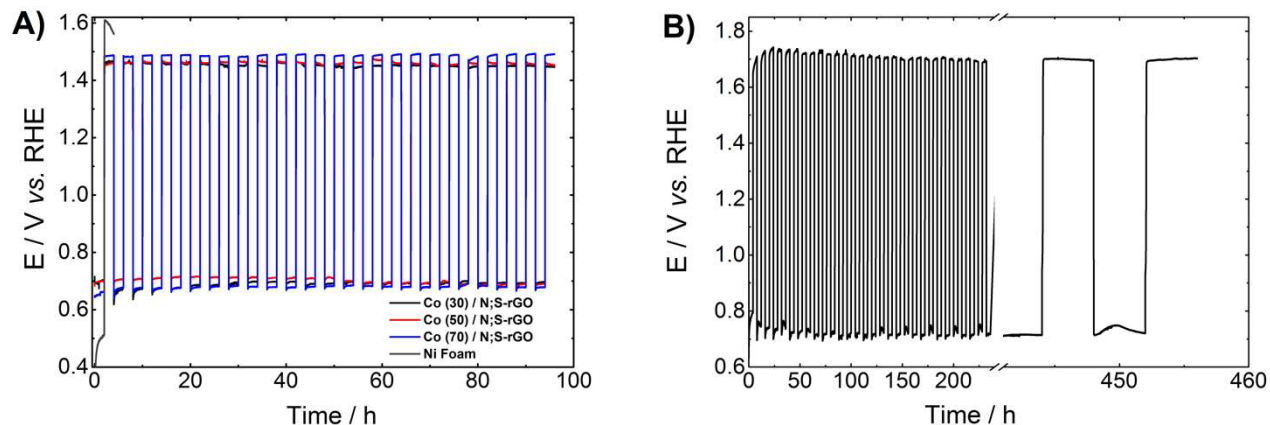


Figure IV.12. Cycling stability test performed catalyst by alternatively applying a current density of -10 mA cm^{-2} during 2 h and a current density of 10 mA cm^{-2} during 2 h at 25°C in O_2 -flow: A) In 6 M KOH electrolyte with Co_3O_4 / N;S-rGO at various cobalt mass loading. B) in 3 M LiOH electrolyte with Co(50) / N;S-rGO.

IV.3.3. Conclusion

In this work, we addressed the influence of ion containing electrolytes on the electroactivity and stability towards OER and ORR of the Co_3O_4 /N;S-RGO nanocomposites. It was shown that the cobalt mass loading plays a critical role to ensure the large interface between the Co_3O_4 nanoparticles and the N;S-rGO substrate. Thereby, the low mass loading of cobalt oxide avoids the presence of electrical isolated cobalt oxide nanoparticles, which allows to improve the electroactivity of the nanocomposite for both ORR and OER in KOH electrolyte. The presence of Li^+ as cations containing electrolyte inhibits the electroactivity of the nanocomposites towards OER and enhances its electroactivity towards ORR as compared to KOH electrolyte. Post-mortem characterizations by spectroscopic techniques (Raman spectroscopy and XPS) indicate changes in the chemistry of cobalt oxide surface by in-situ formation of layered oxyhydroxides cobalt species that correlates directly with the changes in catalysts activity. The presence of the complex ions $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ as anions containing electrolyte inhibits the electroactivity of the catalyst both towards OER and ORR. The post-mortem characterizations with show the same changes in the chemistry surface of cobalt oxide surface to that occurring with Li^+ cations. However, these changes are also accompanied of a mostly probable adsorption of zinc species on the catalyst surface, which blocks the accesses to the ORR/OER

active sites on electrocatalysts and drastically alter their electroactivity towards these two reactions. Additionally, the studied a good reversibility OER-ORR at 6 M KOH with only 750 mV electrode potential difference between ORR and OER for the Co(30)/N;S-rGO material, and without any loss of the activity during 4 days. Finally, the Co(50)/N;S-rGO electrode material shows moderate activity and stability in 3 M LiOH electrolyte, with 985 mV electrode potential difference between ORR and OER after 20 days of testing.

IV.4. Evaluation de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RRO et la RDO sur des nanocomposites à base de $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ et de N ;S-rGO.

IV.4.1. Introduction

It was shown in the first part of this chapter that the nitrogen and sulfur dual doped reduced graphene oxide supported spinel cobalt oxide (Co_3O_4) nanocomposite is a highly efficient and stable ORR/OER electrocatalyst in alkaline media. However, previous studies have demonstrated that the incorporation of the Ni atoms into Co_3O_4 spinel lattice leads to increase the electrical conductivity as well as the number of catalytically active sites for both OER and ORR [200, 357].

The objective of this work is to unveil the role of the partial substitution of cobalt by nickel in spinel oxide lattice on the catalyst activity of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{N;S-rGO}$ nanocomposites towards ORR and OER. To achieve this goal, we develop a microwave-assisted method to deposit $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanocrystals at the surface of N;S-rGO nanosheets with controlled with controlled (Co:Ni) atomic ratios and at 50 % as metal mass loading.

IV.4.2. Results and discussion

IV.4.2.1. Phase identification of $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_4$ / N;S-rGO nanocomposites

X-ray diffraction (XRD) patterns of the nanocomposites are shown in Figure IV.13A. For all samples, the observed X-ray lines can be indexed to the cubic spinel lattice of the Co_3O_4 phase (Fd-3m space group) according to the JCPDS file number 80-1544. The XRD pattern of the $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{2.1}\text{O}_4/\text{N;S-rGO}$ material shows the presence of low amount of NiO as a secondary phase according to the JCPDS file number 47-1049. Moreover, the peak at ca. 31° is related to (002) plane of the hexagonal lattice of graphite in N;S-rGO substrate. Figure IV.13B shows the effect of $n_{\text{Ni}} / (n_{\text{Ni}} + n_{\text{Co}})$ molar fraction on the calculated lattice parameter "a". It can be seen that the lattice parameter of the spinel oxide increases with the amount of Ni in the

material. This can be explained by the larger ionic radius of Ni^{+2} (0.069 nm) in comparison to Co^{+3} (0.055 nm) in octahedral sites [358]. Besides, the evolution of the lattice parameter value seems to be a linear function of the $n_{\text{Ni}} / (n_{\text{Ni}} + n_{\text{Co}})$ molar fraction, testifying that its evolution follows the Vegard's law. This also indicates that no particular segregation effect can be observed. The average crystallite size of Co_3O_4 nanoparticles in the composite is of ca. 12 nm as calculated by Scherrer formula, which is smaller to that of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles that increase with the decreasing of Ni amount, the corresponding average crystallite size are of ca. 21.4, 16.6 and 15.6 nm for $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{2.1}\text{O}_4$, respectively.

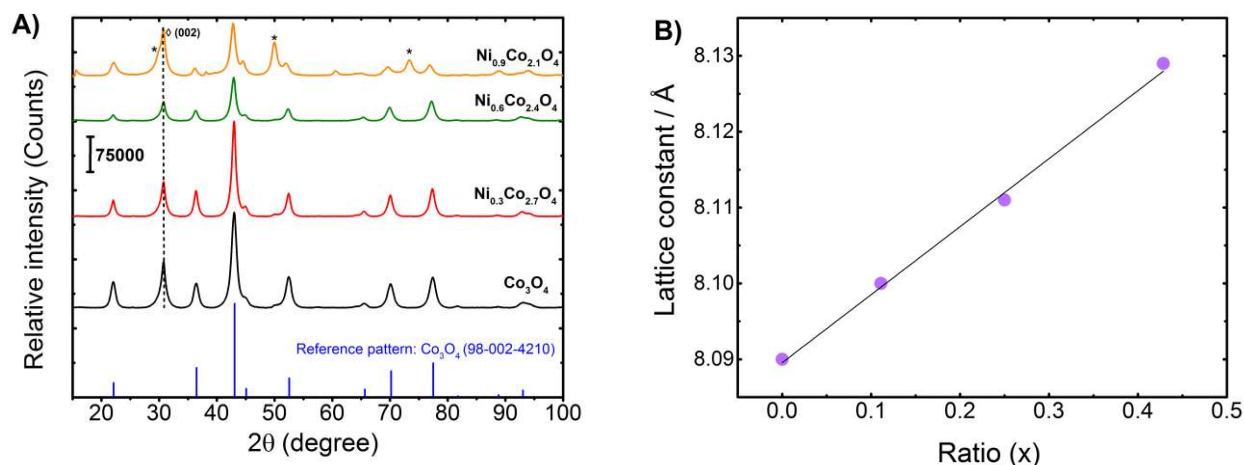


Figure IV.13. A) X-ray diffraction powder patterns of prepared Co-based spinel oxides B) Effect of the Ni/Co ratio on the lattice parameter value.

IV.4.2.2. Electrochemical characterizations of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ / N;**S-rGO** nanocomposite

Figure IV.14A presents cyclic voltammograms recorded in a N_2 saturated 1 mol L^{-1} KOH electrolyte with the different electrocatalysts investigated in this study in potential range between 0.7 to 1.55 V vs. RHE at a scan rate of 50 mV s^{-1} . Presented voltammograms were obtained after 50 cycles. This is required to stabilize the surface structure of the different materials, especially those containing Ni. For Co_3O_4 catalyst two different redox transitions can be observed on the voltammogram. This has already been reported in several works [350, 359, 360]. The first redox peak centered at ca. 1.2 V vs. RHE is related to $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$ redox transition and can be assigned to the $(\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4)$ redox couple. The second one, centered at ca. 1.49 V vs. RHE, is related to $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$ redox transition and can be ascribed to the $(\text{CoO}_2/\text{CoOOH})$. For Ni-containing samples, the shape of voltammograms is modified with the appearance of new redox transitions that can be assigned to the $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ redox transition in the potential region ranging from 1.20 to 1.45 V vs. RHE. As the amount of Ni increases in the nominal composition of the catalyst, the coulometry associated with $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ redox transition increases and this redox peak is shifted towards higher potentials. This is in agreement with previous reports [361, 362]. In addition, the shift of the $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ redox transition is accompanied by the disappearance of the $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$ redox transition for $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{2.1}\text{O}_4/\text{N};\text{S-rGO}$ material.

This could be associated either to a modification of the charge acceptance of Co atoms induced by an electronic modification [363, 364]. In this context, changes in the chemical environment of Co atoms would justify changes observed in what concerns the voltammetric behavior of these materials.

The electrocatalytic activity of the different catalysts toward the OER was evaluated in a standard three-electrode electrochemical cell in a O₂-saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte. Figure IV.14B shows linear polarization data recorded using a rotating disk electrode set at a rotation rate of 1600 rpm. From the potential value to drive current density of 10 mA cm⁻² (Table IV.6), it can be observed that Co substituted Ni catalysts are the most active catalysts toward OER. In fact, the decrease of (Co:Ni) ratio allows to improve this activity. These trends can be related to changes in the charge acceptance of Co atoms induced both by a reliable amount of Ni in the material and by potential cycling. This suggests that the improvement of the OER activity depends on the surface restructuring phenomenon depending on the Ni amount.

With the aim to obtain more information about OER kinetics at the surface of the different materials investigated in this study, Tafel slopes were extracted from the Tafel plots presented in Figure A2.6. This plot was obtained from polarization curves recorded in the low overpotential region ranging from 1.52 to 1.58 V vs. RHE. For all materials, the calculated values are of about 60 mV dec⁻¹. The obtained values suggest that the first electron transfer, associated with the adsorption of OH⁻, is followed by a subsequent chemical step; the recombination of the surface OH⁻ species; involved in the rate-determining step [286].

Table IV.6. Potential values to drive current densities of 10 mA cm⁻² in OER and -1 mA cm⁻² in ORR (V *vs.* RHE), yield of peroxide species (%) and electrons exchanged per oxygen molecule of the Ni_xCo_{3-x}O₄/N;S-RGO nanocomposites.

	E _{10mA cm⁻²} (V vs. RHE)	E _{-1mA cm⁻²} (V vs. RHE)	HO ₂ ⁻ (%)	n _{exp}
Co₃O₄/N;S-rGO	1.615	0.853	4.81	3.91
Ni_{0.9}Co_{2.1}O₄/N;S-rGO	1.610	0.859	8.18	3.83
Ni_{0.9}Co_{2.1}O₄/N;S-rGO	1.606	0.848	5.13	3.89
Ni_{0.9}Co_{2.1}O₄/N;S-rGO	1.592	0.851	3.97	3.92

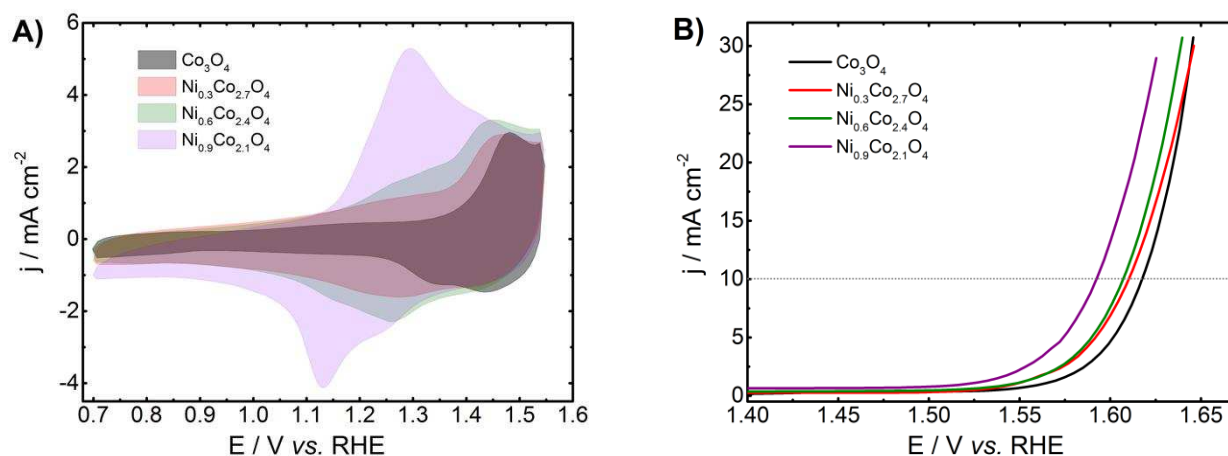


Figure IV.14. A) Voltammograms recorded in supporting electrolyte KOH 1 M under N_2 atmosphere at a scan rate of 20 mV s^{-1} with $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{N}_3\text{S-RGO}$. B) OER polarization curves obtained at 1600 rpm at a scan rate of 5 mV s^{-1} in a 1 M KOH electrolyte.

The electrocatalytic activity of the different composite catalysts towards ORR was examined by using a conventional three electrodes electrochemical cell and a RRDE electrode in an O_2 -saturated 1 M KOH electrolyte. Figure IV15.A shows polarization curves recorded at 5 mV s^{-1} as well as ring currents obtained at a rotation rate of 1600 rpm. The obtained results show that the catalytic performances towards ORR of the $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_4/\text{N}_3\text{S-rGO}$ materials don't undergo any significant change as compared to the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N}_3\text{S-rGO}$ material, in terms of the potential at current density at -1 mA cm^{-2} (Table IV.6). This can be explained by the increase of the crystallite size in presence of Ni substituted atoms that can modify the dispersion of nanoparticles (to confirm with TEM techniques). Moreover as shown in Figure IV 15.B and Table IV.6 the peroxide yield formed during the reduction process decreases with the decrease of the (Co:Ni) amount. However, the percentage of peroxide species formed don't exceed 8.2 %. This suggests a 4-electron pathway reduction mechanism for ORR at the surface of such catalysts.

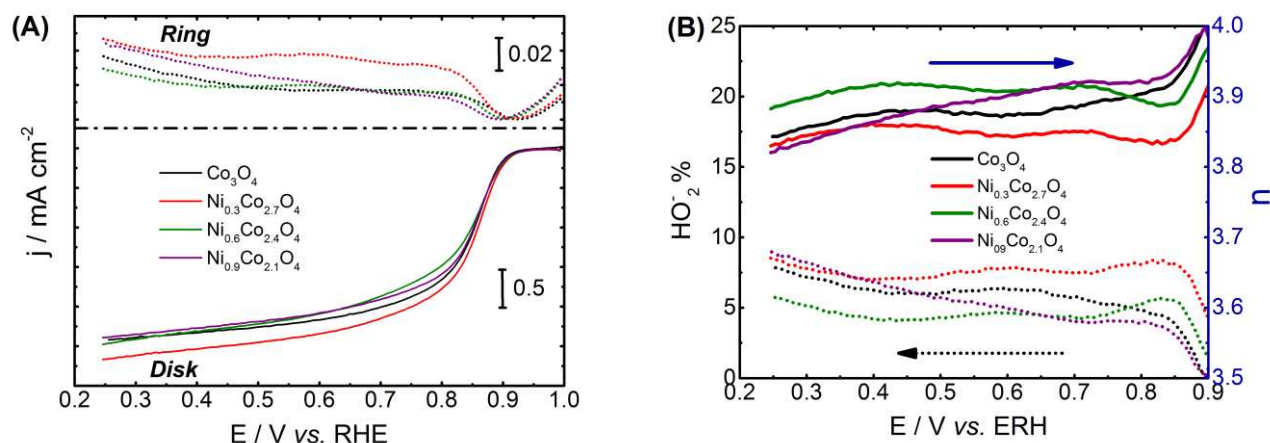


Figure IV.15. A) LSV curves of cobaltite-based catalysts on RRDE in O_2 -saturated 1 mol L^{-1} KOH at 1600 rpm and a scan rate of 5 mV s^{-1} . A constant potential of 1.2 V vs. RHE is applied to the ring. B) Peroxide yield produced during the ORR process and electron transfer number (n) per oxygen molecule.

IV.4.3. Conclusion

In summary, we synthesize $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{N};\text{S-RGO}$ using effective hydrothermal microwave-assisted method for oxygen electrocatalysis application. The substitution of cobalt by nickel improves catalysts activity towards OER. However, the activity towards ORR remains similar compared to $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N};\text{S-rGO}$. $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{2.1}\text{O}_4/\text{N};\text{S-RGO}$ was found to be the most efficient catalyst and exhibits the lowest reversibility criterion with an electrode potential difference between ORR (to drive -1 mA cm^{-2}) and OER (to drive 10 mA cm^{-2}) in 1 mol L^{-1} KOH electrolyte of 740 mV.. This is one of the best bifunctional catalysts ever reported to date in literature. RRDE investigations showed high hydroxyl selectivity for ORR process at the surface of this material. This composite catalyst could thus be considered as a suitable and promising candidate for the elaboration of a non-noble reversible air electrode evolving in alkaline medium.

Chapitre V: Corrélation entre les propriétés de surface de cobaltites mésoporeuses et leur activité électrocatalytique vis-à-vis de la RDO.

V.1. Démarche scientifique

La présence de défauts induits par la formation de lacunes au sein des nanospinelles, la distribution des cations métalliques dans le volume et à la surface du matériau, la morphologie des objets ainsi que l'interaction entre les centres métalliques et l'oxygène du réseau conditionnent la réactivité des catalyseurs vis-à-vis de la RDO et de la RRO. La compréhension de l'intrication existant entre structure et réactivité impose dès lors la synthèse d'objets uniformes présentant à la fois une composition et des propriétés structurales bien définies. A ce titre, la synthèse de cobaltites mésoporeuses possédant un réseau ordonné par la voie dite de nanomoulage est d'un grand intérêt et suscite actuellement l'émoi de la communauté. En effet, cette voie de synthèse permet l'obtention d'objets présentant une large surface spécifique et des mésopores agencés selon différentes organisations périodiques (hexagonale, cubique ou lamellaire). De ce fait, cette voie de synthèse permet d'obtenir une grande flexibilité sur la morphologie des objets synthétisés par rapport à des voies de synthèse plus classiques. Ainsi, il est possible de suivre précisément l'évolution de la réactivité des matériaux en fonction des changements de leur composition et de leurs propriétés structurales. Dans le cadre de cette étude, des cobaltites ($\text{Co}_3\text{O}_{4\delta}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4\delta}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_{4\delta}$) ont tout d'abord été préparées par réplication d'une silice mésoporeuse de type SBA-15 présentant une structure hexagonale. La caractérisation du comportement électrochimique de ces matériaux a permis de sonder les différentes modifications de surface induites par l'action d'un potentiel d'électrode anodique ainsi que leurs effets sur l'activité du matériau envers la RDO. Dans la deuxième partie de ce chapitre ces mêmes effets ont été étudiés sur des cobaltite de nickel ($\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$) tridimensionnelles présentant différentes fractions molaires en nickel. Ces derniers matériaux ont été préparés par réplication d'une silice mésoporeuse présentant une structure cubique de type KIT-6.

V.2. Impact des modifications électrochimique de la surface des spinelles mésoporeux ($\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$) sur l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RDO en milieu alcalin.

(Electrochemically induced surface modifications of mesoporous spinels ($\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$) as the origin of the OER activity and stability in alkaline medium).

Cette première partie du travail a fait l'objet de la publication suivante : *J. Mater. Chem. A*, 2015,3, 17433-17444. La partie expérimentale de l'article publié a été retirée et placée dans la chapitre II de ce manuscrit de thèse.

I. Abidat,^a N. Bouchenafa-Saib,^b A. Habrioux,^{a,*} C. Comminges,^{a,*} C. Canaff,^a J. Rousseau,^a , T.W. Napporn,^a D. Dambournet,^{c,d} O. Borkiewicz^c and K. B. Kokoh^a

1. Université de Poitiers, IC2MP CNRS UMR 7285, 4 rue Michel Brunet B27, TSA 51106, 86073 Poitiers, Cedex 9, France
2. Laboratoire d'Analyse fonctionnelle des procédés chimiques, Faculté de Technologie, Université Blida 1, BP 270 Route de Soumâa, Blida, Algeria.
3. Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8234, PHENIX, F-75005, Paris, France.
4. CNRS, UMR 8234, PHENIX, F-75005, Paris, France.
5. X-ray Science Division, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, United States.

Abstract: $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ materials were synthesized using a nanocasting process consisting in replicating a SBA-15 hard template. Catalysts powders obtained were characterized using different physico-chemical techniques (X-ray scattering, transmission electron microscopy, N_2 physisorption and X-ray photoelectron spectroscopy) in order to deeply characterize their morphostructural properties. Electrochemical measurements performed with cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy techniques have shown that these catalysts were liable to surface modifications induced by the applied electrode potential. These surface structural modifications as well as their effect on the electroactivity of the catalyst towards the OER in alkaline medium are discussed. The activated $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ material showed particularly excellent catalytic ability towards the OER in 0.1 M KOH electrolyte. In this material Co (IV) is found to be the active species in the catalyst composition for the OER. It exhibits an overpotential as low

as 390 mV at a current density of 10 mA cm⁻². This catalytic activity is especially high since the oxide loading is only of 0.074 mg cm⁻². Furthermore, this anode catalyst showed high stability during an accelerated durability test of 1500 voltammetric cycles.

V.2.1. Introduction

To stabilize the total atmospheric carbon dioxide amount in the upcoming years, the use of renewable energy sources such as solar or wind energy is needed. However, the availability of these energy sources is intermittent and they cannot be used per on-demand bases. Consequently, the development of low cost and sustainable electrochemical energy conversion systems such as electrolyzers, unitized regenerative fuel cells or metal-air batteries is required. In these systems, the oxygen evolution reaction (OER) plays an important role.

Numerous efforts have been devoted to the development of low-cost and stable materials that allow catalyzing the OER with low overpotentials and high charge transfer kinetics. During the past decades, numerous studies on the activation of oxygen reduction reaction (ORR) and/or OER in alkaline medium have focused on the use of oxides [365] (RuO₂, IrO₂,...), perovskites [366] (La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃,...), pyrochlores [367] (Bi₂Ru₂O₇,...) and spinel-type transition metal oxides (TMO) [68] (Co₃O₄, NiMn₂O₄,...). As an example, M_xM'_{3-x}O₄ (where M is one of the following metals: Ni, Mn, Co, Cu, Zn, Fe and M' is Co or Mn) spinel-type materials received great interest. [177, 368, 369] Among all proposed TMO, cobaltites attracted much attention in the oxygen evolution reaction due to their catalytic ability, relatively low cost and thermodynamic stability in alkaline medium. A number of well-described synthesis methods (sol-gel, thermal decomposition, ...) have been used to obtain pure phase, homogeneity, controlled morphology, high specific surface area, enhanced electrical conductivity, particle size control and convenient electrocatalytic surface properties. [188] The stability and electrochemical activity of cobaltites towards the OER strongly depend on the preparation approach. [370] Different methods have been developed for cobalt oxide preparation. [371] In these methods, the synthesis temperature affects especially the aforementioned properties of spinel-like oxides. [372] In particular, it has already been demonstrated that cations distribution in substituted spinels has a great effect on their electrocatalytic activity towards the OER. [373] Cations distribution among the different coordination sites strongly depends on the synthesis conditions and also determines the textural and morphological properties of the electrode surface. [374]

Recently, several mesoporous cobalt based spinel oxides containing uniform pore size distribution as well as large surface area have been successfully prepared by using the nanocasting approach. [375-379] These mesoporous oxide materials currently attract much attention in the field of (electro)catalysis as a result of the previously physical properties. [188] They can be synthesized

via nanocasting route. The whole process is a very effective technique to manufacture crystalline porous materials that are difficult to produce by conventional pathways. Tüysüz et al. [184] have used this approach to synthesize mesoporous Co_3O_4 materials by replicating KIT-6 hard templates with different textural parameters. The resulting materials exhibited overpotential as low as 525 mV at a current density of 10 mA cm^{-2} in a 0.1 M KOH electrolyte. In this study the oxide loading is 0.13 mg cm^{-2} . In the same way, Grewe et al. [188] have synthesized $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_4$ materials by using KIT-6 as hard template. For a y/x ratio of 8, the catalyst exhibited a very high electrochemical activity towards the OER since the overpotential at 10 mA cm^{-2} is only of 471 mV in 0.1 M KOH. This oxide loading is 0.12 mg cm^{-2} .

In this paper, the preparation of oxygen deficient mesoporous cobaltites ($\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$) using replication of mesoporous silica (SBA-15) is first described. These materials are then characterized with various physico-chemical techniques (X-ray scattering, transmission electron microscopy, N_2 physisorption) in order to scrutinize their morphostructural properties. Changes affecting their surface structure upon potential cycling are also described using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Observations made are correlated to XPS results recorded before and after electrochemical cycling. Finally, the activity and stability of the different electrocatalysts towards the OER in alkaline medium, using low electrode loadings (0.074 mg cm^{-2}), is described and discussed for each material in line with the corresponding structural properties.

V.2.2. Results and discussion

V.2.2.1. Morphostructural features

The synthesis of transition metal oxides was performed using SBA-15 as a template. Low-angle XRD pattern of the used SBA-15 template is presented in (Figure A3.1A). From this figure three distinct Bragg diffraction peaks, namely (100), (110), and (200), can be observed. These indicate the formation of a highly ordered two-dimensional hexagonal mesoscopic structure (space group $p6mm$) [380] with a cell parameter (a_0) of 11 nm. The nitrogen adsorption-desorption isotherms of the SBA-15 template are shown in (Figure A3.1B). The curve is a type-IV pattern with a typical hysteresis loop of mesoporous material. The BET surface area of the synthesized SBA-15 is $922 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ with a pore volume of $0.996 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. The BJH desorption average pore diameter is about of 6.4 nm. Cationic species were impregnated within the silicate template. Thereafter, a thermal treatment yielding the targeted oxide (see experimental chapter) was performed followed by the template removal using sodium hydroxide. Afterwards, energy dispersive X-ray measurements have been carried out. From

EDX spectra it can be stated that whatever the considered sample, the Co/M ($M = \text{Mn, Co, Ni}$) atomic ratio is close to 2.

Samples were characterized by high intensity synchrotron based X-ray ($\lambda = 0.2128 \text{ \AA}$) scattering measurements performed at the Advanced Photon Source. For convenience, the data were re-scaled in two-theta at the wavelength of copper $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$. High-energy XRD patterns of all Co-based spinel oxides are shown in Figure V.1. All the diffraction patterns can be indexed with the Fd-3m space group characteristic of the spinel structure. The broad X-ray lines suggested the stabilization of nanoparticles. The atomic structure of spinel compounds was investigated using the Pair Distribution Function (PDF) $G(r)$, a technique allowing the probing of the local-intermediate structure of nanostructured materials. [381] It was obtained by Fourier transform of the total scattering function $S(Q)$ containing both Bragg and diffuse intensities. In order to get structural insight of the spinel series, we attempt to fit PDFs by a real space method using the PDFGui software.

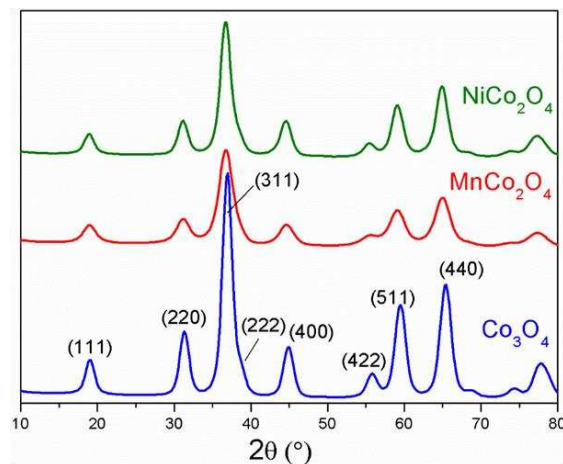


Figure V.1. High-energy X-ray diffraction powder patterns of $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$.

PDF data of the samples were fitted using a spinel structural model. The refinement procedure consists of fitting the unit cell parameter, the atomic thermal displacement parameters, the oxygen position and site occupancies. Results are shown in Table V.1. The cation distribution and therefore the spinel arrangement cannot be probed due to the similar X-ray scattering length of Ni, Co and Mn cations. In the ideal spinel structure, divalent cations occupy the tetrahedral 8a Wyckoff sites, while trivalent cations are in octahedral 16d Wyckoff sites. In the case of $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, this can be written as $[\text{Co}_1]_{8a}[\text{Co}_2]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$. According to XRD data, the samples displayed patterns with expected relative intensities. [382] Defects such as the presence of cations in interstitial sites, e.g. non-spinel sites, were thus not considered. The comparison between the experimental and the fit of the PDF data are satisfying with good reliability factor (R_w) and can be visualized in Figure V.2.

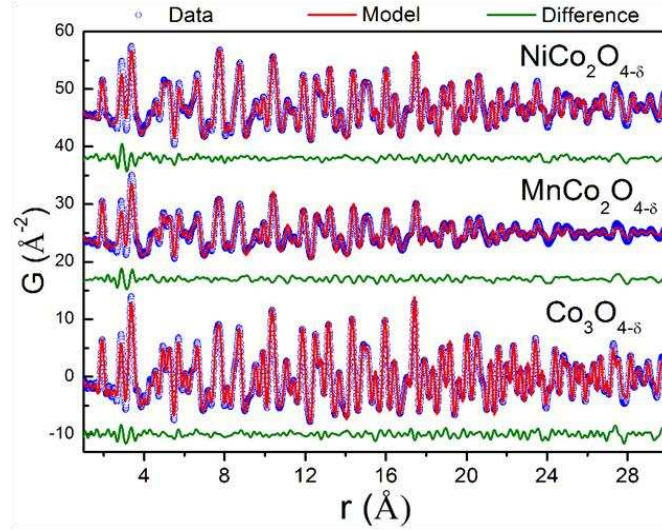


Figure V.2. Structural refinement of PDFs of $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$. Structural parameters obtained from PDF fitting are gathered in Table 1.

In the case of $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, both tetrahedral and octahedral sites are fully occupied. The best model was achieved by introducing oxygen vacancy which was further suggested by XPS analysis with O/Co molar ratio lower than one. This non-stoichiometry suggests the presence of an excess of Co^{+II} counterbalanced by oxygen vacancy. Depending on the selected r -region, the refinement indicated around 18% of vacancy yielding $[\text{Co}_I]_{8a}[\text{Co}_2]_{16d}[\text{O}_{3.28}]_{32e}[\square_{0.72}]_{32e}$, where $\square$ refers to vacancy.

Table V.1: Structural parameters extracted from the real-space refinement of PDF data of non-stoichiometric spinel compounds. U refers to the atomic thermal displacement parameter, a refers to the lattice parameters and $X_{(O)}$ refers to the oxygen position.

	$\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$	$\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$	$\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$
$a / (\text{\AA})$	8.0745(2)	8.1161(6)	8.1211(3)
$x_{(O)}$	0.3882(2)	0.3879(3)	0.3862(2)
$U (\text{\AA}^2) \times 10^{-2}$			
8a	0.4	0.6	0.6
16d	0.2	0.4	0.4
32e	0.7	1.1	1.0
O (32e) site occupancy (%)	82(1)	90(1)	82(1)
R_w (%)	12.1	18.8	13.4
Space group: Fd-3m, atomic positions: 8a (0,0,0); 16d (0.625, 0.625, 0.625); 32e (x, x, x)			

The fit of the PDF of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.8}$ yields a reliability factor that is higher than the two other phases which is likely due to disordered features arising from particle size and/or structural defects. Nevertheless, similarly to $\text{Co}_3\text{O}_{4.8}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.8}$ contains anion vacancy (10%), which again tends to suggest an excess of divalent cations. $\text{NiCo}_2\text{O}_{4.8}$ was first synthesized by applying a calcination temperature of 350 °C. Similarly to $\text{Co}_3\text{O}_{4.8}$ and $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.8}$, the refinement indicates the presence of oxygen vacancies (18%) in the anionic (32e) site. To summarize, the analysis of PDF data suggests that the synthesis method yields to non-stoichiometric compounds as it will be confirmed by XPS analysis. The synthesis of oxygen deficient oxides using the nanocasting technique has already been observed. [383, 384] This could be due to the use of air atmosphere during the calcination step. [385] This effect could be reinforced in reason of the oxide growth in a confined medium. The presence of oxygen vacancies in the synthesized materials can impact ORR and OER catalysis. [386-388] The presence of such defects is accommodated by the presence of metallic cations in different valence states which is known to affect the catalytic performances of oxide-based materials.

Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses were performed on the spinel series (Figure V.3).

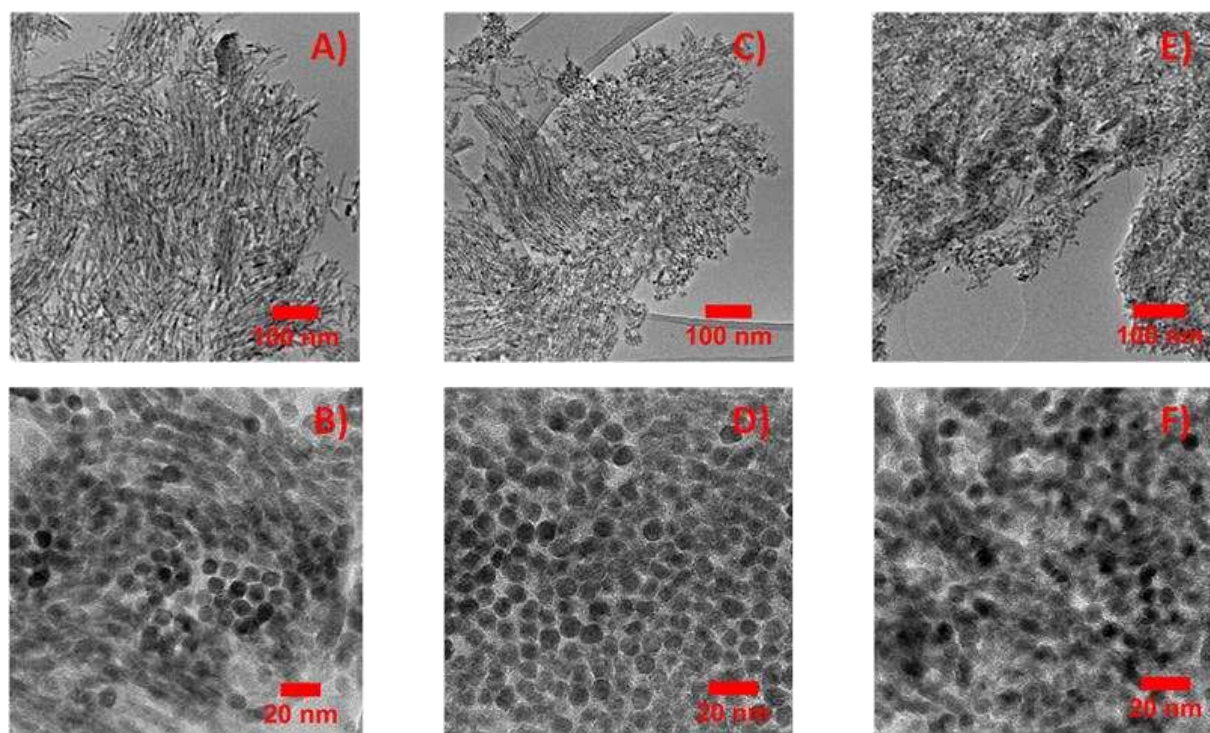


Figure V.3. TEM images of $\text{Co}_3\text{O}_{4.8}$ (A and B), $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.8}$ (C and D), $\text{NiCo}_2\text{O}_{4.8}$ (E and F).

All samples display rod-like morphology indicating that particles have grown within the SBA-15 channels. The particles of $\text{Co}_3\text{O}_{4.8}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4.8}$ exceed 5 nm in length, while the ones of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.8}$ are smaller, not exceeding 4 nm. This agrees well with the PDF data which indicated

similar size of the coherently scattering domain as defined by the disappearance of PDF features at higher R-values (see Figure A3.2). Particularly, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ displays the smallest coherence domains with PDF features disappearing at around 40 Å. Both $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ PDFs show atom-atom correlations up to 50 Å. This clearly highlights that nucleation process is dependent on the composition.

The textural parameters of the different oxides were studied by N_2 -sorption and results are presented in Figure V.4. All the catalysts display a type-IV sorption isotherm with a hysteresis loop, characteristic of mesoporous materials synthesized from the nanocasting method. A pronounced capillary condensation step occurring from P/P_0 values respectively ranging from 0.7 to 0.98 and from 0.8 to 0.98 for $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ samples can be observed. It corresponds to a rapid uptake of nitrogen at a high relative pressure for these two replicas. For $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ sample, the capillary condensation step occurs for P/P_0 values ranging from 0.6 up to 0.98 indicating mesopore sizes differing from the previous samples. [389] This was confirmed by results concerning pore size distribution measurements and the slight deformation of the hysteresis loop. This latter was obtained from adsorption isotherms using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. The average pore size is 9.9 nm, 8.4 nm, and 13.1 nm for $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ samples, respectively. The pore size of all Co based spinel replicas is larger than that of SBA-15 template (6.4 nm). This phenomenon has been observed in synthesis of many mesoporous metal oxides using nanocasting process. [389-391]

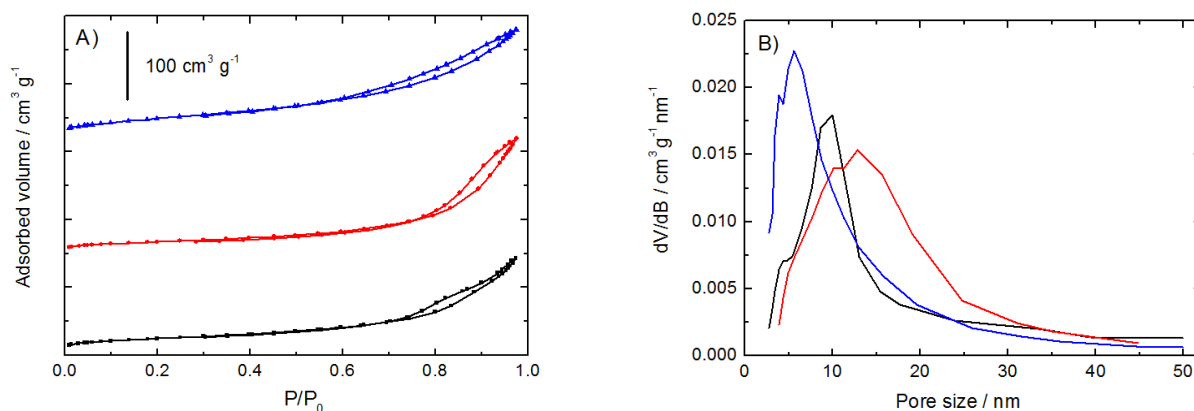


Figure V.4. A) N_2 adsorption-desorption isotherms and B) corresponding pore size distribution curves of $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ (black solid line), $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ (red solid line), $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ (blue solid line).

BET surface areas as well as pore volumes for all the investigated catalysts are presented in Table V.2. BET surface areas obtained are in agreement with the values reported for other similar mesoporous metal oxides. [392, 393] It can be noticed that $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ sample presents a higher

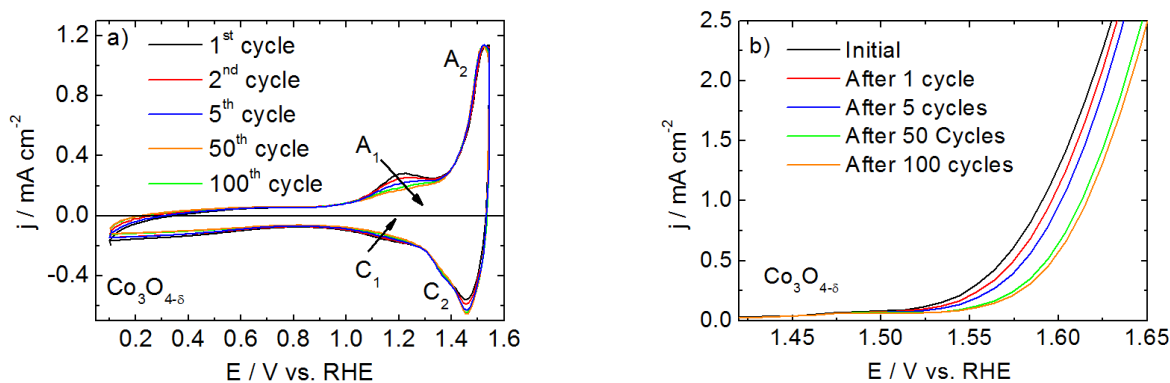
specific surface area in comparison with $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ samples. The observed difference can be associated with the transformation of different metallic precursors into the targeted phases. The use of different metallic precursors actually affects in a significant way the textural properties of the replicated oxide material. [394]

Table V.2: Summary of textural parameters of Cobalt-based oxide Nanocast.

	BET surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$)	Pore diameter (nm)
$\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$	92	0.22	9.9
$\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$	84	0.27	13.1
$\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$	135	0.26	8.4

V.2.2.2. Electrochemical characterization of the oxide powders using cyclic voltammetry.

Figure V.5 shows the cyclic voltammograms of the different cobaltites obtained in a N_2 -saturated electrolyte at a scan rate of 50 mV s^{-1} . Before potentials required for the OER, several oxidation waves related to valency state changes of surface metal atoms can be observed. By increasing the anodic potential into the oxygen evolution potential range, no further surface oxidation takes place. As can be seen from Figure V.5, voltammograms vary from sample-to-sample and their shape greatly depends on the chemical composition of the material. The obtained voltammograms are rather complex since several oxidation states of transition metals as well as different phases can be involved in the different redox processes.



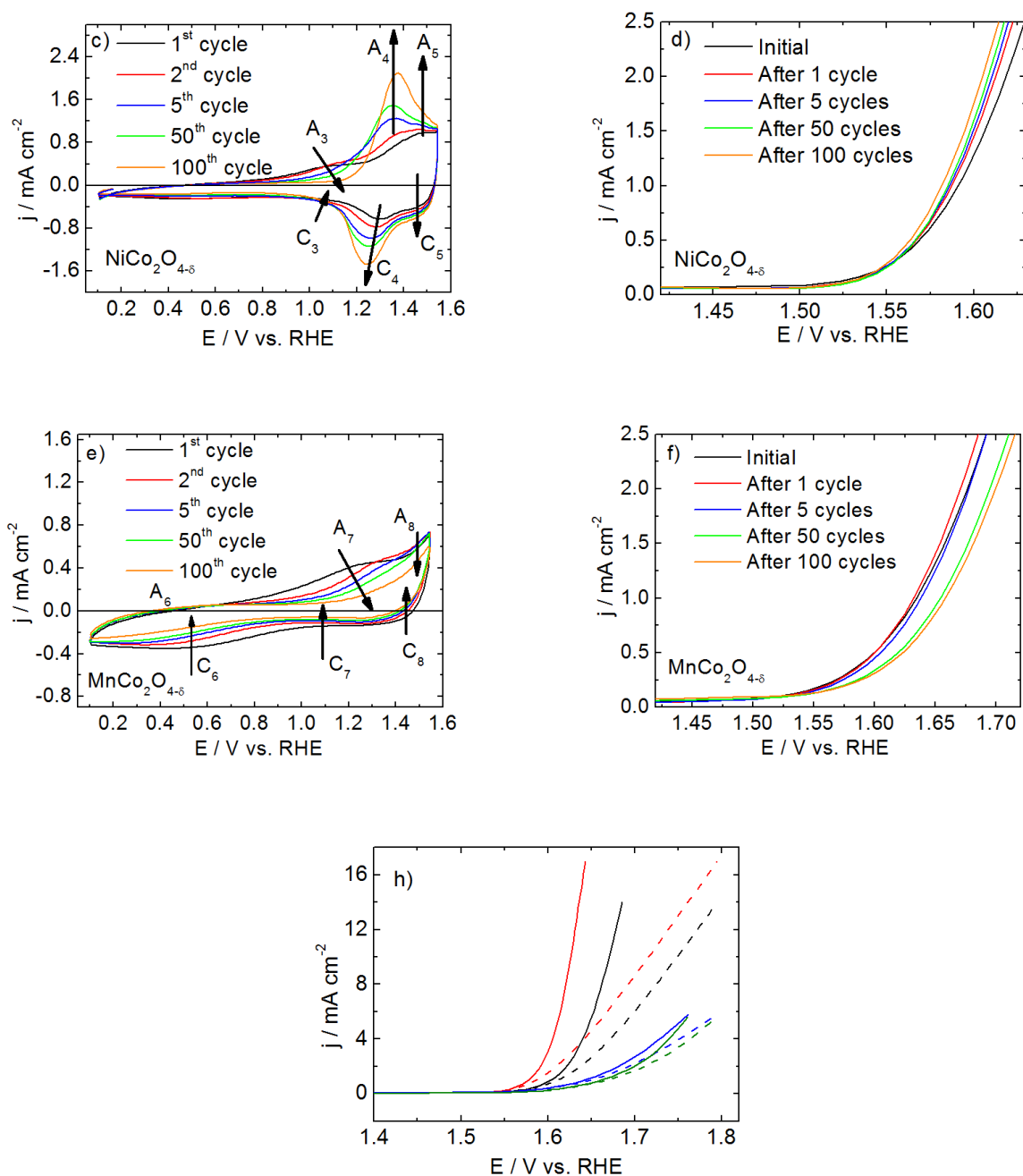


Figure V.5. Voltammograms recorded in supporting electrolyte (KOH 0.1 M) under N₂ atmosphere at a scan rate of 50 mV s⁻¹ with A) Co₃O_{4-δ} C) NiCo₂O_{4-δ} E) MnCo₂O_{4-δ}. iR uncorrected OER polarization curves obtained at 1600 rpm at a scan rate of 5 mV s⁻¹ in a 0.1 M KOH electrolyte showing the evolution of the activity of B) Co₃O_{4-δ}, D) NiCo₂O_{4-δ} and F) MnCo₂O_{4-δ} catalysts towards OER upon cycling. G) iR corrected (solid lines) and uncorrected (dotted lines) OER polarization curves for Co₃O_{4-δ} (black), NiCo₂O_{4-δ} (red), MnCo₂O_{4-δ} (blue) electrocatalysts obtained after 100 voltammetric cycles at 1600 rpm at a scan rate of 5 mV s⁻¹ in a 0.1 M KOH electrolyte. Ohmic resistances were determined from EIS measurements and were of 7.82, 8.93, and 5.68 Ω cm² for Co₃O_{4-δ}, NiCo₂O_{4-δ} and MnCo₂O_{4-δ}, respectively.

For $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ (Figure V.5a), two well-defined anodic peaks (A_1 and A_2) as well as two well-defined cathodic peaks (C_1 , C_2) can be observed. They can be associated with $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ and $\text{Co(III)}/\text{Co(IV)}$ transitions, respectively. [286, 349, 378, 395-398] At slightly higher potentials than values at which the oxidation of Co(III) to Co(IV) takes place, the oxygen evolution occurs, suggesting that Co(IV) is the active center for the OER. [390] During the negative going scan at potentials more negative than 0.6 V vs. RHE, a poorly defined and broad cathodic signal attributed to the reduction of Co(III) surface species to Co(II) species (formation of surface Co(OH)_2 species) can be observed. [399] Co(II) species formed during this reduction process are reoxidized during the positive going scan at 0.5 V vs. RHE.

The intensity of A_1 peak decreases upon cycling (Figure V.5a) showing that the amount of surface Co(II) species which can be electrochemically oxidized decreases. This testifies of the strong irreversibility of the oxidation process. This could be related to an enrichment of the surface with CoOOH species after 100 voltammetric cycles. The structural modification of the surface occurring upon cycling is furthermore accompanied by a decrease of the activity of the catalyst towards the OER as shown in Figure V.5b. This is a surprising phenomenon since as mentioned above the voltammetric behavior of the material suggests an enrichment of the surface with Co(III) species upon cycling in accordance with the formation of CoOOH surface species. Such enrichment would be responsible for an increase of the surface wettability, which in some extent might increase the catalytic activity of the material towards OER upon cycling. The coulometry of the A_2/C_2 redox system remains unchanged, so the number of Co(IV) active sites is not evolving with cycling. Consequently it is mostly probable that the number of oxygen vacancies (initially of 18% in the bulk phase) decreases with respect to the surface modifications affecting the material. This probably involves activity loss towards the OER. [400]

The shape of the voltammetric signal is greatly affected by substituting Co by Ni as shown in Figure V.5c. By comparing voltammograms presented in Figure 5c and Figure V.5a, it can be stated that the onset potential associated with A_3 peak is lower than for the $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ catalyst (A_1 peak). This means that surface Co(II) species are easier to oxidize in the presence of Ni. In other words, the charge acceptance of Co(II) species is increased. The electrochemical wave which can be observed at ca. 1.35 V vs. RHE (A_4/C_4) during the first voltammetric cycle can be initially associated with the $\text{Ni(II)}/\text{Ni(III)}$ transition. [401] This assertion is furthermore in good agreement with results obtained with pure NiO phase (Figure A3.3). The synthesis procedure used to obtain NiO oxide is presented in supporting information. This voltammogram actually exhibits a pair of well defined reversible

peaks A_9 and C_9 respectively located at ca. 1.42 and 1.32 V vs. RHE. A_5 peak is associated with the Co(III)/Co(IV) redox process [286, 395, 396], as formerly observed (Figure V.5a). The oxygen evolution reaction takes place just after, suggesting that Co(IV) centers are the active sites for the OER in these materials at low overpotentials, as already mentioned in the literature. [177] Peak C_5 arises from the reduction Co(IV) surface species to Co(III) surface ones. C_3 reduction wave can be ascribed to the reduction of Co(III) surface species.

It can be observed (Figure V.5c) that the A_3/C_3 redox system is strongly irreversible. The A_3 signal attributed to the Co(II)/Co(III) transition completely disappears upon cycling. This could be associated with a decrease of the number of oxidizable Co(II) surface species. This is accompanied with an increase in the intensity of the oxidation peak located at ca. 1.35 V vs. RHE (A_4 peak) which can be initially attributed to Ni(II) oxidation. The magnitude of this peak increases upon cycling, what suggests an increase of the number of oxidizable surface Ni(II) species. This could basically be related to a surface restructuring leading to a higher Ni content on the surface. However a second phenomenon must be taken into account. Both Ni and Co coordinations are affected by electrochemical cycling and it possibly leads to the formation of a complex surface oxyhydroxide containing both Co and Ni, thus modifying the charge acceptance of both cations. Consequently, the coulometry of this A_4 redox peak could be associated with the oxidation of Co and Ni cations whose chemical environments have been modified upon cycling. This assertion will be further correlated with XPS observations and more precisely with the evolution of the surface composition of the catalyst before and after electrochemical cycling. Besides, similar observations were reported by studying the electrochemical behavior of Ni-Co hydroxide nanosheets in alkaline medium. [402] The magnitude of A_5 peak seems to increase upon cycling showing that the number of Co(IV) surface species formed prior to the oxygen evolution onset potential slightly increases. It can also be observed that A_5 peak is slightly shifted towards lower potentials. These modifications of the A_5/C_5 redox system are accompanied by an increase in the activity of the catalyst towards the OER after 100 voltammetric cycles (Figure V.5d). Additionally, it is mostly probable that the formation of the mixed Ni-Co oxyhydroxides is responsible for increasing the surface wettability [168] which subsequently becomes highly ion-permeable. [403] This additional phenomenon could also contribute to the enhancement of the OER activity on the $\text{NiCo}_2\text{O}_{4.8}$ material upon cycling.

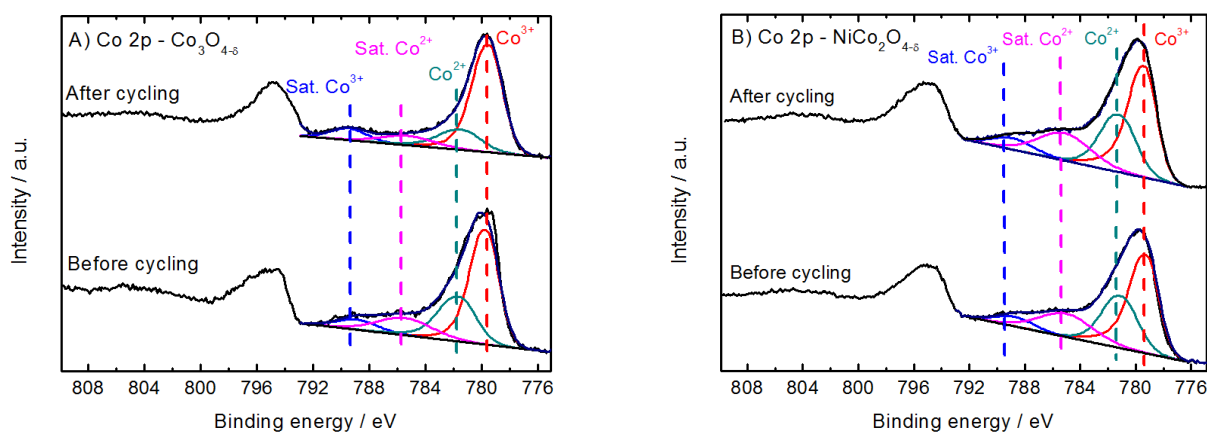
Figure V.5e shows the voltammogram recorded using $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.8}$ as electrode material. The voltammogram exhibits several poorly defined oxidation and reduction waves. Prior to the oxygen evolution reaction three broad anodic waves can be observed (A_6 , A_7 , A_8). The two first broad anodic

peaks (A_6 , A_7) probably correspond to the overlapping of several redox processes involving the transformation of Mn(II) to Mn(III), and Co(II) to Co(III). The third oxidation wave, labelled A_8 , can be associated with the oxidation of Co(III) surface species to Co(IV) entities. The intensity of these different anodic signals decreases upon cycling indicating a strong irreversibility of the oxidation process. The decrease in the magnitude of the A_8 peak justifies the decrease of the OER activity of the material upon cycling as can be observed in Figure V.5f. For all investigated catalysts, the onset potential of oxygen evolution is located at ca. 1.55 – 1.60 V vs. RHE as can be observed in Figure V.5g. $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ material exhibits the highest electroactivity towards the OER since the overpotential at 10 mA cm^{-2} is only of 390 mV, whereas it is of 440 mV for $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ catalyst. It can be also estimated that this overpotential is higher than 530 mV for $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ sample. It must be underlined that these performances are obtained with low loading of catalyst materials. It is actually only of 0.074 mg cm^{-2} . This result underlines the aforementioned beneficial effect of Co substitution by Ni into the $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ structure. [378, 379]. $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ catalyst prepared using replication of SBA-15 hard template furthermore exhibits a high and unique electrocatalytic activity towards the OER since electrochemical performances of this catalyst are higher than those reported for $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ materials synthesized by replicating a KIT-6 mesoporous silica hard template. [184, 189] On the other hand, the substitution of cobalt with manganese decreases the electrocatalytic activity of the material towards OER. The poor activity of $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinel towards oxygen evolution reaction is well-known and has already been reported. [404] The poor activity of MnCo_2O_4 catalyst can be associated with the previously mentioned surface irreversibility of redox processes of the catalyst and with the reduction of the number of active sites for the OER in reason of the substitution of Co^{3+} cations in octahedral sites of the spinel lattice by Mn^{3+} cations. [405] Consequently, the number of active sites is reduced and the activity of the catalyst is weak. [406] Electrocatalytic activity of a material towards the OER is generally related to electronic and geometric factors. [188, 370] By comparing textural parameters (Table V.2) determined for all catalysts, it can be stated that $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ possesses the highest specific surface area ($135 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Although the large surface area of this material potentially provides a greater accessible surface for HO- species, thus providing more sites for redox reactions, the activity of this catalyst towards the OER remains markedly low. Conversely to $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ possesses the lowest specific surface area ($84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) but exhibits the highest electrocatalytic activity towards the OER. This implies that substitution of Co by Ni in these materials does not allow for the improvement of textural properties of the material but is responsible for improving the electronic properties. This improvement concerns the active sites for the OER which can be considered to be Co(IV) surface species. [177] The substitution of Co by Ni in the spinel

lattice is actually responsible for creating active sites for the OER at much lower potentials. As previously mentioned, the A_5 oxidation peak is actually shifted towards lower potentials what means that the electron density of the Co^{3+} species increases. This phenomenon has already been reported. [200] Furthermore, the estimated amount of oxygen vacancies in $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ materials cannot be considered as responsible for the observed differences in OER activity since a value of ca. 20% has been determined for both phases. Furthermore the incorporation of Ni in the spinel lattice leads to an increase of the lattice parameter as shown in Table V.1. According to the literature this increase of the lattice parameter could be accompanied by a small decrease of the tetrahedral bond length and a strong increase of the octahedral bond length. [407] Such changes in the chemical environment of Co^{3+} cations could enable the adsorption of hydroxyl ions onto Co cations of CoOOH species, then facilitating the formation of Co(IV) surface species [398] Finally, voltammetric experiments tend to show that the formation of a Co-Ni mixed surface oxyhydroxide occurs upon voltammetric cycling. All these facts fully justify the highest activity of the $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ phase.

V.2.2.3. Post-mortem surface characterization of cycled electrocatalysts using XPS

In order to confirm conclusions drawn from the voltammetric studies of $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ catalysts, XPS measurements were carried out using $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ as electrode materials. The two catalytic powders were first characterized. Then FTO electrodes were loaded with catalytic inks. The prepared electrodes were finally analyzed before and after performing 100 voltammetric cycles between 0.10 and 1.55 V vs. RHE in order to characterize surface restructuring phenomena, occurring upon cycling. Results are shown in Figure V.6.



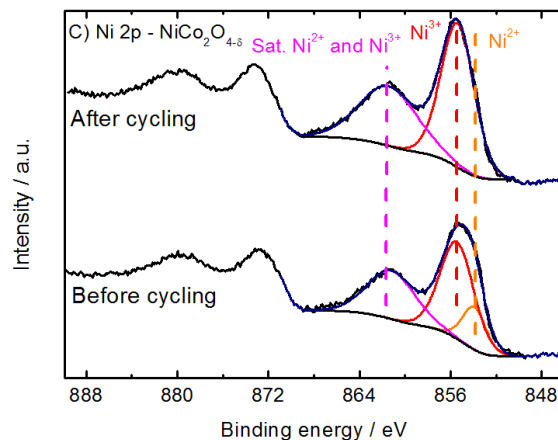


Figure V.6: Comparison of Co 2p regions for A) $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ and B) $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ catalysts. C) Ni 2p spectral region for $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ catalyst. Results are obtained with a fresh and cycled electrodes.

The Co 2p XPS spectrum obtained from $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ sample is depicted in Figure V.6A. Signals observed at 780.0 and 794.9 eV can be ascribed to 2p_{3/2} and 2p_{1/2} transitions, respectively. All Co 2p_{3/2} spectra were fitted using the same methodology. Co 2p_{3/2} spectrum recorded before cycling exhibits components associated with Co^{3+} and Co^{2+} cations which are respectively centered at ca. 779.7 and 781.6 eV. Two satellite peaks can be observed at ca. 785.5 and 788.9 eV. These latter peaks can be respectively ascribed to Co^{2+} and Co^{3+} cations. [408] The flatness and weakness of satellite peaks located at the high binding energy side of 2p_{3/2} to 2p_{1/2} transitions could indicate that Co^{2+} cations occupy tetrahedral sites of the spinel lattice. [409] Co cations occupying octahedral sites are low-spin Co^{3+} cations. [358, 410] As shown in Figure V.6A, the shape of the Co 2p_{3/2} signal changes for the cycled electrode. The intensity of the satellite peak located at ca. 788.9 eV increases whereas the magnitude of the peak located at ca. 785.5 eV decreases. This testifies that the number of Co(III) surface species increases and that the distribution of Co^{2+} and Co^{3+} cations changes upon cycling. This observation is furthermore strongly supported by calculations of the $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ atomic ratios before and after cycling. As a result of the best fit, it can be stated that the $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ratio increases from the initial 2.03 to reach a value of 4.00. This is in good agreement with conclusions drawn from the examination of voltammetric data recorded in KOH supporting electrolyte.

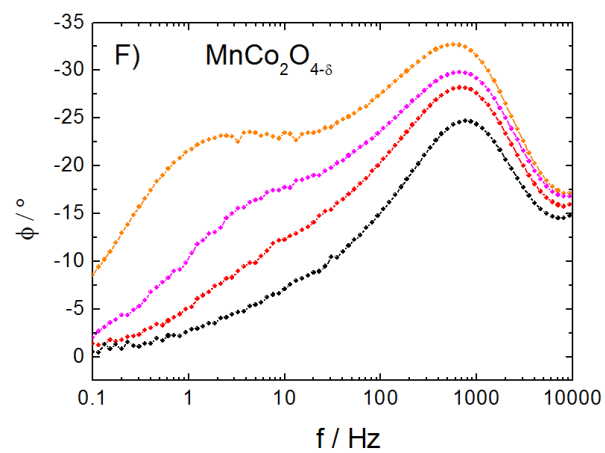
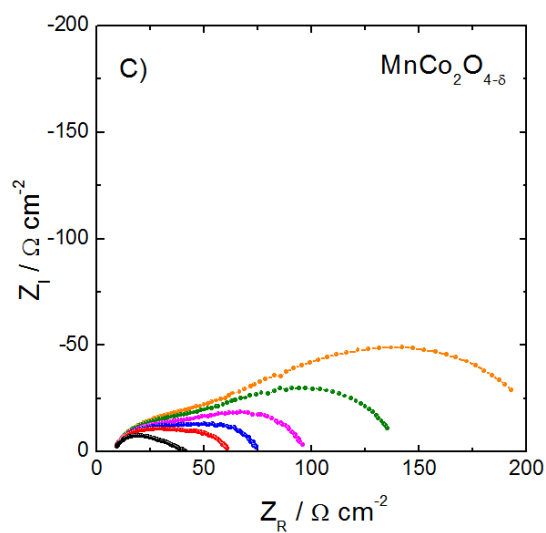
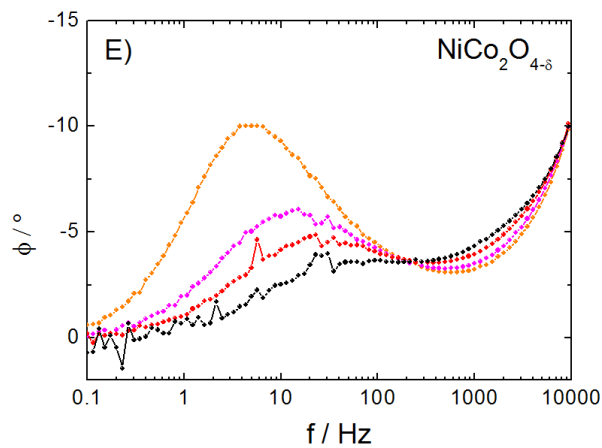
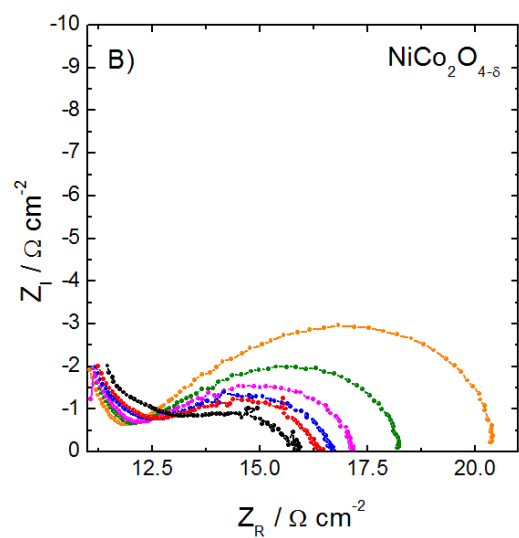
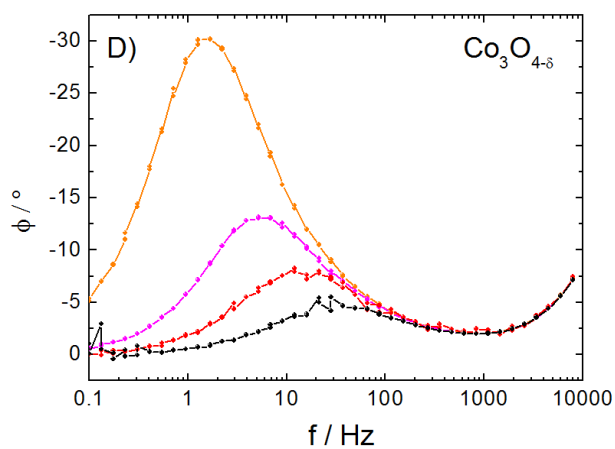
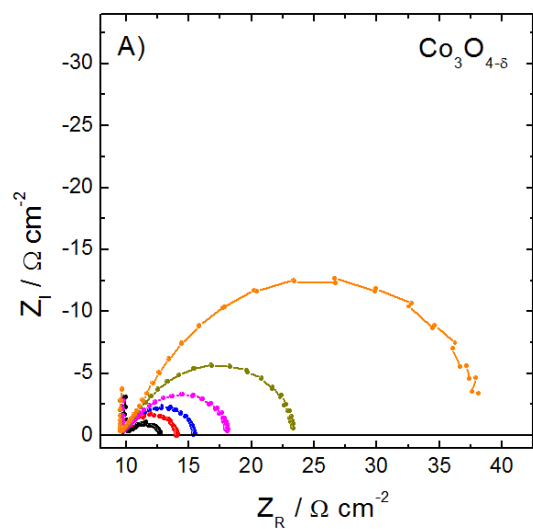
The Co 2p and Ni 2p XPS spectra recorded with $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ sample are respectively presented in Figure V.6B and Figure V.6C. As in the case of $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ sample, Co 2p spectrum can be fitted to two kinds of Co species which are characteristics of Co^{2+} and Co^{3+} cations. Calculations made from fits of the Co 2p signals recorded before and after cycling shows that the $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ratio of 1.8 remains constant. Consequently the disappearing of A3 peak in Figure V.5c cannot be related to a stabilization of Co(III) surface species.

Two different Ni species can be identified in Ni 2p spectra shown in Figure V.6C. Ni 2p spectra can be consequently fitted with two sets of Ni species corresponding to Ni^{2+} and Ni^{3+} cations. One satellite peak can be furthermore observed at ca. 862.5 eV. Its structure contains contribution associated both with Ni^{2+} and Ni^{3+} cations. In the Ni 2p_{3/2} signal, peaks located at 853.9 and 855.4 eV are respectively attributed to Ni^{2+} and Ni^{3+} cations. It can easily be observed that after cycling, the peak located at ca. 853.9 eV completely disappears, suggesting that the surface is enriched with Ni^{3+} cations. This is consistent with a change in the chemical environment of Ni induced by potential cycling. Furthermore, the Ni/Co atomic ratio calculated from Co 2p and Ni 2p spectral region is affected upon cycling. A surface Co enrichment of 30% is observed after the electrochemical cycling. The latter observation is in agreement with the increase in the coulometry of A₅ peak observed upon voltammetric cycling. Additionally, as the amount of Co at the surface increases, the increase in the coulometry of the A₄ peak cannot be related to an increase of Ni at the surface of the material. Thus, as previously stated, it is mostly probable that A₄ peak corresponds both with the oxidation of Ni(II) and Co(II) surface species. To conclude, XPS data are in accordance with the formation of a mixed Co-Ni oxyhydroxide responsible for enhancing the OER kinetics.

The presence of oxygen vacancies is also confirmed by XPS measurements performed on catalysts powders. The oxygen/metal atomic ratio for $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ catalysts has been calculated by integrating both Ni 2p and/or Co 2p region as well as the O 1s region (data not shown). The oxygen/metal atomic ratio is of 1.0 and 0.9 for $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, respectively. This confirms that these materials are oxygen deficient ones.

V.2.2.4. EIS characterization of the catalysts

In order to get more information concerning the OER mechanisms and active sites involved on $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ catalysts, EIS measurements recorded in the OER potential range have been carried out. Results are presented in Figure V.7.



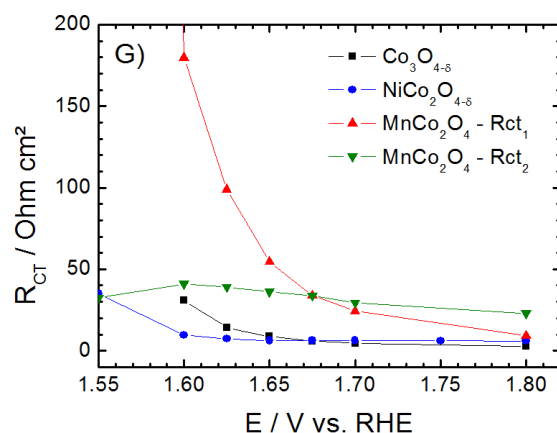


Figure V.7. Complex-plane Nyquist impedance plots concerning oxygen evolution reaction in a 0.1 M KOH electrolyte at A) $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ B) $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and C) $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ catalysts surface at the following potential values: 1.600 V vs. RHE (orange line), 1.625 V vs. RHE (green line), 1.650 V vs. RHE (magenta line), 1.675 V vs. RHE (blue line), 1.700 V vs. RHE (red line) and 1.800 V vs. RHE (dark line). The evolution of the phase shift as a function the frequency is also given for D) $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ E) $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and F) $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ catalysts at the following potential values: 1.600 V vs. RHE (orange line), 1.650 V vs. RHE (magenta line), 1.700 V vs. RHE (red line) and 1.800 V vs. RHE (dark line) G) Evolution of the charge transfer resistance (R_{ct}) as a function of the applied potential value for all the catalysts. Corresponding equivalent electrical circuits used for the R_{ct} determination can be found in the experimental part.

Figure V.7 (A to F) is showing Nyquist and Bode plots for the three catalysts at different potentials. It can be firstly observed that the charge transfer resistance (R_{ct} OER) for the OER on $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ is normally decreasing with overpotential according to the expected evolution regarding Butler Volmer kinetics (Figs V.7A and 7G). The slightly depressed semi circles observed on all three materials originate from non-ideal capacitive behavior related to the catalyst structure itself (i.e. mesoporous structure inducing a large porosity and a capacitance distribution along the material). At a potential of 1.800 V vs. RHE, it can be deduced from Figure V.7D that the Co (IV) active sites characteristic frequency for OER is located at 30 Hz. EIS data obtained on $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ depict a similar behavior than $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ in terms of R_{ct} OER evolution (Figure V.7B and 7G), but with lower R_{ct} OER values. This is consistent with a higher OER activity of this catalyst compared with $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, and in total agreement with the voltammetric data presented in Figure V.5. When looking more deeply into the OER process on $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ with the Bode plots (Figure V.7E), it can be observed that at high overpotential there is a contribution of two active sites. At 1.800 V vs. RHE, the same characteristic frequency at 30 Hz related to Co(IV) activity is observed along with another contribution at slightly higher frequencies (200 Hz), which can be ascribed to Ni(IV) species activity

(Figure A3.4). Therefore, two distinct catalytic sites (Co(IV) and Ni(IV)) are observed on the nickel-cobalt mixed spinel, with a major contribution of Co(IV) that is starting OER at lower overpotentials. When looking at the EIS of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.8}$ material, a totally different behavior is observed. Figure V.7C shows that even at low overpotentials, two well-defined semi-circles are observed, describing the contribution of two electrochemical processes at two independent interfaces. The first one, at lower frequencies, is attributed to Co(IV) surface species activity for the OER, as the characteristic frequency of this semi circle at 1.800 V vs. RHE is again 30 Hz (Figure V.7F). The evolution of RCT (Figure V.7G RCT1) for the OER on Co(IV) species is similar to the one observed for $\text{Co}_3\text{O}_{4.8}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4.8}$. The second semi-circle observed at higher frequencies is therefore attributed to Mn species. As irreversible oxidation processes were observed on cyclic voltammetry (Figure V.5E) corresponding to a decreased stability of the material upon cycling, this high frequency contribution is therefore attributed to an irreversible transformation of Mn leading to a strong degradation of the spinel phase. It is mostly probable that at high potentials, this phenomenon is attributed to Mn corrosion. The characteristic frequency of this process is not much affected by the potential value, and is centered at 650 Hz. The related charge transfer resistance for this process (Figure V.7G, Rct corr) is in the same range as the OER (Rct OER), showing that none of the two processes can be neglected. The two characteristic frequencies that differ from ca. 2 orders of magnitude show that Mn corrosion is much faster than the OER occurring on Co(IV) species, and consequently damages the spinel structure. This explains the fast activity loss observed in Figs. V.5A and 5F.

The stability of $\text{Co}_3\text{O}_{4.8}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4.8}$ materials was tested by repeatedly scanning the potential between 1.2 and 1.7 V vs. RHE for 1500 cycles at a scan rate of 200 mV s^{-1} . A comparison of the activity of the catalyst before and after cycling is given in Figure V.8.

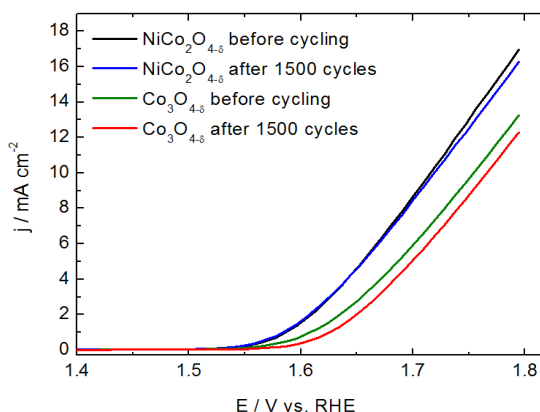


Figure V.8. iR uncorrected OER polarization curves obtained using $\text{NiCo}_2\text{O}_{4.8}$ and $\text{Co}_3\text{O}_{4.8}$ as catalysts before and after 1500 voltammetric cycles between 1.20 and 1.70 V vs. RHE at 200 mV s^{-1} . Measurements were performed in a 0.1 M KOH electrolyte. Scan rate 5 mV s^{-1} .

The activity of $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ catalyst is remarkably stable under these ageing conditions. In comparison, $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ catalyst exhibits a slight current decrease upon cycling. For this latter material, the potential at 10 mA cm^{-2} increases from ca. 1.75 V vs. RHE up to 1.77 V vs. RHE. Changes in the valency states of Co surface atoms are responsible for such instability. [411] The high stability of the $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ phase probably results from the stabilization of Co(IV) active centers in the presence of Ni.

V.2.3. Conclusions

In this study, mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ catalysts were successfully synthesized by using a SBA-15 hard template. Their morphostructural properties were examined with various techniques such as TEM, N_2 physisorption, X-ray scattering and X-ray photoelectron spectroscopy. $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ were formed after calcination at 450°C whereas $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ was obtained after heat-treatment at 350°C . No secondary phases were observed from X-ray scattering measurements. These mesoporous materials possess large amounts of oxygen vacancies since the oxygen occupancy is calculated to be respectively of 82%, 90% and 80% for $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ samples. The electrochemical behavior of $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ were examined using cyclic voltammetry. It was demonstrated that all these materials were liable to surface modifications upon cycling. These modifications are accompanied by variations of the electrochemical activity of the materials towards the OER. Among all tested catalysts, $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ is the most active one. The overpotential at 10 mA cm^{-2} is actually only of 390 mV. This catalytic activity is especially high if the oxide loading of the electrode is taken into account. It is in fact only of 0.074 mg cm^{-2} . Additionally, this material is highly stable since its activity remains unchanged after 1500 voltammetric cycles. The voltammetric cycling probably engenders the formation of a mixed Co-Ni surface oxyhydroxyde. In this species, the charge acceptance of Co is strongly affected and the formation of highly active Co(IV) species is facilitated. This is the main reason of the increase of the catalyst activity upon cycling. Besides it has been observed from XPS measurements that after cycling, the amount of surface Co atoms increases. This naturally leads to an increase of the number of active sites at the surface. Finally, from impedance spectroscopy measurements, it was further confirmed that Co(IV) is the main active center for the OER at low overpotentials.

V.3. Effet de restructuration de surface partiellement hydroxylée de spinelle $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ tridimensionnelles sur l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RDO.

(Three dimensionally ordered mesoporous hydroxylated $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinels for oxygen evolution reaction: on the hydroxyl-induced surface restructuring effect)

Cette première partie du travail a fait l'objet de la publication suivante : *J. Mater. Chem. A*, 2017,5, 7173-7183. La partie expérimentale de l'article publié est placée dans la chapitre II de ce manuscrit de thèse.

I. Abidat, C. Morais, C. Comminges*, C. Canaff, J. Rousseau, N. Guignard, T.W. Napporn, A. Habrioux*, K. B. Kokoh.

Université de Poitiers, IC2MP CNRS UMR 7285, 4 rue Michel Brunet B27, TSA 51106, 86073 Poitiers, Cedex 9, France

Abstract: Surface restructuration upon potential cycling of three dimensionally ordered $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinels for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium is studied using structural, spectroscopic and electrochemical techniques. It was shown that the intrinsic activity of the different catalysts depends on the incorporated amount of nickel and surprisingly correlates with the $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ peak potential. The electrochemical activity for OER is amazingly improved upon potential cycling. It was observed that potential cycling induces an increase of active sites up to 45% on the most effective electrocatalyst. This unexpected increase in activity is very pronounced and becomes stable after 30 voltammetric cycles. Such a phenomenon is explained by the formation of a layered mixed nickel/cobalt oxyhydroxide active site whose oxidation potential is related to the nickel amount in the catalyst. The formation of this layer is promoted by the surface hydroxylation degree of non-cycled catalysts. In these catalysts, nickel modulates the electronic properties of the active site, which modifies adsorption energies of key oxygenated intermediates. The synthesis route proposed herein allows an efficient way for obtaining high specific surface areas as well as highly hydroxylated surfaces, the latter being the key factor in the enhancement of the electrocatalytic activity of nickel cobaltites.

V.3.1. Introduction

Nowadays the worldwide energy grid is still based on fossil fuel consumption. In this context, the fast-rising energy demand as a consequence of the population growth causes environmental degradation and global warming. Consequently, an energetic transition becomes unavoidable. Many studies concerning

development of alternative, environmentally friendly and low cost electrochemical energy conversion systems such as electrolyzers, solar cells and metal air batteries[9, 167, 412] have been reported over the past few years. In these systems, the oxygen evolution reaction (OER) plays an important role. However, the sluggish kinetics of this reaction requires the use of effective catalysts in order to decrease overpotential.

Early works dealing with the development of catalysts for OER in acidic medium have been focused on rutile-like RuO_2 and IrO_2 materials.[57, 258, 413] Nevertheless, the scarcity and high cost of these precious metals hamper their large-scale application. In alkaline medium, transition metals can be used as effective catalysts since their (hydr)oxides are stable in such media. For these reasons, a broad range of low cost alternative catalysts based on transition-metal oxides, (binary and mixed oxides), have been pointed out as promising catalysts for water oxidation[414-416] Among these materials, the ordered Co_3O_4 spinel type electrocatalyst received much attention in reason of its good efficiency related to the large number of cations in octahedral coordination and its excellent stability in alkaline medium. [350, 417] Previous studies have demonstrated that partial substitution of cobalt by nickel in the spinel lattice results in an increase of electronic conductivity as well as of the number of active centers owing to Ni^{+3} surface enrichment, thereby improving catalytic performances.[168, 169] Recently Trotauchaud et al. have further shown the beneficial effect of layered hydroxides/oxyhydroxides layered formation during electrochemical conditioning process in rock salt $\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_x$ thin films into oxygen evolution activity,[418] indicating the role of the surface restructuring phenomena on OER process for Co-Ni oxides catalysts. They also mentioned that this conditioning process does not occur with spinel oxide. Besides, Bao et al. demonstrated that the presence of oxygen vacancies in NiCo_2O_4 spinel structure contributes to enhance the electrocatalytic activity of the material by minimizing the adsorption energy of water molecule.[419]

The synthesis pathway determines the structural and the textural properties of the electrocatalysts, thus affecting its catalytic effectiveness toward the OER.[420] The nanocasting method offers a very effective and straightforward approach to prepare cobalt based catalysts with controllable structural and textural parameters. The resulting material exhibits large surface-area with highly connected mesoporous frameworks and uniform pore size distribution. The three-dimensional spinel oxides can be replicated using mesoporous silica (KIT-6, MCM-48 and FDU-12) or mesoporous carbon (CMK-8) as hard template.[183, 421] The high activity and stability of 3-D metal oxides synthesized using nanocasting process towards OER has already been reported and correlated with their physical and textural properties.[186, 190] It is clear that hydroxide catalysts are very active for the OER [422] due to their optimal activation energies close to that of IrO_2 [423] Moreover, DFT calculations predict that $\beta\text{-CoOOH}$ is the most active site due to an optimal OH_{ads} adsorption energy. [424] The amount of surface cobalt hydroxide (responsible for the formation of the active cobalt oxyhydroxide) is mainly controlled by the amount of Co^{II} in the tetrahedral site of the parent spinel.

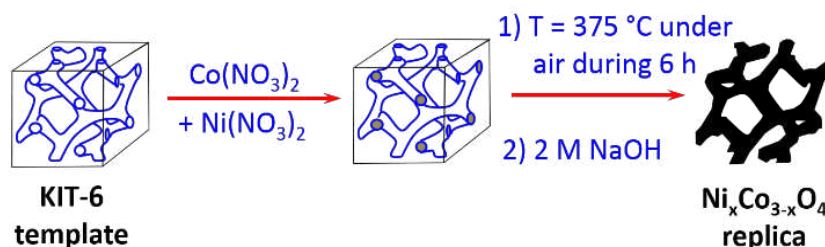
[425] Moreover, the addition of Ni in the spinel induces a strong surface hydroxylation of the oxide surface.
[426]

Herein, we report the successful synthesis of surface hydroxylated mesoporous $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinels with well-controlled Ni:Co atomic ratios and similar morphologies as well as long range order. Materials are elaborated via the nanocasting approach and used as electrodes to catalyze OER in alkaline medium. The materials were characterized by various physico-chemical techniques such as inductively coupled plasma coupled to optical emission spectroscopy (ICP-OES), X-ray diffraction (XRD), N_2 sorption, X-ray induced photoelectron spectroscopy (XPS) and high resolution transmission microscopy (HRTEM) in order to correlate their morphostructural properties with their activity towards OER. It is clearly shown that these materials are subject to strong surface restructuring phenomena upon potential cycling during cyclic voltammetry experiments. The hydroxylated surface layer formed at the surface of spinel oxide during the synthesis process mainly drives these phenomena. The properties of this layer are related to the atomic Ni/Co ratio for the considered material. This surface layer is reorganized upon potential cycling to form a layered hydroxide/oxyhydroxide responsible for OER activity changes. In order to understand these structural effects on the activity of the catalyst, Raman and impedance spectroscopies experiments were carried out before and after electrochemical cycling. [327]

V.3.2. Results and discussion

V.3.2.1. Structural features

The preparation of three dimensionally ordered mesoporous nickel cobalt mixed oxides by nanocasting approach is performed by using cubic mesoporous silica KIT-6 as hard template. The synthesis procedure involves a cooperative templating mechanism and is summarized in Scheme V.1.



Scheme V.1. Principle of the nanocasting procedure used for the obtaining of three dimensional nickel cobaltites.

The textural analysis of mesoporous silica is performed using N_2 sorption experiments (Figure A3.5, Annex). The BET specific surface area of the synthesized KIT-6 template is $1004 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ with a pore volume of $1.05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. The BJH desorption average pore diameter is *ca.* 5.8 nm. N_2 adsorption/desorption isotherms as well as BJH pore-size distribution of KIT-6 replicas with various amounts of Ni and Co (Figure V.9)

indicate that all samples display a type-IV sorption isotherm and exhibit hysteresis loop, typical for mesoporous materials.

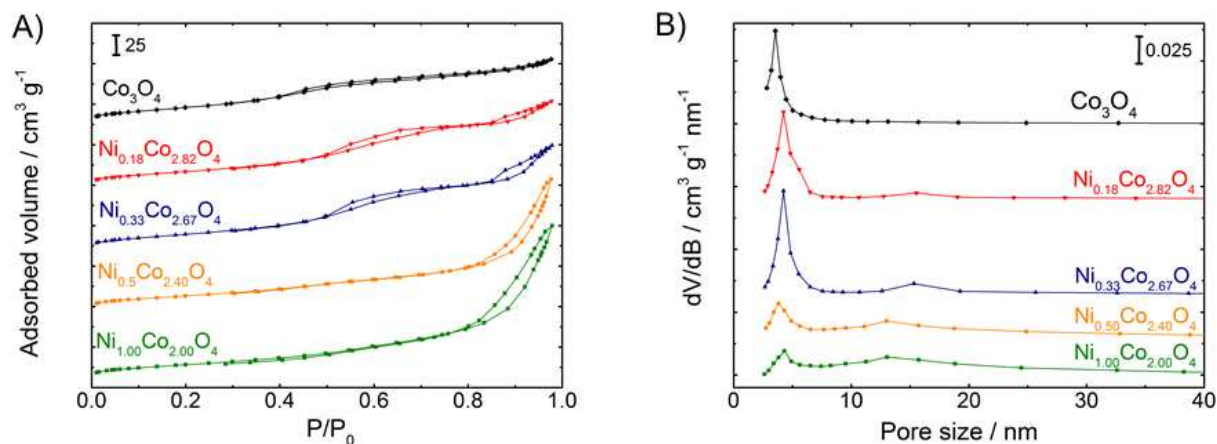


Figure V.9. A) N_2 adsorption-desorption isotherms and B) corresponding pore size distribution curve of Co_3O_4 and $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ samples.

The capillary condensation for Co_3O_4 replica is not pronounced, indicating the presence of narrow pores with a mean diameter of 4.3 nm. After substituting Co by a small Ni amount ($\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{2.67}\text{O}_4$), two capillary condensation steps appear at relative pressures corresponding to ca. 0.5 – 0.75 and 0.85 of saturation pressure, respectively. This can be attributed to the presence of a bi-modal pore size distribution with maxima around 4.5 nm and 15 nm, the average pore sizes being around 5.9 nm and 6.4 nm for $\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{2.67}\text{O}_4$, respectively. For $\text{Ni}_{1.00}\text{Co}_{2.00}\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$ samples a pronounced capillary condensation occurring for P/P_0 ranging from 0.8 to 0.98, can be observed indicating presence of large pores. The corresponding pore size distributions (Figure V.9.B) show larger pore domains contributions with average pores size of 9.3 nm and 11.2 nm for $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{1.00}\text{Co}_{2.00}\text{O}_4$ materials, respectively. The increase of pore size with the amount of nickel can be explained by a delocalized (disorganized) growth of oxides during calcination steps in several channels of silica template, which generates partial occupation of porosity and less dense replica with textural defects. [427-429] These results on the characterization of mesoporous oxides are in fair agreement with those of the literature related to materials prepared from a similar nanocasting approach. [189, 262, 430, 431] BET surface areas as well as pore volumes for the different replicas are summarized in Table V.3.

Table V.3. BET surface area and pore volume for all the catalysts.

Catalyst	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
Co ₃ O ₄	96	0.13
Ni _{0.18} Co _{2.82} O ₄	95	0.17
Ni _{0.33} Co _{2.67} O ₄	105	0.21
Ni _{0.60} Co _{2.40} O ₄	107	0.27
Ni _{1.00} Co _{2.00} O ₄	99	0.30

All samples have similar surface areas of ca. 100 m²g⁻¹. Nevertheless, they exhibit significant differences in terms of total pore volume that monotonously increases with the Ni content, which is consistent with the increase of the average pore size. The morphology of the different as-synthesized catalysts was also investigated by TEM experiments. Corresponding low-magnification images are shown in Figure V.10.

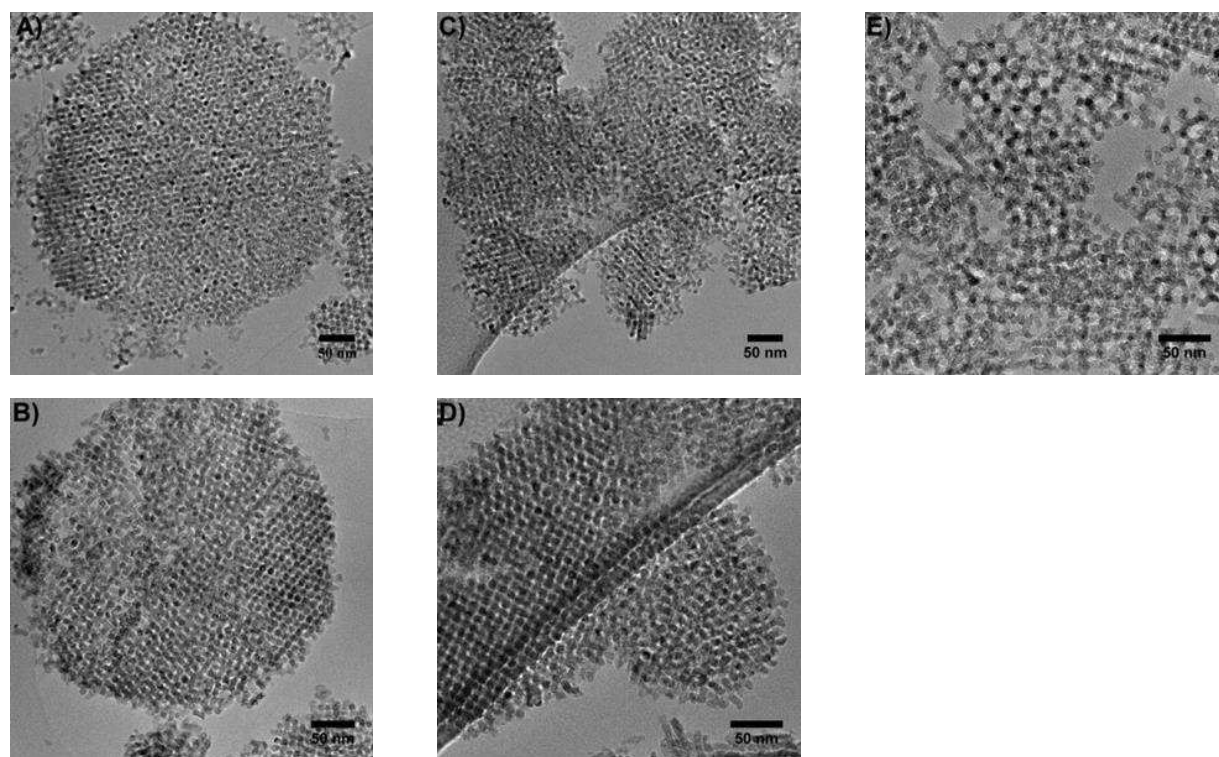


Figure V.10. Low-magnification TEM images of as-prepared spinel oxides (A) Co₃O₄, (B) Ni_{0.18}Co_{2.82}O₄, (C) Ni_{0.33}Co_{2.67}O₄, (D) Ni_{0.60}Co_{2.40}O₄ and (E) Ni_{1.00}Co_{2.00}O₄.

It can be observed that nucleation and growth of metal oxide particles mainly occur in the mesoporous system of silica template. TEM images of the different Ni_xCo_{3-x}O₄ materials (Figure V.10 B-E) allow understanding morphological differences between the catalysts as a function of their Ni content. From TEM images, it can be concluded that as the Ni amount increases, the replica becomes less dense and exhibits larger pore sizes. As an example, Ni_{0.18}Co_{2.82}O₄ material exhibits an average replica domain size of ca. 500

nm, whereas it is only of ca. 350 nm for $\text{Ni}_{1.00}\text{Co}_{2.00}\text{O}_4$ sample (Figure A3.6, Supporting Information), as obtained from the textural characterization. The different materials exhibit the typical morphology of KIT-6 replica as shown in HRTEM images (see Figure A3.7). Besides the tridimensional structure of these nickel cobaltites is confirmed by SEM data provided in Figure A3.8.

To get information on the structural properties of the different materials, X-ray diffraction experiments were carried out. Recorded experimental data as well as Rietveld refinements are shown in Figure V.11.

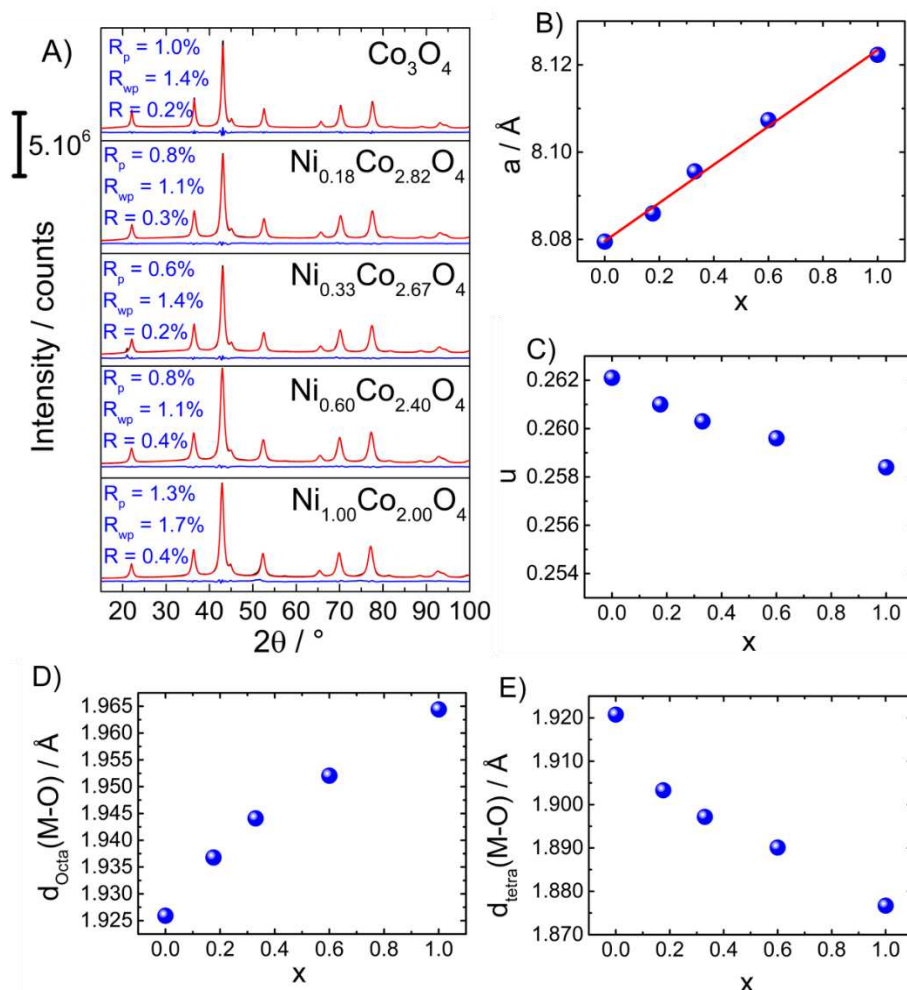


Figure V.11. A) Powder X-ray diffraction patterns obtained with the different $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ materials investigated in this study (red curves). The corresponding Rietveld calculated profiles are shown (black curves). The difference plot is shown for each pattern (blue curves). B) Variation of the lattice parameter value (a) as a function of composition of materials (x) along with linear fit (red line). C) Variation of the oxygen coordinates (u) as a function of x . D) Variation of the octahedral bond length ($d_{\text{octa}}(\text{M-O})$) as a function of x . E) Variation of the tetrahedral bond length ($d_{\text{tetra}}(\text{M-O})$) as a function of x .

Figure V.11A shows the X-ray diffraction patterns as well as corresponding Rietveld analysis for the different nickel cobaltites investigated in this study. These patterns confirm the formation of cubic spinel

phase for each material. Whatever the considered sample, no secondary phase could be observed. For each material all reflection planes can be indexed on the basis of the Fd-3m space group, as confirmed by diffraction patterns obtained by Fourier transform of HRTEM images selected areas (see Figure A3.8 and A4.9 as well as Table A4.1 and A4.2). It can be noted that Rietveld refinement of XRD patterns are in agreement with the experimental data and confirmed by the low reliability factors. Figure V.11B shows the variation of the lattice parameter in the different $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ materials as a function of x value. As can be observed, the estimated lattice parameter linearly increases with x. This linear trend shows that the evolution of the lattice parameter follows Vegard's law and that there is no segregation effect of one element in the material. In these materials, metallic cations occupy two different Wyckoff positions that are tetrahedral 8a and octahedral 16d positions. The unit cell expands as a result of Co substitution by Ni. This is due to incorporation in the spinel lattice of Ni cations possessing larger ionic radii than Co cations. It is in fact well-known that Ni cations preferentially occupy octahedral sites in these materials. [269, 432] The evolution of the oxygen parameter (u) is shown in Figure V.11C. This parameter is a measurement of the distortion affecting the oxygen anions arrangement. It is equal to 0.25 for an ideal structure. In this work it is observed that u value decreases with increasing Ni content in the material. This can be explained by a decrease in the tetrahedral bond length and an increase in the octahedral bond length [433] as shown in Figure V.11D and 3E. Tetrahedral as well as octahedral bond lengths can be calculated using both u parameter and lattice constant values according to Equation 1 and 2, respectively: [434]

$$d_{\text{tetra}}(\text{M}-\text{O}) = a\sqrt{3}(u - 1/8) \quad (\text{V.1})$$

$$d_{\text{octa}}(\text{M}-\text{O}) = a\sqrt{3u^2 - 2u + 3/8} \quad (\text{V.2})$$

The increase in the octahedral bond length and the decrease in the tetrahedral one can be associated with the occupation of different sites with different cations. As the ionic radius of Ni cations (0.69 Å for Ni^{2+} and 0.60 Å for Ni^{3+}) in octahedral position is nearly equivalent or larger than for Co cations (0.61 Å for Co^{3+}) in octahedral position, [435] the $d_{\text{octa}}(\text{M}-\text{O})$ distances in the octahedron increase with x value. The presence of Co^{3+} cations possessing a lower ionic radius than Co^{2+} cations in tetrahedral environment explains the shrinkage of $d_{\text{tetra}}(\text{M}-\text{O})$ distances. All these results confirm the successful substitution of Ni for Co in these materials. Ni cations occupy the octahedral sites of the spinel lattice.

In addition to investigations concerning morphostructural and textural properties of the different materials, further information on chemical bonding as well as on electron density on metallic elements of as-prepared mesoporous oxides have been extracted from XPS spectra shown in Figure V.12.

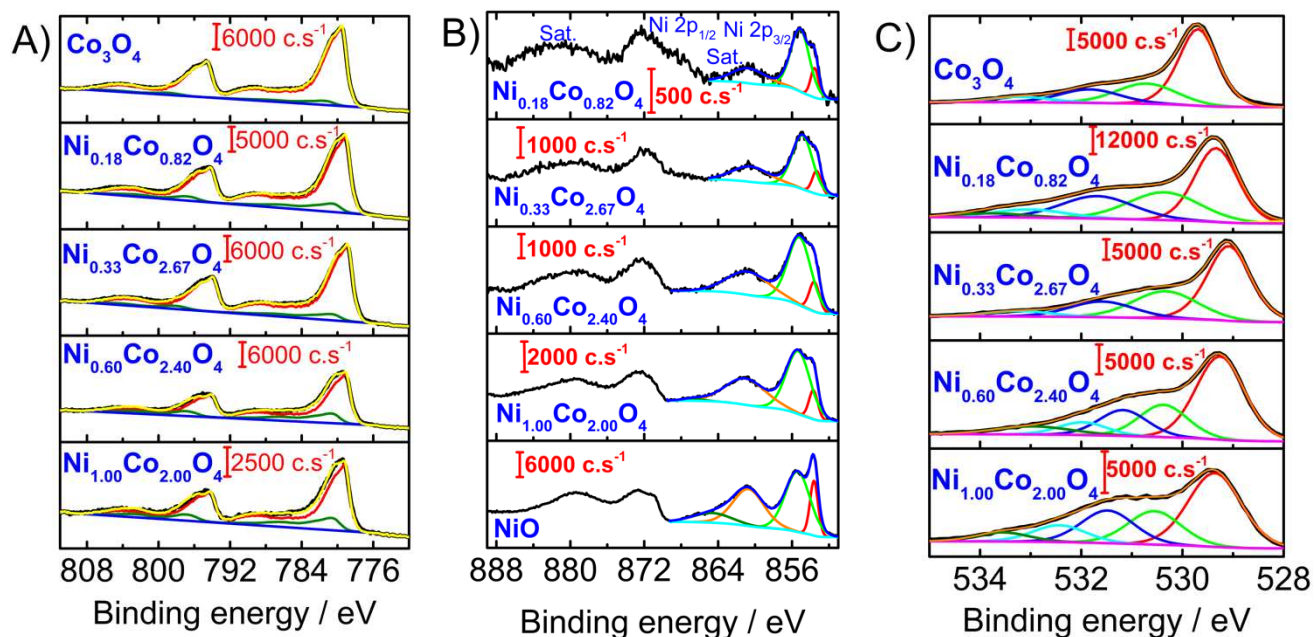


Figure V.12. High resolution XPS spectra of A) Co 2p B) Ni 2p and C) O 1s regions of Co_3O_4 , $\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.82}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{1.00}\text{Co}_{0.00}\text{O}_4$. The Ni 2p spectrum obtained with a commercial NiO powders is shown for comparison in Figure B. For the simulation of the Co 2p region, experimental spectra obtained for $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ materials are black curves. Reference spectra obtained with $\text{Co}(\text{OH})_2$ and Co_3O_4 and used for the decomposition are respectively green and red curves. Envelops of the simulations are yellow curves

For all samples, spectra plotted in this figure were fitted using the same methodology based on the linear combination of reference spectra.[275, 355, 436] First of all, the survey spectra (Figure A3.10, Supporting Information) only indicate the presence of Ni, Co, O, as well as C (adventitious C) elements, so that no impurities were detected in the different samples after removing the KTT-6 silica template used for the nanocasting process. The surface Ni to Co atomic ratio for each material investigated in this study was calculated from survey spectra and compared with those obtained from ICP measurements.

Table V.4: Surface and bulk atomic Co/Ni ratios respectively obtained from XPS and ICP measurements for the different nickel cobaltites investigated in this study.

Nominal composition	Co/Ni (targeted)	Co/Ni (ICP)	Co/Ni (XPS)
$\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_4$	16.0	17.9	17.3
$\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{2.67}\text{O}_4$	8.0	7.8	7.6
$\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$	4.0	4.1	3.2
$\text{Ni}_{1.00}\text{Co}_{2.00}\text{O}_4$	2.0	2.1	1.2

The Co/Ni ratios estimated from the XPS spectra (Table V.4) are different to those obtained from ICP measurements. This indicates that the surface atomic Co/Ni ratio is different to the bulk one. A Ni surface enrichment phenomenon increasing with Ni content in the material can be observed. This has been previously observed in NiCo_2O_4 samples prepared from other chemical routes.[269, 437] It is mostly probable that in these materials charge balance is achieved by modifying the oxidation states of metal surface cations, or by substituting oxygen atoms in the lattice by hydroxyl groups. [269] The physical description is that Ni allows minimizing the surface energy compared to Co, what induces this surface segregation effect.

Figure V.12A shows the high resolution spectrum of Co 2p region obtained for Co_3O_4 and $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ materials with different Co/Ni ratios (black lines). Signals observed at 780.0 and 794.5 eV can be ascribed to Co $2p_{3/2}$ and Co $2p_{1/2}$ photopeaks. The energy difference between the Co $2p_{3/2}$ peak and Co $2p_{1/2}$ peak is approximately 15.1 eV, which indicates the presence of the mixed Co^{2+} and Co^{3+} species.[60] Two shake-up satellite peaks centered at ca. 789.5 eV and 784.7 eV can also be observed. These spectra have been decomposed using the lineshape approach[275] and reference spectra measured with commercial Co_3O_4 (red curves) and $\text{Co}(\text{OH})_2$ (green curves) materials. In each case the experimental spectra obtained for $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ materials can be expressed as a linear combination of spectra recorded with Co_3O_4 and $\text{Co}(\text{OH})_2$ reference materials. From the different decompositions it is possible to observe that for all catalysts the surface of the spinel is hydroxylated. It can be moreover observed that the contribution of cobalt hydroxide increases with the Ni content in the nominal composition of the material. The high resolution spectrum of Ni 2p region for each material is shown in Figure V.12B. This region shows the Ni $2p_{1/2}$ (ca. 871 eV) and Ni $2p_{3/2}$ (ca. 854 eV) main photopeaks accompanied by a satellite structure. In the present study, whatever the considered material, the position of the $2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$ spin-orbit doublet is in accordance with those already reported for NiCo_2O_4 samples.[358, 409, 438, 439] For each nickel cobaltite investigated in this work, the relative intensity of the satellite is high and in agreement with the presence of an octahedral position, high spin Ni^{2+} cation such as it can be encountered in NiO or $\text{Ni}(\text{OH})_2$ materials. The satellite structure is associated with the $2p^53d^8$ final state in the photoemission process. The low binding energy contribution to the main peak could be attributed to the $2p^53d^9L$ final state.[440, 441] It can be however noticed that the intensity ratio between the main peak and the satellite decreases as the Ni amount increases. It is in fact of 4.1 and 1.6 for $\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_4$ and NiCo_2O_4 materials, respectively. The value obtained for NiO material is 1.3. According to XPS spectra reported for nickel (oxy)hydroxide, [442] these changes in the relative intensity of satellite structure could be the result of the presence of Ni^{III} (oxy)hydroxide at the surface of catalysts. Indeed, the ratio main peak to satellite peak areas is different for the different reference materials. This ratio is respectively equal to 1.1, 1.2 and 2.1 for NiO, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\gamma\text{-NiOOH}$, a higher ratio being therefore associated with the presence of Ni^{III} . In the $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ studied samples, this ratio increases from 1.6 to 4 as

the nickel amount decreases, suggesting that the presence of the Ni^{III} species on the surface increases when the total nickel amount decreases. As a conclusion, these materials mainly contain high spin Ni^{2+} cations in octahedral environment and the amount of surface Ni^{III} (oxy)hydroxide decreases as the Ni content increases in the nominal composition of the catalyst. The high resolution spectra (Figure V.12C) of the O1s region exhibit different oxygen contributions that are denoted O1, O2, O3, O4 and O5. The O1 peak centered at ca. 529.1 eV is assigned to lattice oxygen in spinel oxide. [435] The second and third components centered at ca. 530.5 eV and ca. 531.5 eV can be respectively ascribed to oxygen atoms in hydroxyl groups respectively bounded to Co and Ni atoms. The presence of this contribution indicates that the surface of investigated $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ materials is hydroxylated. This confirms previous observations done from Ni 2p and Co 2p regions and results in the formation of a surface oxyhydroxide or alternatively the substitution of O atoms from the spinel lattice with hydroxyl groups. [358, 443] It can be noted that the magnitude of this peak varies with the Ni amount in the nominal composition of the material and reaches its maximal value for $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$, testifying that the surface of this material is strongly hydroxylated. Peaks located at ca. 532 and 533 eV can be respectively assigned either to the presence of physically and chemically bonded water on and within the surface [443] or to oxygen atoms bonded to adventitious C atoms. The magnitude of these two contributions remains nearly unchanged whatever the catalyst composition.

V.3.2.2. Surface restructuration- catalyst activation and electrocatalytic activity

The electrochemical cycling of the different cobaltites in alkaline medium evidences a strong surface restructuration phenomenon for the nickel containing samples, as illustrated in Figure V.13A-E.

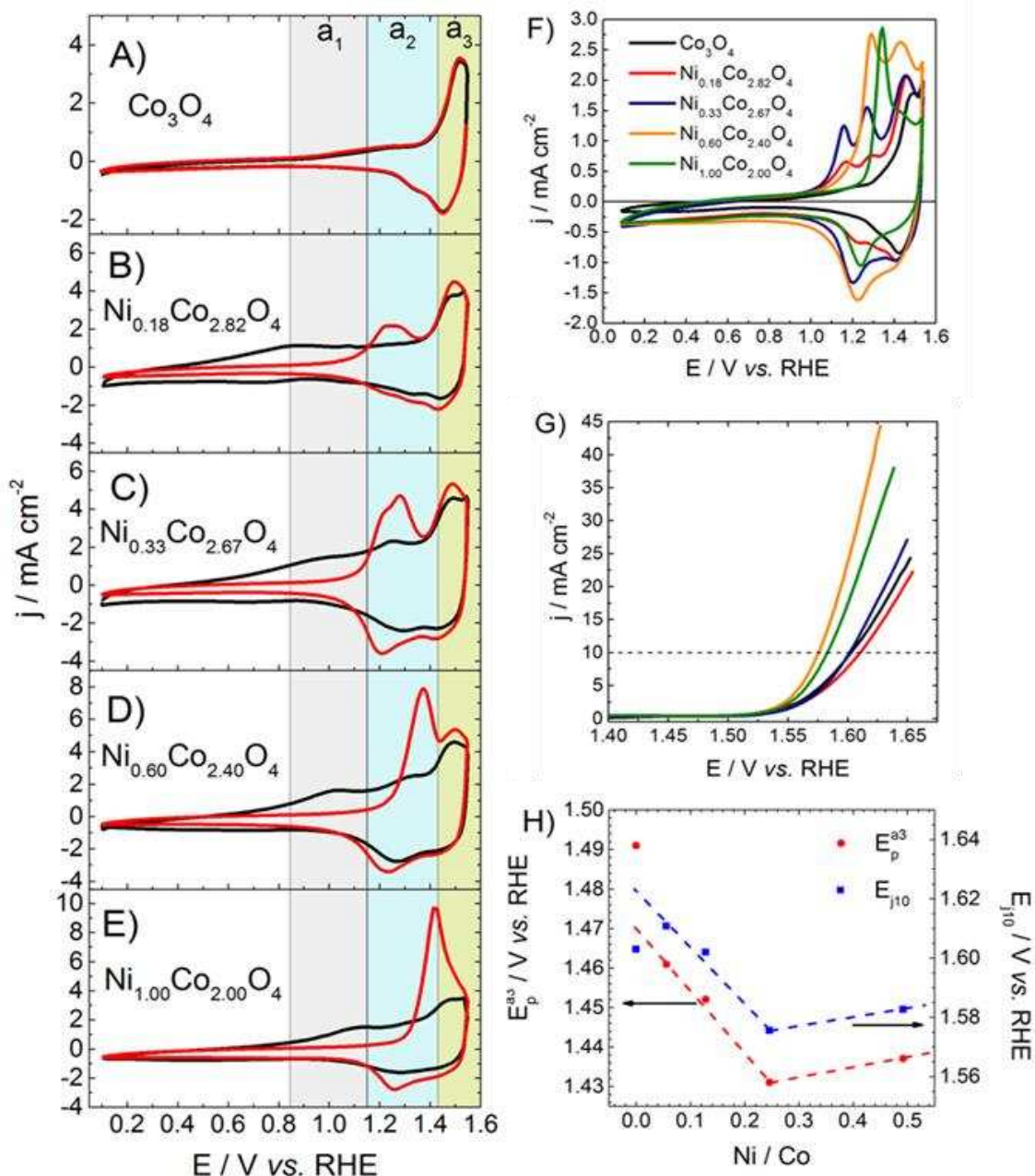


Figure V.13. A-E) Cyclic voltammograms before (black) and after (red) 50 electrochemical cycles recorded in a N_2 saturated supporting electrolyte (KOH 1 mol L^{-1}) at a scan rate of 50 mV s^{-1} for the different catalysts. F) Low scan rate cyclic voltammogram for all catalysts after 50 cycles. G) OER polarization curves obtained at 1600 rpm at a scan rate of 5 mV s^{-1} in a N_2 saturated 1 mol L^{-1} KOH electrolyte for the different cycled catalysts. H) Plot of a₃ peak position (red dots) and E_{j10} (blue squares) as a function of Ni/Co ratio determined by ICP. Dotted lines are guide for the eyes.

The Co_3O_4 replica exhibits a stable voltammetry, even after 50 voltammetric cycles, and displays two anodic peaks. The first one is broad and is related to the Co^{II} to Co^{III} (peak a₁) redox transition. The broadness of this signal is most likely due to a distribution of chemical environments of the Co^{II} species on the catalyst surface. The second anodic signal (peak a₃) is attributed to the

Co^{III} to Co^{IV} redox transition. As the nickel content in the sample is increased, the appearance of an additional oxidation peak (a2) in the cobalt redox transitions is observed, and assigned to the oxidation of Ni^{II} to Ni^{III}. For the nickel containing samples only, the electrochemical cycling has a spectacular impact on the catalyst surface. These changes are not observed for Co₃O₄ catalyst and are consequently due to Ni incorporation in the material. The broad a1 oxidation wave progressively shifts anodically while turning sharper until reaching a stable position. The magnitude of this shift is dependent on the nickel content in the sample. When the latter is high enough (Fig V.13D), an overlap of the shifted a1 and the a2 oxidation peak is observed. This phenomenon relates that the chemical environment of the Co^{II} is modified. Although this surface restructuration seems to dramatically modify the chemical environment of the Co^{II} species, it has no effect on the Co^{III} to Co^{IV} redox transition since the a3 peak is not shifted to any extent for a given catalyst composition. Cyclic voltammograms at low scan rate (20 mV s⁻¹) after the electrochemical cycling sequence allows identifying the fine peak structures obtained for the catalysts series as well as the differences in a1, a2 and a3 peak positions (Fig V.13F). It is observed that these peak positions are strongly dependent on the Ni content. It is mostly probable that a layer of mixed oxyhydroxide with variable Ni amount is formed upon cycling, the magnitude of the Co-Ni interaction being directly responsible for the changes in a1, a2 and a3 peak potentials. The most important feature is the a3 peak potential, which is related to the formation of the Co^{IV} active site for the OER. [262] Co^{III}/Co^{IV} redox transition is sensitive to the nickel content and has a direct influence on the electrocatalytic activity towards the oxygen evolution reaction (OER), as shown on linear scan voltammetries in Fig V.13G. One can first notice that Ni_{0.60}Co_{2.40}O₄ catalyst exhibits a low overpotential of 330 mV at a current density of 10 mA cm⁻². Ni_{0.60}Co_{2.40}O₄ catalyst is consequently one the most active materials ever reported to date. Figure V.13G also turns out that the presence of nickel can be either beneficial or unfavorable for the OER activity. This effect highlights a strong modulation of the electronic properties of the Co^{IV} active species. As a confirmation of this observation, the plots of the a3 peak position (E_p^{a3}) as well as the potential at a current density of 10 mA cm⁻² (E₁₀) as a function of the nickel content in the catalyst (determined by ICP) are both volcano shaped with an optimum for the same composition (24.6% Ni, sample Ni_{0.60}Co_{2.40}O₄) (Fig V.13H). This is typical of an electronic modulation that tunes the adsorption energies of atomic oxygen in a convenient way and consequently more optimal adsorption energies for supposed oxygen evolution reaction intermediates (-OH, -O and -OOH). [412] It allows reducing the observed overpotential for the reaction. Tafel slopes were calculated for each catalyst in the 1.52 – 1.58 V vs. RHE potential range (Figure A3.11, Supporting Information). They are of 67, 62, 52, 48, and 62 mV dec⁻¹ for Ni_{0.18}Co_{2.82}O₄, Ni_{0.33}Co_{2.67}O₄, Ni_{1.00}Co_{2.00}O₄,

$\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$, and Co_3O_4 catalysts, respectively. These values are in agreement with a change in the chemical nature of the rate determining step for $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$ material.

A detailed electrochemical investigation of the most active catalyst ($\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$) has been carried out so as to reveal the dynamics of this surface restructuration upon electrochemical cycling.

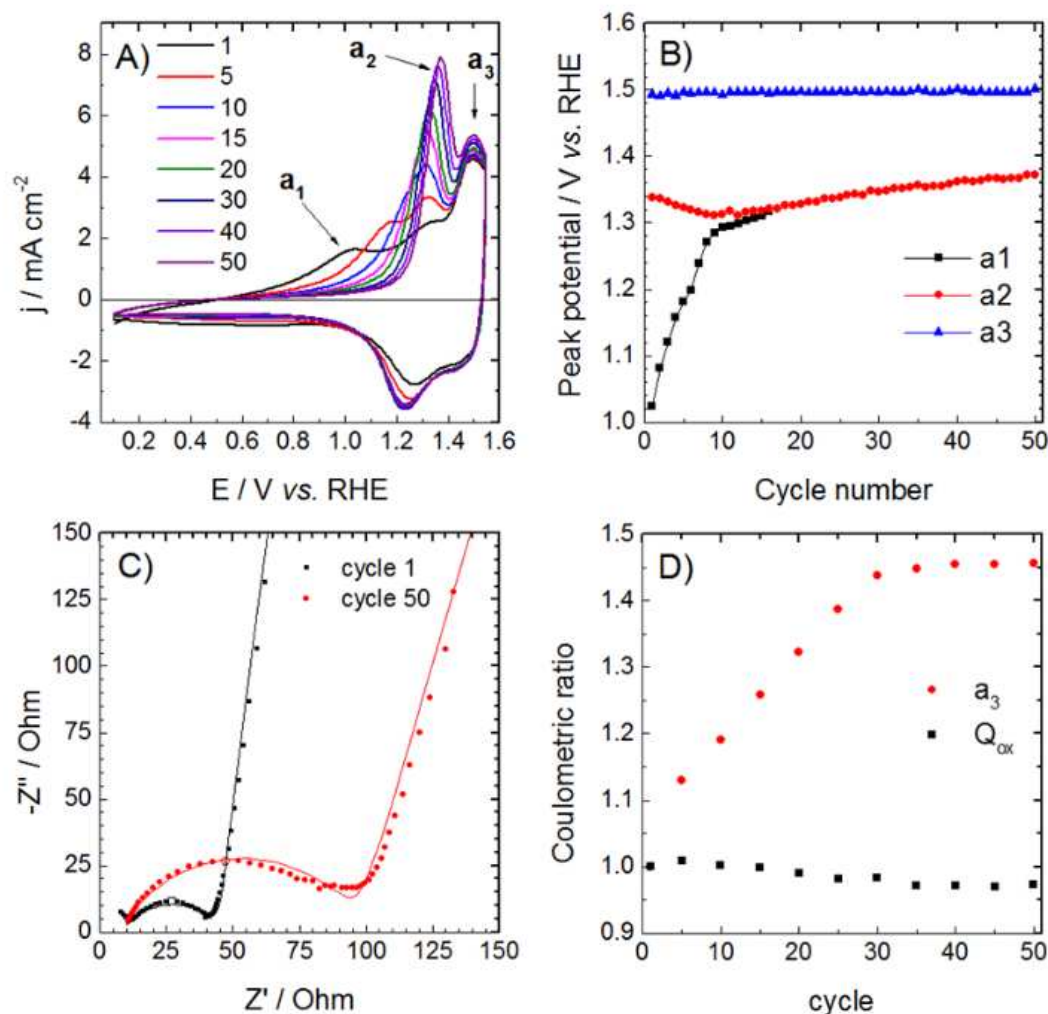


Figure V.14. A) Cyclic voltammograms recorded during ageing in N_2 saturated supporting electrolyte (KOH 1 mol L^{-1}) at a scan rate of 50 mV s^{-1} of $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$ B) Evolution of a_1 , a_2 and a_3 peak potential versus the number of electrochemical cycles. C) Nyquist plot obtained at 1.3 V vs. RHE before (black squares) and after (red circles) cycling. Full symbols correspond to experimental data, open symbols represent 1 kHz, full lines are the fit results according to the equivalent circuit in scheme 1. D) Coulometric ratio for a given cycle normalized by the charge at the first cycle for the a_3 peak (red dots) and the anodic part of the voltammogram (black squares) obtained from integration of voltammograms shown in fig. V.14A.

Figure V.14A shows the evolution of the catalyst redox properties during 50 cycles. It can be seen that the a_1 oxidation wave rapidly shifts towards the a_2 position, ending to a sharp oxidation peak common to Co^{II} and Ni^{II} oxidation. The half width at half maximum is equal to 59 mV, which is characteristic of a

monoelectronic oxidation. Therefore, one can consider that the Ni^{II} as well as the Co^{II} speciation is well defined on the restructured surface. The peak potentials for a1, a2 and a3 are plotted as a function of the number of cycles in Figure V.14B. It is clear that the a1 peak shift rapidly during the first 10 cycles with a slight decrease of the a2 peak potential at the same time. When a1 and a2 overlap, a slight increase of this peak potential is observed, while the a3 peak position is not modified. This latter observation tends to conclude that the oxidizable Co^{III} atoms have the same chemical environment before and after cycling. The creation of a new kind of active site is therefore excluded, as it must be already present on the catalyst surface before the electrochemical cycling. As the a1 peak shifts towards the a2 position after electrochemical cycling to finally merge the Co^{II} as well as Ni^{II} oxidation at the same potential, an electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement close to the a2 peak potential (1.3 V *vs.* RHE) before and after cycling was carried out to estimate the evolution of the electron transfer rate constant (k_{ET}). The Nyquist plots shown in Figure V.14C displays the typical shape of an electron transfer for immobilized electroactive species that can be modeled according to the equivalent circuit shown in Scheme 2. [444] The electron transfer rate constant can be readily obtained from Equation V.3:[445]

$$k_{\text{ET}} = 1 / (2 R_{\text{ct}} C_{\text{ads}}) \quad (\text{V.3})$$

where k_{ET} is the electron transfer rate constant, R_{ct} the charge transfer resistance and C_{ads} the adsorption pseudocapacitance. As the replicas display a pronounced mesoporosity and most probably a high roughness factor, a non ideal capacitive behavior is observed (depressed semi-circles in the Nyquist plot). Therefore, a capacitive constant phase element (CPE) was used to model the double layer capacitance (C_{dl}) as well as the adsorption pseudocapacitance (C_{ads}). The impedance given by a CPE is defined in Equation V.4:

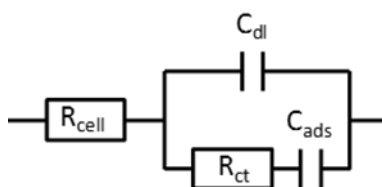
$$Z = 1 / [C(i\omega)^p] \quad (\text{V.4})$$

where p is an exponent varying generally between 0.5 and 1. When $p = 1$, a pure capacitor is obtained whereas for p values lower than one, one may consider the occurrence of a distribution in time constants that can arise from surface heterogeneities and roughness. For fractal electrodes, a relationship between p and the fractal dimension of the surface (D) has been suggested [446] (Equation V.5):

$$p = 1 / (D-1) \quad (\text{V.5})$$

A fractal dimension of 2 refers to a flat and smooth surface and 3 for the upper limit of the roughness dimension. The electron transfer rate constant (k_{ET}) is greatly affected by the surface restructuration, evolving from 8.1 to 2.3 s^{-1} before and after cycling, respectively. This is in agreement with the anodic shift of the Co^{II} oxidation peak, which makes Co^{II} more difficult to oxidize and is reflected by a lower k_{ET} . The fractal dimension estimated from the p exponent of the double layer constant phase element (C_{dl}) evolves from 2.6 to 2.4; this is in agreement with the formation of a more flat surface layer at the catalyst / electrolyte interface

(Table A4.3, Supporting Information). The coulometric ratio (defined as the anodic charge at a given cycle normalized by the charge at the first cycle) of the anodic part of the voltammogram (Figure V.14D) reveals a slight decrease of *ca.* 2% between the first and the 50th cycle, whereas the reversibility (Q_{ox}/Q_{red}) remains essentially unchanged (1.39 and 1.37 before and after cycling, respectively). This tends to confirm that the number of redox species on the surface as well as their reversibility is not modified during the surface restructuring. On the other hand, integration of the a3 peak shows an important increase of coulometry as shown in Figure V.14D. The charge increase of this redox transition is sharp during the first 30 cycles, and then tends to stabilize. The overall a3 coulometry increase of 45 % after 50 cycles along with the unchanged a3 peak position is a strong indication that the number of active Co^{IV} species is increased during the redox cycling process where initially inactive cobalt atoms become to be active sites showing the same chemical environment as in the uncycled material. All these observations are in line with a change in the cobalt chemical environment from a site where Co^{II} is easy to oxidize to another one where the oxidative process is lesser.



Scheme V.2. Randles equivalent circuit for the impedance of an electrode coated with an immobilized redox active specie.

This site should be located in a more planar structure than the parent one, and the oxidation to Co^{III} leads to cobalt species which is the precursor of the active Co^{IV} cations observed in the a3 oxidation peak. The active site is initially present on the surface and the surface restructuring tends to increase the number of active sites, which explains the OER activity increase with cycling. The dynamics of the surface restructuring is a process limited to a certain extent, as the catalyst / electrolyte interface reaches an equilibrium state after tens of cycles. All these electrochemical observations along with XPS data tend to show that cobalt oxyhydroxide is the active site, that electrochemical cycling increases its amount on the catalyst surface and finally that the close proximity of nickel atoms tunes the oxygen adsorption energy.

In order to get more information on structural effects induced by potential cycling, Raman spectra were recorded both with cycled and pristine oxides. Results are shown in Figure V.15 for Ni_{0.33}Co_{2.67}O₄, Ni_{0.60}Co_{2.40}O₄ and Co₃O₄ catalysts.

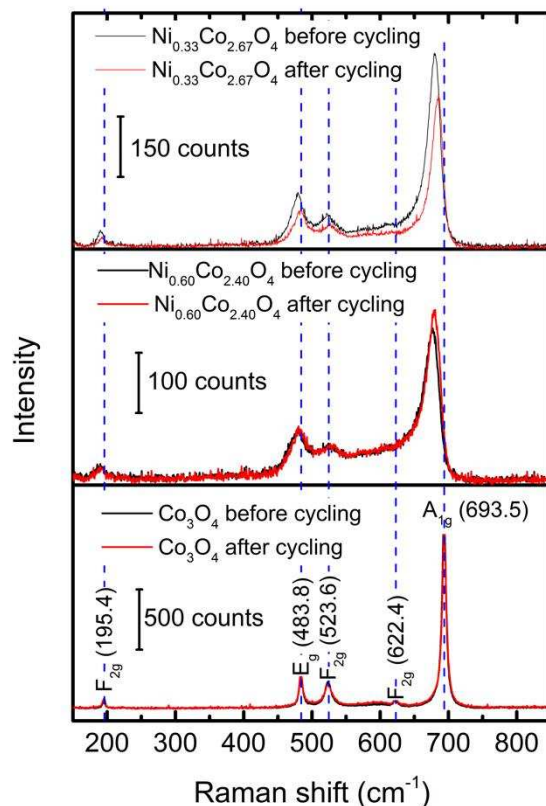


Figure V.15. Raman spectra of $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{2.67}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$ and Co_3O_4 materials recorded before and after 50 voltammetric cycles performed in a N_2 saturated 1 mol L^{-1} KOH electrolyte at a scan rate of 50 mV s^{-1}

For the Co_3O_4 material the five observed lines correspond to the five Raman active phonon modes ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$) expected for the normal spinel structure.[447] Additionally, a very broad peak centered at about 600 cm^{-1} which might be compatible with the presence of small amounts of amorphous cobalt hydroxide at the material surface. Upon cycling the spectra remains still quasi unchanged, the intensity of the broad peak slightly increases indicating the raise of the amount of the surface hydroxide. In contrast to the five sharp peaks observed for Co_3O_4 , the peaks of the two $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ materials are broadened and shifted towards lower values. In spinel oxides, energies in the spectral region between 600 and 700 cm^{-1} are characteristic of vibrations involving the motion of oxygen atoms inside the octahedral units and thus the A_{1g} mode can be regarded as fingerprint of the perturbation of the $\text{M}^{3+}\text{-O}$ vibration upon atom doping.[448] The obtained spectra confirm therefore the substitution of Ni for Co in the spinel lattice as well as the presence of Ni in octahedral sites, consistent with the XRD and XPS results discussed above. Another effect of the cation substitution is the imperfection of the oxygen sublattice which shortens the phonon modes lifetime and therefore broadens the Raman lines. Unlike that reported for NiFe_2O_4 inverse spinel, the spectra

obtained herein for $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ materials show no evidence of any Ni/Co ordering of octahedral sites occupation.[449] Upon cycling the main observed difference is the shift of Raman peaks towards higher values and in particular the A_{1g} line that is shifted of about 5 cm^{-1} . This might indicate the migration of some Ni atoms from the octahedral sites to the surface but could also be attributed to a change in the strain state of the material. Finally, the broad peak at about 600 cm^{-1} described for the Co_3O_4 material is also present for the two studied $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ compositions. This peak is particularly intense in the case of the $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$ catalyst indicating the presence of higher amounts of amorphous (Co and/or Ni) surface hydroxide.

V.3.3. Conclusions

Surface restructuring upon electrochemical cycling on a series of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ materials replicated from KIT-6 hard template is studied using XRD, XPS, Raman as well as cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. Ni cations occupy the octahedral sites of the spinel lattice. Catalysts surfaces are hydroxylated for all the investigated compositions. The amount of surface cobalt hydroxide increases along with a Ni surface enrichment with the Ni content in the catalyst. The OER activity in alkaline medium of the different catalysts depends on the Ni content, which tunes the adsorption energy of oxygenated surface species on Co^{IV} active sites, and correlates with the position of the $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ redox transition, the most active catalyst being the $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$ sample which exhibits the most hydroxylated surface. Surface restructuring of this sample upon electrochemical cycling shows a change in the cobalt surface speciation, with a remarkable 45% increase of the number of active sites after 50 cycles. These studies establish a possible mechanism involved for this increase in activity and is attributed to the formation of layered surface nickel/cobalt oxyhydroxide, whose intrinsic activity can be finely tuned by the close proximity of nickel atoms that are likely due to strongly modify the adsorption energy of oxygenated species as well as the rate determining step of the oxygen evolution reaction. This synthesis route for replicating nickel cobaltite from KIT-6 hard template allows an efficient way for obtaining high specific surface area (*ca.* $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) as well as highly hydroxylated surfaces, the latter being the key for increasing the electrocatalytic activity of nickel cobaltites.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés au développement de matériaux catalytiques bifonctionnels et stables, capables d'activer la RRO et la RDO à de faibles surtensions et avec une cinétique de transfert de charges élevée. Cette étude a été menée dans le but de concevoir une électrode à air réversible et stable. Ceci est nécessaire pour améliorer d'une part l'efficacité énergétique et d'autre part la cyclabilité des accumulateurs métal-air aqueux. Ces applications suscitent l'intérêt de la communauté scientifique. Diverses études sur des matériaux dérivés du graphène, sur des cobaltites et sur des composites carbones/oxyde ont été réalisées. L'objectif de cette thèse était d'accéder à une meilleure compréhension des effets induits par la composition, les propriétés électroniques et morphostructurales sur l'activité catalytique et la stabilité des matériaux vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène. Les expériences ont par voie de conséquence été conduites de façon à pouvoir séparer les effets induits par la nature chimique du support carboné de ceux induits par l'incorporation d'hétéroatomes ou bien encore par les propriétés de surface des cobaltites. Les connaissances acquises s'avèreront utiles dans le but d'optimiser les performances et la stabilité d'une l'électrode à air réversible.

Dans la première partie de ce travail, l'effet du taux de réduction et du degré de graphitisation de l'oxyde de graphène (utilisé en tant que support) sur le comportement catalytique de nanoparticules de platine a été étudié. La démarche entreprise a visé à mettre en lumière la façon dont la nature et les propriétés physico-chimiques et électroniques du matériau support (oxyde de graphène réduit) affectent l'activité d'un électrocatalyseur. Dans cette étude, les nanoparticules de platine ont été synthétisées en utilisant une méthode polyol assistée par microonde, méthode permettant la nucléation hétérogène des nanoparticules de platine à la surface du matériau support. Les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques réalisées ont montré l'existence d'une interaction forte métal-support, responsable d'une modification des propriétés électroniques du platine. Cette augmentation de densité électronique sur le platine a été visualisée par spectroscopie de photoélectrons X et a été électrochimiquement sondée en réalisant des expériences de « CO stripping ». Il a été déduit que pour ces supports de type oxyde de graphène réduit, une modulation de la densité d'électrons π sur le matériau carboné était responsable d'un transfert de charge entre le platine et le carbone entraînant une modification de la force d'adsorption de la molécule de CO.

En outre, l'effet du taux de réduction de l'oxyde de graphène sur l'activité et la stabilité des nanocomposites de type Co_3O_4 / oxyde de graphène réduit a été étudiée. Dans cette étude, les nanoparticules de Co_3O_4 ont été déposées sur le support carboné en utilisant une méthode hydrothermale assistée par microonde permettant la nucléation hétérogène des nanoparticules à la surface du matériau support. La caractérisation des propriétés morphostructurales pour ces composites a montré que la présence de

groupements oxygénés greffés à la surface de l'oxyde de graphène réduit permet la formation d'une interaction forte avec les nanocristaux de Co_3O_4 . Cette interaction couplée à une bonne conductivité électronique du matériau support permet d'améliorer l'activité électrocatalytique des matériaux de type Co_3O_4 / oxyde de graphène réduit envers la RRO et la RDO. Cependant pour les matériaux carbonés fortement réduits l'interaction faible entre les particules de Co_3O_4 et l'oxyde de graphène réduit limite fortement la stabilité du composite dans la gamme de potentiels requis pour la RDO. Ainsi, la conception d'électrocatalyseurs bifonctionnels stables et actifs vis-à-vis de la RRO et la RDO par association de particules de Co_3O_4 et d'oxyde de graphène réduit nécessite le respect d'un compromis entre conductivité électronique et formation d'une interaction forte issue de l'accroche des nanocristaux de Co_3O_4 par l'intermédiaire des groupements oxygénés présents à la surface de l'oxyde de graphène réduit. Ce dernier point permet d'assurer un couplage covalent entre les deux phases.

Dans la seconde partie de ce travail de thèse, une étude portant sur l'effet de l'incorporation d'hétéroatomes dans la matrice carbonée de l'oxyde de graphène réduit sur l'activité et stabilité du matériau vis-à-vis de la RRO et la RDO a été réalisée. La démarche scientifique a visé à déterminer comment la méthode de synthèse employée affecte les propriétés morphostructurales, la composition chimique ainsi que la spéciation des hétéroatomes et ce, dans le but de comprendre les effets de ces propriétés sur l'activité et la stabilité des matériaux vis-à-vis de l'électrocatalyse de l'oxygène. Dans cette étude, des méthodes hydrothermales et des traitements thermiques ont été utilisés pour préparer des oxydes de graphène réduits dopés à l'azote et bi-dopés à l'azote et au soufre. Les précurseurs organiques d'hétéroatomes ont été soigneusement choisis afin d'obtenir les mêmes produits de décomposition au cours du processus de synthèse et ce, quelle que soit la voie de de synthèse utilisée. Les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques réalisées ont montré que la présence du soufre comme second dopant permet d'améliorer l'activité électrocatalytique du matériau envers la RRO et la RDO. Cependant, dans certains cas, la présence d'une large densité de défauts structuraux inhibe l'activité envers la RRO. En outre, il a été montré au travers de cette étude que la densité de défauts dépend des conditions de synthèse adoptées, et augmente aussi avec l'augmentation de la quantité d'atomes d'azote « graphitiques » greffés à la surface carbonée. L'étude des changements de spéciation de l'azote au cours des tests de cyclage réalisés par application alternative de potentiels d'électrode permettant la réalisation de RRO et de la RDO suggère que les atomes d'azote pyridiniques jouent un rôle important à la fois pour maintenir l'activité et la stabilité du matériau envers la RRO. De plus, la grande quantité d'atomes d'azote pyridinique et graphitique conduit à une amélioration de la stabilité du catalyseur vis-à-vis de la RRO. A contrario, la présence d'une faible quantité de ces deux spéciations pour l'azote conduit à un encombrement des sites actifs induit par le changement de leur environnement chimique ce qui entraîne une désactivation du catalyseur vis-à-vis de la RRO. Enfin, l'activité

électrocatalytique vis-à-vis de la RDO n'est pas affectée par les changements de spéciation de l'azote survenus au cours du vieillissement accéléré du matériau. L'oxyde de graphène réduit et bi-dopé à l'azote et au soufre préparé par méthode thermique présente de très bonnes performances en termes d'activité catalytique vis-à-vis de l'électrocatalyse de l'oxygène. Ceci est illustré par la très faible valeur du critère de réversibilité de 809 mV. Cependant, la stabilité de ce matériau reste insuffisante pour assurer une durée de vie élevée en cyclage pour une électrode à air. Afin de pallier cette éventualité, des nanoparticules de Co_3O_4 à différents taux de charge en cobalt ont été déposées par méthode hydrothermale assistée par microondes sur un oxyde de graphène réduit et dopé de type N;S-RGO. Ce matériau carboné a été choisi car il présente les meilleures caractéristiques à la fois en termes d'activité et de stabilité. Ces composites ont également été utilisés pour étudier l'influence de l'électrolyte (LiOH et K_2ZnOH_4) présent dans des accumulateurs Li-air et Zn-air alcalins aqueux sur leur activité et leur stabilité envers la RRO et la RDO. Au travers cette étude, il a été montré que l'activité vis-à-vis de la RRO et de la RDO en milieu KOH est gouvernée par l'hétérointerface formée entre les nanoparticules de Co_3O_4 et le N;S-RGO. Un faible taux de charge en oxyde de cobalt permet d'avoir un fort impact de l'interface sur les sites actifs mis en jeu dans l'électrocatalyse de l'oxygène et permet d'éviter également la formation de couches superposées de nanoparticules d'oxyde qui entraînent une faible conductivité électrique pour le système catalytique. La présence des ions Li^+ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ au sein de l'électrolyte inhibe l'activité des composites de type Co_3O_4 / N;S-RGO vis-à-vis de la RDO. À partir des caractérisations post-mortem réalisées à la fois par spectroscopie Raman et par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, cet effet inhibiteur a pu être attribué à une forte hydroxylation de la surface du Co_3O_4 dans ces milieux électrolytiques. Ce phénomène est accompagné par une adsorption forte des anions zincate à la surface du catalyseur ce qui bloque l'accès aux sites actifs et contribue à inhiber à la fois la RDO et la RRO. Ces matériaux ont fait l'objet de tests de stabilité à l'aide d'une électrode à air conçue au laboratoire. Le composite Co (30) / N; S-rGO a montré à la fois une très bonne activité et une stabilité élevée lors des tests réalisés en milieu KOH 6 mol.L⁻¹. En effet le critère de réversibilité fut de 750 mV et aucune perte d'activité n'a été enregistrée suite à 4 jours de test. En milieu LiOH 3 mol.L⁻¹, le composite Co (50) / N; S-rGO présente quant à lui, un critère de réversibilité de 880 mV, avec une perte d'activité de l'ordre de 12% de sa performance initiale après 20 jours de test. Des nanoparticules de type $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ à différents taux de nickel ont également été déposées sur le support N;S-RGO à l'aide d'une méthode hydrothermale assistée par microondes. Cette étude a été réalisée pour étudier l'impact de la substitution du cobalt par le nickel sur l'activité des matériaux envers la RRO et la RDO. L'activité vis-à-vis de la RDO est améliorée de manière continue avec l'augmentation du taux de nickel au sein de la phase oxyde. Cependant, l'activité vis-à-vis de la RRO reste similaire à celle obtenue avec un matériau de type Co_3O_4 / N; S-rGO. Enfin, il est à noter que le matériau $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{2.1}\text{O}_4$ / N; S-RGO présente un critère de réversibilité de 740 mV.

La dernière partie de cette étude a été consacrée à l'étude de l'intrication entre propriétés morphostructurales et réactivité des cobaltites vis-à-vis de la RDO. A ce titre, différentes cobaltites (Co_3O_4 , $\text{MnCo}_2\text{O}_{4-\delta}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$) ont été préparées par réplique d'une silice mésoporeuse de type SBA-15 présentant une structure hexagonale. Ces matériaux présentent des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2/\text{g}$. La caractérisation par diffraction de rayons X sur synchrotron atteste la présence de lacune d'oxygène au sein de ces matériaux. La caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique montre que ces matériaux sont sujets à des restructurations de surface sous cyclage en potentiel. Ces phénomènes conduisent à des modifications de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la RDO. Le matériau $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ mésoporeux présente les meilleures performances en termes d'activité et de stabilité envers la RDO. Cette amélioration de performances associée à la substitution du cobalt par le nickel a été attribuée à une probable formation d'un oxyhydroxyde de surface mixte de nickel et de cobalt, ce qui conduit à la formation de sites plus actifs. En outre, des cobaltites de nickel ($\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$) tridimensionnelles présentant différentes fractions molaires en nickel ont été préparées par réplique d'une silice mésoporeuse présentant une structure cubique de type KIT-6. La caractérisation de surface de ces matériaux par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X montre une hydroxylation importante de leur surface augmentant avec la teneur en Ni. Leur activité vis-à-vis de la RDO en milieu alcalin dépend de la teneur en Ni, qui permet d'ajuster l'énergie d'adsorption des espèces oxygénées sur les sites actifs corrélable avec la position de la transition redox $\text{Co(III)} / \text{Co(IV)}$. Le catalyseur le plus actif est le $\text{Ni}_{0,60}\text{Co}_{2,40}\text{O}_4$. Celui-ci présente la surface la plus hydroxylée. La restructuration en surface de cet échantillon lors de la voltammétrie cyclique montre une modification de la spéciation des atomes de Co en surface avec un enrichissement de près de 45% du nombre de sites actifs après 50 cycles. L'amélioration de l'activité par enrichissement de surface en nickel a été attribuée à la formation d'un oxyhydroxyde mixte de nickel et de cobalt à la surface.

Issues des conclusions de ces travaux, un certain nombre de perspectives en relation avec la synthèse de composites à base de cobaltites mésoporeuses en interaction avec un dérivé de graphène ont été explorées au travers de travaux complémentaires réalisés au cours d'un stage de trois mois effectué à l'institut des matériaux d'Aveiro (CICECO) au Portugal sous la supervision du Dr. Paula Ferreira. Les principaux travaux réalisés sont brièvement résumés dans ce qui suit. Le but de l'approche consistait à obtenir des composites à forte conductivité électronique et à bénéficier la fois des bienfaits d'une interface forte oxyde/dérivé du graphène et de la morphologie mésoporeuse des oxydes, le tout afin d'augmenter l'activité des matériaux vis-à-vis de l'électrocatalyse de l'oxygène.

Synthèse de composites (Co_3O_4 mésoporeux/rGO) par nanomoulage.

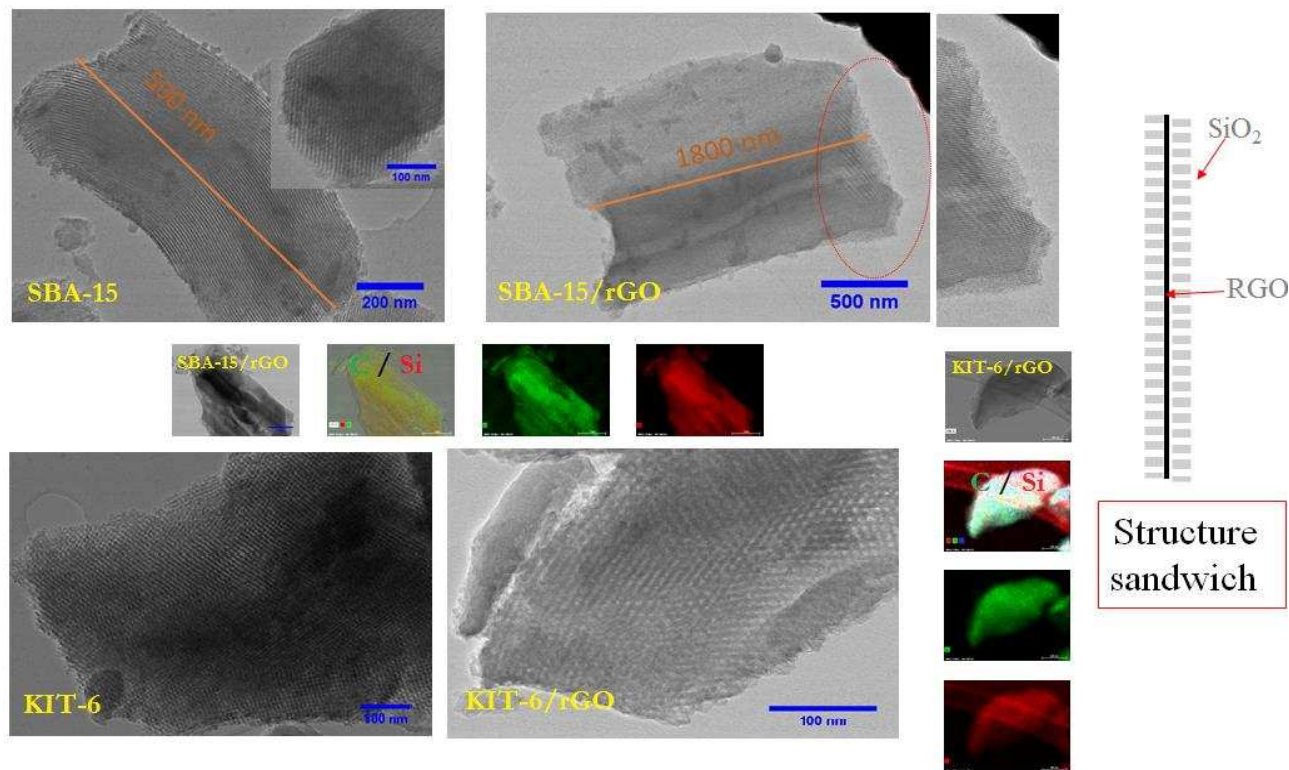


Figure P.1. Clichés de microscopie électronique en transmission obtenus lors de l'observation de composite silice/rGO.

L'objectif initial de cette étude était la préparation d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) mésoporeux par réplique de silice mésoporeuse (2D et 3D) préparés par auto assemblage coopératif sur une surface d'oxyde de graphène. Les clichés de microscopie électronique en transmission ainsi que la cartographie du C et du Si obtenus par EDS (Figure P.1), montrent le succès de l'assemblage silice mésoporeuse/graphène. Ces matériaux se présentent sous la forme d'une structure sandwich présentant un très haut degré d'organisation des phases SBA-15 et KIT-6. Ces composites présentent des surfaces spécifique respectives de l'ordre de 1200 et 980 m^2/g pour les matériaux de type SBA-15/rGO et KIT-6/rGO. Cependant, la préparation des composites Co_3O_4 /rGO organisés par réplique négative a été limitée par des problèmes de contraction considérables du volume imprégné (de l'ordre de 92%) suite à la conversion du précurseur métallique en oxyde cible. Ceci conduit à la formation de répliques Co_3O_4 qui ne sont pas en contact avec le support. Différentes voies alternatives ont alors été adoptées pour réaliser la synthèse de ce type de matériau.

Synthèse de composites (cobaltite mésoporeuse/rGO) par voie hydrothermale en présence d'urée.

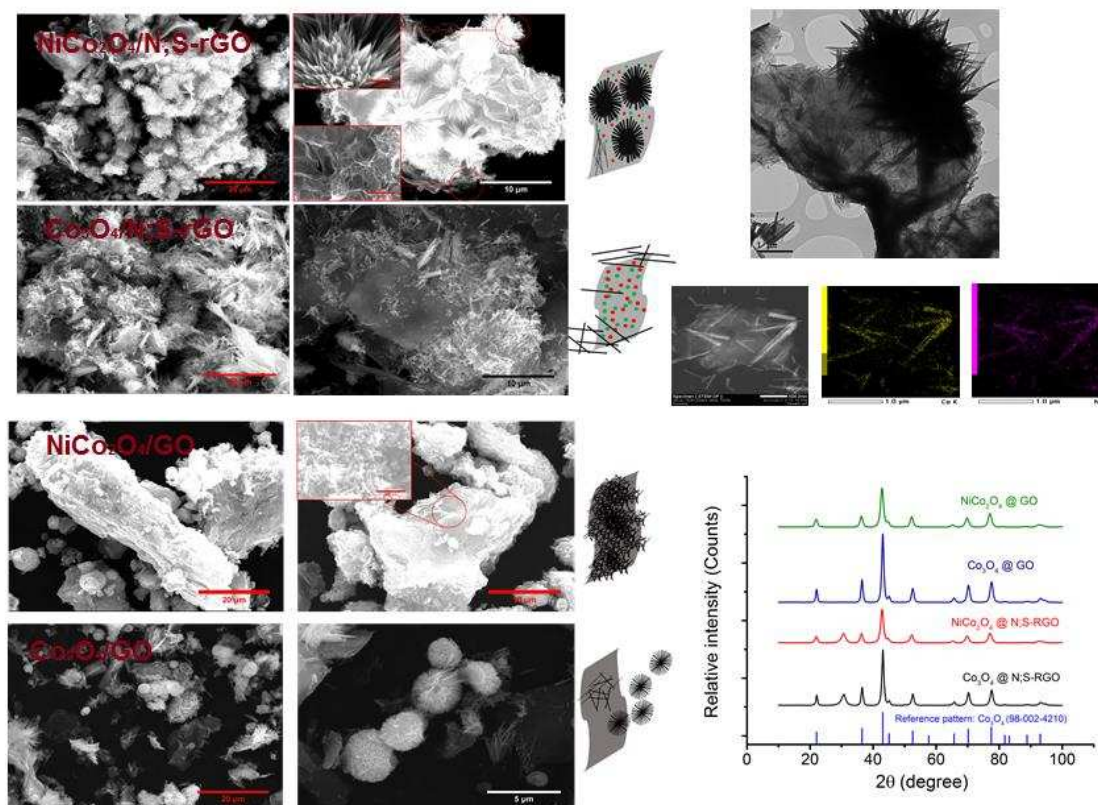


Figure P.2. Clichés de MEB et MET, et diffractogramme à rayon X des cobaltite mésoporeuse/rGO.

Les synthèses de cobaltites de cobalt et de cobaltites de nickel à morphologie contrôlée supportées sur des dérivés du graphène (GO et N;S-rGO) ont été réalisées par emploi d'une méthode hydrothermale en présence d'urée utilisée comme agent structurant. Le mode d'élaboration de ces matériaux est décrit dans la partie expérimentale de ce manuscrit de thèse. Les clichés obtenus par microscopie électronique en transmission et en balayage (Figure P.2) enregistrés sur ces matériaux montrent la formation de nano-aiguilles d'oxyde de cobalt et d'oxyde mixte de cobalt et de nickel qui dans le cas du matériau $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{N;S-rGO}$ s'assemblent sous forme de nano-oursins. La présence du nickel favorise la croissance des oxydes mixtes à forme sur le support carboné. Par ailleurs, la composition mixte des oxydes formés a été confirmée par une analyse pas spectroscopie de dispersion d'énergie montrant que les nano-bâtonnets présents sur le support exhibent un rapport molaire Co : Ni égal à 1; tandis que ceux dont la croissance s'est effectuée hors support présentent un rapport molaire Co : Ni égal à 2. Pour tous les échantillons, les raies de diffraction obtenues montrent que ces matériaux ont cristallisé sous la forme d'une phase spinelle Co_3O_4 (fiche JCPDS 80-1544). De plus ces composites à base d'oxydes mixtes de Co et Ni et de dérivé du graphène présentent une surface spécifique supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ce qui est d'intérêt pour la catalyse.

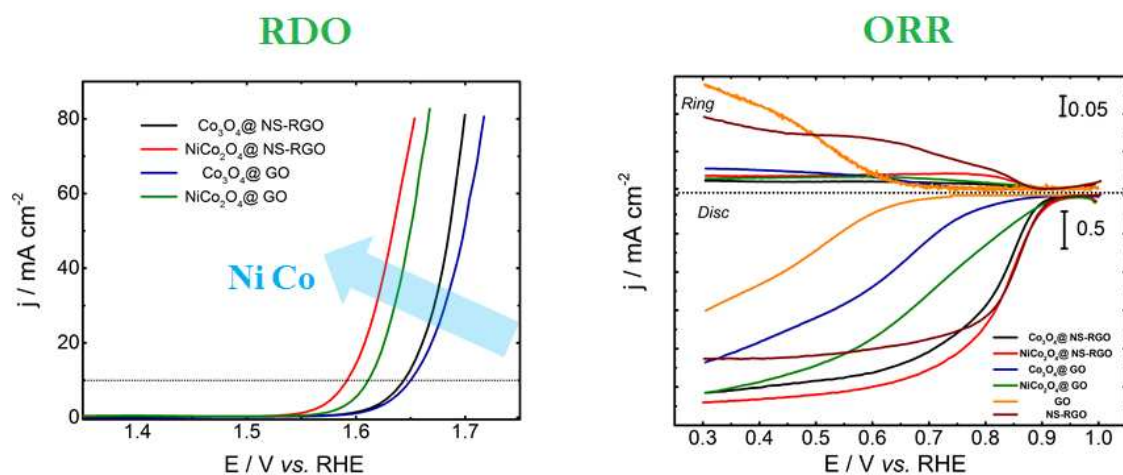


Figure P.3. Courbes de polarisation en milieu KOH à la concentration de 1 mol.L⁻¹ et saturé en dioxygène la vitesse de variation de potentiel est de 5 mV.s⁻¹.

Comme montré sur la figure P.3, le composite de type NiCo₂O₄/N;S-rGO présente les meilleures performances en termes d'activité catalytique vis-à-vis des réactions de réduction et de dégagement du dioxygène. Le critère de réversibilité atteint est en effet de l'ordre de 735 mV ce qui fait de ce matériau l'un des meilleurs jamais reporté dans la littérature.

Annexes

Annexe 1

1.1. Tafel slope (oxygen reduction reaction)

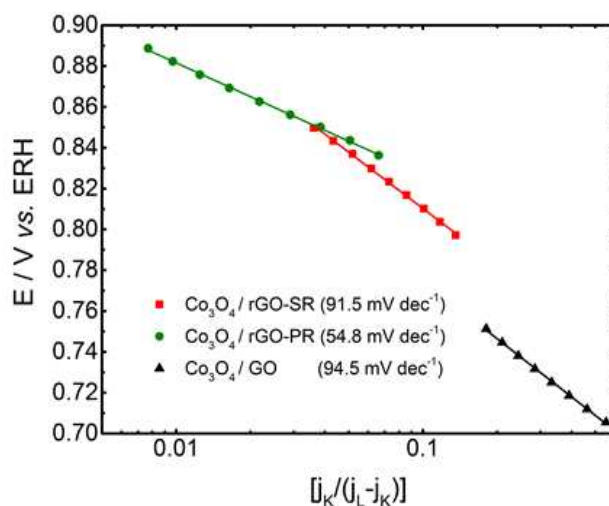


Figure A 1.2. Tafel plots derived from the kinetic j_K and limiting current density j_L .

1.2. ORR Graphene based substrate based substrates (RRDE)

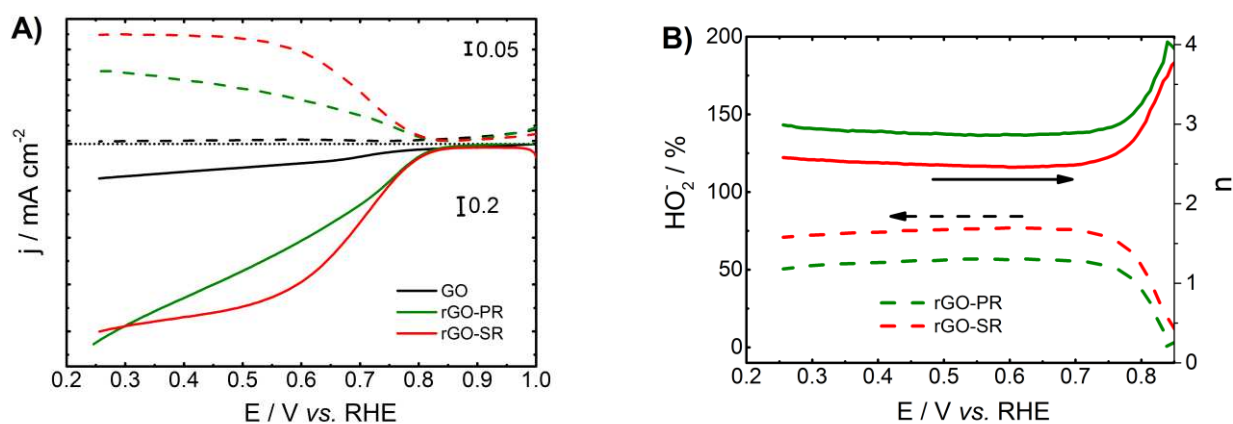


Figure A 1.3. A) Linear sweep voltammograms recorded with the different carbon based substrates using a RRDE. These curves were recorded in an O_2 -saturated 1 M KOH solution at a scan rate of 5 mV s^{-1} , at 25°C and at a rotation rate of 1600 rpm. The ring is polarized at 1.2 V vs. RHE. B) Calculated peroxide yield and electron transfer number (n_{exp}) exchanged per oxygen molecule on the basis of RRDE electrochemical data.

1.3. ORR performed using rotating disc electrode (RDE)

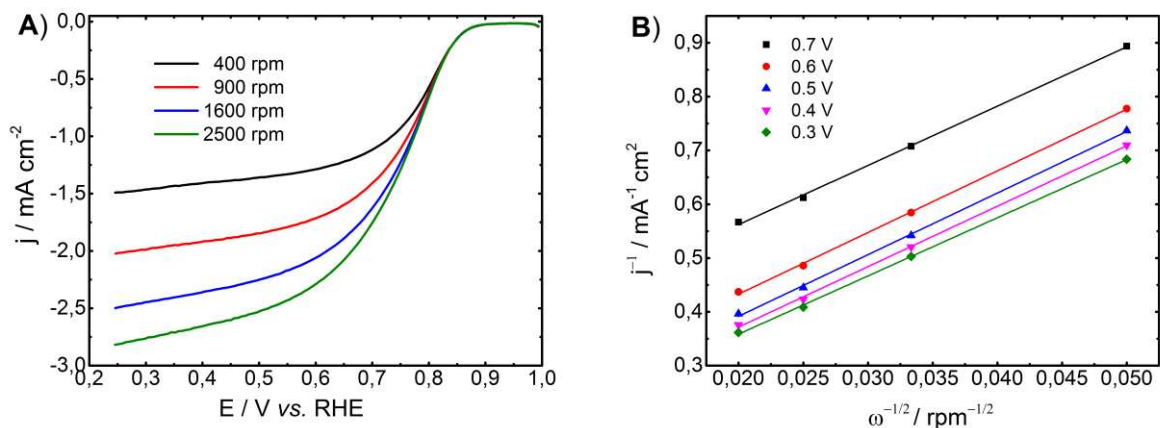


Figure A 1.4. (A) Rotating-disk voltammograms of Co₃O₄/rGO-PR in O₂-saturated 1 M KOH acquired at 5 mV/s and different rotating speeds. (B) Koutecky-Levich plots of j^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ at different electrode potentials.

1.4. Cyclic voltammetry

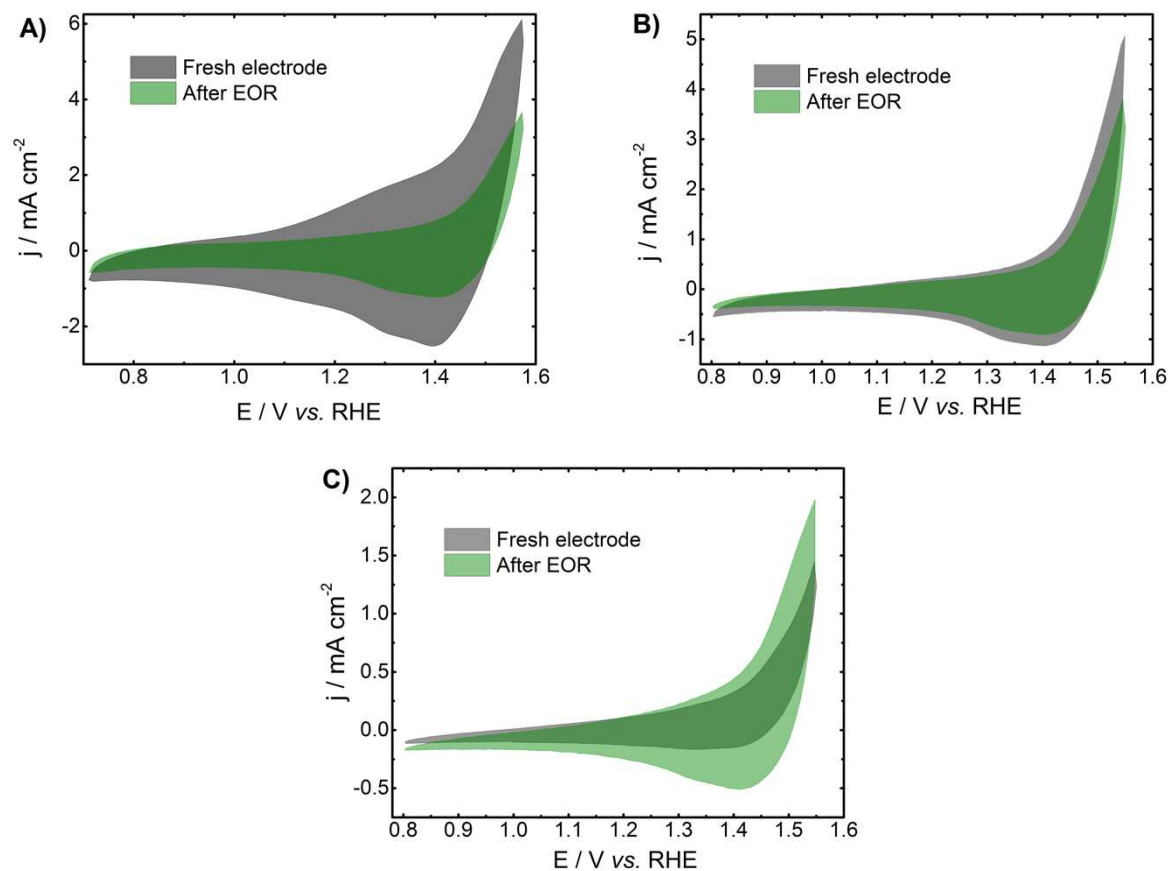


Figure A 1.5. Voltammograms recorded in supporting electrolyte (KOH 1 M) under N₂ atmosphere at a scan rate of 50 mV s⁻¹, before and after 1000 voltammetric cycles between 0.8 and 1.7 V vs. ERH at 200 mV s⁻¹. With A) Co₃O₄/rGO-SR, B) Co₃O₄/rGO-PR and D) Co₃O₄/GO.

Annexe 2

2.1. XPS (thiourea)

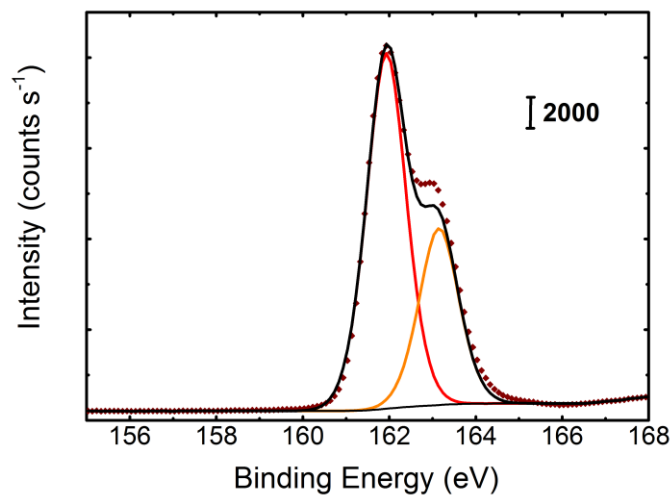


Figure A 2.1. High-resolution spectra of S 2p region of thiourea.

2.2. Cyclic voltammetry

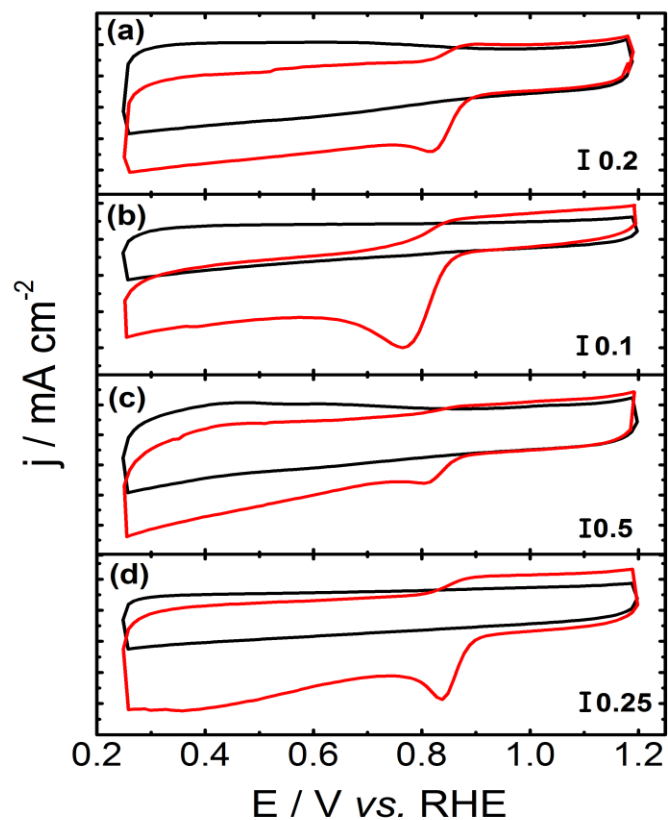


Figure A 2.2. Voltammograms recorded in supporting electrolyte (KOH 1 M) under N_2 (black line) and O_2 (red line) at a scan rate of 50 mV s^{-1} with a) N-rGO (HYD), b) N-rGO (THE), c) N;S-rGO (HYD) and d) N;S-rGO (THE).

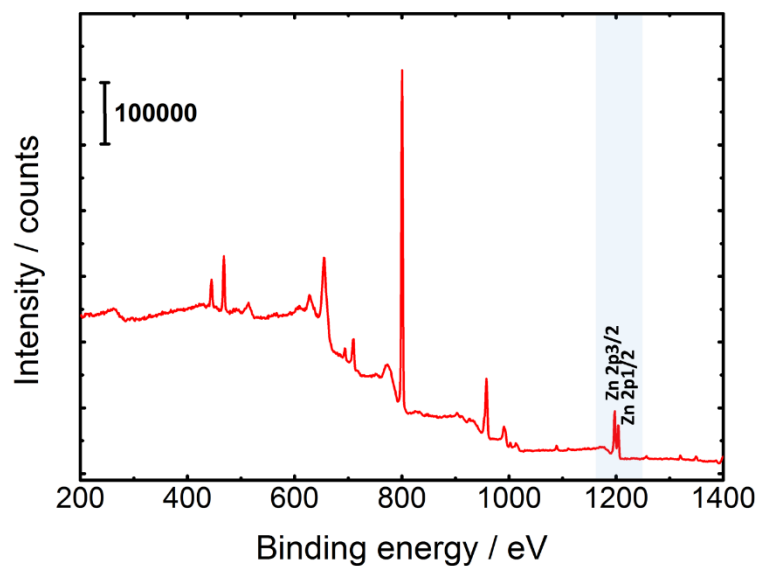


Figure A2.3. XPS survey spectra of Co_3O_4 (50)/N;S-rGO electrode cycled in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$ electrolyte.

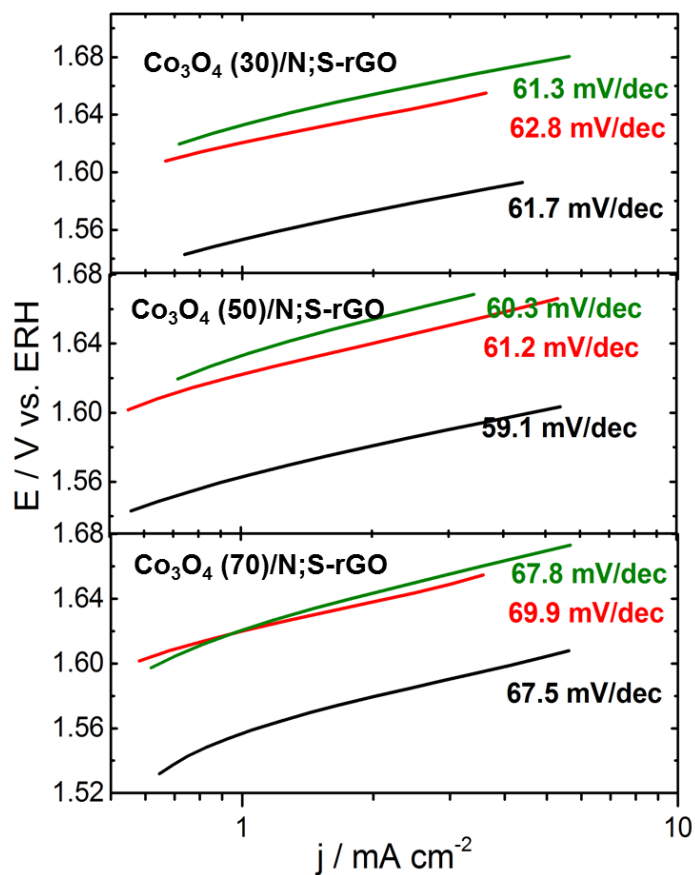


Figure A2.4. Tafel plots for OER with different nanocomposites in 1 M: KOH (black line), LiOH (red line), $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ electrolytes

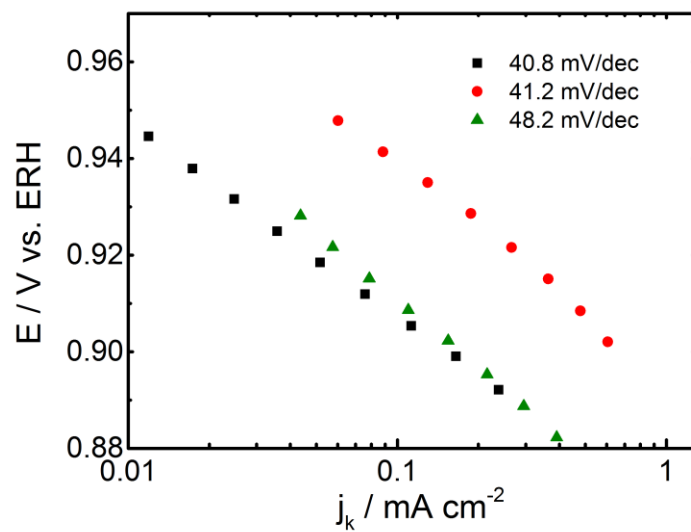


Figure A2.5. Tafel plots for ORR with Co_3O_4 (50)/N;S-RGO in 1 M: KOH (black line), LiOH (red line), $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ electrolytes.

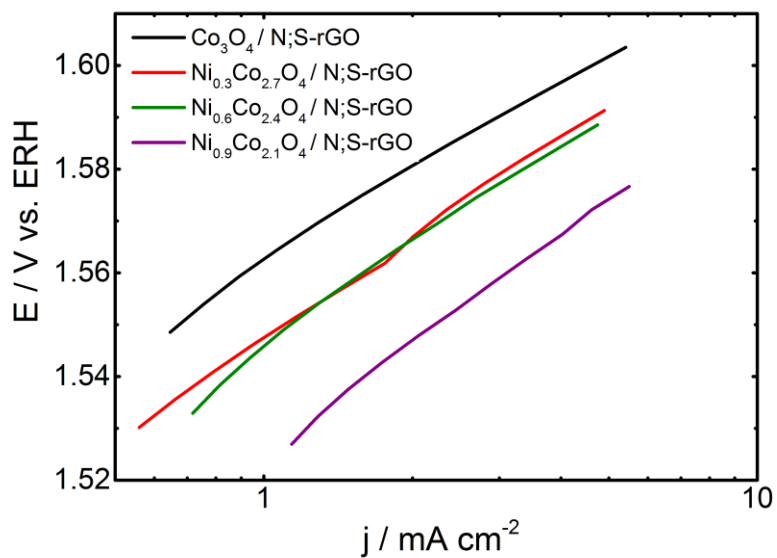


Figure A2.6. Tafel plots for OER with different nanocomposites.

Annexe 3

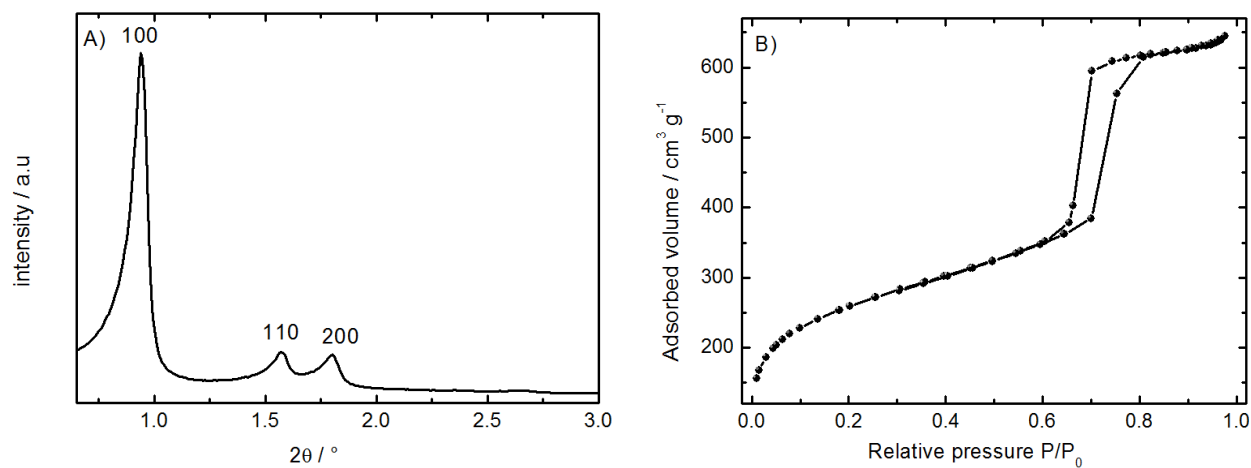


Figure A3.1. (A) Low angle XRD pattern of SBA-15 template; (B) N_2 adsorption-desorption isotherm for SBA-15 template.

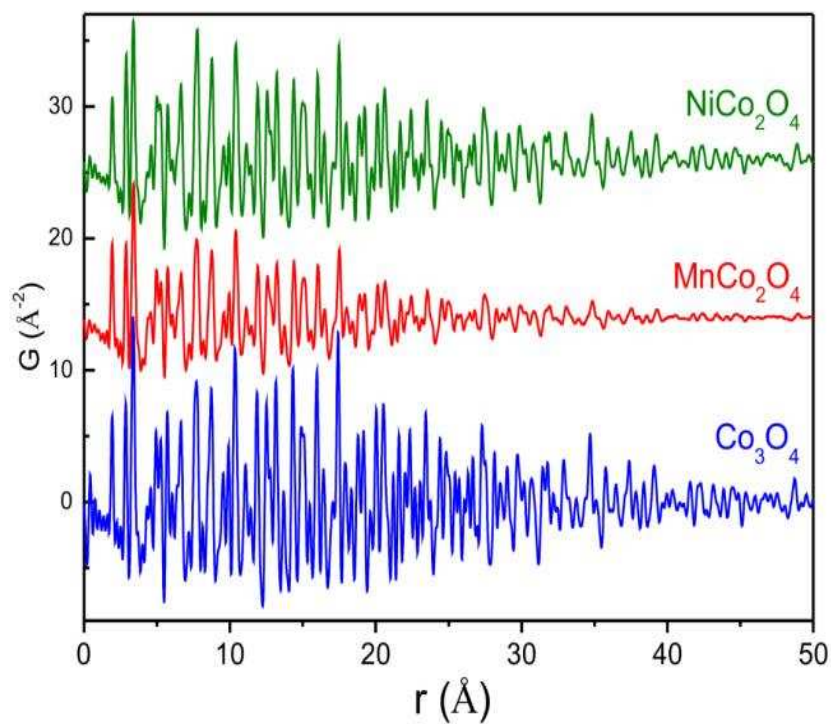


Figure A3.2. PDFs of Co_3O_4 , $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$. In the case of $MnCo_2O_4$, the features in the PDF tend to fall off at around $40 \text{\AA}$ which primarily indicates a lower particle size as compared to Co_3O_4 and $NiCo_2O_4$.

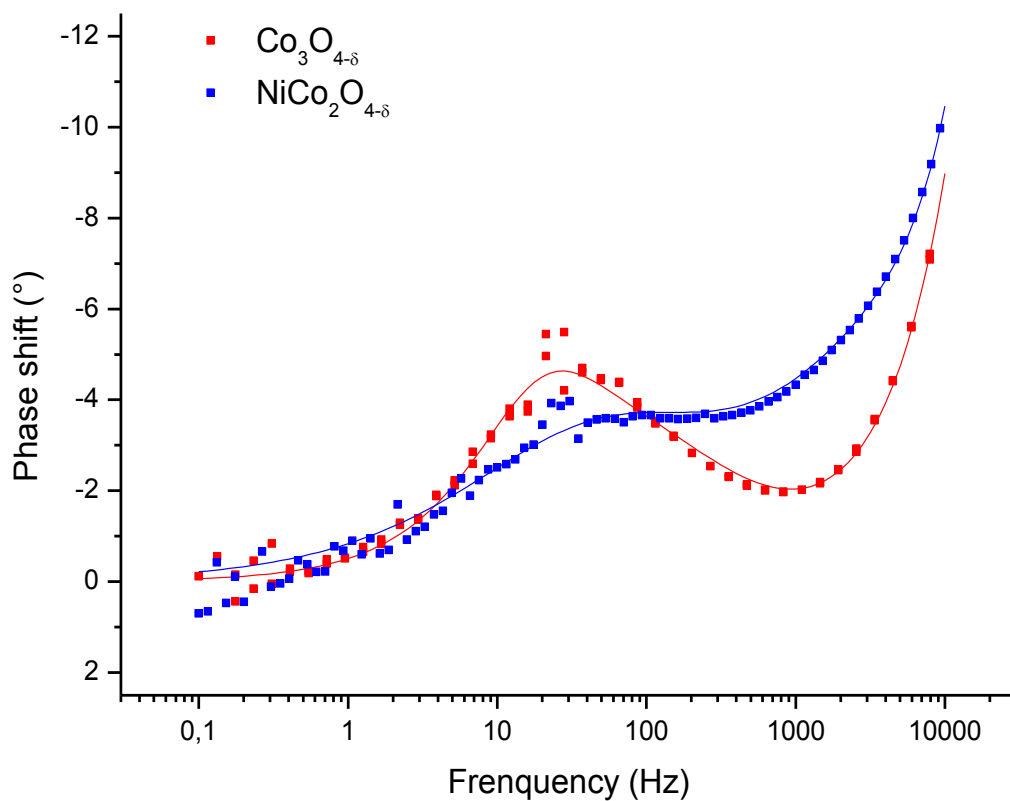


Figure A3.3. Overlay of EIS bode plots for $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ (red) and $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ (blue) at 1.800 V vs. RHE. Solid lines are fitting results.

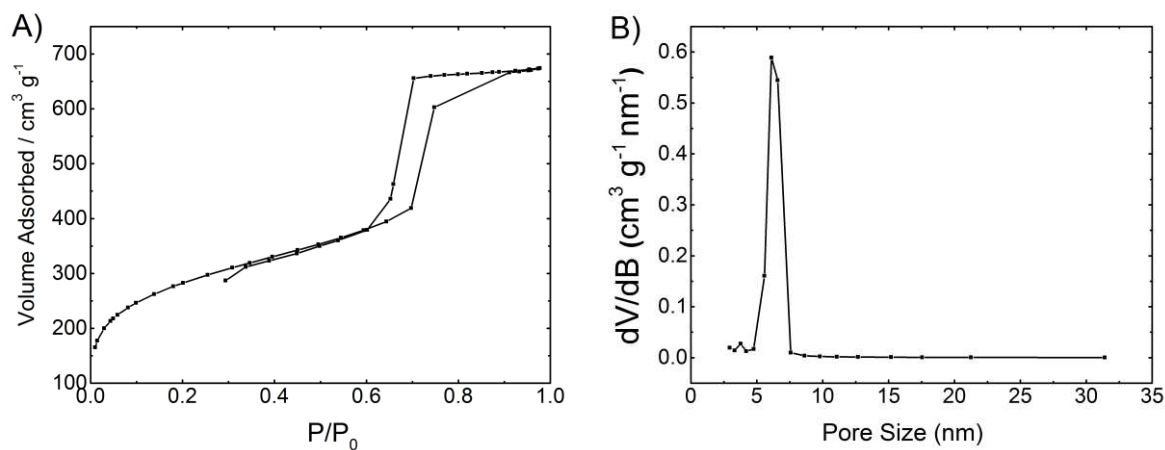


Figure A3.4. N_2 adsorption-desorption isotherm (A) and corresponding pore size distribution curve of KIT-6 silica template (B).

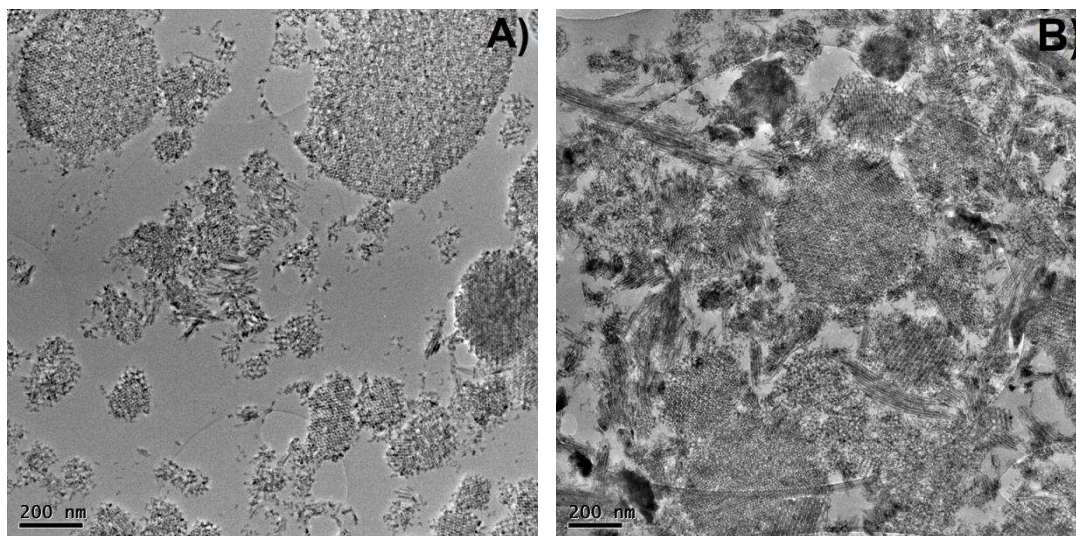


Figure A3.5. Low-magnification TEM images of as-prepared spinel oxides (A) $\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_4$, (B) $\text{Ni}_{1.00}\text{Co}_{2.00}\text{O}_4$.

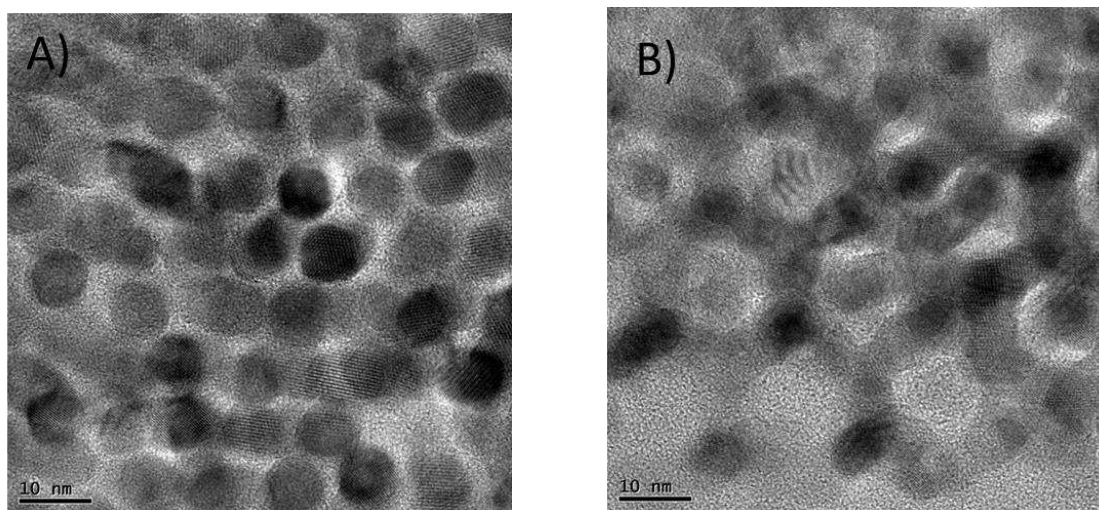


Figure A3.6. HRTEM images of Co_3O_4 and $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$ catalysts

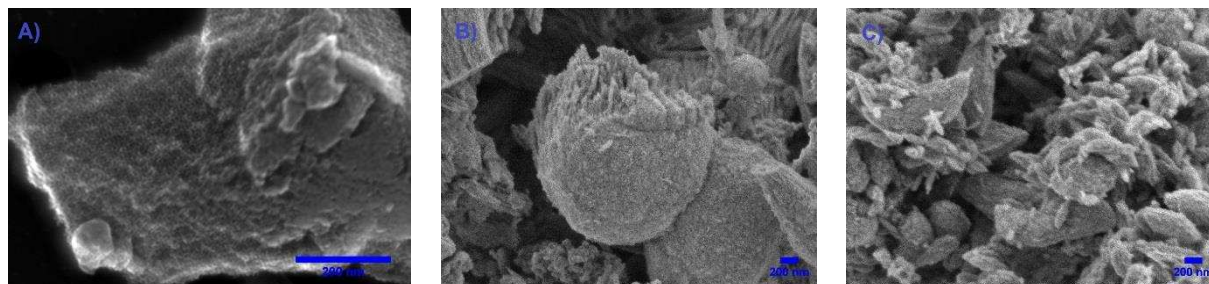


Figure A3.7. SEM images of (A) KIT-6, (B) Co_3O_4 and (C) $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$ replicas

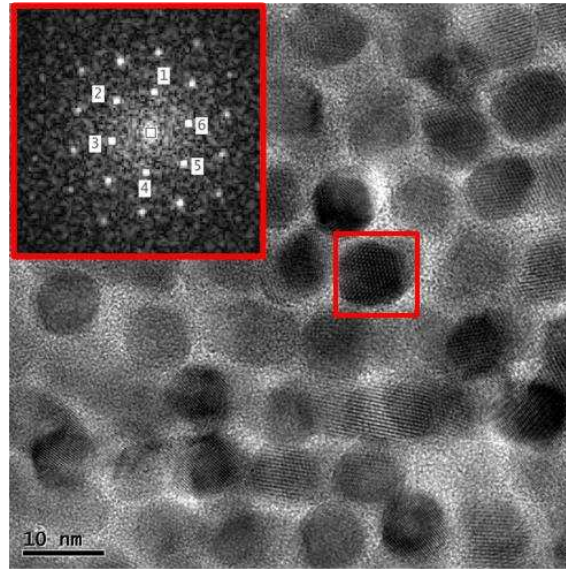


Figure A3.8. HRTEM image and Fourier transform of a selected area obtained on a Co_3O_4 single crystal. Zone axis : $\langle 0, 1, -1 \rangle$.

Table A3.1. d spacing corresponding to the spots indexed on Figure A3.8.

Spot number	d spacing (nm)
1	0.4635
2	0.4017
3	0.4642
4	0.4635
5	0.4017
6	0.4642

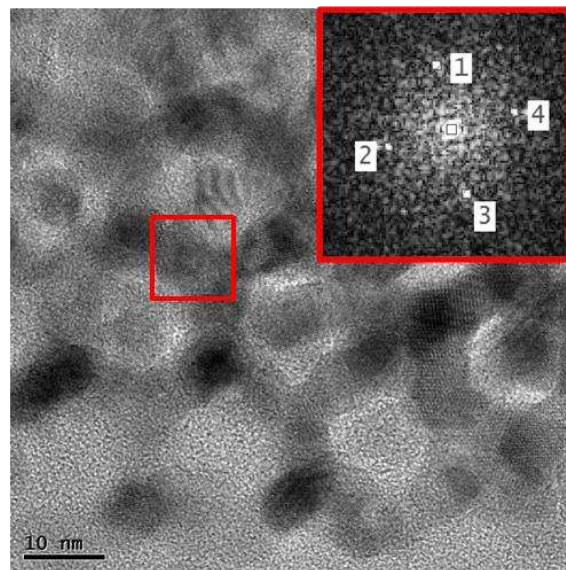


Figure A3.9. HRTEM image and Fourier transform of a selected area obtained on a NiCo_2O_4 single crystal. Zone axis: $\langle 1, 0, 0 \rangle$.

Table A3.2: d spacing corresponding to the spots indexed on Figure A 3.9.

Spot number	d spacing (nm)
1	0.2815
2	0.2851
3	0.2815
4	0.2851

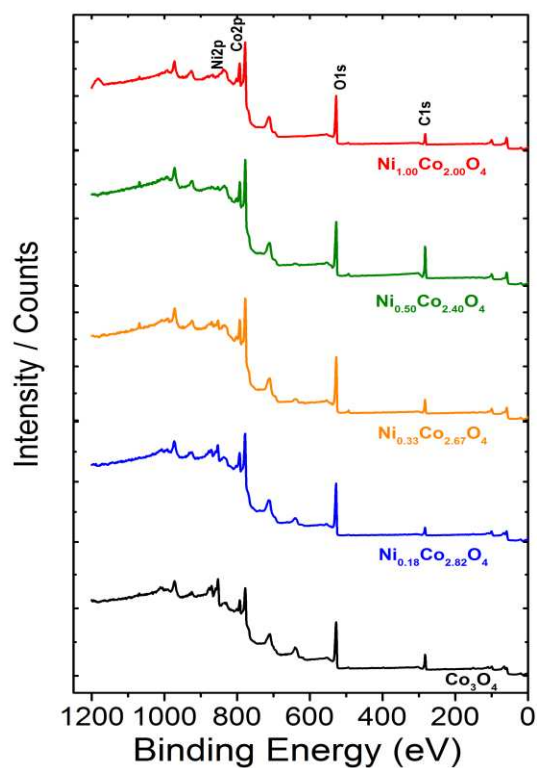


Figure A3.10. XPS survey spectra for the different catalysts.

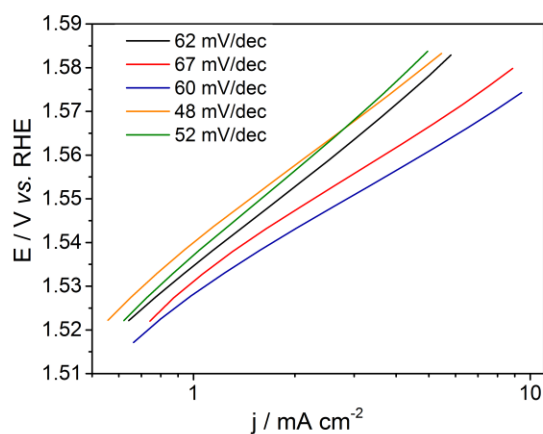


Figure A3.11. Tafel plots for the different catalysts. Co_3O_4 (black solid line), $\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_4$ (red), $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{2.67}\text{O}_4$ (blue), $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$ (orange), $\text{Ni}_{1.00}\text{Co}_{2.00}\text{O}_4$ (green).

Table A3.3. EIS fitting parameters for $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{2.40}\text{O}_4$ obtained from the equivalent circuit presented on scheme 1.

at 1.3V <i>vs.</i> RHE	R_{cell} / Ω	C_{dl} / F	p_{dl}	R_{ct} / Ω	$C_{\text{ads}} / \text{F}$	P_{ads}	$k_{\text{ET}} / \text{s}^{-1}$	D
Before cycling	7.83	$1.13 \cdot 10^{-4}$	0.621	38.6	$1.59 \cdot 10^{-3}$	0.930	8.14	2.61
After cycling	7.48	$3.24 \cdot 10^{-5}$	0.693	91.1	$2.34 \cdot 10^{-3}$	0.823	2.34	2.44

Références bibliographiques

- [1] M.M. Ottakam Thotiyl, S.A. Freunberger, Z. Peng, Y. Chen, Z. Liu, P.G. Bruce, *Nat Mater* 12 (2013) 1050-1056.
- [2] S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, M. Berrettoni, G. Zangari, Y. Kiros, *Electrochimica Acta* 82 (2012) 384-391.
- [3] M.A. Rahman, X. Wang, C. Wen, *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013) A1759-A1771.
- [4] X.-P. Gao, H.-X. Yang, *Energy & Environmental Science* 3 (2010) 174-189.
- [5] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *The journal of physical chemistry letters* 1 (2010) 2193-2203.
- [6] N. Feng, P. He, H. Zhou, *Advanced Energy Materials* 6 (2016) 1-24.
- [7] R. Padbury, X. Zhang, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4436-4444.
- [8] D.R. Egan, C. Ponce de León, R.J.K. Wood, R.L. Jones, K.R. Stokes, F.C. Walsh, *Journal of Power Sources* 236 (2013) 293-310.
- [9] Z.L. Wang, D. Xu, J.J. Xu, X.B. Zhang, *Chem Soc Rev* 43 (2014) 7746-7786.
- [10] S. Yang, H. Knickle, *Journal of Power Sources* 112 (2002) 162-173.
- [11] P. Saha, M.K. Datta, O.I. Velikokhatnyi, A. Manivannan, D. Alman, P.N. Kumta, *Progress in Materials Science* 66 (2014) 1-86.
- [12] X.G. Zhang, *Journal of Power Sources* 163 (2006) 591-597.
- [13] M. Prabu, K. Ketpang, S. Shanmugam, *Nanoscale* 6 (2014) 3173-3181.
- [14] P. Gu, M. Zheng, Q. Zhao, X. Xiao, H. Xue, H. Pang, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 7651-7666.
- [15] Y. Li, H. Dai, *Chem Soc Rev* 43 (2014) 5257-5275.
- [16] S. Liu, W. Han, B. Cui, X. Liu, F. Zhao, J. Stuart, S. Licht, *Journal of Power Sources* 342 (2017) 435-441.
- [17] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of Batteries*. 3rd, McGraw-Hill, 2002.
- [18] Y. Li, J. Lu, *ACS Energy Letters* 2 (2017) 1370-1377.
- [19] K.M. Abraham, Z. Jiang, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996) 1-5.
- [20] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, P.G. Bruce, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 1390-1393.
- [21] O. Crowther, D. Keeny, D.M. Moureau, B. Meyer, M. Salomon, M. Hendrickson, *Journal of Power Sources* 202 (2012) 347-351.

- [22] S. Berenger, Développement de cathodes performantes pour batteries lithium/air, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2014.
- [23] I. Kowalczyk, J. Read, M. Salomon, Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities, *Pure and Applied Chemistry*, 2007, 851-860.
- [24] S.S. Zhang, D. Foster, J. Read, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 1235-1240.
- [25] S.A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J.M. Griffin, L.J. Hardwick, F. Barde, P. Novak, P.G. Bruce, *J Am Chem Soc* 133 (2011) 8040-8047.
- [26] H.G. Jung, J. Hassoun, J.B. Park, Y.K. Sun, B. Scrosati, *Nat Chem* 4 (2012) 579-585.
- [27] N. Feng, P. He, H. Zhou, *Advanced Energy Materials* 6 (2016) 1502303-n/a.
- [28] M. Balaish, A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 16 (2014) 2801-2822.
- [29] Z. Peng, S.A. Freunberger, Y. Chen, P.G. Bruce, *Science* 337 (2012) 563-566.
- [30] D. Aurbach, B.D. McCloskey, L.F. Nazar, P.G. Bruce, *Nature Energy* 1 (2016) 16128.
- [31] J. Yi, S. Guo, P. He, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 860-884.
- [32] X. Zhang, X.-G. Wang, Z. Xie, Z. Zhou, *Green Energy & Environment* 1 (2016) 4-17.
- [33] S.J. Visco, B.D. Katz, Y.S. Nimon, L.C. De Jonghe, US Patent No 7,282,295 (2007).
- [34] S. Kang, Y. Mo, S.P. Ong, G. Ceder, *Nano letters* 14 (2014) 1016-1020.
- [35] P. Adelhelm, P. Hartmann, C.L. Bender, M. Busche, C. Eufinger, J. Janek, *Beilstein journal of nanotechnology* 6 (2015) 1016-1055.
- [36] A. Zahoor, M. Christy, Y.-J. Hwang, K.-S. Nahm, *Journal of Electrochemical Science and Technology* 3 (2012) 14-23.
- [37] T. Zhang, N. Imanishi, Y. Shimonishi, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010) A214.
- [38] P. Stevens, F. Ghamouss, O. Fichet, C. Sarrazin, Interpenetrating network of anion-exchange polymers, production method thereof and use of same, Google Patents, 2015.
- [39] J. Fu, Z.P. Cano, M.G. Park, A. Yu, M. Fowler, Z. Chen, *Advanced Materials* 29 (2017) 1604685-n/a.
- [40] Z.-F. Huang, J. Wang, Y. Peng, C.-Y. Jung, A. Fisher, X. Wang, *Advanced Energy Materials* (2017) 1700544.
- [41] N.T. Suen, S.F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.J. Xu, H.M. Chen, *Chem Soc Rev* 46 (2017) 337-365.
- [42] H. Osgood, S.V. Devaguptapu, H. Xu, J. Cho, G. Wu, *Nano Today* 11 (2016) 601-625.
- [43] L. Jörissen, *Journal of Power Sources* 155 (2006) 23-32.

- [44] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 17886-17892.
- [45] V. Viswanathan, H.A. Hansen, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, *ACS Catalysis* 2 (2012) 1654-1660.
- [46] M.T.M. Koper, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 660 (2011) 254-260.
- [47] R. Cao, J.-S. Lee, M. Liu, J. Cho, *Advanced Energy Materials* 2 (2012) 816-829.
- [48] J. Stacy, Y.N. Regmi, B. Leonard, M. Fan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69 (2017) 401-414.
- [49] M. Shao, Q. Chang, J.P. Dodelet, R. Chenitz, *Chemical reviews* 116 (2016) 3594-3657.
- [50] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 9 (2007) 2654-2675.
- [51] E. Yeager, In: *NBS spec. publ.*, Washington D.C. (1976) 203–219
- [52] M. Doyle, G. Rajendran, *Handbook of fuel cells* (2003).
- [53] W. Vielstich, A. Lamm, H. Yokokawa, H.A. Gasteiger, *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications*, John Wiley & Sons, 2009.
- [54] D.U. Lee, P. Xu, Z.P. Cano, A.G. Kashkooli, M.G. Park, Z. Chen, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 7107-7134.
- [55] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, *Chemical reviews* 117 (2017) 10121-10211.
- [56] J. Suntivich, H.A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Nat Chem* 3 (2011) 546-550.
- [57] T. Audichon, E. Mayousse, T.W. Napporn, C. Morais, C. Comminges, K.B. Kokoh, *Electrochimica Acta* 132 (2014) 284-291.
- [58] Y. Holade, N. Sahin, K. Servat, T. Napporn, K. Kokoh, *Catalysts* 5 (2015) 310-348.
- [59] C.R. Raj, A. Samanta, S.H. Noh, S. Mondal, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 11156-11178.
- [60] C. Su, W. Wang, Y. Chen, G. Yang, X. Xu, M.O. Tade, Z. Shao, *ACS applied materials & interfaces* 7 (2015) 17663-17670.
- [61] I. Abidat, C. Morais, C. Comminges, C. Canaff, J. Rousseau, N. Guignard, T.W. Napporn, A. Habrioux, K.B. Kokoh, *Journal of Materials Chemistry A* 5 (2017) 7173-7183.
- [62] R. Kou, Y. Shao, D. Wang, M.H. Engelhard, J.H. Kwak, J. Wang, V.V. Viswanathan, C. Wang, Y. Lin, Y. Wang, I.A. Aksay, J. Liu, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 954-957.
- [63] C. Domínguez, F.J. Pérez-Alonso, M.A. Salam, S.A. Al-Thabaiti, M.A. Peña, F.J. García-García, L. Barrio, S. Rojas, *Applied Catalysis B: Environmental* 183 (2016) 185-196.

- [64] C. Sun, F. Li, C. Ma, Y. Wang, Y. Ren, W. Yang, Z. Ma, J. Li, Y. Chen, Y. Kim, L. Chen, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 7188-7195.
- [65] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *ACS Catalysis* 2 (2012) 781-794.
- [66] R. Li, Z. Wei, X. Gou, *ACS Catalysis* (2015) 4133-4142.
- [67] Q. Li, R. Cao, J. Cho, G. Wu, *Advanced Energy Materials* 4 (2014) 1301415.
- [68] Y.Y. Liang, Y.G. Li, H.L. Wang, J.G. Zhou, J. Wang, T. Regier, H.J. Dai, *Nat. Mater.* 10 (2011) 780-786.
- [69] X. Liu, M. Park, M.G. Kim, S. Gupta, G. Wu, J. Cho, *Angewandte Chemie* 54 (2015) 9654-9658.
- [70] Z. Jiang, Z.-J. Jiang, T. Maiyalagan, A. Manthiram, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 5877-5889.
- [71] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666-669.
- [72] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A.C. Ferrari, R.S. Ruoff, V. Pellegrini, *Science* 347 (2015) 1246501-1246501.
- [73] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, *Nat Mater* 14 (2015) 271-279.
- [74] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim, *Phys Rev Lett* 100 (2008) 016602.
- [75] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physics Reports* 473 (2009) 51-87.
- [76] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y.S. Kang, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35 (2010) 52-71.
- [77] J. Hass, W.A. de Heer, E.H. Conrad, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 323202.
- [78] A.N. Obraztsov, E.A. Obraztsova, A.V. Tyurnina, A.A. Zolotukhin, *Carbon* 45 (2007) 2017-2021.
- [79] E.J.C. Amieva, J. López-Barroso, A.L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, in: P.K. Nayak (Ed), *Recent Advances in Graphene Research*, InTech, Rijeka, 2016, p. Ch. 12.
- [80] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Chem Soc Rev* 39 (2010) 228-240.
- [81] C.K. Chua, M. Pumera, *Chem Soc Rev* 43 (2014) 291-312.
- [82] A. Ambrosi, C.K. Chua, A. Bonanni, M. Pumera, *Chemical reviews* 114 (2014) 7150-7188.
- [83] B.C. Brodie, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149 (1859) 249-259.
- [84] L. Staudenmaier, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 31 (1898) 1481-1487.
- [85] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958) 1339-1339.
- [86] K.R. Koch, *Journal of Chemical Education* 59 (1982) 973-978.

- [87] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano* 4 (2010) 4806-4814.
- [88] D. Roy Chowdhury, C. Singh, A. Paul, *RSC Advances* 4 (2014) 15138-15145.
- [89] A. Dimiev, D.V. Kosynkin, L.B. Alemany, P. Chaguine, J.M. Tour, *J Am Chem Soc* 134 (2012) 2815-2822.
- [90] A.M. Dimiev, J.M. Tour, *ACS Nano* 8 (2014) 3060-3068.
- [91] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice, R.S. Ruoff, *Carbon* 47 (2009) 145-152.
- [92] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, M. Chhowalla, K. Cho, Y.J. Chabal, *Nat Mater* 9 (2010) 840-845.
- [93] R.K. Singh, R. Kumar, D.P. Singh, *RSC Adv.* 6 (2016) 64993-65011.
- [94] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, *Nat Chem* 1 (2009) 403-408.
- [95] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 19761-19781.
- [96] H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, *The journal of physical chemistry. B* 110 (2006) 8535-8539.
- [97] S. Pei, H.-M. Cheng, *Carbon* 50 (2012) 3210-3228.
- [98] I. Abidat, C. Morais, S. Pronier, N. Guignard, J.D. Comparot, C. Canaff, T.W. Napporn, A. Habrioux, A.S. Mamede, J.F. Lamonier, K.B. Kokoh, *Carbon* 111 (2017) 849-858.
- [99] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon* 45 (2007) 1558-1565.
- [100] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, *Advanced Materials* 20 (2008) 4490-4493.
- [101] D. Kim, S.J. Yang, Y.S. Kim, H. Jung, C.R. Park, *Carbon* 50 (2012) 3229-3232.
- [102] Z. Lin, Y. Yao, Z. Li, Y. Liu, Z. Li, C.-P. Wong, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 14819-14825.
- [103] I.K. Moon, J. Lee, R.S. Ruoff, H. Lee, *Nature communications* 1 (2010) 73-79.
- [104] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, *Chemical communications* 46 (2010) 1112-1114.
- [105] D.R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R.S. Ruoff, C.W. Bielawski, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3443-3447.
- [106] Y. Dong, Z.-S. Wu, W. Ren, H.-M. Cheng, X. Bao, *Science Bulletin* 62 (2017) 724-740.
- [107] K. Kumar, C. Canaff, J. Rousseau, S. Arrii-Clacens, T.W. Napporn, A. Habrioux, K.B. Kokoh, *The Journal of Physical Chemistry C* (2016) 7949-7958.

- [108] H.R. Thomas, S.P. Day, W.E. Woodruff, C. Vallés, R.J. Young, I.A. Kinloch, G.W. Morley, J.V. Hanna, N.R. Wilson, J.P. Rourke, *Chemistry of Materials* 25 (2013) 3580-3588.
- [109] J. Xu, Y. Wang, S. Hu, *Microchimica Acta* 184 (2016) 1-44.
- [110] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Coordination Chemistry Reviews* 312 (2016) 99-148.
- [111] B. Sun, X. Huang, S. Chen, P. Munroe, G. Wang, *Nano letters* 14 (2014) 3145-3152.
- [112] G. Wang, F. Tu, J. Xie, G. Du, S. Zhang, G. Cao, X. Zhao, *Advanced science* 3 (2016) 1500339.
- [113] X. Guo, P. Liu, J. Han, Y. Ito, A. Hirata, T. Fujita, M. Chen, *Adv Mater* 27 (2015) 6137-6143.
- [114] Y. Cao, Z. Wei, J. He, J. Zang, Q. Zhang, M. Zheng, Q. Dong, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 9765.
- [115] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, G. Zheng, Y. Li, Y. Cui, H. Dai, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 7931.
- [116] Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, X. Ji, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 1144-1173.
- [117] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.J. Choi, J.B. Baek, *Chemical reviews* 115 (2015) 4823-4892.
- [118] J. Duan, S. Chen, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, *ACS Catalysis* 5 (2015) 5207-5234.
- [119] Y.-C. Chang, W.-H. Chiang, *Advances in Nanomaterials*, Springer, 2016, pp. 103-133.
- [120] D. Geng, Y. Chen, Y. Chen, Y. Li, R. Li, X. Sun, S. Ye, S. Knights, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 760.
- [121] J. Wu, L. Ma, R.M. Yadav, Y. Yang, X. Zhang, R. Vajtai, J. Lou, P.M. Ajayan, *ACS applied materials & interfaces* 7 (2015) 14763-14769.
- [122] J. Shui, M. Wang, F. Du, L. Dai, *Science Advances* 1 (2015).
- [123] J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, *Angewandte Chemie* 51 (2012) 11496-11500.
- [124] H.B. Yang, J. Miao, S.F. Hung, J. Chen, H.B. Tao, X. Wang, L. Zhang, R. Chen, J. Gao, H.M. Chen, L. Dai, B. Liu, *Science Advances* 2 (2016) e1501122-e1501122.
- [125] P. Wu, Y. Qian, P. Du, H. Zhang, C. Cai, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 6402.
- [126] Y. Zhang, K. Fugane, T. Mori, L. Niu, J. Ye, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 6575.
- [127] P. Chen, J.-J. Yang, S.-S. Li, Z. Wang, T.-Y. Xiao, Y.-H. Qian, S.-H. Yu, *Nano Energy* 2 (2013) 249-256.
- [128] B. Jiang, C. Tian, L. Wang, L. Sun, C. Chen, X. Nong, Y. Qiao, H. Fu, *Applied Surface Science* 258 (2012) 3438-3443.
- [129] J.W. Lee, J.M. Ko, J.-D. Kim, *Electrochimica Acta* 85 (2012) 459-466.

- [130] Y. Chang, G. Han, J. Yuan, D. Fu, F. Liu, S. Li, *Journal of Power Sources* 238 (2013) 492-500.
- [131] L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li, H. Fu, *RSC Advances* 2 (2012) 4498-4504.
- [132] J. Wu, D. Zhang, Y. Wang, B. Hou, *Journal of Power Sources* 227 (2013) 185-190.
- [133] H.-L. Guo, P. Su, X. Kang, S.-K. Ning, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 2248-2255.
- [134] M.P. Kumar, T. Kesavan, G. Kalita, P. Ragupathy, T.N. Narayanan, D.K. Pattanayak, *RSC Adv.* 4 (2014) 38689-38697.
- [135] C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang, Z. Liu, *Adv Mater* 23 (2011) 1020-1024.
- [136] D. Yu, L. Wei, W. Jiang, H. Wang, B. Sun, Q. Zhang, K. Goh, R. Si, Y. Chen, *Nanoscale* 5 (2013) 3457-3464.
- [137] Z. Lin, M.K. Song, Y. Ding, Y. Liu, M. Liu, C.P. Wong, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 14 (2012) 3381-3387.
- [138] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, *Nano letters* 9 (2009) 1752-1758.
- [139] Y. Su, Y. Zhang, X. Zhuang, S. Li, D. Wu, F. Zhang, X. Feng, *Carbon* 62 (2013) 296-301.
- [140] S. Bag, B. Mondal, A.K. Das, C.R. Raj, *Electrochimica Acta* 163 (2015) 16-23.
- [141] Z.H. Sheng, L. Shao, J.J. Chen, W.J. Bao, F.B. Wang, X.H. Xia, *ACS Nano* 5 (2011) 4350-4358.
- [142] R. Lv, Q. Li, A.R. Botello-Mendez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A.L. Elias, R. Cruz-Silva, H.R. Gutierrez, Y.A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J.C. Charlier, M. Pan, M. Terrones, *Scientific reports* 2 (2012) 586-592.
- [143] S. Hou, X. Cai, H. Wu, X. Yu, M. Peng, K. Yan, D. Zou, *Energy & Environmental Science* 6 (2013) 3356-3362.
- [144] C.H. Choi, M.W. Chung, S.H. Park, S.I. Woo, *RSC Advances* 3 (2013) 4246-4254.
- [145] Z. Lin, G.H. Waller, Y. Liu, M. Liu, C.-p. Wong, *Carbon* 53 (2013) 130-136.
- [146] L. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R.S. Ruoff, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 7936.
- [147] X. Wang, J. Wang, D. Wang, S. Dou, Z. Ma, J. Wu, L. Tao, A. Shen, C. Ouyang, Q. Liu, S. Wang, *Chemical communications* 50 (2014) 4839-4842.
- [148] K. Qu, Y. Zheng, S. Dai, S.Z. Qiao, *Nano Energy* (2015) 358-369.
- [149] A. Shen, Y. Zou, Q. Wang, R.A. Dryfe, X. Huang, S. Dou, L. Dai, S. Wang, *Angewandte Chemie* 53 (2014) 10804-10808.
- [150] C.H. Choi, H.K. Lim, M.W. Chung, J.C. Park, H. Shin, H. Kim, S.I. Woo, *J Am Chem Soc* 136 (2014) 9070-9077.

- [151] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, *Journal of the American Chemical Society* 136 (2014) 4394-4403.
- [152] L. Zhang, J. Niu, M. Li, Z. Xia, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 3545-3553.
- [153] D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura, *Science* 351 (2016) 361-365.
- [154] H. Kim, K. Lee, S.I. Woo, Y. Jung, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 13 (2011) 17505-17510.
- [155] H.B. Yang, J. Miao, S.-F. Hung, J. Chen, H.B. Tao, X. Wang, L. Zhang, R. Chen, J. Gao, H.M. Chen, L. Dai, B. Liu, *Science Advances* 2 (2016).
- [156] F. Li, H. Shu, X. Liu, Z. Shi, P. Liang, X. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017) 14434-14442.
- [157] X. Lu, W.-L. Yim, B.H.R. Suryanto, C. Zhao, *Journal of the American Chemical Society* 137 (2015) 2901-2907.
- [158] Y. Li, W. Shen, *Chem Soc Rev* 43 (2014) 1543-1574.
- [159] M. Zhang, H. Frei, *Catalysis Letters* 145 (2014) 420-435.
- [160] M. Bajdich, M. Garcia-Mota, A. Vojvodic, J.K. Norskov, A.T. Bell, *J Am Chem Soc* 135 (2013) 13521-13530.
- [161] Y. Zhang, F. Ding, C. Deng, S. Zhen, X. Li, Y. Xue, Y.-M. Yan, K. Sun, *Catalysis Communications* 67 (2015) 78-82.
- [162] T.W. Kim, M.A. Woo, M. Regis, K.-S. Choi, *The journal of physical chemistry letters* 5 (2014) 2370-2374.
- [163] G. Zhang, J. Yang, H. Wang, H. Chen, J. Yang, F. Pan, *ACS applied materials & interfaces* 9 (2017) 16159-16167.
- [164] B. Seo, Y.J. Sa, J. Woo, K. Kwon, J. Park, T.J. Shin, H.Y. Jeong, S.H. Joo, *ACS Catalysis* 6 (2016) 4347-4355.
- [165] H.Y. Wang, S.F. Hung, H.Y. Chen, T.S. Chan, H.M. Chen, B. Liu, *J Am Chem Soc* 138 (2016) 36-39.
- [166] Y. Li, P. Hasin, Y. Wu, *Adv Mater* 22 (2010) 1926-1929.
- [167] E. Fabbri, A. Haberer, K. Waltar, R. Kötz, T.J. Schmidt, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3800-3821.
- [168] H. Shi, G. Zhao, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 25939-25946.
- [169] R. Chen, H.-Y. Wang, J. Miao, H. Yang, B. Liu, *Nano Energy* 11 (2015) 333-340.
- [170] H.-Y. Wang, Y.-Y. Hsu, R. Chen, T.-S. Chan, H.M. Chen, B. Liu, *Advanced Energy Materials* 5 (2015) 1350-1362.

- [171] A.J. Esswein, M.J. McMurdo, P.N. Ross, A.T. Bell, T.D. Tilley, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 15068-15072.
- [172] A. Karim, S. Fosse, K.A. Persson, *Physical Review B* 87 (2013).
- [173] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, *Science* 331 (2011) 746-750.
- [174] G. Wang, Y. Ling, H. Wang, X. Yang, C. Wang, J.Z. Zhang, Y. Li, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 6180-6186.
- [175] Q. Kang, J. Cao, Y. Zhang, L. Liu, H. Xu, J. Ye, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 5766-5772.
- [176] Y. Wang, T. Zhou, K. Jiang, P. Da, Z. Peng, J. Tang, B. Kong, W.-B. Cai, Z. Yang, G. Zheng, *Advanced Energy Materials* 4 (2014) 1400696-n/a.
- [177] M. Hamdani, R.N. Singh, P. Chartier, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 556-577.
- [178] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, *Chemical reviews* (2017).
- [179] X. Gong, G. Liu, Y. Li, D.Y.W. Yu, W.Y. Teoh, *Chemistry of Materials* (2016).
- [180] X. Zhou, X. Shen, Z. Xia, Z. Zhang, J. Li, Y. Ma, Y. Qu, *ACS applied materials & interfaces* (2015).
- [181] L. Han, S. Dong, E. Wang, *Advanced Materials* 28 (2016) 9266-9291.
- [182] C. Zhu, D. Wen, S. Leubner, M. Oschatz, W. Liu, M. Holzschuh, F. Simon, S. Kaskel, A. Eychmüller, *Chemical communications* 51 (2015) 7851-7854.
- [183] A.H. Lu, F. Schüth, *Advanced Materials* 18 (2006) 1793-1805.
- [184] H. Tüysüz, Y. Hwang, S. Khan, A. Asiri, P. Yang, *Nano Res.* 6 (2013) 47-54.
- [185] Y.J. Sa, K. Kwon, J.Y. Cheon, F. Kleitz, S.H. Joo, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 9992-10001.
- [186] X. Deng, H. Tüysüz, *ACS Catalysis* 4 (2014) 3701-3714.
- [187] X. Deng, S. Ozturk, C. Weidenthaler, H. Tuysuz, *ACS applied materials & interfaces* 9 (2017) 21225-21233.
- [188] T. Grewe, X. Deng, C. Weidenthaler, F. Schüth, H. Tüysüz, *Chemistry of Materials* 25 (2013) 4926-4935.
- [189] T. Grewe, X. Deng, H. Tüysüz, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 3162-3168.
- [190] C. Xiao, X. Lu, C. Zhao, *Chemical communications* 50 (2014) 10122-10125.
- [191] S.K. Singh, V.M. Dhavale, S. Kurungot, *ACS applied materials & interfaces* 7 (2015) 21138-21149.
- [192] M. Prabu, P. Ramakrishnan, S. Shanmugam, *Electrochemistry Communications* 41 (2014) 59-63.
- [193] J. Xu, J. Wu, L. Luo, X. Chen, H. Qin, V. Dravid, S. Mi, C. Jia, *Journal of Power Sources* 274 (2015) 816-822.

- [194] S.-H. Park, H.-K. Kim, K.C. Roh, K.-B. Kim, *Electronic Materials Letters* 11 (2015) 282-287.
- [195] R. Kumar, H.-J. Kim, S. Park, A. Srivastava, I.-K. Oh, *Carbon* 79 (2014) 192-202.
- [196] J. Yan, T. Wei, W. Qiao, B. Shao, Q. Zhao, L. Zhang, Z. Fan, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6973-6978.
- [197] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, X. Wang, *ACS Nano* 4 (2010) 2822-2830.
- [198] S. Mao, Z. Wen, T. Huang, Y. Hou, J. Chen, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 609-616.
- [199] Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *J Am Chem Soc* 134 (2012) 3517-3523.
- [200] D.U. Lee, B.J. Kim, Z. Chen, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 4754.
- [201] W. Yan, Z. Yang, W. Bian, R. Yang, *Carbon* 92 (2015) 74-83.
- [202] W. Yan, X. Cao, J. Tian, C. Jin, K. Ke, R. Yang, *Carbon* 99 (2016) 195-202.
- [203] A. Pendashteh, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, *Applied Catalysis B: Environmental* 201 (2017) 241-252.
- [204] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [205] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo, *Chemical communications* (2003) 2136.
- [206] X.M. Tang, J. Weber, S.N. Mikhailov, C. Müller, W. Hänni, H.E. Hintermann, *Journal of Non-Crystalline Solids* 185 (1995) 145-150.
- [207] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, *Carbon* 33 (1995) 1561-1565.
- [208] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Veríssimo, *Carbon* 44 (2006) 2202-2211.
- [209] V. Mennella, G. Monaco, L. Colangeli, E. Bussolletti, *Carbon* 33 (1995) 115-121.
- [210] L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, M.A. Pimenta, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 163106.
- [211] É. Biémont, *Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale*, De Boeck Supérieur, 2008.
- [212] A.W. Adamson, A.P. Gast, (1967).
- [213] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999) 1296-1304.
- [214] J.O.M.B.A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press: New York, 1970.
- [215] C. Coutanceau, M.J. Croissant, T. Napporn, C. Lamy, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 579-588.
- [216] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, *Applied Surface Science* 217 (2003) 181-193.

- [217] A. Manzo-Robledo, A.C. Boucher, E. Pastor, N. Alonso-Vante, *Fuel Cells* 2 (2002) 109-116.
- [218] B. Ruiz Camacho, C. Morais, M.A. Valenzuela, N. Alonso-Vante, *Catalysis Today* 202 (2013) 36-43.
- [219] S. Sharma, B.G. Pollet, *Journal of Power Sources* 208 (2012) 96-119.
- [220] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *Journal of the American Chemical Society* 100 (1978) 170-175.
- [221] A. Lewera, L. Timperman, A. Roguska, N. Alonso-Vante, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 20153-20159.
- [222] N.R. Elezovic, B.M. Babic, V.R. Radmilovic, L.M. Vracar, N.V. Krstajic, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2404-2409.
- [223] S. von Kraemer, K. Wikander, G. Lindbergh, A. Lundblad, A.E.C. Palmqvist, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 185-190.
- [224] K. Sasaki, L. Zhang, R.R. Adzic, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 159-167.
- [225] J. Ma, A. Habrioux, N. Guignard, N. Alonso-Vante, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 21788-21794.
- [226] J. Ma, A. Habrioux, C. Morais, A. Lewera, W. Vogel, Y. Verde-Gomez, G. Ramos-Sanchez, P.B. Balbuena, N. Alonso-Vante, *ACS Catalysis* 10.1021/cs4003222 (2013).
- [227] J. Ma, A. Habrioux, M. Pisarek, A. Lewera, N. Alonso-Vante, *Electrochemistry Communications* 29 (2013) 12-16.
- [228] J. Ma, A. Habrioux, Y. Luo, G. Ramos-Sanchez, L. Calvillo, G. Granozzi, P.B. Balbuena, N. Alonso-Vante, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 11891-11904.
- [229] L. Timperman, N. Alonso-Vante, *Electrocatal* 2 (2011) 181-191.
- [230] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Zhou, G. Sun, Q. Xin, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 6292-6299.
- [231] A. Guha, W. Lu, T.A. Zawodzinski Jr, D.A. Schiraldi, *Carbon* 45 (2007) 1506-1517.
- [232] F. Maillard, E.R. Savinova, U. Stimming, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 599 (2007) 221-232.
- [233] F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Faraday Discussions* 125 (2004) 357-377.
- [234] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauf, U. Stimming, *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005) 385-393.
- [235] Acik M., Lee G., Mattevi C., Pirkle A., Wallace R.M., Chhowalla M., Cho K., C. Y., *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 19761-19781.

- [236] Blume R., Kidambi P. R., Bayer B. C., Weatherup R. S. , Wang Z.-J. , Weinberg G., Willinger M.-G. , Greiner M., Hofmann S., Knop-Gericke A., S.R.. Phys. Chem. Chem. Phys. 2014 (2014) 25989-26003.
- [237] Kidambi P. R., Bayer B. C., Blume R., Wang Z.-J., Baecht C., Weatherup R. S., Willinger M.-G., Schloegl R., H. S., Nano Letters 13 (2013) 4769-4778.
- [238] H.-C. Hsu, I. Shown, H.-Y. Wei, Y.-C. Chang, H.-Y. Du, Y.-G. Lin, C.-A. Tseng, C.-H. Wang, L.-C. Chen, Y.-C. Lin, K.-H. Chen, Nanoscale 5 (2013) 262-268.
- [239] J. Tauc, A. Menth, Journal of Non-Crystalline Solids 8–10 (1972) 569-585.
- [240] S.K. Mehta, S. Kumar, S. Chaudhary, K.K. Bhasin, Nanoscale 2 (2010) 145-152.
- [241] R. Narayanan, M. Deepa, A.K. Srivastava, Physical Chemistry Chemical Physics 14 (2012) 767-778.
- [242] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K.A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla, Advanced Functional Materials 19 (2009) 2577-2583.
- [243] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, Nat Nano 3 (2008) 270-274.
- [244] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus, Physical Review B 26 (1982) 4514-4522.
- [245] R.E. Shroder, R.J. Nemanich, J.T. Glass, Physical Review B 41 (1990) 3738-3745.
- [246] M. Veres, S. Tóth, M. Koós, Diamond and Related Materials 17 (2008) 1692-1696.
- [247] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito, Physical Chemistry Chemical Physics 9 (2007) 1276-1290.
- [248] L.C. Nistor, J. Landuyt, V.G. Ralchenko, T.V. Kononenko, E.D. Obraztsova, V.E. Strel'nitsky, Applied Physics A: Materials Science & Processing 58 (1994) 137-144.
- [249] J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, V. Meunier, Carbon 49 (2011) 2581-2602.
- [250] L.G. Cançado, A. Jorio, M.A. Pimenta, Physical Review B 76 (2007) 064304.
- [251] A. Cuesta, P. Dhamelin-court, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Carbon 32 (1994) 1523-1532.
- [252] L. Li, G. Wu, B.-Q. Xu, Carbon 44 (2006) 2973-2983.
- [253] J.R.C. Salgado, J.J. Quintana, L. Calvillo, M.J. Lazaro, P.L. Cabot, I. Esparbe, E. Pastor, Physical Chemistry Chemical Physics 10 (2008) 6796-6806.
- [254] N. Muthuswamy, J.L.G. de la Fuente, P. Ochal, R. Giri, S. Raaen, S. Sunde, M. Ronning, D. Chen, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 3803-3813.
- [255] Stamenkovic V.R., Arenz M. , L. C.A., Gallagher M.E., Ross P.N., M. N.M., J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 2736-2745.
- [256] Soini T.M., G. A., R. N., The Journal of Physical Chemistry A 119 (2015) 4015-4056.

- [257] O. Gröger, H.A. Gasteiger, J.-P. Suchsland, *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) A2605-A2622.
- [258] T. Audichon, T.W. Napporn, C. Canaff, C. Morais, C. Comminges, K.B. Kokoh, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 2562-2573.
- [259] X. Yu, S. Ye, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 145-154.
- [260] D. Higgins, P. Zamani, A. Yu, Z. Chen, *Energy Environ. Sci.* (2016).
- [261] C. Li, X. Han, F. Cheng, Y. Hu, C. Chen, J. Chen, *Nature communications* 6 (2015) 7345.
- [262] I. Abidat, N. Bouchenafa-Saib, A. Habrioux, C. Comminges, C. Canaff, J. Rousseau, T.W. Napporn, D. Dambournet, O. Borkiewicz, K.B. Kokoh, *Journal of Materials Chemistry A* (2015).
- [263] L. Wu, Q. Li, C.H. Wu, H. Zhu, A. Mendoza-Garcia, B. Shen, J. Guo, S. Sun, *J Am Chem Soc* 137 (2015) 7071-7074.
- [264] Q. Wu, L. Yang, X. Wang, Z. Hu, *Accounts of chemical research* 50 (2017) 435-444.
- [265] D. Luo, G. Zhang, J. Liu, X. Sun, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 11327-11335.
- [266] J.E. Kim, J. Lim, G.Y. Lee, S.H. Choi, U.N. Maiti, W.J. Lee, H.J. Lee, S.O. Kim, *ACS applied materials & interfaces* 8 (2016) 1571-1577.
- [267] O. Mabayoje, M. Seredych, T.J. Bandosz, *Journal of colloid and interface science* 378 (2012) 1-9.
- [268] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 2740-2749.
- [269] J.F. Marco, J.R. Gancedo, M. Gracia, J.L. Gautier, E. Ríos, F.J. Berry, *Journal of Solid State Chemistry* 153 (2000) 74-81.
- [270] R. Hawaldar, P. Merino, M.R. Correia, I. Bdikin, J. Gracio, J. Mendez, J.A. Martin-Gago, M.K. Singh, *Scientific reports* 2 (2012) 682.
- [271] S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, A. Cornet, A. Cirera, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 10123-10129.
- [272] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970) 1126-1130.
- [273] L.G. Cancado, A. Jorio, E.H. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, *Nano letters* 11 (2011) 3190-3196.
- [274] J.B. Aladekomo, R.H. Bragg, *Carbon* 28 (1990) 897-906.
- [275] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2717-2730.

- [276] S. Park, J. An, R.D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 6592-6594.
- [277] S. Sandoval, N. Kumar, A. Sundaresan, C.N. Rao, A. Fuertes, G. Tobias, *Chemistry* 20 (2014) 11999-12003.
- [278] C. Xu, X. Wang, J. Zhu, X. Yang, L. Lu, *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008) 5625-5629.
- [279] S. Aksel, D. Eder, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 9149-9154.
- [280] Y. Yao, Z. Yang, H. Sun, S. Wang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 14958-14965.
- [281] M. Ding, Y. Tang, A. Star, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (2013) 147-160.
- [282] J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society* 113 (1966) 1235-1241.
- [283] T.Y. Ma, S. Dai, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, *J Am Chem Soc* 136 (2014) 13925-13931.
- [284] Y. Zhao, S. Chen, B. Sun, D. Su, X. Huang, H. Liu, Y. Yan, K. Sun, G. Wang, *Scientific reports* 5 (2015) 7629.
- [285] C. Schwanke, H.S. Stein, L. Xi, K. Sliozberg, W. Schuhmann, A. Ludwig, K.M. Lange, *Scientific reports* 7 (2017) 44192.
- [286] R.N. Singh, J.F. Koenig, G. Poillerat, P. Chartier, *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990) 1408-1413.
- [287] T. Asefa, *Accounts of chemical research* 49 (2016) 1873-1883.
- [288] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, *Chemical Society Reviews* 44 (2015) 2060-2086.
- [289] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K.S. Novoselov, S. Roche, P. Boggild, S. Borini, F.H. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J.A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhanen, A. Morpurgo, J.N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G.F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A.N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G.M. Williams, B.H. Hong, J.H. Ahn, J.M. Kim, H. Zirath, B.J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I.A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S.R. Neil, Q. Tannock, T. Lofwander, J. Kinaret, *Nanoscale* 7 (2015) 4598-4810.
- [290] Y.P. Zhu, C. Guo, Y. Zheng, S.Z. Qiao, *Accounts of chemical research* 50 (2017) 915-923.
- [291] S. Ilic, M.R. Zoric, U.P. Kadel, Y. Huang, K.D. Glusac, *Annual Review of Physical Chemistry* 68 (2017) null.
- [292] J. Kang, J.S. Yu, B. Han, *The journal of physical chemistry letters* 7 (2016) 2803-2808.

- [293] S. Wang, L. Zhang, Z. Xia, A. Roy, D.W. Chang, J.B. Baek, L. Dai, *Angewandte Chemie* 51 (2012) 4209-4212.
- [294] X. Wang, G. Sun, P. Routh, D.H. Kim, W. Huang, P. Chen, *Chem Soc Rev* 43 (2014) 7067-7098.
- [295] X.K. Kong, C.L. Chen, Q.W. Chen, *Chem Soc Rev* 43 (2014) 2841-2857.
- [296] X. Liu, L. Dai, *Nature Reviews Materials* 1 (2016) 16064.
- [297] L. Zhang, Z. Xia, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 11170-11176.
- [298] T. Kondo, S. Casolo, T. Suzuki, T. Shikano, M. Sakurai, Y. Harada, M. Saito, M. Oshima, M.I. Trioni, G.F. Tantardini, J. Nakamura, *Physical Review B* 86 (2012) 035436.
- [299] S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier, K. Müllen, *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 3634-3640.
- [300] I.-Y. Jeon, S. Zhang, L. Zhang, H.-J. Choi, J.-M. Seo, Z. Xia, L. Dai, J.-B. Baek, *Advanced Materials* 25 (2013) 6138-6145.
- [301] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X.a. Chen, S. Huang, *ACS Nano* 6 (2012) 205-211.
- [302] A. Zehtab Yazdi, E.P.L. Roberts, U. Sundararaj, *Carbon* 100 (2016) 99-108.
- [303] F. Razmjooei, K.P. Singh, M.Y. Song, J.-S. Yu, *Carbon* 78 (2014) 257-267.
- [304] Q. Xu, P. Pu, J. Zhao, C. Dong, C. Gao, Y. Chen, J. Chen, Y. Liu, H. Zhou, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 542-546.
- [305] Z. Wang, Y. Dong, H. Li, Z. Zhao, H.B. Wu, C. Hao, S. Liu, J. Qiu, X.W. Lou, *Nature communications* 5 (2014) 5002.
- [306] Q. Xu, Y. Liu, C. Gao, J. Wei, H. Zhou, Y. Chen, C. Dong, T.S. Sreeprasad, N. Li, Z. Xia, *Journal of Materials Chemistry C* 3 (2015) 9885-9893.
- [307] D.C. Higgins, M.A. Hoque, F. Hassan, J.-Y. Choi, B. Kim, Z. Chen, *ACS Catalysis* 4 (2014) 2734-2740.
- [308] Y. Zheng, Y. Jiao, L. Ge, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013) 3110-3116.
- [309] J. Casanovas, J.M. Ricart, J. Rubio, F. Illas, J.M. Jiménez-Mateos, *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996) 8071-8076.
- [310] T. Susi, T. Pichler, P. Ayala, *Beilstein journal of nanotechnology* 6 (2015) 177-192.
- [311] Z. Lin, G. Waller, Y. Liu, M. Liu, C.-P. Wong, *Advanced Energy Materials* 2 (2012) 884-888.
- [312] G. Hasegawa, T. Deguchi, K. Kanamori, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, K. Nakanishi, *Chemistry of Materials* 27 (2015) 4703-4712.

- [313] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, K. Tammeveski, *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 369-376.
- [314] X. Yu, H.S. Park, *Carbon* 77 (2014) 59-65.
- [315] L. Qie, W. Chen, X. Xiong, C. Hu, F. Zou, P. Hu, Y. Huang, *Advanced science* 2 (2015) 1500195.
- [316] D. Saha, S. Barakat, S.E. Van Bramer, K.A. Nelson, D.K. Hensley, J. Chen, *ACS applied materials & interfaces* 8 (2016) 34132-34142.
- [317] S. Wang, Q. Gao, J. Wang, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 17281-17289.
- [318] Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, J. Lin, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 8038.
- [319] M.Y. Nassar, S. Abdallah, *RSC Advances* 6 (2016) 84050-84067.
- [320] H. Zhao, C. Sun, Z. Jin, D.-W. Wang, X. Yan, Z. Chen, G. Zhu, X. Yao, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 11736-11739.
- [321] Y. Ito, W. Cong, T. Fujita, Z. Tang, M. Chen, *Angewandte Chemie* 54 (2015) 2131-2136.
- [322] B.J. Matsoso, K. Ranganathan, B.K. Mutuma, T. Leretholi, G. Jones, N.J. Coville, *RSC Adv.* 6 (2016) 106914-106920.
- [323] P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, S. Fu, *Polymer* 52 (2011) 4001-4010.
- [324] S. Turgeon, R.W. Paynter, *Thin Solid Films* 394 (2001) 43-47.
- [325] S.H. Al-Harhi, M. Elzain, M. Al-Barwani, A. Kora'a, T. Hysen, M.T.Z. Myint, M.R. Anantharaman, *Nanoscale Research Letters* 7 (2012) 466.
- [326] A. Mezzi, S. Kaciulis, *Surface and Interface Analysis* 42 (2010) 1082-1084.
- [327] N. Leonard, V. Nallathambi, S.C. Barton, *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013) F788-F792.
- [328] Y. Fujimoto, S. Saito, *Physical Review B* 84 (2011) 153402.
- [329] T. Xing, Y. Zheng, L.H. Li, B.C.C. Cowie, D. Gunzelmann, S.Z. Qiao, S. Huang, Y. Chen, *ACS Nano* 8 (2014) 6856-6862.
- [330] H. Huang, J. Zhu, W. Zhang, C.S. Tiwary, J. Zhang, X. Zhang, Q. Jiang, H. He, Y. Wu, W. Huang, P.M. Ajayan, Q. Yan, *Chemistry of Materials* 28 (2016) 1737-1745.
- [331] J. Zhao, Y. Liu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, H. Yu, *Electrochimica Acta* 204 (2016) 169-175.
- [332] B. Xiao, J.P. Boudou, K.M. Thomas, *Langmuir* 21 (2005) 3400-3409.
- [333] J. Friebe, R.F.W. Köpsel, *Fuel* 78 (1999) 923-932.
- [334] S.V. Makarov, A.K. Horvath, R. Silaghi-Dumitrescu, Q. Gao, *Chemistry* 20 (2014) 14164-14176.

- [335] J. Kirchnerová, W.C. Purdy, *Analytica Chimica Acta* 123 (1981) 83-95.
- [336] L. Li, Z.-w. Chang, X.-B. Zhang, *Advanced Sustainable Systems* (2017) 1700036.
- [337] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.-K. Sun, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 3287.
- [338] Y. Li, M. Gong, Y. Liang, J. Feng, J.E. Kim, H. Wang, G. Hong, B. Zhang, H. Dai, *Nature communications* 4 (2013) 1805.
- [339] T. Maiyalagan, K.A. Jarvis, S. Therese, P.J. Ferreira, A. Manthiram, *Nature communications* 5 (2014) 3949.
- [340] K. Kumar, C. Canaff, J. Rousseau, S. Arrii-Clacens, T.W. Napporn, A. Habrioux, K.B. Kokoh, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 7949-7958.
- [341] F. Moureaux, P. Stevens, M. Chatenet, *Electrocatalysis* 4 (2013) 123-133.
- [342] F. Moureaux, P. Stevens, G. Toussaint, M. Chatenet, *Journal of Power Sources* 229 (2013) 123-132.
- [343] F.R. McLarnon, E.J. Cairns, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 645-656.
- [344] J. Zaffran, M.B. Stevens, C.D.M. Trang, M. Nagli, M. Shehadeh, S.W. Boettcher, M. Caspary Toroker, *Chemistry of Materials* (2017) 4761–4767.
- [345] Y. Liu, C. Chang, D. Zhang, Y. Wu, *Progress in Natural Science: Materials International* 23 (2013) 593-597.
- [346] B.J. Hertzberg, A. Huang, A. Hsieh, M. Chamoun, G. Davies, J.K. Seo, Z. Zhong, M. Croft, C. Erdonmez, Y.S. Meng, D. Steingart, *Chemistry of Materials* 28 (2016) 4536-4545.
- [347] J. Suntivich, E.E. Perry, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *Electrocatalysis* 4 (2012) 49-55.
- [348] P. Cui, J. Lee, E. Hwang, H. Lee, *Chemical communications* 47 (2011) 12370-12372.
- [349] J.Y. Lee, T.C. Tan, *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990) 1402-1408.
- [350] A. Bergmann, E. Martinez-Moreno, D. Teschner, P. Chernev, M. Gliech, J.F. de Araujo, T. Reier, H. Dau, P. Strasser, *Nature communications* 6 (2015) 8625-8632.
- [351] M. Minakshi, P. Singh, T.B. Issa, S. Thurgate, R. De Marco, *Journal of Power Sources* 153 (2006) 165-169.
- [352] D. Balachandran, D. Morgan, G. Ceder, *Journal of Solid State Chemistry* 166 (2002) 91-103.
- [353] V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, I.V. Vergilov, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 21 (1988) L199.
- [354] Y.-C. Liu, J.A. Koza, J.A. Switzer, *Electrochimica Acta* 140 (2014) 359-365.
- [355] J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 111-119.
- [356] M. Schulze, M. Lorenz, N. Wagner, E. Gülzow, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 365 (1999) 106-113.

- [357] D. Pletcher, X. Li, S.W.T. Price, A.E. Russell, T. Sönmez, S.J. Thompson, *Electrochimica Acta* 188 (2016) 286-293.
- [358] Y.E. Roginskaya, O.V. Morozova, E.N. Lubnin, Y.E. Ulitina, G.V. Lopukhova, S. Trasatti, *Langmuir* 13 (1997) 4621-4627.
- [359] R. Boggio, A. Carugati, S. Trasatti, *J Appl Electrochem* 17 (1987) 828-840.
- [360] K.K. Lee, W.S. Chin, C.H. Sow, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 17212-17248.
- [361] X. Liu, R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Adv Mater* 24 (2012) 2148-2153.
- [362] G. Liu, X. Li, H. Wang, Y. Rong, Z. Ku, M. Xu, L. Liu, M. Hu, Y. Yang, H. Han, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 1475-1480.
- [363] M.S. Burke, M.G. Kast, L. Trotochaud, A.M. Smith, S.W. Boettcher, *J Am Chem Soc* 137 (2015) 3638-3648.
- [364] L. Trotochaud, S.L. Young, J.K. Ranney, S.W. Boettcher, *J Am Chem Soc* 136 (2014) 6744-6753.
- [365] M.E.G. Lyons, S. Floquet, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 5314-5335.
- [366] D.B. Meadowcroft, *Nature* 226 (1970) 847-848.
- [367] A. Kahoul, P. Nkeng, A. Hammouche, F. Naamoune, G. Poillerat, *Journal of Solid State Chemistry* 161 (2001) 379-384.
- [368] E. Ríos, H. Reyes, J. Ortiz, J.L. Gautier, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2705-2711.
- [369] V. Nikolova, P. Iliev, K. Petrov, T. Vitanov, E. Zhecheva, R. Stoyanova, I. Valov, D. Stoychev, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 727-733.
- [370] F. Švegl, B. Orel, I. Grabec-Švegl, V. Kaučič, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4359-4371.
- [371] A. La Rosa-Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 24021-24029.
- [372] M.D. Koninck, S.C. Poirier, B. Marsan, *J. Electrochem. Soc.* 153 (11) (2006) A2103.
- [373] B. Chi, H. Lin, J. Li, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 4763-4768.
- [374] G. Spinolo, S. Ardizzone, S. Trasatti, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 423 (1997) 49-57.
- [375] D. Gu, F. Schuth, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 313-344.
- [376] H. Tüysüz, C.W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt, F. Schüth, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 11510-11517.
- [377] A. Ruplecker, F. Kleitz, E.-L. Salabas, F. Schüth, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 485-496.
- [378] I. Nikolov, R. Darkaoui, E. Zhecheva, R. Stoyanova, N. Dimitrov, T. Vitanov, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 429 (1997) 157-168.

- [379] R.N. Singh, J.P. Pandey, N.K. Singh, B. Lal, P. Chartier, J.F. Koenig, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1911-1919.
- [380] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1961-1968.
- [381] T. Egami, S.J.L. Billinge, *Underneath the Bragg peaks structural analysis of complex materials*, Pergamon Press ed., Oxford, 2004.
- [382] M. Casas-Cabanas, G. Binotto, D. Larcher, A. Lecup, V. Giordani, J.M. Tarascon, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 1939-1947.
- [383] Z. An, J. He, X. Shu, Y. Wu, *Chemical Communications* (2009) 1055-1057.
- [384] Y. Wang, C. Zhang, Y. Yu, R. Yue, H. He, *Catalysis Today* 242, Part B (2015) 294-299.
- [385] J. Bao, X. Zhang, B. Fan, J. Zhang, M. Zhou, W. Yang, X. Hu, H. Wang, B. Pan, Y. Xie, *Angewandte Chemie International Edition* 54 (2015) 7399-7404.
- [386] T.Y. Ma, Y. Zheng, S. Dai, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 8676-8682.
- [387] S.H. Oh, R. Black, E. Pomerantseva, J.-H. Lee, L.F. Nazar, *Nat Chem* 4 (2012) 1004-1010.
- [388] F. Cheng, J. Chen, *Nat Chem* 4 (2012) 962-963.
- [389] Y. Sun, G. Ji, M. Zheng, X. Chang, S. Li, Y. Zhang, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 945-952.
- [390] S. Haffer, T. Walther, R. Köferstein, S.G. Ebbinghaus, M. Tiemann, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 24471-24478.
- [391] C. Dickinson, W. Zhou, R.P. Hodgkins, Shi, Zhao, He, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 3088-3095.
- [392] J. Zhu, Q. Gao, *Microporous and Mesoporous Materials* 124 (2009) 144-152.
- [393] J. Rosen, G.S. Hutchings, F. Jiao, *Journal of Catalysis* 310 (2014) 2-9.
- [394] A. Lu, D. Zhao, Y. Wan, *RSC Nanoscience & Nanotechnology*, 1st Ed., 2010.
- [395] E.B. Castro, C.A. Gervasi, *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 1163-1170.
- [396] B. Chi, J. Li, Y. Han, Y. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 605-610.
- [397] J.A. Koza, Z. He, A.S. Miller, J.A. Switzer, *Chemistry of Materials* 24 (2012) 3567-3573.
- [398] X. Liu, Z. Chang, L. Luo, T. Xu, X. Lei, J. Liu, X. Sun, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 1889-1895.
- [399] A.C. Queiroz, F.H.B. Lima, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 707 (2013) 142-150.
- [400] F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao, J. Chen, *Nat Chem* 3 (2011) 79-84.
- [401] Y. Tan, C. Wu, H. Lin, J. Li, B. Chi, J. Pu, L. Jian, *Electrochimica Acta* 121 (2014) 183-187.
- [402] L. Huang, D. Chen, Y. Ding, S. Feng, Z.L. Wang, M. Liu, *Nano Lett.* 13 (2013) 3135-3139.
- [403] F. Lin, S.W. Boettcher, *Nat Mater* 13 (2014) 81-86.

- [404] M.I. Godinho, M.A. Catarino, M.I. da Silva Pereira, M.H. Mendonça, F.M. Costa, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4307-4314.
- [405] E. Rios, J.L. Gautier, G. Poillerat, P. Chartier, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1491-1497.
- [406] Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 3517-3523.
- [407] R.M. Rojas, D. Kovacheva, K. Petrov, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 3263-3267.
- [408] J.F. Marco, J.R. Gancedo, J. Ortiz, J.L. Gautier, *Applied Surface Science* 227 (2004) 175-186.
- [409] J.G. Kim, D.L. Pugmire, D. Battaglia, M.A. Langell, *Applied Surface Science* 165 (2000) 70-84.
- [410] M.W. Nydegger, G. Couderc, M.A. Langell, *Applied Surface Science* 147 (1999) 58-66.
- [411] D. Chanda, J. Hnát, M. Paidar, K. Bouzek, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 5713-5722.
- [412] W.T. Hong, M. Risch, K.A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, Y. Shao-Horn, *Energy & Environmental Science* 8 (2015) 1404-1427.
- [413] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catalysis* 2 (2012) 1765-1772.
- [414] J. Suntivich, K.J. May, H.A. Gasteiger, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Science* 334 (2011) 1383-1385.
- [415] J. Landon, E. Demeter, N. İnoğlu, C. Keturakis, I.E. Wachs, R. Vasić, A.I. Frenkel, J.R. Kitchin, *ACS Catalysis* 2 (2012) 1793-1801.
- [416] P.W. Menezes, A. Indra, N.R. Sahraie, A. Bergmann, P. Strasser, M. Driess, *ChemSusChem* 8 (2015) 164-171.
- [417] J. Rosen, G.S. Hutchings, F. Jiao, *J Am Chem Soc* 135 (2013) 4516-4521.
- [418] L. Trotochaud, J.K. Ranney, K.N. Williams, S.W. Boettcher, *J Am Chem Soc* 134 (2012) 17253-17261.
- [419] J. Bao, X. Zhang, B. Fan, J. Zhang, M. Zhou, W. Yang, X. Hu, H. Wang, B. Pan, Y. Xie, *Angewandte Chemie* 54 (2015) 7399-7404.
- [420] Y. Sun, S. Gao, F. Lei, J. Liu, L. Liang, Y. Xie, *Chemical Science* 5 (2014) 3976-3982.
- [421] D. Gu, F. Schuth, *Chemical Society reviews* 43 (2014) 313-344.
- [422] M. Görlin, J. Ferreira de Araújo, H. Schmies, D. Bernsmeier, S. Dresp, M. Gliech, Z. Jusys, P. Chernev, R. Kraehnert, H. Dau, P. Strasser, *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017) 2070-2082.
- [423] J.R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A.T. Bell, T.D. Tilley, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 19022-19029.

- [424] M. Bajdich, M. García-Mota, A. Vojvodic, J.K. Nørskov, A.T. Bell, *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013) 13521-13530.
- [425] H.-Y. Wang, S.-F. Hung, H.-Y. Chen, T.-S. Chan, H.M. Chen, B. Liu, *Journal of the American Chemical Society* 138 (2016) 36-39.
- [426] L. Trotochaud, J.K. Ranney, K.N. Williams, S.W. Boettcher, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 17253-17261.
- [427] F. Jiao, A.H. Hill, A. Harrison, A. Berko, A.V. Chadwick, P.G. Bruce, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 5262-5266.
- [428] X. Lai, G. Shen, P. Xue, B. Yan, H. Wang, P. Li, W. Xia, J. Fang, *Nanoscale* 7 (2015) 4005-4012.
- [429] X. Deng, W.N. Schmidt, H. Tüysüz, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 6127-6134.
- [430] M. Cabo, E. Pellicer, E. Rossinyol, P. Solsona, O. Castell, S. Suriñach, M.D. Baró, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 3671-3681.
- [431] M. Cabo, E. Pellicer, E. Rossinyol, M. Estrader, A. López-Ortega, J. Nogués, O. Castell, S. Suriñach, M.D. Baró, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 7021-7032.
- [432] J. Haenen, W. Visscher, E. Barendrecht, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 208 (1986) 323-341.
- [433] X. Liu, C.T. Prewitt, *Physics and Chemistry of Minerals* 17 (1990) 168-172.
- [434] H.S.C. O'Neill, *Mineralogical Magazine* 67 (2003) 547-554.
- [435] R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976) 751-767.
- [436] Z. Chen, C.X. Kronawitter, B.E. Koel, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 29387-29393.
- [437] L.A. De Faria, M. Prestat, J.F. Koenig, P. Chartier, S. Trasatti, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1481-1489.
- [438] A.C. Tavares, M.A.M. Cartaxo, M.I. da Silva Pereira, F.M. Costa, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 464 (1999) 187-197.
- [439] A.C. Tavares, M.I. da Silva Pereira, M.H. Mendonça, M.R. Nunes, F.M. Costa, C.M. Sá, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 449 (1998) 91-100.
- [440] Z.X. Shen, C.K. Shih, O. Jepsen, W.E. Spicer, I. Lindau, J.W. Allen, *Physical Review Letters* 64 (1990) 2442-2445.
- [441] A. Fujimori, F. Minami, *Physical Review B* 30 (1984) 957-971.
- [442] M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R.S.C. Smart, *Surface and Interface Analysis* 41 (2009) 324-332.

- [443] T. Choudhury, S.O. Saied, J.L. Sullivan, A.M. Abbot, *Journal of Physics D: Applied Physics* 22 (1989) 1185.
- [444] E. Laviron, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 105 (1979) 35-42.
- [445] S.E. Creager, T.T. Wooster, *Analytical Chemistry* 70 (1998) 4257-4263.
- [446] W.H. Mulder, J.H. Sluyters, T. Pajkossy, L. Nyikos, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 285 (1990) 103-115.
- [447] V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, I.V. Vergilov, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 21 (1988) L199.
- [448] Z.V. Marinković Stanojević, N. Romčević, B. Stojanović, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 903-907.
- [449] V.G. Ivanov, M.V. Abrashev, M.N. Iliev, M.M. Gospodinov, J. Meen, M.I. Aroyo, *Physical Review B* 82 (2010) 024104.

Résumé

Les accumulateurs métal-air possèdent des densités d'énergie théoriques très élevées, et sont considérés comme de candidats idéaux en vue d'une rupture technologique dans les domaines des véhicules électriques et du stockage stationnaire à grande échelle. Un accumulateur métal-air opérant dans un électrolyte aqueux est peu coûteux, plus sûr, recyclable et a une faible empreinte environnementale. Ainsi, l'aboutissement de cette technologie naissante serait une alternative crédible aux accumulateurs Li-ion qui ont atteint un niveau de maturité technologique. Toutefois, le principal verrou scientifique à lever pour amener ces systèmes dans une réalité commerciale, concerne le développement d'électrodes à air bifonctionnelles. Cela nécessite la conception de catalyseurs peu coûteux et performants vis-à-vis des réactions de réduction (décharge) et de dégagement du dioxygène (charge). Les études ont porté sur la préparation de dérivés du graphène, de cobaltites et de matériaux composites carbone/oxyde. Des caractérisations physicochimiques ont permis d'accéder à une meilleure compréhension des effets induits par leur composition, leurs propriétés électroniques et morphostructurales. Des expériences ont été conduites pour séparer les effets induits par la nature chimique du support carboné de ceux résultant de l'incorporation d'hétéroatomes ou des propriétés de surface des cobaltites. En outre, une partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'effet de la nature chimique de l'électrolyte (LiOH et K_2ZnOH_4) sur l'activité et la stabilité des nanoparticules de Co_3O_4 supportées sur oxyde de graphène réduit et bi-dopé à l'azote et au soufre lors l'électrocatalyse du dioxygène.

Mots clés : Accumulateurs métal-air, électrocatalyse du dioxygène, graphène, hétéroatomes, cobaltites, électrolyte, électrode à air.

Abstract

Rechargeable metal-air batteries exhibit high theoretical energy densities, and could be an ideal candidate for a technological breakthrough in the field of electric vehicles and large-scale stationary energy storage. Aqueous metal-air batteries are low-cost, safe, recyclable, and have environmental footprint. Thus, the outcome of this emerging technology could offer a credible alternative to Li-ion batteries, which are reaching a technology readiness level. However, the main scientific challenge to bring these systems into a commercial reality concerns the development of bifunctional air electrodes. This requires the design of low-cost, stable and efficient catalysts for both oxygen reduction (discharge) and oxygen evolution reactions (charge). The present work focuses on various investigations of electrocatalysts derived from graphene, cobaltites and carbon/oxide composites. The main objective was the better understanding of the effects induced by their composition, their electronic and morphostructural properties on the catalytic activity and stability of materials towards oxygen electrocatalysis. Experiments were thereby conducted in order to be able to separate effects induced by chemical nature of the carbon substrate from those resulted in the incorporation of heteroatoms or from the spinel cobaltites surface properties. In addition, a part of this study dealt with the impact of the chemical nature of the electrolyte (LiOH and K_2ZnOH_4) encountered in real aqueous alkali Li-air and Zn-air batteries on the activity and stability of $Co_3O_4/N,S$ -RGO nanocomposites towards oxygen electrocatalysis.

Keywords: Rechargeable metal-air battery, oxygen electrocatalysis, graphene, heteroatoms, cobaltites, electrolyte, air electrode.