

# Etude des matériaux $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ et $\text{Pr}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ comme cathode de pile zinc-air

M. Rekaik<sup>1</sup>, M. Ferkhi<sup>2</sup>

1. Université de jijel (mrekaik@yahoo.fr)

2. Université de jijel (ferkhimosbah1@gmail.com)

## Résumé

Les piles zinc-air sont des systèmes électrochimiques dont la réaction de réduction d'oxygène se fait au niveau de la cathode. Un des grands avantages de ces piles est que le composé réactif cathodique, l'oxygène, n'est pas contenu dans la pile mais dans l'air environnant, libérant de la place et de la masse pour mettre une plus grande quantité de composé anodique et aboutir à des énergies massives élevées.

Notre travail se focalise sur la synthèse et la mise en œuvre des matériaux  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  et  $\text{Pr}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$  qui peuvent présenter, en terme de leur application possible comme matériau de cathode de piles alcalines à des températures ambiantes, de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis la réaction de réduction d'oxygène (RRO). L'étude de ces matériaux est basée sur son utilisation comme cathode sous forme de disque tournant (RDE) à différentes vitesses de rotation. Le matériau a été synthétisé sous forme de poudres par la méthode sol-gel.

Les propriétés structurelle, morphologique de ces matériaux de cathode ont été étudiées et caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB).

**Mots clefs : Pile zinc-air, Cathode; RRO, EDT.**

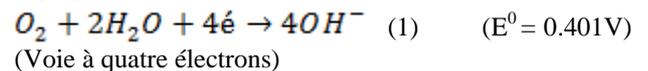
## 1. Introduction

La réaction de réduction de l'oxygène (RRO) est importante, d'une part dans la variété des processus électrochimiques et technologies, y compris la corrosion, les capteurs, les piles à combustible [1], les batteries métal-air [2-5]. La RRO, à la cathode est l'un des facteurs les plus importants qui influent sur la performance d'une pile à combustible et des électrocatalyseurs efficaces sont cruciaux pour l'occurrence de la RRO avec la densité de courant désirée, overpotential et la stabilité [6-8]. La cinétique de cette réaction ainsi que son mécanisme dépend de plusieurs facteurs notamment le milieu électrolytique, la structure de surface [9-12], le pH et le type de support. Sachant que La cinétique lente de la RRO est en grande partie responsable des pertes de tension dans les piles à combustible à basse température [13,14].

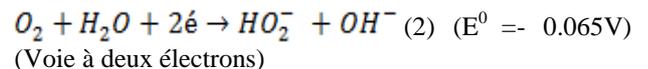
L'électrode à disque tournant (EDT) est une technique simple et pratique pour étudier le mécanisme des

réactions électrochimiques et déterminer ses paramètres cinétiques [15]. Il permet aussi d'étudier l'activité d'un matériau dans des conditions de transfert de masse rapide et bien définies [16, 17,18].

Les applications de réactions de réduction de l'oxygène (RRO) sont fortement dépendantes des produits concernés, soit  $\text{OH}^-$  ou  $\text{HO}_2^-$  [19]. Cette RRO peut se poursuivre directement par un procédé à quatre électrons ou par une voie à deux électrons [20], donnant lieu respectivement en milieu alcalin, aux réactions suivantes :



et



Le passage direct ou par un peroxyde dépend du choix du catalyseur. Selon Yeager [21], le passage par 2 ou par 4 électrons dépendrait de la vitesse de désorption de l'ion peroxyde. Ainsi si la vitesse de désorption est élevée, la réduction se ferait en deux étapes avec un intermédiaire peroxyde présent en solution alors que si la vitesse est faible, l'oxygène serait réduit en eau. Tandis que la réaction de réduction d'oxygène se produit principalement par la voie de quatre électrons sur les électrocatalyseurs de métaux nobles (par exemple, Pt, alliage de platine et dérivé de platine, l'argent, le palladium) et les Oxydes (pérovskites, pyrochlores), elle procède principalement par la voie de peroxyde sur le carbone, le graphite, l'or, le mercure et la plupart des oxydes de métaux de transition [20,22].

Le présent travail vise à la synthèse des oxydes  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  et  $\text{Pr}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ , suivi de ses caractérisations structurales, morphologiques et électrochimiques.

## 2. Matériel et méthodes

Dans ce travail, la méthode citrate utilisée pour élaborer les matériaux  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  et  $\text{Pr}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ . Pour cela, en utilisant les sels métalliques de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , comme produits de départ. On les dissout dans l'eau distillée sous moyenne agitation magnétique à la température ambiante. Un excès d'acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) est ensuite ajouté goutte à goutte comme agent de complexation. La solution est laissée sous une

agitation moyenne à température comprise entre 70-80 °C jusqu'à l'obtention d'un gel (mélange visqueux). Ce gel est ensuite séché à l'étuve sous 120 °C. La poudre amorphe obtenue a été soumise à un programme de frittage décrit comme suit : l'oxyde est fritté à 350 et 550 °C pendant 1 h pour éliminer les produits organiques et les nitrates résiduels. Enfin, la poudre restante a été traitée thermiquement à 1000 °C pendant 5h. L'échantillon a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification de la phase et l'évaluation de la pureté.

A cet effet, le diffractomètre utilisé pour analyser l'échantillon est model PANalyticalX'pert, avec un matériau d'anode est Cu-K $\alpha$ 1 ( $\lambda_{Cu}$ =1,54056 Å).

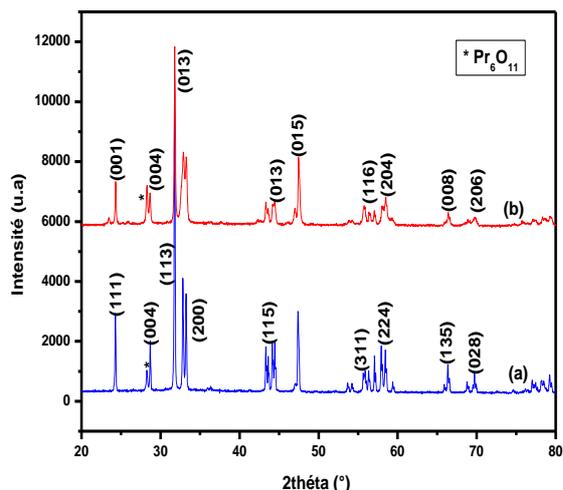
La morphologie de l'oxyde a été examinée par la microscopie électronique à balayage (MEB) avec un model SU-70 Hitachi Feg SEM fitted.

Les études des propriétés électrochimiques ont utilisé un système à trois électrodes dans une solution électrolytique de NaOH 0,5 M. ces trois électrodes sont : l'électrode auxiliaire ou contre électrode est un fil de platine, l'électrode de référence est l'électrode au calomel saturée E.S.C et l'électrode de travail qui est une pastille .L'activité de l'RRO de l'échantillon a été étudiée par la technique de l'électrode à disque tournante (EDT) à l'aide d'un potentiostat électrochimique Solartron SI 1287, et en utilisant un potentiel comprise entre -0,2 et -0,9 V avec une vitesse de balayage 5 mV / s à différentes vitesses de rotation (400, 900, 1225,1600 et 2500 rpm).

### 3. Résultats et discussions

#### 3.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure I représente le diffractogramme des matériaux de nickelates de praséodyme.



**Figure I.** Diffractogramme des Rayons X correspond aux matériaux :a) Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, b) Pr<sub>1.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ni<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub>. Les diffractogrammes des rayons X (DRX) précédents montrent que les matériaux synthésés sont purs en se basant sur les travaux réalisés [23,24] et selon la base de donner (JCPDF#340314).

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

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

**Tab I** Paramètres de maille des matériaux à base de Praséodyme.

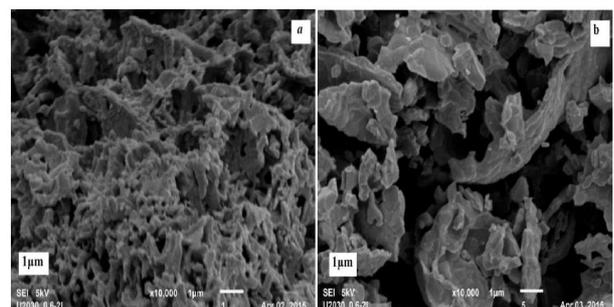
Composé	a, b, c [Å]	Système cristallin	Groupe d'espace	V(Å <sup>3</sup> )	D (Å)
Pr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	5.4571 5.3955 12.4407	Ortho	Bmab	366.3	398. 31
Pr <sub>1.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> Ni <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub>	3.8183 3.8183 12.5014	Tértag	I4/mmm	182.26 6	474. 04

Le calcul des paramètres de maille à l'aide du logiciel celref 3 nous permet de déduire que le composé Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> se cristallise dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace Bmab et des paramètres a= 5.4571 Å, b= 5.3955Å et c=12.4407Å, le dopage de cette structure par un élément tel que le Strontium de rayon r=1.31Å et le Cobalt r =0.75Å entraîne une diminution de ces paramètres en allant de 5.45 Å à 3.80 Å

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

#### 3.2 Etude de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images par microscopie électronique à balayage sont illustrées sur la figure II.



**Figure II.** Images du MEB des poudres de a) Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> et b) Pr<sub>1.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ni<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> frittées à 1000 °C pendant 5h.

On constate pour l'échantillon non dopée qu'il existe une seule phase homogène, la porosité et la taille des grains sont identiques. D'autre part, on voit clairement de petits cristaux qui sont sous forme de grands grains. Cependant, l'échantillon dopée (Pr<sub>1.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ni<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub>) est plus poreux par rapport à l'échantillon non dopée ce qui certainement influe positivement sur les propriétés de diffusion des molécules d'oxygènes au sein du matériau lors de la réaction de réduction d'oxygène.

## Conclusion

La réduction électro-catalytique de l'oxygène dans les phases de la famille Ruddlesden-Popper (RP) de nickelâtes de parasydium dopé au Sr ( $x = 0,05$  et  $y = 0,05$ ) dans le site de Pr et dopé au cobalt dans le site de Nickel  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_4$  a été étudiée.

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

Le dopage par les ions de  $\text{Sr}^{2+}$  et par le cobalt améliore les performances de l'électrode progressivement.

## Références

- [1] J. C. Haug, R. K. Sen, and E. Yeager, "Oxygen reduction on platinum in 85% orthophosphoric acid," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, no. 5, 1979, pp. 786–792.
- [2] A.A. Gewirth, M.S.Thorum, Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges. *Inorg. Chem.* 49, 2010, 3557-3566.
- [3] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B.Sompalli, F.T.Wagner, Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal.*, 56, B 2005, 9-35.
- [4] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, H.Yokokawa, *Handbook of Fuel Cells :Fundamentals, Technology and Applications*. Wiley: Chichester, England, 2003.
- [5] F.T. Wagner, B. Lakshmanan, M.F. Mathias *Electrochemistry and the Future of the Automobile*. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 2010, 2204-2219.
- [6] B.C.H. Steele, A. Heinzl, "Materials for fuel cell technologies", *Nature* 414, 2001, 345–352.
- [7] B. Wang, "Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction" *J. Power Sources*, 152, 2005, 1–15.
- [8] B. Lim, M.J. Jiang, P.H.C. Camargo, E.C. Cho, J. Tao, X.M. Lu, Y.M. Zhu, Y.N. Xia, "Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction", *Science*, 324, 2009, 1302–1305.
- [9] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, "Gold nanoparticles synthesized in a water-in-oil microemulsion: electrochemical characterization and effect of the surface structure on the oxygen reduction reaction", *J. Electroanal. Chem.* 574, 2004, 185-196.
- [10] S. Strbac, R.R. Adzic, "The influence of  $\text{OH}^-$  chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions" *J. Electroanal. Chem.* 403, 1996, 169-181.
- [11] M.S. El-Deab, T. Ohsaka, "Quasi-reversible two-electron reduction of oxygen at gold electrodes modified with a self-assembled submonolayer of cysteine", *Electrochem. Commun.* 5, 2003, 214-219.
- [12] E.R. Vago, K. De Weldige, M. Rohwerder, "Electroreduction of oxygen on octadecylmercaptan self-assembled monolayers", *Fresenius J. Anal. Chem.* 353, 1995, 316-319.
- [13] H.A. Gasteiger, W. Gu, R. Makharia, M.F. Mathias, B. Sompalli, Beginning-of-life MEA performance: efficiency loss contributions, in: Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA (Eds.), *Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology, Applications*, vol. 3, Wiley, Chichester, UK, 2003, p. 593.
- [14] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T.Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", *Applied Catalysis B* 56, 2005, 9–35.
- [15] S.J. Amirfakhri, J.L. Meunier, D.Berk, "A comprehensive study of the kinetics of hydrogen peroxide reduction reaction by rotating disk electrode", *J. Electrochimica Acta* 114, 2013, 551– 559.
- [16] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [17] C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett, *Electrochemistry*, Oxford Science Publications, 1993, p. 151 (Chapter 8).
- [18] P. Monk, *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*, John Wiley and Sons, England, 2001, p. 198.
- [19] C.C. Chang, T.C. Wen, "An investigation of thermally prepared electrodes for oxygen reduction in alkaline-solution", *Materials Chemistry and Physics* 47, 1997, 203-210.
- [20] E. Yeager, "Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media", *Electrochimica Acta* 29, 1984, 1527-1537.
- [21] S. Yoshimoto, E. Tsutsumi, K. Suto, Y. Honda, K. Itaya, *Chemical Physics*, 319, 2005, 147-158.
- [22] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley and Sons, New York, 1992, pp. 21–112.
- [23] A. Grimaud, F. Mauvy, J.M. Bassat, S. Fourcade, M. Marrony, J.C. Grenier, "Hydration and transport properties of the  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  compounds as  $\text{H}^+$ -SOFC cathodes", *Materials Chemistry*, 22, 2012 16017-16025.
- [24] O. Tiphanie, Thèse de Doctorat, "Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température", Université de Bordeaux I, 2012.