



HAL
open science

Revêtements protecteurs à base d'oxyde de cobalt, de titane ou de cérium pour la cathode de nickel des piles à combustible à carbonates fondus.

Leonardo Mendoza Blanco

► To cite this version:

Leonardo Mendoza Blanco. Revêtements protecteurs à base d'oxyde de cobalt, de titane ou de cérium pour la cathode de nickel des piles à combustible à carbonates fondus.. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2003. English. NNT: . pastel-00001299

HAL Id: pastel-00001299

<https://pastel.hal.science/pastel-00001299>

Submitted on 23 Jun 2005

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Ecole Doctorale « Chimie physique et chimie analytique de Paris centre »

Spécialité :

CHIMIE ANALYTIQUE

Présentée par
Leonardo MENDOZA BLANCO

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Revêtements protecteurs à base d'oxyde de cobalt, de titane ou de cérium pour la cathode de nickel des piles à combustible à carbonates fondus

Soutenue le 17 Octobre 2003

devant le jury composé de :

M. Didier DEVILLIERS

Président

M. Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS

Rapporteur

M. Pierre TAXIL

Rapporteur

M. Michel CASSIR

Directeur de thèse

M^{me}. Anouk GALTAYRIES

Examineur

M. Gustavo DELGADO

Membre invité

A mis padres , Juan Ramon y Maria

Que Dios los guarde

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une coopération scientifique entre l'ENSCP et l'Université Nationale Autonome de Nicaragua, à Leon (UNAN-Leon). Je voudrais remercier le gouvernement français à travers le Ministère des Affaires Etrangères, la Coopération Régionale et l'Ambassade de France au Nicaragua, pour l'attribution de la bourse doctorale qui m'a permis de réaliser ce travail. Je remercie également MM. Michel CASSIR et Gustavo DELGADO responsables de cette coopération pour avoir accepté ma candidature.

Je tiens à remercier M. Daniel LINCOT, directeur du « Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (LECA) » à l'ENSCP, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour ses encouragements durant ces trois années de thèse.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à M. Michel CASSIR, responsable de l'équipe « pile à combustible » au sein du LECA, pour avoir dirigé cette thèse, pour son soutien et ses encouragements, pour m'avoir permis d'établir un grand nombre de collaborations scientifiques fructueuses et, finalement, pour l'amitié qui m'a témoigné tout au long de mon séjour en France.

Mes respectueux remerciements à M. Didier DEVILLIERS, Professeur à l'Université de Paris VI, qui a bien voulu accepter de participer au jury de cette thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à MM. Pierre TAXIL, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS, Directeur de Recherche au LADIR, Thiais, d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie M. Gustavo DELGADO, Professeur au Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'UNAN-Leon, pour m'avoir initié aux études de chimie analytique, pour avoir retenu ma candidature pour l'obtention de la bourse de doctorat, ainsi que pour son amitié et ses encouragements.

Je suis très reconnaissant à Mme. Anouk GALTAYRIES du Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces à l'ENSCP pour s'être intéressée à mon travail de thèse, pour ses conseils, sa disponibilité, sa gentillesse et les discussions dans l'interprétation de résultats ESCA.

J'adresse mes remerciements à Loreto DAZA et son équipe du CIEMAT, Espagne, pour leur aide et leur collaboration active sur les cathodes poreuses.

Je tiens à remercier M. Alain BILLARD, de l'Ecole des Mines de Nancy, pour les dépôts effectués par pulvérisation cathodique.

J'adresse ma reconnaissance à M. Thierry PAUPORTE du LECA pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, pour sa compétence lors de l'étude par microbalance à quartz des dépôts d'oxyde de cobalt à différentes températures en milieu aqueux.

Je suis très heureux d'exprimer mes remerciements à M. Jacques CHIVOT, Ingénieur au CEA-Saclay, pour sa précieuse collaboration sur les aspects thermodynamiques, ainsi que pour sa rigueur et ses conseils avisés lors de la rédaction de cette thèse. Il m'a toujours manifesté son soutien et son amitié durant mon séjour en France, je lui en suis reconnaissant.

Je souhaite également transmettre ma reconnaissance à Mme. Rita BADDOUR du LADIR à Thiais, pour s'être intéressée à ce travail et avoir mis à ma disposition ses compétences lors de la caractérisation des dépôts par Spectroscopie RAMAN.

Je remercie Mlle. Armelle RINGUEDE, Chargée de Recherche au LECA, pour sa lecture attentive, ses corrections, ses remarques avisées lors de la rédaction de ce manuscrit, ainsi que pour les discussions que nous avons pu avoir sur ce travail.

Je voudrais remercier Mme. Andrée Kahn, du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide à l'ENSCP, pour sa disponibilité, la formation qu'elle m'a donnée sur la diffraction des rayons X et pour sa gentillesse.

Tout particulièrement, je voudrais exprimer ma sincère reconnaissance à Anne VARENNE, Vincent CROS et leur petit Jules, pour leur accueil très chaleureux, leur amitié, leur soutien sans limites et leur précieuse aide. Ils m'ont fait sentir comme en famille et m'ont permis d'avoir un séjour très agréable en France.

Je tiens à remercier, toute la famille CASSIR : Claudia, Nadim et Tristan, pour leur amitié et le soutien qu'ils m'ont témoigné durant ces quatre ans à Paris.

Je voudrais remercier Mme. Jeanne Marie ROUSSEAUD du CROUS de Paris et toute l'équipe de travail du Service des Boursiers Etrangers, pour la gestion très efficace de la bourse de doctorat qui m'a été attribuée.

Je remercie aussi tous les membres du Laboratoire pour leur aide, leur sympathie et la bonne ambiance qu'ils font régner, en particulier, Emmanuel, Valérie, Elisabeth, Sophie, Stéphanie, Thomas, Denis, Aurélie, Gonzalo, Rodrigo et tant d'autres

J'adresse également mes remerciements à Elena, Helmut, et à mes amis « latinos » : Edson, Pierre, Omar, et Francisco qui m'ont témoigné leur amitié au cours de ces quatre années en France.

Je dédie particulièrement ce travail, en lui exprimant ma profonde reconnaissance, à ma femme, Maria José, pour son amour sans limites, pour son soutien, sa patience, pour ses

encouragements dans les moments difficiles et le courage dont elle a fait preuve tout au long de mes quatre ans en France.

Je ne peux pas oublier le soutien de toute ma famille, mes parents : Alba et Hugo, mes frères Hugo, Douglas et Harold, de mon oncle Juan Baustista et ma tante Rosario, ma grande mère Isabel, mes tantes Mercedes, Maritza et Cecilia et tout le reste de la famille.



SOMMAIRE

Préambule	11
Chapitre I- Introduction	15
I.1- Problématique énergétique et piles à combustible	15
I.2- Piles à combustible	18
I.2.1- Définition.....	18
I.2.2- Types de piles à combustible.....	18
I.3- Piles à combustible à carbonates fondus (MCFC)	20
I.3.1- Description générale d'une pile à combustible à carbonates fondus.....	20
I.3.2- Propriétés physiques et domaine d'oxoacidité des carbonates fondus.....	23
<i>I.3.2.1- Cas des carbonates alcalins purs.....</i>	<i>25</i>
<i>I.3.2.2- Cas d'un mélange de carbonates.....</i>	<i>25</i>
I.4- Problématique des piles à combustible à carbonates fondus (MCFC)	27
I.4.1- Dissolution de la cathode à base de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$	27
I.4.2- Matériaux cathodiques de substitution.....	28
I.5- Objectifs de l'étude.....	30
I.6- Méthodologie de l'étude.....	31
Chapitre II- Dépôt d'oxyde de cobalt par coulométrie à potentiel contrôlé sur substrat de nickel dense à température ambiante	35
II.1.- Optimisation de la formation du dépôt.....	36
II.1.1- Comportement en solution aqueuse du cobalt à température ambiante.....	36
II.1.2- Conditions de la formation du dépôt électrochimique.....	38
<i>II.1.2.1- Choix de l'électrolyte et du pH de formation du dépôt.....</i>	<i>40</i>
<i>II.1.2.2- Choix du potentiel d'électrolyse pour la formation du dépôt.....</i>	<i>42</i>
<i>II.1.2.3- Analyse de l'épaisseur des dépôts en fonction du pH et de la durée d'électrolyse.....</i>	<i>44</i>
<i>II.1.2.4- Influence de l'état de surface du substrat.....</i>	<i>45</i>

II.1.3-Caractérisation des dépôts avant séjour dans les carbonates fondus.....	46
II.1.3.1- Analyse par Spectroscopie de photoélectrons induits par RX, ESCA..	46
II.1.3.2- Analyse par diffraction de rayons X.....	54
II.1.3.3- Voltampérométrie cyclique.	55
II.1.4- Conclusion.....	57
II.2- Etudes chimique et électrochimique des dépôts d'oxyde de cobalt en milieu Li_2CO_3-Na_2CO_3 (52-48 mol %) fondu à 650°C	58
II.2.1- Solubilité du nickel.....	58
II.2.2- Analyse structurale et morphologique ex situ.....	60
II.2.2.1- Analyse par diffraction des rayons X.....	60
II.2.2.2- Analyse par MEB/EDS.....	61
II.2.3- Analyse fine ex situ de la structure et de la composition des dépôts.....	66
II.2.3.1- Analyse par spectroscopie Raman.....	66
II.2.3.2- Analyse par ESCA.....	70
II.2.4- Analyse électrochimique in situ.....	77
II.2.4.1. Chronopotentiométrie à courant nul.....	77
II.2.4.2- Mesure de la conductance par spectroscopie d'impédance.....	80
II.2.4.3- Etude par voltampérométrie cyclique.....	81
II.2.5- Conclusion.....	84
Chapitre III- Electrodépôt d'oxyde de cobalt sur nickel	
à différentes températures.....	89
III.1- Introduction.....	89
III.2- Comportement du cobalt (II) en solution aqueuse en fonction de la température.	
Diagrammes E-pH.....	91
III.2.1- Sélection de données thermodynamiques standard du système Co-H ₂ O et	
établissement des diagrammes d'équilibres E-pH en fonction de la température..	91
III.2.2- Sélection de fonctions thermodynamiques standard : système Co-H ₂ O.....	92
III.2.3- Etablissement des diagrammes d'équilibres E-pH	
du système Co-H ₂ O en fonction de la température.....	95

III.2.4- Solubilité de l'hydroxyde cobalteux $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$	100
III.3- Oxydation électrochimique de Co (II) en milieu nitrate en fonction de la température	102
III.4- Etude de la cinétique de croissance des films d'oxyde de cobalt en milieu nitrate par microbalance à quartz	104
III.4.1- Influence du potentiel d'électrolyse sur la cinétique de croissance des dépôts	105
III.5- Caractérisation des dépôts.....	110
III.5.1- Diffraction des rayons X.....	110
III.5.2- MEB/EDS.....	112
III.6- Caractérisation des dépôts en milieu carbonates fondus.....	114
III.7- Conclusion.....	115
Chapitre IV- Dépôts d'oxyde de cobalt sur du nickel poreux en vue de leur application aux piles à combustible à carbonates fondus (MCFC)... ..	119
IV.1. Présentation de la cathode de piles MCFC.....	120
IV.2- Elaboration des dépôts d'oxyde de cobalt sur nickel poreux.	121
IV.2.1- Influence du potentiel d'électrolyse.....	121
IV.2.2- Influence de la durée d'électrolyse.....	122
IV.3- Caractérisation texturale des dépôts par porosimétrie à mercure.	125
IV.4- Analyse par spectroscopie de photoélectrons, ESCA.....	127
IV.5- Etude par chronopotentiométrie à courant nul dans les carbonates fondus.	129
IV.6- Caractérisation ex situ des matériaux après séjour dans les carbonates fondus..	130
IV.6.1- MEB/EDS.....	130
IV.6.2- Caractérisation texturale des dépôts après séjour en milieu carbonate fondu par porosimétrie à mercure.....	131
IV.6.3- Analyse par diffraction des rayons X.....	133

IV.7- Electrodepôts d'oxydes de cobalt réalisés à différentes températures en milieu aqueux.....	134
IV.8- Conclusion	135
Chapitre V- Etude des dépôts de TiO₂ et de CeO₂ sur substrat de nickel dense par pulvérisation cathodique dans les carbonates fondus.	139
V.1- Introduction.....	139
V.2- Quelques propriétés de TiO₂ et de CeO₂.....	140
V.2.1- TiO ₂	140
V.2.2- CeO ₂	140
V.3- Etude du comportement de dépôts de TiO₂ sur nickel par pulvérisation cathodique en milieu Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52-48 mol %) à 650°C.....	141
V.3.1- Caractérisation morphologique et structurale des dépôts.	141
V.3.1.1- MEB/EDS.	141
V.3.1.2- Diffraction des rayons X.....	143
V.3.2- Etude par chronopotentiométrie à courant nul.....	144
V.3.3- Etude par voltampérométrie cyclique à balayage.	145
V.3.4- Mesure de la conductance par spectroscopie d'impédance.....	147
V.4- Etude du comportement des dépôts de CeO₂ sur nickel par pulvérisation cathodique en milieu Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52-48 mol %) à 650°C.....	148
V.4.1- Caractérisation des dépôts.....	148
V.4.1.1- Analyse par MEB/EDS.	148
V.4.2.2- Analyse par Diffraction des rayons X.	150
V.4.2- Etude par chronopotentiométrie à courant nul.....	151
V.5- Conclusion.....	152
Annexe 1. Partie expérimentale. Mesures électrochimiques.	163
A.1.1- Milieu aqueux.	163
A.1.2- Milieu carbonates fondus.	165

A.2- Techniques de Caractérisation.	169
A.2.1- Diffraction des rayons X :.....	169
A.2.2- Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de diffraction à énergie dispersive (MEB/EDS) :.....	169
A.2.3 : Spectroscopie des photoélectrons (ESCA) :.....	170
A.2.3 : Spectroscopie Raman :.....	171
A.2.4- Microbalance à quartz :.....	171
A.2.5 : Mesures de la conductance par spectroscopie d'impédance :.....	172
A.2.6 : Caractérisation texturale des dépôts par porosimétrie à mercure :.....	173
Annexe 3- Rappels de thermodynamique.	174
A.3.1- Equilibres chimiques :.....	174
A.3.2- Réactions électrochimiques :	175
Annexe 4- Pulvérisation cathodique :.....	176
Références bibliographiques	177

PREAMBULE

Préambule

Les piles à combustible constituent actuellement une des voies envisagées pour résoudre les graves problèmes énergétiques que connaît notre planète, tant sur le plan des ressources que sur celui de l'environnement. La pile à carbonates fondus est parmi les piles dites à haute température celle dont le développement est le plus proche de la phase de commercialisation. Plusieurs prototypes sont en fonctionnement en Europe, aux Etats-Unis et au Japon.

La dissolution de la cathode de nickel de ces piles est un des problèmes essentiels limitant leur durée de vie et leur pénétration sur le marché. La protection de cette cathode par des couches minces d'oxydes résistant mieux à la corrosion permettrait de combiner les bonnes propriétés mécanique et électrocatalytique du nickel à celles des revêtements envisagés. Ces aspects généraux feront l'objet du chapitre I.

La partie essentielle de ce travail sera consacrée à l'optimisation et la caractérisation d'électrodépôts d'oxyde de cobalt ; elle s'articulera en trois chapitres.

Le chapitre II développera tous les aspects concernant l'optimisation de dépôts d'oxyde de cobalt formés à température ambiante par coulométrie à potentiel contrôlé sur des substrats denses de nickel. Diverses caractérisations seront effectuées pour définir la qualité intrinsèque de ces dépôts. Leur comportement au cours et après immersion dans les carbonates fondus sera ensuite étudié par des techniques *ex situ* d'analyse structurale, morphologique et de composition et *in situ* d'analyse électrochimique.

Le chapitre III portera sur l'influence de la température sur la formation des électrodépôts. Cette étude d'optimisation et de caractérisation sera précédée d'une description détaillée des propriétés thermodynamiques des espèces du cobalt en solution aqueuse qui permettront d'avoir une vision plus claire des conditions de formation des dépôts.

Le chapitre IV transposera l'élaboration et la caractérisation de ces dépôts au cas de substrats de nickel poreux, utilisés en tant que cathodes des piles à combustible à carbonates

fondus. Outre les techniques habituelles d'analyse, des études de porosité seront systématiquement menées avant et après immersion dans les carbonates fondus.

Enfin, le chapitre V abordera d'autres types de dépôts dont l'étude a rarement été entreprise dans ce milieu. TiO_2 et CeO_2 seront déposés sur des substrats denses de nickel par pulvérisation cathodique ; leurs propriétés seront mises en évidence avant et après immersion dans les carbonates.

Ce travail combinera l'appréhension de problèmes fondamentaux concernant les matériaux sélectionnés à des aspects pratiques liés à l'amélioration du fonctionnement des piles à combustible à carbonates fondus.

Chapitre I

INTRODUCTION

Chapitre I- Introduction

I.1- Problématique énergétique et piles à combustible

De nos jours, pour pouvoir satisfaire les besoins croissants en énergie de la population aussi bien dans les pays développés que ceux en voie de développement, presque 80 % de la production mondiale d'énergie provient du charbon, du pétrole, du gaz naturel et le reste du nucléaire et des sources renouvelables (éolienne, hydroélectrique, géothermique, etc.) [1]. Toutefois, l'utilisation des ressources fossiles dans de telles proportions pose, d'une part, des problèmes d'environnement, notamment l'émission de CO₂ (gaz à effet de serre) et de gaz polluants (SO₂, NO_x, CO, CH₄, chlorofluorocarbones, particules solides, etc.) et, d'autre part, la question de l'épuisement de ces ressources, notamment celle du pétrole qui au rythme actuel de consommation, est prévu dans une quarantaine d'années [2].

Cependant, plusieurs gouvernements, conscients de cette situation, se sont mis d'accord au Japon en 1997 et ont signé le Protocole de Kyoto qui vise à réduire et à stabiliser les émissions du CO₂ pour la période 2008-2012, à des valeurs correspondant à 1990.

De même, la recherche de nouvelles technologies de production d'énergie dites propres et efficaces, a été encouragée et entreprise dans plusieurs pays, afin de développer des systèmes de conversion ou de production d'énergie électrique moins dépendants des ressources fossiles, et plus respectueux de l'environnement.

C'est ainsi que des systèmes de conversion d'énergie, de stockage ou de production d'énergie ont eu un développement important depuis près de 30 ans, tant d'un point de vue technologique que scientifique ; ces systèmes se regroupent en 4 grandes familles : les cellules photovoltaïques, les batteries au lithium, les super conducteurs et finalement les piles à combustible [3].

Les piles à combustible apparaissent comme l'une des familles les plus prometteuses pour l'utilisation de l'hydrogène et de l'oxygène en vue de produire d'une façon très efficace de l'électricité et de l'eau, avec peu d'émissions de gaz polluants.

Il existe 6 filières de piles à combustible à différents niveaux de développement principalement en Europe, au Japon et aux Etats Unis, et dont les domaines d'application sont déjà très diversifiés : appareils portables (téléphone, microélectronique, etc.), transport

automobile, transport spatial, auxiliaire de puissance (APU), unités de production électrique stationnaire allant de 1 kW jusqu'à 1 MW. Ce sont des systèmes qui ne produisent pratiquement pas de nuisances sonores, puisqu'ils ne comportent pas de composants mécaniques en mouvement, produisent de l'électricité tant qu'il y a du combustible et, pour ceux qui fonctionnent à haute température, peuvent être exploités en mode de cogénération qui permet la production simultanée d'électricité et de chaleur.

Cependant, bien que le principe des piles à combustible ait plus de 160 ans, la mise en pratique a été ralentie au moins en partie à cause du coût des systèmes (surtout au niveau des composants utilisés), jusqu'à présent non compétitifs sur le marché énergétique traditionnel [3]. La recherche de nouveaux matériaux pour une amélioration significative de la durée de vie et des performances des systèmes est donc un facteur essentiel. Il s'agit donc de trouver des matériaux pas trop onéreux et que l'on peut envisager pour une production en masse.

La communauté européenne soutient des recherches technologiques et de démonstration sur les piles à combustible à travers plus de 30 programmes cadre de recherche et de développement (PCRD), le but étant d'harmoniser et de rationaliser les efforts entre les pays membres. Son apport ne cesse d'augmenter, passant de 8 M€ pour la période 1988-1992 à 58 M€ pour le quatrième PCRD (1994-1998) et, pour le cinquième PCRD (1999-2002), la quantité dépasse déjà 59 M€ [4].

Quelques exemples de projets financés par l'Union Européenne, notamment dans le domaine du transport, peuvent être cités [5] :

- Démonstration à Berlin, Copenhague et Lisbonne d'un bus équipé d'une pile PEMFC (pile à combustible à membrane échangeuse de protons) alimentée en hydrogène liquide, en 1998-2003 ;
- ECTOS (*Ecological City Transport System*) : des bus, alimentés par de l'hydrogène produit par électrolyse à partir d'énergie renouvelable doivent fonctionner à Reykjavik entre 2001 et 2005;
- CUTE (*Clean Urban Transport for Europe*) : programme prévu jusqu'en 2006 en partenariat avec Daimler-Chrysler : 27 bus Evobus seront testés dans 9 villes européennes ;
- FEBUSS : synergie entre les piles pour applications stationnaires et transport.

Du point de vue des MCFC (piles à combustible à carbonates fondus), malgré une diminution des budgets de recherche, qui ont été considérables au Japon, aux Etats-Unis et aux Pays-Bas, des réalisations importantes (100, 250, 400 kW et 1, 2 MW) ont vu le jour et on peut parler d'une étape de pré-commercialisation. Aux Etats-Unis, *Fuel Cell Energy* est en grande expansion et a développé une dizaine de prototypes en activité. Au Japon (IHI, Toshiba, Hitachi, CRIEPI) et en Corée, l'activité se poursuit plus lentement mais sans interruption. En Allemagne, MTU, filiale de Daimler-Benz possède un des systèmes les plus performants, le « Hot module » et plusieurs prototypes sont en fonctionnement en milieu universitaire, hospitalier et industriel (Michelin à Karlsruhe, avec la participation de EDF). En Italie, l'industriel Ansaldo fédère des travaux de recherche multidisciplinaires pour améliorer ses systèmes de démonstration (100 et 400 kW).

En France, la recherche dans le domaine des piles à combustible s'est longtemps limitée aux aspects fondamentaux. En 1999, le Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie a créé un réseau national « Piles à combustible » (réseau PACo), afin d'organiser et de coordonner des activités de recherche et de développement technologiques, pour aboutir à des prototypes et des réalisations commerciales. Des PME s'intéressent au développement des piles PEMFC. Différents programmes sont en cours, à travers les Réseaux de Recherche et d'Innovation Technologique (RRIT) et le Centre National de Recherche Technologique (CNRT). Le réseau « Piles à combustible, interface pour les transports terrestres » a été créé en juillet 2000. Dans le domaine des piles MCFC, seul GDF a impulsé des activités de recherche en collaboration avec le laboratoire d'accueil et, plus récemment, EDF s'intéresse à l'exploitation d'un système MCFC en Allemagne.

Du point de vue de l'utilisation des piles à combustible dans des pays peu développés à l'échelle industrielle, tels que ceux d'Amérique Centrale, on pourrait envisager, à moyen terme, l'exploitation de systèmes déjà rôdés pour la production d'énergie électrique et de chaleur dans des zones isolées qui ne bénéficient pas à l'heure actuelle d'un réseau classique de distribution d'énergie. Les importantes ressources en biomasse pourraient constituer un combustible peu coûteux et renouvelable. Un projet latino-américain d'installation d'une pile à combustible est en cours au Panama. Il n'est donc pas utopique de penser à une exploitation bien ciblée de systèmes de type piles à combustible, combinée à une utilisation soutenue de l'énergie solaire, dans des pays à faible tissu industriel. Ces piles constitueraient un moyen efficace et flexible de résoudre des problèmes énergétiques à l'échelle locale.

I.2- Piles à combustible

I.2.1- Définition.

Une pile à combustible est un générateur d'énergie électrique. Elle transforme directement l'énergie chimique du combustible en énergie électrique, sans passer par la production d'énergie mécanique, comme c'est le cas avec les turbines et les moteurs à gaz. De plus, le courant électrique est produit tant que la pile est alimentée conjointement en combustible (hydrocarbures, alcools, biomasse, gaz naturel, hydrogène) et en comburant (oxygène de l'air). C'est ce qui la différencie des batteries, accumulateurs et autres piles, où se trouve stockée sous forme chimique une quantité limitée d'énergie électrique et qui doivent soit être rechargés lorsque c'est possible (batterie de véhicule), ou remplacés (piles pour poste de radio).

I.2.2- Types de piles à combustible.

Il existe 6 types de piles à combustible qui se différencient entre elles par leur température de fonctionnement et par l'électrolyte donnant son nom à la pile.

Les piles à basse température fonctionnent entre 60° et 200°C :

- la pile à combustible alcaline ou *alkaline fuel cell* (AFC),
- la pile à combustible à membrane échangeuse de proton ou *polymer electrolyte membrane fuel cell* (PEMFC),
- la pile à combustible à méthanol direct ou *direct methanol fuel cell* (DMFC)
- et la pile à combustible à acide phosphorique ou *phosphoric acid fuel cell* (PAFC)

Les piles à haute température fonctionnent entre 600° et 1000°C :

- la pile à combustible à oxyde solide ou *solid oxide fuel cell* (SOFC)
- et la pile à combustible à carbonates fondus ou *molten carbonate fuel cell* (MCFC)

Dans le tableau I.1-, sont présentées les principales caractéristiques de ces types de piles ainsi que leurs domaines d'application.

Tableau I.1- Quelques caractéristiques des piles à combustible [6,7].

Pile	T / °C de fonctionnement	Electrolyte	Rendement %	Domaine d'utilisation / gamme de puissance
AFC	60-130	Alcalin KOH 35 %	50-60	Transport spatial et véhicule 1- 100 kW
PEMFC	80-120	Membrane Polymère de type Nafion	45-50	Portable, transport, stationnaire 100 mW- 250 kW
PAFC	150-200	H ₃ PO ₄ concentré	40-50	Stationnaire 200 kW- 1 MW
MCFC	600-700	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ ou Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ à l'état fondu	50-70	Stationnaire 100 kW- 10 MW Cogénération
SOFC	800-1000	Céramique ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	50-70	Stationnaire, transport 1 kW- 10 MW Cogénération

Les piles à basse température, AFC, PEMFC et PAFC, fonctionnent essentiellement avec de l'hydrogène très pur et un reformeur externe pour utiliser des hydrocarbures ou des alcools comme combustible.

Dans ce type de piles, les matériaux d'électrodes contiennent des métaux trop coûteux, comme le platine, qui permettent d'assurer de bonnes propriétés catalytiques. Ceci rend ces systèmes très sensibles au CO qui est un poison, provoquant la dégradation des catalyseurs à base de platine. Un abaissement du coût de ces matériaux, ou de la teneur en métal précieux, s'accompagne le plus souvent d'une diminution des performances. Ceci n'est pas le cas pour les piles à haute température, MCFC et SOFC qui, grâce à leur fonctionnement à haute température, peuvent utiliser directement CO + H₂ comme combustible et permettent l'emploi

d'autres combustibles : gaz naturel, biomasse etc., nécessitant une étape préalable de reformage ; cette dernière opération étant favorisée par les températures élevées.

A l'heure actuelle, les piles MCFC se trouvent à un stade de pré-commercialisation. Cependant, la recherche de nouveaux matériaux, notamment au niveau de la cathode et des plaques bipolaires, plus résistants à la corrosion de l'électrolyte, est indispensable pour augmenter les performances de ces piles et en prolonger la durée de vie. D'autres aspects de ces piles : la nature de l'électrolyte, sa matrice support, l'anode et les conditions d'acidité et de température, font aussi l'objet de recherches intenses pour que les piles MCFC puissent accéder à un développement durable.

Quant aux piles SOFC, le véritable enjeu technologique est d'abaisser leur température de fonctionnement afin d'en réduire le coût et d'optimiser leur performance et leur durée de vie.

I.3- Piles à combustible à carbonates fondus (MCFC)

Les piles à combustible à carbonates fondus appelées MCFC, ont un rendement électrique élevé (50-70 %) et peuvent, grâce à leur fonctionnement à haute température (650°C), être utilisées en mode de cogénération : production d'énergie électrique et de chaleur (le rendement global pouvant atteindre alors plus de 80 %) [6]. De plus, les piles à combustible ne possèdent pas de parties mécaniques en mouvement ; elles sont donc silencieuses. Elles respectent l'environnement en émettant peu de polluants, une faible quantité de CO et de NO_x.

I.3.1- Description générale d'une pile à combustible à carbonates fondus.

Dans une pile à carbonates fondus, représentée schématiquement sur la figure I.1., les électrons sont transférés de l'anode à la cathode à travers un circuit extérieur. Le transport est assuré dans l'électrolyte, d'une part par les ions carbonates et, d'autre part, par les cations alcalins. A l'anode, les électrons sont produits par l'oxydation du combustible (hydrogène) et à la cathode, les électrons permettent la réduction de l'oxydant (oxygène de l'air).

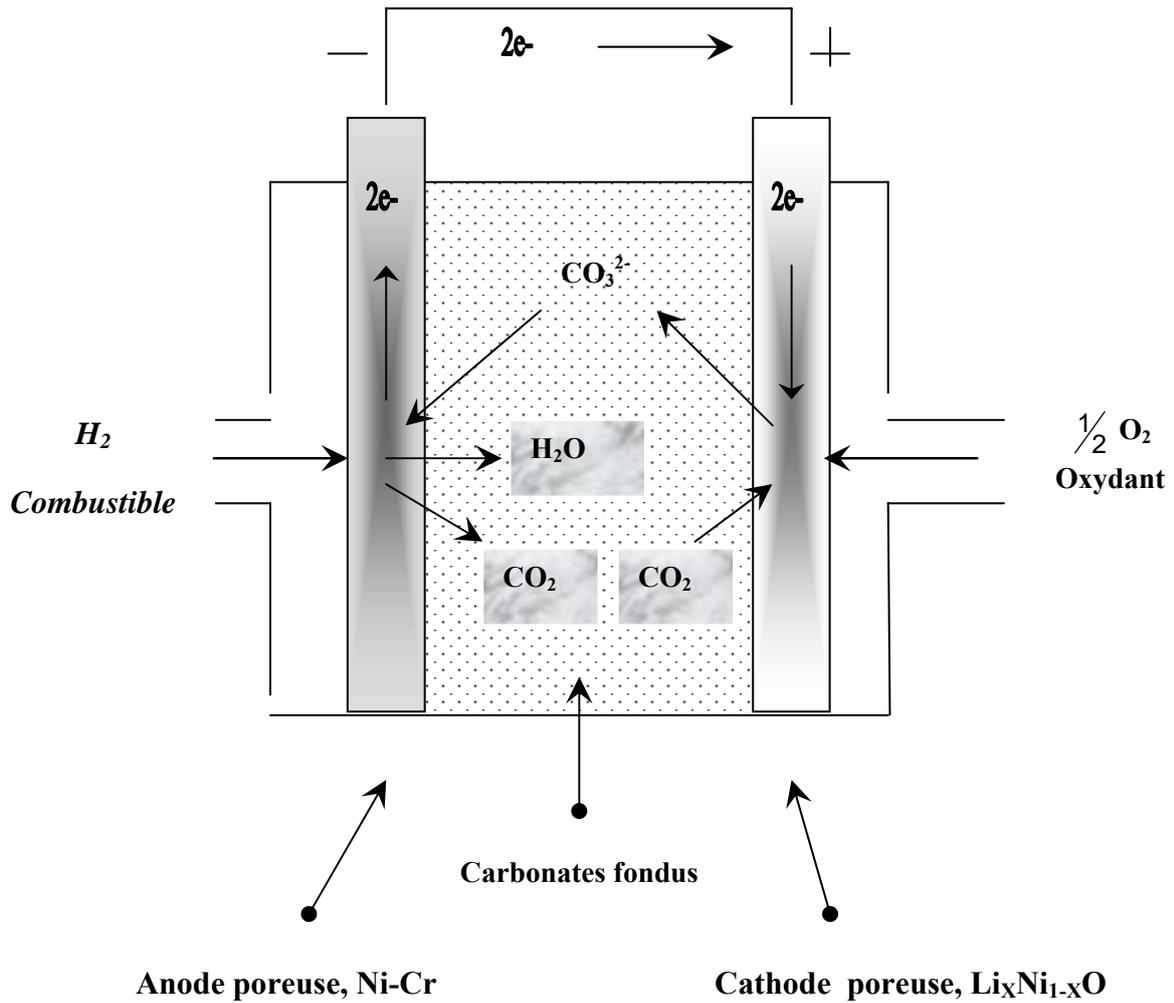
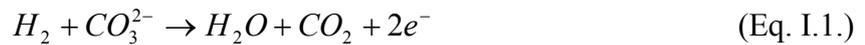


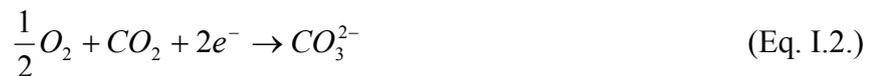
Figure I.1- : Schéma relatif au principe de fonctionnement d'une pile à carbonates fondus.

Les réactions électrochimiques peuvent être représentées de façon schématique par :

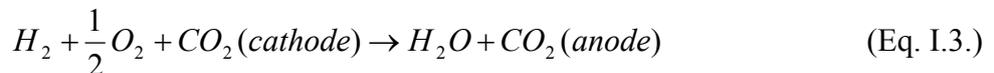
A l'anode:



A la cathode :



La réaction chimique globale de la pile est la suivante:



L'anode est généralement en nickel poreux additionné de chrome (2-10 %). La cathode est en nickel qui s'oxyde in situ. L'électrolyte ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ ou $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$) est supporté par une matrice solide poreuse isolante constituée de LiAlO_2 . Les compartiments anodique et cathodique sont séparés par une plaque d'interconnexion qui permet d'assembler plusieurs piles entre elles et d'assurer la distribution des gaz. Cet assemblage est représenté sur la figure I.2.

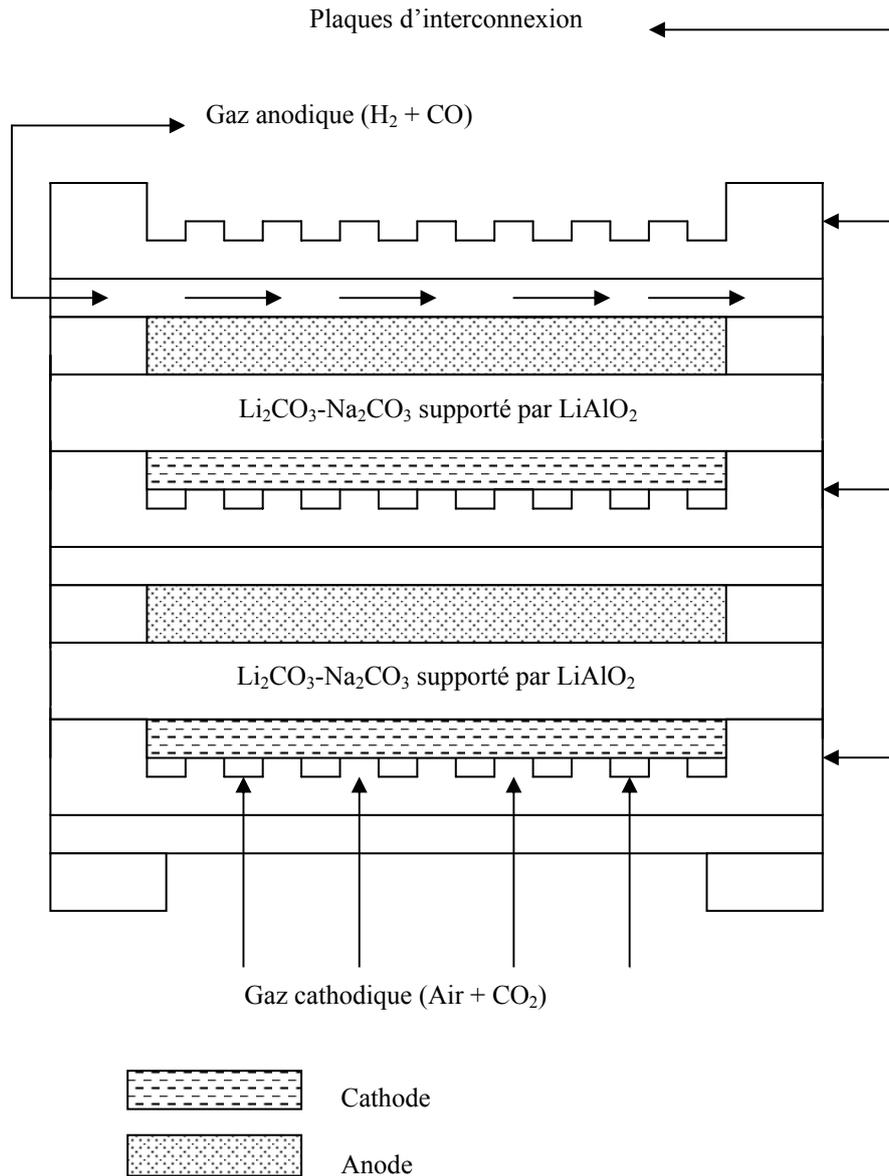


Figure I.2- : Assemblage des cellules unitaires dans une pile à combustible à carbonates fondus.

Une description plus complète des matériaux et de leur problématique a déjà été présentée lors de précédents travaux du laboratoire d'accueil [7-9]. Par contre, nous décrirons plus loin les nouveaux matériaux cathodiques envisagés qui font l'objet de ce mémoire.

I.3.2- Propriétés physiques et domaine d'oxoacidité des carbonates fondus.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'électrolyte constitué d'un mélange de carbonates fondus est le siège de nombreuses réactions dont les performances de la pile dépendent. En général, les propriétés physico-chimiques des carbonates alcalins fondus en font des milieux réactionnels très intéressants. Ils sont relativement stables dans un large domaine de température, de 400 à 1000 °C, et leurs pressions de vapeur sont faibles [10]. Ils forment des eutectiques à point de fusion compris entre 397 °C et 710 °C [10]. Ces milieux sont favorables aux opérations électrochimiques grâce à leur haute conductivité électrique. Nous présenterons dans ce qui suit quelques-unes des propriétés physico-chimiques des carbonates fondus.

Le tableau suivant résume les principales propriétés physiques des carbonates alcalins purs et des deux eutectiques les plus couramment utilisés dans les piles MCFC.

Tableau I.2- Propriétés physiques des carbonates alcalins purs et de leurs principaux eutectiques utilisés en tant qu'électrolyte des MCFC.

Carbonate	Masse molaire g mol ⁻¹	Point de fusion °C	Viscosité mN sm ⁻²	Masse volumique kg dm ⁻³	Conductivité électrique S cm ⁻¹ à 700 °C
Li ₂ CO ₃	73,9	726	3,90	1,863	1,38
Na ₂ CO ₃	106,0	858	5,45	2,060	0,87
K ₂ CO ₃	138,2	899	3,50	2,010	0,54
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ (52-48 mol %)	89,3	501	4,60	1,958	2,40
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (62-38 mol %)	98,3	488	3,85	1,934	1,65

Comme on peut observer dans le tableau I.2., les points de fusion des carbonates alcalins purs sont plus élevés que pour les eutectiques de ces carbonates. Pour l'application en tant qu'électrolyte des piles MCFC, il est donc plus intéressant d'utiliser un eutectique de carbonates alcalins, ce qui permet d'utiliser globalement des composants moins coûteux.

Par analogie avec les milieux aqueux, les réactions acide-base en milieu sels fondus se définissent à partir des réactions d'échange de particules cédées par le solvant.

L'oxyanion carbonate libère ainsi l'oxyde O^{2-} qui joue le rôle de l'ion H^+ en milieu aqueux. Le concept d'acido-basicité mettant en jeu l'ion oxyde est désigné par le terme «oxoacidité» [11,12].

L'oxyde O^{2-} est donneur de doublet électronique et il peut alors s'associer à des accepteurs, appelés oxoacides. Les composés pouvant se comporter comme donneur de l'espèce O^{2-} sont appelés des oxobases.

On définit ainsi un couple oxoacide-oxobase selon la réaction suivante :

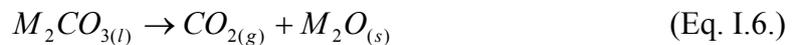


Exemple : l'oxobase carbonate se dissocie et libère des ions O^{2-} solvatés, ainsi que l'oxoacide, selon :



De cette façon plus pO^{2-} augmente, plus le niveau d'acidité de la solution augmente.

L'équilibre d'autodissociation s'écrit alors :



Avec une constante d'autodissociation K^* dont l'expression est la suivante :

$$K^* = \frac{a(M_2O) \cdot P(CO_2)}{a(M_2CO_3)} \quad (\text{Eq. I.7.})$$

Avec : $P(CO_2)$, pression partielle du dioxyde de carbone ;

$a(M_2O)$, activité de l'oxyde le plus stable dans le milieu ;

$a(M_2CO_3)$, activité de M_2CO_3 .

I.3.2.1- Cas des carbonates alcalins purs.

Dans le cas où le carbonate alcalin est pur, $a(\text{M}_2\text{CO}_3)$ est égal à 1 et, par conséquent, l'expression de la constante K^* est simplifiée et ne dépend que de $P(\text{CO}_2)$ et de $a(\text{M}_2\text{O})$. Le domaine d'oxoacidité est limité du côté oxobasique par la précipitation de l'oxyde M_2O et la limite du côté oxoacide est fixée arbitrairement à $P(\text{CO}_2)=1 \text{ atm}$.

K^* peut être déterminée à partir des données thermochimiques [12-14] grâce à la formule suivante :

$$K^* = \exp\left(\frac{\Delta_f G^\circ(\text{M}_2\text{CO}_3(l)) - \Delta_f G^\circ(\text{M}_2\text{O}(s)) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2(g))}{RT}\right) \quad (\text{Eq. I.8.})$$

Les valeurs des constantes K^* en fonction de la température, ont été déterminées par V. Chauvaut à partir des tables de Janaf et de la règle de Van't Hoff, $\frac{\delta \ln K^*}{\delta T} = \frac{\Delta_f H^\circ}{RT^2}$, et sont répertoriées dans le tableau I.3. [12,14].

Tableau I.3- Valeurs des pK^* de carbonates purs en fonction de la température.

T°C	$pK^*(\text{Li}_2\text{CO}_3)$	$pK^*(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	$pK^*(\text{K}_2\text{CO}_3)$
600	5,56	15,87	12,71
650	4,42	13,50	10,59
700	3,54	11,62	8,90

I.3.2.2- Cas d'un mélange de carbonates.

Dans le cas d'un mélange de carbonates fondus, il existe deux équilibres d'autodissociation qui entrent en compétition. L'équilibre correspondant à la réaction prépondérante est celui qui met en jeu l'oxyde le plus stable. D'un point de vue thermodynamique, Li_2O se forme avant Na_2O [14]. Le domaine d'oxoacidité est limité du côté oxoacide par le bain sous pression de CO_2 , prise arbitrairement égale à 1 atm, et du côté oxobasique par la précipitation de Li_2O à savoir :



$$\text{avec } K^* = \frac{a(\text{Li}_2\text{O}) \cdot P(\text{CO}_2)}{a(\text{Li}_2\text{CO}_3)} \text{ et} \quad (\text{Eq. I.10.})$$

$$K_d^* = a(\text{Li}_2\text{O}) \cdot P(\text{CO}_2) = K^* \cdot a(\text{Li}_2\text{CO}_3) \quad (\text{Eq. I.11.})$$

K^* est la constante d'équilibre d'autodissociation et K_d^* la constante définissant le domaine d'acidité accessible.

Comme les eutectiques de carbonates fondus les plus utilisés dans les piles MCFC : $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62-38 % mol. et 42,7-57,3 % mol.), ne constituent pas des mélanges parfaits, l'activité des différents carbonates alcalins, $a(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ n'est plus égale à 1. L'activité de Li_2CO_3 dépend de la fraction molaire $x(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ et du coefficient d'activité de Li_2CO_3 , $\gamma(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ selon la relation suivante :

$$a(\text{Li}_2\text{CO}_3) = x(\text{Li}_2\text{CO}_3) \cdot \gamma(\text{Li}_2\text{CO}_3) \quad (\text{Eq. I.12.})$$

Les coefficients d'activité et les constantes $pK_d^* = -\log K_d^*$ dans le cas de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %), calculés à partir des données thermochimiques de la littérature [13,14] sont répertoriés dans le tableau I.4-

Tableau I.4 : Valeurs des pK^* des eutectiques de carbonates alcalins fondus en fonction de la température.

T /°C	$a_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ ($\gamma_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$)	pK_d^*
600	0,437 (0,844)	5,92
650	0,447 (0,860)	4,77
750	0,553 (0,872)	3,88

L'intérêt de ces données thermodynamiques est de prévoir, d'une part, les propriétés oxoacides des eutectiques de carbonates fondus qui constituent une donnée fondamentale pour

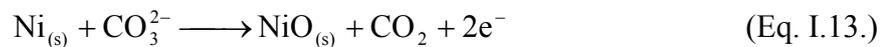
appréhender le comportement de différents matériaux et, d'autre part, ils peuvent servir de base à l'établissement de diagrammes potentiel-oxoacidité qui renseignent sur les domaines de stabilité des matériaux constituant, par exemple, les cathodes. Nous n'insisterons pas ici sur ces aspects prévisionnels qui seront brièvement mentionnés, lorsque nécessaire, dans le cas de composés particuliers.

I.4- Problématique des piles à combustible à carbonates fondus (MCFC)

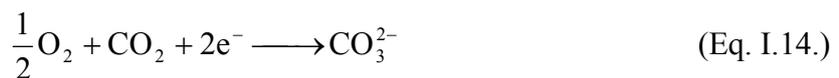
I.4.1- Dissolution de la cathode à base de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$.

La cathode employée traditionnellement dans les piles MCFC, est une électrode de nickel poreux recouvert de NiO lithié ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$: NiO est dopé au lithium). NiO, dans ces conditions, a une bonne conductivité électronique mais a tendance à se dissoudre dans l'électrolyte.

Sous atmosphère oxydante, le nickel s'oxyde [15-17] :



associée à la réduction de l'oxygène :



La réaction globale de l'oxydation du nickel est la suivante [18] :



La dissolution de NiO dépend des propriétés acido-basiques du mélange des carbonates fondus et peut être représentée

- en milieu acide, par :



- dans les mélanges basiques :



Les ions Ni^{2+} peuvent être réduits au contact de l'hydrogène pour donner du nickel métallique qui précipite dans la matrice et provoque des courts-circuits, lesquels entraînent une limitation de la durée de vie des piles. C'est un des problèmes majeurs freinant jusqu'à présent le développement commercial des piles à combustible à carbonates fondus.

I.4.2- Matériaux cathodiques de substitution.

Les matériaux de substitution de la cathode doivent répondre à la double exigence d'être plus stables que $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ dans les carbonates fondus et de permettre l'obtention de performances électrochimiques au moins aussi bonnes que cet oxyde dans les piles MCFC.

Pour résoudre ce problème, trois axes de recherche sont poursuivis actuellement :

1. développer des nouveaux matériaux à base des oxydes simples : LiFeO_2 , Li_2MnO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, LiCoO_2 ;
2. développer des matériaux à base de NiO combinés à d'autres matériaux qui ont des performances proches de l'oxyde de nickel lithié ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$) et une plus faible solubilité en milieu carbonate. Ces matériaux peuvent se trouver soit sous forme d'alliages Ni-M (M= Nb, Al, Ti, Co) [19-22] ou sous forme d'oxydes mixtes du type LiFeO_2 - LiCoO_2 - NiO [23], NiO - LiCoO_2 [24] , NiO - CeO_2 [25] ;
3. modifier les propriétés d'oxoacidité du milieu carbonate en ajoutant soit dans les matériaux cathodiques ou dans l'électrolyte des oxydes du type CaO , MgO , ou MgO - Fe_2O_3 [26-28].

Nous nous réfèrerons ici aux deux premiers axes et non pas à la modification des propriétés du milieu carbonates fondus. LiFeO_2 , Li_2MnO_3 sont très stables en milieu carbonates fondus, mais leur principal inconvénient est une diminution sévère des performances de la pile [29]. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ présente une très haute conductivité électrique et une bonne résistance mécanique, mais il est instable à long terme [30].

LiCoO₂ semble être un bon candidat pour substituer la cathode actuelle du fait de propriétés électrocatalytiques assez proches de celle de l'oxyde de nickel lithié [31,32] et d'une solubilité plus faible que celle de NiO dans les conditions standard du côté cathodique des piles MCFC (O₂/CO₂ : 70/30) [33]. Il faut aussi remarquer que sous atmosphère de CO₂ pur, la solubilité de ce composé devient très proche de celle de NiO [34] ; mais ce milieu ne correspond pas aux conditions inhérentes aux MCFC. La conductivité de LiCoO₂, bien que plus faible que celle de NiO lithié, peut être améliorée en le dopant avec des ions magnésium (LiMg_{0,05}CoO₂) [35]. Par contre, son prix et sa plus faible résistance mécanique limitent son utilisation pratique comme matériau cathodique des piles MCFC.

L'élaboration d'oxydes mixtes tels que LiFeO₂-LiCoO₂-NiO [23] ou NiO-LiCoO₂ [24] permet de combiner les bonnes propriétés de NiO au rôle protecteur de LiFeO₂ ou de LiCoO₂. Takizawa et Hagiwara [36] ont analysé la faisabilité de cathodes de NiO recouvertes de LiCoO₂. Ces auteurs ont analysé différentes proportions (de 0,1/0,9 à 0,9/0,1) de solutions solides de NiO/CoO et ont montré la lithiation préférentielle de CoO par rapport à celle de NiO. A long terme, la couche de LiCoO₂ formée in situ à la surface de la solution solide a tendance à se détacher partiellement de sa matrice solide. Ils ont suggéré que pour l'application MCFC, il était nécessaire de bloquer la croissance cristalline de LiCoO₂.

Il est donc très intéressant de pouvoir élaborer des couches bien contrôlées de LiCoO₂ sur des substrats de nickel ou de NiO. Plusieurs travaux ont été menés depuis quelques années avec la finalité d'élaborer des matériaux à base d'oxydes mixtes de type NiO-LiCoO₂, utilisant NiO comme élément support et en le recouvrant par des couches minces de LiCoO₂. LiCoO₂ a déjà été élaboré par différentes techniques : imprégnation sol-gel [18], coulage en bande [17], méthode sol-gel assistée de PVA (alcool polyvinylique) [37], formation d'électrodépôt de cobalt métallique sur du nickel en milieu aqueux (se transformant en NiO-LiCoO₂ en milieu carbonates fondus sous les conditions cathodiques standard) [38], ou par encapsulation de NiO par du CoO [39]. Par ailleurs, les tests effectués sur ces matériaux montrent tous que la solubilité du nickel diminue et on constate des meilleures performances de pile quand les matériaux contiennent de faibles quantités de Co incorporé dans NiO.

Par ailleurs, des études fondamentales ont été réalisées dans le laboratoire d'accueil sur le comportement de matériaux tels que TiO₂ [12,40-42] ou CeO₂ [43,44] en milieu carbonates fondus, en vue de leur utilisation comme revêtements protecteurs pour les plaques

d'interconnexion des piles MCFC. Des études prévisionnelles basées sur des données thermochimiques, étayées par des tests expérimentaux tant dans les conditions anodiques que cathodiques de ces piles ont montré que, dans toutes les conditions envisagées, TiO_2 est stabilisé sous forme de Li_2TiO_3 et que CeO_2 est stable sous cette même forme. Ces composés connus pour leurs propriétés protectrices vis-à-vis de la corrosion, sont très peu solubles dans les carbonates fondus, notamment dans les conditions inhérentes à la cathode. Par ailleurs, dans le cas de TiO_2 , un brevet international montre bien que ce composé peut être envisagé comme revêtement protecteur des plaques d'interconnexion du côté anodique [45]. Ces matériaux peuvent donc aussi être envisagés comme revêtements protecteurs de la cathode des piles MCFC. Les propriétés physico-chimiques de TiO_2 et de CeO_2 ont déjà été décrites lors d'une précédente thèse [12].

I.5- Objectifs de l'étude

L'axe primordial de ce travail est d'élaborer, de maîtriser et d'analyser le comportement de couches minces protectrices de la cathode des piles MCFC. Deux types de matériaux ont retenu notre attention :

- en premier lieu : LiCoO_2 qui est déjà reconnu pour ses propriétés et largement étudié dans les carbonates fondus.
- en deuxième lieu, sous forme d'une étude préliminaire, Li_2TiO_3 et CeO_2 qui n'ont pratiquement jamais été mentionnés du côté cathodique (mis à part [25]).

Le choix de techniques de dépôt performantes, peu coûteuses, permettant un contrôle précis de la qualité et de l'adhérence des couches protectrices, est essentiel : il confère son originalité à cette étude. Le fait d'utiliser des matériaux relativement coûteux sous forme de couches minces est aussi très favorable d'un point de vue économique.

Dans le cas de la couche d'oxyde de cobalt, nous nous sommes tournés vers les techniques électrochimiques. Parmi les études sur les dépôts électrochimiques potentiostatiques ou galvanostatiques dédiées au cobalt métallique et aux oxydes et hydroxydes de cobalt [38,46-55], rares sont ceux qui s'intéressent aux électrodépôts sur substrats de nickel [46-48]. Brossard a déposé un film de $\text{CoOOH-Co}_3\text{O}_4$ sur du nickel pré-anodisé au contact d'une solution de Co(III) à 70 °C [46]. Castro et coll. ont obtenu des films

sur substrats de nickel avec une stoechiométrie proche de Co_3O_4 et $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, respectivement par électrodépôt potentiostatique et potentiodynamique [47,48]. Dans ces derniers travaux, ni la nature précise des oxydes de cobalt n'a été clairement prouvée, ni une analyse complète de l'optimisation et de la qualité des dépôts n'a été développée. Nous avons donc exploré la voie de l'électrodépôt à potentiel contrôlé d'oxyde de cobalt, technique peu développée sur substrat de nickel et jamais auparavant pour l'application MCFC.

Dans le cas de l'étude préliminaire de revêtements protecteurs à base d'oxydes de TiO_2 ou de CeO_2 sur du nickel, afin de combiner les bonnes propriétés des oxydes simples (plus faible solubilité que NiO), nous avons retenu comme technique de dépôt la pulvérisation cathodique, largement développée chez nos partenaires de l'UMR 7570 du CNRS de l'Ecole des Mines de Nancy.

I.6- Méthodologie de l'étude

Nous étudierons tout d'abord la formation de dépôts de LiCoO_2 sur du nickel par électrolyse à potentiel contrôlé, technique qui offre l'avantage d'être moins onéreuse que les autres techniques puisqu'elle fonctionne à basse température et à pression atmosphérique. Cette technique permet d'obtenir des dépôts très homogènes, dont les caractéristiques (composition, morphologie, épaisseur, et adhérence) peuvent être contrôlées à partir de paramètres expérimentaux variés : concentration du cobalt dissous dans la solution initiale, potentiel imposé, temps d'électrolyse, température, nature du support, conditions de recuit, ainsi que choix du solvant et de l'électrolyte support.

Une étude exploratoire sera enfin réalisée sur la faisabilité de dépôts de TiO_2 et de CeO_2 sur du nickel par pulvérisation cathodique, technique permettant l'obtention de couches très denses.

Ces différents aspects seront articulés en plusieurs chapitres.

L'optimisation des dépôts de LiCoO_2 sur du nickel dense et l'étude de leur comportement en milieu carbonates fondus fera l'objet du chapitre II.

Le chapitre III sera dédié spécifiquement à l'analyse de l'effet de la température sur la formation et la qualité des dépôts, tant d'un point de vue thermodynamique prévisionnel que d'un point de vue expérimental.

L'utilisation de supports de nickel poreux constituant les cathodes des piles MCFC sera analysée dans le chapitre IV.

Finalement, des couches minces de CeO_2 et de TiO_2 (non dopé ou dopé), déposées par pulvérisation cathodique sur des supports denses, feront l'objet du chapitre V.

Chapitre II

Dépôt d'oxyde de cobalt par coulométrie à potentiel contrôlé sur substrat de nickel dense à température ambiante.

Chapitre II- Dépôt d'oxyde de cobalt par coulométrie à potentiel contrôlé sur substrat de nickel dense à température ambiante

L'objectif du présent chapitre est l'élaboration d'une couche protectrice de LiCoO_2 sur Ni/NiO par coulométrie à potentiel contrôlé d'un oxyde de cobalt (II) en milieu aqueux ; il s'agit en fait d'élaborer un oxyde de cobalt précurseur de LiCoO_2 , seule espèce stable du cobalt susceptible de se former en milieu carbonates fondus.

Dans un premier temps, afin d'évaluer les meilleures conditions d'obtention des dépôts d'oxyde de cobalt sur un substrat de nickel dense, nous étudierons le comportement électrochimique du Co (II) en fonction du pH dans différents milieux électrolytiques. Ensuite, une fois connus l'électrolyte et le pH adéquats pour le dépôt par électrolyse à potentiel contrôlé des dépôts d'oxyde de cobalt sur des plaques de nickel préalablement oxydées (Ni-NiO) ou non, nous établirons les meilleures conditions d'adhérence des films sur le substrat ainsi que l'influence du potentiel et de la durée d'électrolyse sur la morphologie et l'épaisseur des films. Les dépôts ainsi obtenus seront caractérisés par différentes méthodes d'analyse : MEB/EDS, diffraction des rayons X, ESCA et par voltampérométrie cyclique.

Enfin, nous étudierons le comportement chimique et électrochimique des films dans les conditions cathodiques standard des piles MCFC à 650°C , et nous les caractériserons par les mêmes techniques d'analyse en y ajoutant la spectroscopie Raman, la chronopotentiométrie à courant nul et la spectroscopie d'impédance. La solubilité du nickel sera analysée par ICP-AES (Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy : Spectroscopie d'émission atomique à Plasma Couplé à un système d'Induction de hautes fréquences).

II.1.- Optimisation de la formation du dépôt

II.1.1- Comportement en solution aqueuse du cobalt à température ambiante.

Le cobalt, un des trois éléments de la famille du fer (groupe VIIIB de la classification périodique : Fe, Co, Ni), existe dans la nature principalement sous forme de sulfures et d'arséniosulfures. C'est un métal blanc argent, malléable, ductile et inaltérable à l'air à la température ordinaire. Il cristallise, à des températures inférieures à 450°C, dans le système α hexagonal. Il donne, comme le fer, des composés correspondant aux degrés d'oxydation +II, +III. Le degré +IV existe également dans certains sels. Le bioxyde de cobalt $\text{CoO}_{2(s)}$, oxydant très fort est instable au contact de l'eau.

Dans ce travail, nous ferons suivre le symbole chimique de la notation (g) pour symboliser l'état gazeux, de (l) et (s) pour les états liquides et solides. Pour les espèces solubles ioniques nous utiliserons z^+ et z^- pour indiquer la charge des ions et l'indice ($^\circ$) pour les espèces dissoutes non chargées.

En solution aqueuse, les ions cobalteux (+II) sont stables à l'air. L'ion Co^{2+} existe en milieu acide et neutre. Il précipite sous forme d'hydroxyde cobalteux $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$ vers pH 7,5 ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) [1]. Les espèces cobalteuses hydroxylées monomères reconnues en solution sont CoOH^+ , $\text{Co}(\text{OH})_2^\circ$ (ou CoO°), $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ (ou HCoO_2^-) et $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ (ou CoO_2^{2-}). Pour les solutions très concentrées en cobalt (II) les espèces polynucléaires $\text{Co}_2\text{OH}^{3+}$ et $\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$ sont proposées.

Les ions cobaltiques (+III), non complexés, sont des oxydants forts peu stables dans l'eau. L'ion Co^{3+} n'existe sous cette forme qu'en milieu très acide, il précipite vers pH 0 ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) [1]. La seule forme hydroxylée reconnue est CoOH^{2+} .

Les ions cobalteux et cobaltiques peuvent former de nombreux complexes avec divers ligands minéraux et organiques.

Nous avons analysé les conditions de précipitation de l'hydroxyde cobalteux ($\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$) qui nous servira comme espèce de départ pour l'élaboration d'un oxyde de cobalt de degré d'oxydation supérieur à 2. Le $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$ est obtenu par précipitation d'une solution de Co^{2+} par ajout de soude.

Afin de mieux comprendre les conditions de dépôt de l'oxyde de cobalt sur un substrat de nickel, nous avons jugé nécessaire de faire un rappel sur quelques propriétés du cobalt en solution aqueuse.

Nous avons tracé, dans un premier temps le diagramme de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II) dans l'eau pure à 25°C, en prenant en compte la présence des complexes hydroxydes monomères et polynucléaires du cobalt, selon les données de Plyasunova et coll. [2] qui, dans leur analyse critique sur le cobalt (II) en solution aqueuse, ont recalculé les valeurs des constantes de formation des complexes hydroxylés ainsi que la valeur du produit de solubilité de $\text{Co(OH)}_{2(s)}$. D'après le diagramme de solubilité du $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ en fonction du pH, représenté sur la figure II.1., la précipitation commence à partir d'un pH 6,6 si la concentration de Co(II) est de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ en solution.

D'après le diagramme potentiel-pH, établi par M. Pourbaix [3], les espèces susceptibles de se former lors de l'oxydation de $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ en milieu neutre et basique conduit à la formation de Co_3O_4 , Co_2O_3 (ou sous forme hydratée : Co(OH)_3) ou $\text{CoO}_{2(s)}$. Selon les travaux de Benson et coll. [4], l'oxydation de $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ à l'air donne lieu à la formation de $\text{Co}_2\text{O}_3(s)$ et la réaction se poursuit rapidement jusqu'à l'obtention de $\text{Co}_3\text{O}_4(s)$.

Nous rappelons que très peu de travaux ont porté sur des dépôts d'oxydes de cobalt sur nickel ou oxyde de nickel (NiO) par voie électrochimique [5-7]. Dans ces travaux, les films d'oxyde de cobalt présentent différents états d'oxydation. L'influence des paramètres expérimentaux (potentiel imposé, concentration, pH, composition de l'électrolyte) sur les caractéristiques du dépôt (composition, épaisseur, adhérence, etc.) n'a pas été approfondie à notre connaissance.

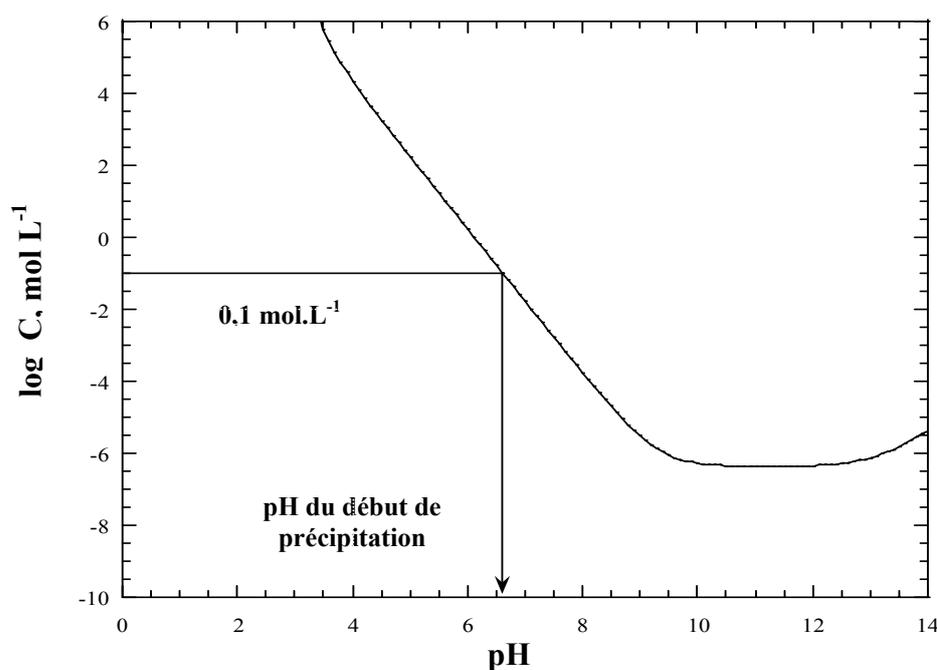


Figure II.1- Solubilité du $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ dans l'eau pure en fonction du pH à 25°C.

II.1.2- Conditions de la formation du dépôt électrochimique.

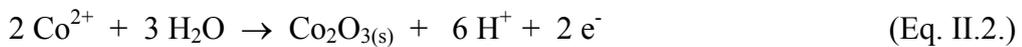
Afin d'optimiser les conditions de formation du dépôt d'oxyde de cobalt, nous avons systématiquement analysé le comportement électrochimique du Co(II) à 3 valeurs de pH (4,00, 7,40, 10,50), d'abord en milieu nitrate 0,5 mol.L⁻¹ et puis en milieu acétate 0,5 mol L⁻¹, uniquement à pH 7,40. La procédure détaillée de formation du dépôt est donnée en annexe 1. Il s'agit dans tous les cas de dépôts réalisés par coulométrie à potentiel contrôlé sur différentes durées d'électrolyse. En milieu neutre et basique (pH 7,40 et 10,50), un précipité bleu de Co(OH)_{2(s)} est formé, ce qui est en accord avec les prévisions thermodynamiques [2,3].

La figure II.2. montre les voltampérogrammes de type stationnaire sur électrode disque plan de nickel, obtenus à partir d'une solution de Co (II) à la concentration totale 0,09 mol L⁻¹ en milieu nitrate 0,5 mol.L⁻¹ à différents pH. La vague d'oxydation, observée dans les 3 cas en balayant le potentiel d'une valeur initiale E_i vers les valeurs positives, est attribuée à l'oxydation électrochimique de Co (II) en solution aqueuse [8-13].

En milieux neutre et basique (fig.II.2.b et fig.II.2.c. respectivement), l'hydroxyde, Co(OH)_{2(s)} se trouve sous forme d'une suspension provoquée par la rotation de l'électrode. D'après Castro et coll. [6], la vague d'oxydation obtenue dans ces milieux devrait correspondre à la formation de Co₃O_{4(s)} selon :



Par contre, en milieu acide (fig. II.2.a) l'espèce stable en solution est Co²⁺, susceptible de s'oxyder en Co₂O₃ (ou Co(OH)₃, sous forme hydratée) [3,10]. Les réactions d'oxydation sont les suivantes :



En comparant les trois voltampérogrammes de type stationnaire, il apparaît de façon évidente que les processus d'oxydation à pH 4 et 10,5 apparaissent plus rapides qu'à pH 7,4, pH pour lequel l'électrode de nickel est légèrement passivée. Une des raisons possibles est qu'à ce pH, on se trouve en début de précipitation et qu'un oxyde déficitaire en oxygène est susceptible de se former : Co₃O_{4-x} (mélange de CoO_(s) et de Co₂O_{3(s)}) avec une proportion plus

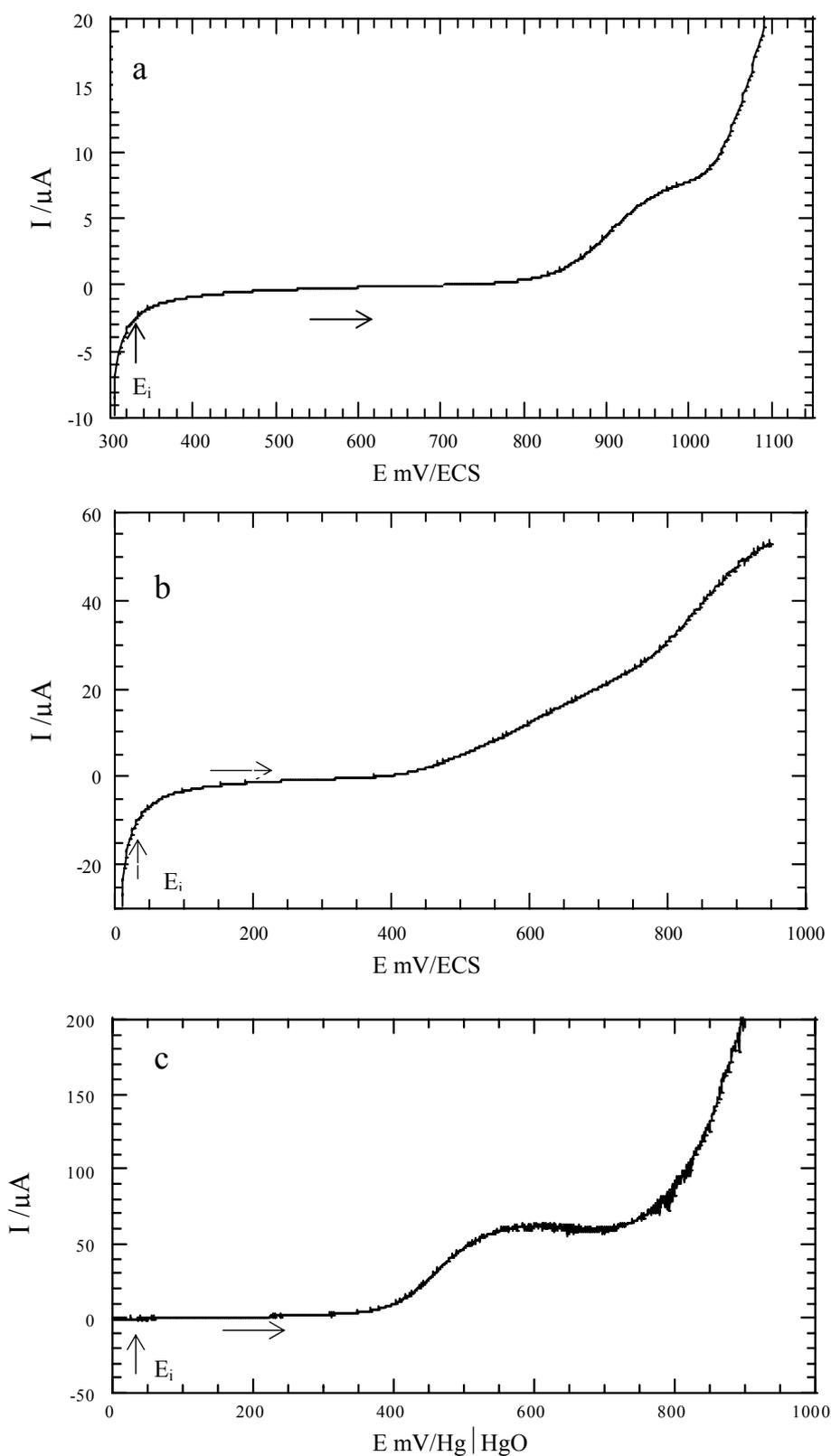


Figure II.2- Voltampérogrammes hydrodynamiques sur électrode disque plan de Ni à 1500 tours/min et à 5 mV s^{-1} de :

- a- Co (II) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ en milieu NO_3^- $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à pH 4,00.
- b- Co (II) $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ en milieu NO_3^- $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à pH 7,40.
- c- Co (II) $0,09 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu NO_3^- $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à pH 10,5.

élevée de CoO par rapport au $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ stoechiométrique. $\text{CoO}_{(s)}$ étant connu pour ses propriétés passivantes [14], ceci permettrait d'expliquer l'allure du voltampérogramme à pH 7,4.

L'ensemble de ces voltampérogrammes permet de déterminer les domaines de potentiel utilisables pour la coulométrie à potentiel contrôlé. Ces valeurs, présentées dans le tableau II.1., incluent aussi un autre milieu : NaCH_3COO $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7.

Tableau II.1- Domaines de potentiel d'oxydation du Co (II) en fonction de la composition de l'électrolyte.

Milieu ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$)	pH	Domaine de E V/ECS
Nitrate	4,00	0,80-1,10
Nitrate	7,40	0,45-0,70
Nitrate	10,5	0,40-0,70*
Acétate	7,50	0,80-1,00

* (E V/Hg/HgO)

Afin d'orienter le choix du potentiel imposé, on peut envisager deux types de valeurs, celles qui correspondent au début de la vague (partie ascendante) et celles liées à la partie stationnaire. Au début de la vague, le processus d'oxydation, plus lent, devrait permettre la formation de films minces et homogènes ; alors que sur le plateau ce processus est plus rapide et les couches formées probablement plus épaisses et moins homogènes. Dans tous les cas, les domaines sélectionnés ne doivent pas inclure des potentiels trop positifs, qui conduisent à l'oxydation de l'eau en oxygène, comme par exemple $0,75 \text{ V/Hg/HgO}$ à pH 10,5 en milieu nitrate (fig. II.2.c). La valeur du potentiel d'oxydation de l'eau est dans tous les cas de 300 à 400 mV plus élevée que la valeur théorique donnée dans les diagrammes de Pourbaix [3] ; ce qui montre bien que le système d'oxydation de l'eau est relativement lent sur électrode de nickel.

II.1.2.1- Choix de l'électrolyte et du pH de formation du dépôt.

Nous avons constaté que les films obtenus à pH 4,00 sont très instables. Compte-tenu de l'acidité du milieu, il se peut que le film formé de $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ se dissolve ou se décompose. Nous n'avons donc plus envisagé ce pH pour le reste de l'étude.

La figure II.3 montre les micrographies MEB des surfaces de nickel recouvertes d'un dépôt d'oxyde de cobalt, sous différentes conditions expérimentales : nickel après polissage sans dépôt (a), dépôt de 8 h en milieu acétate à pH 7,50 (b), dépôt de 14 h à pH 10,5 en milieu nitrate (c) et dépôt de 8 h à 7,40 en milieu nitrate (d).

La surface initiale du nickel est relativement régulière (fig. II.3.a.). Dans tous les cas envisagés, l'analyse par diffraction des rayons X montre que les dépôts obtenus sont tous amorphes. Le dépôt obtenu à pH 7,00 en milieu acétate (fig. II.3.b.) est le plus épais (croissance assez rapide), mais il présente de nombreuses craquelures et est peu adhérent au substrat. Celui réalisé à pH 10,5 en milieu nitrate (fig. II.3.c.) est aussi épais mais plus adhérent. Par contre si le dépôt obtenu à pH 7,4 en milieu nitrate (fig. II.3.d.) est moins épais, il est très adhérent, comme nous avons pu le constater par simple manipulation des échantillons (un film peu adhérent tend à disparaître par effet de frottement).

A partir des observations précédentes, on peut déduire que les dépôts obtenus à pH 7,4 en milieu nitrate sont les plus stables et les plus adhérents ; ceci pouvant être dû, comme observé sur la figure II.2.b., à une vitesse d'oxydation plus lente.

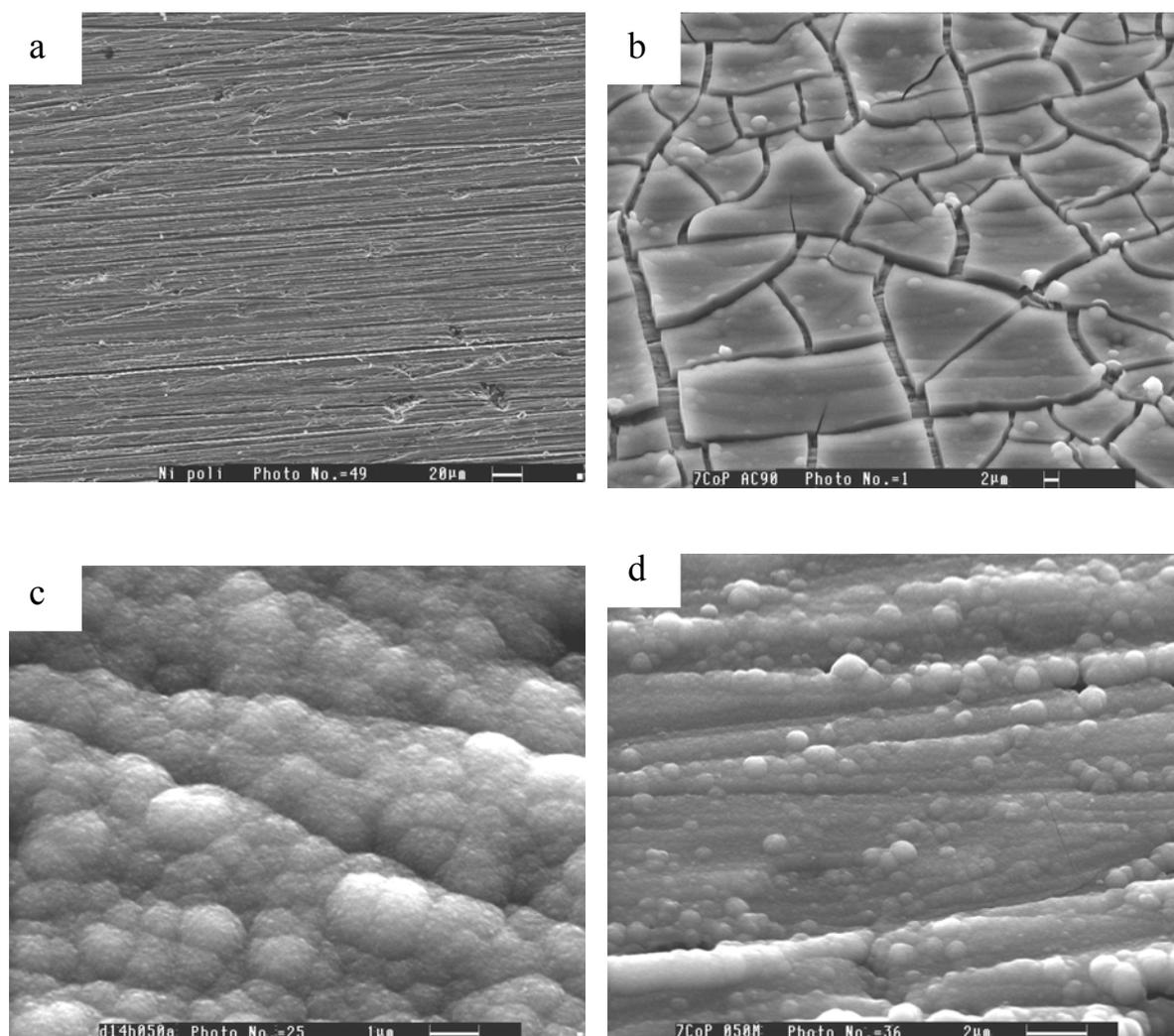


Figure II.3- Micrographies de la surface des plaques de nickel :

- (a) après polissage (papier abrasif SiC 1200) ;
- (b) dépôt à 0,90 V/ECS, $[Co(II)]_T = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $[CH_3COO^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,50, 8 h de dépôt ;
- (c) dépôt à 0,50 V/Hg/HgO, $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH= 10,5, 14 h de dépôt ;
- (d) dépôt à 0,50 V/ECS, $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH= 7,40, 8 h de dépôt.

II.1.2.2- Choix du potentiel d'électrolyse pour la formation du dépôt.

La figure II.4. expose les micrographies MEB des films d'oxyde de cobalt obtenus à différents potentiels d'électrolyse (8 h d'électrolyse), à partir d'une solution de Co (II) en milieu nitrate à pH 7,40. On observe que la morphologie des films dépend fortement du potentiel d'électrolyse : plus le potentiel augmente, plus la taille des agglomérats formés est importante ; en revanche, l'adhérence des dépôts d'une manière importante (à ce stade, celle-

ci est analysée en frottant doucement les échantillons). Les électrodépôts réalisés à de faibles valeurs de potentiel sont de couleur brune, ils deviennent de couleur noire à 0,60-0,65 V/ECS. Une coloration verte noire est obtenue à 0,70 V/ECS. La couleur verte est due vraisemblablement à l'oxydation du nickel, provoquée par l'oxygène formé par oxydation de l'eau. On peut conclure que les meilleurs résultats (adhérence, homogénéité) sont obtenus aux plus faibles potentiels, dans les conditions où le processus d'oxydation électrochimique de l'hydroxyde cobalteux est le plus lent.

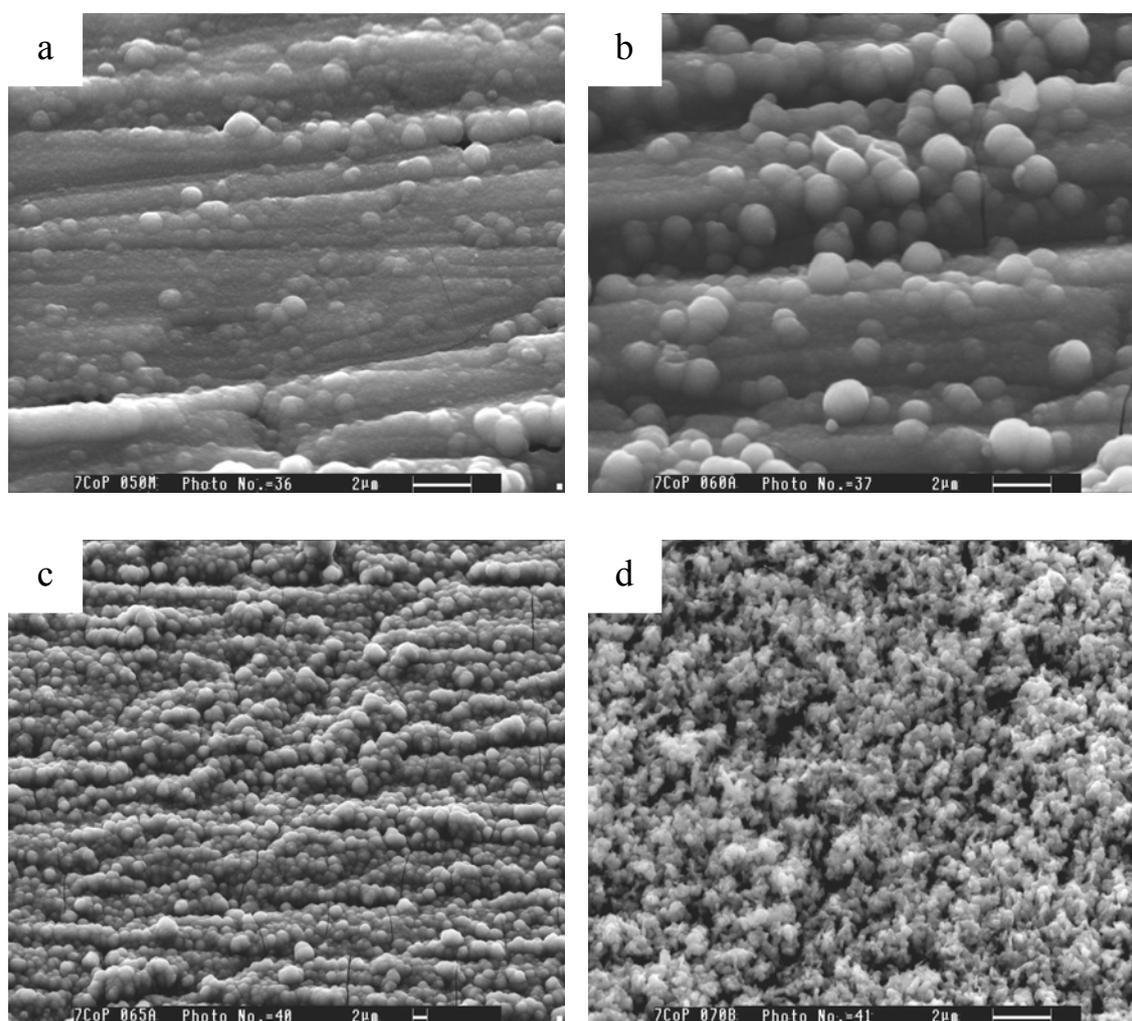


Figure II.4- Micrographies de la surface des plaques de nickel recouvertes d'oxyde de cobalt à différentes valeurs de potentiel à partir de $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, à pH 7,40. 8 h de dépôt.

- a. Dépôt à 0,50 V/ECS ;
- b. Dépôt à 0,60 V/ECS ;
- c. Dépôt à 0,65 V/ECS ;
- d. Dépôt à 0,70 V/ECS.

II.1.2.3- Analyse de l'épaisseur des dépôts en fonction du pH et de la durée d'électrolyse.

La figure II.5. montre l'évolution de l'épaisseur des films formés sur plaque de nickel à pH 10,5 et 7,40 en fonction du temps d'électrolyse en milieu nitrate. Les mesures ont été réalisées par MEB sur des sections droites des films obtenus. On observe, comme prévu, que la vitesse de croissance des films est plus rapide à pH 10,5 qu'à pH 7,40, mais ce phénomène s'accompagne d'une perte d'adhérence. On constate dans les deux cas une évolution quasi linéaire de l'épaisseur avec la durée d'électrolyse, ce qui indique une croissance régulière des dépôts.

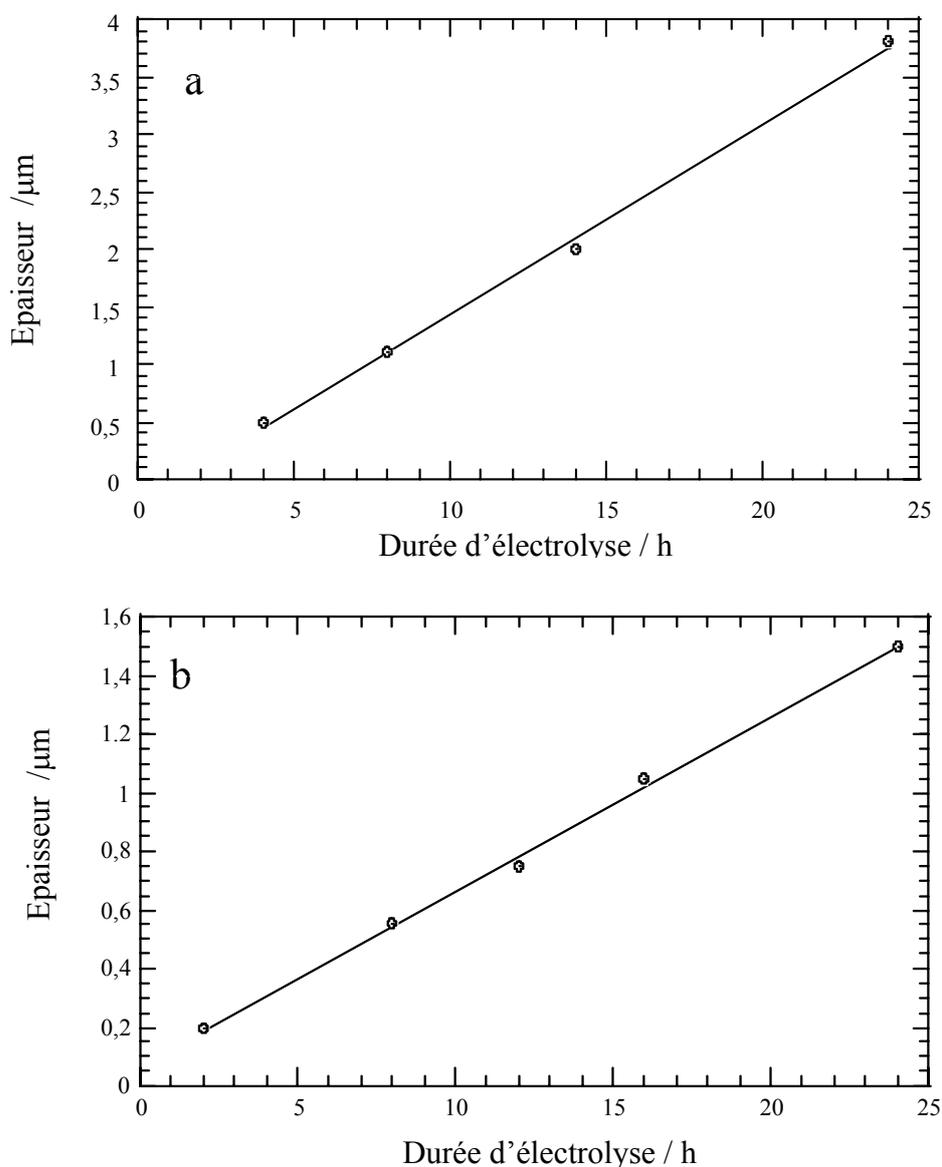


Figure II.5- Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde de cobalt déposée sur nickel en fonction de la durée d'électrolyse et du pH.

(a) Dépôt à 0,50 V/ Hg /HgO : $[\text{Co (II)}]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10,5.

(b) Dépôt à 0,50 V/ECS : $[\text{Co (II)}]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,40

II.1.2.4- Influence de l'état de surface du substrat.

Afin d'augmenter l'adhérence des films obtenus à pH 7,40 en milieu nitrate, nous avons utilisé des plaques de nickel préalablement oxydées (l'épaisseur de l'oxyde de nickel est de l'ordre de 0,4 μm), dans le but d'obtenir une meilleure adhésion au substrat, sachant que la compatibilité de l'oxyde de cobalt est nettement améliorée sur un substrat d'oxyde de nickel [15].

La figure II.6. présente les micrographies des dépôts élaborés dans les mêmes conditions expérimentales en utilisant des plaques de nickel polies et préalablement oxydées. Si les deux dépôts ont la même quantité de cobalt, celui formé sur la plaque préalablement oxydée est plus rugueux et présente un grand nombre d'agglomérats. Sa rugosité est comparable à celle du substrat avant dépôt.

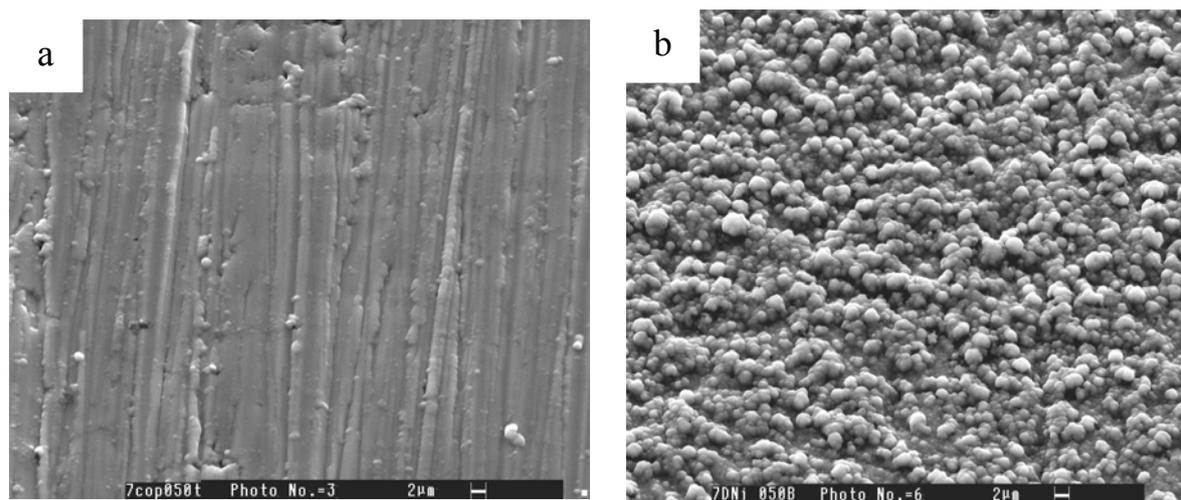


Figure II.6- Micrographies de dépôts d'oxyde de cobalt sur plaque de nickel et sur plaque de nickel préalablement oxydée (Ni-NiO).

Conditions d'élaboration : 0,50 V/ECS, $[\text{Co (II)}]_{\text{T}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, à pH 7,40. 8 h d'électrolyse.

(a) Dépôt sur Ni.

(b) Dépôt sur Ni-NiO.

II.1.3-Caractérisation des dépôts avant séjour dans les carbonates fondus.

La composition et la structure des dépôts d'oxyde de cobalt élaborés par électrolyse à potentiel contrôlé ont été analysées, par le couplage ESCA, diffraction des rayons X et par voltampérométrie cyclique.

II.1.3.1- Analyse par Spectroscopie de photoélectrons induits par RX, ESCA.

L'intérêt de l'ESCA est de pouvoir effectuer une analyse semi-quantitative des couches superficielles, car elle permet de détecter les éléments en surface (profondeur < 100 Å) avec une sensibilité d'environ 1 % des atomes contenus dans le volume analysé et elle permet de distinguer les différents états de valence des éléments. Par ailleurs, l'ESCA est une technique très appropriée à l'analyse de la composition chimique de dépôts par voie électrochimique étant donné la nature amorphe des films (notamment d'oxydes) obtenus [9].

Les analyses par ESCA ont été effectuées pour caractériser d'abord qualitativement et puis semi-quantitativement les dépôts d'oxydes de cobalt sur Ni et sur Ni-NiO obtenus par électrolyse à potentiel contrôlé à partir d'une solution de Co (II) à pH 7,40 en milieu nitrate, afin de :

- déterminer la composition des oxydes déposés en fonction du substrat,
- déterminer la composition du dépôt en fonction du potentiel d'électrolyse,
- étudier l'effet du recuit sur la composition des dépôts.

II.1.3.1.1- Analyse qualitative ESCA des dépôts d'oxyde de cobalt.

Le spectre global a été pris entre 20 et 1100 eV pour chaque dépôt analysé. La figure II.7. expose le spectre global d'une plaque de nickel recouverte d'oxyde de cobalt. On ne met en évidence que la présence en surface des pics des électrons de cœur du cobalt (Co 2p, Co 3s, et Co 3p), de l'oxygène (O 1s), de l'azote N 1s (provenant probablement du nitrate de la solution d'électrolyse) et du carbone C 1s, ainsi que les pics Auger du cobalt (Co LMM) et de l'oxygène (O KLL). On n'observe pas de pics du nickel (Ni 2p), le dépôt recouvre donc totalement le nickel ; en effet, l'épaisseur du dépôt mesurée par MEB est de 0,70 µm.

Le pic du carbone C 1s (contamination) qui apparaît dans tous les spectres à 284,5 eV a été pris comme référence interne afin de pouvoir évaluer l'effet de charge dû à la faible conductivité des échantillons.

La description et le nom des échantillons analysés lors de cette étude sont présentés dans le tableau II.2.

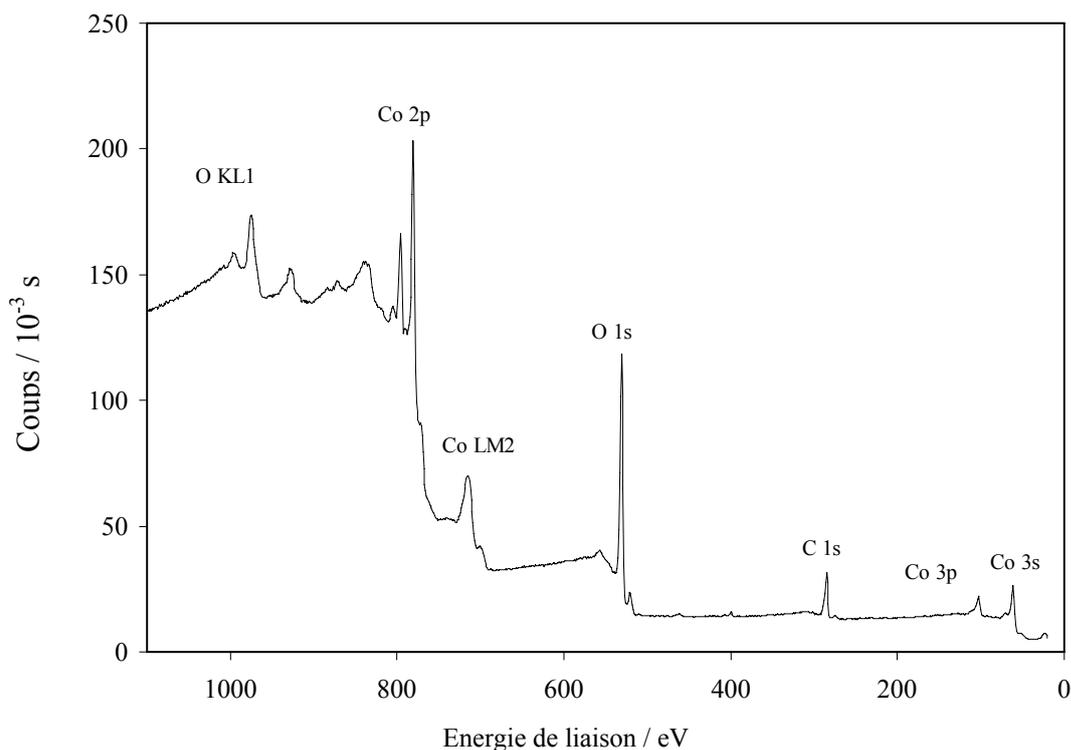


Figure II.7- Spectre global ESCA d'une plaque de Ni recouverte d'oxyde de cobalt. Conditions expérimentales du dépôt : Potentiel d'électrolyse 0,50 V/ECS, $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, à pH 7,40, 8 h de dépôt.

Tableau II.2- : Description et nom des échantillons analysés en ESCA. Tous les dépôts ont été élaborés à partir d'une solution : $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, à pH 7,40, 8 h de dépôt.

Nom de l'échantillon	Description de l'échantillon
Co0,50Ni	Dépôt d'oxyde de cobalt sur Ni à 0,50 V/ECS
Co0,65Ni	Dépôt d'oxyde de cobalt sur Ni à 0,65 V/ECS
Co0,50NiO	Dépôt d'oxyde de cobalt sur NiO à 0,50 V/ECS
Co0,50NiOA500	Dépôt d'oxyde de cobalt sur NiO à 0,50 V/ECS, avec recuit à 500°C
Co0,50NiA700	Dépôt d'oxyde de cobalt sur Ni à 0,50 V/ECS, avec recuit à 700°C

Afin d'identifier la nature de l'oxyde de cobalt déposé, nous avons enregistré le spectre à haute résolution correspondant au niveau Co 2p pour obtenir la position des pics : Co 2p_{1/2}, Co 2p_{3/2} et la bande de valence (BV) ainsi que les valeurs des déplacements chimiques à

savoir : Δ_1 (différence en énergie entre les pics Co 2p_{3/2} et Co 2p_{1/2}) et Δ_2 (différence en énergie entre le pic principal Co 2p_{3/2} et le pic satellite). Ces valeurs ont été comparées aux valeurs répertoriées dans la littérature.

Les pics du niveau de cœur du Co 2p (Co 2p_{3/2} et Co 2p_{1/2}) sur les oxydes de cobalt sont larges et complexes par effet multiplet. Par ailleurs, le pic satellite de faible intensité, comparé à celle du pic Co 2p_{3/2}, est dû aux effets de shake-up du Co²⁺ paramagnétique (haut spin) [16]. A titre d'exemple, la position des structures satellites associées avec les pics du niveau de cœur du Co 2p dans les oxydes CoO_(s) et Co₃O_{4(s)} sont très différentes, ce qui permet une différenciation entre les deux oxydes.

Le tableau II.2. permet une comparaison des valeurs d'énergie de liaison du pic principal du cobalt Co 2p_{3/2} et les valeurs des déplacements chimiques des dépôts d'oxyde de cobalt, obtenues sous différentes conditions expérimentales avec ou sans recuit, avec les données de la littérature.

A partir du tableau II.2. et la figure II.8., on peut émettre les interprétations suivantes :

1- Pour les dépôts : Co_{0,50}Ni, Co_{0,50}NiO, Co_{0,65}Ni et Co_{0,50}NiOA500, la nature de l'oxyde déposé est très vraisemblablement du Co₃O_{4(s)}.

Dans le cas des dépôts Co_{0,50}Ni, Co_{0,50}NiO et Co_{0,65}Ni, la position du pic Co 2p_{3/2} et des paramètres Δ_1 et Δ_2 sont de : $780,5 \pm 0,1$ eV, $15,1 \pm 0,1$ et $9,9 \pm 0,2$ eV, respectivement. Bien que la valeur du pic principal Co 2p_{3/2} soit légèrement plus élevée que celle du Co₃O_{4(s)} répertoriée dans la littérature, les valeurs de Δ_1 et Δ_2 sont en bon accord avec celles du Co₃O_{4(s)}. Pour le dépôt ayant subi un traitement thermique à 500 °C sous air durant 4 h, la position du pic Co 2p_{3/2} de 780,2 eV est légèrement plus faible, sans qu'il n'y ait pour autant de modification des valeurs Δ_1 et Δ_2 qui sont proches des données de la littérature pour Co₃O_{4(s)}. Comme nous le verrons plus loin, le traitement thermique améliore l'état cristallin du dépôt, permettant de faire mieux apparaître les caractéristiques structurales de Co₃O_{4(s)} (ceci pouvant induire de légères modifications des valeurs des énergies de liaison au niveau de cœur Co 2p, plus proches des valeurs de référence).

Nos résultats expérimentaux correspondent donc bien aux données de la littérature relatives à Co₃O_{4(s)}. En bref, le spectre de Co 2p pour Co₃O_{4(s)} se caractérise par un pic principal Co 2p_{3/2} et un pic secondaire Co 2p_{1/2}, séparés de 15,1 eV, ainsi que par un pic satellite de faible intensité à 9,9 eV du pic Co 2p_{3/2} [17]. L'existence de ce pic satellite est due aux ions Co²⁺ (paramagnétiques, spin haut) qui occupent les sites tétraédriques alors que les ions Co^{III}

occupent les sites octaédriques (diamagnétiques, spin bas). La répartition cationique peut donc se représenter selon :



2- Par contre, lorsqu'on effectue un traitement thermique à 700 °C sous air durant 4 h sur un dépôt d'oxyde (Co_{0.50}NiA700), les valeurs de Co 2p et de Δ_1 et Δ_2 sont de 779,7, 16,0 et de 6,2 eV, respectivement, indiquant que la nature d'oxyde a changé. Ces valeurs correspondent à celles de l'oxyde CoO_(s), ce qui peut indiquer la décomposition du Co₃O_{4(s)} en CoO_(s) [18] selon :



On observe également une diminution importante de l'intensité des pics relatifs au cobalt ainsi qu'une perte d'adhérence du dépôt au substrat. Dans un travail récent, G.C. Silva et coll. [19] ont mis en évidence, par diffraction des rayons X, la réduction de Co₃O_{4(s)} en CoO_(s) à des températures supérieures à 550 °C, notamment à 750 °C.

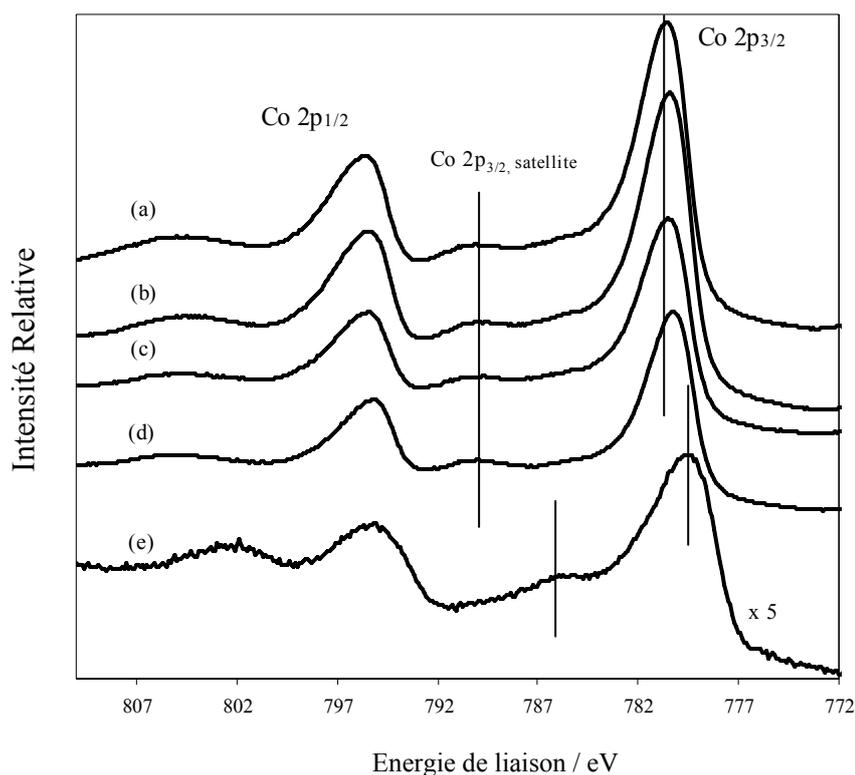


Figure II.8- Spectres de Co 2p des plaques de Ni recouvert d'oxyde de cobalt.

Conditions expérimentales du dépôt : $[\text{Co}(\text{II})]_{\text{T}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,40.

(a) Dépôt sur Ni à 0,50 V/ECS ;

(b) Dépôt sur Ni à 0,65 V/ECS ;

(c) Dépôt sur Ni-NiO à 0,50 V/ECS ;

(d) Dépôt sur Ni-NiO à 0,50 V/ECS puis recuit à 500 °C sous air durant 4 h ;

(e) Dépôt sur Ni-NiO à 0,50 V/ECS puis recuit à 700 °C sous air durant 4 h.

Tableau II.3- Comparaison des valeurs d'énergie de liaison des oxydes de cobalt déposés avec les données de la littérature. Tous les dépôts ont été élaborés à partir d'une solution : $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,40, 8 h de dépôt.

Echantillon	Co 2p _{3/2} BE/eV	Δ_1 /eV	Δ_2 /eV	O 1s BE/eV
Co _{0,50} Ni	780,5	15,1	9,7	529,8 (27 %) 531,3 (68 %) 533,2 (5 %)
Co _{0,65} Ni	780,4	15,2	10,0	530,0 (29 %) 531,6 (59 %) 533,4 (12 %)
Co _{0,50} NiO	780,5	15,2	10,0	529,9 (37 %) 531,5 (59 %) 533,3 (4 %)
Co _{0,50} NiOA500	780,2	15,1	10,1	529,8 (36 %) 531,4 (57 %) 533,4 (7 %)
Co _{0,50} NiA700	779,7	16,0	6,2	530,1 (48 %) 531,4 (13 %) 533,0 (39 %)
Co ₃ O ₄ [9]	779,9	-	9,0	529,9 531,4
Co ₃ O ₄ [16]	779,5 779,5 780,0	-		529,7 529,7 529,9
Co ₃ O ₄ [17]	779,6 Co ^{III} (oct.) 780,7 Co ^{II} (tetra.) 789,5 satellite shake-up	14,9 15,3	9,9	529,5 (53%) 530,8 (47%)
Co ₃ O ₄ [20]	780,1	15,1		
Co ₂ O ₃ [21]	779,9	-		
CoO [16]	780,1 780,1 780,1	-		529,1 - 529,5
CoO [22]	780,5	16,0	5,2	529,6 (42%) 530,8 (47%)
CoO [16]	780,5	15,8	5,9	
CoO [21]	780,0	-		529,6
CoOOH [9]	780,0	-		
CoOOH [21]	780,0	-		
CoOOH [23]	782,4	16,0		

Par ailleurs, nous avons enregistré le spectre relatif à l'oxygène O 1s pour tous les dépôts. Comme le montre la figure II.9., le pic révèle la contribution de plusieurs espèces d'oxygène.

Trois composantes ont été utilisées pour la décomposition du pic O 1s : $529,9 \pm 0,1$ eV, $531,4 \pm 0,2$ eV et $533,2 \pm 0,2$ eV. Leurs contributions respectives sont exposées dans le tableau II.3. La composante minoritaire à 533,2 eV (variant entre 533,4 et 533,1 eV) peut être attribuée à l'adsorption d'impuretés (H_2O et/ou CO_3^{2-} adsorbés ou même NO_3^- provenant de la solution d'électrolyse) [16,17]. La composante à 529,9 eV correspond à l'oxygène lié chimiquement dans l'oxyde (O^{2-}). Par contre, l'attribution de celle à $531,4 \pm 0,2$ eV peut correspondre soit à la présence en surface d'oxygène non stœchiométrique, soit à l'absorption d'espèces hydroxylées (OH^-) [17].

Dans le cas de l'échantillon (Co_{0,50}NiA700) ayant subi un traitement thermique à 700°C, l'allure est totalement différente, et comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, il est évident que la réduction de l'oxyde déposé entraîne de fortes modifications en surface.

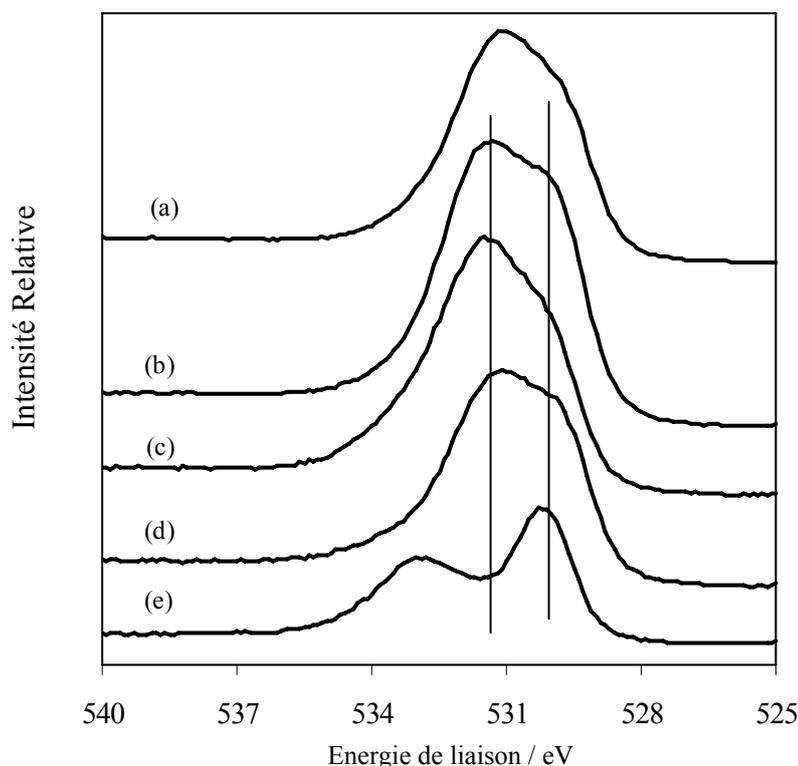


Figure II.9- : Spectre O 1s des plaques de Ni recouvert d'oxyde de cobalt. Conditions identiques à celles de la figure II.8.

L'analyse de la bande de valence est un outil important pour l'identification de la nature chimique des composés en surface ; elle a été enregistrée pour les dépôts décrits dans le tableau II.2. Pour les dépôts : $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}$, $\text{Co}_{0,50}\text{NiO}$, $\text{Co}_{0,65}\text{Ni}$ et $\text{Co}_{0,50}\text{NiOA500}$, l'allure du spectre est la même, présentant des pics associés aux électrons Co 3d qui correspondent bien à ceux du $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ [17]. La figure II.10. montre uniquement les spectres obtenus pour les échantillons ayant subi un traitement thermique. La composition chimique de l'oxyde déposé change après un traitement thermique à $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Co}_{0,50}\text{NiA700}$), les pics obtenus, liés aux électrons de la bande Co 3d pour $\text{CoO}_{(s)}$ (figure II.10.a.) sont beaucoup plus larges que ceux obtenus pour l'oxyde de cobalt présentant deux états d'oxydation : $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$. Pour ce dernier oxyde, on observe deux contributions : une pour l'orbitale Co 3d : Co(II) dans les sites tétraédriques et une pour Co 3d : Co(III) dans les sites octaédriques [17], qui sont la signature du $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$. Cela nous permet de confirmer d'une part que l'oxyde déposé est bien du $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ et, d'autre part, que cet oxyde se réduit en $\text{CoO}_{(s)}$ lors du recuit à $700\text{ }^\circ\text{C}$ sous air.

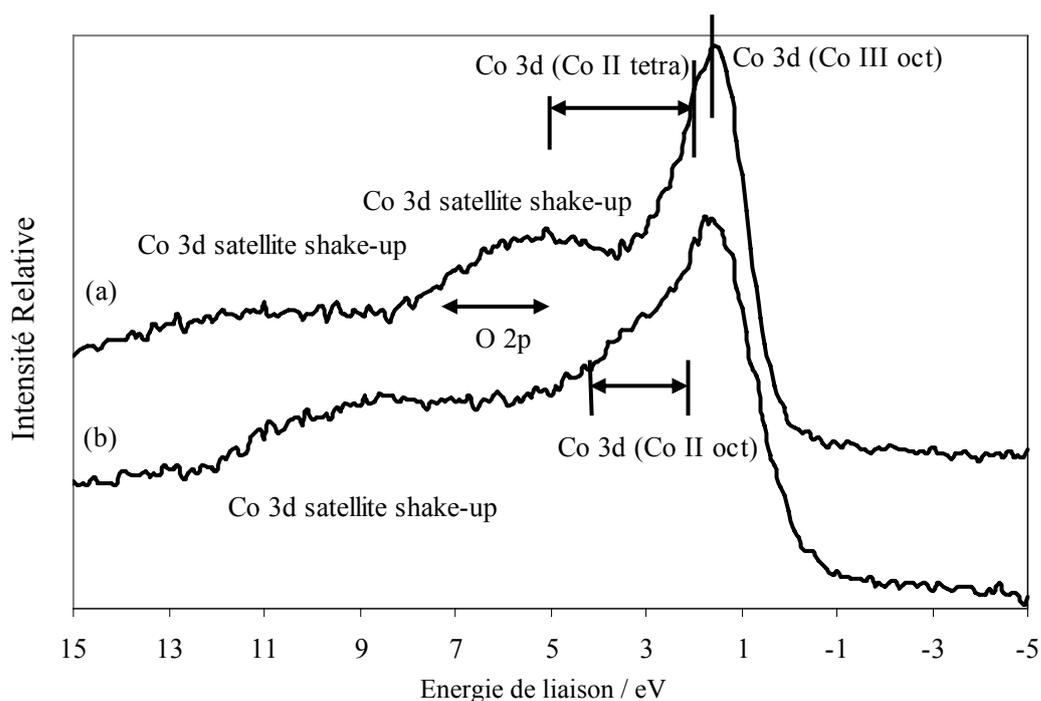


Figure II.10- Bande de valence relatives à des plaques de Ni recouvertes d'oxyde de cobalt. Conditions expérimentales du dépôt : $[\text{Co}(\text{II})]_{\text{T}} = 0,09\text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5\text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 7,40$, 8 h d'électrolyse.

- (a) Dépôt sur Ni-NiO à $0,50\text{ V/ECS}$, puis recuit à 500°C sous air pendant 4 h ;
 (b) Dépôt sur Ni-NiO à $0,50\text{ V/ECS}$, puis recuit à 700°C sous air pendant 4 h .

II.1.3.1.2- Analyse semi-quantitative des dépôts d'oxyde de cobalt.

Dans le but de prouver rigoureusement l'existence de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ et déterminer s'il se forme le même oxyde en fonction des paramètres expérimentaux déjà mentionnés, une analyse semi-quantitative, fondée sur l'analyse du rapport O/Co (valeur théorique pour $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ de 1,33), est rendue nécessaire.

L'intensité d'un pic ESCA I_i provenant d'un élément i , peut être reliée à la concentration atomique N par la relation (éq. II.5.) pour un échantillon homogène et d'épaisseur infinie par rapport à la profondeur analysée. L'expression est alors [24] :

$$I_i^\infty = \phi \cdot N_i \cdot A_0 \cdot \sigma_i \cdot \lambda \quad (\text{Eq. II.5.})$$

où, Φ est l'intensité du flux de rayons X, N_i représente le nombre d'atomes par unité de volume de l'élément, A_0 le volume analysé, I_i^∞ l'intensité, σ_i la section efficace de l'élément et λ le libre parcours moyen des électrons.

En prenant en compte le rapport des nombres d'atomes d'oxygène et du cobalt, on déduit la relation suivante :

$$\frac{N_o}{N_{Co}} = \frac{I_o}{I_{Co}} \frac{\sigma_{Co}}{\sigma_o} \quad (\text{Eq. II.6.})$$

Il est alors possible de calculer le rapport O/Co en connaissant les intensités des pics du cobalt ($\text{Co } 2p_{3/2}$) et de l'oxygène ($\text{O } 1s$), dans notre cas $\sigma_{\text{Co } 2p_{3/2}} = 12,62$ et $\sigma_{\text{O } 1s} = 2,93$.

Le tableau II.4., montre les rapports O/Co pour les dépôts d'oxydes de cobalt obtenus sous différentes conditions expérimentales et quelques données de la littérature. Les valeurs obtenues pour les dépôts $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}$, $\text{Co}_{0,65}\text{Ni}$, et $\text{Co}_{0,50}\text{ANiO}$ sont effectivement proches de la valeur attendue pour $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$.

Dans le cas du dépôt $\text{Co}_{0,50}\text{NiO}$, le rapport O/Co est légèrement inférieur à la valeur attendue, malgré la bonne corrélation avec les valeurs des énergies de liaison (tableau II.3.). Une des raisons possibles est que l'oxyde de cobalt soit non stœchiométrique en oxygène, du type $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}$. Par ailleurs, N.S. McIntyre et coll., [16] a mis en évidence par des mesures ESCA que l'oxyde de valences mixtes ($\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$) obtenu à température ambiante est non stœchiométrique en oxygène. Egalement, par spectroscopie Auger sur des dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, obtenus par pulvérisation cathodique, L.C. Schumacher et coll. [25] ont trouvé aussi des rapports atomiques inférieurs à 1,33. Toutefois, en faisant un traitement thermique à 500 °C sous air pendant 4 h, la valeur de O/Co se rapproche de la valeur attendue (1,33).

Nous n'avons pas calculé le rapport O/Co pour le dépôt ayant subi un recuit à 700 °C (Co_{0,50}NiA700) car, comme nous l'avons déjà mentionné, ce dépôt se détache facilement du substrat.

Tableau II.4- Comparaison des valeurs expérimentales des rapports atomiques (O/Co) avec les données de la littérature.

Echantillon	Rapport atomique O/Co
Co _{0,50} Ni	1,25
Co _{0,65} Ni	1,23
Co _{0,50} NiO	1,07
Co _{0,50} NiOA500	1,24
Co ₃ O ₄ [16]	1,29 ± 0,1
	1,33 ± 0,1
Co ₃ O ₄ [9]	1,3
CoO [16]	0,95 ± 0,1
CoOOH [9]	2,0

II.1.3.2- Analyse par diffraction de rayons X.

Les spectres de diffraction de rayons X ont été enregistrés entre $16^\circ < 2\theta < 80^\circ$ (raie $K\alpha_1$ du Co, $\lambda=1.789\text{\AA}$). Les dépôts n'ayant pas subi de recuit ne montrent que la présence de Ni et de NiO, ce qui est dû à la nature amorphe et le degré d'hydratation des dépôts d'oxydes obtenus par voie électrochimique en milieu aqueux. En effet, des dépôts obtenus par cycles de potentiel répétitif sur du platine et du carbone présentent 3 molécules d'eau par oxyde [8], l'anodisation du cobalt en milieu alcalin donne lieu à la formation du Co₃O₄ hexahydraté, qui ne devient du Co₃O₄ cubique qu'après 3 h de recuit à 500 °C sous air [26].

Un traitement thermique est donc nécessaire pour favoriser le caractère cristallin du dépôt. La figure II.11. montre le diffractogramme d'un dépôt d'oxyde de cobalt sur Ni-NiO à 0,50 V/ECS pendant 24 h (film d'épaisseur 1,5 µm après recuit à 500 °C pendant 4 h sous air). Malgré ce traitement thermique, le diffractogramme ne révèle que des raies de faible

intensité correspondant à du $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ (cubique) ; par contre, on observe aussi des raies intenses de Ni et des raies un peu moins intenses dues à NiO.

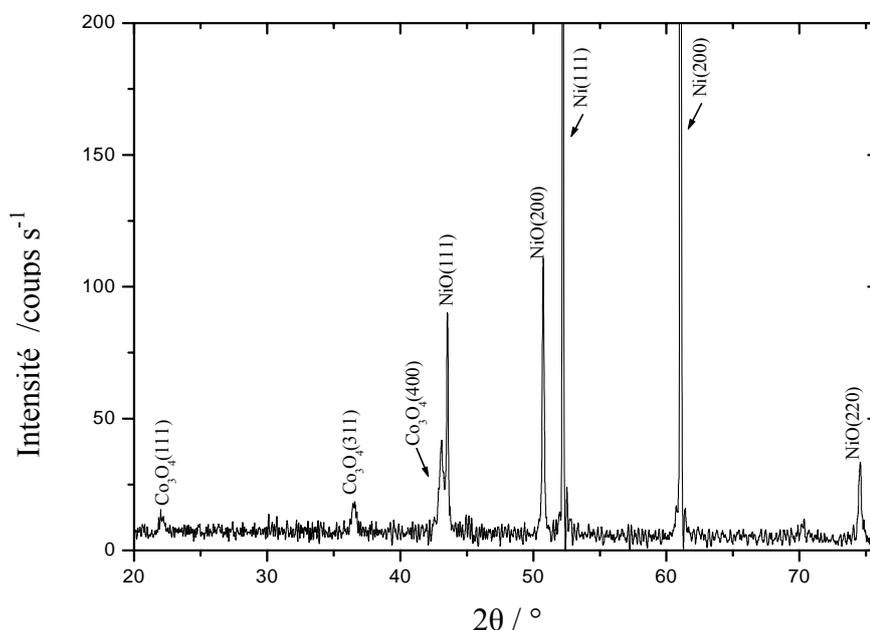


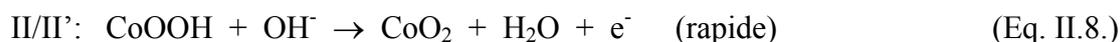
Figure II.11- Diffractogramme obtenu sur une plaque de Ni-NiO recouverte d'oxyde de cobalt après 4 h de recuit à 500 °C sous air. Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : 0,50 V/ECS, $[\text{Co}(\text{II})]_{\text{T}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,40$. 24 h d'électrolyse.

II.1.3.3- Voltampérométrie cyclique.

La figure II.12. montre les voltampérogrammes cycliques d'une plaque de nickel préalablement oxydée et recouverte d'une couche d'oxyde de cobalt, à différentes vitesses de balayage, en milieu $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, milieu typique pour caractériser les propriétés électrochimiques de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ [6,14,27].

Deux systèmes redox peuvent être observés : I/I' et II/II'. Le système redox autour de 0.22 V/Hg|HgO est caractéristique d'un système quasi-rapide à lent puisque les potentiels se déplacent de façon significative avec la vitesse de balayage du potentiel. Le fait que l'intensité des pics ne soit pas proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage, \sqrt{v} , pourrait signifier que le système est quasi-rapide ; mais vu sa complexité (intervention d'un solide, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$, et d'une espèce soluble concentrée, OH^-) il est difficile de trancher. Par contre, le

système II/II' autour de 0,46 V/Hg|HgO, dont les potentiels des pics d'oxydation et de réduction ne varient pas avec la vitesse de balayage de potentiel, peut être qualifié de rapide, du moins dans le domaine de vitesse analysé. Par analogie avec les résultats obtenus par d'autres auteurs [6], lors de la formation d'un dépôt d'oxyde de cobalt sur du nickel par pulvérisation cathodique, les systèmes redox mis en jeu en milieu basique sont vraisemblablement les suivants :



Ces résultats, confirmant l'existence d'un dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, sont en accord avec les caractérisations chimiques et structurales précédentes.

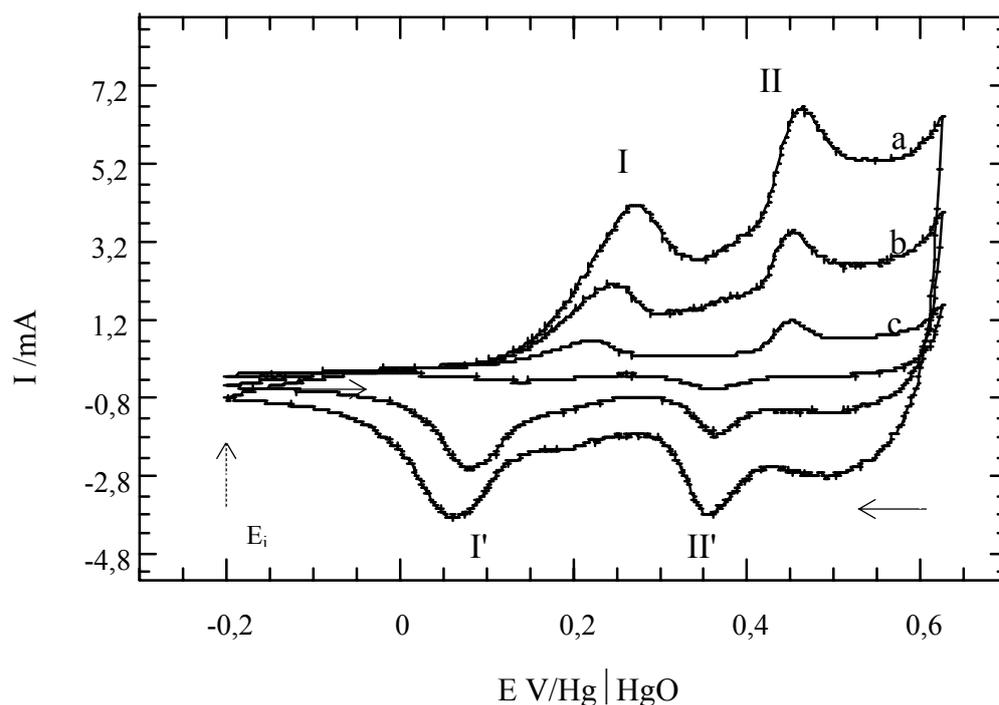


Figure II.12.- Voltampérogrammes cycliques relatifs à un dépôt d'oxyde de cobalt sur Ni-NiO dans $\text{NaOH } 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ à différentes vitesses de balayage: (a) 100 mV s^{-1} ; (b) 50 mV s^{-1} et (c) 25 mV s^{-1} .

Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $0,50 \text{ V/ECS}$, $[\text{Co (II)}]_{\text{T}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 10,5$, à $0,50 \text{ V/Hg|HgO}$ durant 4 h.

II.1.4- Conclusion.

Les conditions de formation de dépôts à potentiel contrôlé de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ ont pu être établies sur nickel et sur nickel oxydé (Ni-NiO). Les films déposés en milieu nitrate à pH 7,40 sont d'autant plus homogènes et adhérents que le potentiel d'électrolyse est plus faible : 0,50 V/ECS. L'épaisseur du film augmente régulièrement avec le temps d'électrolyse, ce qui révèle une bonne conductivité de l'oxyde déposé.

L'analyse qualitative et semi-quantitative ESCA révèle la formation en surface de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$. La nature de l'oxyde est la même quel que soit le substrat et le potentiel d'électrolyse. Par ailleurs, l'analyse semi-quantitative ESCA montre que les films obtenus semblent être non stœchiométriques en oxygène, mais avec une contribution importante de l'oxygène adsorbé en surface.

Les films formés sont amorphes et hydratés, ce qui nous a amenés à effectuer un recuit à 500°C sous air qui ne modifie pas la composition de l'oxyde déposé ; par contre, un recuit à 700°C sous air entraîne la réduction de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ en $\text{CoO}_{(s)}$ et, par conséquent, une perte d'adhérence des films au substrat.

Finalement, la nature de l'oxyde déposé, $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, a été confirmée par diffraction des rayons X et voltampérométrie cyclique.

II.2- Etudes chimique et électrochimique des dépôts d'oxyde de cobalt en milieu $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) fondu à 650°C

Bien qu'il n'existe pas de données thermodynamiques relatives à l'espèce LiCoO_2 , la plupart des auteurs (que nous citerons par la suite) considère qu'elle représente l'espèce stable du cobalt dans les milieux carbonates alcalins fondus. L'oxyde de cobalt $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ élaboré sur nickel ou oxyde de nickel par coulométrie à potentiel contrôlé devrait, en principe, conduire à la formation de la cobaltate de lithium dans le milieu fondu.

Les dépôts élaborés selon la procédure décrite dans la première partie de ce chapitre ont été caractérisés par des techniques *ex situ* : (MEB/EDS, ESCA, diffraction des rayons X, et spectroscopie RAMAN) et des techniques électrochimiques *in situ* (chronopotentiométrie à intensité nulle, spectroscopie d'impédance, voltampérométrie cyclique). La solubilité du nickel protégé par la couche d'oxyde de cobalt a été mesurée après 48 h de séjour en milieu fondu par ICP-AES (spectroscopie d'émission atomique à plasma couplé à un système d'induction de hautes fréquences).

Tous les dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ ont été élaborés dans les conditions optimisées précédemment : à 0,50 V/ECS en milieu nitrate à pH 7,40 et à 25°C. Différents types d'électrodes de travail ont été utilisés lors de cette étude :

- plaque d'or,
- dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur plaque d'or,
- dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur plaque de nickel, avec ou sans traitement thermique,
- dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur plaque de nickel préalablement oxydée en NiO (Ni-NiO), avec ou sans traitement thermique.

Les études électrochimiques en milieu carbonate fondu ont été effectuées à l'aide d'un montage à trois électrodes. La description des électrodes et du montage expérimental est donnée dans l'annexe 1.

II.2.1- Solubilité du nickel.

Après traitement dans l'eutectique de carbonates fondus (48 h d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ à 650°C dans les conditions cathodiques usuelles décrites dans l'annexe 2), les échantillons (ou électrodes de travail) ont été retirés du milieu avant la solidification de ce dernier. Une fois solidifié, le bain de carbonates a été brisé en plusieurs morceaux, parmi

lesquels trois, sélectionnés à différents emplacements, ont été analysés par ICP-AES. Ces analyses, effectuées sur différents échantillons de nickel recouverts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, nous ont permis de déterminer une valeur moyenne de la solubilité du nickel. La figure II.13., montre les valeurs obtenues pour différents échantillons de nickel et comparées à celles de la littérature [28,29]. On peut observer que la concentration du nickel (qui est en fait sa solubilité dans le milieu fondu, si on considère qu'il n'y a pas eu de décrochage mécanique du substrat de nickel) diminue lorsque le nickel est recouvert de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$. On note aussi une différence notable entre le dépôt formé sur Ni (Co-Ni) ou sur Ni/NiO (Co-NiO) ; en effet, la solubilité est trois fois plus faible lorsque le substrat de nickel est préalablement oxydé. Un autre paramètre intéressant est le traitement thermique : le meilleur résultat (plus faible concentration de nickel) a été obtenu sur dépôt/Ni-NiO après une étape de recuit à 500 °C (Co-NiO 500°C) pendant 4 h sous air.

Comme nous le verrons plus loin, le dépôt formé après immersion dans le bain fondu est bien du LiCoO_2 . Dans les conditions d'oxoacidité des piles MCFC, la dissolution de cet oxyde lithié peut s'exprimer de la façon suivante [30] :

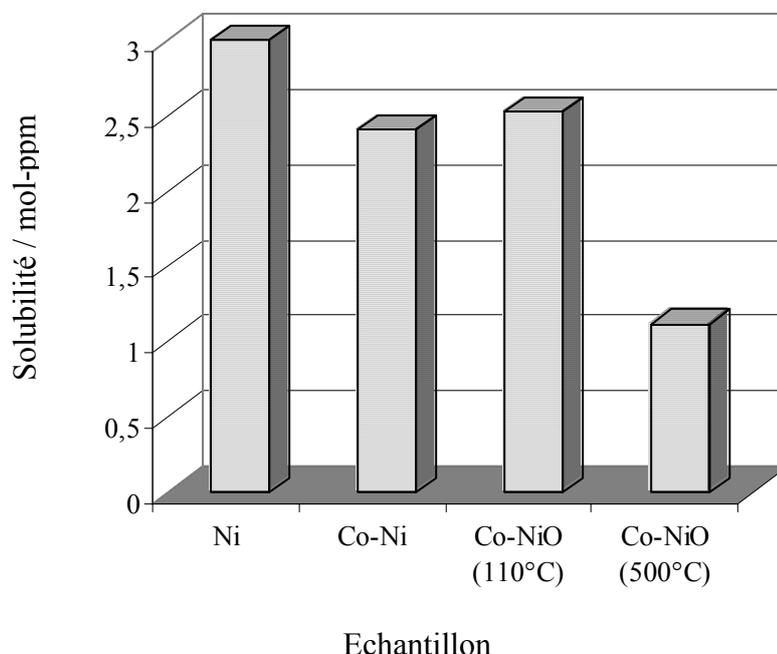


Figure II.13- Valeurs de solubilité obtenues pour différents dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur : plaque de nickel (Co-Ni), plaque de Ni-NiO (Co-NiO), après 48 h d'immersion dans l'eutectique fondu : $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à 650 °C sous air/ CO_2 en proportion 70/30 à 1 atm.

II.2.2- Analyse structurale et morphologique ex situ.

II.2.2.1- Analyse par diffraction des rayons X.

La figure II.14., représente les diffractogrammes d'un substrat de nickel préalablement oxydé, recouvert de $\text{Co}_3\text{O}_4(s)$, après un traitement thermique à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h sous air, avant et après 15 min. d'immersion dans le mélange fondu. Avant immersion, on observe très nettement les raies correspondant au substrat de NiO et celles relatives au dépôt $\text{Co}_3\text{O}_4(s)$. Comme la profondeur d'analyse est de plus de $5\text{ }\mu\text{m}$, les raies relatives à Ni sont aussi très intenses. Après un court séjour dans le milieu fondu, les raies de $\text{Co}_3\text{O}_4(s)$ sont remplacées par une raie bien définie relative à LiCoO_2 . L'évolution de l'intensité de cette raie avec le temps de séjour dans le bain fondu est montrée sur la figure II.15. Cette raie décroît progressivement, alors que celles relatives à NiO augmentent. Ce type d'évolution peut s'expliquer par le fait que la couche de NiO (oxydation du nickel) tend à croître dans le temps et que la couche de LiCoO_2 s'amincit soit par dissolution soit par décrochement mécanique, phénomène pouvant être particulièrement sévère quand un revêtement protecteur est directement en contact avec la masse (*bulk*) du sel fondu (en précisant que dans une cellule MCFC, l'électrolyte fondu est confiné dans une matrice et que le régime est beaucoup moins turbulent à l'interface entre le sel fondu et les électrodes).

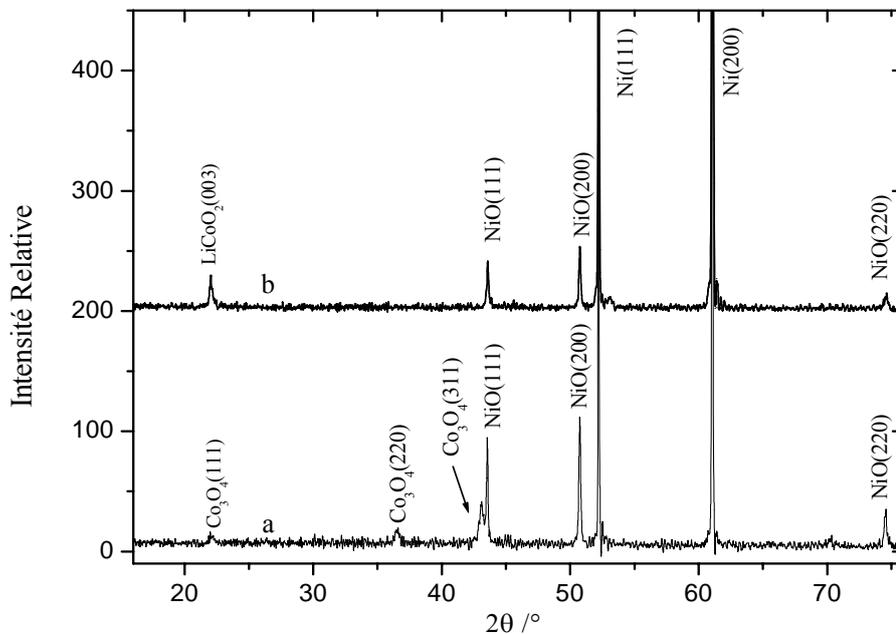


Figure II.14 : Diffractogrammes de dépôts de Co_3O_4 sur Ni-NiO avant et après séjour dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à $650\text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

(a) Dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_4(s)$ sur Ni-NiO après recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$ sous air pendant 4 h ;
 (b) Dépôt après 15 min. d'immersion.

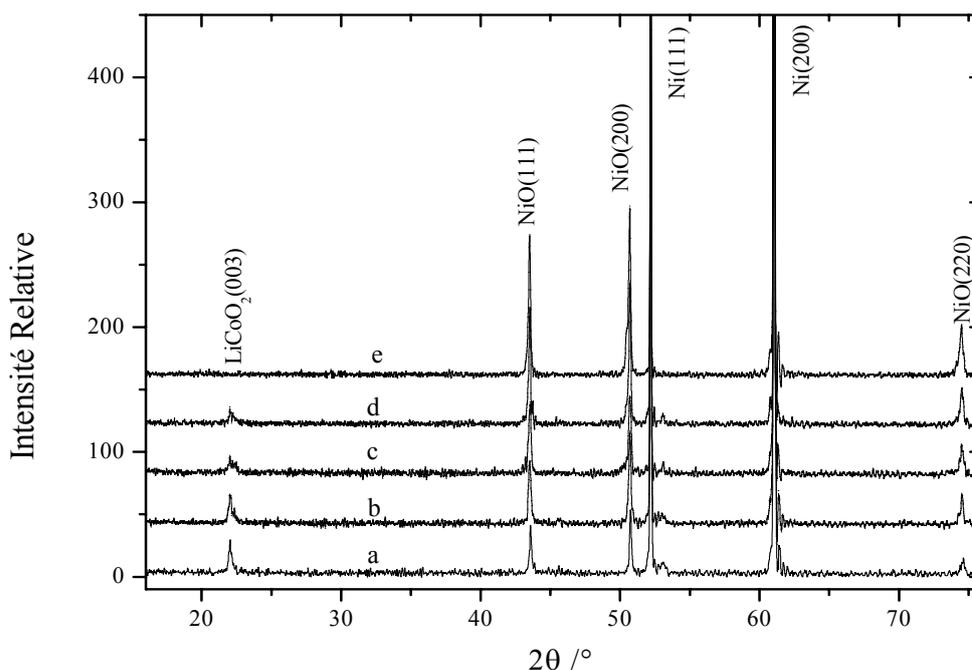


Figure II.15 : Diffractogrammes des dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur Ni-NiO après différentes durées de séjour dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à 650°C sous air/ CO_2 en proportion 70/30 :
 (a) Après 15 min.
 (b) Après 30 min.
 (c) Après 45 min.
 (d) Après 1 h.
 (e) Après 6 h.

II.2.2.2- Analyse par MEB/EDS.

La figure II.16. montre l'évolution morphologique, en fonction du temps, d'échantillons de Ni/NiO recouverts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ après un traitement thermique à 500°C pendant 4 h sous air. On peut observer une augmentation de la taille des grains en passant de 30 min. à 2 h d'immersion. Le caractère cristallin du dépôt tend à augmenter. A noter le contraste important entre les cristaux blancs de LiCoO_2 et le substrat de Ni/NiO.

Au bout de 48 h d'immersion (figure II.16. f), la proportion de cristaux de LiCoO_2 a été réduite de façon significative ; ce phénomène résulte très probablement du décrochage mécanique d'une partie du dépôt au contact direct avec la masse de carbonates fondus et à la croissance continue de NiO dans les conditions cathodiques de piles MCFC.

L'influence du substrat est montrée sur la figure II.17., la cristallinité et l'adhérence sont meilleures sur le substrat Ni/NiO que sur celui de Ni. Comme nous allons le voir ci-après, à partir du tableau II.5, le pourcentage atomique du cobalt dans Ni/NiO est plus important que dans Ni pour le même temps d'exposition à l'eutectique fondu.

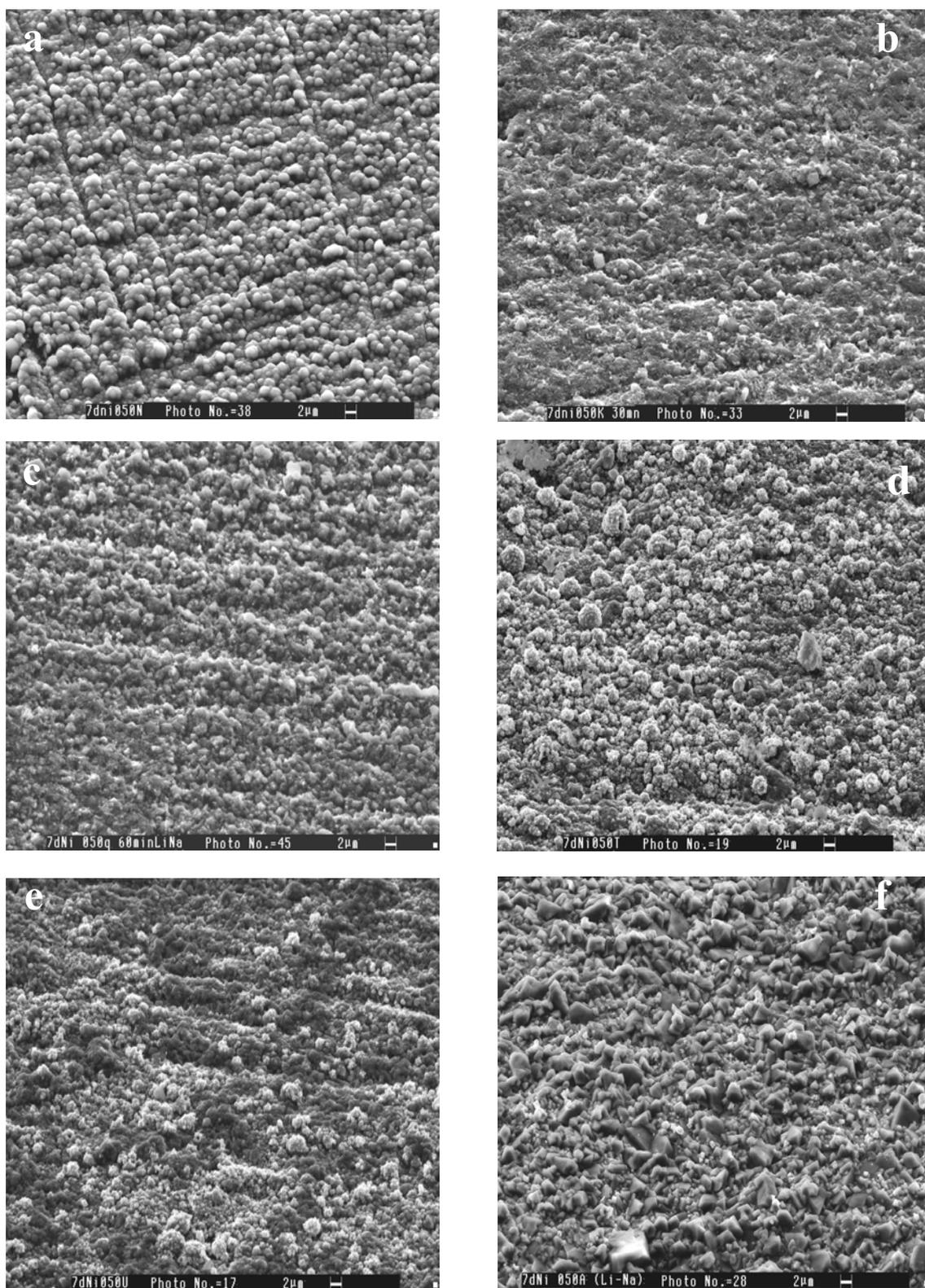


Figure II.16. Micrographies de la surface des dépôts $Co_3O_{4(s)}$ sur plaque de nickel-oxyde de nickel (Ni-NiO), avant et après avoir séjourné dans $Li_2CO_3-Na_2CO_3$ (52-48 mol %) à 650 °C sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

(a) avant séjour, (b) Après 30 min, (c) après 60 min, (d) après 2 h, (e) après 4 h, (f) après 48 h.

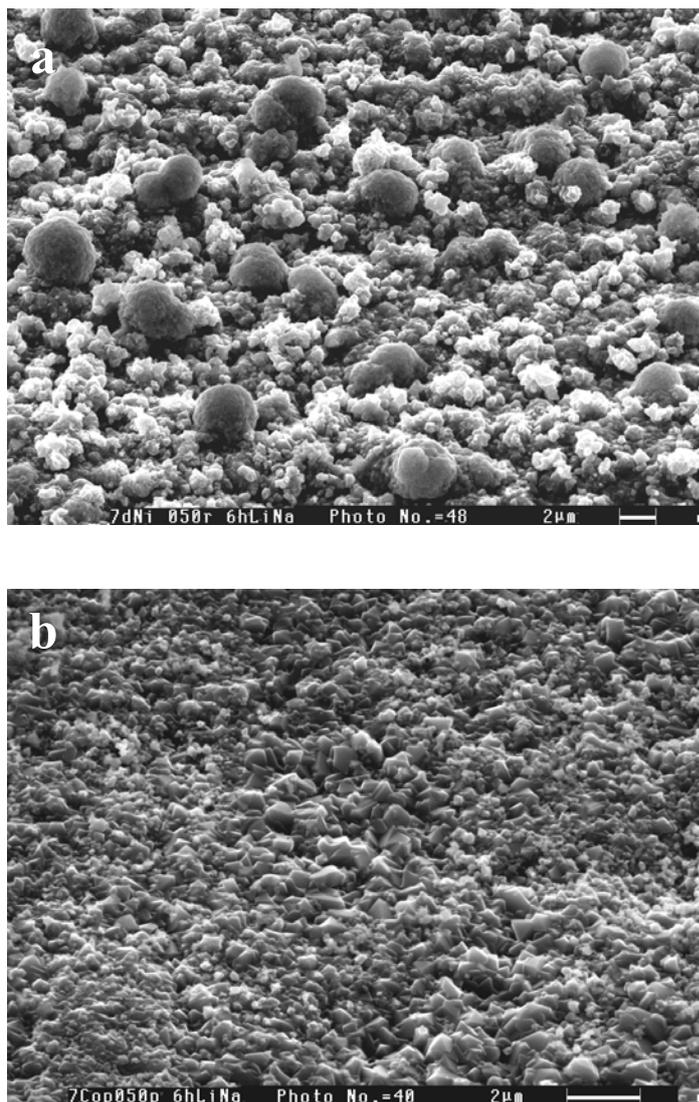


Figure II.17- Micrographies de la surface des dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur plaque de nickel-oxyde de nickel (Ni-NiO) et sur plaque de nickel, après avoir séjourné dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à 650°C sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

(a) Dépôt sur Ni/NiO, après 6 h d'exposition.

(b) Dépôt sur Ni, après 6 h d'exposition.

Un échantillon de Ni/NiO recouvert de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, immergé dans le milieu fondu pendant 4 h à 650°C sous atmosphère d'oxygène (1 atm), est montré sur la figure II.18. La surface est plus homogène et la proportion de LiCoO_2 bien plus importante que sous les conditions cathodiques usuelles, comme nous le verrons plus loin (tableau II.5). Il semble que l'atmosphère d'oxygène favoriserait la stabilité de LiCoO_2 .

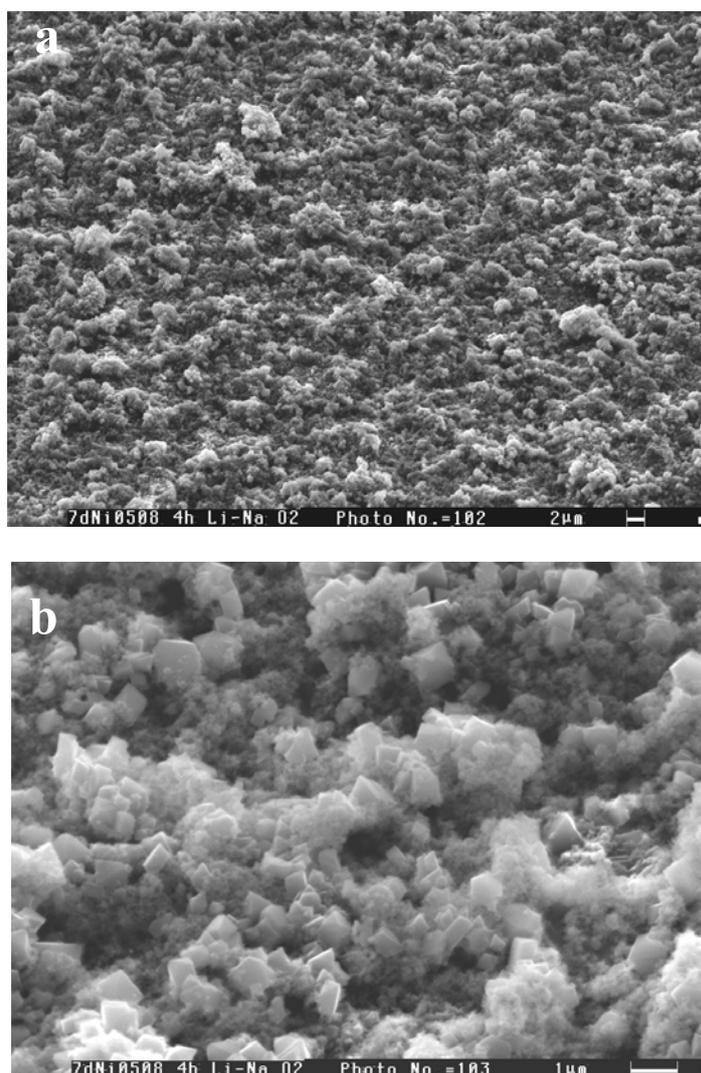


Figure II.18- Micrographies de la surface des dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur plaque de nickel-oxyde de nickel (Ni/NiO), après avoir séjourné dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à $650\text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

(a) Après 4 h d'exposition sous $\text{PO}_2 = 1,00\text{ atm}$.

(b) *idem* que (a), mais grossissement de $\times 20000$.

Le tableau II.5., montre les résultats d'une analyse par EDS sous différentes conditions expérimentales après une coulométrie à $0,5\text{ V/ECS}$ pendant 8 h : substrats de Ni ou Ni/NiO, durée d'immersion dans le mélange fondu et conditions de recuit. Les pourcentages atomiques de Co, Ni et O sont donnés pour chacune des conditions expérimentales. Ce type de détermination ne peut être que semi-quantitatif, parce que l'épaisseur de la couche d'oxyde de cobalt est de l'ordre de $0,7\text{ }\mu\text{m}$ [31], alors que la couche analysée est de l'ordre de $2\text{ }\mu\text{m}$, ce qui signifie que le nickel est toujours détecté quels que soient l'échantillon et les conditions

expérimentales. Cependant, l'évolution du pourcentage atomique du cobalt donne une idée approximative de la perte de cobalt après immersion dans l'eutectique fondu.

Tableau II.5- Pourcentage atomique de Co, Ni et O dans les dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_4(s)$ sur Ni et Ni-NiO en fonction de leur durée de séjour dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à 650 °C sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

Substrat	T de Recuit /°C	Temps de séjour /h	% at. Co	% at. Ni	% at. O
Ni	-	0	21	18	63
Ni	-	48	1	42	58
Ni	500	6	7	39	55
Ni	500	48	2	42	57
Ni /NiO	-	0	28	19	53
Ni /NiO	-	48	4	39	57
Ni /NiO	500	0	17	26	59
Ni /NiO	500	1,5	16	34	50
Ni /NiO	500	2	13	33	55
Ni /NiO	500	4	8	37	55
Ni /NiO	500	6	8	39	55
Ni /NiO	500	24	7	38	55
Ni /NiO	500	48	4	39	57
Ni /NiO	500	48*	7	44	44
Ni /NiO	500	4**	13	37	50

* Dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_4(s)$ sur Ni/NiO à 0,50 V/ECS durant 24 h.

** sous $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm.}$

Il faut aussi noter qu'à part la dissolution et le décrochement mécanique de la couche de LiCoO_2 , un autre phénomène a lieu : la croissance de la couche interne de NiO due à l'oxydation du substrat de nickel. Il est clair que dans les conditions extrêmes de corrosion utilisées dans ce travail (contact direct avec les carbonates), la couche de LiCoO_2 est progressivement attaquée. Mais, le fait qu'au bout de 48 h d'immersion dans le bain fondu on puisse toujours détecter du cobalt est en soi assez favorable par rapport au rôle protecteur de la couche de LiCoO_2 dans les conditions beaucoup moins sévères d'une cellule MCFC.

Ces résultats montrent l'intérêt d'utiliser un substrat de nickel préalablement oxydé plutôt qu'un substrat de nickel pur (après 48 h d'immersion, 4 at. % de Co ont été détectés au lieu de 1 at. %). Dans le cas du substrat Ni/NiO, un traitement thermique préalable ne semble avoir une très grande influence. Il faut aussi noter que le pourcentage de cobalt augmente de façon significative pour des durées d'électrolyse plus élevées ; par exemple, 7 at. % de Co sont détectés pour une électrolyse réalisée pendant 48 h. Sous atmosphère d'oxygène, le dépôt est bien plus stable que dans les conditions habituelles des MCFC.

II.2.3- Analyse fine ex situ de la structure et de la composition des dépôts.

II.2.3.1- Analyse par spectroscopie Raman.

Les analyses par diffraction des rayons X n'ont pas permis de détecter du LiCoO₂ déposé sur du Ni/NiO au bout de 1 h de séjour dans les carbonates fondus. Or, comme nous venons de le montrer (tableau II.5.), la quantité de cobalt en surface demeure assez importante après cette durée d'immersion. Nous avons donc eu recours à la spectroscopie Raman pour suivre l'évolution des dépôts en fonction de la durée de séjour dans le milieu fondu. Contrairement à la diffraction des rayons X, cette technique, dont la zone d'analyse est de 5 μm², très sensible aux vibrations à l'échelle atomique permet la caractérisation, dans des couches superficielles, de composés se trouvant en faible quantité, à condition qu'ils soient à l'état cristallin. Un bref aperçu du principe de cette technique est donné en annexe 2.

Les dépôts ont été obtenus dans les conditions expérimentales suivantes : concentration du cobalt 0,09 mol L⁻¹ en milieu NaNO₃ 0,5 mol L⁻¹ à pH 7,40, potentiel d'électrolyse : 0,50 V/ECS, durée d'électrolyse 8 h, puis recuit à 500 °C sous air durant 4h. Les échantillons ont été analysés, par un système microRaman, avec un laser d'argon de longueur d'onde d'excitation ($\lambda = 514,5$ nm), la puissance étant de 1 mW afin d'éviter des modifications dans l'échantillon.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les substrats des dépôts : Ni/NiO et NiO en pastille (voir préparation en annexe 2), les spectres obtenus sont présentés dans la figure II.19. Pour Ni/NiO (figure II.19.a.), on détecte des bandes très larges situées à : 400, 560 et 730 cm⁻¹ ; elles correspondent aux modes de vibrations de NiO (figure II.19. b.).

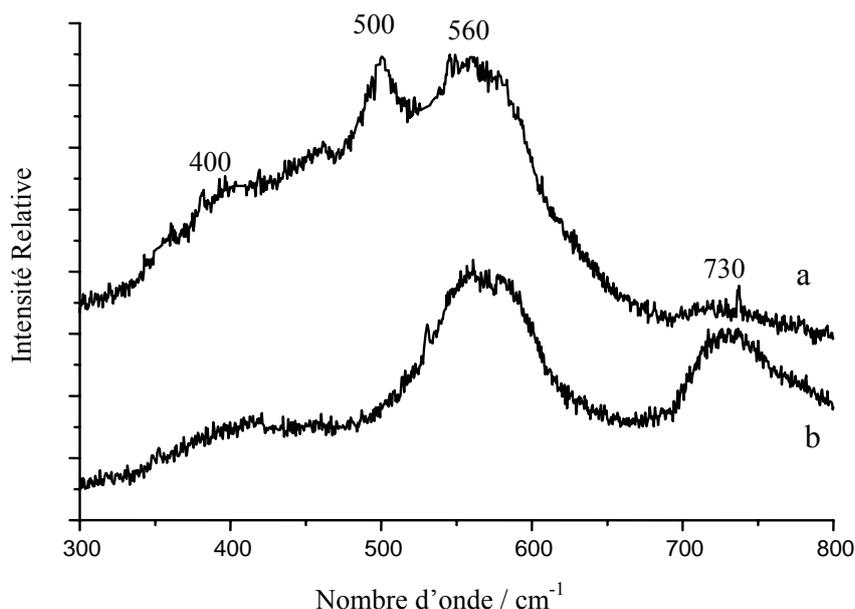


Figure II.19- Spectres Raman des substrats .

(a) Pastille de NiO.

(b) Ni-NiO. Plaque de nickel préalablement oxydée.

La figure II.20. montre les spectres Raman obtenus pour le dépôt de Co_3O_4 sur Ni-NiO et le dépôt avant et après séjour de 15 min. dans les carbonates fondus. Avant séjour, on note des bandes caractéristiques à 480, 520, 618, et 688 cm^{-1} ; elles correspondent à des modes de vibration caractéristiques de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ [32]. Le spectre obtenu après 15 min de séjour dans le bain fondu est très différent : les bandes à : 449, 484, 590, et 605 cm^{-1} correspondent au composé LiCoO_2 (phase basse température : LT- LiCoO_2). En effet, deux structures cristallographiques de LiCoO_2 ont pu être identifiées, selon la température de synthèse, par spectroscopie Raman : la phase cubique spinelle basse température (LT- LiCoO_2) et la phase hexagonale haute température (HT- LiCoO_2) [33]. La phase LT- LiCoO_2 , est obtenue entre 400-600 °C alors que la phase HT- LiCoO_2 entre 800-1000 °C.

La théorie des groupes prédit pour la phase HT- LiCoO_2 (groupe d'espace R3m) et LT- LiCoO_2 (groupe d'espace Fd3m), respectivement, deux et quatre bandes actives en Raman. La position de ces bandes permet de discriminer ces deux phases, ce qui est très difficile par diffraction des rayons X. Comme le montre la figure II.21., nous avons comparé un spectre Raman de LiCoO_2 (figure II.21.b.) commercial avec celui du dépôt obtenu après 60 min. de séjour en milieu carbonates fondus (figure II.21.a.). Pour LiCoO_2 commercial, nous observons deux modes de vibration qui correspondent à la phase hexagonale. Pour le dépôt d'oxyde de cobalt, les quatre modes de vibration correspondent à la phase spinelle du LiCoO_2 (LT- LiCoO_2).

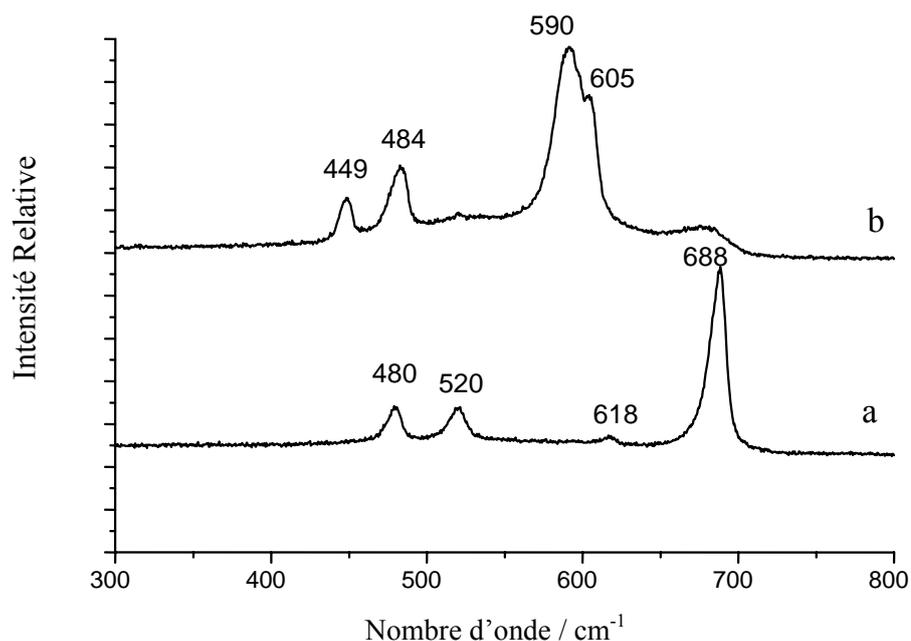


Figure II.20. Spectres Raman de :
 (a) Dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur Ni/NiO après recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$ sous air durant 4 h.
 (b) Dépôt (a), après séjour durant 15 min. dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à $650\text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

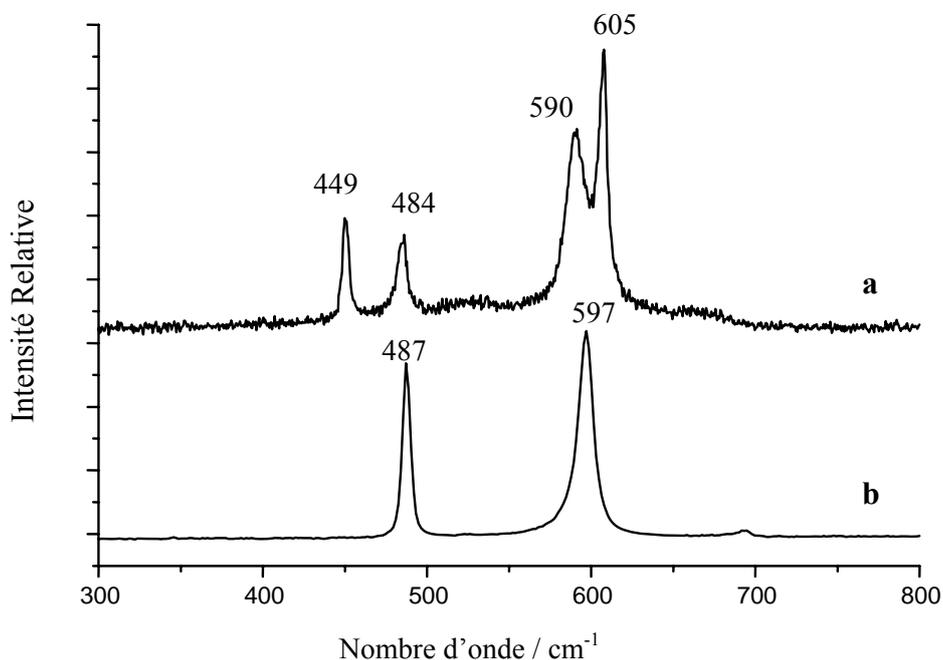


Figure II.21- Spectres Raman des dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur Ni-NiO en fonction du temps de séjour dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à $650\text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 en proportion 70/30.
 (a) Après 60 min. de séjour ;
 (b) Echantillon de LiCoO_2 commercial.

La phase LT-LiCoO_2 dans les dépôts sur Ni/NiO est détectée pour des temps de séjour en milieu carbonates fondus entre 15 min. et 6 h (figure II.22.) ; au delà de ce temps, on observe une bande très large à 500 cm^{-1} (figure II.22.d.) qui pourrait correspondre à une bande du NiO. Comme nous l'avons déjà signalé lors de l'étude précédente, le processus de décrochage mécanique du LiCoO_2 formé est très important dans les conditions expérimentales de notre étude.

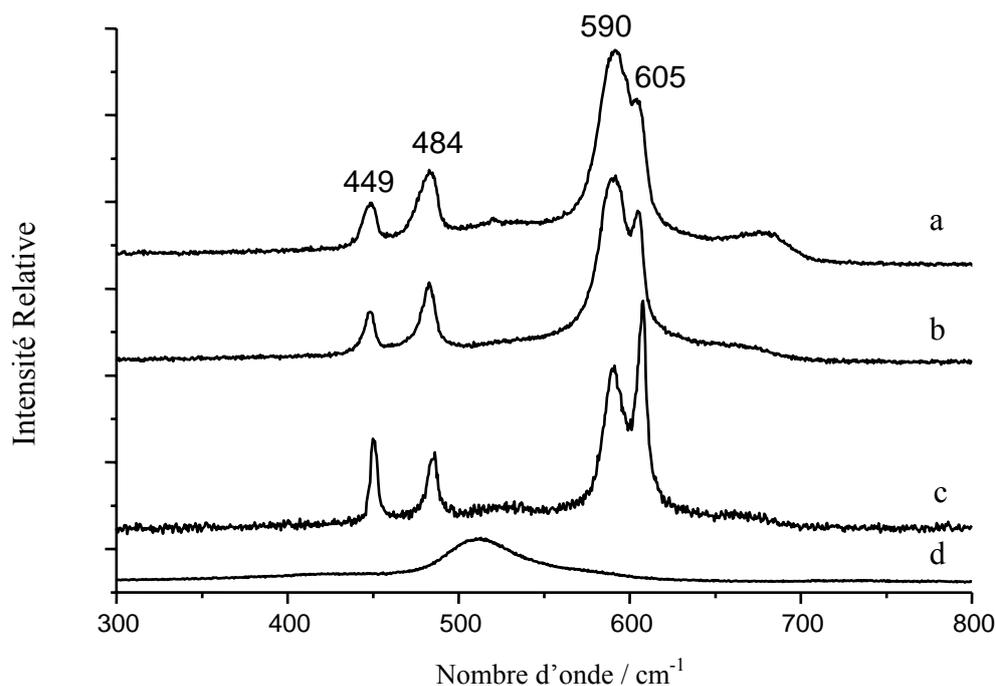


Figure II.22- Spectres Raman des dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur Ni-NiO en fonction du temps de séjour dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

- (a) Après 15 min.
- (b) Après 1 h.
- (c) Après 6 h.
- (d) Après 12 h.

Les analyses par spectroscopie Raman, nous ont donc permis de confirmer, d'une part, que l'oxyde déposé par électrolyse est bien du $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, et, d'autre part, que cet oxyde se transforme en LiCoO_2 (phase cubique spinelle) après des temps très courts de séjour en milieu carbonates fondus. Au delà de 6 h de séjour, nous n'avons pu déceler aucune bande caractéristique de LiCoO_2 .

II.2.3.2- Analyse par ESCA.

A partir des techniques d'analyse précédentes nous n'avons pas pu déterminer la nature du composé de cobalt au-delà de 6 h, ni les modifications que subit le substrat (Ni) au contact des carbonates fondus pendant des temps suffisamment longs (48 h). L'objectif de cette partie est de confirmer et d'affiner les résultats obtenus par ESCA sur la composition des dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ et du substrat, une des techniques les plus appropriées pour l'étude de couches superficielles.

Les dépôts ont été exposés entre 2 min et 48 h dans l'eutectique fondu $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) dans les conditions déjà décrites. Les détails expérimentaux sur la préparation des échantillons avant l'analyse ESCA sont donnés en annexe 2.

Nous avons jugé utile de donner un bref aperçu des configurations électroniques du cobalt dans les oxydes de cobalt : $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, $\text{LiCoO}_{2(s)}$ et $\text{CoO}_{(s)}$. Ces configurations ont été déjà établies [34-37], et peuvent être représentées brièvement de la façon suivante :

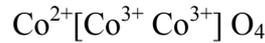
- CoO : présence du Co^{2+} dans les sites octaédriques, de configuration électronique :

$$d^7 = (t_{2g} \uparrow)^3 (e_g \uparrow)^2 (t_{2g} \downarrow)^2, S= 3/2, (\text{spin haut}).$$

- LiCoO_2 : présente du Co^{3+} dans les sites octaédriques, de configuration électronique :

$$d^6 = (t_{2g} \uparrow)^3 (t_{2g} \downarrow)^3 (e_g)^0$$

- Co_3O_4 présente deux états d'oxydation du cobalt : Co^{2+} paramagnétique, et Co^{3+} diamagnétique, la répartition cationique est :



les ions Co^{2+} occupent les sites tétraédriques et les ions Co^{3+} , les sites octaédriques

$$\text{Co}^{2+} : d^7 = (e_g \uparrow)^2 (t_{2g} \uparrow)^3 (e_g \downarrow)^2, S=3/2, (\text{spin haut})$$

$$\text{Co}^{3+} : d^6 = (t_{2g})^6, S=0, (\text{spin bas})$$

En prenant en compte ces différences de configuration électronique, chaque oxyde de cobalt présente des caractéristiques ESCA particulières, par rapport à l'allure et à la position en énergie du spectre du niveau cœur du cobalt (Co 2p), le spectre de la bande de valence, la position et l'intensité des pics satellites et donc des valeurs de déplacements chimiques.

Les figures II.23., II.24., et II.25. montrent la comparaison des spectres ESCA relatifs aux pics Co 2p, Ni 2p et la bande de valence, respectivement, correspondant à des dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur Ni-NiO, en fonction de la durée de séjour dans le bain de carbonates fondus.

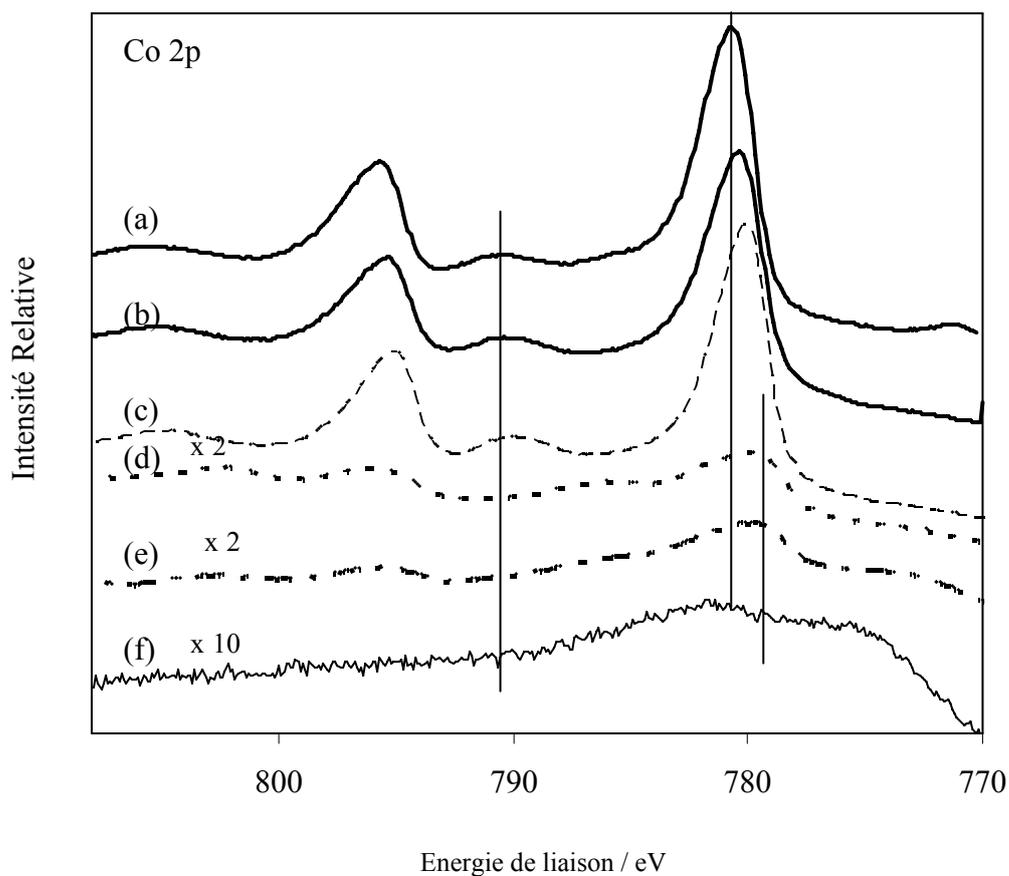


Figure II.23- Spectres ESCA de Co 2p des plaques de Ni-NiO recouvertes de dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_4(s)$ avant et après leur séjour en milieu carbonate fondu.

- (a) avant séjour en milieu carbonate fondu (Co_3O_4),
- (b) après 2 min. de séjour (noté CoNiO-2),
- (c) après 60 min. de séjour (noté CoNiO-60),
- (c) après 90 min. de séjour (noté CoNiO-90),
- (d) après 6 h de séjour (noté CoNiO-360),
- (e) après 48 h de séjour.

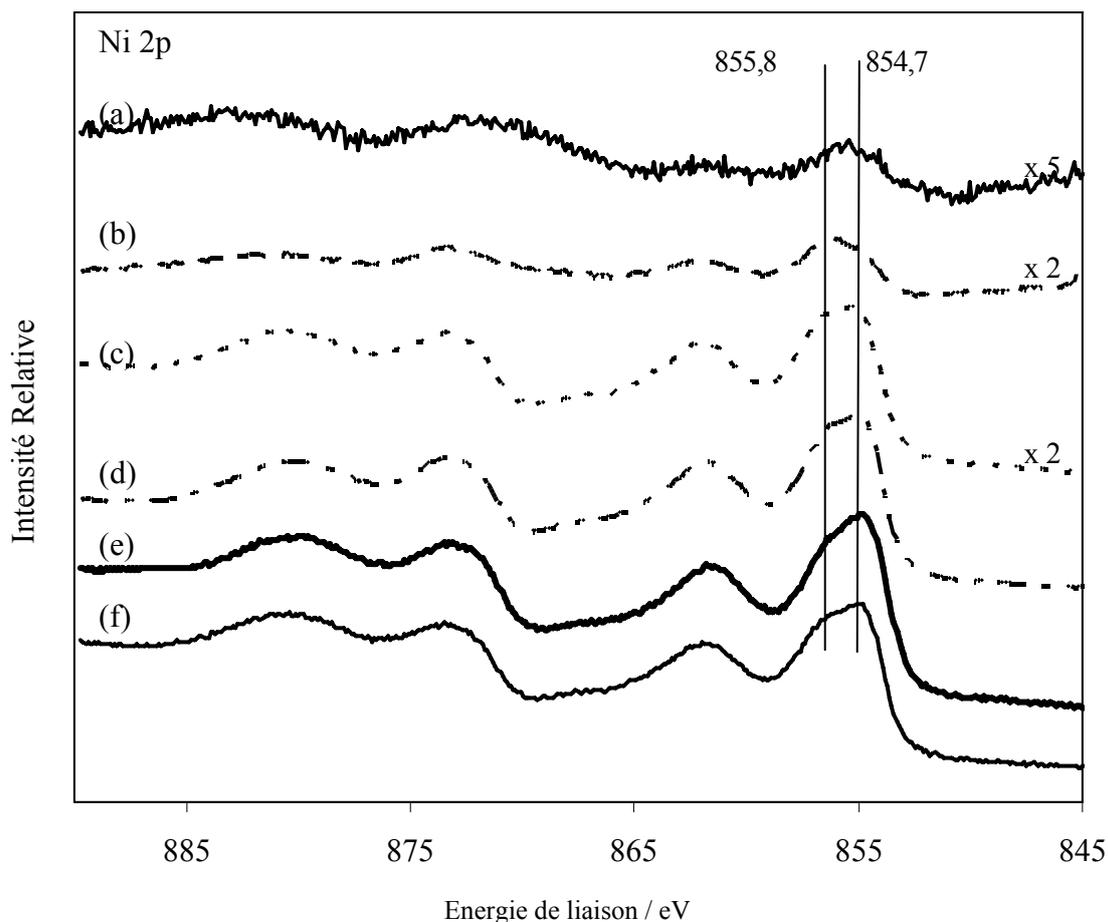


Figure II.24- Spectres ESCA de Ni 2p des plaques de Ni-NiO recouvertes de dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_4(s)$ avant et après leur séjour en milieu carbonates fondus.

- (a) après 2 min. de séjour,
- (b) après 60 min. de séjour,
- (c) après 90 min. de séjour,
- (d) après 6 h de séjour,
- (e) après 48 h de séjour,
- (f) après 6 h de séjour, dépôt sur plaque de nickel.

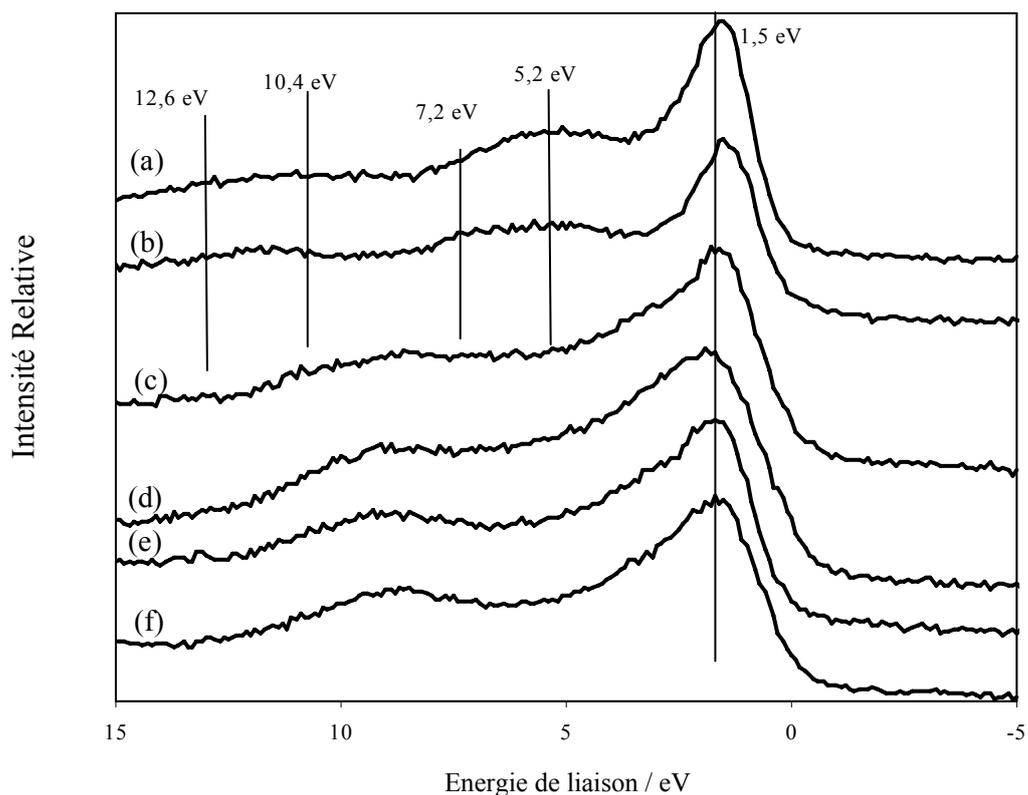


Figure II.25- Bandes de valence, mesurées par ESCA, relatives à des plaques de Ni recouvertes de dépôt de Co_3O_4 sur Ni-NiO avant et après leur séjour en milieu carbonate fondu. Dans tous les cas, sauf (c), les échantillons ont subi un recuit à 500 °C sous air pendant 4 h.

- (a) Dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$,
- (b) après 2 min. de séjour,
- (c) Dépôt après recuit à 700 °C,
- (d) après 90 min. de séjour,
- (e) après 6 h de séjour,
- (f) après 48 h de séjour.

Dans le tableau II.6. sont exposés les principaux résultats obtenus sur les échantillons de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur Ni-NiO, ainsi que ceux donnés dans la littérature [34-37].

Tableau II.6- Comparaison des valeurs obtenues d'énergie de liaison des dépôts de Co_3O_4 sur Ni-NiO avec les données de la littérature.

Echantillon	Ni 2p _{3/2} /eV	Co 2p _{3/2} /eV	Δ_1 /eV	Δ_2 /eV	O 1s /eV	BV /eV
CoNiO-2	855,6	780,2	15,0	10,3	529,6 (58%) 531,4 (37%) 533,0 (5%)	1,5 ; 5,2 ; 7,2 ;11,5
CoNiO-15	855,8	779,9	15,0	10,2	529,7 (65%) 531,6 (31%) 533,0 (4%)	-
CoNiO-30	855,7	780,1	15,1	10,2	529,6 (64%) 531,5 (31%) 533,0 (5%)	-
CoNiO-45	856,0	780,2	15,0	10,2	529,5 (65%) 531,4 (31%) 533,0 (4%)	-
CoNiO-60	855,7	780,2	15,2	10,2	529,6 (62%) 531,4 (34%) 533,1 (4%)	-
CoNiO-90	854,6	779,8	16,1	5,9	529,3 (55%) 531,1 (34%) 532,8 (11%)	-
CoNiO-120	854,9	780,3	15,9	5,7	529,9 (62%) 531,5 (32%) 533,0 (6%)	-
CoNiO-240	854,5	780,0	16,1	5,8	529,7 (59%) 531,3 (34%) 532,9 (7%)	-
CoNiO-360	854,6	780,0	16,1	5,8	529,5 (61%) 531,3 (29%) 532,8 (10%)	-
LiCoO ₂ [34]		779,6	15,2	9,6	529,1 531,1	1,6 ; 4,9 ; 7,1 ;11,5 ; 21,4
LiCoO ₂ [35]		779,6	-	-	529,6	1,7 ; 5,8 ; 7,3 ;11,5 ; 21,6
LiCoO ₂ [36]		779,5	-	-	529,2	1,7 ; 5,5 ; 7,5 ;11,7
LiCoO ₂ [37]		779,5	15,1	10,6	530,8 528,8	2,4 ; 5,5 ; 11,5 ; 22,0
LiCoO ₂ [38]		-	-	-	-	1,2 ; 4,8 ; 7,3 ; 10,3 ; 13,8
Li _{0,01} Co _{0,99} O ₂ [36]		779,8	-	6,0	529,4	-
Li _{0,1} Co _{0,9} O ₂ [36]		779,8	-	6,0	529,3	-
Li _{0,2} Co _{0,8} O ₂ [36]		779,8	-	6,0	529,3	-
Li _{0,6} CoO ₂ [34]		779,8 Co ^{III} 781,5 Co ^{IV}	15,1 15,1	9,6	529,3 531,1 532,0	1,3 ; 5,0 ; 11,0 ; 15,5 ; 21,4
CoO [22]		780,5	16,0	5,2	529,6 (42%) 530,8 (47%)	-
Co ₃ O ₄ [17]		780,5	15,2	10,0	529,9 (37 %) 531,5 (59 %) 533,3 (4 %)	-

D'après les figures II.23., II.24. et II.25. et le tableau II.6., le comportement peut être décrit selon la durée d'immersion dans le milieu fondu :

1. Temps de séjour très courts en milieu carbonate fondu :

Pour des temps de séjour très courts dans le bain fondu, compris entre 2 et 60 min., on observe d'après les valeurs du tableau II.6. et l'allure des spectres obtenus (figures II.23.b,c) de légères différences entre le comportement ESCA de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ et de $\text{LiCoO}_{2(s)}$. Dès ces premières minutes d'immersion, les pics Co $2p_{3/2}$ et Co $2p_{1/2}$ deviennent progressivement moins larges et présentent de plus faibles valeurs d'énergie de liaison (tableau II.6.), ce qui semble bien confirmer la formation rapide de $\text{LiCoO}_{2(s)}$.

Les pics de nickel Ni 2p (figure II.24. a,b) apparaissent peu à peu, en accord avec l'hypothèse d'un décrochement progressif des films et la forme du spectre se modifie dans le sens d'une oxydation de Ni en NiO.

Par comparaison de la bande de valence (figure II.25.) de Co_3O_4 avant séjour et après différentes durées d'immersion dans le milieu fondu, on observe un élargissement progressif du premier pic au dessus du niveau de Fermi, du fait des configurations électroniques différentes des oxydes LiCoO_2 et Co_3O_4 . On observe que pour Co_3O_4 , ce pic correspond aux transitions des orbitales Co 3d (octaédriques et tétraédriques) [17] alors que pour le dépôt ayant séjourné dans le bain fondu, on observe une seule contribution, celle de l'orbitale Co 3d octaédrique [34-37], caractéristiques de Co^{3+} dans LiCoO_2 . Quant aux autres transitions : O 2p (5-7 eV), et des satellites shake-up (7-12 eV), il n'y a pas de différences à signaler pour les deux oxydes.

2. Temps de séjour entre 1 et 6 heures :

Pour les dépôts ayant séjourné entre 90 min. et 6 h dans le bain, un élargissement du pic principal (Co $2p_{3/2}$) est observé ainsi qu'un déplacement du pic satellite vers les faibles valeurs d'énergie de liaison comme le montre la figure II.23.d., ce qui pourrait indiquer un changement de l'état d'oxydation du cobalt. Par ailleurs, ce phénomène est nettement mis en évidence dans le cas d'un dépôt ayant subi un recuit à 700 °C (figure II.25.c.) pour lequel l'hypothèse de la formation de CoO (Co^{2+}) a déjà été étayée.

Les valeurs de déplacements chimiques Δ_1 et Δ_2 montrent que le cobalt se trouverait au degré d'oxydation (II), Co^{2+} [17], comme si des temps prolongés d'immersion dans les carbonates fondus entraîneraient une réduction du degré d'oxydation du cobalt, de LiCoO_2 (Co^{3+}) à Co^{2+} , avec la formation de CoO, ou d'un composé intermédiaire, par analogie aux

travaux de Van Elp et coll. [34], avec la formation d'un composé du type $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$, $x < 0.2$. Par ailleurs, N.S. McIntyre et coll. [16] explique le déplacement du pic satellite et l'élargissement du pic $\text{Co } 2p_{3/2}$, sans modifier le rapport atomique O/Co , donc sans changement apparent de l'état d'oxydation du cobalt, par un changement de structure et une proportion majoritaire de Co^{3+} de haut spin au lieu de spin bas dans le composé Co_3O_4 recuit à 300°C .

L'insertion du lithium dans LiCoO_2 pourrait entraîner aussi la formation d'un composé du type $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$. La neutralité de sa charge serait assurée par la réduction d'une quantité x de Co^{3+} en Co^{2+} par x lithium inséré [38]. L'ion Co^{2+} de configuration électronique :

$$d^7 = (t_{2g}\uparrow)^3 (t_{2g}\downarrow)^3 (e_g\uparrow)^1, S = 3/2 \text{ de spin haut}$$

pourrait expliquer le déplacement du pic satellite et l'élargissement du spectre de $\text{Co } 2p_{3/2}$.

3. Temps de séjour entre 6 et 48 heures :

Pour des temps de séjour plus importants, l'intensité du pic $\text{Co } 2p$ devient très faible, alors que l'intensité du pic $\text{Ni } 2p$ devient plus importante. D'après la figure II.24.f., les pics $\text{Ni } 2p_{1/2}$ et $\text{Ni } 2p_{3/2}$ (figure II.24.c-d.) montrent que le nickel se trouve à l'état oxydé [39]. Comme nous l'avons déjà mentionné, au bout de 48 h il reste très peu de cobalt en surface, ce qui est dû à l'instabilité des films d'oxyde formés lors de la transformation de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ en $\text{LiCoO}_{2(s)}$. Les travaux de Selman et al [40] et C. Belhomme [41] sur l'oxydation in situ du cobalt métallique, ont déjà montré que la transformation de Co (de densité 8,9) en LiCoO_2 (de densité 2,5) entraîne une chute mécanique des grains de LiCoO_2 dans les carbonates fondus par leur propre poids. Dans notre cas, il s'agit de l'oxydation de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ (6.1) en $\text{LiCoO}_{2(s)}$ (2,5) sur support de nickel oxydé en NiO (5,6) ; la différence de densité entre dépôt et substrat est moins marquée : ce phénomène devrait donc être sensiblement réduit et ce d'autant plus dans une cellule MCFC, où le pouvoir corrosif des carbonates fondus et le contact mécanique sont nettement atténués.

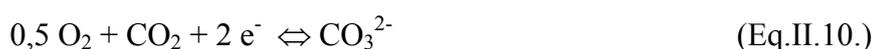
Par contre, on ne note pas de différences notables entre l'allure du spectre de la bande de valence pour le dépôt ayant séjourné 48 h dans le bain de carbonates fondus (figure II.25.f.), par rapport à celui de nickel sans dépôt d'oxyde de cobalt mais ayant séjourné 6 h dans le bain (figure II.25.e.). Le pourcentage de cobalt est de 4 % dans cet échantillon (tableau II.5.), quantité très faible non détectée par ESCA. Au bout de 48 h de séjour, le cobalt pourrait se trouver soit à l'état dispersé dans le volume de NiO , soit sous forme d'un composé mixte du type Li-Ni-Co-O , comme signalé dans la littérature dans le cas de dépôts de LiCoO_2 sur NiO [42-45].

II.2.4- Analyse électrochimique *in situ*.

Les méthodes électrochimiques permettent d'accéder à des informations précieuses sur le comportement de différents matériaux d'électrode *in situ*. Elles permettent un suivi de la cinétique d'évolution dans le milieu fondu (chronopotentiométrie à courant nul), la caractérisation des propriétés électriques (spectroscopie d'impédance) et finalement des systèmes électrochimiques mis en jeu (voltampérométrie cyclique). Le matériel et l'équipement utilisés sont décrits en Annexe 1.

II.2.4.1. Chronopotentiométrie à courant nul

Le suivi du potentiel à circuit ouvert permet d'analyser l'évolution des différents dépôts obtenus dans les conditions cathodiques inhérentes aux piles MCFC. Il a été réalisé sur différents échantillons utilisés comme électrodes de travail dans un montage à 3 électrodes (présenté en annexe 1) : $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur plaque d'or, $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur nickel, $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur Ni/NiO, avec ou sans traitements thermiques. Ces déterminations ont été réalisées dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ à 650 °C sous un mélange air/ CO_2 70:30 (mol%), comme on peut l'observer sur les figures II.26, II.27 et II.28. La figure II.26., montre le comportement d'une électrode d'or recouverte de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ comparé à celui d'une électrode d'or. Pour l'électrode d'or, un potentiel stable est atteint au bout de quelques minutes : -0,05 V/Ag|Ag⁺ ; il correspond au système de l'oxygène, représenté de façon schématique par :

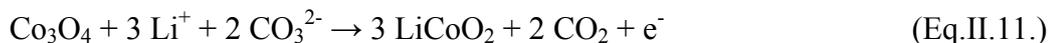


En fait, ce système est plus complexe compte tenu de l'existence de plusieurs espèces dissoutes de l'oxygène dans les carbonates fondus (ions peroxyde et/ou superoxyde) [46]. Au bout de 4 h d'immersion, le potentiel est stabilisé à une valeur légèrement plus faible : -0,10 V/Ag|Ag⁺. L'évolution est très différente dans le cas de l'électrode d'or recouverte de Co_3O_4 .

Le comportement du dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur plaque d'or est différent et peut être décrit de la façon suivante :

- Le potentiel de départ de -0,2 V/Ag|Ag⁺, est plus positif que sur électrode d'or, puis il diminue légèrement jusqu'à -0,25 V/Ag|Ag⁺ pour y rester pratiquement constant (très légère décroissance) pendant quelques minutes. Ce domaine de potentiel, par analogie aux

travaux de Tomczyk et coll. [47] dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, est vraisemblablement dû à l'oxydation de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ en LiCoO_2 :



Une fois tout le $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ oxydé en LiCoO_2 , le potentiel diminue jusqu'à une valeur de $-0,35 \text{ V/Ag|Ag}^+$.

- Lors d'une dernière étape, le potentiel augmente jusqu'à atteindre le potentiel final de l'électrode d'or. Ceci peut être dû à deux causes : l'exfoliation des grains de LiCoO_2 de la surface de l'or (et on revient donc au cas de l'électrode d'or) ou à l'effet favorable d'une meilleure cristallisation de LiCoO_2 (au contact du milieu fondu à haute température) sur ses propriétés électrocatalytiques vis à vis de la réduction de l'oxygène [48,49].

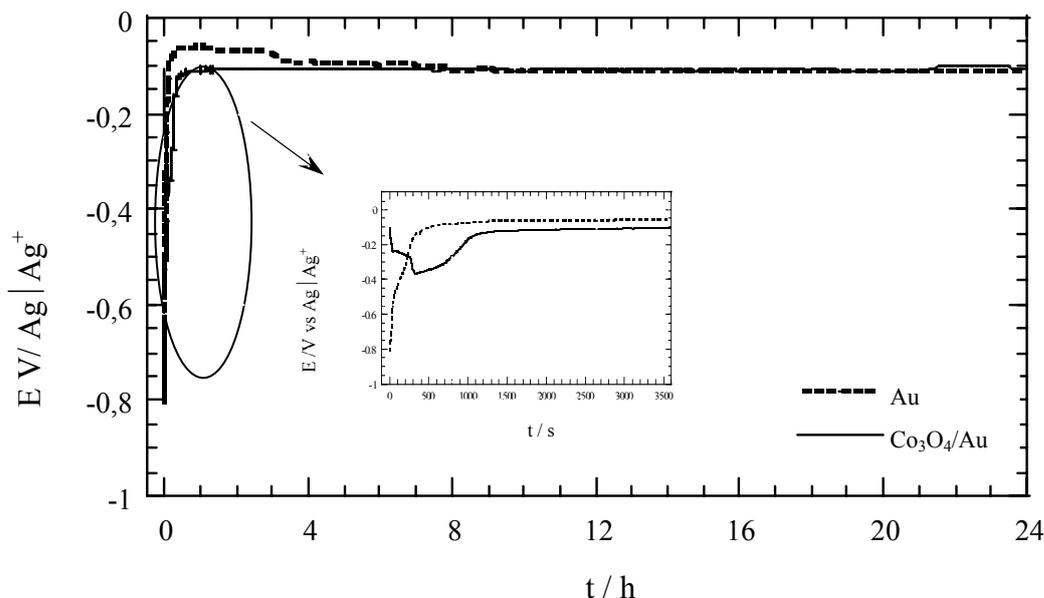


Figure II.26- Comparaison de l'évolution du potentiel à circuit ouvert d'un dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ sur plaque d'or (2 cm^2) et d'une plaque d'or (2 cm^2) en fonction du temps d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à 650°C sous air/ CO_2 70/30. Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $0,50 \text{ V/ECS}$, $[\text{Co}(\text{II})]_{\text{T}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 7,40$ durant 8 h.

Lorsque Co_3O_4 est déposé sur un substrat de nickel, comme on peut le voir sur la figure II.26., le potentiel atteint une valeur de $-0,53 \text{ V/Ag|Ag}^+$, sans ou avec le traitement thermique déjà mentionné. Ce potentiel est légèrement plus faible que celui du nickel. Dans le cas du nickel pur, le comportement est celui largement décrit dans la littérature [39,46,50-52]. Le potentiel initial correspond au système Ni|NiO (de l'ordre de $-0,80 \text{ V/Ag|Ag}^+$), puis il tend à

croître à cause de la formation d'une couche plus épaisse de NiO. Ensuite a lieu le phénomène de lithiation (ou incorporation de Li^+ dans le réseau cristallin de NiO pour former $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$) qui augmente la conductivité de cette électrode. Dans le cas des échantillons recouverts de Co_3O_4 , une étape de recuit induit certains changements : quand l'échantillon est préalablement soumis à un traitement thermique, l'abaissement du potentiel a lieu durant les 50 premières secondes, ce qui correspond à la formation de LiCoO_2 . Sans traitement thermique, le potentiel est stable (à $-0,80 \text{ V/Ag|Ag}^+$) durant les premières minutes, puis il augmente jusqu'à atteindre la valeur de l'échantillon ayant subi ce traitement. On peut conclure que le traitement thermique ne modifie pas de façon significative la valeur du potentiel à intensité nulle.

Le comportement à long terme du potentiel à courant nul n'est pas modifié lorsque le substrat de nickel est préalablement oxydé.

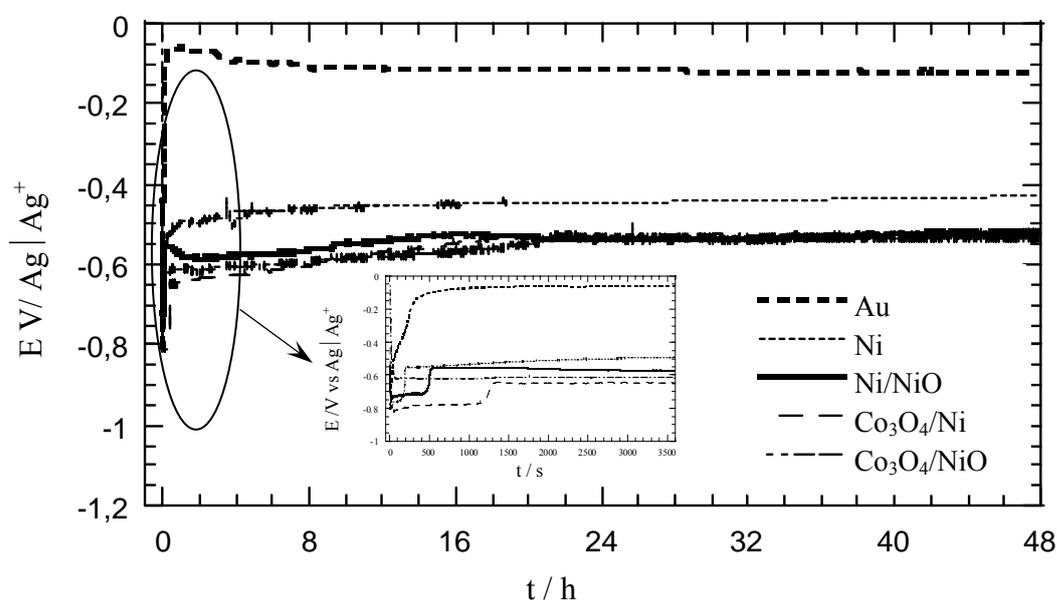


Figure II.27- Comparaison de l'évolution du potentiel à circuit ouvert des plaques de Au, Ni et des dépôts de Co_3O_4 sur plaque de : Ni/NiO, Ni (2 cm^2) en fonction du temps d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 70/30. Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $0,50 \text{ V/ECS}$, $[\text{Co (II)}]_{\text{T}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 7,40$ durant 8 h.

On peut observer sur la figure II.27., l'influence de l'épaisseur du dépôt sur le potentiel à courant nul. L'abaissement de potentiel dû à la formation de LiCoO_2 a lieu plus rapidement pour le dépôt de $0,7 \text{ } \mu\text{m}$ (60 s) que pour celui de $1,5 \text{ } \mu\text{m}$ (200 s). Le potentiel du dépôt le plus épais est légèrement plus élevé sur le long terme.

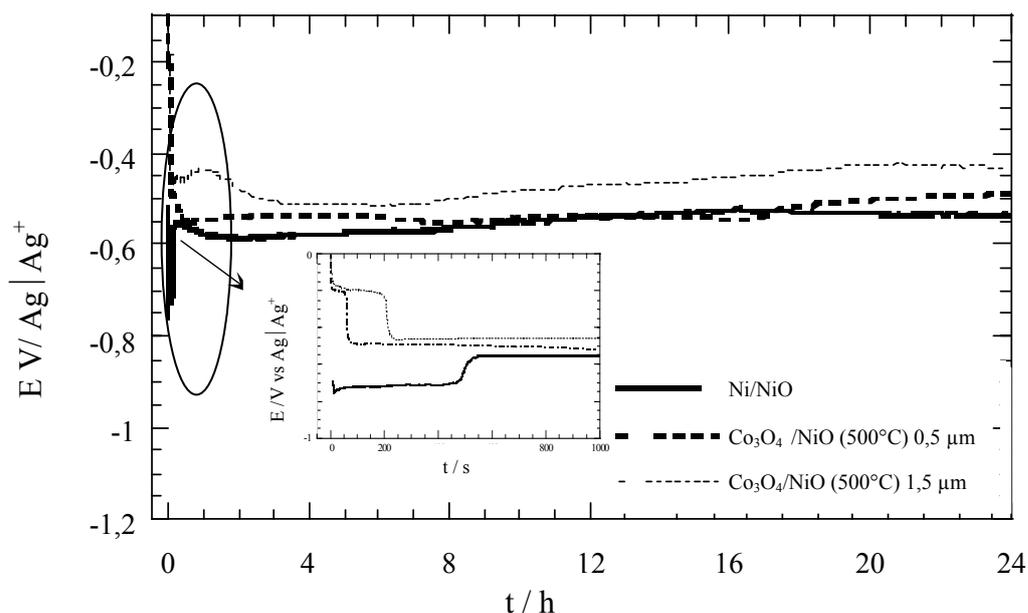


Figure II.28- Comparaison du potentiel à circuit ouvert des dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur plaque de Ni/NiO (2 cm^2) en fonction de l'épaisseur de dépôt et du temps d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à 650°C sous air/ CO_2 70/30.

Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $0,50 \text{ V/ECS}$, $[\text{Co (II)}]_{\text{T}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 7,40$ durant 8 h pour le dépôt de $0,5 \mu\text{m}$ et de 24 h pour le dépôt de $1,5 \mu\text{m}$.

II.2.4.2- Mesure de la conductance par spectroscopie d'impédance.

La conductance d'échantillons de nickel pur ou de nickel recouvert de LiCoO_2 a été déterminée par spectroscopie d'impédance, comme on peut l'observer sur la figure II.29. Durant les 10 premières heures, la conductance de l'électrode de nickel est 3 fois plus élevée que celle de l'électrode protégée par LiCoO_2 . Au bout de 50 h, la différence tend à diminuer : la conductance de l'électrode de nickel décroît légèrement jusqu'à atteindre une valeur de $13\text{-}14 \text{ S cm}^{-2}$, alors que celle du cobalt reste stable autour de 6 S cm^{-2} . Il est évident qu'une étude de ce comportement à plus long terme serait intéressante, mais sort du cadre de cette analyse spécifique.

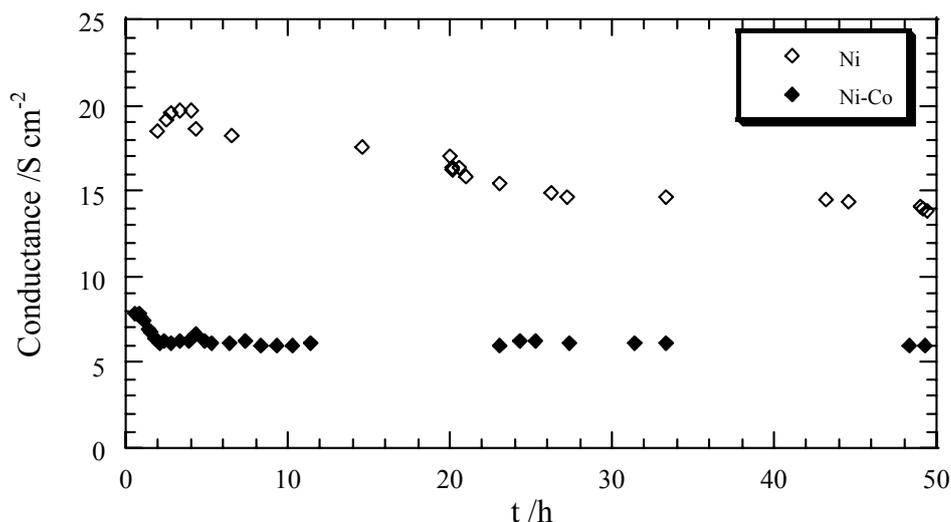


Figure II.29- Comparaison de la conductance du nickel (Ni) et du dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ (Ni-Co) sur plaque de Ni-NiO (2 cm^2) en fonction du temps d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 70/30.

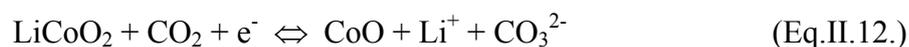
Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $0,50 \text{ V/ECS}$, $[\text{Co (II)}]_{\text{T}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 7,40$ durant 8 h .

II.2.4.3- Etude par voltampérométrie cyclique.

La figure II.30., montre les voltampérogrammes cycliques relatifs à une électrode d'or et une électrode d'or recouverte de LiCoO_2 après 45 min. d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ fondu à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sous un mélange air/ CO_2 70:30 (mol%).

Le domaine d'électroactivité de l'électrode d'or est en accord avec celui obtenu lors de précédentes études [39,41]. Il est limité par la réduction de Na^+ en Na , qui a lieu à $-1,90 \text{ V/Ag|Ag}^+$, avec un léger épaulement à $-1,85 \text{ V/Ag|Ag}^+$, correspondant à la réduction de Na^+ en Na(Au) , alliage sodium-or [52]. L'autre limite est due à l'oxydation de CO_3^{2-} en O_2 .

A l'électrode recouverte de LiCoO_2 , on observe deux pics bien définis, l'un correspondant à la réduction d'une espèce solide à $-1,49 \text{ V/Ag|Ag}^+$ et l'autre à l'oxydation d'une espèce solide à $-0,78 \text{ V/Ag|Ag}^+$. Ces deux pics ont pu être détectés lorsque le potentiel initial de balayage était de $-0,40 \text{ V/Ag|Ag}^+$; cependant, le pic d'oxydation n'a pu être observé lorsque le potentiel initial était de $-1,20 \text{ V/Ag|Ag}^+$, ce qui signifie qu'il n'est sûrement pas dû à LiCoO_2 . Le processus de réduction est vraisemblablement dû à la transformation de LiCoO_2 successivement en CoO et Co en deux étapes, difficiles à identifier (même à très faibles vitesses de balayage de potentiel) :





Ceci est en accord avec la littérature [46] et un travail précédent mené dans le laboratoire d'accueil [41].

L'oxydation a aussi lieu en deux étapes. La première se manifeste par un très petit pic à -1,35 V/Ag|Ag⁺ ; il correspond à la ré-oxydation de Co en CoO :



Ce pic est difficile à observer parce que le cobalt métallique formé s'oxyde spontanément en CoO. Le second pic d'oxydation est dû à la réaction suivante :



Une analyse approfondie de ces pics est impossible car, au bout de quelques cycles de balayage de potentiel, le revêtement de LiCoO₂ tend à disparaître.

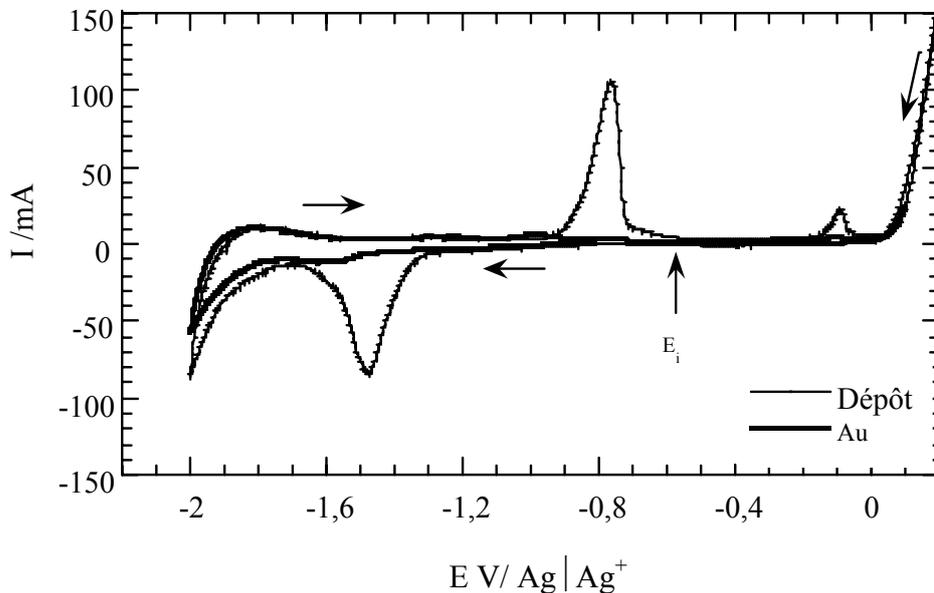


Figure II.30-- Comparaison des voltampérogrammes cycliques à 20 mV s^{-1} d'une plaque d'or et d'un dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur plaque de Ni/NiO (2 cm^2) en fonction du temps d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 70/30. Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $0,50 \text{ V/ECS}$, $[\text{Co (II)}]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 7,40$ durant 8 h.

La comparaison du comportement d'une électrode d'or recouverte de LiCoO_2 et d'une électrode de Ni/NiO recouverte de LiCoO_2 est montrée sur les voltampérogrammes de la figure II.31. Dans le cas de l'électrode de Ni/NiO, les pics caractéristiques de LiCoO_2 peuvent être observés autour de $-1,48 \text{ V/Ag|Ag}^+$ et $-0,82 \text{ V/Ag|Ag}^+$, respectivement, mais il y a une forte interférence des pics du nickel.

D'après une étude précédente [53], la réduction de NiO en Ni ($\text{NiO} + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$), aurait lieu vers $-1,2$ à $-1,3 \text{ V/Ag|Ag}^+$, dans des conditions expérimentales similaires, et constituerait donc l'épaulement visible (I_{c1}) sur le voltampérogramme tracé sur électrode de Ni/NiO recouverte de LiCoO_2 . Les pics d'oxydation correspondraient à :

- a- $\text{Ni} \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$, pour l'épaulement I_{a1} ($-0,75 \text{ V/Ag|Ag}^+$) ;
- b- Réaction due à la formation d'une espèce Ni (III) pour le pic I_{a2} ($-0,65 \text{ V/Ag|Ag}^+$) ;
- c- et $\text{NiO} + \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{NaNiO}_2 + \text{CO}_2 + \text{e}^-$ pour le pic I_{a3} ($-0,48 \text{ V/Ag|Ag}^+$).

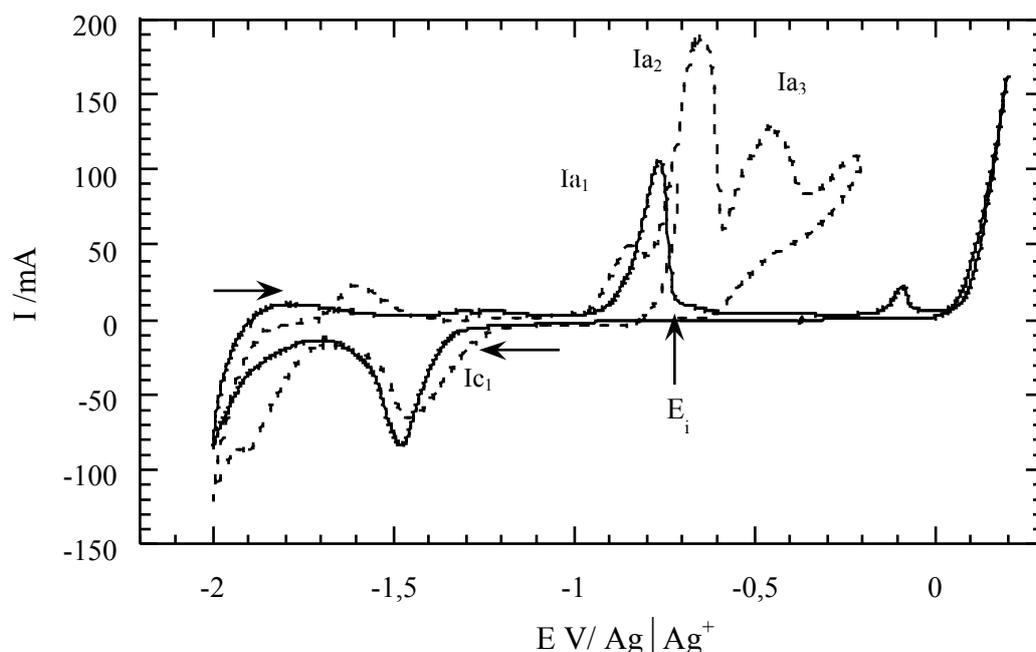


Figure II.31- Comparaison des voltampérogrammes cycliques à 20 mV s^{-1} sur une plaque d'or (2 cm^2) recouverte d'un dépôt d'oxyde de cobalt et d'une plaque de Ni-NiO recouvert de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ (en pointillé) pris après 1 h 45 min. d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 (70/30).

Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $0,50 \text{ V/ECS}$, $[\text{Co (II)}]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 7,40$ durant 8 h.

Ces phénomènes sont très complexes et une élucidation de tous les mécanismes mis en jeu constituerait en soi un travail de longue haleine et sortirait des objectifs de la thèse. On peut tout de même conclure que le revêtement de LiCoO_2 est identifiable par voltampérométrie cyclique mais que les phénomènes électrochimiques relatifs au substrat de nickel sont eux aussi identifiables et que leur interférence est importante. Il est évident qu'après un séjour prolongé dans le bain de carbonates fondus, les signaux du nickel deviennent de plus en plus prépondérants par rapport à ceux du cobalt.

II.2.5- Conclusion.

Afin de combiner les propriétés de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ (forme du nickel dans les conditions des piles MCFC), bon électrocatalyseur cathodique, et celles de LiCoO_2 , beaucoup moins soluble, nous avons développé un procédé de formation d'un dépôt d'oxyde de cobalt sur des plaques de nickel denses par voie électrochimique.

L'étude chimique et électrochimique des dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ a été réalisée avec des temps d'immersion variant de 2 min. à 6 h en milieu $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à 650 °C dans les conditions standard des piles MCFC. Nous avons ainsi pu montrer que cet oxyde se transforme rapidement en $\text{LiCoO}_{2(s)}$ dans ce milieu, par différentes techniques : diffraction des rayons X, ESCA et spectroscopie Raman. Cette dernière technique nous a permis de d'identifier la phase cubique spinelle basse température de $\text{LiCoO}_{2(s)}$ (LT- LiCoO_2) ; ceci constitue la première caractérisation de la formation de cette phase à partir du $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ à notre connaissance. La caractérisation du composé de cobalt après de 6 h de séjour est plus difficile, vu la faible quantité de cobalt présente à la surface du substrat et l'oxydation progressive de Ni en NiO.

Les analyses par MEB/EDS montrent que la couche d'oxyde de cobalt sur plaque de nickel se décroche mécaniquement après passage direct dans le milieu fondu et que les dépôts sur substrat préalablement oxydé (Ni/NiO) semblent plus adhérents. Par ailleurs, pour les dépôts sur ce type de substrat, la dissolution du nickel est ralentie significativement : elle diminue de moitié. Par contre, la conductance du dépôt est plus faible que celle du nickel, du moins au cours des 50 premières heures de séjour dans les carbonates fondus.

Les études électrochimiques sont assez complexes dans ces milieux fondus, mais elles présentent l'avantage d'un suivi *in situ* de l'évolution des différents matériaux envisagés. La

chronopotentiométrie à courant nul montre que le potentiel d'abandon des différents dépôts est plus élevé que celui du nickel, mais tend à s'en rapprocher pour les dépôts les moins épais. Il semblerait donc que les propriétés électrocatalytiques des dépôts sur nickel sont assez proches de celles du nickel. La voltampérométrie cyclique montre une évolution progressive des systèmes du cobalt vers ceux du nickel après immersion dans les carbonates fondus.

Ces premiers résultats sont prometteurs malgré la fragilité de nos dépôts au contact des carbonates fondus, dans la mesure où nos conditions de travail sont extrêmes par rapport aux cellules MCFC. Cette étude doit être poursuivie afin d'optimiser de façon plus rigoureuse chacune des étapes impliquées dans le procédé de fabrication du revêtement protecteur du nickel et de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu.

Le prochain chapitre sera dédié à l'amélioration des conditions de dépôts par une élévation de la température d'électrosynthèse et une compréhension plus systématique des équilibres chimiques impliquant les espèces du cobalt en solution aqueuse.

Chapitre III

Electrodeposition d'oxyde de cobalt sur nickel à différentes températures.

Chapitre III- Electrodepôt d'oxyde de cobalt sur nickel à différentes températures.

III.1- Introduction.

Nous avons exposé dans le chapitre précédent une méthode coulométrique de dépôt d'oxyde de cobalt sur des plaques de nickel denses préalablement oxydées ou non, en milieu nitrate à température ambiante. Les propriétés du dépôt : épaisseur, morphologie et adhérence des films sont fonction des paramètres expérimentaux tels que :

- le potentiel et la durée d'électrolyse ;
- la composition et le pH de la solution ;
- la concentration du cobalt en solution.

Les films d'oxyde de cobalt déposés en milieu nitrate à pH 7,40 sont d'autant plus homogènes et adhérents que le potentiel d'électrolyse imposé est proche de 0,50 V/ECS. Si l'épaisseur du film augmente régulièrement avec le temps d'électrolyse, on constate que la vitesse de dépôt est très faible, ce qui nécessite des durées d'électrolyse importantes. De plus, comme on vient de le voir, ces dépôts présentent une mauvaise adhérence lorsqu'ils sont directement en contact avec le milieu carbonate fondu.

Les analyses par diffraction de rayons X montrent que l'oxyde formé est amorphe, ce qui nous a conduit à effectuer un recuit à 500°C sous air, traitement thermique qui ne modifie pas la composition de l'oxyde déposé, identifié comme du Co_3O_4 (cubique spinelle).

L'analyse qualitative et semi-quantitative par ESCA des films déposés révèle la formation en surface du Co_3O_4 . La nature de l'oxyde est la même quel que soit le substrat utilisé, le potentiel d'électrolyse imposé, avec ou sans étape de recuit à 500 °C. Par contre, ce même traitement opéré à 700 °C entraîne la réduction du Co_3O_4 en monoxyde de cobalt, CoO et entraîne une perte d'adhérence des films sur le substrat.

Pour éviter l'étape de recuit à 500 °C et augmenter les vitesses de dépôt, nous nous sommes proposés d'évaluer l'effet de la température de la solution aqueuse de Co (II) sur la vitesse de formation, l'état cristallin et les caractéristiques (adhérence, morphologie, composition....) des films déposés par électrolyse.

Dans un premier temps, afin de mieux comprendre les conditions de formation du dépôt d'oxyde de cobalt d'un point de vue thermodynamique, nous avons construit à partir des

données récentes de la littérature, des diagrammes d'équilibres E-pH ainsi que des diagrammes de solubilité pour le système Co-H₂O en fonction de la température.

Dans un deuxième temps, nous étudierons par voltampérométrie hydrodynamique à une électrode disque plan de nickel l'oxydation du cobalt (II) en milieu nitrate. Ensuite, par microbalance à quartz nous suivrons *in situ* les vitesses de croissance des dépôts d'oxyde de cobalt en fonction de la température et la composition de la solution d'électrolyse.

Les dépôts d'oxyde de cobalt sur plaque de nickel dense ainsi obtenus seront caractérisés par des méthodes d'analyse de surface : MEB/EDS, par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman, afin d'étudier la morphologie des dépôts et connaître la composition et la structure des films déposés.

Finalement, nous aborderons l'étude du comportement électrochimique des films dans les conditions cathodiques standard des piles MCFC à 650 °C.

III.2- Comportement du cobalt (II) en solution aqueuse en fonction de la température. Diagrammes E-pH.

Avant de traiter de l'influence de certains paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des électrodépôts de cobalt, nous exposerons rapidement les résultats générés par notre recherche de données thermodynamiques fiables pour le système Co-H₂O, ainsi que les diagrammes d'équilibres potentiel-pH (E-pH) du système Co-H₂O obtenus en fonction de la température avec les données sélectionnées.

III.2.1- Sélection de données thermodynamiques standard du système Co-H₂O et établissement des diagrammes d'équilibres E-pH en fonction de la température.

Les diagrammes d'équilibres potentiel-pH (E-pH), ou encore diagrammes de Pourbaix [1], résultats des relations thermodynamiques existant entre les composants d'un système métal-eau par exemple, sont des outils d'une grande utilité pour l'étude du comportement des métaux en milieu aqueux. Ils permettent de :

- connaître les conditions de stabilité thermodynamique des composés solides et dissous du métal en présence d'eau ;
- guider la réalisation d'études (choix du pH, du potentiel d'électrolyse, évaluation des composés solides ou dissous probables, ...) ;
- aider l'expérimentateur à interpréter les résultats obtenus à partir de la composition envisageable de la solution au pH imposé.

L'utilisation de fonctions thermodynamiques standard (enthalpie libre standard de formation ($\Delta_f G^\circ$), enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^\circ$), entropie standard (S°) et chaleur spécifique (C_p°)) plus fiables et précises que celles retenues par Pourbaix en 1963 peut modifier sensiblement les diagrammes E-pH et de solubilité des oxydes et hydroxydes métalliques établis à 25 °C par cet auteur.

Dans ces conditions, on perçoit l'avantage de la mise à jour régulière des valeurs des fonctions thermodynamiques des espèces appartenant à un système métal-eau donné.

La recherche de données plus fiables est souvent un travail lourd et délicat au vu :

- des valeurs significativement différentes offertes par la littérature ;
- de la précision des mesures réalisées, des méthodes d'étude employées et des moyens de calcul utilisés pour atteindre ces valeurs ;
- de la pureté et de l'origine (naturelle ou synthétique) des composés étudiés et utilisés ;
- des fonctions thermodynamiques des substances chimiques « clés » (H^+ , $H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$) retenues comme valeurs auxiliaires dans les calculs, etc.

Un rappel succinct de thermodynamique nécessaire à la compréhension du travail exposé dans ce chapitre est reporté dans l'annexe 3.

Nous présenterons, dans ce qui suit, une sélection de données thermodynamiques standard (298,15 K et 1 bar) concernant des composés appartenant au système Co-H₂O et, à partir de cet ensemble offrant une cohérence interne, les diagrammes d'équilibres E-pH obtenus pour le système Co-H₂O et les diagrammes de solubilité de l'hydroxyde Co(OH)_{2(s)} en fonction de la température (entre 25 et 90 °C).

III.2.2- Sélection de fonctions thermodynamiques standard : système Co-H₂O.

Pour la construction du diagramme d'équilibres E-pH du système Co-H₂O à 25 °C (voir Figure III.1.) Pourbaix retenait pour :

- les composés solides Co, Co(OH)₂, Co₃O₄, Co(OH)₃ et CoO₂ ;
- les espèces dissoutes Co³⁺, Co²⁺ et HCoO₂⁻ (ou Co(OH)₃⁻).

les enthalpies libres standards de formation ($\Delta_f G^\circ$) exposées dans le tableau III.1. Ces valeurs sont extraites pour la plupart d'un recueil de données thermodynamiques publié en 1952 par le NBS (*National Bureau of Standard*).

En 1976, Baes et Mesmer [2] recommandaient, après une analyse critique d'un grand nombre de travaux, certaines valeurs pour les constantes d'hydrolyse cumulatives du cobalt (II) à 25 °C et pour le produit de solubilité de Co(OH)_{2(s)}.

Ces valeurs permettaient la détermination des $\Delta_f G^\circ$ des espèces :

- monomères CoOH⁺, Co(OH)₂^o, Co(OH)₃⁻, Co(OH)₄²⁻ ;

- polynucléaires $\text{Co}_2\text{OH}^{3+}$ et $\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$;
- $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$.

La prise en compte de ces $\Delta_f G^\circ$ autorisait l'établissement du diagramme d'équilibres E-pH du système Co-H₂O et de solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$, à 25°C, plus précis que celui proposé par Pourbaix.

Tableau III.1- Fonctions thermodynamiques standard pour le système Co-H₂O utilisées par Pourbaix [1].

Espèces	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Co_(s)	0
Co²⁺	-53,55
Co³⁺	120,918
HCoO₂⁻ (Co(OH) ₃ ⁻)	-347,15
Co(OH)_{2(s)}	-456,06
Co(OH)_{3(s)}	-596,64
Co₃O_{4(s)}	-702,22
CoO_{2(s)}	-216,87

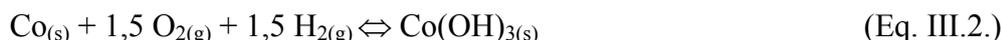
Récemment, Plyasunova et coll. [3] ont réexaminé l'ensemble des travaux sur le comportement du cobalt (II) dans l'eau. Ce travail critique permet aux auteurs de proposer un ensemble de fonctions thermodynamiques standard ($\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$ et S°) pour le système Co^{2+} -H₂O. C'est cet ensemble de données, regroupé dans le tableau III.2, que nous retenons. De plus, ce jeu de données est en cohérence avec les fonctions thermodynamiques préconisées par CODATA (*The Committee on Data for Science and Technology*) [4] pour H^+ , $\text{H}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{Co}_{(s)}$... que nous sélectionnons également (Tableau III.2.).

Pour compléter cet ensemble, nous retenons les fonctions thermodynamiques standard $\Delta_f H^\circ$ et S° proposées par Barin [5] pour le spinelle $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ qui, à partir de la réaction :



nous permettent de déterminer le $\Delta_f G^\circ$ de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ (Tableau III.2.) en combinant les données précédentes avec les S° recommandés par CODATA pour $\text{Co}_{(s)}$ et $\text{O}_{2(g)}$.

Nous opérons de la même manière pour $\text{Co(OH)}_{3(s)}$ en utilisant la réaction :



à partir des $\Delta_f H^\circ$ et S° retenus par Karapet'yants [6] pour l'hydroxyde cobaltique et des S° proposés par CODATA pour $\text{Co}_{(s)}$, $\text{H}_{2(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}$ (Tableau III.2.).

Dans leur jeu de données thermodynamiques concernant le système $\text{Co}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ Plyasunova et coll. [3] proposent uniquement les $\Delta_f G^\circ$ des espèces Co(OH)_3^- et Co(OH)_4^{2-} . En retenant les S° publiés par Shock et Hegelson [7] pour ces espèces et en utilisant les données de CODATA pour H^+ et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, on peut, par le calcul, atteindre la valeur des $\Delta_f H^\circ$ de Co(OH)_3^- et Co(OH)_4^{2-} (Tableau III.2) en s'appuyant sur les réactions d'hydrolyse :



Pour les ions Co^{3+} et CoOH^{2+} , nous sélectionnons les $\Delta_f G^\circ$ et S° proposés par Shock et Hegelson [7], que nous combinons aux données de CODATA pour $\text{Co}_{(s)}$, H^+ , $\text{H}_{2(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ pour calculer les $\Delta_f H^\circ$ de ces espèces cobaltiques (Tableau III.2), en utilisant les réactions qui suivent :



On note en examinant les tableaux III.1. et III.2., les différences significatives qui peuvent apparaître entre les valeurs des fonctions thermodynamiques utilisées par Pourbaix et celles que nous sélectionnons ; différences qui vont générer, comme nous le verrons par la suite, des modifications dans la morphologie des diagrammes E-pH.

L'ensemble des fonctions thermodynamiques retenues (Tableau III.2.) a été enregistré, sous la forme d'une base de données spécifique, dans le logiciel HSC *CHEMISTRY*® FOR *WINDOWS* Version 4.1 (que nous noterons par la suite HSC 4.1.). Ce logiciel, qui emploie le code de calcul STBCAL [8], utilise le principe de correspondance d'entropie formulé par Criss et Cobble [9,10] et permet, entre autres possibilités, à partir des données enregistrées :

- le calcul des enthalpies libres de réaction ($\Delta_f G_T$), des enthalpies de réaction ($\Delta_f H_T$) et des entropies de réaction ($\Delta_f S_T$) des équilibres chimiques et électrochimiques envisagés pour le système $\text{Co-H}_2\text{O}$;
- la construction des diagrammes E-pH en fonction de la température.

Tableau III.2- Fonctions thermodynamiques standard retenues pour le système Co-H₂O.

Espèces	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol K}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Référence
H ₂ O(l)	-237,140±0,041	69,95±0,03	-285,830±0,040	[4]
H ₂ O(g)	-228,528±0,040	188,835±0,010	-241,826±0,040	[4]
H ₂ (g)	0	130,680±0,003	0	[4]
H ⁺	0	0	0	[4]
OH ⁻	-157,220±0,042	-10,90±0,20	-230,015±0,040	[4]
O ₂ (g)	0	205,152±0,005	0	[4]
Co(s)	0	30,04	0	[4]
Co ²⁺	-55,6 ± 2,2	-107,4 ± 2,5	-57,6 ± 1,3	[3]
CoOH ⁺	-240,0 ± 6.3	-50 ± 50	-294 ± 11	[3]
Co(OH) ₂ [°]	-423,7 ± 4,6	31 ± 31	-523,6 ± 7,5	[3]
Co(OH) ₃ ⁻	-586 ± 5.3	-36,742	-775,776*	[3,7]
Co(OH) ₄ ²⁻	-739,2 ± 4.9	3,083	-985,876*	[3,7]
Co ₂ OH ³⁺	-292,2 ± 6.6	-232 ± 29	-371,0 ± 7,6	[3]
Co ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	-1000 ± 11	-219 ± 50	-1224 ± 15	[3]
Co(OH) ₂ (s)	- 460,2 ± 2.2	96 ± 13	-540,8 ± 3,5	[3]
Co ³⁺	133,62	-305,432	92,048*	[7]
CoOH ²⁺	-96,30	-116,315	-151,042*	[7]
Co ₃ O ₄ (s)	-794,901*	114,307	-910,020	[5]
Co(OH) ₃ (s)	-596,33*	83,68	-730,526	[6]

(*) Valeurs calculées

III.2.3- Etablissement des diagrammes d'équilibres E-pH du système Co-H₂O en fonction de la température.

Pour la représentation des diagrammes d'équilibres E-pH du système Co-H₂O nous avons conservé le formalisme utilisé par Pourbaix :

- tracé des lignes a et b en pointillé (rouge) qui expriment respectivement, sous une pression d'hydrogène ou d'oxygène de 1 bar, les équilibres de :

- réduction de l'eau : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$ avec $E^{\circ a} = -0,0591 \text{ pH}$

- oxydation de l'eau : $\frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ avec $E^{\circ b} = 1,23 - 0,0591 \text{ pH}$

et qui délimitent ainsi le domaine de stabilité de l'eau ;

- tracé des lignes en pointillé (bleu) marquant les domaines de prédominance des espèces dissoutes du cobalt ;
- tracé des lignes pleines (noir) indiquant les domaines de stabilité des composés solides ;
- un domaine de pH compris entre -2 et 16.

Les potentiels reportés dans les graphes sont exprimés par rapport à l'électrode au calomel saturé (noter par la suite ECS). Le pH de neutralité qui accompagne certaines figures est obtenu à partir de l'équation mise au point par Marshall et Frank [11], qui exprime la constante de dissociation de l'eau en fonction de sa densité et de la température.

Nous utilisons pour établir les diagrammes d'équilibres E-pH du système Co-H₂O une concentration des ions cobalteux et cobaltiques dans l'eau de $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ (du même ordre de grandeur que la concentration de Co (II) utilisée lors de la coulométrie à potentiel constant). Les réactions chimiques et électrochimiques prises en compte par le logiciel HSC 4.1. pour la construction des diagrammes sont exposées dans les publications de Pourbaix [1] et Plyasunova et al. [3].

La figure III.1. présente les diagrammes E-pH du système Co-H₂O obtenus à 25°C. Le graphe III.1.a. est obtenu à partir des données utilisées (Tableau III.1.) par Pourbaix, le III.1.b. avec les données de notre sélection (Tableau III.2.).

Le diagramme III.1.a. est identique à celui publié dans l'ouvrage de Pourbaix [1], sa description détaillée est proposée dans cette publication. En ce qui nous concerne plus particulièrement, nous retenons que le domaine de stabilité de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_{4(\text{s})}$ est extrêmement étroit, il se situe dans une zone de pH comprise entre 6,3 et 16 et entre les domaines de stabilité des hydroxydes $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Co}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

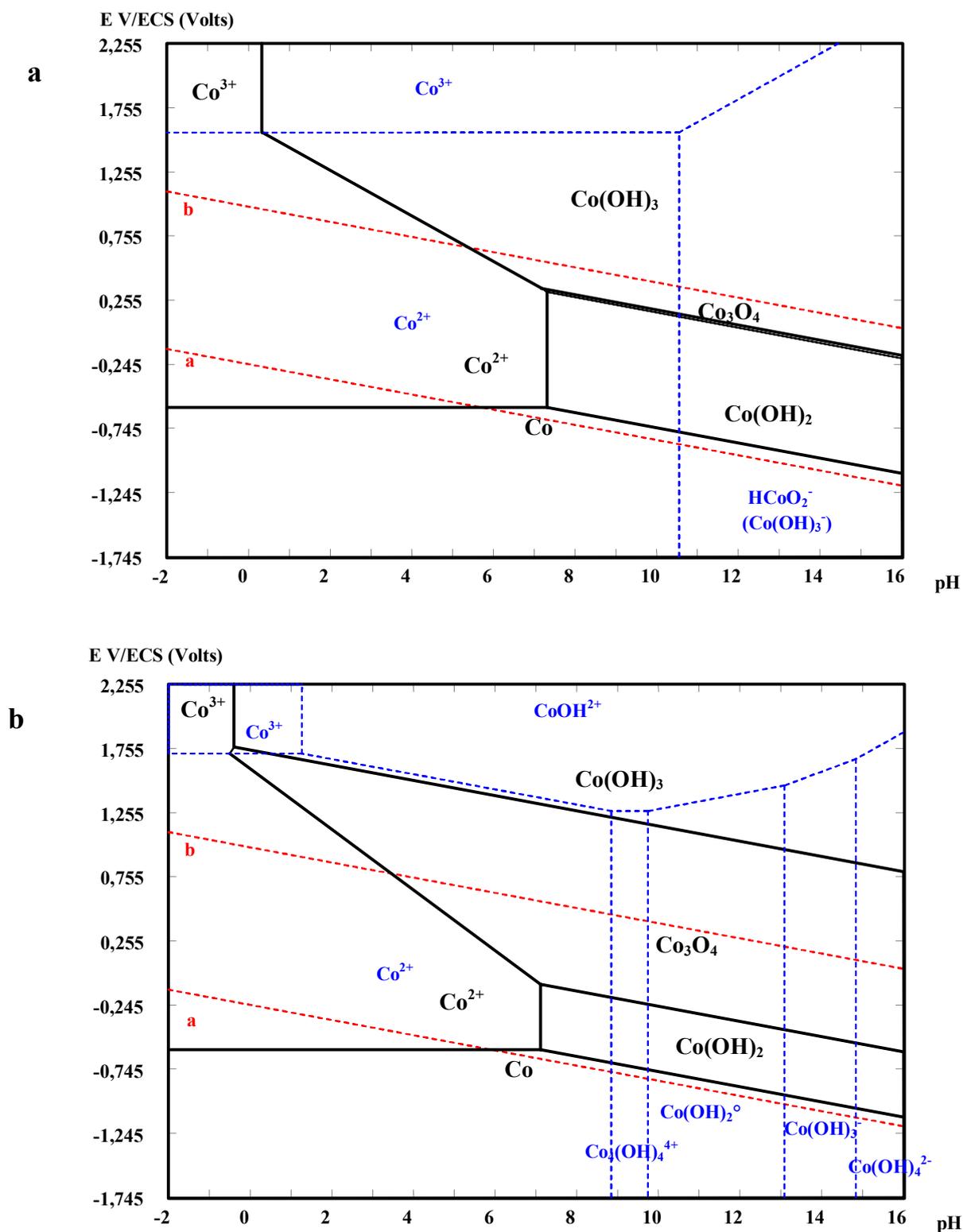


Figure III.1- Diagrammes d'équilibres E-pH du système Co-H₂O, à 25 °C, pour une concentration de cobalt en solution de $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$.

a- Elaboré à partir des données thermodynamiques utilisées par Pourbaix [1] ;

b- Elaboré à partir des données thermodynamiques sélectionnées au cours de ce travail.

L'analyse comparative des figures III.1.a. et III.1.b. montre qu'à 25 °C avec notre sélection de données :

- le domaine de stabilité de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ augmente considérablement, ce qui est plus conforme aux observations expérimentales trouvées dans la littérature, tandis que ceux des hydroxydes $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Co}(\text{OH})_{3(s)}$ diminuent ;
- les domaines de prédominance des ions Co^{3+} et $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ sont naturellement plus restreints avec la prise en compte des espèces CoOH^{2+} d'une part et $\text{Co}(\text{OH})_2^\circ$ et $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ d'autre part ;
- l'espèce polynucléaire $\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$ présente une zone de prépondérance, à la concentration de cobalt imposée $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, située entre les domaines des espèces Co^{2+} et $\text{Co}(\text{OH})_2^\circ$;
- le domaine de prédominance de l'ion Co^{2+} reste comparable à celui obtenu par Pourbaix.

Si le complexe hydroxylé CoOH^+ n'apparaît pas dans la figure III.1.b., c'est que cette espèce est très minoritaire par rapport aux ions Co^{2+} et $\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$ comme le montrent les diagrammes de distribution des complexes hydroxylés du cobalt (II) dans l'eau en fonction du pH publiés par Plyasunova et coll. [3].

L'examen des figures III.1.b., III.2.a. et III.2.b. révèle que l'élévation de la température du milieu, entre 25 et 90 °C, provoque :

- un rétrécissement des domaines de prépondérance des espèces Co^{3+} , Co^{2+} , $\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$ et $\text{Co}(\text{OH})_3^-$, jusqu'à disparaître pour les deux dernières espèces ;
- un accroissement des zones de prédominance de l'espèce neutre $\text{Co}(\text{OH})_2^\circ$ et de l'ion $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$;
- un déplacement, de l'ordre d'une unité, du pH de formation de l'hydroxyde cobalteux $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$ vers les pH plus acides ;
- l'apparition d'une redissolution de $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$ en milieu très alcalin.

L'augmentation de la température du milieu n'a semble-t-il pas d'influence appréciable sur les domaines de stabilité des composés $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ et $\text{Co}(\text{OH})_{3(s)}$.

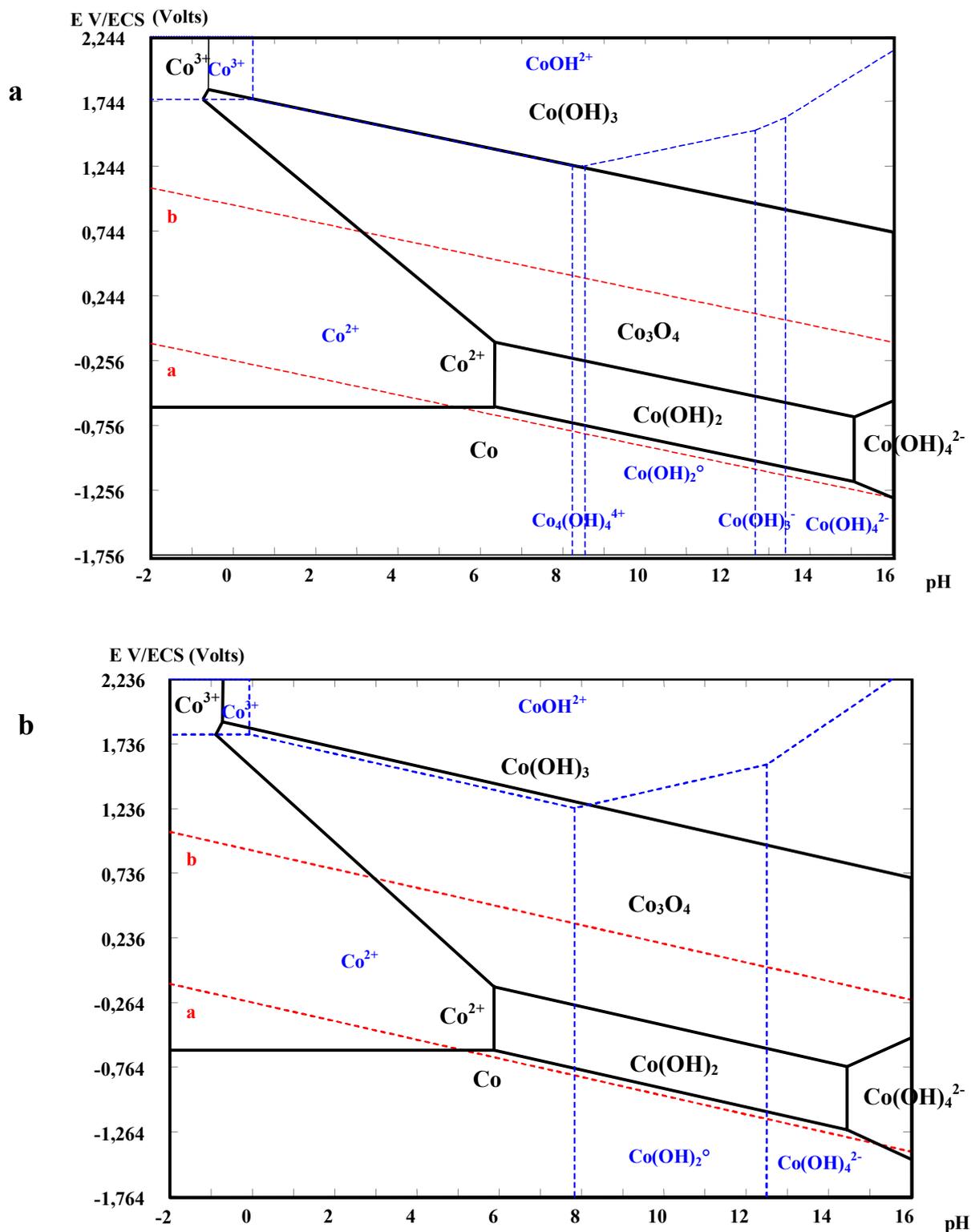


Figure III.2- Diagrammes d'équilibres E-pH du système Co-H₂O, pour une concentration de cobalt en solution de $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, obtenus à partir des données thermodynamiques sélectionnées au cours de ce travail.

a- 60 °C (pH de neutralité 6,51) ;

b- 90 °C (pH de neutralité 6,23).

L'influence de la force ionique du milieu n'a pas été prise en compte dans l'établissement de ces diagrammes. Notons que si les domaines de prédominance des espèces neutres, comme Co(OH)_2° , comparés à ceux des espèces ioniques doivent théoriquement croître avec l'augmentation de la force ionique, ceux des ions très chargés comme $\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$ et Co(OH)_4^{2-} devraient décroître.

Enfin, notons que dans tous les diagrammes E-pH présentés, le domaine de stabilité thermodynamique du cobalt métallique présente une zone commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Le cobalt ne devrait donc pas être corrodé dans des solutions aqueuses neutres et alcalines exemptes d'oxydants.

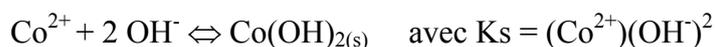
III.2.4- Solubilité de l'hydroxyde cobalteux $\text{Co(OH)}_{2(s)}$.

Les réactions d'hydrolyse du cobalt (II), en tenant compte des diverses espèces hydrolysées décrites précédemment, peuvent se mettre sous la forme générale suivante :



où $p = 1, 2$ ou 4 et $q = 1, 2, 3$ ou 4 en fonction des espèces monomères ou polynucléaires considérées.

La solubilité de l'hydroxyde $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ dans l'eau pure peut être symbolisée par l'équilibre suivant :



La connaissance des valeurs des constantes de formation $\beta_{p,q}$ et du produit de solubilité K_s à une température donnée, obtenues par l'intermédiaire du logiciel HSC 4.1. (tableau III.3.), permet la construction du diagramme de solubilité $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ à l'équilibre en fonction du pH et de la température.

La figure III.3. présente les résultats obtenus en fonction du pH et de la température imposée au milieu. On constate que l'élévation de température a pour effet :

- d'augmenter les minima de concentration et de les déplacer vers les pH acides ;
- de favoriser la solubilité de l'hydroxyde en milieu alcalin à partir de pH 9,5 ;
- de rendre plus insoluble $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ pour des pH inférieurs à 9.

Ceci est en accord avec l'évolution des diagrammes E-pH en fonction de la température.

Tableau III.3- Valeurs des constantes de formation ($\beta_{p,q}$) des complexes hydroxylés du cobalt (II) et du produit de solubilité K_s du $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ à 25 °C.

Réaction	$\log \beta_{p,q}$ ($\log K_s$)
$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}^+ + \text{H}^+$	-9,23
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_2^\circ + 2 \text{H}^+$	-18,6
$\text{Co}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_3^- + 3 \text{H}^+$	-31,7
$\text{Co}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	-46,42
$2 \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Co}_2(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	-9,83
$4 \text{Co}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+} + 4 \text{H}^+$	-29,88
$\text{Co(OH)}_{2(s)} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	(-12,2)

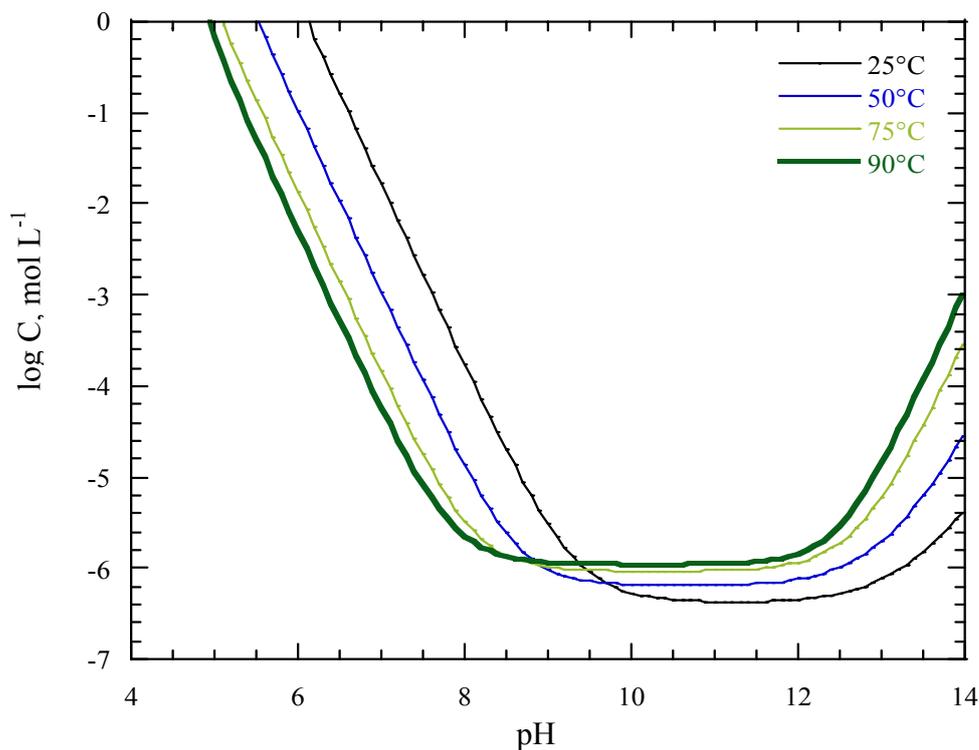


Figure III.3- Diagrammes de solubilité de l'hydroxyde cobalteux $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ dans l'eau pure en fonction de la température.

III.3- Oxydation électrochimique de Co (II) en milieu nitrate en fonction de la température

Nous étudierons, dans ce qui suit, par voltampérométrie hydrodynamique sur une électrode disque plan de nickel, le comportement électrochimique d'une suspension d'hydroxyde de cobalt en milieu aqueux, non tamponné, à pH 7,4 (mesuré à 25 °C), préparée selon la procédure décrite dans le chapitre II, dans un domaine de température compris entre 25 et 90 °C.

La figure III.4. présente les vagues d'oxydation obtenues dans le domaine de température exploré et les conditions expérimentales choisies.

Les vagues enregistrées à 25, 40 et 60 °C se développent entre 0,45 et 0,7 V/ECS. L'amplitude du courant d'oxydation de ces vagues croît avec l'élévation de la température. Elles sont suivies d'un courant d'oxydation qui, au vu des diagrammes E-pH, devrait correspondre à l'oxydation de l'eau. Lors du premier balayage, on note la formation d'un film de couleur jaune à la surface de l'électrode. La coloration de l'oxyde formé tend vers l'orange après 3 balayages successifs.

Au-delà de 60 °C, si la valeur du courant limite d'oxydation n'évolue quasiment plus, la réaction d'oxydation commence à des potentiels de moins en moins élevés avec l'élévation de la température.

On note également une meilleure définition de la forme des vagues avec l'augmentation de la température.

L'interprétation de ces résultats est difficile vu la complexité de l'oxydation électrochimique d'une suspension, sachant que :

- l'élévation de la température accroît fortement la formation de germes, le grossissement des grains et la transformation cristalline des précipités ;
- l'agitation aide également à la croissance des cristaux ;
- l'activation de l'électrode peut évoluer avec la température ;
- la nature de l'électrode se modifie progressivement avec la formation du dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$.

Le décalage du potentiel de pied de vague, vers les valeurs de moins en moins positives, à mesure que l'on augmente la température peut être corrélé aux prévisions thermodynamiques. En effet, d'après les diagrammes E-pH on peut déduire les valeurs du potentiel du couple $\text{Co(OH)}_{2(s)}/\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ aux températures envisagées. Elles sont de 0,15 ; 0,10 ; 0,07 et 0,01 V/ECS respectivement à 25, 40, 60 et 90 °C. Le décalage thermodynamique calculé est de 140 mV entre 25 et 90 °C ; expérimentalement, il est du même ordre de grandeur (potentiels pris au pied de vague). Du fait que les potentiels expérimentaux soient toujours plus élevés que les potentiels thermodynamiques et de l'allure générale des courbes d'oxydation de $\text{Co(OH)}_{2(s)}$, on peut déduire que le système électrochimique considéré est toujours lent. Ce type de système, analysé sur une électrode de nickel en cours de modification par formation du dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, est difficile à décrire de façon rigoureuse.

Par ailleurs, on peut aussi observer que sous des conditions d'électrolyse à potentiel contrôlé similaires, l'intensité de la couleur du dépôt (et son épaisseur comme nous le verrons plus loin) tend à augmenter avec la température.

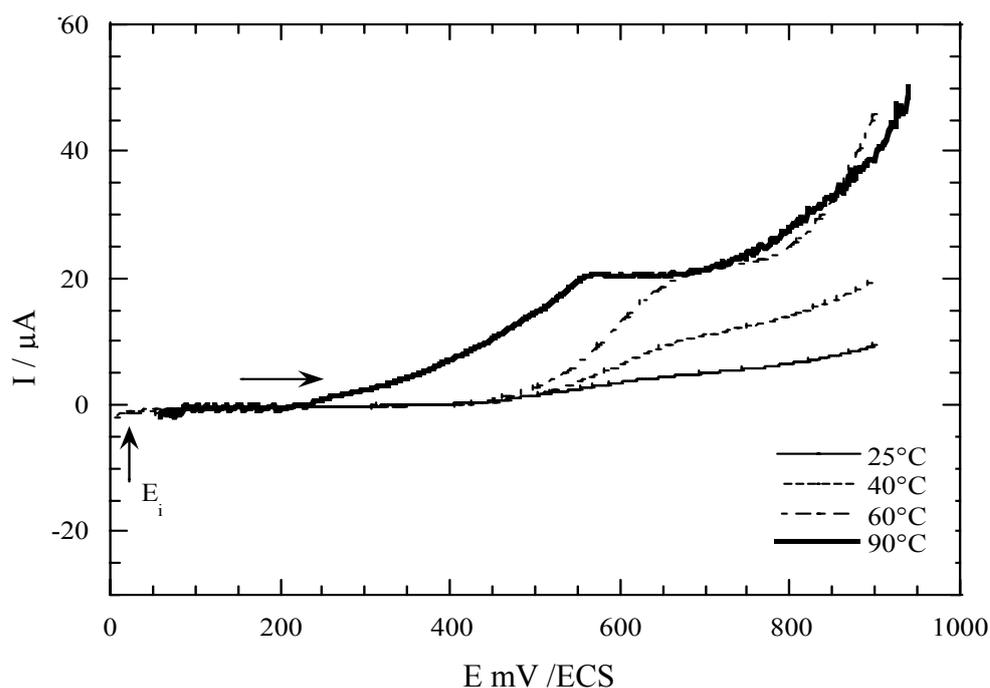


Figure III.4- Voltampérogrammes hydrodynamiques d'une suspension de $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ à une électrode disque de nickel en fonction de la température.

Conditions expérimentales : $[\text{Co(II)}]_{\text{tot.}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à pH 7,4, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $N = 1200 \text{ tours min}^{-1}$ et $S_{\text{Ni}} = 0,196 \text{ cm}^2$.

Pour la suite de cette étude, le choix du potentiel d'oxydation s'est limité à 3 valeurs : 0,50 ; 0,60 et 0,65 V/ECS, pour toutes les températures considérées. Ces valeurs de potentiel se

situent à différentes zones des vagues d'oxydation et permettront d'analyser l'influence du potentiel sur la cinétique de croissance des dépôts.

III.4- Etude de la cinétique de croissance des films d'oxyde de cobalt en milieu nitrate par microbalance à quartz

Nous abordons maintenant l'étude de la cinétique de croissance des dépôts en fonction de la température et du potentiel d'électrolyse, à l'aide d'une microbalance à quartz qui permet le suivi *in situ* de la prise de masse des dépôts.

Les vitesses des dépôts seront mesurées en fonction :

- du potentiel d'électrolyse dans la gamme de potentiel (0,50-0,65 V/ECS) ;
- de la température : 25, 40, 60, 70, 80 et 90 °C en mode potentiostatique, c'est-à-dire à potentiel imposé (0,50 V/ECS).

Elles permettront d'évaluer le rendement électrochimique des dépôts dans la gamme de température de travail.

Dans toutes les conditions opératoires, les dépôts ont été effectués avec une durée d'électrolyse de 1 h en régime convectif (agitation magnétique). Nous avons relevé la prise de masse ($\mu\text{g cm}^{-2}$) en fonction du temps d'électrolyse.

Une description détaillée du montage expérimental de la microbalance à quartz est donnée en annexe 4. L'électrode de quartz, recouverte d'or, sert comme électrode de travail dans un montage potentiostatique classique à trois électrodes et permet donc le couplage de la microbalance avec le montage électrochimique.

Avant de réaliser cette étude, nous avons enregistré à 25 °C un voltampérogramme sur électrode d'or dans les conditions déjà exposées ci-dessus dans le cas d'une électrode de nickel. Ce voltampérogramme exposé dans la figure III.5., présente plus ou moins les mêmes caractéristiques (morphologie, domaine de potentiel) que celles obtenues sur une électrode de nickel.

C'est pourquoi nous utiliserons dans ce qui suit des potentiels d'électrolyse compris entre 0,5 et 0,65 V/ECS.

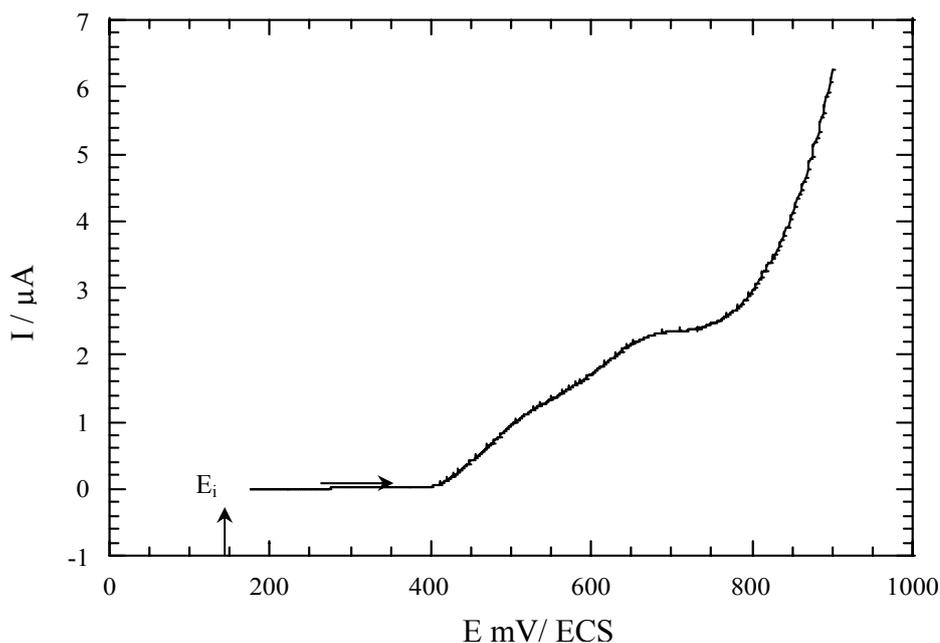


Figure III.5- Voltampérogramme hydrodynamique d'une suspension de $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ à une électrode disque d'or à 25 °C.

Conditions expérimentales : $[\text{Co(II)}]_{\text{tot.}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à pH 7,40.
 $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, $N = 1200 \text{ tours min}^{-1}$ et $S_{\text{Au}} = 0,038 \text{ cm}^2$.

III.4.1- Influence du potentiel d'électrolyse sur la cinétique de croissance des dépôts

Nous avons d'abord étudié l'influence du potentiel d'oxydation à 25 °C sur la vitesse de dépôt. La figure III.6. montre l'évolution de la masse en fonction du potentiel d'électrolyse appliqué durant 60 min. à l'électrode d'or de la microbalance.

Les variations massiques enregistrées sont quasi linéaires dans tout le domaine de temps utilisé quel que soit le potentiel imposé. La pente des droites obtenues est d'autant plus importante que le potentiel d'électrolyse appliqué est élevé. Les films obtenus sont de coloration orange, dont l'intensité augmente avec la valeur du potentiel d'électrolyse.

Les prises de masse correspondant aux potentiels imposés 0,50, 0,60 et 0,65 V/ECS, durant le même temps d'électrolyse de 60 min., sont respectivement de 23,1, 34,7 et 49,1 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

Un indicateur de l'adhérence des films sur l'électrode d'or est leur dissolution plus ou moins lente dans une solution de HCl à 10 %. On constate que cette opération est facilitée à des

valeurs plus élevées de potentiel. Il semble donc intéressant de réaliser le procédé coulométrique au plus faible potentiel d'électrolyse : 0,50 V/ECS.

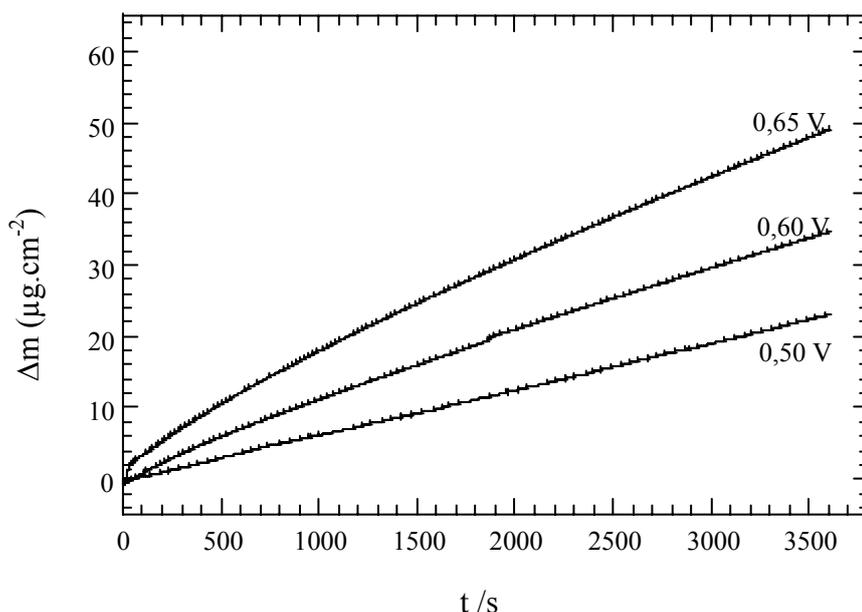


Figure III.6- Influence du potentiel d'électrolyse sur l'évolution massique des dépôts d'oxyde de cobalt sur quartz recouvert d'or ($S=1,37\text{cm}^2$), à $25\text{ }^\circ\text{C}$.
Conditions expérimentales : $[\text{Co(II)}]_{\text{tot.}} = 0,09\text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5\text{ mol L}^{-1}$ à pH 7,40.

III.4.2- Influence de la température sur la cinétique de croissance des dépôts

L'influence de la température du milieu sur la vitesse de croissance des dépôts sur l'électrode d'or de la microbalance est illustrée par la figure III.7. et le tableau III.4. La prise de masse ou l'épaisseur du dépôt (calculée à partir de la densité du $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ cristallin, 6,1 [12], en faisant l'hypothèse que tous les dépôts sont denses), dans les conditions données, croît linéairement avec le temps aux températures les plus élevées (80 et 90 °C). Pour les températures plus faibles, la croissance ne devient linéaire que pour des temps supérieurs à 500 s. Comme l'indique le tableau III.4., pour une durée d'électrolyse de 1 h effectuée au même potentiel, l'épaisseur de dépôt obtenue à 90 °C est près de 9 fois plus importante que celle obtenue à 25 °C. Cette tendance pourrait être amplifiée par le fait qu'à 90 °C l'hypothèse d'une densification idéale du dépôt est plus vraisemblable qu'à 25 °C.

L'utilisation du test d'adhérence cité plus haut montre que l'adhérence des films électrodéposés augmente également avec la température. La température a donc une influence positive sur l'adhérence des dépôts.

La coloration des dépôts passe de l'orange à 25 °C à brun à 90 °C. Ceci est

vraisemblablement dû aux épaisseurs de dépôt plus importantes à température élevée.

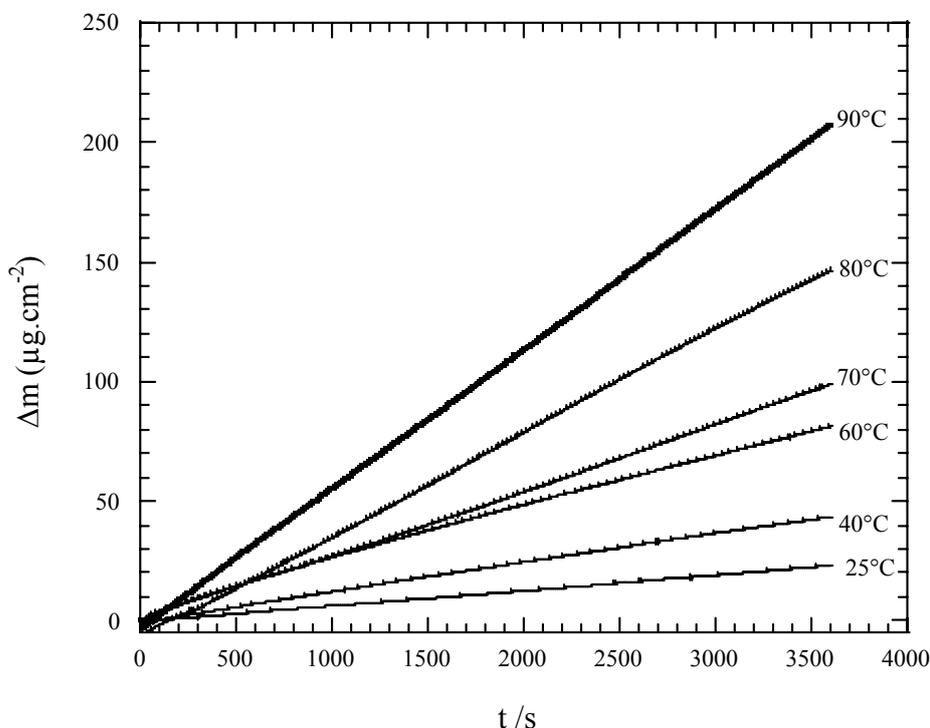


Figure III.7- Influence de la température sur l'évolution de la masse des dépôts en fonction de la durée d'électrolyse à potentiel contrôlé $E = 0,50 \text{ V/ECS}$, sur quartz recouvert d'or ($1,37 \text{ cm}^2$).

Conditions expérimentales : $[\text{Co(II)}]_{\text{tot.}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,40.

Tableau III.4- Epaisseur et prise de masse des dépôts d'oxyde de cobalt sur or ($1,37 \text{ cm}^2$) en fonction de la température de la solution de Co (II) en milieu nitrate à pH 7,40. Dépôt à $0,50 \text{ V/ECS}$. Durée d'électrolyse de 1 h. Densité du $\text{Co}_3\text{O}_4(s) = 6,1 \text{ [12]}$.

Température de dépôt/ °C	$\Delta m / \mu\text{g cm}^{-2}$	Epaisseur du dépôt/ μm
25	23,1	0,04
40	43,5	0,07
60	81,3	0,13
70	99,2	0,16
80	146,6	0,24
90	207,5	0,34

Nous avons de même déterminé le rendement électrochimique des films electrodéposés en fonction de la température à l'aide de la microbalance à quartz, sachant que l'oxyde formé est toujours $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, comme nous le montrerons plus loin.

La masse du dépôt à l'électrode d'or a été calculée en appliquant la loi de Faraday (en admettant un rendement faradique de 100 %) :

$$\Delta m = \frac{M}{nF} Q \quad (\text{Eq. III.7.})$$

avec Δm : masse déposée (g) ;

Q : quantité d'électricité mise en jeu (C) ;

M : masse molaire du dépôt (g mol^{-1}) ;

n : nombre d'électrons échangés ;

F : constante de Faraday ($96\,486 \text{ C mol}^{-1}$).

Le rapport : $\frac{M}{n} = M_e$, est appelé la masse molaire équivalente moyenne.

L'enregistrement de la prise de masse (Δm) et de la densité de courant en fonction du temps lors de la formation du dépôt ont conduit à l'obtention (intégration de $i = f(t)$) du graphe : $\Delta m = f(Q)$ dont la pente est égale à : $\frac{\alpha M}{nF}$, valeur qui dépend de la masse molaire équivalente du dépôt. En comparant cette valeur expérimentale à la valeur de la pente théorique, $K = \frac{M}{nF}$, on obtient le rendement faradique du dépôt qui s'exprime alors en pourcentage :

$$R = 100\alpha \quad (\text{Eq. III.8.})$$

La valeur de K théorique est calculée à partir de la réaction de formation du dépôt :



avec : $M_{\text{Co}_3\text{O}_4(s)} = 240,79 \text{ g mol}^{-1}$

donc : $K = 1,24 \text{ mg C}^{-1}$

Sur la figure III.8. est reportée la variation de la masse déposée en fonction de la quantité d'électricité consommée. La variation de $\Delta m = f(Q)$ est linéaire dans toute la gamme de température étudiée. Les rendements calculés sont rassemblés dans le tableau III.5., ils augmentent avec la température, mais ne dépassent pas 50 % dans les conditions de potentiel

imposé (0,5 V/ECS). Il se peut qu'il y ait des phénomènes parasites comme l'oxydation de l'eau ou la chute mécanique d'une partie du dépôt formé. On pourrait favoriser ce rendement en augmentant le potentiel d'électrolyse ; en effet, le rendement passe de 9 % (0,50 V/ECS) à 18,5 % (0,65 V/ECS), mais ceci se ferait au détriment de l'adhérence des films, comme nous l'avons montré précédemment.

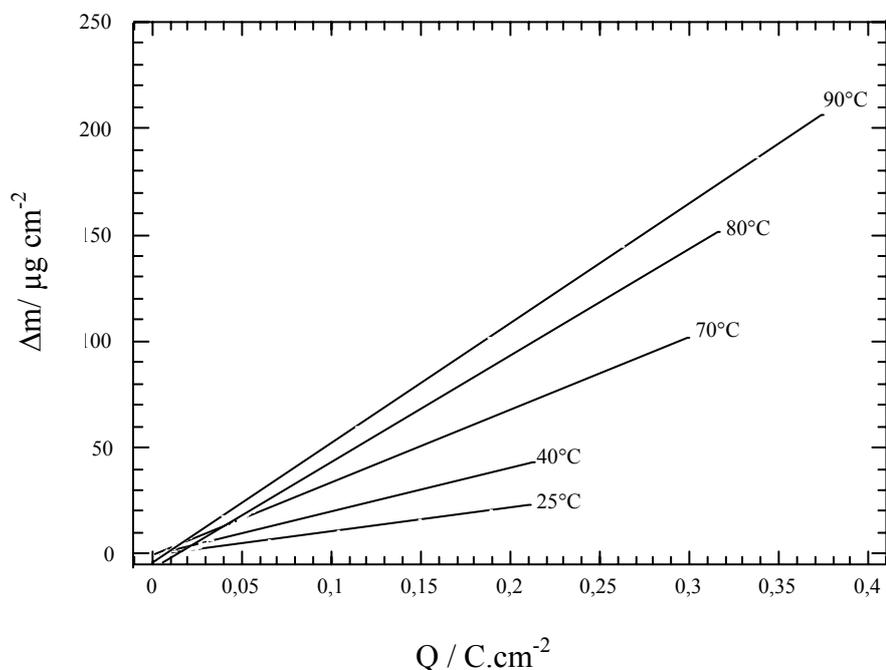


Figure III.8- Variation de la masse déposée en fonction de la charge consommée pour les dépôts d'oxyde de cobalt à différentes températures sur quartz recouvert d'or (1,37 cm²). Conditions expérimentales du dépôt : Potentiel d'électrolyse 0,5 V/ECS, [Co(II)]_{tot.} = 0,09 mol L⁻¹, [NO₃⁻] = 0,5 mol L⁻¹, pH 7,40.

Tableau III.5- Rendement faradique des dépôts d'oxyde de cobalt sur quartz recouvert d'or (1,37 cm²) en fonction de la température de la solution de Co (II) à 25 °C en milieu nitrate à pH 7,40. Dépôt à 0,50 V/ECS. Temps d'électrolyse de 1 h.

Température de dépôt (°C)	$\frac{\alpha M}{nF}$	Rendement (%)
25	0,111	9,0
40	0,207	17,0
70	0,344	28,0
80	0,503	40,6
90	0,563	45,4

III.5- Caractérisation des dépôts.

L'étude de la morphologie et de la structure des dépôts en fonction de la température a été réalisée par MEB/EDS et par diffraction de rayons X. Les dépôts ont été élaborés sur plaque de nickel (2 cm^2) à $0,50 \text{ V/ECS}$ au bout de 4 h d'électrolyse entre 25 et 90°C . Les plaques de nickel ont été préalablement polies sur du papier abrasif 1200 puis rincées à l'acétone et séchées à l'étuve à 100°C pendant 5 min.

III.5.1- Diffraction des rayons X.

La figure III.9. montre que les dépôts deviennent de plus en plus cristallins quand la température d'électrosynthèse augmente, notamment entre 80 et 90°C ; ce qui permet d'identifier l'oxyde de cobalt comme étant du $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ (fiche No.78-1970, JCPDS, 2001). Les films obtenus sont texturés par rapport à l'axe (222) (figure III.10.) de croissance préférentielle sur le substrat.

Nous avons estimé à l'aide de la formule de Scherrer (voir annexe 2), la taille des cristallites en fonction de la température de dépôt. Comme le montre la figure III.11., la taille passe de 12 nm à 70°C à 30 nm à 90°C .

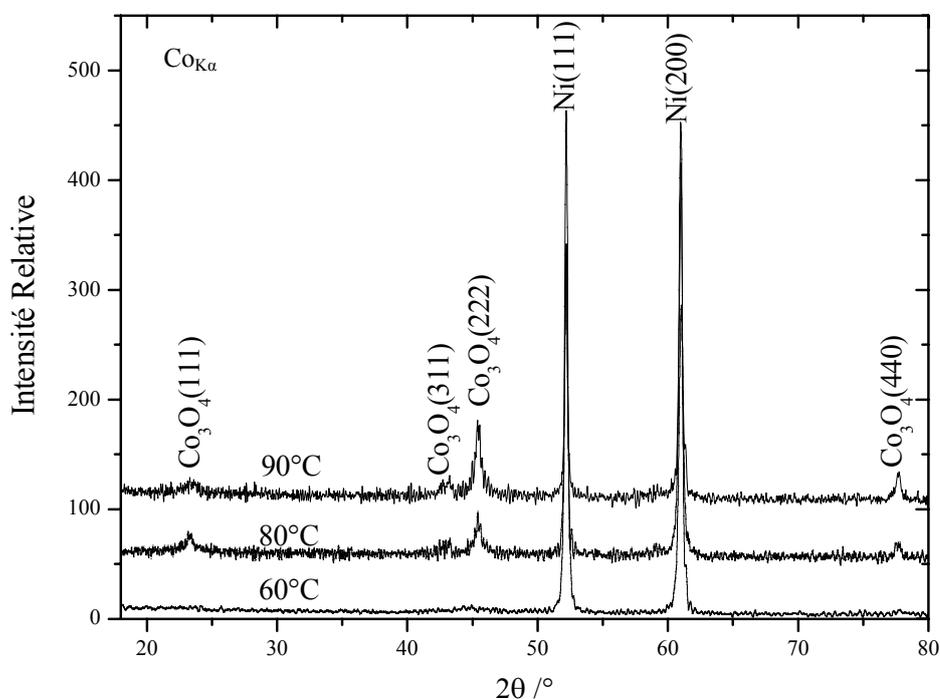


Figure III.9- Diffractogrammes obtenus sur des plaques de nickel recouvertes de dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ après 4 h d'électrolyse à différentes températures de dépôt. Potentiel d'électrolyse : $0,50 \text{ V/ECS}$. $[\text{Co(II)}]_{\text{tot.}} = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $\text{pH } 7,40$.

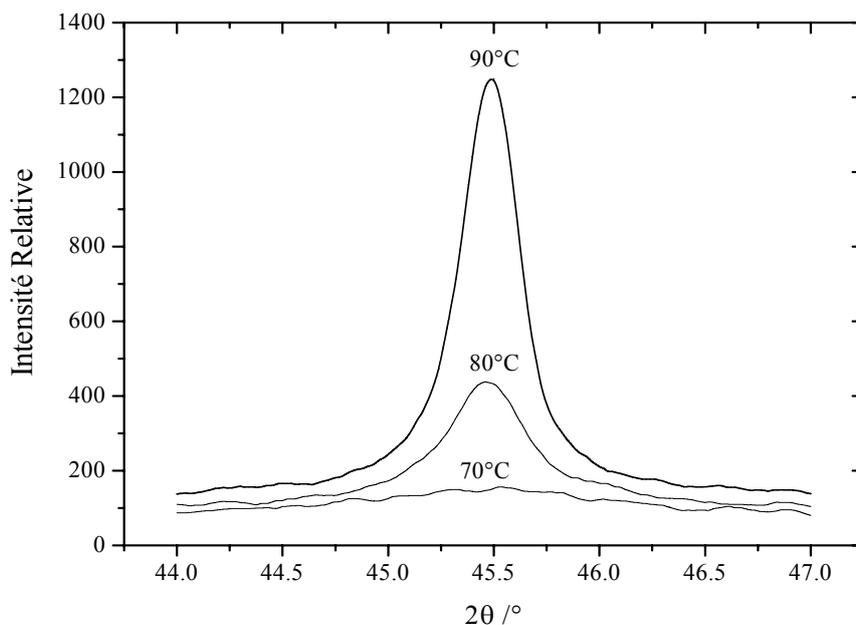


Figure III.10- Raie, Co_3O_4 (222) de la figure III.9. en fonction de la température d'électrosynthèse.

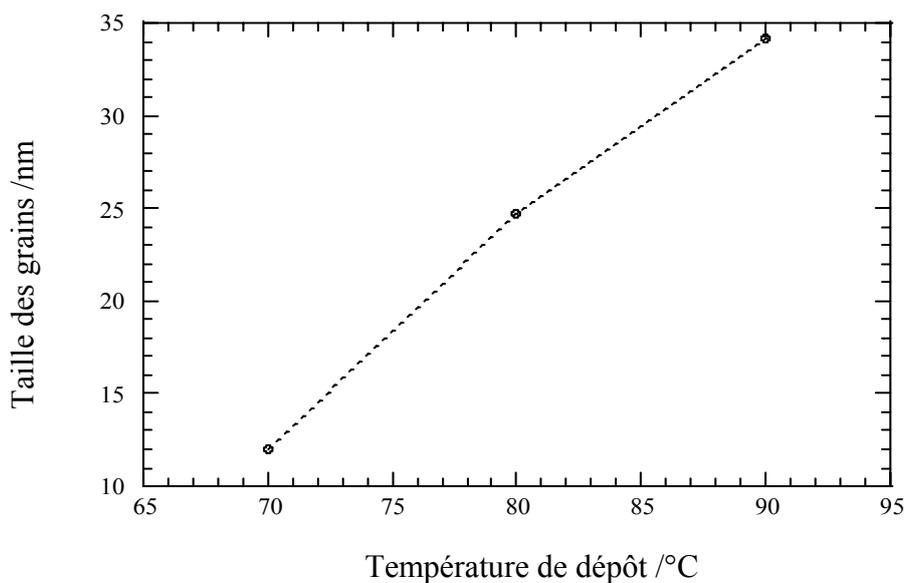


Figure III.11- Evolution de la taille des cristallites des dépôts de Co_3O_4 sur plaque de nickel, en fonction de la température de dépôt.

Conditions expérimentales du dépôt : Potentiel d'électrolyse 0,5 V/ECS, $[\text{Co(II)}]_{\text{tot.}}=0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-]=0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à pH 7,40. Durée d'électrolyse de 4 h.

Comme nous venons de le voir, les dépôts d'oxyde de cobalt entre 80 et 90 °C présentent une meilleure cristallinité que ceux obtenus à 25 °C, ce qui facilite leur identification et permet ainsi d'éviter une étape de traitement thermique pour améliorer leur adhérence au substrat pour une application comme revêtement protecteur du nickel dans les conditions cathodiques des piles MCFC.

III.5.2- MEB/EDS.

La figure III.12. montre les micrographies des dépôts d'oxyde de cobalt sur plaque de nickel (2 cm^2) en fonction de la température. Tous les dépôts ont été obtenus après 4 h d'électrolyse. Les dépôts sont très couvrants et adhérents. On passe d'un dépôt amorphe à 25 °C à des dépôts de mieux en mieux cristallisés au fur et à mesure que la température augmente. On peut observer des cristallites à partir des dépôts obtenus à 70 °C. Les cristallites sont bien mis en évidence entre 80 et 90 °C.

Par ailleurs, nous avons estimé par EDS le pourcentage atomique du cobalt dans les électrodépôts. Le tableau III.6. montre ces valeurs qui sont en accord avec celles obtenues par microbalance à quartz (tableau III.4.). Le pourcentage atomique du cobalt augmente avec la température, ce qui montre que les vitesses de dépôt ne sont pas modifiées en passant du substrat de nickel au substrat d'or. Plus la température d'électrosynthèse augmente plus le pourcentage du cobalt augmente et plus celui du nickel diminue, c'est-à-dire que l'épaisseur du dépôt augmente.

Quand on compare la quantité de cobalt déposé sur nickel à 25 °C (chapitre II, tableau II.5, %Co=20,47) pour un temps d'électrolyse deux fois plus élevé (8 h), avec celle à 90 °C du tableau III.6. (% Co=37,7%), les vitesses obtenues sont pratiquement 4 fois plus élevées sans qu'il n'y ait perte d'adhérence.

Tableau III.6- Pourcentage atomique du cobalt, nickel et oxygène (mesuré par EDS) dans des dépôts d'oxyde de cobalt sur plaque de Nickel (2 cm^2) en fonction de la température d'électrosynthèse de la solution de Co (II) en milieu nitrate à pH 7,40. Dépôt à 0,50 V /ECS. Durée d'électrolyse de 4 h.

Température du dépôt °C	% at. Co	% at. Ni	% at. O
25	9,6	39,7	50,9
40	13,1	30,1	56,8
60	19,5	28,7	51,8
70	21	12,6	66,4
80	28,3	7,3	64,4
90	37,7	2,1	60,1

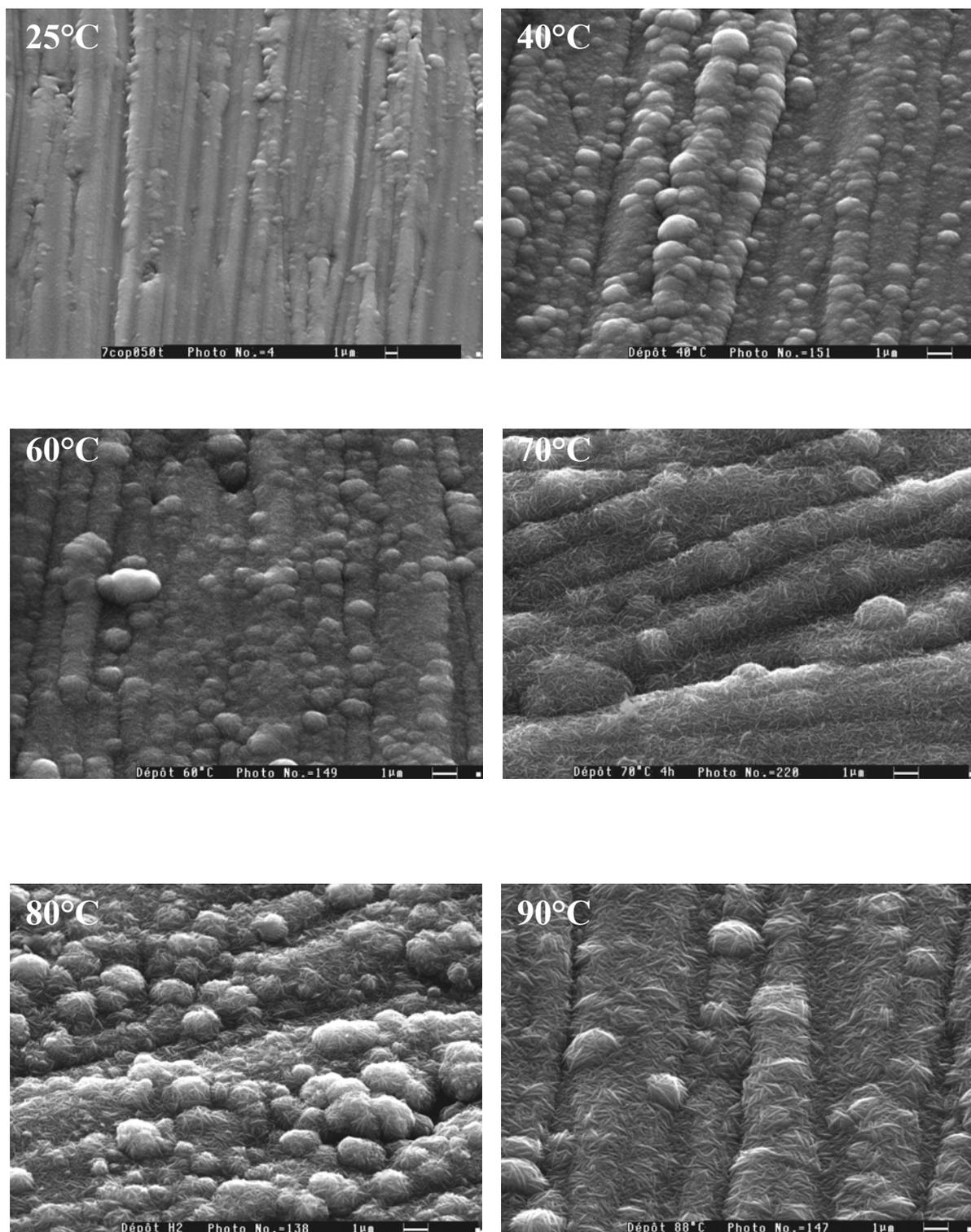


Figure III.12- Micrographies de la surface des plaques de nickel recouvertes d'oxyde de cobalt à différentes températures de dépôt.
Conditions expérimentales du dépôt : 0,5 V/ECS, $[Co(II)]_{tot.}=0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-]=0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,40. Durée d'électrolyse 4 h.

III.6- Caractérisation des dépôts en milieu carbonates fondus.

Notre objectif est d'élaborer des revêtements protecteurs du nickel (cathode des piles MCFC) par voie électrochimique, afin de ralentir sa dissolution et combiner les bonnes propriétés des dépôts à celles du nickel. Les dépôts d'oxyde de cobalt élaborés sur des plaques de nickel à températures plus élevées que l'ambiante (notamment entre 60-90 °C) présentent une meilleure cristallisation. De plus, les films sont plus couvrants et adhérents au substrat. Nous ne ferons qu'initier ici l'étude du comportement de ces dépôts dans les carbonates fondus.

Nous avons analysé spécifiquement l'évolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps de séjour en milieu carbonates fondus d'un dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur nickel dense à 90 °C. Ce dépôt a été réalisé à partir de Co (II) en milieu nitrate à pH 7,40, à 0,50 V/ECS avec une durée d'électrolyse de 1,5 h, ce qui correspond à une épaisseur de couche de 0,70 μm .

La figure III.13. compare l'évolution de ce potentiel à ceux d'un dépôt élaboré à 25 °C et d'une électrode de nickel sans dépôt. Durant les vingt premières heures du séjour, le potentiel du dépôt à 90 °C est supérieur à celui effectué à 25 °C et tend à se rapprocher de celui de l'électrode de nickel. Ceci semble indiquer de meilleures propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène du dépôt élaboré à plus haute température. A partir de 24 h de séjour, le potentiel des deux électrodes recouvertes de dépôt est assez proche ; cependant, le potentiel du dépôt à 90 °C tend à augmenter légèrement pour rejoindre celui du nickel.

Ce résultat semble bien montrer que l'élévation de la température d'élaboration du dépôt joue un rôle favorable vis-à-vis de son comportement en milieu carbonates fondus. Une analyse approfondie de la tenue chimique et mécanique des dépôts obtenus est bien évidemment nécessaire pour pouvoir conclure.

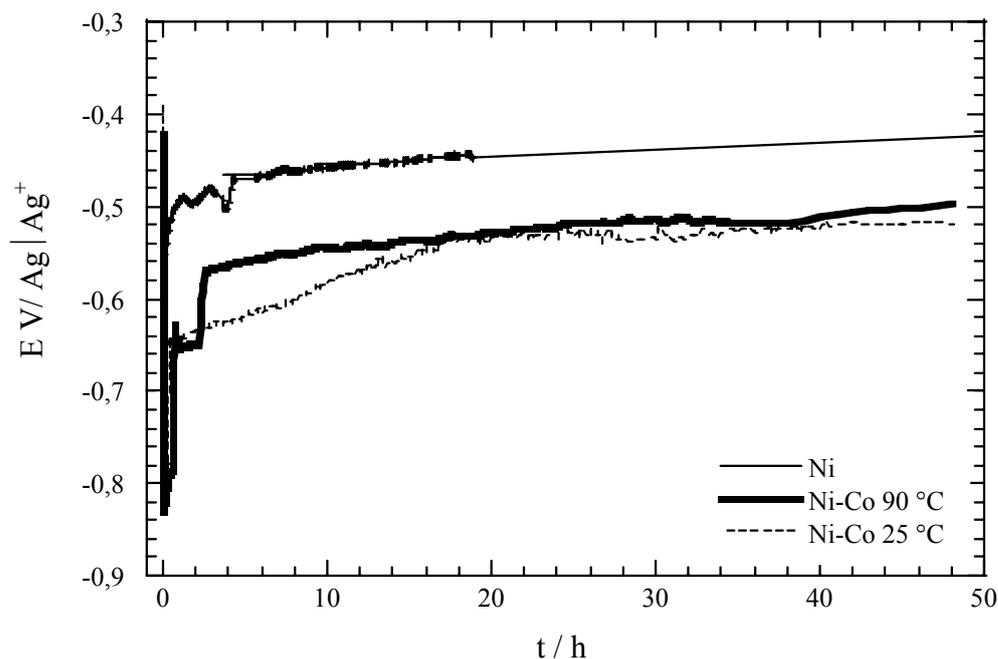


Figure III.13- Comparaison du potentiel à circuit ouvert de dépôts de $Co_3O_{4(s)}$ sur plaque de Ni (Ni-Co) et du nickel (Ni) (2 cm^2) en fonction du temps d'immersion dans Li_2CO_3 - Na_2CO_3 (52-48 mol %) à $650\text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 70/30.

III.7- Conclusion.

Ce chapitre nous a permis d'étudier l'influence de la température sur les électrodépôts d'oxyde de cobalt par :

- une étude théorique des conditions thermodynamiques de formation de ces dépôts à partir de données actualisées ;
- une étude expérimentale montrant la faisabilité et l'intérêt d'accélérer le processus cinétique conduisant à l'électrodépôt.

Notre ensemble de fonctions thermodynamiques, sélectionnées pour le système Co- H_2O , nous a permis en fonction de la température, entre 25 et $90\text{ }^\circ\text{C}$:

- de construire les diagrammes d'équilibres E-pH de ce système ;
- d'évaluer la composition des solutions de cobalt (II) ;

- de modéliser la solubilité de l'hydroxyde cobalteux $\text{Co(OH)}_{2(s)}$;
- de mieux appréhender le domaine de stabilité thermodynamique de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$.

Les informations obtenues devraient, à l'avenir, permettre d'améliorer et d'optimiser les conditions expérimentales des dépôts du spinelle $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$. Ce type de travail devra se poursuivre pour sélectionner des données thermodynamiques fiables sur les complexes pouvant se former entre le cobalt (II) et certains acides aminés, comme la glycine, qui favoriserait, selon certains travaux récents, la formation de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ par électrolyse sur divers substrats.

Par ailleurs, nous avons réussi à montrer l'influence favorable d'une élévation de la température sur la cinétique de croissance des dépôts et leur cristallinité.

Nous avons bien identifié par diffraction des rayons X la formation de l'oxyde de cobalt $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ et montré l'augmentation de la taille des cristallites avec la température.

Il est remarquable de constater que l'électrodépôt croît au moins dix fois plus vite en passant de 25 à 90 °C, tout en devenant plus couvrant et plus adhérent au substrat de nickel.

L'obtention de dépôts cristallins doit permettre d'éviter une étape de traitement thermique pouvant entraîner une certaine perte d'adhérence des dépôts (à 700 °C, par exemple).

L'étude préliminaire du comportement de dépôts élaborés à température élevée en milieu carbonates fondus semble prometteuse, mais elle doit être complétée.

Enfin, une analyse plus approfondie des conditions de dépôt, à partir des prévisions thermodynamiques et de nos premiers résultats expérimentaux, devrait permettre une optimisation beaucoup plus poussée de l'élaboration de ces dépôts. Ce n'est qu'à cette condition que des essais sur des cellules MCFC, forcément coûteux, devraient être entrepris. L'utilisation de substrats de nickel poreux utilisés dans les piles MCFC fait justement l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV

Dépôts d'oxyde de cobalt sur du nickel poreux en vue de leur application aux piles à combustible à carbonates fondus (MCFC).

Chapitre IV- Dépôts d'oxyde de cobalt sur du nickel poreux en vue de leur application aux piles à combustible à carbonates fondus (MCFC).

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'élaboration et à la caractérisation d'électrodépôts d'oxydes de cobalt sur du nickel poreux, à partir de conditions déjà optimisées sur un substrat dense à température ambiante au chapitre II et, plus partiellement, au chapitre III.

Le nickel poreux, constituant le matériau cathodique couramment utilisé de nos jours dans les piles MCFC, présente des propriétés morphologiques et texturales différentes de celles du nickel dense. Ce changement de substrat pourrait modifier de façon significative les propriétés intrinsèques et le comportement des électrodépôts en milieu fondu.

La caractérisation de la surface des électrodépôts avant et après passage dans le bain fondu se fera par les méthodes déjà décrites (MEB, Diffraction des rayons X et ESCA) auxquelles s'ajoutera la porosimétrie à mercure comme technique spécifique d'analyse morphologique (porosité, taille des grains, diamètre moyen des pores, etc.).

La chronopotentiométrie à courant nul et la voltampérométrie cyclique à balayage seront utilisées *in situ* dans les conditions standard des piles MCFC à 650°C, sous atmosphère de air/CO₂ en proportion (70/30) dans l'eutectique Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52 :48, mole %).

Les dépôts après séjour dans le bain fondu seront caractérisés également par : diffraction de rayons X et MEB/EDS et par porosimétrie à mercure.

IV.1. Présentation de la cathode de piles MCFC.

La cathode des piles MCFC est constituée depuis les années 1970 d'une plaque de nickel qui est oxydée et lithiée *in situ* [1]. Elle doit être poreuse [2] pour assurer l'alimentation en gaz et permettre le contact entre le gaz cathodique et l'électrolyte. L'insertion des ions lithium (0,2 at. %) [3,4] dans le réseau cristallin de l'oxyde de nickel confère à la cathode une bonne conductivité électrique, contrairement à NiO qui est un semi-conducteur de type p [5].

De nos jours, les principales caractéristiques morphologiques et texturales de la cathode des piles MCFC employée commercialement sont [6]:

- porosité initiale avant lithiation entre 70-80 %,
- diamètre moyen des pores entre : 7-15 μm ,
- porosité après oxydation et lithiation entre 60-65 %,
- épaisseur entre 0,5-1 mm,
- surface spécifique de 0,5 m^2g^{-1} .

La dissolution de la cathode est l'un des problèmes majeurs qui limitent le développement commercial des piles MCFC, notamment sous haute pression [7].

Les matériaux de substitution de la cathode à base de nickel doivent présenter :

- une bonne conductivité électrique, supérieure à 1 S cm^{-1} ,
- une très bonne résistance mécanique,
- une plus faible solubilité de NiO dans l'environnement cathodique,
- de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène,
- des propriétés morphologiques et texturales permettant la préparation de plaques poreuses avec une très grande surface spécifique (porosité entre 50 et 70 %, taille moyenne de pores entre 7 et 15 μm).

IV.2- Elaboration des dépôts d'oxyde de cobalt sur nickel poreux.

Etant donné la nature poreuse du substrat, nous allons vérifier si les caractéristiques des dépôts (morphologie, adhérence, tenue aux carbonates etc.) sont les mêmes que sur du nickel dense.

Les électrodépôts d'oxyde de cobalt ont été élaborés dans les conditions suivantes : à 25 °C, concentration en cobalt 0,09 mol L⁻¹, milieu nitrate 0,50 mol L⁻¹, et pH = 7,40.

La figure IV.1. montre la surface d'un échantillon de nickel poreux, utilisé comme cathode des piles MCFC, avant la formation de l'électrodépôt d'oxyde de cobalt. La porosité de ce matériau est très importante, elle est de l'ordre de 70%.

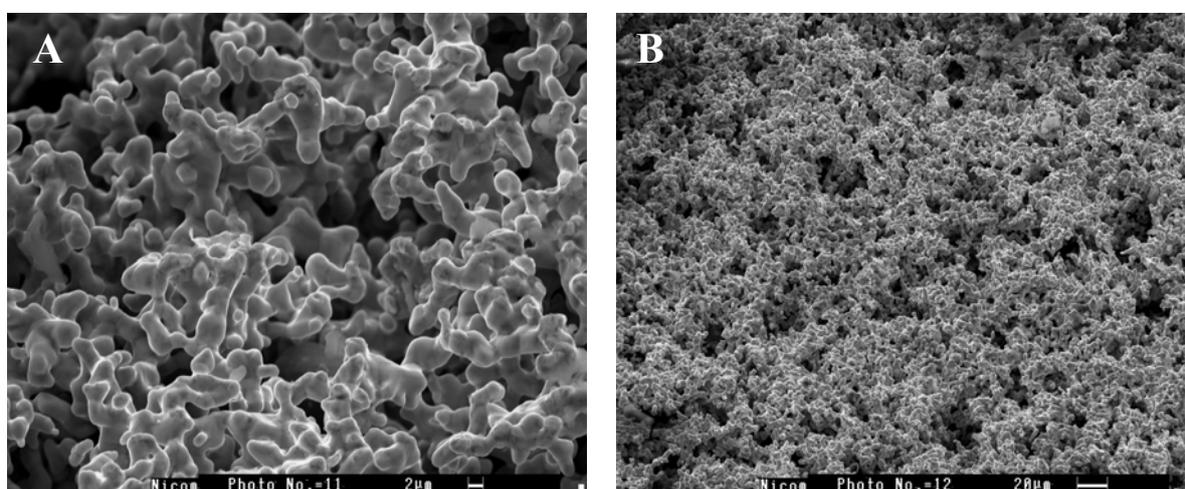


Figure IV.1 Micrographies de la surface d'un échantillon de nickel poreux sans aucun traitement.

(A) Grossissement $\times 5000$;

(B) Grossissement $\times 1000$.

IV.2.1- Influence du potentiel d'électrolyse.

La figure IV.2. montre la surface de l'échantillon de nickel poreux après formation de l'électrodépôt à 0,50 et 0,65 V/ECS. Les dépôts réalisés à 0,50 V/ECS sont de couleur brune alors qu'ils sont noirs pour 0,65 V/ECS. Par ailleurs, on peut noter que les dépôts recouvrent bien la surface du nickel en suivant ses irrégularités.

L'adhérence des dépôts ne semble pas être influencée par la valeur du potentiel d'électrolyse, ceci n'est pas le cas pour les dépôts sur plaque de nickel dense, comme on l'a déjà discuté (§II.1.2.2), où les dépôts à 0,65 V/ECS sont beaucoup moins adhérents.

La taille des particules du dépôt varie fortement avec le potentiel d'électrolyse ; plus le potentiel est élevé plus leur taille diminue (figure IV.2.). Par contre, on peut noter une coalescence plus importante de ces particules à potentiel élevé.

Les vitesses de dépôt dépendent aussi du potentiel d'électrolyse ; à 0,50V/ECS la quantité de cobalt détectée est plus faible que celle obtenue à 0,65 V/ECS, comme on l'observe dans le tableau IV.1.

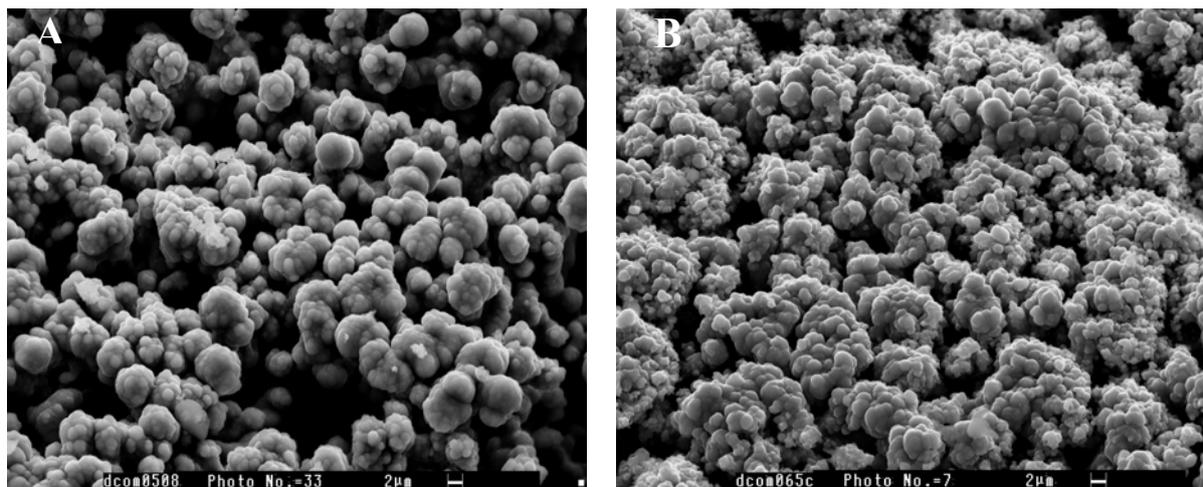


Figure IV.2- Micrographies de la surface d'échantillons de nickel poreux recouverts d'électrodépôts d'oxyde de cobalt à différents potentiels d'électrolyse :

(A) 0,50 V/ECS ;

(B) 0,65 V/ECS.

Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,40. 8 h d'électrolyse.

IV.2.2- Influence de la durée d'électrolyse.

Nous avons réalisé des électrodépôts à plusieurs durées d'électrolyse à une valeur fixe de potentiel de 0,50 V/ECS. A cause de la nature poreuse de la plaque du nickel, il est difficile de représenter l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en fonction du temps d'électrolyse, nous avons donc suivi l'évolution de la quantité de cobalt déposée en fonction de la durée d'électrolyse.

La quantité de cobalt augmente avec le temps d'électrolyse, mais non linéairement comme on peut le noter dans le tableau IV.I.. La figure IV.3. montre que la taille des particules de dépôt augmente avec la durée d'électrolyse, sans noter de perte d'adhérence lors de manipulations des échantillons.

Tableau IV.1- Pourcentage atomique de Co, Ni et O (mesuré par EDS) dans les dépôts d'oxyde de cobalt, sur Ni poreux en fonction du temps et du potentiel d'électrolyse. Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 7,40$.

Potentiel d'électrolyse V/ECS	Temps d'électrolyse /h	% at Co	% at Ni	% at O
0,50	4	12,8	33,2	54,4
0,50	8	17,2	25,2	57,7
0,50	16	25,1	13,7	62,5
0,50*	8	15,1	37,8	47,4
0,65	8	31,2	9,08	59,8
0,65*	8	30,6	16,64	53,4

* Traitement thermique à 500 °C sous air durant 4 h

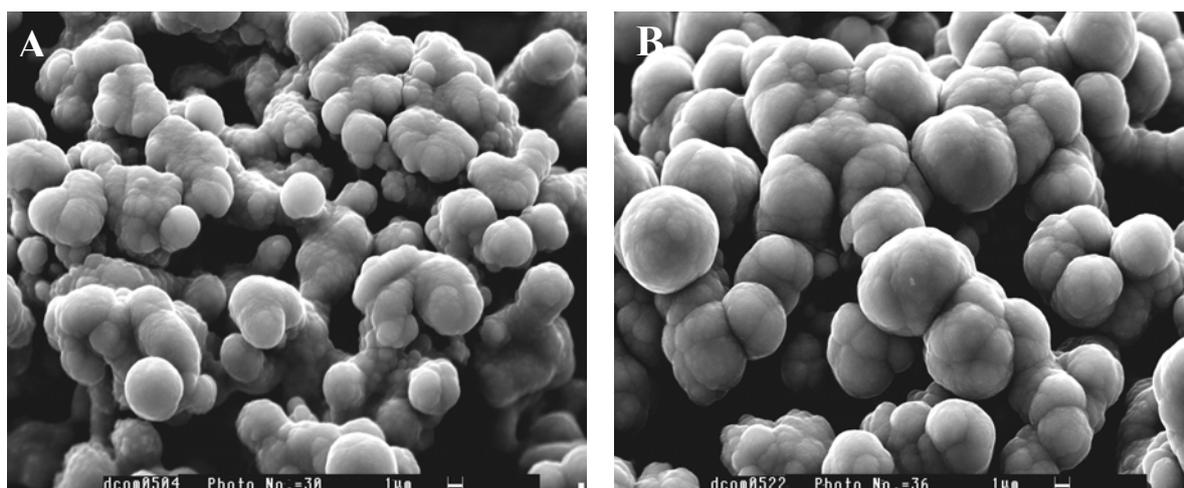


Figure IV.3- Micrographies de la surface des plaques de nickel poreux recouvertes des dépôts d'oxyde de cobalt en fonction du temps d'électrolyse :

(A) 4 h d'électrolyse ;

(B) 16 h d'électrolyse.

Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : Potentiel d'électrolyse 0,50 V/ECS, $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 7,40$.

IV.2.3- Influence du traitement thermique.

Nous avons déjà vu que pour les substrats denses, l'état amorphe et hydraté des électrodépôts obtenus à température ambiante rend nécessaire une étape de recuit. Dans le cas d'un substrat poreux, ces phénomènes peuvent prendre encore plus d'importance et il est donc

utile d'analyser l'influence d'un traitement thermique à 500 °C, préalablement à l'immersion dans le bain fondu.

Pour les dépôts réalisés à 0,50 V/ECS (figure IV.4.), on observe après recuit une diminution de la taille des particules de dépôt, ce qui est vraisemblablement dû à la perte d'eau. Ce phénomène est plus atténué pour les dépôts effectués à 0,65 V/ECS. Par ailleurs, la quantité de cobalt (tableau IV.1.) diminue pour les deux types de dépôt après traitement thermique ; cette diminution étant plus accentuée pour les dépôts à 0,50 V/ECS, probablement à cause de la plus grande taille des grains.

Lors de la manipulation de ces échantillons après traitement thermique, on ne note pas de décrochement des dépôts.

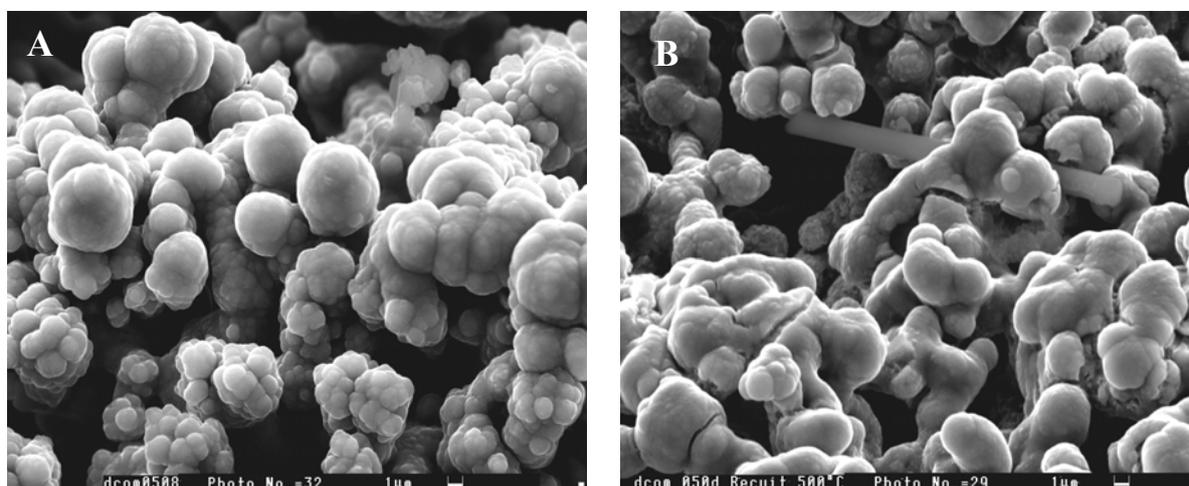


Figure IV.4- Micrographies de la surface d'échantillons de nickel poreux recouverts d'oxyde de cobalt :

(A) avant traitement thermique ;

(B) après traitement thermique à 500 °C sous air durant 4 h.

Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : potentiel d'électrolyse 0,50 V/ECS, $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 7,40$. 8 h d'électrolyse.

La figure IV.5. montre les diffractogrammes d'un dépôt sur nickel commercial ayant subi un recuit à 500 °C sous air pendant 4 h et un échantillon sans aucun traitement. Le caractère cristallin est favorisé par le recuit qui permet de révéler la présence de $Co_3O_4(s)$, $NiO(s)$ et Ni .

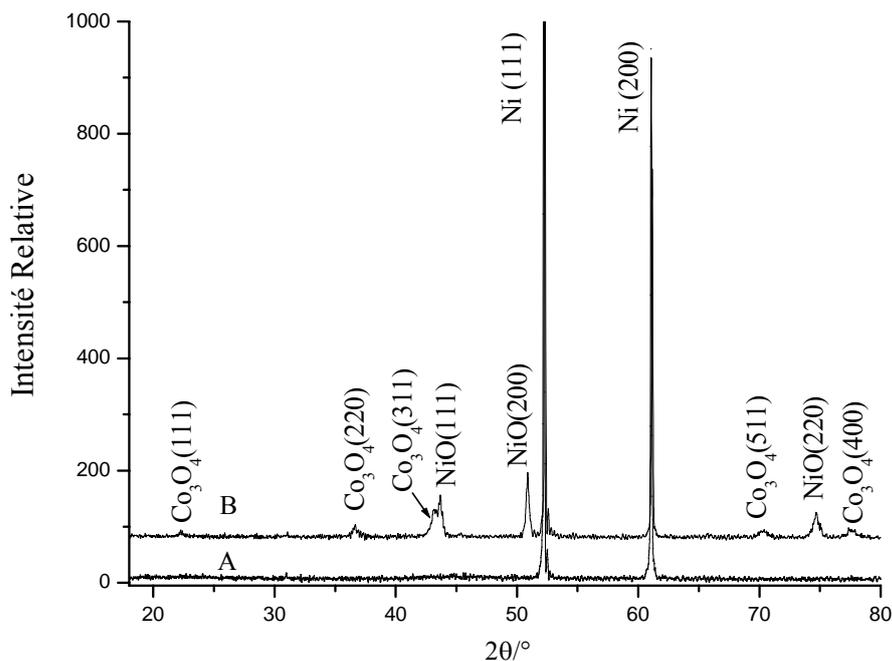


Figure IV.5 Diffractogrammes de dépôts d'oxyde de cobalt sur nickel poreux :

(A) avant traitement thermique ;

(B) après traitement thermique à 500 °C sous air durant 4 h.

Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : potentiel d'électrolyse 0,50 V/ECS, $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 7,40$. 8 h d'électrolyse

IV.3- Caractérisation texturale des dépôts par porosimétrie à mercure.

La taille des pores d'échantillons de nickel poreux recouverts de $Co_3O_{4(s)}$ est analysée par porosimétrie à mercure en fonction du potentiel d'électrolyse. Le principe de cette technique et les conditions de calcul sont exposés en annexe 2. Pour le calcul de la porosité nous avons utilisé la valeur de la densité du nickel ($d = 8,9 \text{ g cm}^{-3}$) [8].

La figure IV.6. représente les courbes de distribution de la taille des pores pour les dépôts de $Co_3O_{4(s)}$ préparés à 0,50 et 0,65 V/ECS. Ces dépôts suivent la même distribution que le nickel poreux. Les valeurs de porosité et du diamètre de pore moyen calculés, sont données dans le tableau IV.2. La porosité obtenue pour les deux dépôts est pratiquement la même que pour le nickel poreux. Par contre, le diamètre des pores tend à diminuer, notamment pour le dépôt à 0,65 V/ECS, ce qui est dû à la plus petite taille des particules et au phénomène de coalescence, comme nous l'avons déjà signalé.

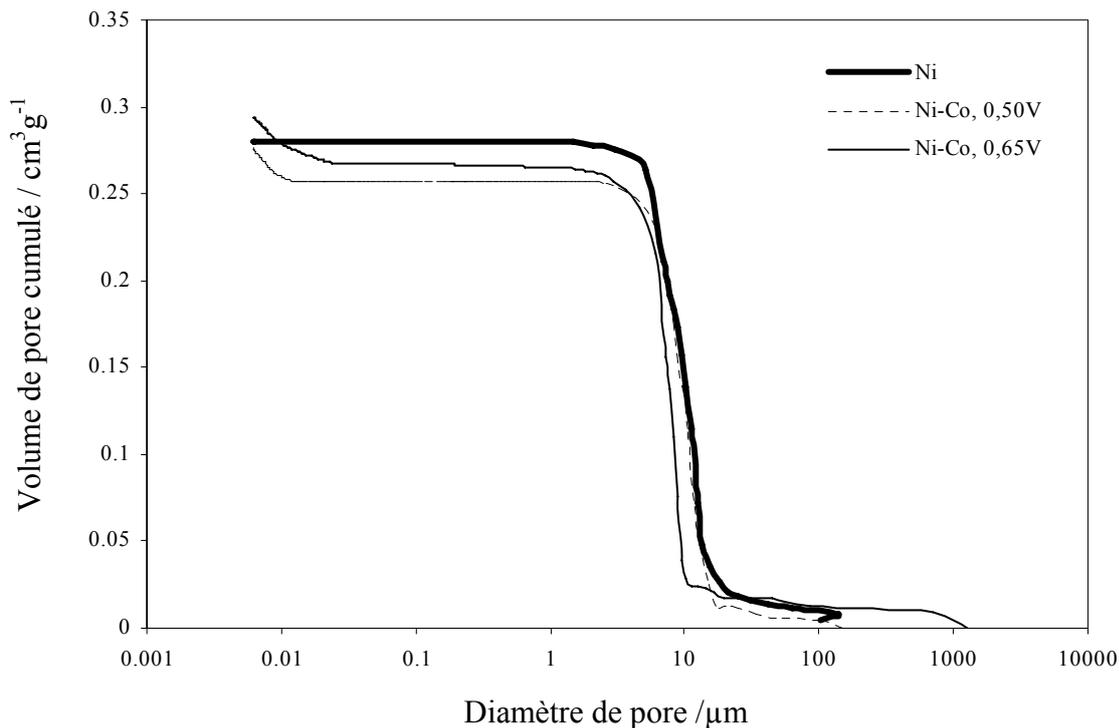


Figure IV.6- Courbe de distribution de la taille des pores pour des échantillons de nickel poreux recouverts d'oxyde de cobalt.
Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,40. 8 h d'électrolyse.

Tableau IV.2- Porosité et diamètre de pore moyen obtenus par porosimétrie à mercure sur nickel poreux et nickel poreux recouverts des dépôts de $Co_3O_{4(s)}$
Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à pH 7,40.

Echantillon	Porosité %	Diamètre de pore moyen μm
Nickel poreux	71,42	9,78
Dépôt 0,50 V/ECS	71,12	9,27
Dépôt 0,65 V/ECS	72,44	7,26

Ces résultats montrent que les propriétés morphologiques du nickel ne se sont pas modifiées par les électrodépôts : ce qui est très intéressant pour l'application MCFC.

IV.4- Analyse par spectroscopie de photoélectrons, ESCA.

Sur un échantillon de nickel poreux recouvert d'oxyde de cobalt (dépôt à 0,50 V/ECS), nous avons pu mettre en évidence la présence en surface des pics de cobalt (Co 2s, Co 2p, Co 3s et Co 3p) ainsi que des pics de l'oxygène (O 1s) et un pic du carbone C 1s.

La figure IV.7. montre les spectres Co 2p pour les dépôts obtenus à deux valeurs de potentiel d'électrolyse ; dans les deux cas, la position des pics Co 2p_{3/2} pour les deux dépôts est de 780,5 eV et les valeurs des déplacements chimiques sont de 15,1 eV (Δ_1) et 9,5 eV (Δ_2). Le tableau IV.3. montre les valeurs d'énergie de liaison du pic principal du cobalt Co 2p_{3/2} et les valeurs de déplacements chimiques.

Tableau IV.3- Comparaison des valeurs d'énergie de liaison des oxydes de cobalt déposés
Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 7,40$.

Echantillon	Co 2p _{3/2}	Δ_1	Δ_2	O 1s
Dépôt à 0,50V/ECS	780,5	15,1	9,5	531,2
Dépôt à 0,65V/ECS	780,5	15,1	9,5	531,2

Comme nous l'avons déjà exposé dans le chapitre II (§ II.1.3.1), les valeurs des énergies de liaison mesurées et l'allure de spectre Co 2p pour les dépôts, nous permettent d'identifier la présence de $Co_3O_4(s)$ sur l'échantillon de nickel poreux.

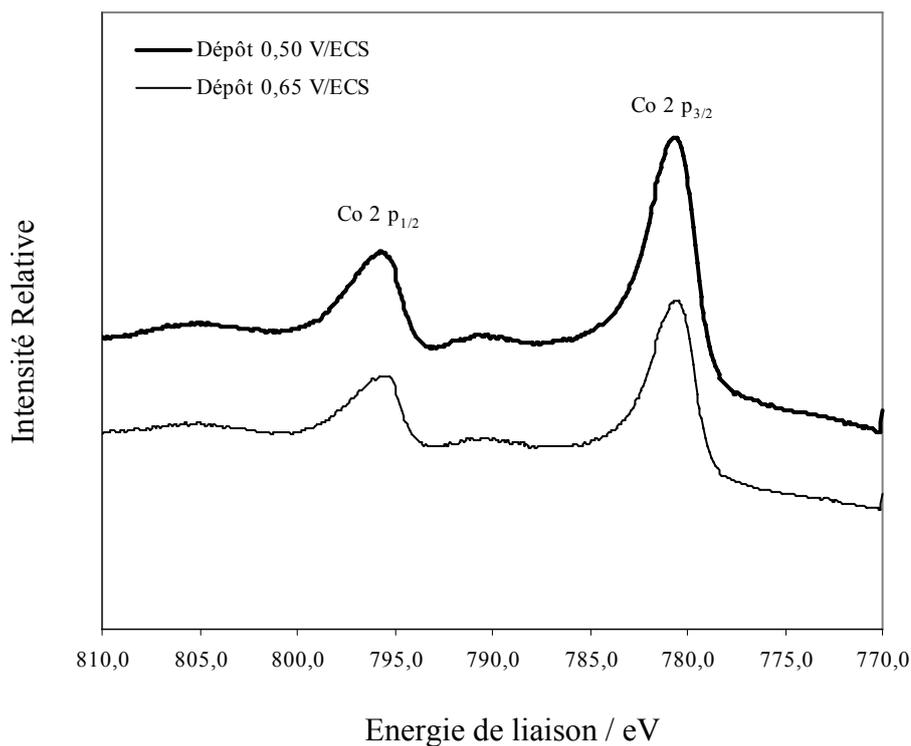


Figure IV.7- Spectres ESCA de Co 2p d'échantillons de nickel poreux recouverts d'oxyde de cobalt.

Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : potentiel d'électrolyse 0,50 V/ECS, $[Co(II)]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[NO_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 7,40$. 8 h d'électrolyse.

Par ailleurs, le traitement thermique effectué sur le dépôt à 0,50 V/ECS (500 °C sous air durant 4 h), ne modifie aucunement la composition du dépôt. On note une diminution de l'intensité des pics Co 2p mais aucun décalage des pics en énergie.

L'analyse par ESCA ainsi que la diffraction de rayons X, nous ont permis de confirmer que le même type d'oxyde se dépose sur substrat poreux que sur substrat dense, quel que soit le potentiel d'électrolyse et avec ou sans traitement thermique.

IV.5- Etude par chronopotentiométrie à courant nul dans les carbonates fondus.

La figure IV.8. montre l'évolution du potentiel à circuit ouvert au cours de la première minute de séjour dans le bain fondu pour l'échantillon de nickel poreux recouvert de dépôt $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ (8 h d'électrolyse à 0,50 V/ECS, recuit à 500°C sous air pendant 4 h). Le potentiel de départ, de l'ordre de $-0,12 \text{ V/Ag}^+|\text{Ag}$, diminue rapidement pour atteindre un plateau de potentiel à $-0,25 \text{ V/Ag}^+|\text{Ag}$, qui comme nous l'avons déjà observé sur nickel dense peut correspondre à l'oxydation de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ en $\text{LiCoO}_{2(s)}$ [9].

Pour la plaque du nickel recouverte de dépôt sans recuit, le comportement est identique à celui du nickel poreux : le potentiel de départ est de l'ordre de $-0,855 \text{ V/Ag}^+|\text{Ag}$ (système $\text{Ni}|\text{NiO}$ [3,10,11]).

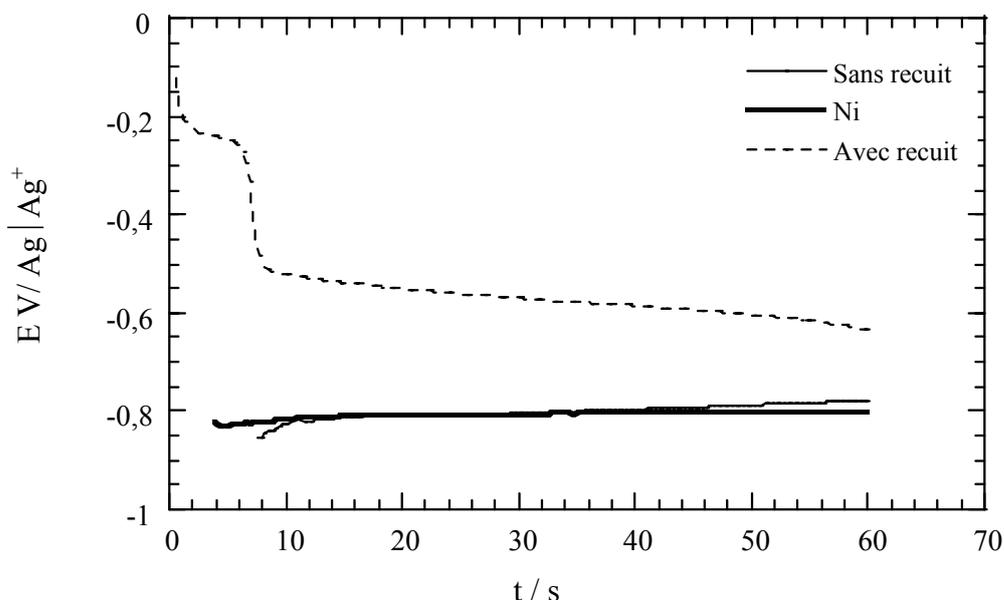


Figure IV.8- Comparaison de l'évolution du potentiel à circuit ouvert d'un échantillon de nickel poreux et d'échantillons de nickel poreux recouverts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ en fonction du temps d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à 650 °C sous air/ CO_2 70/30. Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : 0,50 V/ECS, $[\text{Co}(\text{II})]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,40 durant 8 h.

La figure IV.9. montre l'évolution du potentiel à circuit ouvert pendant 48 h d'immersion dans l'électrolyte. Le potentiel pour le dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sans traitement thermique tend à se stabiliser à un potentiel proche de $-0,75 \text{ V/Ag}^+|\text{Ag}$, alors que pour le nickel et les électrodépôts ayant subi le traitement thermique, le potentiel continue d'augmenter ($-0,68 \text{ V/Ag}^+|\text{Ag}$), indiquant que le processus d'oxydation et/ou lithiation, qui

dépend aussi de la morphologie et de la texture du matériau (donc de sa porosité [9]), se poursuit.

Au vu de ces résultats, le dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ sur nickel poreux ayant subi un traitement thermique à $500\text{ }^\circ\text{C}$, semble présenter des propriétés électrocatalytiques, proches de celles du nickel, que l'échantillon sans traitement.

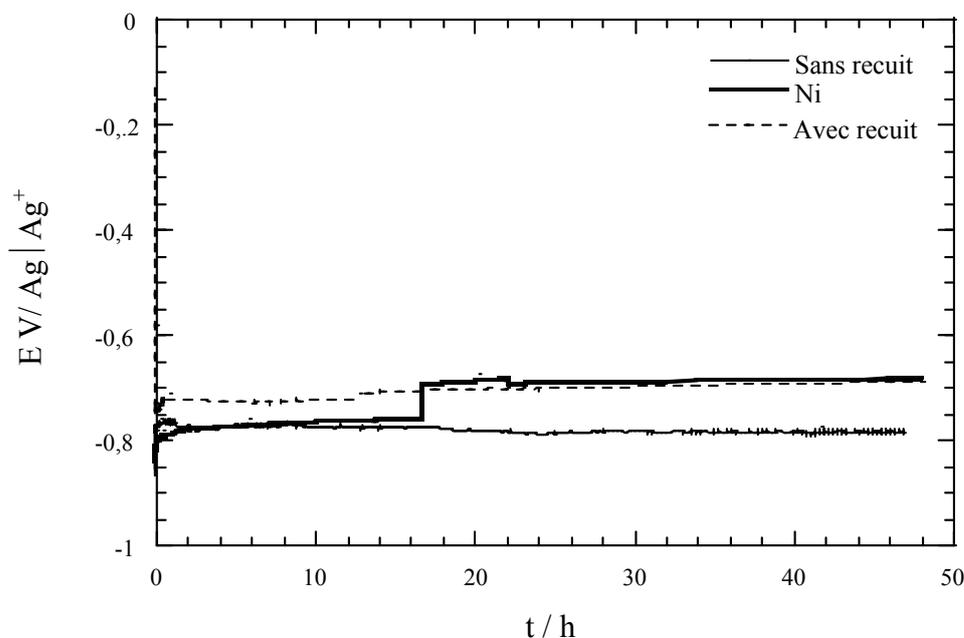


Figure IV.9- Comparaison de l'évolution du potentiel à circuit ouvert d'un échantillon de nickel poreux et d'échantillons de nickel poreux recouverts de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ en fonction du temps d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à $650\text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 70/30. Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : $0,50\text{ V/ECS}$, $[\text{Co}(\text{II})]_{\text{T}} = 0,09\text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5\text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 7,40$ durant 8 h.

IV.6- Caractérisation ex situ des matériaux après séjour dans les carbonates fondus.

IV.6.1- MEB/EDS.

La figure IV.10. montre les micrographies des dépôts d'oxyde de cobalt sur nickel poreux après 15 min. (a) et 48 h (b) de séjour dans le bain fondu. Dès 15 min. d'immersion dans le bain fondu, on constate le passage d'un état non cristallisé du dépôt à un état plus ordonné. Après 48 h de séjour, la morphologie de l'échantillon se rapproche de celle du nickel poreux après un temps équivalent dans le bain fondu ; ceci pourrait signifier la disparition

d'une partie de la couche de cobalt et la présence prédominante de NiO en surface. En effet, l'analyse par microsonde (EDS) montre qu'au bout de 48 h, le pourcentage atomique du cobalt n'est plus que de l'ordre de 5 % par rapport au nickel et l'oxygène : ce qui représente un pourcentage de disparition (dissolution + décrochement mécanique) d'environ 80 % du cobalt. En revanche, le pourcentage restant du cobalt reste légèrement supérieur que dans le cas du dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur plaque de nickel dense (de l'ordre de 4 %). Ce faible pourcentage, dans des conditions de test de corrosion accélérée (contact direct avec les carbonates fondus), devrait augmenter notablement dans une cellule MCFC. De plus, comme l'on affirmé certains auteurs [12-16], on peut imaginer la stabilisation de la fraction de cobalt restante sous forme d'un composé mixte Ni-Co-Li-O qui pourrait jouer un rôle protecteur vis-à-vis de la cathode. Dans l'état actuel de ces travaux, nous n'en avons aucune preuve rigoureuse.

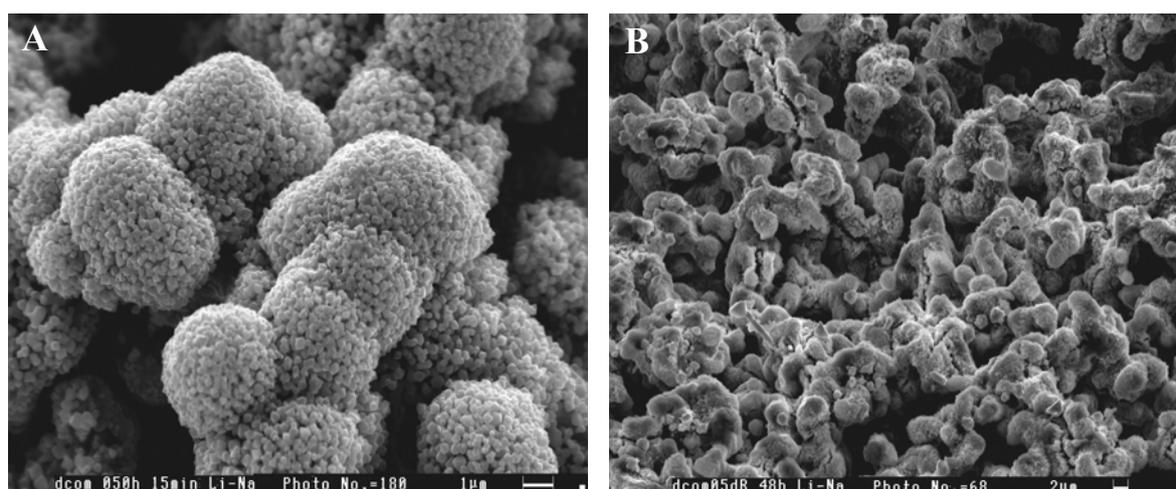


Figure IV.10. Micrographies de la surface des échantillons de nickel poreux recouverts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ en fonction du temps d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à 650 °C sous air/ CO_2 70/30.

Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : 0,50 V/ECS, $[\text{Co}(\text{II})]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,40 durant 8 h.

(a) après 15 min ;

(b) après 48 h, avec traitement thermique à 500 °C sous air durant 4 h.

IV.6.2- Caractérisation texturale des dépôts après séjour en milieu carbonate fondu par porosimétrie à mercure.

Pour le calcul de la porosité nous avons utilisé une valeur moyenne des densités du nickel et du NiO ($d = 7,8$) [8].

La figure IV.11. représente les courbes de distribution de la taille des pores pour des dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ préparés à 0,50 V/ECS et 0,65 V/ECS (électrolyse de 8 et 24 h), avec ou sans traitement thermique.

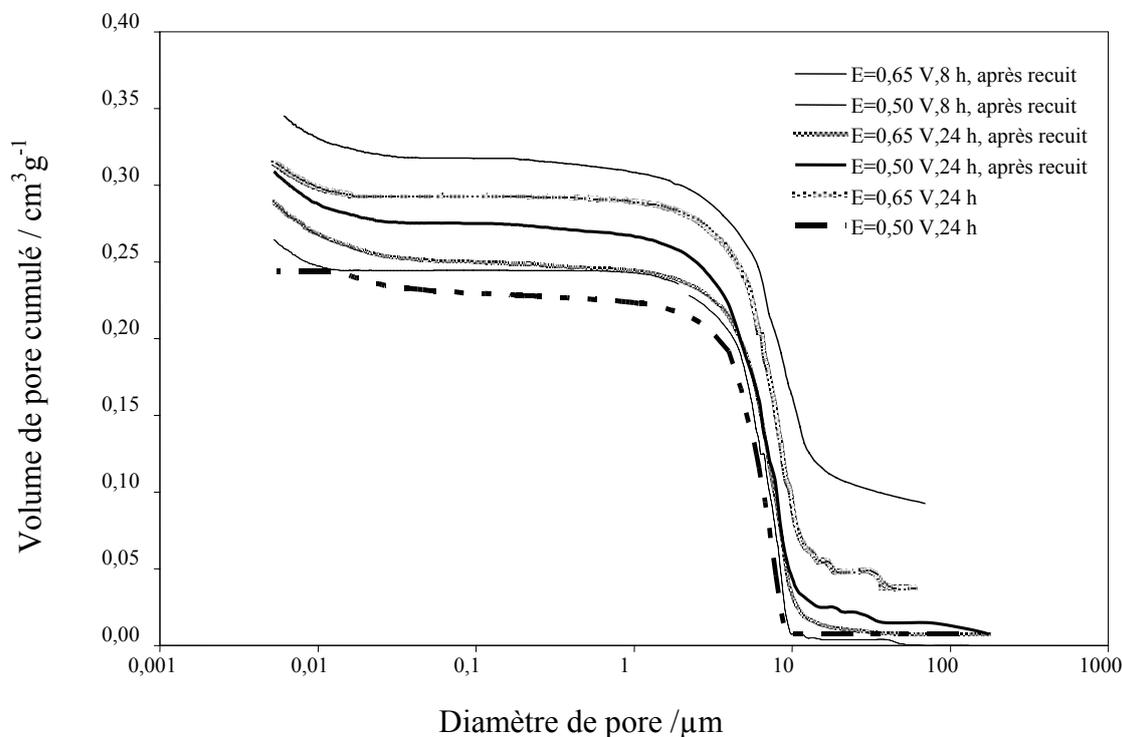


Figure IV.11- Distribution de la taille de pore d'échantillons de nickel poreux recouverts de dépôts d'oxyde de cobalt.

Conditions expérimentales : $[\text{Co (II)}]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,40$.

Tableau IV.4- Porosité et diamètre de pore moyen, obtenus par porosimétrie à mercure pour du nickel poreux et du nickel poreux recouvert de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ ayant séjourné 15 min. dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à 650 °C sous air/ CO_2 70/30.

Conditions expérimentales : $[\text{Co (II)}]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,40$.

Echantillon	Durée d'électrolyse h	Traitement thermique °C	Diamètre de pore µm	Porosité %
Dépôt 0,65 V/ECS	8	500	9,0	72,89
Dépôt 0,50 V/ECS	8	500	6,3	66,72
Dépôt 0,65 V/ECS	24	500	7,3	68,68
Dépôt 0,50 V/ECS	24	500	7,1	70,15
Dépôt 0,65 V/ECS	24	-	8,6	70,52
Dépôt 0,50 V/ECS	24	-	7,7	64,80

Le tableau IV.4. regroupe les valeurs de porosité et de diamètre de pore moyen obtenus pour tous les échantillons mentionnés. La taille de pore varie entre 6,32 et 9,0 μm . Ces valeurs sont plus faibles pour tous les dépôts élaborés à 0,50 V/ECS, avec ou sans traitement thermique, que pour les dépôts obtenus à 0,65 V/ECS.

Pour tous les dépôts analysés, le diamètre de pore moyen est du même ordre de grandeur que pour le nickel poreux avec un séjour équivalent dans le bain fondu [17]. Les valeurs de porosité obtenues pour tous les dépôts sont légèrement plus élevées que celle du nickel poreux oxydé en milieu carbonate (entre 60 et 65 %) [6].

Les valeurs de porosité et de diamètre pour les dépôts ayant séjourné 15 min. dans les carbonates fondus montrent bien que les propriétés morphologiques du nickel n'ont pas été sensiblement modifiées, ce qui est intéressant pour l'application MCFC.

IV.6.3- Analyse par diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes ont été enregistrés entre $16^\circ < 2\theta < 80^\circ$ (raie $K\alpha_1$ du Co, $\lambda=1,789\text{\AA}$) sur les dépôts d'oxyde de cobalt sur nickel poreux, après 15 min, 60 min, et 48 h de séjour dans les carbonates fondus, afin d'identifier la nature des composés de cobalt formés au contact des carbonates fondus, et de suivre leur évolution en fonction du temps de séjour.

Les dépôts ayant séjourné 48 h dans les carbonates fondus ne montrent que la présence du Ni et NiO, la quantité de cobalt étant trop faible pour être détectée par diffraction des rayons X. Il est à signaler que le grand pouvoir de pénétration des rayons X [18] et la nature poreuse du nickel rendent difficile la caractérisation des dépôts d'oxyde de cobalt.

LiCoO₂ a été identifié sur dépôts de Co₃O_{4(s)} élaborés à 0,65 V/ECS durant 24 h avec traitement thermique (500 °C, sous air durant 4 h) et n'ayant séjourné que 15 min dans les carbonates fondus, comme on peut l'observer sur la figure IV.12. La raie (003) de faible intensité est caractéristique du LiCoO₂ (fiche No.50-0653, JCPDS, 2001). Par cette technique, nous ne pouvons pas déceler s'il s'agit de la même phase de LiCoO₂ (spinelle cubique) que nous avons déjà mise en évidence par spectroscopie Raman dans le chapitre II (§,II.2.3.1).

Par ailleurs, une partie de nickel se trouve oxydée en NiO suite au traitement thermique et au contact avec les carbonates fondus.

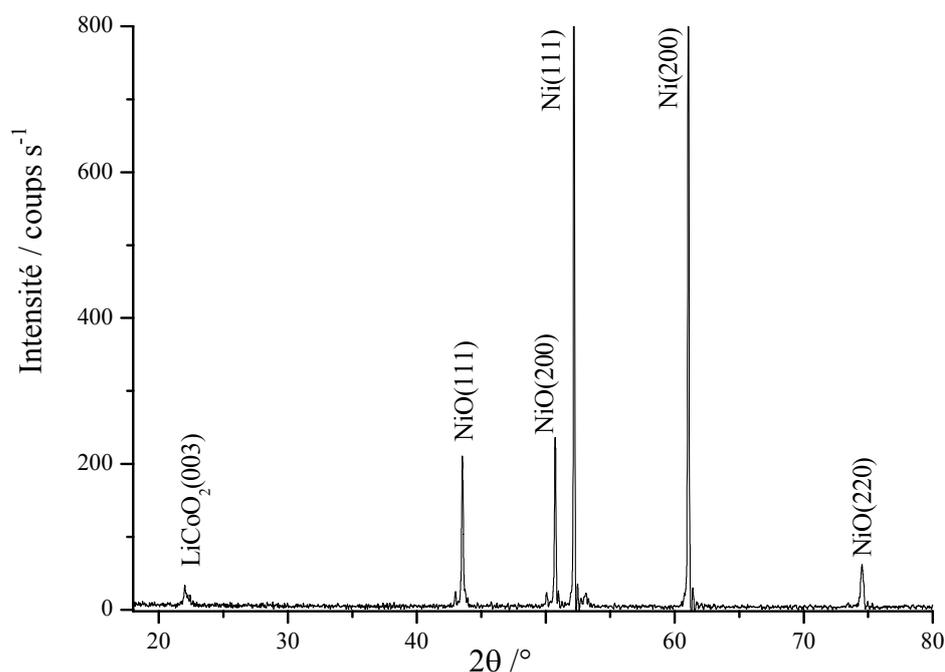


Figure IV.12- Diffractogramme du dépôt de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur nickel poreux (après traitement thermique à 500 °C sous air durant 4 h) après 15 min de séjour dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à 650 °C sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : Potentiel d'électrolyse : 0,65 V/ECS [Co(II)] $_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, [NO_3^-] = 0,5 mol L^{-1} , pH = 7,40. 24 h d'électrolyse.

IV.7- Electrodepôts d'oxydes de cobalt réalisés à différentes températures en milieu aqueux.

Vu l'amélioration des propriétés des électrodépôts élaborés à des températures plus élevées que l'ambiante (cristallinité, vitesses de dépôt, adhérence, etc.) sur du nickel dense, nous avons réalisé quelques essais préliminaires sur des revêtements de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sur du nickel poreux.

Nous avons donc élaboré des électrodépôts à deux valeurs de potentiel : 0,50 et 0,65 V/ECS et à deux températures : 80 et 90 °C. Compte tenu de la plus grande surface spécifique du substrat, les dépôts ont été obtenus pour une durée d'électrolyse comprise entre 15 min. et 2 h.

Les dépôts obtenus à 0,65 V/ECS et 90 °C présentent une mauvaise adhérence, on constate un décrochement important des dépôts (lors du lavage à l'eau, une fois l'électrolyse

terminée). Par contre, les dépôts obtenus à 80 °C sont adhérents quel que soit le potentiel d'électrolyse.

Les micrographies des dépôts obtenus à 80 °C, données dans la figure IV.13, montrent que les films sont très couvrants, bien adhérents au substrat et plus denses qu'à température ambiante. On note aussi une meilleure cristallinité par rapport aux dépôts obtenus à 25 °C. Par ailleurs, l'analyse EDS montre que la vitesse de dépôt est plus élevée à 0,65 qu'à 0,50 V/ECS : 24,3 % et 13,3 %, respectivement. Ces vitesses sont de toute façon plus élevées qu'à température ambiante.

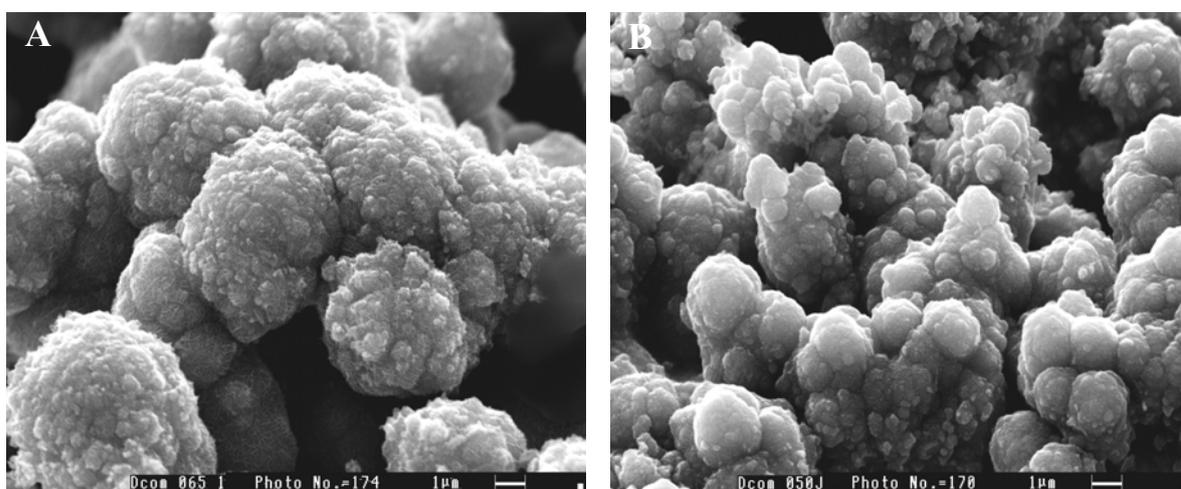


Figure IV.13- Micrographies de la surface d'échantillons de nickel poreux recouverts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, en fonction du potentiel d'électrolyse.

Conditions expérimentales d'élaboration du dépôt : 0,50 V/ECS, $[\text{Co (II)}]_T = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,40 durant 1 h.

(a) Dépôt à 0,65 V/ECS ;

(b) Dépôt à 0,50 V/ECS.

Bien que nous n'ayons pas effectué d'étude dans les carbonates fondus pour évaluer la stabilité de ces dépôts, ces résultats offrent une nouvelle perspective pour l'élaboration de revêtements protecteurs de la cathode des piles MCFC.

IV.8- Conclusion

La procédure optimisée des dépôts d'oxyde de cobalt développée au chapitre II a été appliquée au substrat de nickel poreux à 25 °C. Les dépôts obtenus en mode potentiostatique sont amorphes, avec des vitesses de dépôts plus élevées et, contrairement au cas du nickel

dense, sans perte d'adhérence avec l'augmentation de la durée d'électrolyse et l'augmentation du potentiel de dépôt.

Les analyses par ESCA et par diffraction des rayons X nous ont permis de confirmer que du $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ se dépose sur nickel poreux, quel que soit le potentiel d'électrolyse, avec ou sans traitement thermique.

Nous avons montré par porosimétrie à mercure que la taille moyenne de pores et la porosité du substrat poreux ne sont pas modifiées par les dépôts d'oxyde de cobalt, que ce soit avant ou après immersion dans les carbonates fondus. Nous obtenons donc les valeurs requises (taille de pores entre 7 et 15 μm , et porosité entre 65-75 %) pour l'application aux piles MCFC, quel que soit le potentiel de dépôt et la durée d'électrolyse.

Un traitement thermique semble augmenter l'adhérence en milieu carbonates fondus et améliorer les propriétés électrocatalytiques du dépôt.

Nous avons pu vérifier par diffraction des rayons X que $\text{LiCoO}_{2(s)}$ se forme au contact des carbonates fondus ; ce composé tend progressivement à se décrocher mécaniquement du substrat ou à se dissoudre dans les carbonates ; toutefois, il semblerait que le dépôt de $\text{LiCoO}_{2(s)}$ soit plus adhérent sur substrat poreux que dense.

Afin d'augmenter la vitesse de formation des électrodépôts de $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$, d'améliorer leur cristallinité et leur adhérence sur plaque de nickel poreux, nous avons effectué des essais entre 80 et 90 °C. Les dépôts obtenus à 90 °C présentent une mauvaise adhérence, due sans doute à des vitesses de dépôts trop élevés ; par contre, les dépôts élaborés à 80 °C sont très denses et très adhérents au substrat.

L'électrosynthèse à température élevée est une voie intéressante qu'il faut continuer à explorer ; elle permet de réduire considérablement le temps d'électrolyse par rapport aux dépôts à 25 °C, tout en conservant l'adhérence et en améliorant l'état cristallin et ordonné du dépôt. Des essais doivent être réalisés dans les carbonates fondus pour vérifier le comportement de ces dépôts haute température.

Chapitre V

**Etude en milieu carbonate fondu des dépôts de TiO₂
et de CeO₂ sur substrat de nickel dense obtenus par
pulvérisation cathodique.**

Chapitre V- Etude en milieu carbonate fondu des dépôts de TiO_2 et de CeO_2 sur substrat de nickel dense obtenus par pulvérisation cathodique.

V.1- Introduction.

Ce chapitre porte sur l'étude du comportement chimique et électrochimique de dépôts de $\text{TiO}_{2(s)}$ et de $\text{CeO}_{2(s)}$ dans les carbonates fondus (conditions cathodiques des piles MCFC).

L'intérêt de l'utilisation de ces matériaux est leur grande stabilité chimique et leur faible solubilité dans les carbonates fondus, selon des travaux récents effectués dans le laboratoire d'accueil [1-5]. Il s'agit donc de combiner la bonne stabilité chimique (résistance à la corrosion) des composés à base du titane et du cérium avec les bonnes propriétés du nickel.

Les dépôts de $\text{TiO}_{2(s)}$, déjà envisagés comme revêtements protecteurs des aciers inoxydables constituant les plaques bipolaires des MCFC [1], ne l'ont jamais été pour la cathode de nickel. Par contre, des composites de $\text{CeO}_{2(s)}$ et NiO , préparés par des réactions à l'état solide, ont déjà été étudiés en tant que matériaux cathodiques [6,7], présentant des performances électrochimiques très proches de celles du nickel et une plus grande stabilité vis-à-vis de la corrosion dans les conditions cathodiques des piles MCFC.

Les dépôts de $\text{TiO}_{2(s)}$ et de $\text{CeO}_{2(s)}$ ont été obtenus sur des plaques de nickel denses par pulvérisation cathodique, technique de dépôts sous vide qui permet l'obtention de couches de stoechiométrie bien définie, homogènes, denses et adhérentes au substrat [8-12].

Ces dépôts ont été élaborés au Laboratoire de Science et Génie de surfaces de l'Ecole des Mines de Nancy, dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire d'accueil.

Ce chapitre ne constitue qu'une étude préalable de faisabilité concernant l'utilisation des matériaux mentionnés comme revêtements protecteurs du nickel. Afin d'analyser le comportement des oxydes mentionnés, nous mettrons en œuvre des techniques de caractérisation structurale et morphologique *ex situ*, avant et après séjour dans les carbonates fondus, ainsi que des techniques électrochimiques *in situ*.

V.2- Quelques propriétés de TiO₂ et de CeO₂.

V.2.1- TiO₂.

Bien que les propriétés physico-chimiques de composés du Ti ont déjà été décrites lors d'une précédente thèse [1], nous rappelons ici quelques propriétés du TiO_{2(s)} qui fait l'objet de notre étude.

Le dioxyde de titane (TiO₂) se présente sous différentes formes cristallines : l'anatase, le rutile et la brookite, dont les plus courantes sont l'anatase, et le rutile ; la brookite est très rare [13]. Aux températures de travail des piles MCFC, TiO₂ cristallise sous forme rutile [14]. Ce composé est un semi-conducteur de type n en raison de son déficit en oxygène qui résulte de l'existence de lacunes anioniques ou de la présence d'atomes de titane en sites interstitiels, sa conductivité dépend de sa non stœchiométrie : plus il est déficitaire en oxygène, plus il est conducteur [9]. Sa conductivité est très faible (10⁻⁵ S cm⁻¹) aux températures de fonctionnement des piles MCFC (600-700 °C), mais celle-ci augmente avec le dopage par des cations : Mg²⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, notamment avec ce dernier pour lequel la conductivité de TiO₂ augmente considérablement [1].

D'après les diagrammes potentiel-oxoacidité établis par V. Chauvaut [1], la seule espèce stable du titane en milieu Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52-48 mol %) entre 550 et 750 °C est le titanate du lithium, Li₂TiO₃, dans lequel le titane se trouve au degré d'oxydation (IV). Ces prévisions ont été vérifiées expérimentalement pour TiO₂ entre 550 et 750 °C [1], Ti [1] et l'alliage NiTi par C. Belhomme [15] dans le même milieu électrolytique à 650 °C.

V.2.2- CeO₂.

Le cérium métallique et le CeO₂ ont été déjà étudiés par V. Chauvaut [1] dans les conditions usuelles anodiques et cathodiques des piles MCFC dans l'eutectique fondu Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52-48 mol %) à 650 °C. Ces études ont montré que la seule espèce stable dans ces conditions est CeO₂, ce qui est en accord avec les prévisions thermodynamiques, à partir des diagrammes potentiel-oxoacidité établis par le même auteur.

Le dioxyde de cérium présente d'excellentes propriétés protectrices comme matériau de revêtement de métaux et d'aciers [16-18] ; par contre, il existe un nombre très restreint de travaux sur ces composés pour l'application piles MCFC.

V.3- Etude du comportement de dépôts de TiO₂ sur nickel par pulvérisation cathodique en milieu Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52-48 mol %) à 650°C.

Tous les dépôts de TiO₂ ont été réalisés par pulvérisation cathodique (§ annexe 4) sur des plaques de nickel denses (2 cm²) avec des épaisseurs variant entre 200 et 800 nm.

V.3.1- Caractérisation morphologique et structurale des dépôts.

V.3.1.1- MEB/EDS.

La figure V.1.a,b. montre les micrographies de la surface de dépôts de TiO₂ sur nickel à différentes épaisseurs, variant de 200 à 800 nm. Ces dépôts sont bien couvrants et denses, nous n'observons pas de craquelures en surface. Ces caractéristiques sont similaires pour tous les dépôts quelle que soit l'épaisseur.

Ces dépôts ont ensuite été analysés par MEB après 8 h de séjour dans les carbonates fondus dans les conditions cathodiques usuelles. Des changements importants se sont produits à la surface de ces échantillons.

Pour les dépôts de 200 et 400 nm d'épaisseur : la surface se présente très dégradée ; un décrochement important de ces dépôts s'est produit.

Cette évolution est beaucoup moins prononcée pour les dépôts plus épais de 600 et 800 nm (figure V.1.e,f.).

Les analyses EDS montrent effectivement que le pourcentage du titane diminue rapidement pour les dépôts de faible épaisseur de 200 et 400 nm, pour lesquels on ne retrouve que 20 et 30 % du titane initial, respectivement ; alors que ce pourcentage est de 60 et 70 % pour les dépôts de 600 et 800 nm.

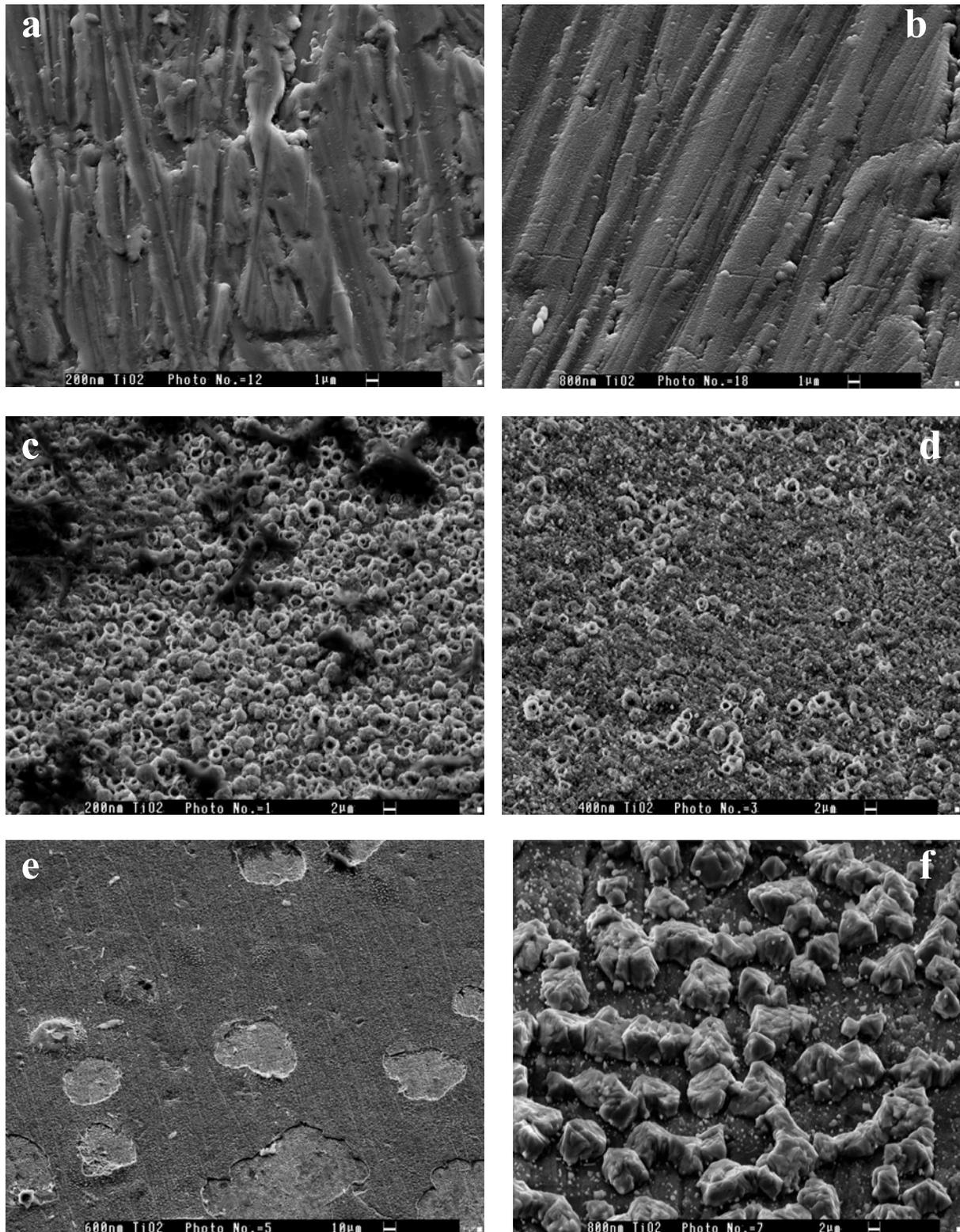


Figure V.1- Micrographies de la surface des dépôts TiO_2 sur plaque de nickel, avant et après avoir séjourné 8 h dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à 650 °C sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

(a) avant séjour (épaisseur 200 nm), (b) avant séjour (épaisseur 800nm),
(c) Dépôt de 200 nm, (d) Dépôt de 400 nm,
(e) Dépôt de 600 nm, (f) Dépôt de 800 nm.

V.3.1.2- Diffraction des rayons X.

Il est à noter que les dépôts de TiO_2 sur nickel élaborés par pulvérisation cathodique sont amorphes quelle que soit l'épaisseur du dépôt. Nous avons donc réalisé l'analyse par diffraction des rayons X après un traitement thermique à $500\text{ }^\circ\text{C}$ durant 4 h sous air. Ceci nous a permis de confirmer (figure V.2.a.) que l'oxyde de titane déposé est bien du TiO_2 (rutile).

Après un séjour de 1 h dans les carbonates fondus, nous avons pu identifier Li_2TiO_3 (raie 002) sur l'échantillon avec un dépôt de TiO_2 de 800 nm d'épaisseur. Pour les autres épaisseurs de dépôt, on ne détecte que les raies du Ni et NiO, d'une part parce que la profondeur d'analyse des rayons X est bien plus importante que l'épaisseur des dépôts et, d'autre part, comme nous venons de le voir, à cause du décrochement mécanique d'une partie des dépôts.

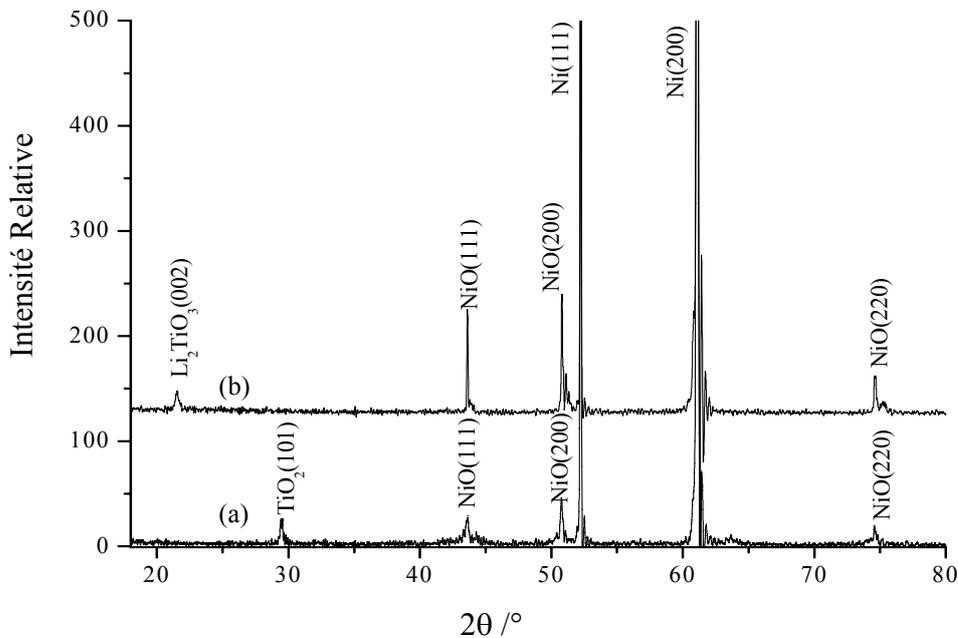
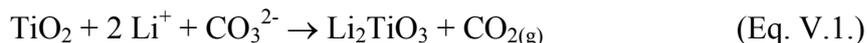


Figure V.2- Diffractogrammes de dépôts de TiO_2 sur plaque de nickel (2 cm^2), avant et après avoir séjourné 60 min dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à 650°C sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

- (a) Dépôt de TiO_2 , épaisseur $0,8\ \mu\text{m}$, après traitement thermique à $500\text{ }^\circ\text{C}$ sous air durant 4 h.
 (b) Même dépôt après 1 h de séjour en milieu carbonate fondu.

V.3.2- Etude par chronopotentiométrie à courant nul.

Nous avons suivi l'évolution du potentiel à circuit ouvert des dépôts de TiO₂ sur nickel durant 8 h dans le bain fondu. La figure V.3. montre que le potentiel de départ est de l'ordre de -0,9 V/ Ag|Ag⁺, valeur déjà observée par C. Belhomme [15] dans le cadre de son étude sur le comportement du titane et de l'alliage NiTi dans les mêmes conditions expérimentales. Ce potentiel correspondrait à l'oxydation du TiO₂ en Li₂TiO₃, selon la réaction suivante [1] :



Ensuite, le potentiel croît pour rejoindre progressivement le potentiel pris par l'électrode de nickel. Plus l'épaisseur du dépôt augmente, plus cette étape tend à s'étaler dans le temps. Les dépôts de plus faible épaisseur semblent donc les plus avantageux du point de vue électrocatalytique, car leur comportement est très proche de celui du nickel ; cependant, cet avantage apparent pourrait être partiellement dû à leur instabilité dans les carbonates fondus et à l'intervention du substrat de nickel. Par contre, au delà de 400 nm, il n'y a plus d'influence notable de l'épaisseur sur l'évolution du potentiel. Le dépôt à 800 nm, le plus stable dans le temps, donne un résultat similaire à celui de 400 nm. Il est difficile de conclure, d'une part parce que les évolutions morphologiques sont mal maîtrisées et, d'autre part, parce qu'à ce stade de notre travail, nous manquons de données quantitatives rigoureuses sur la stabilité des dépôts.

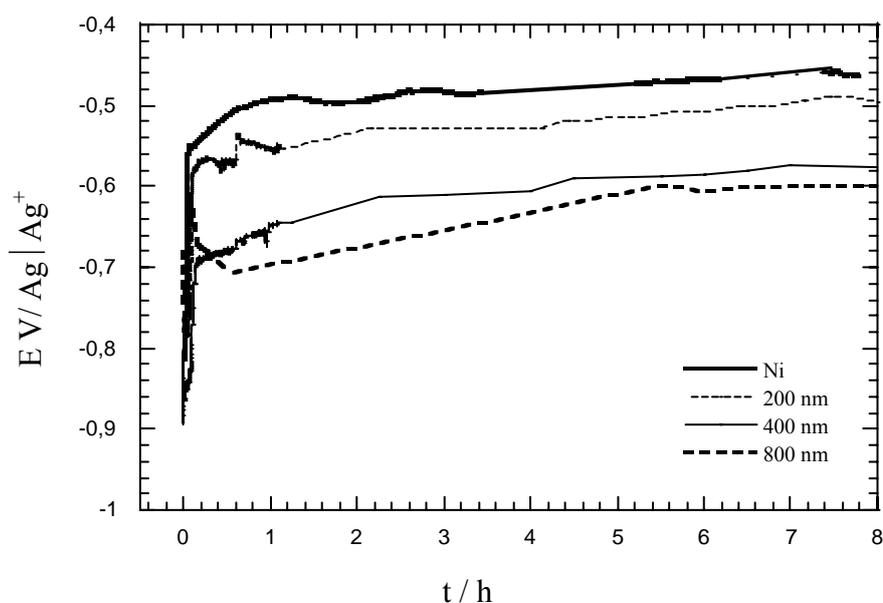


Figure V.3- Comparaison de l'évolution du potentiel à circuit ouvert d'un dépôt de TiO₂ sur plaque de nickel (2 cm²) avec une plaque de nickel en fonction de l'épaisseur du dépôt et du temps d'immersion dans Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52-48 mol%) à 650 °C sous air/CO₂ 70/30.

V.3.3- Etude par voltampérométrie cyclique à balayage.

L'intérêt de cette étude est de tenter d'appréhender, au cours du temps, le comportement électrochimique relatif aux dépôts de TiO₂ sur nickel dans les carbonates fondus.

Nous avons réalisé une étude par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage en potentiel de 20 mV s⁻¹, en traçant un seul voltampérogramme à 1, 8 et 24 h, respectivement, afin de ne pas modifier significativement l'état de surface des électrodes. Les voltampérogrammes ont été initiés à partir du potentiel d'abandon du bain fondu (de l'ordre de -0,5 V / Ag|Ag⁺) jusqu'à -1,8 V/Ag|Ag⁺ qui correspond au potentiel de réduction du sodium (§.II.2.4.3.)

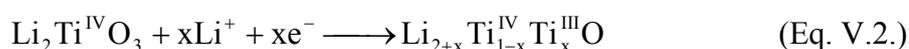
La figure V.4. montre le voltampérogramme obtenu sur plaque de nickel recouverte de TiO₂ (épaisseur de 0,6 µm), tracé au bout de 1 h de séjour dans les carbonates fondus. On n'observe pas les pics caractéristiques du système NiO/Ni (§.II.2.4.3.) [15] :



indiquant que le nickel est bien protégé par la couche d'oxyde de titane. Les pics I_{c1}, I_{c2} et I_{a1}, peuvent donc être attribués à la présence du titane.

Thermodynamiquement, si du Li₂TiO₃ est présent en surface, formé à partir du TiO₂ (Eq.V.1.), il ne devrait ni s'oxyder ni se réduire en milieu carbonates fondus ; mais, d'après les travaux de V. Chauvaut [1], des ions Li⁺ et Na⁺, provenant de l'électrolyte, peuvent s'insérer dans la structure de Li₂TiO₃, dont la maille contient plusieurs sites d'insertion, avec la formation en surface de composés du type Li_{2+x}Na_yTiO₃, probablement électroactifs et responsables des pics cités.

Lors du deuxième balayage, pris au bout de 8 h (figure V.5.), des pic I_{c2}, I_{c3}, apparaissent dans le sens de la réduction, et des pics I_{a2}, et I_{a3} dans le sens de l'oxydation. Les phénomènes mis en jeu sont complexes, mais il semblerait que l'on ait en présence à la fois les systèmes du titane et du nickel. Malgré un décalage dans la position du système I_{c2}/I_{a2} (qui apparaît en principe à -1,2 V/ Ag|Ag⁺ [15]), il peut correspondre au système du nickel (Eq.V.1.). Le pic I_{c3} correspondrait à une espèce du titane. Les systèmes du titane sont très complexes parce que dans la structure cristalline de Li₂TiO₃ peuvent avoir lieu des phénomènes d'intercalation-désintercalation du lithium déjà mis en évidence [1,15] :



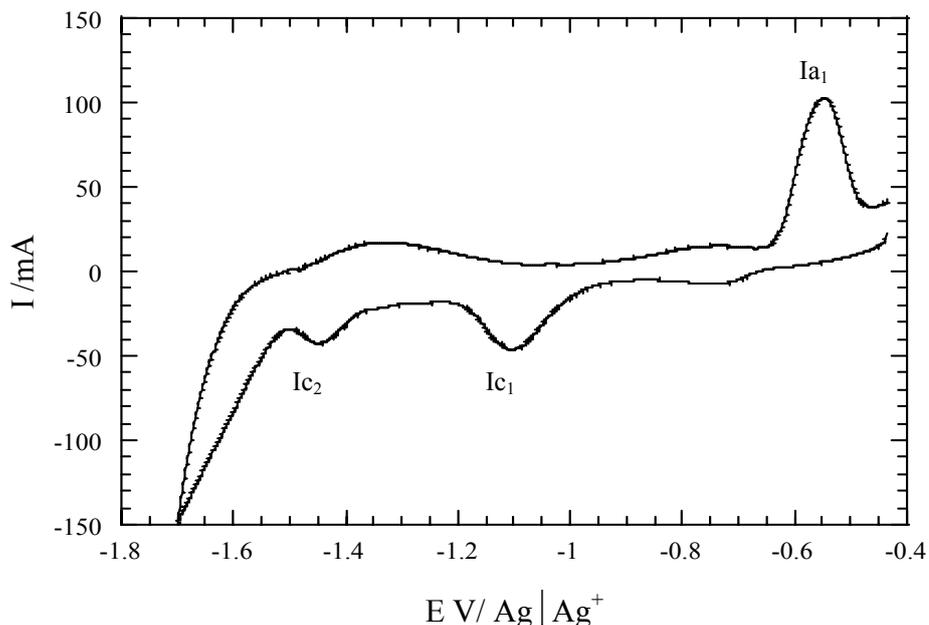


Figure V.4- Voltampéromgramme cyclique à 20 mV s^{-1} d'une plaque de nickel recouverte de TiO_2 (2 cm^2) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 70/30. Dépôt par pulvérisation cathodique avec une épaisseur de 600 nm.

Le voltampéromgramme tracé au bout de 24 h de séjour (figure V.4.) montre bien le système du nickel (couple de pic Ic_2/Ia_2) de l'équation V.1. et la disparition de ceux du titane.

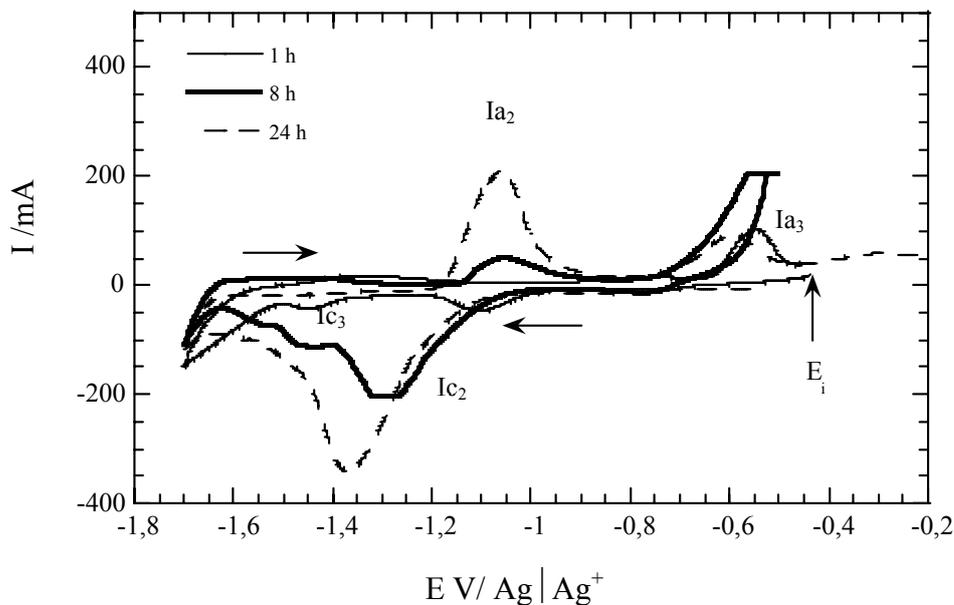
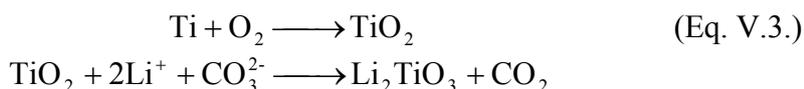


Figure V.5- Comparaison des voltampéromgrammes cycliques à 20 mV s^{-1} d'une plaque de nickel recouverte de TiO_2 (2 cm^2) en fonction du temps d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 70/30. Dépôt par pulvérisation cathodique avec une épaisseur de 600 nm.

V.3.4- Mesure de la conductance par spectroscopie d'impédance.

La figure V.6. montre l'évolution dans le temps de la conductance d'électrodes constituées de dépôts de TiO₂ de différentes épaisseurs sur nickel, d'un dépôt de Ti sur nickel et d'une électrode de nickel.

On peut observer que la conductance de l'électrode de nickel est 2 fois plus élevée que pour tous les dépôts élaborés sur nickel. La conductance dépend fortement de l'épaisseur du dépôt de TiO₂ : plus le dépôt augmente, plus la conductance diminue. Il est évident qu'une étude de ce comportement à plus long terme serait intéressante, mais sort du cadre de cette analyse spécifique. Le dépôt de Ti sur nickel (épaisseur de 200 nm) présente une valeur de conductance plus faible que celle du dépôt de TiO₂ d'épaisseur équivalente, ceci étant dû probablement à la présence d'une double couche à l'interface du nickel : celle du TiO₂ et une couche plus externe de Li₂TiO₃, en effet, le mécanisme d'oxydation du titane peut se représenter de la façon suivante :



Les deux oxydes de titane (TiO₂ et Li₂TiO₃) sont des semi-conducteurs de type n, dont la conductivité dépend de la température et de la non stœchiométrie en oxygène (nombre de lacunes).

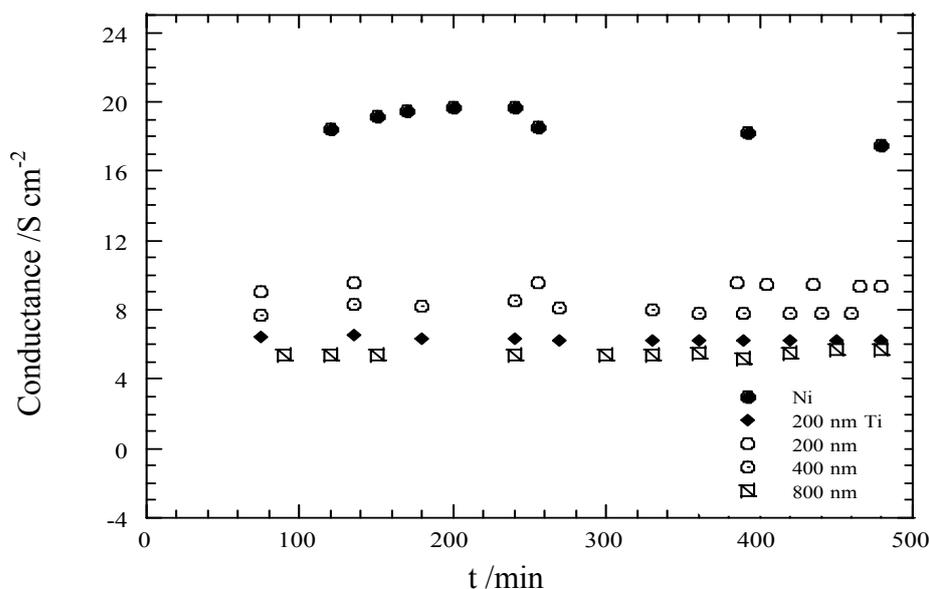


Figure V.6- Comparaison de la conductance du nickel (Ni), de dépôts de TiO₂ et d'un dépôt de Ti sur plaque de Ni (2 cm²) en fonction du temps d'immersion dans Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52-48 mol%) à 650 °C sous air/CO₂ 70/30.

V.4- Etude du comportement des dépôts de CeO₂ sur nickel par pulvérisation cathodique en milieu Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52-48 mol %) à 650°C.

V.4.1- Caractérisation des dépôts

Les dépôts de CeO₂ sur plaque de nickel dense ont été caractérisés par MEB/EDS et par diffraction de rayons X, afin de suivre l'évolution morphologique, la composition et d'identifier les phases de composés en fonction du temps de séjour dans les carbonates fondus.

V.4.1.1- Analyse par MEB/EDS.

La figure V.7. représente les micrographies de la surface des plaques de nickel recouvertes des dépôts de CeO₂ de 0,6 et 1,2 µm d'épaisseur, respectivement, avant et après leur séjour dans les carbonates fondus. Avant séjour dans les carbonates, le dépôt de 0,6 µm d'épaisseur (figure V.7.a) est couvrant, dense et homogène ; il ne présente pas de craquelures. Après un séjour de 1 h dans le bain fondu, on observe que la surface du nickel est recouverte de grains bien répartis, uniformes et de petite taille, de l'ordre de 50 Å. Nous verrons plus loin que ces grains sont constitués d'oxyde de cérium CeO₂. Au bout de 48 h de séjour, la taille des grains de CeO₂ en surface augmente légèrement et la distribution n'est plus aussi uniforme, ce qui montre qu'il y a eu une chute mécanique d'un certain nombre de grains ; en effet, selon le tableau V.1., le pourcentage atomique du cérium a diminué d'environ 40 % après 48 h de séjour dans le bain fondu.

Tableau V.1- Pourcentage atomique de Ce, Ni et O dans les plaques de Ni recouvertes des dépôts de CeO₂ en fonction de leur durée de séjour dans Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52-48 mol %) à 650 °C sous air/CO₂ en proportion 70/30.

Epaisseur du dépôt µm	Temps de séjour	% at. Co	% at. Ni	% at. O
0,6	-	21,1	7,0	69,9
0,6	1 h	19,1	18,7	62,1
0,6	48 h	13,1	25,7	61,2

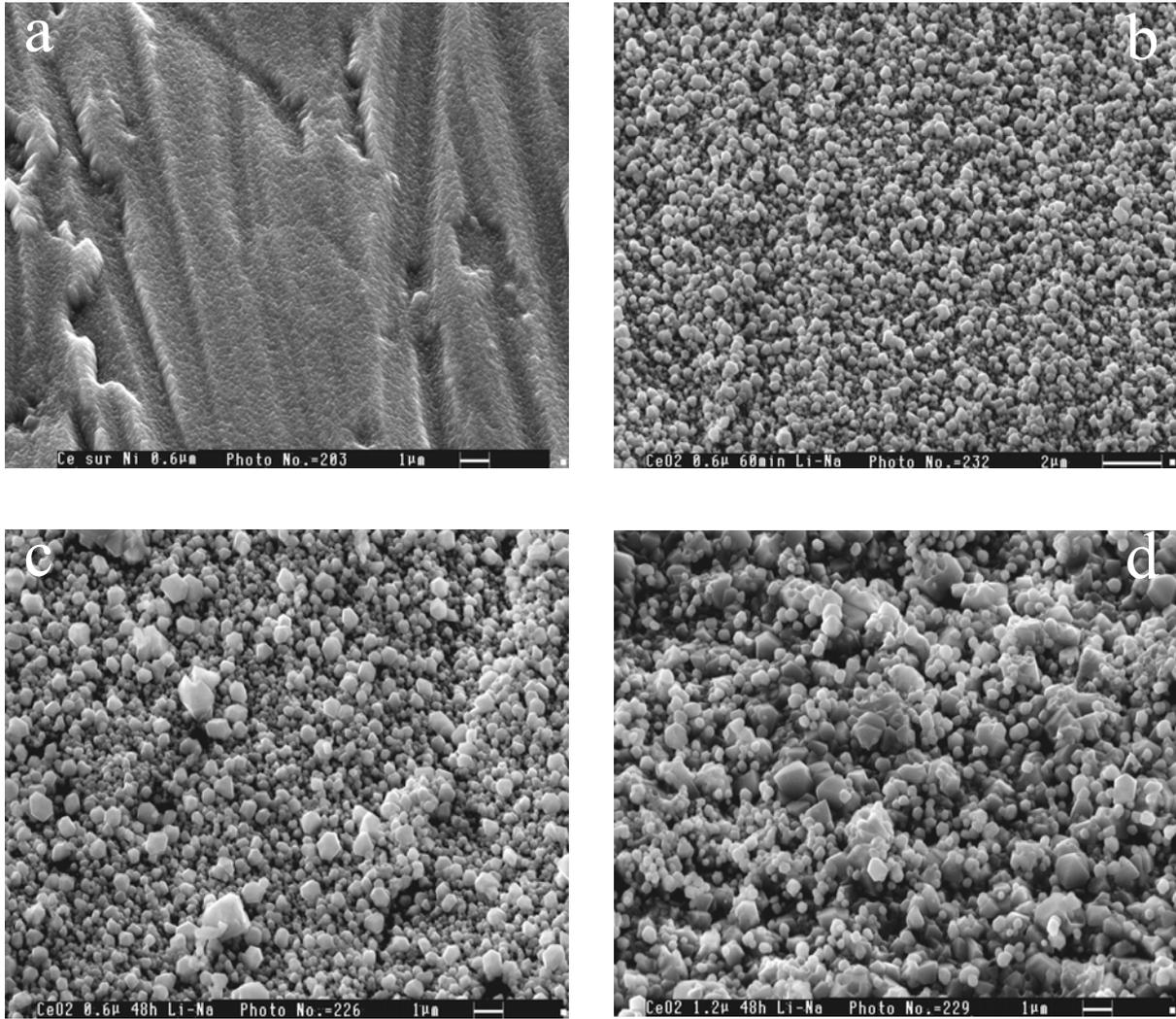


Figure V.7. Micrographies de la surface des dépôts CeO_2 sur plaque de nickel (2 cm^2), avant et après avoir séjourné dans $Li_2CO_3-Na_2CO_3$ (52-48 mol %) à $650\text{ }^\circ\text{C}$ sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

- (a) dépôt de $CeO_{2(s)}$ ($0,6\ \mu\text{m}$) avant séjour.
- (b) dépôt de $CeO_{2(s)}$ ($0,6\ \mu\text{m}$) après 1 h de séjour dans le bain fondu.
- (c) dépôt de $CeO_{2(s)}$ ($0,6\ \mu\text{m}$) après 48 h de séjour dans le bain fondu.
- (d) dépôt de $CeO_{2(s)}$ ($1,2\ \mu\text{m}$) après 48 h de séjour dans le bain fondu.

Le pourcentage atomique du nickel (tableau V.1.) n'augmente que légèrement, indiquant que la couche de dioxyde de cérium le protège bien, empêchant ainsi de façon significative l'oxydation du nickel en NiO.

Pour le dépôt avec une épaisseur 2 fois plus importante ($1,2\ \mu\text{m}$) ayant séjourné 48 h (figure V.7.d.), la taille de grains est plus importante que celle observée précédemment. Le pourcentage atomique du cérium diminue de 60 % après de 48 h de séjour dans le bain fondu.

V.4.2.2- Analyse par Diffraction des rayons X.

Les échantillons précédents ont été analysés par diffraction des rayons X. Le dépôt d'oxyde de cérium sur nickel avant séjour dans les carbonates fondus est amorphe, il ne diffracte pas. Nous n'avons pu déceler ainsi que les raies représentatives du nickel métallique : Ni (111) et Ni (200). Par contre, dans tous les échantillons ayant séjourné dans les carbonates fondus, nous avons pu détecter du CeO_2 .

La figure V.8. montre le diffractogramme obtenu pour le dépôt de CeO_2 de $0,6 \mu\text{m}$ ayant séjourné 60 min dans les carbonates fondus. Nous notons des raies intenses de : CeO_2 (111) (plus intense), CeO_2 (200), CeO_2 (220), CeO_2 (311), et CeO_2 (222).

Ceci montre bien que le caractère cristallin du dépôt est fortement favorisé par le séjour dans les carbonates fondus.

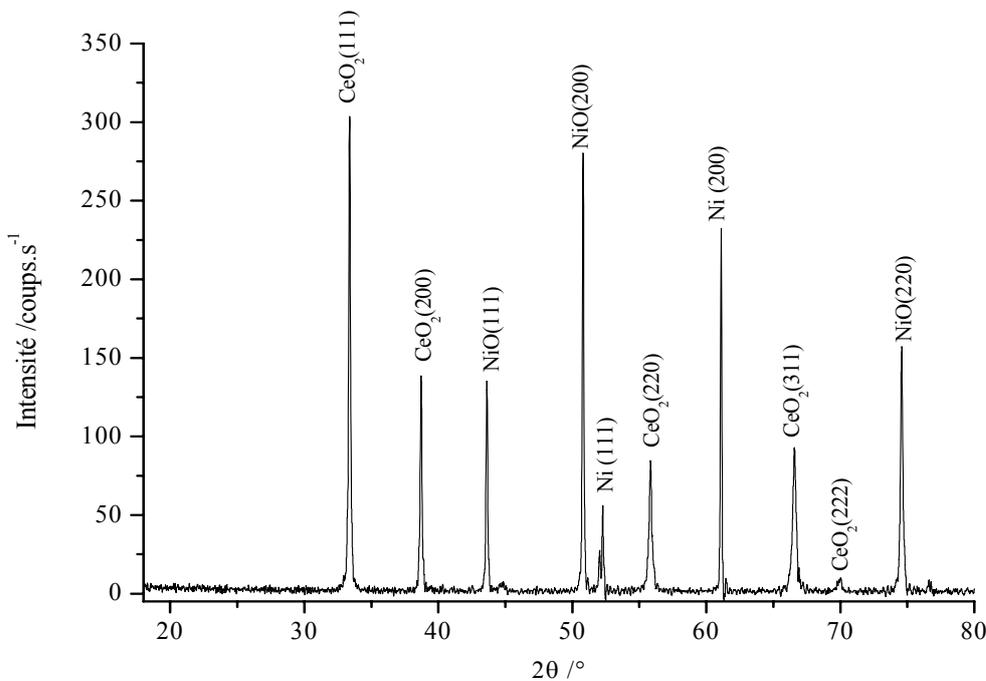


Figure V.8- Diffractogramme d'un dépôt de CeO_2 (épaisseur de $0,6 \mu\text{m}$) sur plaque de nickel (2cm^2), après avoir séjourné 60 min dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol %) à 650°C sous air/ CO_2 en proportion 70/30.

V.4.2- Etude par chronopotentiométrie à courant nul.

L'évolution du potentiel à circuit ouvert d'une plaque de nickel recouverte d'un dépôt de CeO_2 ($0,6 \mu\text{m}$) est représentée sur la figure V.9. Le potentiel de départ est de $-0,9 \text{ V/Ag|Ag}^+$, ensuite, il augmente rapidement durant les premières minutes de séjour, pour se situer à une valeur fluctuant autour de $-0,50 \text{ V/Ag|Ag}^+$. Ce comportement est complexe du fait que Ce (IV) est en principe la seule espèce stable du cérium et qu'il n'y a donc pas de réduction possible en une autre espèce stable du cérium. Par ailleurs, le substrat de nickel, susceptible lui-même de s'oxyder, peut aussi intervenir dans l'établissement du potentiel.

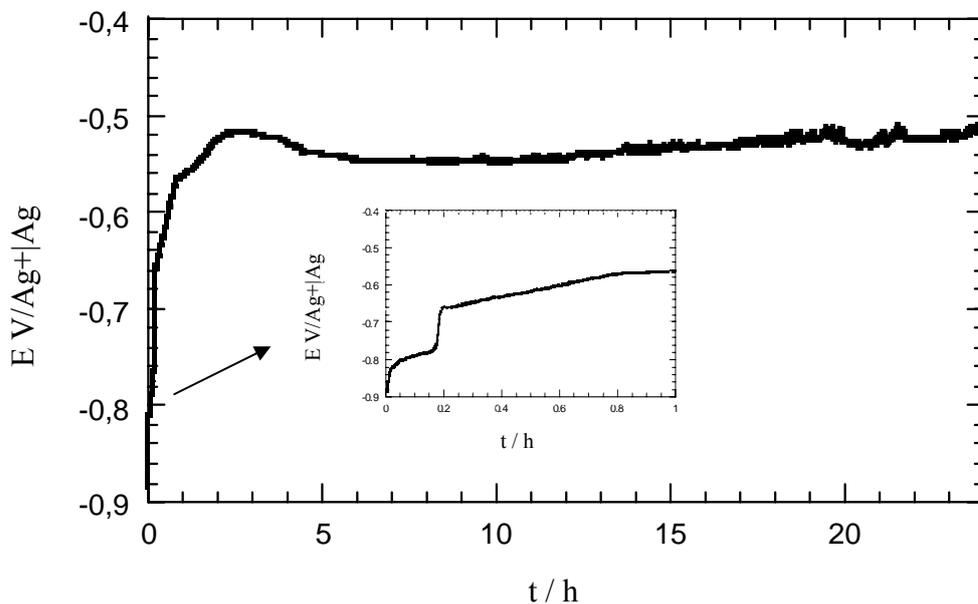


Figure V.9- Evolution du potentiel à circuit ouvert d'un dépôt de CeO_2 ($0,6 \mu\text{m}$ d'épaisseur) sur plaque de nickel (2 cm^2) en fonction du temps d'immersion dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%) à 650°C sous air/ CO_2 70/30.

Plusieurs phénomènes peuvent être pris en considération :

- Il pourrait s'établir un équilibre mettant en jeu des oxydes de cérium non stœchiométriques de type CeO_{2-x} (x , compris entre 10^{-4} et 10^{-3}) [18], modifiant la conductivité du dépôt et ses propriétés électrocatalytiques.
- Une insertion chimique de faibles quantités de cations alcalins pourrait avoir lieu et modifier les propriétés de CeO_2 [1].
- Une évolution morphologique (augmentation de la porosité, variation de la taille de grains) lors de l'immersion dans les carbonates fondus.
- L'intervention du nickel et son oxydation progressive pourrait au fur et à mesure devenir prépondérante.

On peut tout de même affirmer que le potentiel au bout de 24 h de séjour dans le bain est légèrement inférieur à celui du nickel (§ II.2.4.1.), ce qui semble révéler, dans la mesure où ce dépôt est stable dans les carbonates fondus, de bonnes propriétés électrocatalytiques pour les dépôts de CeO_2 sur nickel.

V.5- Conclusion.

Cette étude s'est inspirée de travaux antérieurs, parmi les rares existants, réalisés dans le laboratoire d'accueil portant sur l'utilisation de revêtements à base de CeO_2 ou de TiO_2 pour protéger les plaques d'interconnexion dans les conditions anodiques des piles MCFC. Un brevet a été publié, en particulier, sur un système multicouches dans lequel un dépôt de TiO_2 exerce un effet protecteur vis-à-vis de l'acier inoxydable de la plaque bipolaire. Il faut noter l'existence d'une couche liante à base de MCrAlY permettant une meilleure adhérence de TiO_2 sur le substrat.

Notre but était ici d'adapter des dépôts à base des mêmes matériaux pour la protection de la cathode des piles MCFC. Il s'agit d'une étude de faisabilité sur l'élaboration de couches déposées par pulvérisation cathodique sur substrat de nickel et dans les conditions oxydantes des MCFC.

Dans le cas des dépôts de TiO_2 , nous avons obtenu des dépôts adhérents et homogènes avec la bonne composition de phase. Mis au contact des carbonates fondus, TiO_2 se transforme très rapidement en Li_2TiO_3 , en accord avec les prévisions thermodynamiques ; ce dépôt tend progressivement à se décrocher mécaniquement du substrat de nickel. Une solubilisation partielle n'est pas à écarter, mais des analyses antérieures sur la solubilité de TiO_2 massif dans les carbonates fondus a montré que celle-ci est minime dans des conditions similaires [1]. Une couche liante entre le substrat et le dépôt pourrait être envisagée dans le futur, quoique dans une cellule MCFC la stabilité mécanique de TiO_2 pourrait être bien meilleure que dans les conditions de notre travail.

La conductance des échantillons diminue bien avec l'épaisseur des dépôts. Des systèmes liés à la présence de Li_2TiO_3 ont été identifiés par voltampérométrie cyclique ; ils tendent progressivement à disparaître au profit des systèmes du nickel au bout de 24 h de séjour dans les carbonates fondus.

Des dépôts de CeO_2 de très bonne qualité et de grande uniformité ont été obtenus avec la même technique de dépôt. Cet oxyde est lui-même stable chimiquement dans le milieu

fondu. Le décrochement mécanique d'une fraction de la couche de CeO_2 se fait beaucoup plus lentement que dans le cas de TiO_2 .

Ces résultats préliminaires sont prometteurs dans la mesure où les dépôts adhèrent bien au substrat de nickel et opposent une certaine résistance à l'effet corrosif de la masse ou *bulk* de l'eutectique de carbonates fondus.

Cette étude doit être poursuivie dans le sens d'une optimisation des conditions de dépôt et d'adhérence au substrat et dans le sens d'un dopage des oxydes mentionnés de façon à les rendre beaucoup plus conducteurs, propriété requise pour l'application envisagée.

Une nouvelle technique d'élaboration, le dépôt par couches atomiques (*atomic layer deposition, ALD*), permettant l'obtention de couches submicrométriques très denses et très homogènes, pourrait être mise en œuvre prochainement.

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude était de combiner les propriétés de la cathode usuelle des MCFC, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, à celles de revêtements protecteurs de LiCoO_2 , $\text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{s})$ ou de $\text{CeO}_2(\text{s})$ beaucoup moins solubles dans les carbonates fondus. Dans le cas de LiCoO_2 , nous avons choisi de préparer les dépôts par coulométrie à potentiel contrôlé, technique de dépôt peu coûteuse qui permet un contrôle précis de la qualité des couches ; cette technique n'avait jamais été utilisée précédemment pour l'application MCFC. Dans le cas des deux autres dépôts, nous avons choisi la pulvérisation cathodique, technique bien maîtrisée par des partenaires universitaires.

Nous avons optimisé les conditions (pH, potentiel d'électrolyse, durée d'électrolyse et composition de l'électrolyte) de formation d'un dépôt d'oxyde de cobalt sur des plaques de nickel denses par voie électrochimique à 25 °C, pour obtenir des dépôts adhérents, couvrants et homogènes. Nous avons identifié la phase Co_3O_4 par spectroscopie de photoélectrons (ESCA), par diffraction des rayons X et par voltampérométrie cyclique. Nous avons de même mis en évidence l'influence d'une oxydation préalable du substrat de nickel ainsi que d'une étape de recuit sur la morphologie et l'état cristallin du dépôt.

Nous avons constaté que Co_3O_4 réagit rapidement en milieu $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ pour se transformer en LiCoO_2 ; nous avons pu déterminer par spectroscopie Raman qu'il s'agit de la phase basse température de LiCoO_2 (LT- LiCoO_2), ce qui constitue la première mise en évidence de cette phase à partir du Co_3O_4 . Après plus de 6 h de séjour directement au sein (*bulk*) des carbonates fondus, le composé de cobalt qui tend à se décrocher mécaniquement (ou à partiellement se dissoudre) est difficile à caractériser. Cependant, après 48 h d'exposition au bain, on a pu détecter par EDS, qu'une proportion de l'ordre de 20 % du cobalt initial est toujours présente. Par ailleurs, les dépôts sur nickel préalablement oxydé semblent être les plus adhérents ; dans ce cas, la solubilité du nickel est trois fois plus faible que pour le nickel sans dépôt. En revanche, la conductance du dépôt est plus faible que celle du nickel, du moins au cours des 50 premières heures de séjour dans les carbonates fondus. Par contre, les propriétés électrocatalytiques des dépôts semblent assez proches de celles du nickel.

Ces premiers résultats sont intéressants si l'on considère que notre étude a été réalisée dans des conditions extrêmes de corrosion par rapport à une cellule MCFC où les carbonates fondus sont confinés dans une structure solide. Nous avons alors entrepris d'analyser

l'influence d'une augmentation de la température pour améliorer le processus de formation des dépôts.

Nous avons tout d'abord effectué une étude prévisionnelle sur les conditions thermodynamiques de formation des dépôts dans un domaine de température compris entre 25 et 90 °C, à partir d'un choix raisonné des données les plus récentes de la littérature. Nous avons ainsi établi des diagrammes potentiel-pH (E-pH) aux températures mentionnées, lesquels nous ont permis de définir les domaines de prédominance des composés du cobalt et de prévoir l'évolution de la solubilité de l'hydroxyde cobalteux.

Nous avons réalisé des dépôts d'oxyde de cobalt sur plaque de nickel dense entre 25 et 90 °C en milieu nitrate, dont la cristallinité augmente au fur et à mesure, permettant une identification par diffraction des rayons X sans effectuer un traitement thermique préalable. La taille des cristallites de Co_3O_4 augmente avec la température, passant de 10 nm (70 °C) à 30 nm (90 °C), sans perte d'adhérence. Par ailleurs, les vitesses de dépôts sont presque 10 fois plus importantes à 90 qu'à 25 °C, ce qui représente un gain de temps important. Une étude préliminaire en milieu carbonates fondus a montré que ces dépôts pourraient présenter des propriétés électrocatalytiques intéressantes. Cette étude devra évidemment être poursuivie.

Ces deux premières phases de notre étude nous ont permis d'établir les conditions de dépôt d'oxyde de cobalt sur un substrat dense. Elles ont été poursuivies en effectuant des dépôts sur du nickel poreux commercial utilisé dans les conditions réelles de fonctionnement des MCFC. Contrairement au cas des dépôts sur du nickel dense, l'adhérence des dépôts obtenus à 25 °C ne semble pas être influencée par le potentiel d'électrolyse. La formation de Co_3O_4 a été identifiée par ESCA et par diffraction des rayons X dans toute la gamme de potentiel d'électrolyse. La taille moyenne des pores et la porosité du substrat poreux n'ont pas été modifiées par les électrodépôts ; les valeurs obtenues sont en bon accord avec le cahier des charges de la cathode des MCFC (taille de pores entre 7 et 15 μm , et porosité entre 65-75 %).

Les analyses par diffraction des rayons X montrent que du LiCoO_2 se forme à la surface du nickel poreux au contact des carbonates fondus ; ce dépôt tend à se décrocher plus lentement de ce substrat que sur nickel dense.

Nous n'avons pas effectué d'étude systématique des dépôts de Co_3O_4 préparés à haute température sur substrat poreux en milieu carbonates fondus, mais nous avons pu constater que les dépôts obtenus à 80 °C sont de très bonne qualité et devront être étudiés dans les carbonates fondus.

Finalement, nous avons étudié la faisabilité de dépôts de TiO_2 ou de CeO_2 de très bonne qualité, denses et adhérents, élaborés par pulvérisation cathodique sur Ni dense.

Nous avons pu vérifier par diffraction des rayons X que TiO_2 se transforme en Li_2TiO_3 , espèce thermodynamiquement stable dans les carbonates fondus. Le dépôt de titanate de lithium tend à se décrocher et/ou se dissoudre en milieu sels fondu, ce qui se reflète par un changement du comportement voltampérométrique qui devient progressivement caractéristique des systèmes du nickel. Nous avons vérifié que la conductance des échantillons diminue avec l'épaisseur du dépôt, devenant près de trois fois plus faible que celle du nickel sans dépôt. Néanmoins, plus l'épaisseur augmente plus la couche de TiO_2 résiste mieux aux carbonates fondus.

Les dépôts de CeO_2 , comme le montrent les résultats par MEB/EDS, sont plus stables que ceux de TiO_2 ou de LiCoO_2 ; leur cristallinité augmente dès les premières minutes de séjour dans les carbonates fondus. Le décrochement mécanique est ralenti par rapport à LiCoO_2 et Li_2TiO_3 .

L'ensemble de ces résultats montre les potentialités de la protection de la cathode de nickel par des couches minces moins solubles dans les carbonates fondus.

Des résultats significatifs ont été obtenus sur les aspects suivants :

- optimisation des conditions d'électrodépôts de Co_3O_4 à différentes températures ;
- vision précise de la stabilité thermodynamique des espèces du cobalt à ces températures ;
- caractérisation approfondie de LiCoO_2 , formé dans les carbonates fondus sous forme cubique spinelle ;
- analyse de l'effet de la porosité du substrat de nickel pour se rapprocher des conditions des piles MCFC ;
- approche systématique de plusieurs méthodes d'analyse : ESCA, spectroscopie Raman, MEB/EDS, diffraction des rayons X, chronopotentiométrie, voltampérométrie cyclique...
- formation de dépôts denses et adhérents de CeO_2 et de TiO_2 , dont le comportement dans les carbonates fondus est prometteur.

Les perspectives de développement de ce travail ont été décrites dans les conclusions partielles des chapitres II, III, IV et V.

Nous pouvons conclure que cette étude constitue surtout une base de travail et un outil méthodologique qui serviront à mieux appréhender et à développer l'utilisation des couches minces pour les MCFC.

Annexes

Annexe 1. Partie expérimentale. Mesures électrochimiques.

A.1.1- Milieu aqueux.

- **Cellule d'électrolyse** : cellule de 250 ml à 4 compartiments (Tacussel).
- **Electrode de référence** : électrode au calomel saturée (ECS) ou électrode à oxyde mercurique-mercure (Hg/HgO) placée dans un compartiment séparé de porosité 4, rempli par l'électrolyte.
- **Electrode auxiliaire** : plaque de platine de surface géométrique de 2 cm² et d'épaisseur de 0,5 mm.
- **Solution de Co (II)** 0,09 mol L⁻¹, préparées à partir de Co(NO₃)₂.6H₂O (Fluka) de pureté 99.9 %, dans une solution de NaNO₃ (Merck) 0,5 mol L⁻¹. Le pH est ajusté à 4 par ajout d'une solution de NaOH 0,01 mol L⁻¹.
- **Appareillage électrochimique pour la coulométrie à potentiel contrôlé, l'étude voltampérométrique en milieu NaOH et l'étude par microbalance à quartz** : le matériel utilisé est composé d'un potentiostat EGG, modèle 263 A, couplé à un logiciel de recherche en électrochimie (EGG, modèle 270/250 version 4.30).

Procédure de formation du dépôt électrochimique :

Dans une cellule à 4 compartiments (Tacussel), on place 40 ml d'une solution de Co (II) 0,09 mol L⁻¹ (préparée à partir de Co(NO₃)₂.6H₂O en milieu NaNO₃ 0,5 mol L⁻¹). La solution de cobalt Co (II) de pH 4,00, est dégazée avec de l'argon pendant 20 min. avant formation du dépôt. Le pH est ensuite fixé à différentes valeurs (7,40 et 10,50) par ajout d'une solution de NaOH 1,0 mol L⁻¹. On laisse ensuite dégazer la solution pendant 10 min sous un flux d'argon. On plonge alors les trois électrodes.

Etude voltampérométrique en milieu NaOH :

Dans une cellule, on place 40 ml d'une solution de NaOH 1,0 mol L⁻¹ que l'on dégaze avec de l'argon pendant 20 min. On plonge l'électrode auxiliaire, l'électrode de référence (l'oxyde mercurique-mercure, Hg/HgO) et l'électrode de travail : plaque de nickel recouverte des dépôts d'oxyde de cobalt.

Etude par microbalance à quartz :

Dans une cellule de 250 ml, on place 60 ml d'une solution de Co (II) $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ (préparée à partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en milieu NaNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). On dégaze sous flux d'argon pendant 20 min. Le pH est ensuite fixé à 7,40 par ajout d'une solution de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. On laisse ensuite dégazer la solution pendant 10 min. sous un flux d'argon. L'électrode de travail est en quartz recouvert d'or ($1,37 \text{ cm}^2$).

L'ensemble de trois électrodes est relié au potentiostat et au fréquencemètre Maxtek PM170 qui convertit directement les variations de fréquence en variations de masse par unité de surface électroactive à partir de l'équation de Sauerbrey (voir annexe 3). Pour cela, il utilise la sensibilité en masse théorique du résonateur ($C_f = 56,6 \text{ Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$ pour une fréquence de vibration, $f_0 = 5 \text{ MHz}$).

A.1.2- Milieu carbonates fondus.

- Electrolyte :

L'eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ est un mélange 52-48 en pourcentage molaire des deux carbonates alcalins. Ces réactifs de pureté supérieure à 99 % sont commercialisés par Fluka. Les carbonates sont séchés à l'étuve durant 24 h à 100 °C pour éliminer toute trace d'eau, avant de les placer dans un creuset en alumine.

- Description du montage du réacteur :

La cellule de travail, représentée sur la figure A.1., est constituée d'un creuset monocompartimenté de $60 \times 25 \text{ mm}^2$ en alumine étanche de type Al23 (Degussa). Elle contient le mélange de carbonates. Elle est introduite dans un réacteur en alumine de mêmes caractéristiques, de dimensions $250 \times 60 \text{ mm}$, scellé par un couvercle d'acier inoxydable refroidi par une circulation d'eau. Le couvercle est muni de vis permettant d'introduire le thermocouple, l'alimentation en gaz et des électrodes. L'étanchéité du système est assurée par des joints toriques en Viton. Le chauffage est effectué par un four relié à un régulateur thermique (West 3800 Gulston) qui assure la correspondance entre le four et la consigne à la valeur mesurée par le thermocouple chromel-alumel, glissé dans une gaine en alumine Al 23 qui est plongée dans le milieu réactionnel. Une cage de Faraday entourant le réacteur est utilisée afin d'éliminer les perturbations dans la mesure de faibles courants.

- Electrodes :

- 1- **Electrode de référence :** L'électrode de référence est constituée d'un fil d'argent (AlfaAesar) de pureté 99,9 %, diamètre 1 mm, qui plonge dans l'eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ saturé en Ag_2SO_4 ($0,1 \text{ mol kg}^{-1}$), le tout dans un tube en alumine Al 23 à l'extrémité duquel est serti un fritté en silico-aluminate. Le système de référence est donc $\text{Ag}^+|\text{Ag}$.
- 2- **Electrode auxiliaire :** elle est constituée d'un fil d'or de pureté 99,9 % (AlfaAesar) de diamètre 1 mm.
- 3- **Electrode de travail :** elle est constituée de plaques :
 - d'or (2 cm^2) ;

- de nickel recouvertes de dépôts d'oxydes de cobalt, de titane ou de cérium, accrochée à un fil d'or ($\phi = 1$ mm). Le taux de pureté du nickel est de 99,9 % (AlfaAesar). La plaque de nickel a une surface de 2 cm^2 et 0,5 mm d'épaisseur ;
- ou de plaques de nickel préalablement oxydées en NiO (Ni/NiO) puis recouvertes de dépôts d'oxyde de cobalt.

- Gaz :

Mélange des gaz : Air/CO₂ en proportion 70/30 à 1 atm. Le dioxyde de carbone de haute pureté (Alfagaz : CO₂ N45) et l'air (filtré) circulent à travers un réseau de déshydratation constitué de silica gel et de tamis moléculaire. Deux débitmètres Brook, préétalonnés, contrôlent la quantité respective de chaque gaz ainsi que le débit global fixé à 50 ml min^{-1} . Le mélange ainsi formé est introduit dans le bain de carbonates.

- Procédure Expérimentale.

Dans un creuset en alumine, on place la quantité de carbonates, une fois séchés à l'étuve. Le creuset est ensuite placé dans le réacteur, on introduit la gaine d'alumine contenant le thermocouple et on met en marche le four (programme de $3 \text{ }^\circ\text{C min}$) de 25 jusqu'à $650 \text{ }^\circ\text{C}$, le mélange est toujours maintenu sous flux de gaz : mélange de Air/CO₂. Une fois la température atteinte ($650 \text{ }^\circ\text{C}$), on laisse stabiliser le bain fondu pendant 12 h avant d'effectuer des mesures. On plonge alors l'électrode auxiliaire en platine (2 cm^2), l'électrode de référence (électrode de calomel saturé) et l'électrode de travail qui sont reliés au potentiostat.

- Appareillage électrochimique :

-Etude voltampérométrique et de chronopotentiométrie à courant nul : le matériel utilisé est composé d'un potentiostat EGG, modèle 263 A, couplé à un logiciel de recherche en électrochimie (EGG modèle 270/250 version 4.30).

La figure A.2. montre le schéma général du montage utilisé pour les études électrochimiques en milieu carbonates fondus sous conditions cathodiques usuelles des piles MCFC.

- Mesures de la conductance par spectroscopie d'impédance :

L'appareil de mesure est de marque Radiometer analytical : potentiostat PGZ301, couplé à un logiciel de recherche VoltaMaster 4, version 3.02. Les gammes de fréquence varient entre 1 MHz et 1 Hz.

Le schéma du système utilisé pour les mesures voltampérométrique et d'impédance est représenté sur la figure A.2.

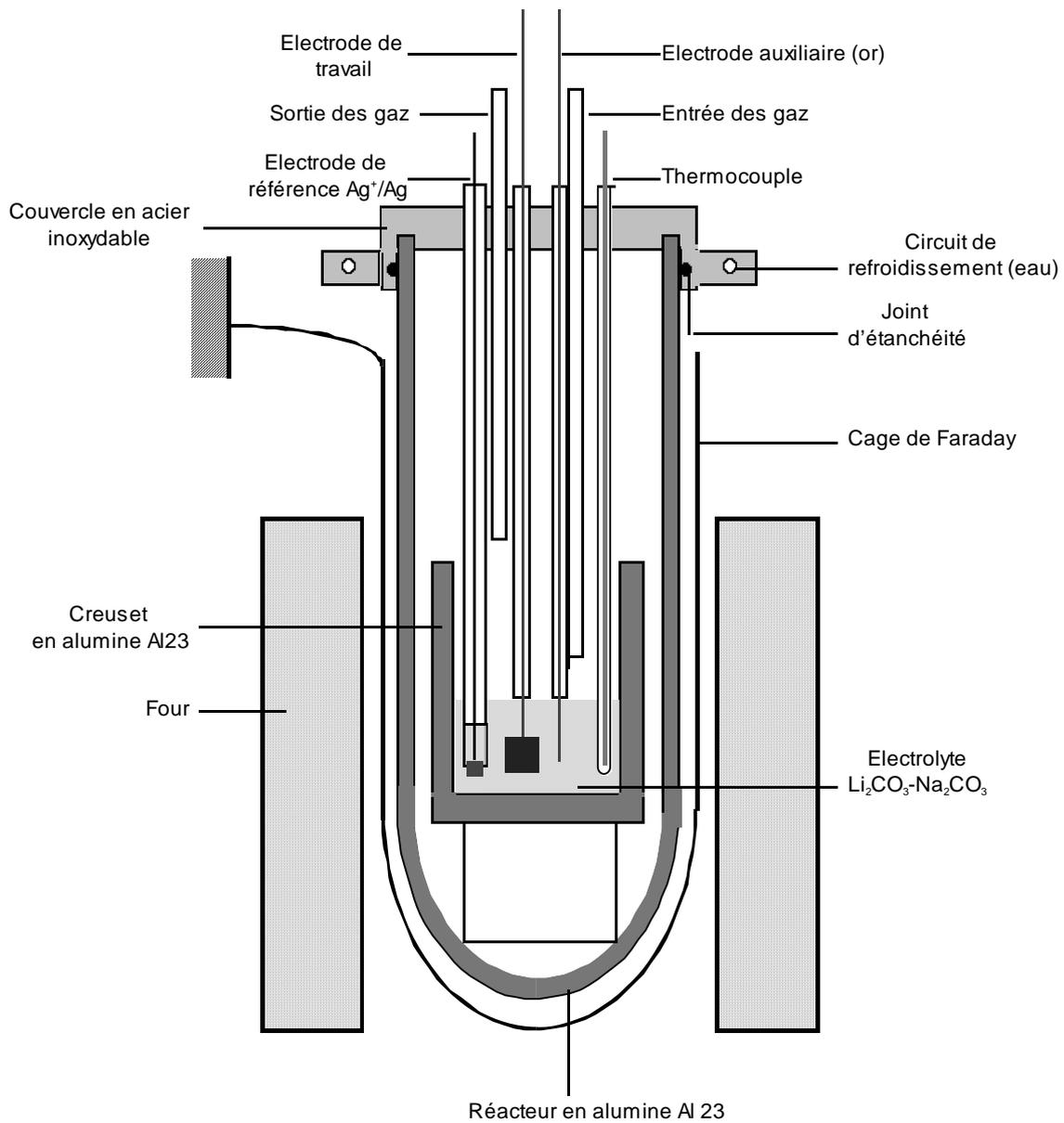


Figure A.1- Cellule électrochimique utilisée pour les études en milieu carbonates fondus.

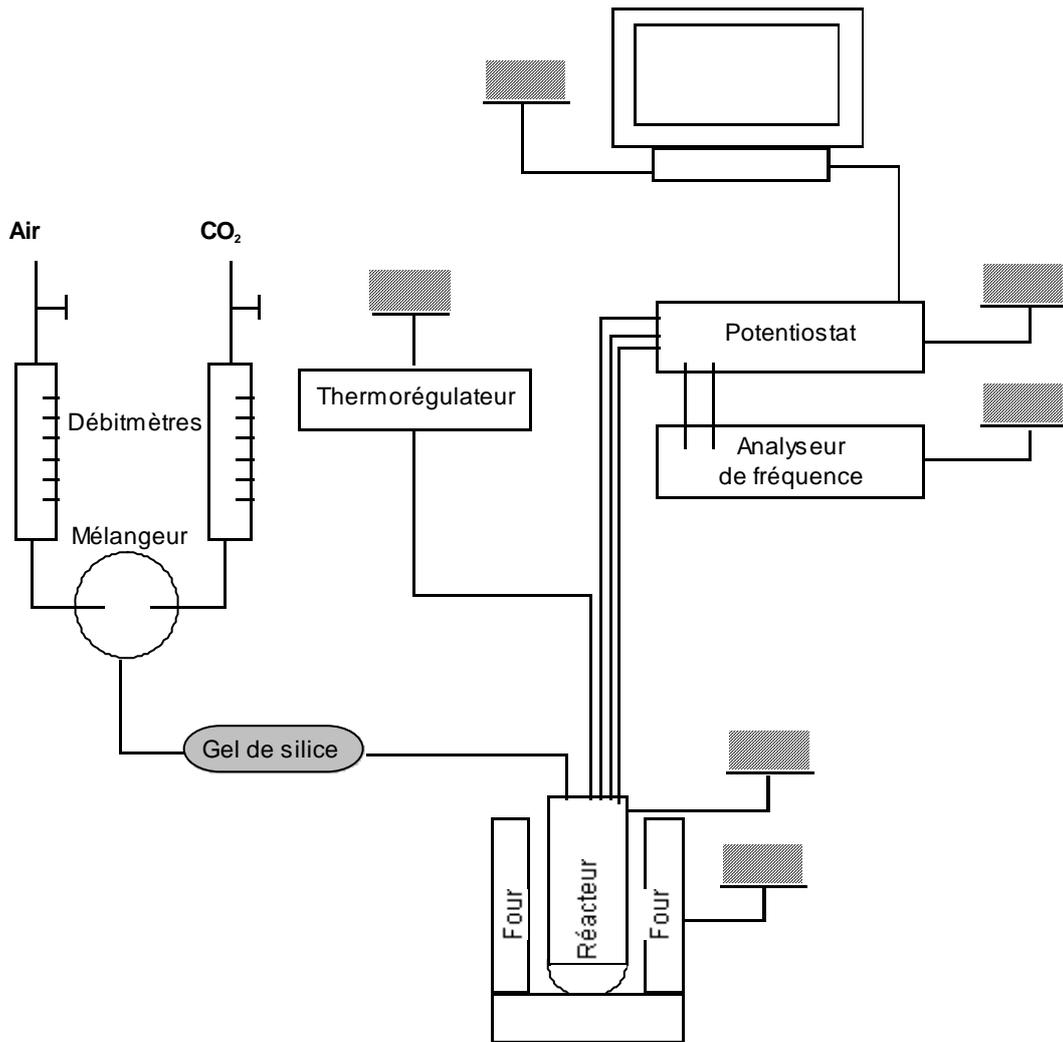


Figure A.2 : Schéma général du montage expérimental sous atmosphère cathodique.

A.2- Techniques de Caractérisation.

A.2.1- Diffraction des rayons X :

Principe :

Les échantillons ont été analysés par la méthode de Bragg-Brentano. L'échantillon, déposé sur une plaque support, tourne d'un angle θ pendant que le compteur tourne d'un angle 2θ . Les rayons X incidents diffractés par l'échantillon suivent la loi de Bragg :

$$n_d \lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta$$

avec : $n_d = 1$

λ est la longueur d'onde de rayonnement incident ;

d_{hkl} est la distance entre les plans réticulaires (hkl) ;

Θ est l'angle de que fait le rayon incident avec les plans réticulaires.

Les rayons diffractés sont enregistrés à l'aide d'une baie de mesure. La position des pics obtenus permet de déterminer Θ , la surface sous le pic et l'intensité du rayonnement diffracté.

L'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisé sur un diffractomètre Siemens type D5000, en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cobalt de longueur d'onde $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$. Les diagrammes obtenus ont été comparés aux fiches de la banque de données JCPDS (*Joint Commitee on Power Diffraction Standard*). Les diffractogrammes ont été réalisés pour des angles 2θ compris entre 16° et 80° , pour toutes les mesures effectuées.

Calcul de la taille de cristallites (D) : formule de Scherrer

$$D = \frac{0,9\lambda}{b \cos \Theta} \quad , \text{ avec } b : \text{ largeur à mi hauteur}$$

Θ : angle de diffraction

A.2.2- Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de diffraction à énergie dispersive (MEB/EDS) :

Les micrographies présentées ont été réalisées sur un microscope JEOL T330A. L'étude de surface a été menée avec une tension d'accélération des électrons de 20 kV.

A.2.3 : Spectroscopie des photoélectrons (ESCA) :

Principe

L'ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), aussi appelée XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), consiste à analyser des électrons émis par effet photoélectrique sous irradiation d'une raie X. L'échantillon solide est irradié sous ultraviolet par un faisceau monoénergétique de photons X et émet des électrons suite à l'interaction avec le photon d'énergie $h\nu$. Dans le cas des dépôts étudiés, l'épaisseur analysée est d'environ 100 Å.

Les pics de photoémission sont dus aux processus d'éjection d'un certain nombre d'électrons de l'échantillon par effet photoélectrique décrit par la relation :

$$h\nu = E_1 + E_c + \Phi$$

avec : $h\nu$ est l'énergie du photon incident ;

E_1 est l'énergie de liaison du niveau cœur correspondant à l'électron émis ;

E_c est l'énergie cinétique de l'électron émis ;

Φ est la fonction de travail de sortie du spectromètre.

Le retour à l'état neutre de l'atome se trouvant dans un état ionisé après photoémission peut se faire par émission d'un électron, appelé électron Auger.

Un photoélectron émis peut céder une partie de son énergie qui sert à la réorganisation des électrons de valence, s'il existe des niveaux électroniques non occupés, et provoquer ainsi l'excitation de ces électrons vers un niveau non occupé. Ceci se traduit pour l'apparition des pics à des énergies de liaisons plus élevées que l'énergie du pic principal, ces pics sont appelés pic satellites.

C'est une technique non destructive permettant d'identifier tous les éléments sauf l'hydrogène et le lithium, dans le domaine d'énergie utilisée (20 et 1200 eV).

Les éléments peuvent être détectés avec une sensibilité massique de l'ordre de 1 % des atomes contenus dans le volume analysé.

Le spectromètre est un VGEscalab Mark II. Dans la chambre d'analyse, un manipulateur de haute précision permet de positionner l'échantillon et de faire varier l'angle d'analyse avec une précision de l'ordre de 5°. Les analyses ont été effectuées avec un angle entre le monochromateur et l'analyseur fixé à 60°. Pour toutes les analyses, une anode en aluminium Al K α a été utilisée comme source de rayons X, l'énergie de photons est de 1486.7 eV. La puissance des rayons X a été fixée à 600 W.

A.2.3 : Spectroscopie Raman :

Principe.

Le principe de cette technique est fondé sur la diffusion Raman. L'irradiation d'un échantillon permet le passage d'un niveau de vibration moléculaire E_0 stable à un niveau transitoire d'énergie beaucoup plus élevée, E' , la radiation utilisée appartient le plus souvent au domaine du visible. La désexcitation peut s'effectuer suivant trois modes différents : la plupart des molécules reviennent à leur niveau de vibration initial, c'est le phénomène Rayleigh, sans changement de fréquence. Mais un très faible nombre d'elles (diffusion Raman) retombent en émettant un photon d'énergie différente. Si le niveau final est plus élevé que le niveau initial, c'est la diffusion Stokes ; s'il est plus faible, c'est la diffusion anti-Stokes. Ces photons sont peu nombreux.

Les spectres ont été obtenus avec un laser à argon, de puissance 10 mW pour ne pas modifier l'état de surface des échantillons. La lumière Raman a été capté à 90° du positionnement de l'échantillon.

A.2.4- Microbalance à quartz :

Le fonctionnement de la microbalance à quartz repose sur les propriétés piézoélectriques du quartz. L'application d'une pression sur des faces d'un échantillon de quartz entraîne l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre cette face et la face qui lui est parallèle. Inversement, l'application d'une tension électrique sur le quartz provoque un déplacement physique de celui-ci.

Si le quartz est connecté à une source de tension périodique, celui-ci va vibrer à la fréquence de la tension d'excitation. Quand la valeur de cette fréquence est très proche de l'une des résonances mécaniques du quartz, l'amplitude des vibrations mécaniques atteint un maximum, ce qui correspond donc à ce qu'on appelle la fréquence de résonance du quartz.

On peut déterminer la variation de masse au niveau de l'électrode de quartz, à travers l'équation de Sauerbrey établie en 1959 (éq. III.A.). Cette relation permet de corréler la masse des dépôts sur le quartz avec la variation de la fréquence de celui-ci. En l'occurrence, la masse et la fréquence varient en sens opposé. La relation de Sauerbrey se vérifie pour les cristaux de

quartz de coupe AT vibrant dans le mode de cisaillement pur :

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (\text{éq. III.A})$$

avec : Δf : variation de fréquence (Hz) ;

C_f : facteur de sensibilité du cristal de quartz utilisé ($\text{Hz g}^{-1} \text{cm}^2$) ;

Δm : variations de masse par unité de surface (g cm^{-2}).

A.2.5 : Mesures de la conductance par spectroscopie d'impédance :

Nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance afin de déterminer la résistance R des différents dépôts étudiés. Pour permettre une comparaison des matériaux entre eux, nous avons calculé la conductance G, normalisée par rapport à la surface, S, de l'électrode de travail, suivant la relation : $G = \frac{1}{R} S$.

Principe.

La spectroscopie d'impédance complexe permet d'assimiler le milieu électrochimique à un circuit électronique. Elle consiste en l'imposition d'un potentiel constant auquel on surimpose une tension sinusoïdale d'une amplitude de 5 à 20 mV et dont on fait varier la fréquence. On mesure alors le courant en fonction de la fréquence et il est possible d'avoir accès à l'impédance complexe. Dans nos conditions de travail, nous avons exploité la spectrométrie d'impédance très simplement : les phénomènes à hautes températures et la corrosion des métaux étant beaucoup trop complexes pour élucider les mécanismes réactionnels mis en jeu. A partir de la représentation de Nyquist, il a été possible de mesurer l'évolution de la résistance globale. La fréquence la plus élevée est de 10^6 Hz, or cette fréquence est trop faible pour pouvoir déterminer la résistance de l'électrolyte seul. En revanche, nous avons pu mesurer la résistance globale, qui correspond à la somme de la résistance de l'électrode et celle de l'électrolyte. Cette résistance est la valeur que prend, aux fréquences élevées, l'impédance réelle quand l'impédance complexe est nulle.

La résistance a été mesurée à partir d'une perturbation de 5 mV par rapport au potentiel d'abandon, avec une fréquence initiale de 100 kHz et une fréquence finale de 1,0 Hz. Le générateur de fréquence utilisé est de le VOLTALAB 30, couplé au logiciel de traitements des données Volta Master Version 3,0, commercialisé par Radiometer Analytical.

A.2.6 : Caractérisation texturale des dépôts par porosimétrie à mercure :

Principe.

La technique consiste à mesurer la diminution du volume de mercure qui résulte de la pénétration du liquide dans les pores du matériau. Tout liquide non mouillant peut pénétrer dans les pores d'un corps poreux sous l'effet d'une pression p sous ce liquide ; la pression est d'autant plus forte que le rayon du pore r est petit, obéissant à l'équation de Washburn et Jurin :

$$pr = -2\gamma \cos \theta$$

avec : γ : la tension superficielle du liquide ;

θ : angle de mouillage du liquide avec le matériau.

Cette relation permet de calculer le rayon de pore r du matériau.

Le mercure est le liquide le plus souvent utilisé pour cette technique mais il est possible d'utiliser l'eau sur certains polymères et le gallium à 40 °C, sur des matériaux inorganiques.

La caractérisation a été réalisée au CIEMAT à Madrid, Espagne, avec un appareil MICROMETRICS PORE SIZER 9310. La pression pour les analyses a été de $2,1 \cdot 10^3$ bar , qui correspond à un rayon de pore de 30 Å.

Calcul de la porosité : la porosité ε est le volume poreux V , divisé par le volume total, qui est la somme du volume poreux V et du volume de matière V_{mat} .

$$\varepsilon = \frac{V}{V + V_{mat}}$$

avec V_{mat} : masse du matériaux divisée par sa masse volumique

Nous avons calculé la porosité des matériaux étudiés à partir de la relation précédente, avec les valeurs de volume de pore obtenus par porosimétrie à mercure et les valeurs de masse volumique du nickel, ou dans certains cas, comme nous le mentionnons dans le texte, la moyenne des masses volumiques du nickel et de l'oxyde de nickel (NiO).

Référence :

J. Charpin, B. Rasneur, Techniques de l'Ingénieur (France) P 1050 (1983) 1.

Annexe 3- Rappels de thermodynamique.

A.3.1- Equilibres chimiques :

Considérons la réaction chimique la plus générale :



où v et $()$ représentent respectivement les coefficients stœchiométriques et les activités à l'équilibre des composés participant à la réaction.

A une température T donnée, la constante d'équilibre K_T de la réaction est liée à l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ_T$ par l'expression :

$$\ln K_T = - \Delta_r G^\circ_T / (RT)$$

où R est la constante molaire des gaz parfaits ($8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ_T$ peut être calculée connaissant les enthalpies libres de formation $\Delta_f G^\circ_T$ des produits et réactifs qui participent à la réaction par :

$$\Delta_r G^\circ_T = \sum v_i \Delta_f G^\circ_T (\text{produits}) - \sum v_i \Delta_f G^\circ_T (\text{réactifs})$$

Les enthalpies libres de formation $\Delta_f G^\circ_T$ peuvent elles mêmes être déterminées à partir de la relation suivante :

$$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_f H^\circ_T - T \Delta_f S^\circ_T$$

où $\Delta_f H^\circ_T$ est l'enthalpie standard de formation, qui correspond à l'enthalpie standard de la réaction : corps simples à l'état standard \rightarrow composé, et $\Delta_f S^\circ_T$ est l'entropie standard de formation définie comme la somme de l'entropie standard S° du composé moins la somme des entropies standard S° des corps simples.

Lorsque l'on connaît les chaleurs spécifiques C_p° des corps purs solides à différentes températures, les $\Delta_f G^\circ_T$ peuvent être déterminés à partir des valeurs connues à 298,15 K par :

$$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_f G^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT - \Delta S^\circ_{298} (T - 298,15) - T \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT / T$$

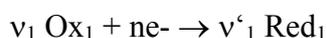
Le cas des espèces dissoutes dans l'eau est plus complexe, la fonction $C_p^\circ = f(T)$ n'est généralement pas connue. Certains auteurs [1,2] ont établi une corrélation entre les propriétés chimiques à 25 °C par exemple et celles observées aux températures plus importantes. Ils ont

ainsi pu établir un principe de correspondance qui permet d'évaluer, connaissant les entropies des ions à 25 °C, leurs entropies jusqu'à 200 °C environ.

Pour des températures supérieures, des modèles plus sophistiqués sont développés [3-5]. Ces modèles prennent en compte les volumes partiels des ions, l'interaction des ions avec le solvant, les phénomènes électrostatiques et d'électrostriction des ions sur le solvant, etc....

A.3.2- Réactions électrochimiques :

A une température T donnée, le potentiel normal E° d'un système électrochimique du type :



peut être déterminé à partir de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ_T$ du système électrochimique par la relation :

$$\Delta_r G^\circ_T = - n F E^\circ_{(T)}$$

où n est le nombre d'électron(s) impliqué dans le système électrochimique et F la constante de Faraday (96484,5 C. mol⁻¹).

Références :

1. C.M. Criss, J.W. Cobble, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 5385
2. C.M. Criss, J.W. Cobble, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 5390
3. J. Tanger, H. Helgeson, Amer. J. Sci. 288 (1988) 19-98.
4. E. Shock, E. Oelkers, J. Johnson, D. Sverjensky, H. Helgeson, J. Chem. Soc. Farad. Trans. 88 (1992) 803.
5. E. Shock, H. Helgeson, Geochim. Cosmochim. Acta 52 (1988) 2009 + **Errata**
Geochim. Cosmochim. Acta 53 (1989) 215.

Annexe 4- Pulvérisation cathodique :

Parmi les techniques de type dépôt, une technique physique (ou chimique dans le cas de la pulvérisation réactive), la pulvérisation cathodique (*sputtering*) est une des méthodes les plus employées. Le fait qu'elle soit déjà couramment utilisée dans l'industrie ne fait que renforcer son intérêt.

Le réacteur de pulvérisation contient le substrat, généralement chauffé, une cible, qui apporte les précurseurs du matériau à déposer, et un gaz, qui, sous l'action d'un canon à électrons, forme un plasma. Les ions du plasma sont accélérés par un champ électrique ou électromagnétique, pour aller percuter la cible. Celle-ci éjecte alors des atomes qui vont se fixer sur le substrat. Plusieurs variantes existent suivant le type de champ électrique employé, le fait qu'il soit ou non associé à un champ magnétique, et suivant la nature de la(les) cible(s). Pour un champ électrique constant (pulvérisation DC ; *DC sputtering*), la cible doit être conductrice. Pour fabriquer des oxydes, il faut ainsi partir d'une cible métallique correspondante. L'oxyde est obtenu en ajoutant de l'oxygène au fur et à mesure du dépôt : c'est la pulvérisation réactive (*reactive sputtering*). Si l'on emploie un champ électrique radiofréquence (pulvérisation rf ; *rf sputtering*), la cible peut ne pas être conductrice et l'on peut ainsi directement utiliser un oxyde (type ZrO_2 - Y_2O_3) comme cible. L'association d'un champ magnétique au champ électrique permet une vitesse de dépôt plus rapide et la possibilité de travailler sur de plus grandes surfaces (pulvérisation magnétique ; *magnetron sputtering*). Dans le cadre de la co-pulvérisation (*co-sputtering*), deux cibles sont utilisées en même temps.

Dans cette étude, nous avons utilisé la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Le dispositif de dépôt comprend une chambre de réaction de 40 L. Le vide à l'intérieur du réacteur est assuré par une pompe turbo moléculaire permettant d'atteindre un vide primaire de l'ordre de 10^{-4} Pa. Après l'introduction du gaz plasmagène, on obtient une pression de l'ordre 0.6 Pa. Les substrats sont positionnés à 110 mm de la cible et à 45 mm de l'axe du magnétron. Enfin, les cibles métalliques sont pulvérisées par un dispositif SAIREM fonctionnant en courant continu.

Références bibliographiques

Chapitre I

1. Energy Information Administration Office of Energy Markets and End use (<http://www.eia.doe.gov/aer>). US. Department of Energy, Washington DC, 2000.
2. J. L. Bobin, H. Nifenecker, C. Stéphan, L'énergie dans le monde : bilan et perspectives. EDP Sciences, 2001.
3. M. S. Dresselhaus, I.L. Thomas, Nature 414 (2001) 332.
4. G. Lequeux, Proceedings of the Seventh International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell, Ed; H. Yokohama and S.C. Singhal, The Electrochemical Society Inc., USA, PV 2001-16, p.14.
5. E. Pontieux, Proceedings of the Seventh Grove Fuel Cell Symposium, 11-13 September 2001, London, United Kingdom, p.26.
6. K. Kordesh, G. Simader, Fuel Cells and Their Applications, VCH, Federal Republic of Germany, 1996.
7. P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Piles à combustible, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique (2000) D3 340, pp. 1-28.
8. C. Belhomme, E. Gourba, M. Cassir, C. Tessier, J. Electroanal. Chem. 503 (2001) 69.
9. M. Cassir, C. Belhomme, Plasma & Ions 1 (1999) 3.
10. H.C. Maru dans Molten Salt Techniques, Eds. R.J. Gale and D.G. Lovering, Plenum Press, New York (1984) vol. 2, pp.15-43.
11. B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réactions en Solution, Tome I, Masson, Paris, 1993.
12. V. Chauvaut, Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris (1998).
13. Thermodata, Domaine Universitaire de Grenoble, BP 66, St. Martin d'Hères, France.
14. Janaf, Thermochemical Tables, 3^o ed., U.S. Department of Commerce, Washington DC (1986).

15. P. Tomczyk, M. Mosialek, *J. Electroanal. Chem.* 463 (1999) 72.
16. T. Nishina, K. Takiwasa, I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.* 263 (1989) 87.
17. N. Motohira, T. Takai, N. Kamiya, K-I. Ota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72 (1999) 1403.
18. M.S. Yasici, J.R. Selman, *Solid State Ionics* 124 (1999) 149.
19. B. Fang, C. Zhou, H. Liu, S. Duan, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 189.
20. M. Mohamedi, Y. Hisamitsu, K. Kihara, T. Kudo, T. Itoh, I. Ushida, *J. Alloy and Compounds* 315 (2001) 224.
21. B. Y. Yang, K. Y. Kim, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3343.
22. B. Y. Yang, K. Y. Kim, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2227.
23. I. Bloom, M.T. Lanagan, M. Krumpelt, J. L. Smith, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1336.
24. T. Fukui, S. Ohara, H. Okawa, T. Hotta, M. Naito, *J. Power Sources* 86 (2000) 340.
25. L. Daza, C. M. Rangel, M.T. Cassais, M. J. Martinez, J.A, Alonso, *J. Power Sources* 86 (2000) 329.
26. M. Cassir, M. Olivry, V. Albin, B. Malinowska, *J. Electroanal. Chem.* 452 (1998) 127.
27. N. Motohira, T. Sensou, K. Yamauchi, K. Okawa, X. Liu, N. Kamiya, K-I Ota, *J. Molecular Liquids* 83 (1999) 95.
28. H. J. Choi, S. K. Ihm, T.H. Lim, S.A. Hong, *J. Power Sources* 61 (1996) 239.
29. G. Chiodelli, *Fuel Cell Seminar, San Diego, CA, 1994*, 176.
30. L. Giorgi, M. Carewsca, A. Moreno, A.Pozio, E. Simonetti, F. Croce, *Molten Salt Forum*, Vol.1-2, (1993-1994) 285.
31. R. C. Makkus, K. Hemmes, J.H.W. de Wit, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 3429.
32. K. Janowitz, M. Kah, H. Wendt, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 1025.
33. T. Fukui, H. Okawa, T. Tsunooka, *J. Power Sources* 71 (1998) 239.
34. K.I. Ota, Y. Takeishi, S. Shibata, H. Yoshikate, N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3222.
35. M. Carewsca, S. Scaccia, F. Croce, S. Arumugam, Y. Yang, S. Greenbaum, *Solid State Ionics* 93 (1997) 227.
36. K. Takizawa, A. Hagiwara, *J. Electrochem.Soc.* 148 (2001) A1034.

37. S. T. Kuk, Y.S. Song, K. Kim, *J. Power Sources* 83 (1999) 50.
38. S. T. Kuk, Y.S. Song, S.I. Suh, J. Y. Kim, K. Kim, *J. Mater. Chem*, 11 (2001) 630.
39. A. Durairajan, H. Colon-Mercado, B. Haran, R.White, B. Popov, *J. Power Sources* 104 (2002) 157.
40. V.Chauvaut, M. Cassir, Y. Denos, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1991.
41. V. Chauvaut, E. Duval, B. Malinowska, M. Cassir, P. Marcus, *J. of Materials Sciences* 34 (1999) 2015.
42. V. Chauvaut, M. Cassir, *J. Electroanal. Chem.* 474 (1999) 9.
43. V. Chauvaut, V. Albin, H. Schneider, M. Cassir, H. Ardélan, A. Galtayries, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1405.
44. M. Cassir, V. Chauvaut, A. Alfarra, V. Albin, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1415.
45. R. C. Makkhus, E. Bullock, A. H. H. Janssen, M. Cassir, *Brevet international WO0021152* (2000).
46. L. Brossard, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 612.
47. E. B. Castro, C. A. Gervasi, J.R. Vilche, *J.Appl. Electrochem.* 28 (1998) 835.
48. E. B. Castro, C. A. Gervasi, *Int. J. Hyd. Energy*, 25 (2000) 1163.
49. D. Tench, L.F. Warren, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 869.
50. W. K. Behl, J.E. Toni, *J. Electrochem. Soc.* 31 (1971) 63.
51. Y. Matsumoto, T. Sasaki, J. Hombo, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 738.
52. Y.D. Chen, R.N. Noufi, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1447.
53. Y. Matsumoto, H. Ohmura, T. Goto, *J. Electroanal. Chem.* 399 (1995) 91.
54. I. G. Casella, M. Guascito, *J. Electroanal. Chem.* 476 (1999) 54.
55. Y. Matsumoto, N. Bando, J. Hombo, T. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.* 395 (1995) 45.

Chapitre II.

1. G. Charlot, *L'Analyse Qualitative et les Réactions en Solution*. Masson, Paris (1963).
2. N. Plyasunova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Hydrometallurgy* 48 (1998) 153.
3. M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris (1963).
4. P. Benson, G.W.D. Briggs, W.F.K Wynne-Jones, *Electrochim. Acta* 9 (1964) 281.
5. L. Brossard, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 612.
6. E. B. Castro, C.A. Gervasi, J.R. Vilche, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 835.
7. E. B. Castro, C.A. Gervasi, *Int. J. Hyd. Energy*, 25 (2000) 1163.
8. Y. Matsumoto, N. Bando, J. Hombo, T. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.* 395 (1995) 45.
9. I. G. Casella, M.R. Guascito, *J. Electroanal. Chem.* 476 (1999) 54.
10. D. Tench, L.F. Warren, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 869.
11. Y. Matsumoto, T. Sasaki, J. Hombo, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 738.
12. Y. D. Chen, R.N. Noufi, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1447.
13. Y. Matsumoto, H. Ohmura, T. Goto, *J. Electroanal. Chem.* 399 (1995) 91.
14. K. Behl, J.E. Toni, *J. Electrochem. Soc.* 31 (1971) 63.
15. T. Kuk, Y.S. Song, S.I. Suh, J. Y. Kim, K. Kim, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 630.
16. N. S. McIntyre, D.D. Johnston, L.L. Coastworth, R.D. Davidson, J.R. Brown, *Surface and Interface Analysis* 15 (1990) 265.
17. T.J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice, *Surface Science* 59 (1976) 413.
18. P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson, Paris (1963) 309.
19. G.C. Silva, C.S. Fugivara, G. Tremoliosi Filho, P.T.A Sumodjo, A.V. Benedetti, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1875.
20. V.M. Jimenez, A. Fernandez, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 71 (1995) 61.
21. N.S. McIntyre, M.G. Cook, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 2208.
22. A. Galtayries, J. Grimblot, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 98-99 (1999) 267.

23. K. M. Ismail, W. A. Badawy, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1303.
24. D. David, R. Caplan, *Méthodes Usuelles de Caractérisation des Surfaces*, Eyrolles, Paris (1988) 58.
25. L. C. Schumacher, I. B. Holzhueter, I. R. Hill, M. J. Dignam, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 975.
26. T. Kessler, A. Visintin, M.R. de Chialvo, W.E. Triaca, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* 261 (1989) 315.
27. K. Nakaoka, M. Nakayama, K. Ogura, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) C159.
28. K.-I., Ota, S. Mitsushima, S. Sato, S. Asano, H. Yoshikate, N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 667.
29. T. Fukui, H. Okawa, T. Tsunooka, *J. Power Sources* 71 (1998) 239.
30. K.-I., Ota, Y. Takeishi, S. Shibata, H. Yoshikate, N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3222.
31. L. Mendoza, V. Albin, M. Cassir, A. Galtayries, *J. Electroanal. Chem.* 548 (2003) 95.
33. R. J. Gummow, D.C. Liles, M.M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.* 28 (1993) 235.
34. J. Van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, T. S. Turner, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 6090.
35. J. P. Kemp, P.A. Cox, *J. Phys. Condens. Matter.* 2 (1990) 9653.
36. M. T. Czyzyck, R. Potze, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 3729.
37. M. Oku, *J. Solid State Chem.* 23 (1978) 177.
38. L. Giorgi, E. Simmonetti, R. Giorgi, Th. D. Makris, *Proc. of the 3rd International Symposium of new materials for Electrochemical systems*, July 4-8, 1999, Montreal, Canada.
39. B. Malinowska, *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris (1996).
40. Y. S. Yacisi, J.R. Selman, *Solid State Ionics* 124 (1999) 149.
41. C. Belhomme, *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris (2000).
42. T. Fukui, S. Ohara, H. Okawa, T. Hotta, M. Naito, *J. Power Sources* 86 (2000) 340.
43. K. Takizawa, A. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1034.

44. S.W. Nam, S.G. Kim, I.H. Oh, T.H. Lim, H.Y. Ha, S.A. Hong, K. Kim, H.C. Lim, Carbonate Fuel Cell Technology V, I. Uchida et al., Editors PV 99-20, p.253. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1999).
45. S.T. Kuk, Y.S. Song, K. Kim, J. Power Sources 83 (1999) 50.
46. P. Tomczyk, H. Sato, K. Yamada, T. Nishina, I. Uchida, J. Electroanal. Chem. 391 (1995) 125.
47. P. Tomczyk, J. Wyrna, M. Mosialek, J. Electroanal. Chem. 463 (1999) 78.
48. R.C. Makkus, K. Hemmes, J.H.W. de Wit, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 3429.
49. K. Janowitz, M. Kah, H. Wendt, Electrochim. Acta 45 (1999) 1025.
50. B. Malinowska, M. Cassir, J. Devynck, J. Power Sources 63 (1996) 27.
51. T. Nishina, K. Takizawa, I. Uchida, J. Electroanal. Chem. 263 (1989) 87.
52. M. D. Ingram, B. Baron, J. Janz, Electrochim. Acta 11 (1966) 1629.
53. C. Belhomme, J. Devynck, M. Cassir, J. Electroanal. Chem. 545 (2003) 7.

Chapitre III.

1. M. Pourbaix. Atlas d'Equilibres Electrochimiques. Gauthier-Villars, Paris (1963)
2. F. Baes, R.E. Mesmer. The Hydrolysis of Cations. Wiley, New-York (1976).
3. N.V. Plyasunova, Y. Zhang, M. Muhammed, Hydrometallurgy 48 (1998) 153.
4. J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. CODATA Keys Values for Thermodynamics. Hemisphere Publishing Corp. New-York. (1989).
5. I. Barin, Thermochemical data of pure substances. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1989).
6. M. Kh. Karapet'yants, M. L. Karapet'yans Thermodynamic constants of inorganic and organic compounds. Ann Arbor- Humprey Science Publishers, London, (1970).
7. E. Shock, H. Helgeson, Geochim. Cosmochim. Acta 52 (1988) 2009. + Errata Geochim. Cosmochim. Acta 53 (1989) 215.
8. H. Haug, Canadian Metal. Quartely 28 (1989) 225.

9. C. M. Criss, J.W. Cobble, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5385.
10. C. M. Criss, J.W. Cobble, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5390.
11. W. L. Marshall, E.U. Franck, *J. Phys. Ref. Data* 10 (1981) 295.
12. R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82th ed., The Chemical Rubber Company (2002).

Chapitre IV.

1. C. Yuh, R. Johsen, M. Farooque, H. Maru, *J. Power Sources* 56 (1995) 1.
2. R.H. Arendt, *J. Electrochem.Soc.* 129 (1982) 942.
3. C. Belhomme, Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris (2000).
4. R.J. Moore, J. White, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1393.
5. A.J. Bosman, C. Crevecoeur, *Phys. Rev.* 144 (1966) 763.
6. EG&G Services Parsons, Inc., Science Applications International Corporation, "Fuel Cell Handbook (Fifth Edition)", U.S. Department of Energy, USA, (2000).
7. S. Mitsushima, K. Matsuzawa, N. Kamiya, K.I. Ota, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3823.
8. R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82th ed., The Chemical Rubber Company (2002).
9. P. Tomczyk, J. Wyrna, M. Mosialek, *J. Electroanal. Chem.* 463 (1999) 78.
10. J.R. Selman, H.C. Maru, in : G. Mamantov, J. Braustein (Eds.), *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 4, Plenum Press, NY, 1981, p. 159.
11. T. Nishina, K. Takisawa, I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.* 263 (1989) 87.
12. T. Fukui, S. Ohara, H. Okawa, T. Hotta, M. Naito, *J. Power Sources* 86 (2000) 340.
13. K. Takizawa, A. Hagiwara, *J. Electrochem.Soc.* 148, 9 (2001) A1034.
14. S.W. Nam, S.G. Kim, I.H. Oh, T.H. Lim, H.Y. Ha, S.A. Hong, K. Kim, H.C. Lim, *Carbonate Fuel Cell Technology V*, I. Uchida et al., Editors PV 99-20, p.253. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1999).
15. S.T. Kuk, Y.S. Song, K. Kim, *J. Power Sources* 83 (1999) 50.

16. 15. T. Kuk, Y.S. Song, S.I. Suh, J. Y. Kim, K. Kim, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 630.
17. L.J. Chen, C.J. Lin, X. Cheng, Z.D. Feng, *Solid State Ionics* 148 (2002) 539.
18. J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris (1989).

Chapitre V.

1. V. Chauvaut, Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris (1998).
2. V. Chauvaut, M. Cassir, Y. Denos, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1991.
3. V. Chauvaut, E. Duval, B. Malinowska, M. Cassir, P. Marcus, *J. of Materials Sciences*, 34 (1999) 2015.
4. V. Chauvaut, M. Cassir, *J. Electroanal. Chem.* 474 (1999) 9.
5. V. Chauvaut, V. Albin, H. Schneider, M. Cassir, H. Ardéléan, A. Galtayries, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1405.
6. L. Daza, C. M. Rangel, M.T. Cassais, M. J. Martinez, J. A, Alonso, *J. Power Sources* 86 (2000) 329.
7. M. Escudero, Thèse Universidad Autonoma de Madrid, Espagne (2002).
8. F. Perry, A. Billard, C. Frantz, *Surf. Coat. Technol.*, 94-95 (1997) 339.
9. F. Lapostolle, T. H. Loï, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 574.
10. O. Treichel, V. Kirchhoff, *Surf. Coat. Technol.* 123 (2000) 268.
11. K. Okimura, *Surf. Coat. Technol.* 135 (2001) 286.
12. D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G.I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.* 156 (2000) 200.
13. P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome IX, Masson, Paris (1964).
14. L. A. Bursill, M.G. Blanchin, *J. Physics Lett.* 44 (1983) L165.
15. C. Belhomme, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2000).
16. S. Roure, F. Czerwinsky, A. Petric, *Oxidation of metals* 42 (1994) 75.
17. M. F. Stroosnijder, V. Guttman, T. Fransen, J.H.W. de Witt, *Oxidation of metals* 33 (1990) 371.

18. H. L. Tuller, A.S. Nowick, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3114.
