

Films minces de Co_3O_4 et NiCo_2O_4 obtenus par nébulisation réactive (spray) pour l'électrocatalyse.

II. Etude par voltampérométrie cyclique

M. HAMDANI, J. F. KOENIG, P. CHARTIER*

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide, U.A. au C.N.R.S. n° 405, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

Received 9 September 1987; revised 19 January 1988

On monte en électrodes des films minces de Co_3O_4 et NiCo_2O_4 préparés par nébulisation réactive (spray) sur des substrats conducteurs, et on les étudie en voltampérométrie cyclique dans KOH 1 M. Les couples rédox de surface qui sont mis en évidence, $\text{CoO}_2/\text{CoOOH}$ et $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, se comportent comme des couples rédox confinés à la surface du matériau. Leur cinétique est limitée par un processus de diffusion à l'intérieur de la couche de confinement.

Thin Co_3O_4 and NiCo_2O_4 films were prepared by reactive spraying on conductive substrates and were studied by cyclic voltammetry in 1 M KOH. The surface redox couples which are involved, $\text{CoO}_2/\text{CoOOH}$ and $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, behave like confined redox couples at the surface of the material. Their kinetics are limited by a diffusion process inside the confinement layer.

1. Introduction

Les oxydes mixtes de certains métaux de transition [1-6] ont été identifiés ces dernières années comme étant de bons électrocatalyseurs pour la réduction électrochimique de l'oxygène et pour l'oxydation de l'eau. C'est en particulier le cas des oxydes à base de cobalt qui possèdent une structure cristallographique de type spinelle, tels que Co_3O_4 et NiCo_2O_4 .

Nous avons étudié par voltampérométrie cyclique, en milieu KOH 1 M, les films d'oxydes Co_3O_4 et NiCo_2O_4 préparés par nébulisation réactive (spray) [7]. Les pics observés sur les voltampérogrammes mettent en évidence des couples rédox électroactifs qui correspondent à des degrés d'oxydation de Ni et Co présents à la surface. Nous avons comparé le comportement électrochimique des films Co_3O_4 et NiCo_2O_4 à celui de films colloïdaux des hydroxydes de Co(II) et de Ni(II). Cette étude a pour but de mieux comprendre l'activité électrocatalytique des oxydes.

Si les résultats de la littérature concordent pour Co_3O_4 , il n'en est pas de même pour NiCo_2O_4 au sujet duquel une controverse subsiste quant au nombre de pics anodiques dans le domaine de potentiel qui précède le dégagement de l'oxygène. Haenen *et al.* [8], Rasiyah *et al.* [9], ont observé deux pics anodiques, alors que Carugati *et al.* [2, 10] n'ont observé qu'un seul pic.

2. Partie expérimentale

La préparation par nébulisation réactive et les propriétés physiques des films minces de Co_3O_4 et NiCo_2O_4

sont décrites en détail dans la partie I [7]. Le gaz vecteur utilisé est l'argon. La température de préparation est fixée à 400°C. Une sous-couche de CdO, également préparée par nébulisation réactive [11, 12] est utilisée pour améliorer la conduction des électrodes. Ces dépôts sont montés en électrode en réalisant un contact électrique entre l'oxyde et un collecteur en cuivre (fil de diamètre 1 mm) au moyen d'une goutte de laque d'argent (Demetron). Après séchage, on réalise la tenue mécanique avec une colle Araldite de telle façon que la surface frontale de l'électrode soit de 2 cm².

Les couches minces colloïdales d'hydroxydes de nickel [13] et de cobalt [14, 15] sont obtenues par immersions successives d'un embout en platine d'électrode tournante dans KOH 1 M et ensuite dans une solution de nitrate 0,1 M de cobalt ou de nickel. L'embout de platine est plongé dans chaque solution pendant 5 s et le nombre d'immersions varie entre 3 et 5. Ensuite l'électrode est séchée sous vide primaire pendant 4 h pour améliorer l'adhérence du film sur le substrat de platine.

Le montage électrochimique utilisé comprend un potentiostat Bruker Modèle ECP 135, avec générateur de signaux, un millivoltmètre Tacussel Minisis 6000, et une table traçante Ifelec (type IF 3802). Ces expériences sont faites dans KOH 1 M et à température ambiante sauf indication contraire. Le volume de l'électrolyte est environ 30 cm³ désoxygéné par un barbotage d'argon.

L'électrode de référence utilisée est l'électrode Hg/HgO dans KOH 1 M.

* A qui la correspondance doit être adressée.

2.1 Comportement électrochimique des couches minces Co_3O_4 et NiCo_2O_4 obtenues par nébulisation réactive

2.1.1. Voltampérométrie cyclique de Co_3O_4 . La Fig. 1 montre le type de voltampérogramme que nous avons obtenu sous atmosphère d'argon, en solution KOH 1 M, avec un film de Co_3O_4 déposé sur une sous-couche d'oxyde de cadmium. Ce voltampérogramme est identique à celui obtenu par Efremov *et al.* [16] dans KOH 1 M, mais avec Co_3O_4 pulvérulent, préparé également par décomposition thermique des nitrates à 350°C .

Ceci tend à prouver que l'emploi de CdO comme sous-couche collectrice est sans influence sur les processus électrochimiques des couches d'oxydes mixtes, comme on le suppose tout au long de ce travail.

Le potentiel d'abandon était compris entre $-0,05$ et 0 V (Hg/HgO). La caractéristique essentielle du voltampérogramme est l'existence d'un pic anodique (A_1) à $0,52\text{ V}$ (Hg/HgO), suivi par le dégagement de O_2 à $0,59\text{ V}$ (Hg/HgO). Au balayage retour, un pic cathodique (C_1) existe pratiquement au même potentiel que A_1 , à 10 mV près, soit à $0,51\text{ V}$ (Hg/HgO). Le pic C_1 est le pic de réduction de l'espèce oxydée en A_1 , comme le démontre le fait qu'il n'existe et qu'il ne se développe que si A_1 a été préalablement obtenu en élevant suffisamment le potentiel limite supérieure du balayage aller (courbes pointillées, Fig. 1).

L'intégration du pic A_1 pour des durées de contact croissantes de l'oxyde avec KOH 1 M (effectuée en estimant graphiquement la ligne de base) a montré que la charge finissait par se stabiliser à une valeur de $0,6\text{ mC cm}^{-2}$ environ au bout de 20 min, après être

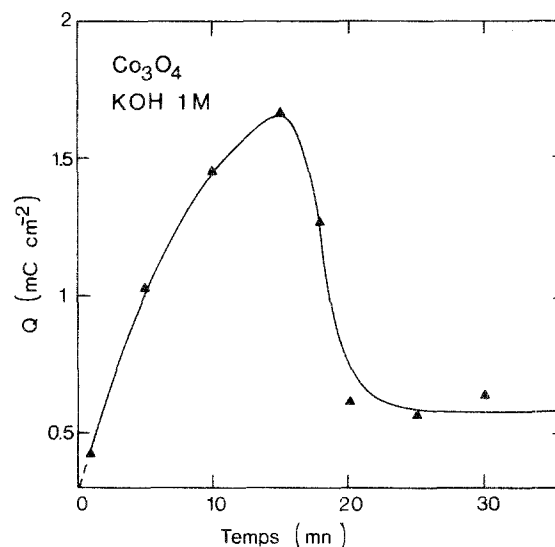


Fig. 2. Charge sous le pic A_1 (Fig. 1) en fonction de la durée de contact avec l'électrolyte.

passée par un maximum très prononcé vers 15 min (Fig. 2). En supposant que la réaction rédox qui est responsable des pics A_1/C_1 soit monoélectronique, la charge stabilisée correspond à $6 \times 10^{-9}\text{ mol cm}^{-2}$ d'espèce électroactive. La charge sous C_1 varie parallèlement à celle sous A_1 .

Dans le but d'interpréter les pics A_1/C_1 , nous avons effectué, à partir du potentiel de repos ($-0,05\text{ V}$ (Hg/HgO)), un balayage cyclique en partant tout d'abord vers les potentiels plus négatifs (a \rightarrow b, c, Fig. 3) jusqu'à -1 V (Hg/HgO). A partir de $-0,8\text{ V}$ (Hg/HgO) environ, le courant cathodique observé correspond à la réduction de l'oxyde en volume, c'est à dire à la destruction de la maille spinelle. Le phénomène remarquable est qu'au balayage retour,

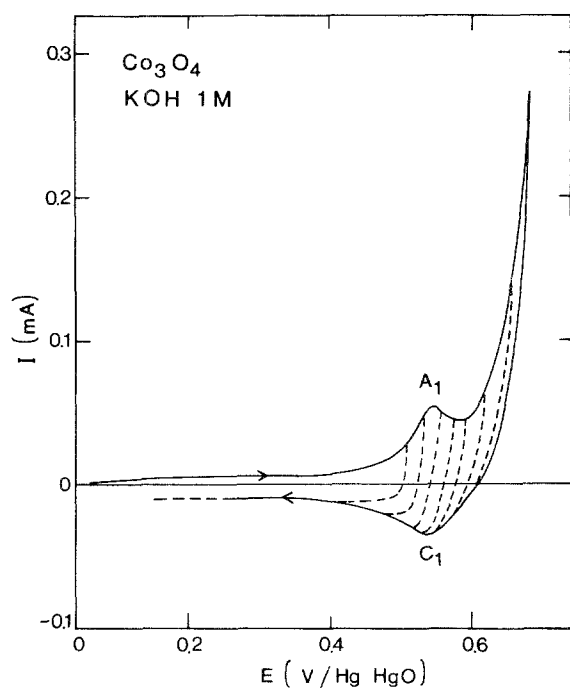


Fig. 1. Film mince Co_3O_4 préparé par nébulisation réactive ($S = 2\text{ cm}^2$); balayage cyclique dans KOH 1 M; $E_{\text{départ}} = 0,05\text{ V}$ (Hg/HgO) et premier balayage vers les potentiels plus positifs; $v = 35\text{ mV s}^{-1}$.

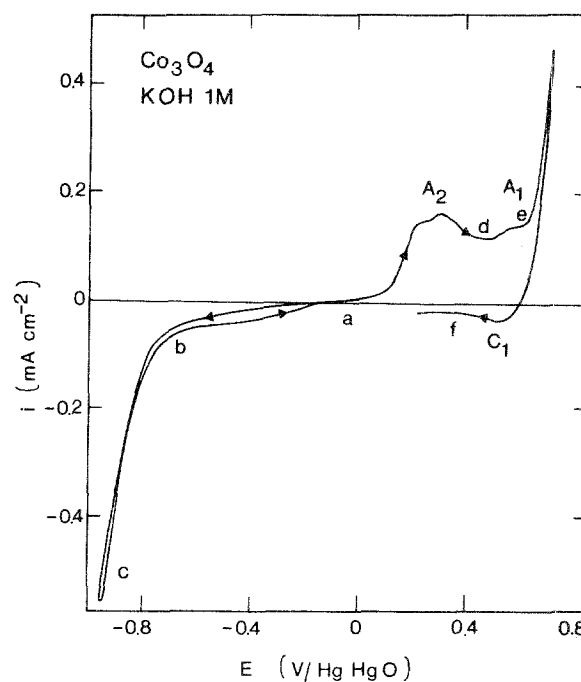


Fig. 3. Voltampérogramme cyclique comme (Fig. 1), mais avec pré-réduction ($E_{\text{départ}} = 0,05\text{ V}$ (Hg/HgO) et premier balayage vers les potentiels négatifs).

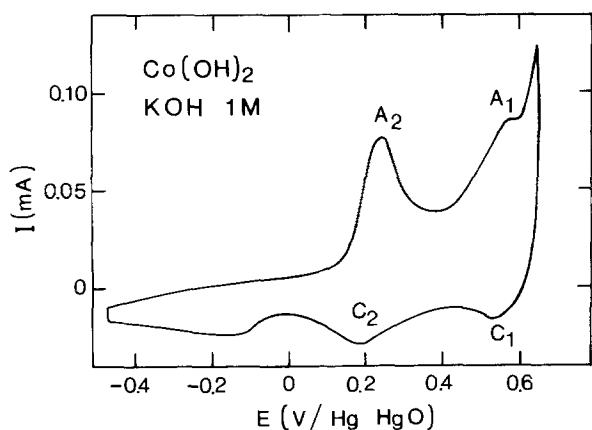


Fig. 4. Film mince $\text{Co}(\text{OH})_2$ sur Pt, préparé par trempage ($S = 0,03 \text{ cm}^2$) balayage cyclique dans $\text{KOH } 1 \text{ M}$; $E_{\text{départ}} = -0,45 \text{ V}$ (Hg/HgO) $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$.

un nouveau et large pic apparaît, A_2 , vers $0,2 \text{ V}$ (Hg/HgO) (a \rightarrow d, Fig. 3). Ce pic, qui semble lui-même résulter de la surimposition de deux pics, interpénètre le pic A_1 , qui est toujours présent ainsi que le pic C_1 . Aucun de ces pics (Fig. 1 et Fig. 3) n'est sensible à l'agitation de l'électrolyte ou de l'électrode (vibration).

Dans un but de comparaison, la Fig. 4 montre le voltampérométrie de films minces colloïdaux d'hydroxyde cobaltéux $\text{Co}(\text{OH})_2$, précipités sur Pt. On remarque que, malgré la fixation de la limite inférieure du potentiel à $-0,45 \text{ V}$ (Hg/HgO) seulement (évitant ainsi la réduction de $\text{Co}(\text{II})$ en un degré plus bas d'oxydation), on obtient la même allure de courbe que Fig. 3, où Co_3O_4 est pré-réduit. Ceci revient à dire qu'avec $\text{Co}(\text{OH})_2$ le pic anodique A_2 est présent dès le premier balayage vers les potentiels positifs, sans qu'il y ait besoin d'une pré-réduction du matériau. Meier *et al.* [14, 15] ont présenté des voltampérométries similaires de films $\text{Co}(\text{OH})_2$ précipités sur graphite.

Revenant à Co_3O_4 (Fig. 5) les voltampérométries des pics A_1/C_1 obtenus après stabilisation varient avec la vitesse de balayage. Chaque voltampérométrie est reproductible que ce soit avec le nombre de cycles à une vitesse donnée, ou que ce soit avec l'ordre dans lequel on relève les voltampérométries aux différentes vitesses.

Un certain nombre d'observations semi-quantitatives peuvent être faites. Les courants de pics sont proportionnels à la vitesse v de balayage jusqu'à 60 mV s^{-1} , puis varient linéairement avec $v^{1/2}$ aux vitesses $v > 60 \text{ mV s}^{-1}$, Fig. 6A et 6B. Les courants de pics anodiques sont plus importants que les courants de pics cathodiques: $I_p/I_c = 0,7$. Les écarts ($E_{p_a} - E_{p_c}$) sont compris entre 15 et 35 mV jusqu'à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, et augmentent avec v au-delà. La largeur de pics est estimée 110 mV à partir de $2 \times (E_{p_a} - E_{p_{a/2}})$, $E_{p_{a/2}}$ étant le potentiel à mi-hauteur du pic anodique. Les charges anodiques et cathodiques, Q_a et Q_c diminuent, quand la vitesse de balayage augmente, depuis $0,6 \text{ mC cm}^{-2}$ jusqu'à se stabiliser à $0,20\text{--}0,25 \text{ mC cm}^{-2}$ à partir de 30 mV s^{-1} (Fig. 7). Enfin nous avons observé que le potentiel moyen des pics ($E_{p_a} + E_{p_c}$)/2 varie, avec le pH de 60 mV upH^{-1} .

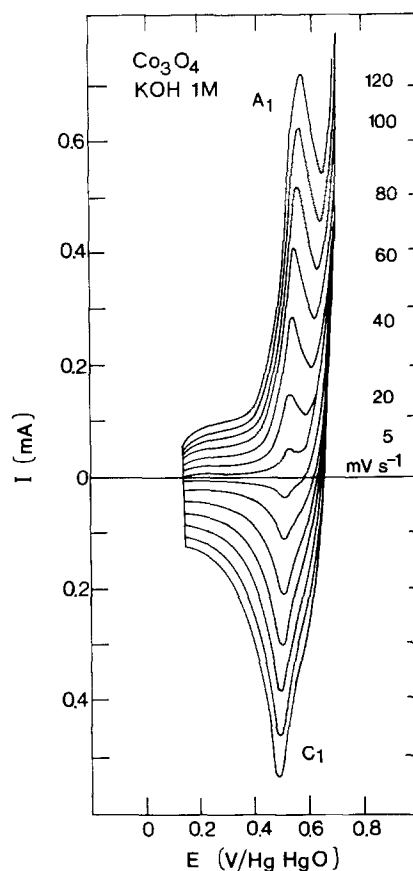


Fig. 5. Voltampérométrie cyclique de la Fig. 1, mais $E_{\text{départ}} = 0,15 \text{ V}$ (Hg/HgO), $E_{\text{fin}} = 0,7 \text{ V}$ (Hg/HgO), à différentes vitesses de balayage, v , en mV s^{-1} .

2.1.2. Voltampérométrie cyclique de NiCo_2O_4 . Le potentiel d'abandon est compris entre 0 et $0,05 \text{ V}$ (Hg/HgO). La Fig. 8 montre l'existence, comme pour Co_3O_4 , de prépics (A_3, C_3) avant le dégagement de O_2 (vers $0,54 \text{ V}$ (Hg/HgO)). L'écart des potentiels de pic est dans ce cas de 60 mV ($A_3 = 0,430 \text{ V}$ (Hg/HgO), $C_3 = 0,370 \text{ V}$ (Hg/HgO)). La Fig. 9 montre le voltampérométrie obtenu avec pré-réduction de NiCo_2O_4 : il apparaît, comme avec Co_3O_4 , un nouveau pic au même potentiel que le pic A_2 Fig. 3 ($0,2 \text{ V}$ (Hg/HgO)), en plus des pics A_3/C_3 .

La Fig. 10 montre que le voltampérométrie d'un film colloïdal d'hydroxyde de nickel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, précipité sur Pt, présente un prépic anodique avant le dégagement de O_2 , auquel est associé un pic cathodique, aux mêmes potentiels que les pics A_3/C_3 , Fig. 8. Aucun pic correspondant à A_2 n'est observé, ce qui indique bien que le pic A_2 est dû à une espèce propre au cobalt.

Les Figs 11–13 montrent que le comportement de NiCo_2O_4 est sensiblement identique à celui de Co_3O_4 . Le rapport I_p/I_c est $0,6$ environ. Toutefois les écarts ($E_{p_a} - E_{p_c}$) sont plus importants et varient entre 50 et 200 mV suivant v , ainsi que la largeur de pic $2 \times (E_{p_a} - E_{p_{a/2}})$, qui est de $120\text{--}140 \text{ mV}$ environ. Les charges cathodiques et anodiques se stabilisent avec v vers $0,51$ et $0,53 \text{ mC cm}^{-2}$.

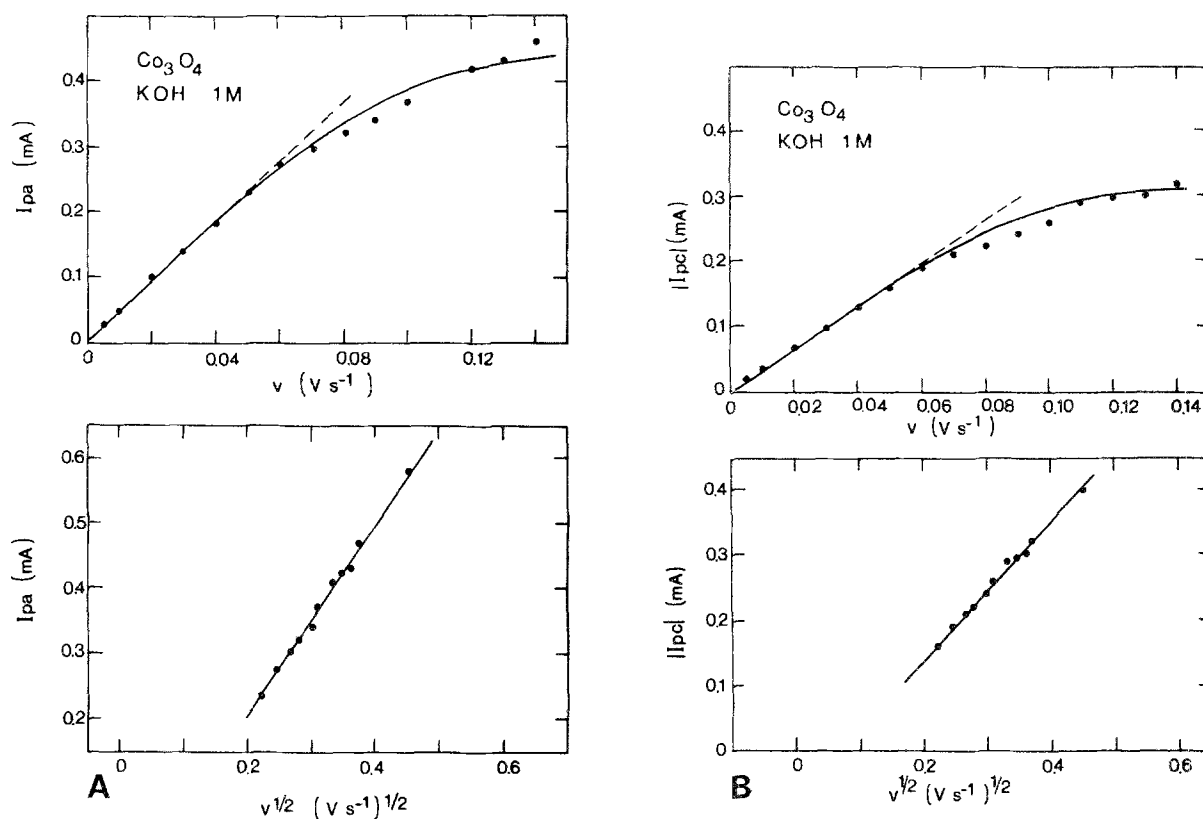


Fig. 6. Variation des courants de pic, Fig. 5, avec la vitesse de balayage. (A) Courants de pic anodiques; (B) courants de pic cathodiques; la ligne de base est estimée manuellement.

3. Discussion

3.1. Aspects qualitatifs

3.1.1. Co_3O_4 . La comparaison de la Fig. 1 avec la Fig. 3 et la Fig. 4 montre que le pic A_2 , qui s'étend de 0,24 à 0,34 V (Hg/HgO), n'existe pas avec Co_3O_4 directement issu de la nébulisation réactive. Le pic A_2 est donc probablement lié à l'oxydation d'une espèce

Co(II) à l'état solide qui est absente dans Co_3O_4 , mais qui est présente dans Co(OH)_2 , et qui est susceptible d'être formée au cours du premier balayage cathodique, entre $-0,45$ et -1 V (Hg/HgO) (Fig. 3). L'oxydation directe de Co_3O_4 est, par conséquent, exclue aux potentiels du pic A_2 .

D'après Carbonio *et al.* [13], le couple rédox Co(III)/Co(II) à l'état solide dans les films d'oxydes ou hydroxydes cobalteux se manifeste dans la région

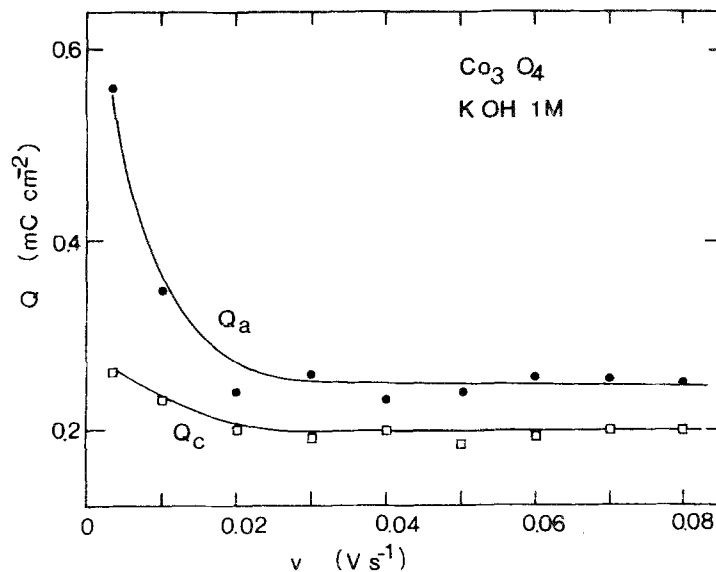


Fig. 7. Evolution de la charge sous les pics anodique (Q_a) et cathodique (Q_c), Fig. 5, avec la vitesse de balayage.

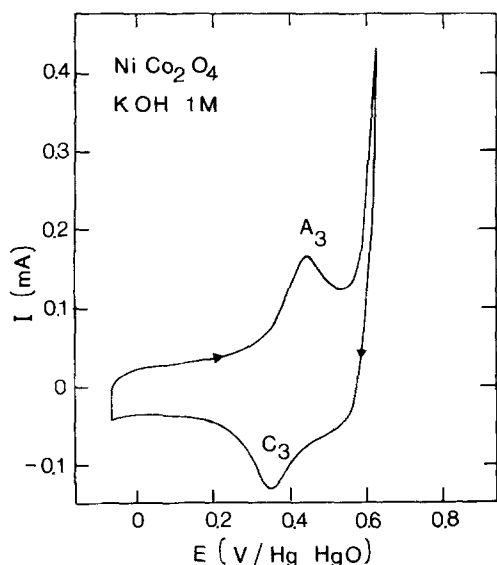


Fig. 8. Film mince NiCo_2O_4 , préparé par nébulisation réactive ($S = 2 \text{ cm}^2$); balayage cyclique dans $\text{KOH } 1 \text{ M}$; $E_{\text{départ}} = -0,10 \text{ V}$ (Hg/HgO); $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$.

des potentiels du pic A_2 , alors que le couple rédox Co(IV)/Co(III) précède la formation de O_2 à des potentiels plus positifs. Les potentiels d'oxydo-réduction sont donnés Tableau I.

Les potentiels auxquels les pics représentatifs de ces réactions peuvent apparaître expérimentalement sont fonction des rapports d'activités à la surface du film et, de plus, l'irréversibilité peut les déplacer vers des potentiels plus positifs. Néanmoins, on voit que, thermodynamiquement, CoO est oxydable à des potentiels moins positifs que Co(OH)_2 .

Benson *et al.* [17] ont mesuré $0,15 \text{ V}$ (Hg/HgO) pour la transition $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoOOH}$ dans $\text{NaOH } 1 \text{ M}$ avec Co(OH)_2 en poudre (bleue) préparé par dépôt

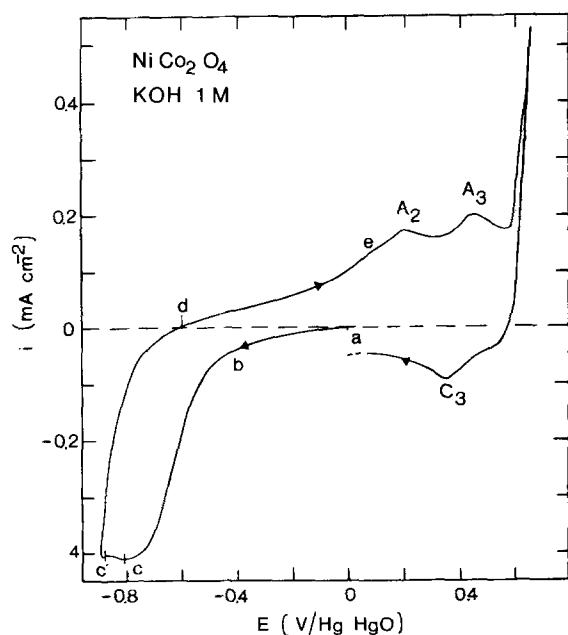


Fig. 9. Voltampérométrie cyclique comme (Fig. 5), mais avec pré-réduction ($E_{\text{départ}} = 0 \text{ V}$ (Hg/HgO)) et premier balayage vers les potentiels négatifs).

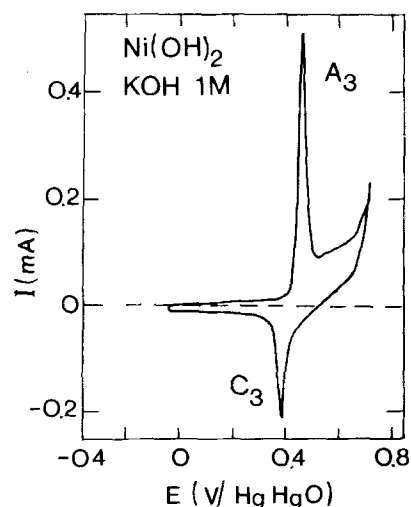


Fig. 10. Film mince Ni(OH)_2 sur Pt, préparé par trempage ($S = 0,03 \text{ cm}^2$); balayage cyclique dans $\text{KOH } 1 \text{ M}$; $E_{\text{départ}} = 0 \text{ V}$ (Hg/HgO), $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$.

cathodique. Par analyse X, ils n'ont observé que CoOOH comme produit de l'oxydation, et pas Co(OH)_3 . Cowling et Riddiford [18] ont mesuré un seuil à $0,18 \text{ V}$ (Hg/HgO) pour la même réaction sur un fil de Co . Behl et Toni [19] ont indexé par voltampérométrie cyclique un pic à $0,30 \text{ V}$ (Hg/HgO) aux seuls couples CoOOH/CoO et $\text{CoOOH}/\text{Co(OH)}_2$, et ont écarté le couple $\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4$.

Une particularité assez commune à tous les voltampérométries cycliques qui ont été publiés dans la

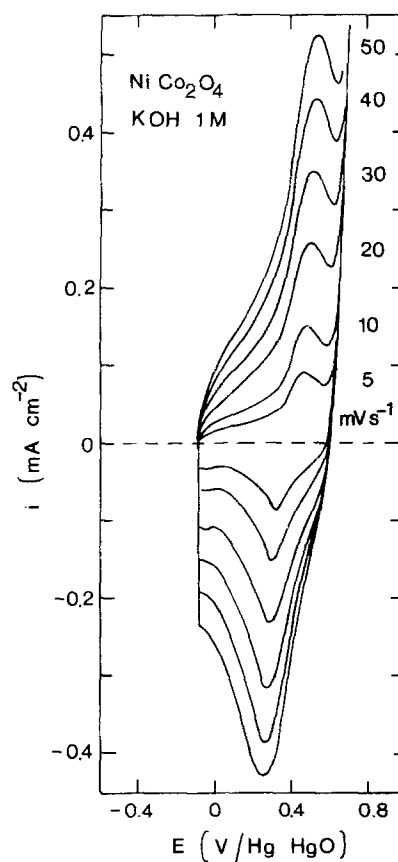


Fig. 11. Voltampérométrie cyclique de la Fig. 8, mais $E_{\text{départ}} = -0,10 \text{ V}$ (Hg/HgO), $E_{\text{final}} = 0,7 \text{ V}$ (Hg/HgO) à différentes vitesses de balayage, v , en mV s^{-1} .

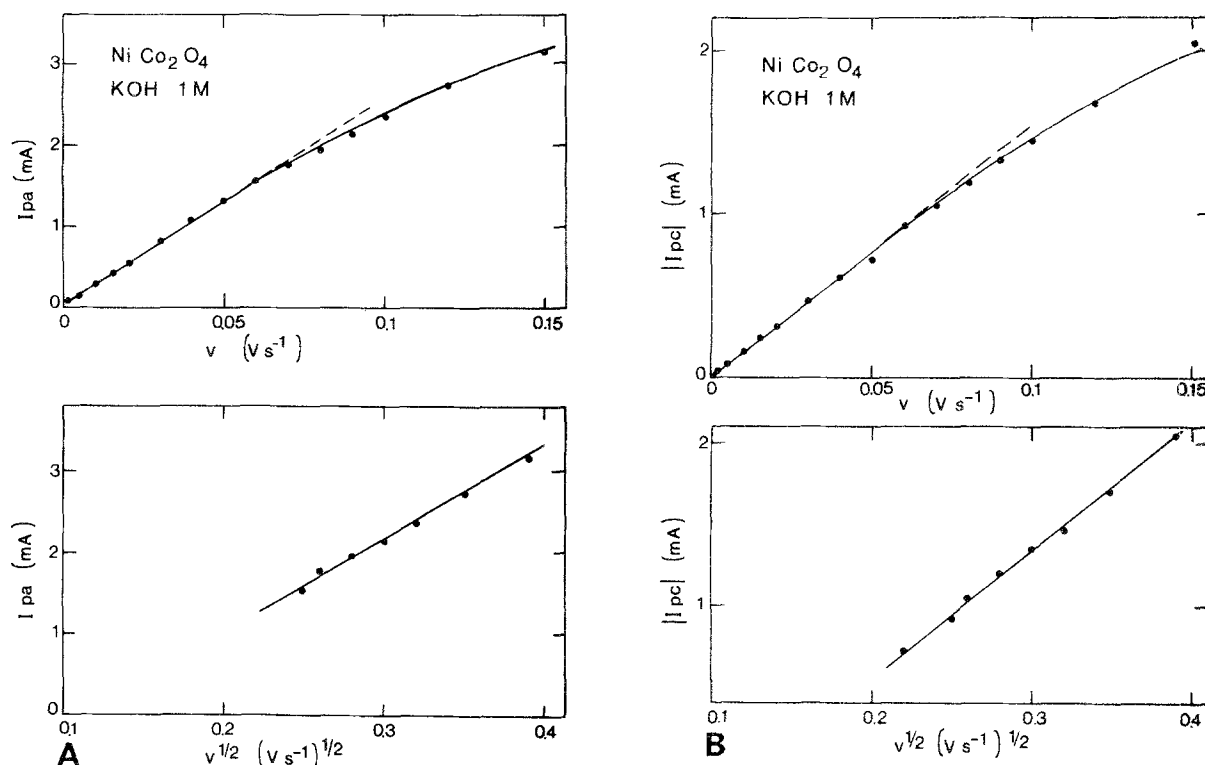


Fig. 12. Variation des courants de pic, Fig. 11, avec la vitesse de balayage. (A) Courants de pic anodiques; (B) courants de pic cathodiques; la ligne de base est estimée manuellement.

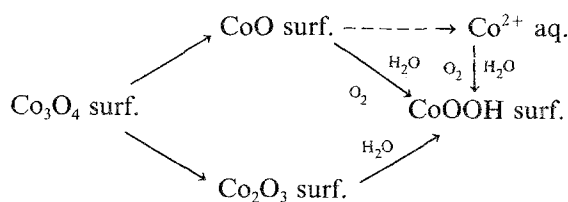
littérature [14, 15] avec le système Co/KOH est la forte irréversibilité des transformations entre les différents états d'oxydation. Cette irréversibilité se traduit par l'assymétrie entre le pic d'oxydation et le pic de réduction, c'est à dire qu'on observe une intensité des courants du pic de réduction plus faible que celle des courants du pic d'oxydation.

En conclusion, le pic A_2 (Fig. 3) est dû essentiellement au couple $\text{CoOOH}/\text{Co}(\text{OH})_2$ et, dans une moindre mesure, au couple CoOOH/CoO . CoO et $\text{Co}(\text{OH})_2$ sont produits par la réduction électrochimique de Co_3O_4 . Ce CoO pourrait s'hydrater progressivement en $\text{Co}(\text{OH})_2$, mais sous une forme probablement dif-

férente de celle qui est issue directement de la réduction de Co_3O_4 .

Quand on procède à une pré-réduction (Fig. 3), on constate que l'intensité du pic A_1 varie comme celle du pic A_2 , ce qui signifie que le pic A_1 est certainement associé à la quantité de CoOOH oxydable formé par A_2 . D'autre part, CoOOH est probablement le seul produit de l'oxydation en A_2 , comme nous venons de le discuter. Par conséquent, en absence de pré-réduction, Fig. 1, il faut conclure qu'une couche superficielle de CoOOH se forme spontanément au contact de Co_3O_4 avec l'électrolyte. Une évidence de ce phénomène est l'augmentation avec le temps de contact de l'aire sous le pic A_1 , au moins pendant les 15 premières min (Fig. 2): cette augmentation est directement due à la formation de CoOOH à la surface de Co_3O_4 .

La formation de CoOOH à la surface de Co_3O_4 se produit selon trois processus qu'on peut résumer par le schéma:



On voit que CoOOH est issu de la dismutation de Co_3O_4 en surface [20], suivi de (i) l'oxydation de CoO surf. selon:

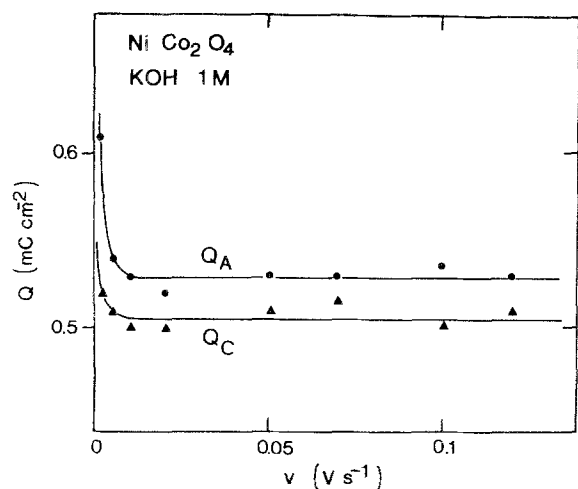
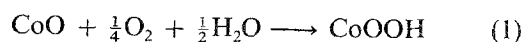
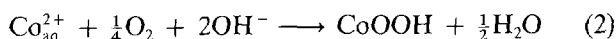


Fig. 13. Evolution de la charge sous les pics anodiques (Q_a) et cathodiques (Q_c), Fig. 11, avec la vitesse de balayage.

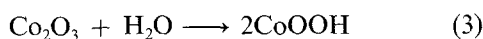
Tableau I. Potentiels standards de quelques couples rédox du cobalt, d'après [14, 15]

Equilibres rédox	E^0 (V (Hg/HgO))
$\text{CoOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,05
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{CoO} + 2\text{OH}^-$	-0,37
$\text{CoOOH} + e^- \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{OH}^-$	-0,17
$\text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{CoOOH} + \text{OH}^-$	0,55

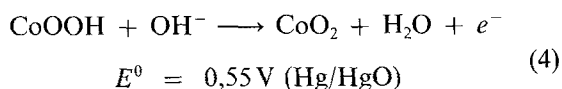
et de Co^{2+} aqueux dissout selon, globalement,



et (ii) l'hydratation de Co_2O_3 surf. selon:



D'après Meier *et al.* [14, 15] la transition $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(IV)}$ précéderait la formation de O_2 sur Co métallique. Behl et Toni [19] ont attribué un pic à 0,44 V (Hg/HgO) sur électrodes de Co métallique dans KOH à la réaction:



On constate, Fig. 1, que l'accord est bon entre ce potentiel rédox standard et celui des pics A_1/C_1 , qui correspondent donc très certainement au couple $\text{CoOOH}/\text{CoO}_2$.

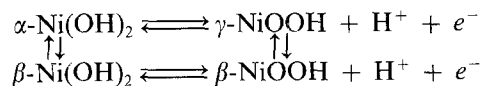
La décroissance de la charge sous le pic A_1 après 15 mn environ (Fig. 2) peut s'expliquer par une dissolution partielle de CoOOH ou par un effet de vieillissement créant une forme moins active de CoOOH . Le fait important est que l'électrode Co_3O_4 se stabilise après 20–25 mn de façon très reproductible.

3.1.2. NiCo_2O_4 . On constate, d'après les Figs 8 et 10, qu'un seul couple rédox, caractérisé par les pics A_3/C_3 , se manifeste avec Ni(OH)_2 (Fig. 10) comme avec NiCo_2O_4 non pré-réduit (Fig. 8). La pré-réduction, par contre, fait apparaître sur NiCo_2O_4 , les pics A_2/C_2 , qui correspondent aux couples CoOOH/CoO et $\text{CoOOH}/\text{Co(OH)}_2$: la pré-réduction de NiCo_2O_4 provoque, en surface, la formation de Co(OH)_2 à côté de celle de Ni(OH)_2 . Les pics A_3/C_3 sont donc attribuables au couple $\text{Ni(III)}/\text{Ni(II)}$ d'après l'expérience de la Fig. 10, mais on ne peut exclure une participation, aux mêmes potentiels, d'un couple $\text{Co(IV)}/\text{Co(III)}$.

Rasiyah *et al.* [9] ont obtenu un voltampérogramme similaire, mais ils ont observé que la résolution des pics A_2 et A_3 était fonction de la vitesse de balayage (un seul large pic à 18 mVs^{-1}), ce que nous n'avons pas observé. Haenen *et al.* [8] ont également obtenu la même allure de voltampérogramme que celui de la Fig. 9, mais celui-ci, après 15 h de dégagement de O_2 , se transforme en celui de la Fig. 8: leur oxyde aurait contenu CoO et NiO transformés en NiCo_2O_4 par oxydation anodique [21]. Trasatti *et al.* [2, 10] ont montré l'influence de la température de préparation de

couches minces NiCo_2O_4 sur Ti, ainsi que l'effet du vieillissement et du traitement acide sur la charge du pic anodique. La charge est d'autant plus élevée que les électrodes sont neuves, elle diminue avec le traitement acide, et elle est fonction de la température de préparation.

Carbonio *et al.* [13] ont montré que les réactions qui font intervenir le couple $\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ ont lieu dans le domaine de potentiel compris entre 0,3 et 0,6 V (Hg/HgO) qui précède le dégagement de O_2 dans KOH 1 M; Maximovitch et Durand [22] donnent 0,4 V (Hg/HgO). Barnard *et al.* [23, 24] ont donné les potentiels d'équilibres relatifs aux différentes variétés de Ni(OH)_2 et NiOOH en fonction de la concentration en KOH, et distinguent variétés 'actives' et 'non-actives'. On aurait, pour $\gamma\text{-NiOOH}/\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 0,395 V (Hg/HgO) (variétés actives) et 0,443 V (Hg/HgO) (variétés non-actives), et pour $\beta\text{-NiOOH}/\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 0,443 V (Hg/HgO) (variétés actives) et 0,471 V (Hg/HgO) (variétés non-actives). Visscher et Barendrecht [21] ont obtenu un pic d'oxydation avec $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ à un potentiel de 70 mV plus positif qu'avec $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, accompagné d'une activité electrocatalytique plus importante de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ vis-à-vis de l'oxydation de H_2O . Le schéma suivant (cycle de Bode) est généralement admis [25–30] pour l'oxydation et la transformation de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$:



entre 0,50 et 0,55 V (Hg/HgO). L'oxydation de Ni(OH)_2 conduit à $\beta\text{-NiOOH}$ avant de donner $\gamma\text{-NiOOH}$ [30–32].

Différents auteurs ont admis la formation de Ni^{4+} à côté de celle de Ni^{3+} , le rapport $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ augmentant avec le potentiel [13, 33, 34] et la température [33, 34]. (Ni^{4+} serait moins actif, cependant, que Ni^{3+} pour l'oxydation de H_2O [12, 34].) Rasiyah *et al.* [9] ont obtenu deux pics avec NiCo_2O_4 en voltampérométrie cyclique avant la formation de O_2 dans KOH 5 M. Par coulométrie à potentiel contrôlé ils ont déduit que ces pics correspondraient à des transformations $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$, $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(III)}$ et $\text{Ni(III)} + \text{Co(III)} \rightarrow \text{Ni(IV)} + \text{Co(IV)}$.

La réaction correspondant aux pics A_3/C_3 (Fig. 5) est donc principalement:



Toutefois, on ne doit pas exclure une contribution d'espèces Ni(IV) , Co(III) et Co(IV) .

3.2. Aspects quantitatifs

Les résultats exposés par les Figs 5–7 (Co_3O_4) et les Figs 11–13 (NiCo_2O_4) nous paraissent pouvoir s'interpréter en terme de réponse de courant à un balayage cyclique de potentiel d'un couple rédox confiné à la surface d'une électrode dans une couche d'épaisseur déterminée, contrôlée ou non par la diffusion d'une espèce ([30, 35] et références citées).

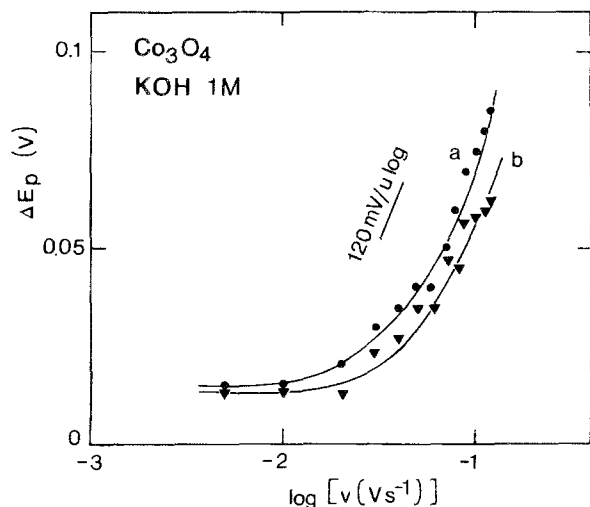
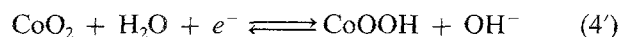


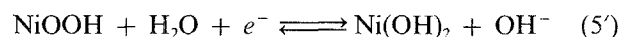
Fig. 14. Variation de l'écart entre les pics anodique et cathodique, Fig. 5, avec le logarithme de la vitesse de balayage: (a) sans correction de la chute ohmique; (b) avec correction de la chute ohmique; $R_s = 27 \Omega$, déterminée par mesure d'impédance complexe.

Co_3O_4 (dont les pics sont plus étroits et mieux définis que pour NiCo_2O_4) illustre le mieux cette situation; en particulier, la Fig. 14 montre la variation avec $\log v$ de l'écart des pics $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c}$ corrigé de la chute ohmique à travers la couche. On voit que, ΔE_p est indépendant de v dans la région où les courants de pic I_p sont proportionnels à v , mais tend à varier linéairement avec $\log v$ dans la région où les courants de pics sont proportionnels à $v^{1/2}$. La pente $d \Delta E_p / d \log v = 120 \text{ mV/u log}$ s'accorde bien avec la valeur théorique d'une pente de Tafel, $2,3RT/\alpha nF$, avec $\alpha = 0,5$ et $n = 1$, à 25°C .

Comme, pour Co_3O_4 , la réaction A_1/C_1 est la réaction rédox:



et pour NiCo_2O_4 , la réaction A_3/C_3 est la réaction:



la limitation par la diffusion, qui se manifeste aux vitesses les plus élevées par la variation linéaire de I_p avec $v^{1/2}$, est due à la diffusion des OH^- et H_2O à travers le volume de confinement en surface des couples $\text{CoO}_2/\text{CoOOH}$ et $\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2$.

Si on admet ces hypothèses, on peut estimer les coefficients de diffusion, D , à partir de la relation classique de la voltampérométrie en phase homogène [36] $I_p = S \times 2,69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C v^{1/2}$, avec I_p en ampères et, dans notre cas $n = 1$, $S = 2 \text{ cm}^2$ et C , la concentration volumique en surface des espèces électroactives confinées (en mol cm^{-3}). Si on suppose que l'épaisseur de confinement est $0,1 \mu\text{m}$ on obtient $D \simeq 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour Co_3O_4 et $D \simeq 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour NiCo_2O_4 . Dans Ni(OH)_2 , Carbonio *et al.* [30] ont obtenu, de la même manière, $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. D est un coefficient de diffusion apparent lié aux réactions électrochimiques considérées.

De la même façon, on peut estimer les constantes standards de vitesses à l'aide de la relation de Nicholson $k_s = (\psi/\gamma)(nF\pi Dv/RT)^{1/2}$ dans laquelle $\alpha/2 = D_{\text{ox}}/D_{\text{red}}$,

rapport des coefficients de diffusion des espèces oxydées et réduites, α , coefficient de transfert, et ψ une valeur numérique tabulée en fonction de ΔE_p [35, 37]. Avec $\gamma = 1$ ($D_{\text{ox}} \simeq D_{\text{red}}$) et $\alpha = 1/2$ et les valeurs de ψ correspondant aux valeurs expérimentales de ΔE_p corrigées de la chute ohmique (Fig. 14) on obtient $k_s \simeq 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ pour Co_3O_4 ; pour NiCo_2O_4 on obtient une valeur du même ordre de grandeur ($k_s \simeq 0,5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$), mais la simultanéité possible des Réactions (4') et (5') rend les conclusions relatives à NiCo_2O_4 moins univoque.

4. Conclusion

La voltampérométrie cyclique sur couches minces de Co_3O_4 et NiCo_2O_4 obtenues par nébulisation réactive permet de mettre en évidence l'existence de couples rédox Co(IV)/Co(III) et Ni(III)/Ni(II) . Ces couples se comportent comme des couples rédox confinés dans un film à la surface du matériau d'électrode.

La pré-réduction de l'oxyde et la comparaison avec le comportement en voltampérométrie cyclique de couches minces Co(OH)_2 et Ni(OH)_2 permettent d'identifier ces couples comme étant ceux de $\text{CoO}_2/\text{CoOOH}$ et $\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2$, respectivement.

NiOOH se forme spontanément par hydratation au contact de l'électrolyte ($\text{KOH } 1 \text{ M}$) de Ni(III) , alors que CoOOH se forme à la fois par hydratation de Co(III) et oxydation de Co(II) en surface.

Les couples rédox confinés en surface $\text{CoO}_2/\text{CoOOH}$ et $\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ sont quasi-réversibles. La diffusion des ions OH^- et des molécules H_2O tend à limiter les courants (qui tendent à dépendre linéairement de $v^{1/2}$ quand v augmente), c'est à dire la vitesse des réactions rédox de ces couples. On a pu déduire un ordre de grandeur pour ces coefficients de diffusion apparents, D , mesurés, qui sont vraisemblablement ceux des espèces OH^- et H_2O : $D \simeq 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dans Co_3O_4 et $D \simeq 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dans NiCo_2O_4 , en choisissant une épaisseur de confinement de $0,1 \mu\text{m}$. La constante standard de vitesse, k_s , du couple $\text{CoO}_2/\text{CoOOH}$ est de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, à 25°C . Celle du couple $\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ est du même ordre de grandeur.

Ces couples existent à des potentiels qui se situent au seuil du dégagement de l'oxygène par électrolyse de H_2O , et ils agissent, selon toute vraisemblance, comme des relais électrocatalytiques dans les mécanismes de l'électrooxydation de H_2O comme dans ceux de l'électroréduction de O_2 .

Remerciements

Les auteurs remercient M. J. P. Petit (ce laboratoire) pour les mesures de résistance des électrodes par impédance complexe.

References

- [1] M. R. Tarasevich et B. N. Efremov, dans 'Electrodes of Conductive Metallic Oxides' (édité par S. Trasatti), Elsevier, Amsterdam (1980) Part A, p. 221.
- [2] A. Carugati, G. Lodi et S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **143** (1983) 419.

- [3] H. Willems, M. Moers, G. H. J. Broers et J. H. W. Dewit, *J. Electroanal. Chem.* **194** (1985) 305.
- [4] P. Vermeiren, R. Leysen, H. W. King, G. G. Murphy et H. Vandenborre, 'I.S.E. 36th Meeting', Salamanca, Spain (1985) p. 2330.
- [5] S. Trasatti et G. Lodi, dans 'Electrodes of Conductive Metallic Oxides' (édité par S. Trasatti), Elsevier, Amsterdam (1980) Part B p. 301.
- [6] C. R. Davison, G. Kissel et S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* **132** (1982) 129.
- [7] M. Hamdani, J. F. Koenig et P. Chartier, *J. Appl. Electrochem.* **18** (1988) 561.
- [8] J. Haenen, W. Visscher et E. Barendrecht, 'I.S.E. 36th Meeting', Salamanca, Spain (1985) p. 2230.
- [9] P. Rasiyah, A. C. C. Tseung et D. B. Hibbert, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1724.
- [10] A. Carugati et S. Trasatti, 'Extended Abstracts', 33rd I.S.E. Meeting, Lyon (1982) p. 118.
- [11] J. F. Koenig, A. Schili, M. Hamdani et P. Chartier, *J. Appl. Electrochem.* **14** (1984) 241.
- [12] M. Hamdani, J. F. Koenig et P. Chartier, *J. Appl. Electrochem.* **14** (1984) 247.
- [13] R. E. Carbonio, V. A. Macagno et A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **147** (1983) 139.
- [14] H. G. Meier, J. R. Vilche et A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **134** (1982) 251.
- [15] H. G. Meier, J. R. Vilche et A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 367.
- [16] B. N. Efreimov, G. I. Zakharkin, S. R. Zhukov et M. R. Tarasevich, *Soviet Electrochem.* **14** (1978) 805.
- [17] P. Benson, G. W. D. Briggs et W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta* **14** (1969) 981.
- [18] R. D. Cowling et A. C. Riddiford, *Electrochim. Acta* **14** (1969) 981.
- [19] W. K. Behl et J. E. Toni, *J. Electroanal. Chem.* **31** (1971) 63.
- [20] B. N. Efreimov, M. R. Tarasevich, G. I. Zakharin et S. R. Zhukov, *Soviet Electrochem.* **14** (1978) 1303.
- [21] W. Visscher et E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* **154** (1983) 69.
- [22] S. Maximovitch et R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **149** (1983) 273.
- [23] R. Barnard, C. F. Randell et F. L. Tye, *J. Electroanal. Chem.* **119** (1981) 17.
- [24] R. Barnard, C. F. Randell et F. L. Tye, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 109.
- [25] R. S. Schrebler Guzman, J. R. Vilche et A. J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.* **98** (1979) 183.
- [26] V. A. Macagno, J. R. Vilche et A. J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 301.
- [27] R. S. Schrebler Guzman, J. R. Vilche et A. J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.* **9** (1979) 321.
- [28] H. Gomez Meier, J. R. Vilche et A. J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 611.
- [29] M. E. Folquer, J. R. Vilche et A. J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 2634.
- [30] R. E. Carbonio, V. A. Macagno, M. C. Giordano, J. R. Vilche et A. J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 983.
- [31] N. Yu. Uflyand, A. M. Novakovskii et S. A. Rozentsveig, *Soviet Elektrokhim.* **3** (1966) 470.
- [32] D. Tuomi, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 1.
- [33] P. W. Tlu et S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1416.
- [34] C. R. Davison et S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 1060.
- [35] P. J. Peerce et A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **114** (1980) 89.
- [36] A. J. Bard et L. R. Faulkner, 'Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications', Wiley, New York (1980).
- [37] R. S. Nicholson, *Analyt. Chem.* **37** (1965) 1351.