



**HAL**  
open science

## Electrocatalyse sur oxydes métalliques

G. Poillerat

► **To cite this version:**

G. Poillerat. Electrocatalyse sur oxydes métalliques. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C1), pp.C1-107-C1-115. 10.1051/jp4:1994107 . jpa-00252449

**HAL Id: jpa-00252449**

**<https://hal.science/jpa-00252449>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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.

## Electrocatalyse sur oxydes métalliques

G. POILLERAT

*Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, URA 405 du CNRS, Université L. Pasteur, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg, France*

The electrocatalysis on metallic oxide for oxygen reactions (ORR, oxygen reduction reaction, and OER, oxygen evolution reaction) is reviewed. The emphasis is put on the spinel and perovskite families. The properties of the oxides depend on the preparation procedure. Some methods of preparation of powders and films of mixed oxides are briefly presented: thermal decomposition of salts, freeze drying, spray pyrolysis, sol-gel, sputtering and electrochemical. Characterization of the products by X-ray diffractometry is not sufficient. Surface optical methods like, for instance, near grazing X-ray diffraction are useful with very thin films, together with UV-vis-NIR reflectance spectroscopy for their identification. Transmission and/or reflexion IRFT spectroscopy is also useful, as the thickness detection lower limit can be as low as 5 nm in the best case with this technique. Optical spectra of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  are presented. The knowledge of the cationic distribution in the mixed oxide is essential to a better understanding of the electrocatalytic properties. Cyclic voltammetry provides an electrochemical mean of characterization of the oxide/solution interface. A double electrode flow through cell has been designed to investigate the ORR on films and to determine the ratio of the direct reduction rate constant ( $k_1$ ) to the indirect (peroxide) reduction rate constant ( $k_2$ ). This will be exemplified with the copper manganite spinel  $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  on which  $k_1/k_2$  increases from 2 to 9 when  $x$  increases from 0.2 to 0.4.

L'électrocatalyse est caractérisée par l'abaissement de l'énergie d'activation des réactions électrochimiques par les propriétés du matériau d'électrode ou de sa surface. On attend donc d'un électrocatalyseur une augmentation de la densité de courant pour une surtension donnée et une sélectivité pour la réaction considérée. Les métaux et en particulier les métaux nobles (mais aussi le Ni et d'autres métaux de transition) sont depuis longtemps connus pour leurs propriétés électrocatalytiques. C'est dans les années 60 qu'il est apparu clairement qu'une partie des propriétés prêtées aux métaux était en réalité due à la couche d'oxyde qui les recouvre. Ceci a donné un grand essor aux recherches sur l'électrocatalyse sur les oxydes métalliques, d'autant plus que la mise au point en 1964 d'électrodes pour la préparation électrolytique du chlore constituées de couches d'oxydes donnait une confirmation industrielle à cet intérêt. Comme la catalyse avec laquelle elle a beaucoup de points communs, l'électrocatalyse fait appel à la chimie-physique du solide pour expliquer les résultats qu'elle obtient et pour prévoir les propriétés des électrocatalyseurs. En ce sens elle constitue un domaine particulier de l'électrochimie. Les publications sur ce sujet sont nombreuses et dans le cadre de cet exposé il serait prétentieux de viser à l'exhaustivité. Des livres comportant des chapitres de mise au point sont parus il y a quelques années (1-2), d'autres sont plus anciens mais toujours d'actualité (3) et nous invitons les lecteurs intéressés à s'y référer. Nous avons préféré présenter dans le cadre de cette réunion des résultats récents obtenus dans notre laboratoire ainsi que des rappels de la bibliographie de ces dernières années. Nous insisterons plus particulièrement sur les méthodes de préparation, la caractérisation des produits obtenus et l'étude des propriétés électrocatalytiques.

## Les oxydes métalliques

De nombreux produits ont fait l'objet d'études, parmi les oxydes simples le  $\text{RuO}_2$  et le  $\text{IrO}_2$  ont été l'objet de nombreux travaux (4-5) et ont montré une activité électrocatalytique intéressante.

Les oxydes mixtes contenant un ou plusieurs cations de métaux de transition représentent une classe de composés particulièrement attractifs car en changeant la composition (ce que l'on peut souvent faire sur un intervalle assez large) on peut faire varier les propriétés comme la conductivité, la surface spécifique et bien sûr l'activité catalytique de manière continue. Parmi les oxydes mixtes deux classes ont fait l'objet d'études intensives : les spinelles et les perovskites.

Les spinelles, de formule  $\text{MM}'_2\text{O}_4$  (M et M' étant généralement des métaux de transition) sont particulièrement représentés par  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  mais aussi par les manganites moins conductrices mais souvent d'activité électrocatalytique supérieure.

Les perovskites, de formule  $\text{ABO}_3$  (A gros cation, B métal de transition) par exemple  $\text{LaNiO}_3$  ou  $\text{LaCoO}_3$ . Dans cette classe d'oxyde les "bronzes" ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$  par exemple) ont éveillé il y a une quinzaine d'année un intérêt qui est vite retombé quand on s'est aperçu que leurs propriétés électrocatalytiques provenaient seulement d'un dopage au platine provenant d'une préparation par électrolyse sur des électrodes de platine.

Les oxydes de type pyrochlore  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-8}$  n'ont encore fait l'objet que de quelques études (6) mais semblent prometteurs bien que l'on ait des doutes sur leur stabilité à long terme.

## Réactions étudiées

Parmi les réactions les plus étudiées sur oxydes métalliques on peut citer

- la production électrolytique du chlore qui a mis en évidence il y a près de 30 ans l'intérêt de l'électrocatalyse sur oxydes métalliques. Les électrodes appelées DSA (Dimensionally Stable Anodes) ont constitué un progrès décisif pour cette industrie.
- les réactions de l'oxygène
  - la réduction  $\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^-$  a des applications potentielles extrêmement importantes dans les piles à combustible et les piles métal/air (Zn/air en particulier)
  - l'oxydation  $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2$  constitue la réaction limitante pour l'électrolyse de l'eau et par conséquent pour la production électrolytique de l'hydrogène.
- beaucoup d'autres réactions peuvent être envisagées également en constatant par exemple que le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou le  $\text{LaNiO}_3$  sont intéressants en phase gazeuse pour l'oxydation du CO.

Compte tenu de l'instabilité générale des oxydes en milieu acide (mais elle reste à préciser et à vérifier), peu de réactions ont été étudiées dans ces milieux. L'oxydation des alcools n'a fait l'objet que de peu d'études.(7)

## Méthodes de préparation

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour la préparation des oxydes. En électrochimie les méthodes de préparation sont orientées non seulement vers la préparation du produit mais surtout vers son obtention sous forme d'électrode.

Parmi les plus classiques ou les plus intéressantes on peut citer :

- la décomposition thermique de sels métalliques (8) (principalement des nitrates mais aussi des acétates et des oxalates) est la plus utilisée pour sa simplicité. Pour la préparation de poudres il suffit de chauffer les nitrates qui se dissolvent dans un premier temps dans leur eau de cristallisation permettant ainsi un bon mélange des produits de départ. Pour la préparation d'électrodes on prépare une solution ou une suspension de nitrates que l'on dépose par couches successives sur un support conducteur (après chaque couche le support est chauffé pendant quelques minutes pour obtenir une adhérence du produit). Quand on a déposé suffisamment de produit, l'électrode est recuite pendant un

temps plus long. Les paramètres importants sont les températures de dépôt et de recuit ainsi que l'atmosphère utilisée et la durée de celui-ci.

- la méthode cryochimique (9) consiste à projeter un brouillard de solution sur la surface d'un liquide très froid (azote liquide). On dessèche sous vide la poudre obtenue avant de la chauffer jusqu'à l'obtention de l'oxyde désiré. Cette méthode conduit à des oxydes qui sont le plus souvent amorphes (et par conséquent difficiles à caractériser). Les produits obtenus présentent dans beaucoup de cas une stabilité chimique qui laisse à désirer et qui laisse penser qu'on a peut-être à faire à un mélange de phases (par exemple oxydes simples et oxydes mixtes).

- la nébulisation réactive (10) est une variante de la décomposition thermique mais conduit à des électrodes ayant des propriétés particulières. On projette un brouillard de solution sur un support conducteur chauffé à une température suffisante pour obtenir la décomposition des sels mis en solution dans le liquide nébulisé. On obtient ainsi des films compacts qui adhèrent bien sur le support et qui ont une conductibilité élevée. Nous avons montré que la surface spécifique assez faible des composés obtenus peut-être largement augmentée en provoquant la formation d'une structure poreuse par ajout dans la solution de nébulisation des sels solubles (nitrates alcalins par exemple) qui se déposent au sein de la couche dans un premier temps et sont ensuite dissous (11). Nous avons montré également que la température de formation de la phase d'oxyde désirée peut-être abaissée en modifiant les paramètres essentiels de la nébulisation : concentration de la solution, pression du gaz vecteur, flux d'électrolyte, ... Nous avons ainsi préparé du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à  $160^\circ\text{C}$  (12) alors que la température habituelle de préparation est de  $300$  à  $400^\circ\text{C}$ . En remplaçant le support par un bain de sels fondus nous avons également préparé de cette manière des poudres très bien cristallisées (11).

La nébulisation réactive pourrait encore permettre facilement de préparer des "films sandwich" en alternant des solutions de nébulisation différentes. Ceci serait particulièrement intéressant pour l'étude d'oxydes peu conducteurs en alternant des couches minces de celui-ci avec de minces couches conductrices (d'oxydes par exemple :  $\text{CdO}$ ,  $\text{SnO}_2$  ou de métal).

- les méthodes sol-gel sont des méthodes qui ont connu un grand essor ces dernières années. Elles consistent à favoriser une structuration spatiale contrôlée d'une solution par une polymérisation d'anions de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés. Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Ce gel est ensuite transformé en poudre, séché et décomposé thermiquement. La structure spatiale obtenue place les atomes dans une position favorable qui conduit généralement à la formation des oxydes à des températures plus basses que les méthodes traditionnelles avec une granulométrie très étroite et contrôlable. Elle a été peu utilisée jusqu'ici pour la préparation d'électrocatalyseurs. Plusieurs produits de départ ont été utilisés, les plus courants étant les alcoxydes. Nous avons préparé  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LaNiO}_3$  (13) à partir de propionates. Une étude par diffraction des RX a montré que dans le cas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , en dessous de  $260^\circ\text{C}$  c'est l'oxyde simple  $\text{CoO}$  qui se forme et que par conséquent nous avons une réaction en phase solide. Les oxydes préparés de cette manière ont une assez grande surface spécifique et surtout une granulométrie très particulière avec une très faible dispersion de la taille des particules. Une comparaison des produits préparés par décomposition thermique des nitrates et d'un précurseur propionate par analyse thermogravimétrique montre que les nitrates conduisent à un composé qui continue à se décomposer et à évoluer du point de vue de la stœchiométrie alors que les propionates donnent un composé de stœchiométrie stable.

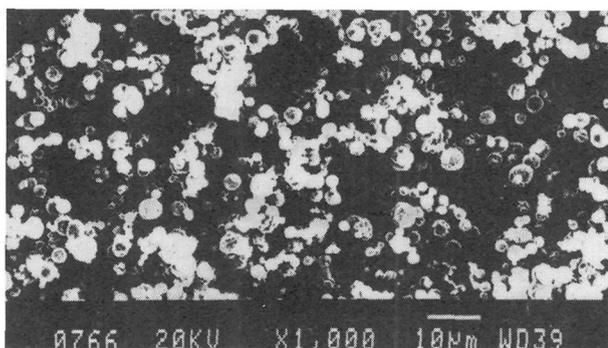


Figure 1 : Microphotographie du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenu par la méthode sol-gel

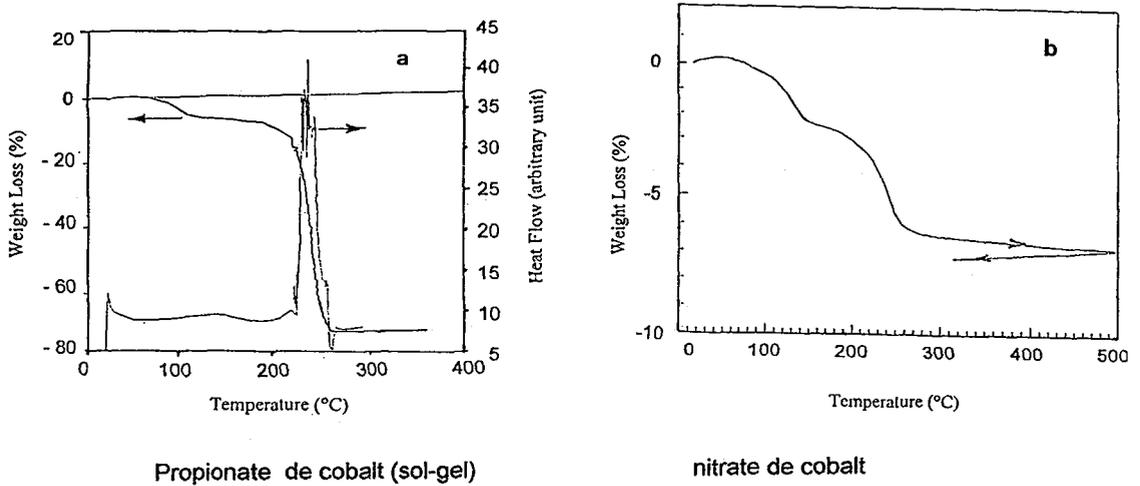


Figure 2 : Analyse thermogravimétrique de deux produits conduisant à  $\text{Co}_3\text{O}_4$  :  
 a) Propionate de cobalt (méthode sol-gel) b) nitrate de cobalt

- la pulvérisation cathodique ("sputtering") est une méthode assez lourde mais qui présente un intérêt particulier. Grâce à un champ électrique intense on ionise un gaz (argon ou oxygène) sous pression réduite. Les ions obtenus sont accélérés par le champ et viennent frapper une cathode du matériau à pulvériser ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  par exemple). Les atomes et molécules arrachés se déposent sur un support placé à proximité de la cathode. Cette méthode assez complexe conduit à des films qui peuvent être très minces. L'intérêt principal est l'obtention de couches extrêmement planes et lisses ce qui permet d'étudier l'oxyde sans les perturbations que peut entraîner une rugosité importante. Nous avons préparé ainsi des films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (11) d'épaisseurs entre 10 et 700 nm.

- une méthode électrochimique originale a été proposée par Arvia et al (14) qui consiste à former sur une électrode métallique (Co par exemple) une couche d'oxyde par une perturbation avec des signaux carrés de potentiel (-1,7V/1,9V) de fréquence environ 100 hz durant 3 mn. Le produit, amorphe, a été caractérisé par spectroscopie IR et d'autres méthodes.

### Caractérisation des composés obtenus

Les produits préparés doivent être caractérisés avec soin pour s'assurer que la phase recherchée a bien été obtenue et qu'elle est pure. Cet aspect n'est pas toujours suffisamment développé dans la littérature. Il arrive que les résultats de la littérature ne puissent être comparés ou reproduits par manque de caractérisation précise des phases obtenues.

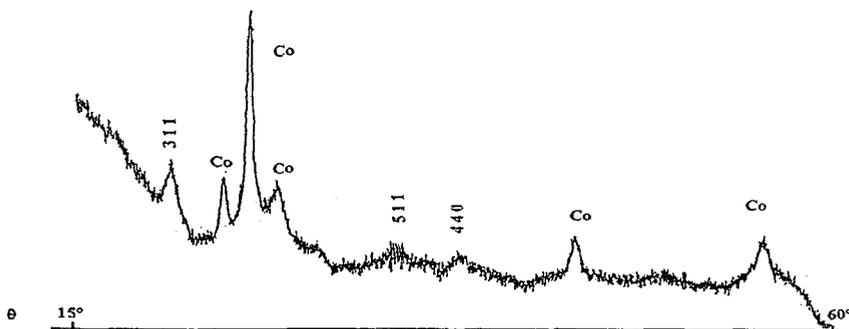


Figure 3 : Diffractogramme en incidence rasante de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  épaisseur 70nm (sputtering)

La diffraction des rayons X ne permet pas toujours de s'assurer que le produit est pur car les impuretés ne donnent pas toujours des raies de diffraction. Par exemple les nitrates non décomposés ne donnent en général aucune raie dans le cas du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et ne sont visibles que par spectroscopie infra rouge. De plus ces impuretés ne sont pas toujours bien cristallisées. Si les couches sont très minces il devient nécessaire d'utiliser la diffraction en incidence rasante avec des temps de pose assez longs.

Il est intéressant de compléter la diffraction des RX par des méthodes spectroscopiques UV ou IR. La spectroscopie UV-Vis-NIR par réflexion peut donner des résultats remarquables comme nous l'avons montré pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (15). Cependant la limite de détection est de l'ordre de 500 nm pour les échantillons qui réfléchissent la lumière de façon spéculaire car les spectres peuvent être perturbés par des franges d'interférence, pour les échantillons qui diffusent la lumière la limite de détection est de 50 nm. La spectroscopie IR par transmission ou par réflexion (échantillon déposé sur une sous-couche métallique réfléchissante) peut également permettre de caractériser les produits obtenus. Les bandes d'absorption peuvent être différentes par transmission et par réflexion. L'état de surface de l'échantillon (rugosité) peut déplacer les bandes. Nous avons déterminé les spectres du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par réflexion et montré que la limite de détection pouvait être inférieure de 5 nm. Dans le cas du  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nous avons mis en évidence dans le produit obtenu des impuretés de CoO et NiO qui laissent prévoir un comportement électrochimique différent.

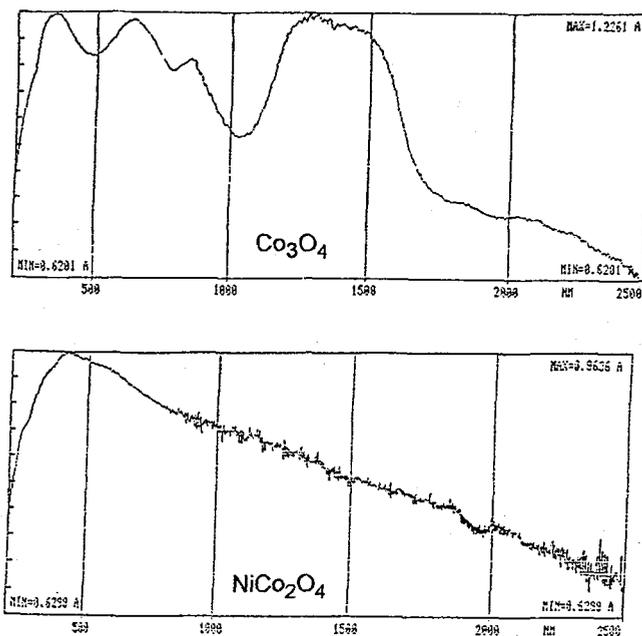
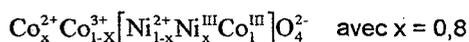


Figure 4 : Spectres UV-Vis-NIR par réflexion de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

Une caractérisation plus difficile et plus longue consiste à déterminer la répartition cationique de chacun des produits considérés. Cette précision est souvent indispensable pour comprendre les propriétés des échantillons préparés (16). La diffraction des RX avec mesure précise des intensités des raies et/ou un ensemble de propriétés physico-chimiques sont dans ce cas nécessaires ainsi qu'un programme informatique d'ajustement, ce qui fait la lourdeur de cette détermination. Cette répartition cationique peut varier avec la méthode et avec la température de préparation. La répartition ionique correspond parfois à une composition très différente de celle que laisse supposer la formule globale. C'est par exemple le cas de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  dont la répartition ionique probable est



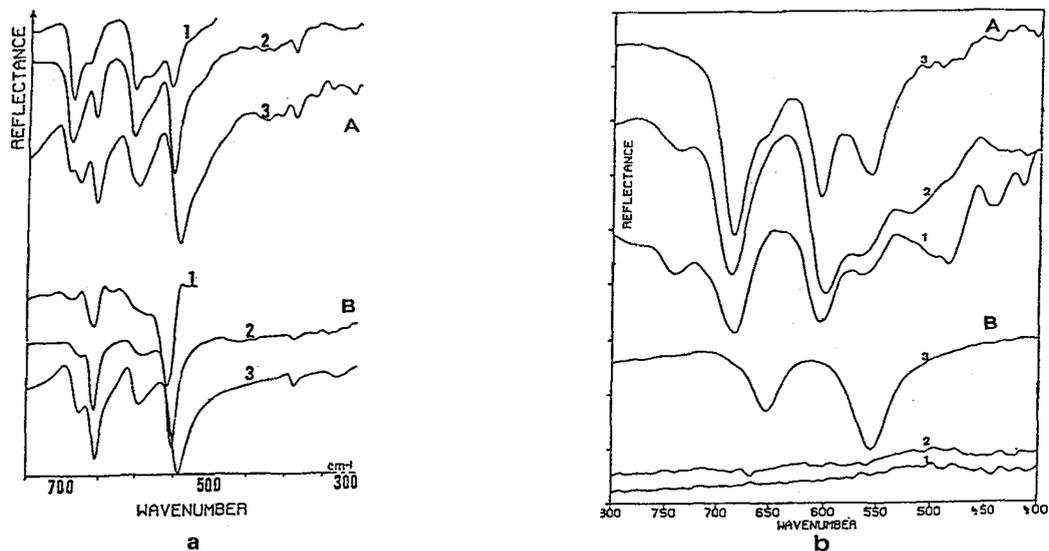


Figure 5 : Spectre IRFT par réflexion (Réflexion spéculaire RS 80° et RS 16°) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$   
 a) films préparés par nébulisation réactive 1) 250 nm 2) 500 nm 3) 2 000 nm  
 b) films préparés par pulvérisation cathodique 1) 10 nm 2) 50 nm 3) 300 nm

La voltampérométrie cyclique permet également de préciser la reproductibilité des méthodes de préparation. Dans ce cas nous caractérisons plutôt l'interface et l'état de surface de l'oxyde que la composition de la phase solide; néanmoins l'aspect des voltammogrammes obtenus permet d'apprécier si l'échantillon étudié est semblable à un autre. Pour certains systèmes le voltammogramme correspond à celui d'un système confiné. Nous avons pu par le calcul, en nous basant sur un système confiné perturbé par un autre couple redox qui se superpose ( par exemple le dégagement d'oxygène) retrouver approximativement le voltammogramme obtenu pour le  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### Propriétés électrocatalytiques

Pour apprécier les propriétés électrocatalytiques, les courbes I, V stationnaires constituent la première étape. La valeur de la pente de Tafel est une indication de l'efficacité d'un électrocatalyseur puisqu'une faible valeur de celle-ci correspondra à une densité de courant élevée pour une faible surtension appliquée. La détermination des ordres partiels de réaction et de la valeur de la pente de Tafel et d'autres informations sur le système conduisent à des propositions de mécanismes de réaction (17). Pour caractériser l'efficacité intrinsèque d'un composé il faudra connaître la surface réelle de l'électrode ce qui est un problème difficile à résoudre comme l'ont montré récemment Trasatti et Petrii (18). Quand il s'agit de comparer différents échantillons d'un même produit on peut supposer, en première approximation que la structure de la couche double change peu d'un échantillon à l'autre et par conséquent la détermination du facteur de rugosité par voltampérométrie cyclique fournit une indication précieuse. Nous avons montré qu'en ajoutant un nitrate alcalin on pouvait décupler le facteur de rugosité. Néanmoins cet effet de structure ne conduit généralement pas à décupler le courant obtenu car les parties profondes de l'électrode n'ont pas la même efficacité probablement à cause des limitations par la diffusion des espèces réagissantes et de l'obturation des pores par les gaz qui se dégagent.

Les propriétés électrocatalytiques peuvent être reliées à la composition intrinsèque du matériau et/ou aux propriétés de surface. Nous avons confirmé (26) dans le cas des manganites de cuivre,  $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , que l'efficacité de l'effet catalytique pouvait être relié à la composition du matériau à travers la répartition cationique (16). La densité de courant, rapportée à la surface réelle, augmente

avec le rapport  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  en site octaédrique et avec la quantité de  $Mn^{4+}$ . Pour ce même composé une étude avec l'électrode disque-anneau tournant a conclu à la variation du rapport des constantes de vitesse  $k_1$  (qui correspond à la réduction directe de l'oxygène en  $OH^-$ ) sur  $k_2$  (qui correspond à la réduction indirecte passant par l'intermédiaire peroxyde  $HO_2^-$ ) en fonction de la composition. Ce rapport passe de 2 à 4-6 quand la composition change de  $x = 0,2$  à  $x = 0,4$  (19). L'électrode disque-anneau tournant étant d'un emploi délicat et encore plus quand on prétend étudier un assez grand nombre d'échantillons car le changement du disque est fastidieux. Pour résoudre ce problème nous avons développé une nouvelle méthode de mesure : la cellule à flux d'électrolyte et à double électrode de travail. Cette cellule qui avait été proposée par Gerischer dans les années 60 (20) a, jusqu'à ces dernières années, été peu utilisée. Compton a récemment attiré l'attention sur ce dispositif (21). La cellule comporte un canal très mince (1mm) où s'écoule l'électrolyte avec une vitesse réglable. Sur l'électrode génératrice située en amont on effectue la réduction de l'oxygène, l'ion peroxyde éventuellement produit est détecté sur l'électrode collectrice qui est située en aval et à quelques dixièmes de mm de la génératrice. Nous avons ainsi pu reprendre les études sur la manganite de cuivre et multiplier les expériences pour aboutir à un résultat un peu différent  $k_1/k_2 = 2$  pour  $x=0,2$  et  $k_1/k_2 = 9$  pour  $x=0,4$  (22).

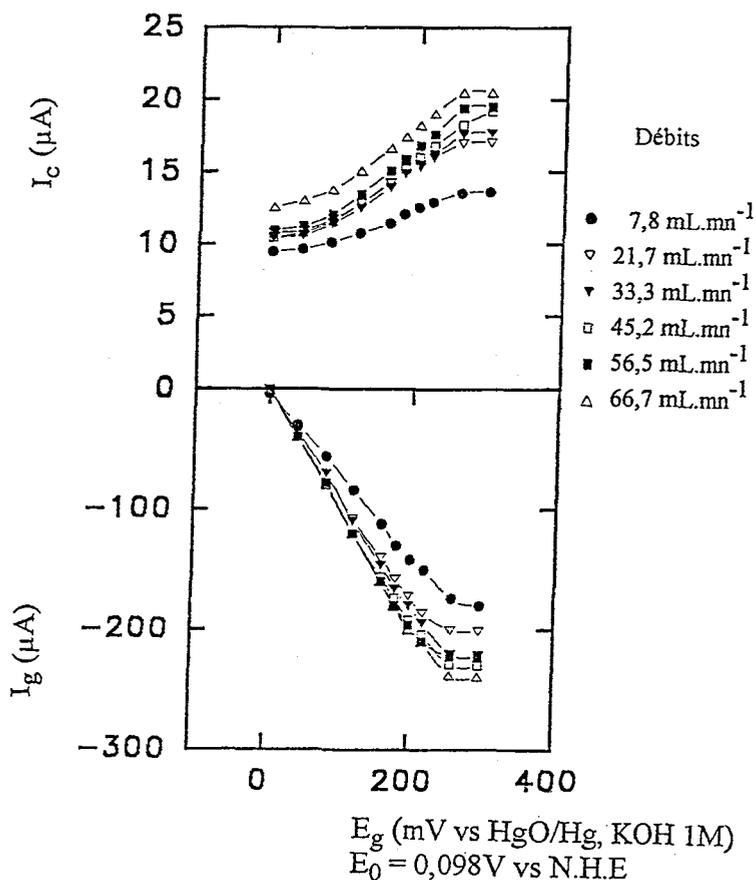


Figure 6 : Courbes I,V obtenues avec la cellule à flux d'électrolyte et à double électrode pour la réduction de  $O_2$  sur  $Cu_{1,4}Mn_{1,6}O_4$  dans KOH 1M.  $I_c$  et  $I_g$  courants de la collectrice et de la génératrice pour différents débits.

## Perspectives

De nombreux travaux que nous n'avons pas eu le temps ni la place de citer ici permettent de compléter avantageusement notre propos. Des mesures des propriétés de surfaces :  $pH_z$  (23), acidité de surface (24), étude spectroscopique de la surface (25) permettent de penser que la surface ne possède pas les mêmes propriétés que le sein du matériau. L'influence de la température de préparation est bien connue, sur la surface spécifique en particulier, mais son influence sur la stoechiométrie pas toujours clairement prise en compte. Nous disposons maintenant de plusieurs méthodes de préparation qui devrait nous permettre d'aborder ce problème de manière plus différenciée. De même la préparation de couches par pulvérisation cathodique qui sont très minces et extrêmement lisses devrait nous permettre d'aborder des études par microscopie à effet tunnel dans des conditions plus faciles. Malgré le nombre élevé de travaux sur ce thème il nous semble qu'il reste encore beaucoup à faire.

## Remerciements.

Je tiens à remercier les personnes qui travaillent ou ont travaillé au laboratoire sur ce thème : P. Chartier, le directeur du laboratoire, J-F Koenig, ingénieur ULP, et les thésards : A. Restovic, P. Nkeng, M. El Baydi, N. Heller-Ling, G. Ponce, E. Trollund et E. Rios ainsi que M. Lenglet (Univ. de Rouen) pour la partie diffraction de RX et spectroscopies et J-L. Gautier (Univ. de Santiago de Chile) avec qui nous collaborons depuis plusieurs années.

## Bibliographie

- 1 - J.L. Gautier in *Electrocatalysis, Topics especiales*, A.J. Arvia et C.M. Marschoff (Eds), FECIC Buenos Aires, 1983.
- 2 - E.J.M. Sullivan and E.J. Calvo in *Chemical Kinetics Vol 27 : Réactions at Metal Oxides Electrodes*, R.G. Compton (Ed), Elsevier 1987
- 3 - S.Trasatti (Ed), *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Elsevier, Part A 1980 and Part B 1981.
- 4 - S. Trasatti, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1503
- 5 - L.D. Burke, O.J. Murphy, J.F. O'Neill and S. Venkatesan, *J. Chem. Soc. Transac. Farad.* 73 (1977) 1659
- 6 - H.S. Horowitz, J.M. Longo, H.H. Horowitz, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2957  
et A. M. Kannan and A.K. Shukla, *J. Power Sources* 35 (1991) 113 et 35 (1991) 163
- 7 - P. Cox, D. Plechter, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 549 et 21 (1991) 11.
- 8 - C. Pirovano et S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 180 (1984) 171.
- 9 - A.C.C. Tseung and H.L. Bevan *J. Mater. Sci.* 5 (1970) 604.
- 10 - M. Hamdani, J.F. Koenig and P. Chartier, 18 (1988) 561 et 19 (1988) 568.
- 11- P. Nkeng Thèse, Strasbourg, 1993 et  
Etude et caractérisation d'électrocatalyseurs de type spinelle ( $CO_3O_4$ ,  $NiCo_2O_4$ ) de surface spécifique variable. P. Nkeng, G. Poillerat, J.F. Koenig, P. Chartier, B. Lefez, J. Lopitiaux, M. Lenglet, Journées d'Electrochimie 93, Grenoble, Juin 93.
- 12 -E. Rios, J.F. Koenig, G. Poillerat, P. Chartier, J.L. Gautier. Préparation par nébulisation réactive et caractérisation de  $Co_3O_4$  et  $MnCo_2O_4$ , Journées d'Electrochimie 93, Grenoble, Juin 93.
- 13 - M. El Baydi, Thèse, Strasbourg, 1993 et  
Préparation de  $LaNiO_3$  et étude des propriétés physicochimiques et électrochimiques. M.El Baydi, S.K. Tiwari, J.F. Koenig, J.L. Rehspringer, G. Poillerat, P. Chartier, Journées d'Electrochimie 93, Grenoble Juin 93.
- 14 - T. Kessler, A. Visintin, M.R. de Chialvo, W.E. Triaca and A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* 261 (1989) 315.  
M.R. Gennero de Chialvo and A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 437.
- 15 - M. Lenglet, J. Lopitiaux, L. Terrier, P. Chartier, J.F. Koenig, P. Nkeng and G. Poillerat, sous presse au *J. Physics*.
- 16 - A. Restovic, thèse Strasbourg 1992 et A. Restovic, G. Poillerat, J.F. Koenig, P. Chartier et J-L. Gautier, *Thin Solid Films*, 199 (1991) 139.
- 17 - R. N. Singh, J-F Koenig, G. Poillerat and P. Chartier, *J. Electroanal. Chem.* 314 (1991) 241.
- 18 - S. Trasatti and O.A. Petrii, *Pure & Appl. Chem* 63 (1991) 711.

- 19 - A. Restovic, J-L. Gautier and P. Chartier, *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 28.
- 20 - H. Gerischer, I. Mattes and R. Braun, *J. Electroanal. Chem.* 10 (1965) 553.
- 21 - R. G. Compton and P.R. Unwin, *J. Electroanal. Chem.* 245 (1988) 287.
- 22 - N. Heller-Ling, G. Poillerat, J.F. Koenig, P. Chartier. Etude de la réduction de l'oxygène sur oxydes métalliques par la méthode de la cellule électrochimique à flux d'électrolyte et à double électrode, Journées d'Electrochimie 93, Grenoble, Juin 93.
- 23 - S. Trasatti, *Croat. Chem. Acta*, 63 (1990) 313.
- 24 - S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 225.
- 25 - S. Valeri, G. Battaglin, G. Lodi and S. Trasatti, *Coll. Surf.* 19 (1986) 387.
- 26 - H. Nguyen Cong et J. Brenet *J. Appl. Electrochem.* 7 (1980) 433.