

## Étude de matériaux à base de X pour la réaction d'évolution de l'oxygène en milieu acide

par Ebrahim Ghasemy, Kulbir K. Ghuman, Daniel Guay et Ana C. Tavares dans le cadre du projet collaboratif NSERC Alliance (ALLRP 576728-22) et PRIMA (R24-13-001-PME)

### Résumé

Les électrolyseurs de l'eau à membrane échangeuse de protons fonctionnent dans un environnement acide et nécessitent l'utilisation d'électrocatalyseurs à base de Ru et d'Ir à l'anode, ce qui introduit des risques liés à leur coût élevé et à leur rareté. Le développement de catalyseurs exempts de métaux du groupe du Pt est poursuivi afin d'atténuer ces risques et de diversifier l'approvisionnement en matériaux catalytiques.

Les oxydes à base de Ta sont reconnus pour leur bonne stabilité en milieu acide. Toutefois, ils sont isolants à l'état pur et leur utilisation pour la réaction de dégagement de l'oxygène (RDO) - la réaction se produisant à l'anode des électrolyseurs - a été peu explorée.

Dans ce travail, nous avons cherché à déverrouiller l'activité électrocatalytique des oxydes à base de Ta pour la RDO. À cette fin, nous avons d'abord eu recours à des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD) comme principal outil computationnel afin de : i) comprendre la dépendance des propriétés électroniques à la structure des matériaux polycristallins et la manière dont elles peuvent être modifiées par dopage, création de défauts et formation d'hétérostructures ; et ii) prédire les performances électrocatalytiques des matériaux avant les essais expérimentaux :

1. Des calculs TFD sur trois facettes différentes de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, à l'état pur ainsi qu'avec des défauts en O ou en Ta, ont révélé que l'activité pour la RDO de l'oxyde dépend de la facette selon la tendance suivante : (200) > (120) > (001). Cette tendance est inversement corrélée à la densité de Ta dans la couche atomique la plus superficielle. Les surtensions les plus faibles ont été observées sur un site Ta–O (0,61 V) et sur un site Ta (0,63 V) des facettes (200) pur et présentant des défauts en Ta, respectivement. Étant donné qu'une phase conductrice est souvent ajoutée expérimentalement aux matériaux isolants, l'hétérostructure (200) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/graphène a également été étudiée. Une surtension aussi faible que 0,39 V a été obtenue pour les sites Ta–O de l'hétérostructure. Une analyse détaillée des propriétés électroniques des facettes (densité d'états et densité d'états partielle) et de leur impact sur l'activité OER est présentée dans la référence [1].
2. Les tantalates de sodium, incluant NaTaO<sub>3</sub> et NaTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, ont également été étudiés par TFD comme matériaux alternatifs à base de Ta pour la RDO. Les calculs ont indiqué que les sites Na sur la facette (202) du NaTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> constituent des centres actifs et présentent un potentiel de déclenchement de 0,59 V. L'analyse de la densité d'états partielle a révélé que la présence d'orbitales *d* du Ta au niveau de Fermi pourrait jouer un rôle clé dans la détermination de l'activité pour la RDO du matériau [2].
3. En parallèle des investigations théoriques basées sur la TFD, des travaux expérimentaux ont été menés pour la synthèse de NaTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Selon la littérature existante, cet oxyde n'avait jusqu'alors pas été synthétisé par voie hydrothermale, contrairement à d'autres tantalates de sodium. Dans cette étude, nous avons démontré pour la première fois la synthèse de la phase ciblée par cette méthode. La caractérisation électrochimique d'échantillons dont NaTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> constituait la phase majoritaire a montré que le matériau était électriquement résistif et ne présentait aucune activité pour la RDO. Des traitements de réduction post-synthèse ont conduit à des matériaux avec des défauts présentant une conductivité plus élevée et une réponse électrochimique stable lors des cycles de potentiel (Figure 1).

Ces résultats présentent  $\text{NaTa}_3\text{O}_8$  réduit comme un support d'électrocatalyseur stable pour la RDO, mais des études supplémentaires sont nécessaires afin d'évaluer sa stabilité à long terme en milieu acide sous polarisation anodique. De plus, le matériau synthétisé dans ce travail est polycristallin, et de nouvelles stratégies de synthèse sont requises pour obtenir des nanoparticules de  $\text{NaTa}_3\text{O}_8$  présentant une forte densité de facettes (202) [3].

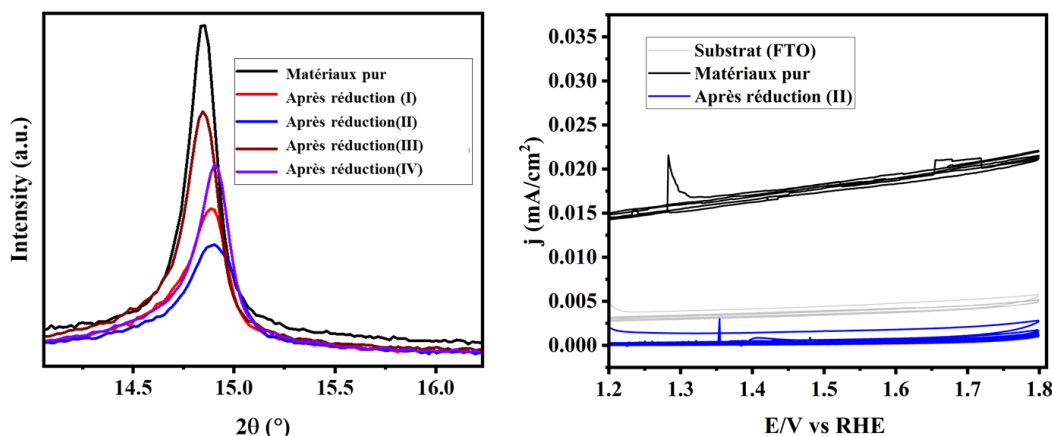


Figure 1. (A) Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons purs et réduits dans la plage  $2\theta$  de 14,5 à 15,5°. Le déplacement du pic de diffraction vers des valeurs de  $2\theta$  plus élevées indique une contraction du réseau cristallin, compatible avec la création de défauts d'oxygène. (B) Voltamogrammes cycliques enregistrés dans une fenêtre de potentiel de 1,2 à 1,8 V vs RHE dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M à une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'inclinaison positive du voltamogramme obtenu avec l'échantillon pur est indicative d'une électrode de nature résistive.

## References

- [1] Ebrahim Ghasemy, Ana C Tavares, Kulbir K Ghuman, *Facet-and graphene-support-dependent activity of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  for oxygen evolution reaction*, RCS Applied Interfaces, 2 (2025) 1631.
- [2] Ebrahim Ghasemy, *Developing Nb-and Ta-based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction*, in *PhD thesis in Sciences de l'Énergie et Matériaux*, June 2025, Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique – Centre Énergie Matériaux Télécommunications.
- [3] Ebrahim Ghasemy, Kulbir K. Ghuman, Daniel Guay and Ana C. Tavares, *Optimizing the synthesis of Ta-based materials and their electrochemical characterization for the oxygen evolution reaction in acid medium*, report submitted to Niobay in the context of NSERC Alliance (ALLRP 576728-22) and PRIMA (R24-13-001-PME) projet collaboratif, April 2026, 27 pages (confidentiel).

## Remerciements

L'ensemble des auteurs et des membres de l'équipe remercient le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG, programme Alliance) ainsi que l'agence de financement PRIMA Québec, de même que les entreprises Niobay et Electro Carbon, pour leur soutien financier. Ils expriment également leur sincère gratitude à M. Jean-Sebastian David de Niobay pour son assistance continue tout au long de ce projet.

Les auteurs remercient M. Noah Nosotti-Dwane et le Dr Joseph English pour leur aide lors de la synthèse de certains échantillons.