

Université du Québec  
Institut National de la Recherche Scientifique  
Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications

# **Électrooxydation de l'ammoniaque et de l'hydrazine en milieu alcalin : Étude de catalyseurs appliqués à l'optimisation de la production d'énergie**

Par

**Régis Imbeault**

M.Sc.

Thèse présentée pour l'obtention  
du grade de Philosophæ Doctor (Ph.D.)  
en Science de l'Énergie et des Matériaux

**Mars 2015**

## **Jury d'évaluation**

|                          |   |
|--------------------------|---|
| Présidente de jury       | Pr. Ana Tavares, <i>INRS-ÉMT, Varennes</i>                      |
| Examineur externe        | Pr. Omarou Savadogo, <i>École Polytechnique, Montréal</i>       |
| Examinatrice externe     | Pr. Gessie Brisard, <i>Université de Sherbrooke, Sherbrooke</i> |
| Directeur de recherche   | Pr. Daniel Guay, <i>INRS-ÉMT, Varennes</i>                      |
| Codirecteur de recherche | Pr. Lionel Roué, <i>INRS-ÉMT, Varennes</i>                      |

# RÉSUMÉ

Ce projet de doctorat a été consacré à l'étude de l'électrooxydation de l'ammoniaque et de l'hydrazine en milieu alcalin. L'étude de ces composés a été effectuée pour servir de carburants potentiels pour l'alimentation de piles à combustible. L'ammoniaque et l'hydrazine sont des composés d'intérêt pour cette application en raison de leur densité énergétique élevée, de leur synthèse qui s'effectue à partir de l'hydrogène et de l'azote ( $N_2$  atmosphérique), de leur facilité de transport et de stockage, et de leur décomposition électrochimique qui génère uniquement de l'azote et de l'eau. D'autres applications importantes telles que la conception de nouveaux capteurs électrochimiques et la mise au point de méthodes électrochimiques de traitement des eaux contaminées vont également bénéficier de ces recherches. L'optimisation de l'efficacité et de la sélectivité des processus électrocatalytiques est le principal objectif du présent projet de recherche. Cela passe d'abord par l'acquisition d'une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels. Cette thèse se présente sous deux volets distincts, soit les travaux consacrés à l'ammoniaque et ceux dédiés à l'hydrazine.

Le premier volet décrit l'étude de l'électrooxydation de l'ammoniaque effectuée à partir d'électrodes bimétalliques  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  fabriquées par ablation laser à faisceaux croisés (CBPLD). Cette technique de synthèse a été utilisée afin de produire des alliages métastables et engendrer un effet électronique pour ensuite étudier l'influence de ce dernier sur le processus catalytique de l'oxydation de l'ammoniaque. Peu de matériaux arrivent à catalyser efficacement la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. Le platine et l'iridium sont les seuls à manifester le comportement catalytique désiré, mais leurs rendements énergétiques sont extrêmement limités en raison d'une surtension d'oxydation élevée, d'une faible cinétique de réaction et d'un rapide empoisonnement de ces catalyseurs. Cette recherche a été entreprise avec l'objectif d'améliorer l'efficacité de la réaction d'électrooxydation de l'ammoniaque via le design de nouveaux matériaux catalyseurs. Il est démontré, par une analyse de caractérisation physico-chimique détaillée, que la CBPLD est une technique efficace pour produire les alliages métastables  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  et pour en contrôler la composition en modifiant la fluence des faisceaux laser. Des alliages homogènes ont pu être fabriqués sur toute la gamme de composition  $0 < x <$

100. Nous confirmons également qu'un effet électronique est engendré par la formation de ces alliages et qu'il peut être modifié en variant leur ratio métallique. Les alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  ont été déposés sous forme de films minces sur des substrats de graphite et leurs performances électrocatalytiques ont été évaluées par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie dans une solution de 0,1 M NaOH + 0,1 M  $NH_3$ . Ces analyses révèlent que les alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  n'engendrent aucune amélioration significative de la surtension d'oxydation de l'ammoniaque ou du pic de courant généré par la réaction. Les alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  manifestent toutefois une résistance accrue à l'empoisonnement de leur surface lors de la catalyse de l'oxydation de l'ammoniaque. Cette résistance accrue peut être attribuée à l'effet électronique engendré par l'alliage de Ir et Pt, mais elle peut également être le résultat d'un mécanisme bifonctionnel entre les atomes Pt et Ir à la surface des catalyseurs. Un examen plus approfondi sur le phénomène d'empoisonnement nous a permis de mettre au point une méthode électrochimique *in situ* pour éliminer ces poisons de la surface des catalyseurs.

Le second volet de cette thèse décrit l'étude électrochimique effectuée sur l'électrooxydation de l'hydrazine à partir de neuf différents catalyseurs métalliques purs : Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Au, Ag, Co et Ni. L'hydrazine attire aujourd'hui de plus en plus l'intérêt de chercheurs et d'industries impliqués au développement de piles à combustible. Contrairement à l'ammoniaque, la réaction d'oxydation de l'hydrazine a une cinétique très rapide et génère de fortes densités de courant en ne nécessitant que de faibles surtensions. Un autre important avantage de cette réaction réside dans le fait que de nombreux métaux arrivent à la catalyser efficacement. Il a été rapporté que des métaux de transition tels que le cobalt et le nickel présentent même de meilleures performances électrocatalytiques que le platine. Il a toutefois été révélé que plusieurs de ces catalyseurs sont confrontés à des limitations au niveau de leur sélectivité, ce qui a pour effet de diminuer leurs performances. Comme les mécanismes réactionnels de l'oxydation de l'hydrazine demeurent encore largement méconnus, nous avons entrepris une étude électrochimique visant à élucider le comportement catalytique d'un certain nombre de métaux. Ces derniers ont été soumis à une étude de voltampérométrie cyclique détaillée dans des solutions de 1 M NaOH et 1 M NaOH + 5 mM  $N_2H_4$ . Chaque métal a été examiné sur l'entière région de potentiel entre les zones de dégagement d'hydrogène et d'oxygène. Des analyses voltampérométriques avec électrode tournante ont également été effectuées afin de clairement mettre en évidence les potentiels

auxquels la réaction d'oxydation de l'hydrazine est contrôlée par transport de masse. Une relation a par la suite été établie entre les performances électrocatalytiques de chaque catalyseur métallique et leur chimie intrinsèque en surface. Cette recherche apporte des clarifications sur de nombreux métaux, d'une façon que peu d'autres études auparavant ne l'ont fait. Il est confirmé qu'à bas potentiel, des métaux tels que Rh, Ru, Co et Ni manifestent une activité catalytique supérieure au platine, mais la majorité d'entre eux présentent une efficacité générale inférieure en raison de leur sélectivité. Les meilleures performances sont obtenues avec les métaux nobles du groupe platine. Toutefois d'autres métaux comme Au, Ag, Co et Ni manifestent des comportements surprenants.

---

Daniel Guay  
*Directeur de recherche*

---

Lionel Roué  
*Codirecteur de recherche*

---

Régis Imbeault  
*Étudiant*

# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma plus sincère reconnaissance aux Professeurs Daniel Guay et Lionel Roué pour m'avoir donné l'opportunité d'entreprendre mon travail de doctorat au sein de leurs laboratoires, à l'INRS-ÉMT. Je vous remercie pour m'avoir proposé ce projet de recherche et avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de laisser libre cours à mes idées et à développer mes talents de chercheur. Je vous remercie également pour votre enthousiasme et pour votre vaste expertise qui se sont avérés des atouts indispensables à l'avancement de mes recherches, ainsi que pour votre encadrement tout au long de mon cheminement.

Je désire également remercier les membres du jury d'avoir accepté de participer à l'évaluation de cette thèse.

Je remercie tous mes collègues passés et présents du laboratoire Guay et du laboratoire Roué pour votre support et votre agréable camaraderie. Je me dois surtout d'exprimer des remerciements très particuliers à Julie Gaudet, David Reyter, Sébastien Garbarino et David Finkelstein, pour toute l'aide que vous m'avez apportée, pour votre savoir que vous m'avez transmis et pour votre participation à mes travaux de recherche. Cette thèse n'aurait jamais pu devenir ce qu'elle est sans votre inestimable contribution.

Merci également à Christophe Chabanier pour ton expertise et ton support en XRD, XPS, SEM-EDX, ainsi qu'à Étienne Charette et Alex Boutin pour votre aide et vos enseignements sur la PLD. Merci au personnel technique du centre ÉMT de Varennes (Louise Hudon, Georges Lamoureux, Sylvain Gingras, ...), au personnel de l'atelier (Léonard Pelletier, Carol Morissette, Claude Sirois), aux membres de l'administration (Hélène Sabourin, Hélène Tanguay, Natalie Graveline, Nathalie Métras,...) pour votre aide technique et votre aimable courtoisie.

Je remercie les organismes CRSNG et FQRNT (bourse de recherche en énergie) pour leur soutien financier au cours de mes études doctorales.

Je tiens également à remercier tous mes collègues et amis à l'INRS-ÉMT que j'ai eu l'immense privilège de côtoyer au cours des dernières années et qui ont fait de mon séjour ici une expérience des plus enrichissantes. Merci aussi à tous les membres du CÉISME de m'avoir accordé votre confiance pour assumer les différents postes sur les comités exécutif et administratif.

Je désire également remercier le Club Kozak et ses membres, et tout particulièrement Coach Eugene Shewchuk. L'apprentissage du *Combat Sambo* fut pour moi une occasion formidable de changer de la routine du travail tout en me permettant de me développer au niveau du corps et de l'esprit. Je suis reconnaissant à Coach Eugene pour son enseignement et sa sagesse qui m'ont appris l'importance d'adopter un esprit sportif en tout temps et dans toutes les situations.

Finalement, je tiens à remercier chaleureusement ma famille. Merci du fond du cœur pour votre présence, pour m'avoir toujours encouragé à foncer et aller toujours plus loin. Je veux remercier tout spécialement mon père Réginald. J'ai toujours pu compter sur ton soutien inconditionnel, car tu as toujours cru en moi et tu as toujours voulu me voir réussir. Je n'ai pas de mots qui puissent t'exprimer la reconnaissance j'ai. Je te dois tout ce que je suis devenu aujourd'hui. Merci.

# TABLE DES MATIÈRES

|   |       |
|---|-------|
| RÉSUMÉ.....   | i     |
| REMERCIEMENTS.....  | iv    |
| TABLE DES MATIÈRES.....   | vi    |
| LISTE DES FIGURES.....  | x     |
| LISTE DES TABLEAUX.....   | xviii |
| <br>  |       |
| CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....  | 1     |
| 1.1 Les défis énergétiques.....   | 1     |
| 1.2 La technologie de l'hydrogène : Les piles à combustible.....          | 2     |
| 1.3 Défis de l'hydrogène.....   | 4     |
| 1.4 Carburants alternatifs.....   | 5     |
| 1.5 L'ammoniaque (NH <sub>3</sub> ).....                                  | 7     |
| 1.6 Applications de l'oxydation électrochimique de NH <sub>3</sub> .....  | 8     |
| 1.6.1 Génération d'électricité.....                                       | 8     |
| 1.6.2 Capteurs gazeux et aqueux.....                                      | 10    |
| 1.6.3 Décontamination des rejets industriels et des eaux usées.....       | 12    |
| 1.7 Problématique de l'oxydation électrochimique de NH <sub>3</sub> ..... | 14    |
| 1.8 L'hydrazine (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ).....                     | 14    |
| 1.9 Objectifs de recherche.....   | 17    |
| 1.10 Structure de la thèse.....   | 19    |
| 1.11 Références.....  | 21    |
| <br>  |       |
| CHAPITRE 2 : PRINCIPES THÉORIQUES.....                                    | 27    |
| 2.1 Introduction sur le principe de l'électrocatalyse.....                | 27    |
| 2.1.1 Double couche électrique.....                                       | 28    |
| 2.1.2 Cinétique et thermodynamique électrochimique.....                   | 30    |
| 2.1.3 L'électrocatalyse.....  | 34    |
| 2.2 Les piles à combustible.....  | 37    |
| 2.3 La pile à combustible alcaline (AFC).....                             | 40    |
| 2.4 Références.....   | 45    |

|   |        |
|---|--------|
| CHAPITRE 3 : REVUE DE LA LITTÉRATURE.....                                       | 47     |
| 3.1 L'oxydation de l'ammoniaque.....  | 47     |
| 3.1.1 Mécanisme de la réaction d'électrooxydation de NH <sub>3</sub> .....      | 47     |
| 3.1.2 Les effets de la structure de Pt sur ses performances.....                | 51     |
| 3.1.3 Les catalyseurs métalliques purs.....                                     | 53     |
| 3.1.4 Les alliages.....   | 54     |
| 3.2 L'oxydation de l'hydrazine.....   | 55     |
| 3.3 Références.....   | 58     |
| <br>CHAPITRE 4 : MÉTHODOLOGIE.....  | <br>64 |
| 4.1 La technique de synthèse par ablation au laser.....                         | 64     |
| 4.1.1 Le mécanisme de la PLD.....   | 65     |
| 4.1.2 La déposition par ablation laser à doubles faisceaux croisés (CBPLD)..... | 68     |
| 4.1.3 Procédure expérimentale.....  | 69     |
| 4.1.4 Technique de la microbalance au quartz.....                               | 71     |
| 4.2 Techniques de caractérisation physico-chimique.....                         | 73     |
| 4.2.1 Microscopie électronique à balayage (SEM).....                            | 73     |
| 4.2.1.1 Principe de la SEM.....   | 73     |
| 4.2.1.2 Procédure expérimentale.....  | 75     |
| 4.2.2 Spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDX).....                       | 75     |
| 4.2.2.1 Principe de l'EDX.....  | 75     |
| 4.2.2.2 Procédure expérimentale.....  | 76     |
| 4.2.3 Diffraction des rayons-X (XRD).....                                       | 77     |
| 4.2.3.1 Principe de l'XRD.....  | 77     |
| 4.2.3.2 Taille des cristallites et microdéformation.....                        | 80     |
| 4.2.3.3 Procédure expérimentale.....  | 81     |
| 4.2.3.4 Choix des substrats.....  | 81     |
| 4.2.4 Spectroscopie des photoélectrons induits par rayon-X (XPS).....           | 82     |
| 4.2.4.1 Principe de l'XPS.....  | 82     |
| 4.2.4.2 Procédure expérimentale.....  | 85     |
| 4.3 Techniques d'analyse électrochimique.....                                   | 86     |
| 4.3.1 Voltampérométrie cyclique.....  | 86     |
| 4.3.1.1 Principe de la VC.....  | 86     |
| 4.3.2 Électrode tournante à disque (RDE).....                                   | 89     |
| 4.3.3 Chronoampérométrie.....   | 91     |
| 4.3.3.1 Principe de la CA.....  | 91     |
| 4.4 Montage électrochimique expérimental.....                                   | 93     |
| 4.4.1 Système à trois électrodes.....   | 93     |
| 4.4.1.1 Cellule électrochimique.....  | 94     |
| 4.4.1.2 Électrode de travail.....   | 94     |

|         |                             |    |
|---------|-----------------------------|----|
| 4.4.1.3 | Contre-électrode.....       | 95 |
| 4.4.1.4 | Électrode de référence..... | 95 |
| 4.4.1.4 | Appareillage.....           | 95 |
| 4.5     | Références.....             | 96 |

CHAPITRE 5 : SYNTHÈSE PAR CBPLD D'ALLIAGES BIMÉTALLIQUES  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$ ..... 97

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 5.1     | Introduction.....  | 97  |
| 5.2     | Procédures expérimentales.....                                     | 99  |
| 5.3     | Résultats et discussion.....                                       | 100 |
| 5.3.1   | Synthèse et caractérisation des alliages $Pt_xIr_{100-x}$ .....    | 100 |
| 5.3.1.1 | Synthèse des films minces (composition et état de la surface)..... | 100 |
| 5.3.1.2 | Caractérisation de la structure des films minces.....              | 103 |
| 5.3.1.3 | Caractérisation de surface via l'XPS.....                          | 107 |
| 5.3.2   | Synthèse et caractérisation des alliages $Au_xRh_{100-x}$ .....    | 110 |
| 5.3.2.1 | Composition et état de la surface.....                             | 110 |
| 5.3.2.2 | Caractérisation de la structure.....                               | 110 |
| 5.3.2.3 | Caractérisation de surface via l'XPS.....                          | 116 |
| 5.3     | Résumé.....  | 120 |
| 5.4     | Références.....  | 122 |

CHAPITRE 6 : APPLICATION DES ALLIAGES  $Au_xRh_{100-x}$  et  $Pt_xIr_{100-x}$  POUR L'ÉLECTROOXYDATION DE  $NH_3$ ..... 125

|           |  |     |
|-----------|--|-----|
| 6.1       | Introduction.....  | 125 |
| 6.2       | Procédures expérimentales.....   | 126 |
| 6.3       | Résultats et discussion.....   | 127 |
| 6.3.1     | Catalyse de l'électrooxydation de $NH_3$ par les électrodes $Au_xRh_{100-x}$ ..... | 127 |
| 6.3.1.1   | Analyses par VC.....   | 127 |
| 6.3.1.1.1 | Oxydation de $NH_3$ sur les électrodes Rh et Au.....                               | 127 |
| 6.3.1.1.2 | Oxydation de $NH_3$ sur les alliages $Au_xRh_{100-x}$ .....                        | 130 |
| 6.3.2     | Catalyse de l'électrooxydation de $NH_3$ par les électrodes $Pt_xIr_{100-x}$ ..... | 133 |
| 6.3.2.1   | Analyses par VC.....   | 133 |
| 6.3.2.1.1 | Oxydation de $NH_3$ sur les électrodes $Pt_{100}$ et $Ir_{100}$ .....              | 133 |
| 6.3.2.1.2 | Oxydation de $NH_3$ sur les alliages $Pt_xIr_{100-x}$ .....                        | 134 |
| 6.3.2.2   | Empoisonnement des catalyseurs et élimination in situ des poisons.....             | 137 |
| 6.3.2.3   | Évaluation par CA de l'empoisonnement à long terme.....                            | 140 |
| 6.3.2.4   | Explication des différences dans l'empoisonnement.....                             | 143 |
| 6.3.2.5   | Caractérisation de l'état de la surface suite aux traitements.....                 |     |

|  |   |     |
|--|---|-----|
|  | <i>électrochimiques</i> .....   | 146 |
| 6.3  | Résumé.....   | 148 |
| 6.4  | Références.....   | 150 |
| <br>   |   |     |
| CHAPITRE 7 : ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE PAR RDE DE L'OXYDATION DE L'HYDRAZINE SUR DES DISQUES MÉTALLIQUES PURS EN MILIEU ALCALIN..... |   | 153 |
| 7.1  | Introduction.....   | 153 |
| 7.2  | Procédures expérimentales.....  | 155 |
| 7.3  | Résultats et discussion.....  | 157 |
| 7.3.1  | Les métaux nobles du groupe Pt (Pt, Rh, Ru, Ir, Pd).....  | 158 |
|  | 7.3.1.1 <i>Platine</i> .....  | 159 |
|  | 7.3.1.2 <i>Rhodium</i> .....  | 163 |
|  | 7.3.1.3 <i>Ruthénium</i> .....  | 167 |
|  | 7.3.1.4 <i>Iridium</i> .....  | 174 |
|  | 7.3.1.5 <i>Palladium</i> .....  | 180 |
| 7.3.2  | Les métaux du groupe 11 (Au et Ag).....   | 187 |
|  | 7.3.2.1 <i>Or</i> .....   | 187 |
|  | 7.3.2.2 <i>Argent</i> .....   | 194 |
| 7.3.3  | Les métaux de la période 4 (Co et Ni).....  | 201 |
|  | 7.3.3.1 <i>Cobalt</i> .....   | 201 |
|  | 7.3.3.2 <i>Nickel</i> .....   | 207 |
| 7.4  | Résumé.....   | 214 |
| 7.5  | Références.....   | 216 |
| <br>   |   |     |
| CHAPITRE 8 : CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS.....   |   | 224 |
| 8.1  | Conclusion.....   | 224 |
|  | 8.1.1 Synthèse par CBPLD d'alliages bimétalliques appliqués à l'électrooxydation de l'ammoniaque..... | 224 |
|  | 8.1.2 Étude de la catalyse de l'électrooxydation de l'hydrazine.....                                  | 226 |
| 8.2  | Travaux futurs.....   | 228 |
|  | 8.1.1 Électrooxydation de l'ammoniaque.....   | 228 |
|  | 8.1.2 Électrooxydation de l'hydrazine.....  | 229 |

# LISTE DES FIGURES

|                     |  |    |
|---------------------|--|----|
| <b>Figure 1.1 :</b> | Graphique de la consommation énergétique mondiale par source d'énergie.....  | 1  |
| <b>Figure 2.1 :</b> | Illustration de l'arrangement des ions et des molécules de solvant lors de la formation de la double couche électrique.....                      | 29 |
| <b>Figure 2.2 :</b> | Schéma représentant les différentes étapes d'une réaction à l'interface métal-solution.....  | 30 |
| <b>Figure 2.3 :</b> | Courbes de courant vs surtension avec $\alpha = 0,5$ et $T = 298 \text{ K}$ .....  | 33 |
| <b>Figure 2.4 :</b> | Schéma du profil énergétique d'une réaction électrocatalytique.....  | 35 |
| <b>Figure 2.5 :</b> | Exemple d'un graphique de polarisation de Tafel illustrant une réaction anodique en présence d'un bon et d'un mauvais électrocatalyseur.....     | 36 |
| <b>Figure 2.6 :</b> | Une courbe typique de puissance d'une pile à combustible indiquant les principales sources de pertes de potentiel.....                           | 38 |
| <b>Figure 2.7 :</b> | Schéma illustrant la structure et le fonctionnement de <b>(A)</b> la PEMFC et <b>(B)</b> l'AFC.....  | 41 |
| <b>Figure 3.1 :</b> | Exemple d'un voltammogramme typique d'une électrode de platine dans une solution aqueuse alcaline de $\text{NH}_3$ .....                         | 50 |
| <b>Figure 4.1 :</b> | Schéma d'un système de déposition par PLD illustrant le mécanisme d'ablation d'une cible solide.....   | 65 |
| <b>Figure 4.2 :</b> | Schémas illustrant les trois principaux mécanismes de nucléation et de croissance des films minces.....  | 67 |
| <b>Figure 4.3 :</b> | Schéma d'un système de déposition CBPLD illustrant la trajectoire des plumes de plasma et des particules micrométriques.....                     | 69 |
| <b>Figure 4.4 :</b> | Schéma du montage expérimental CBPLD utilisé pour la synthèse d'alliages dans le cours du projet de doctorat.....                                | 70 |
| <b>Figure 4.5 :</b> | Illustration des différents signaux générés par le bombardement électronique sur la surface d'un échantillon solide dans une colonne de SEM..... | 74 |

|                      |  |     |
|----------------------|--|-----|
| <b>Figure 4.6 :</b>  | Représentation du phénomène de Bragg lors de la diffraction des rayons X sur un plan réticulaire.....  | 78  |
| <b>Figure 4.7 :</b>  | Représentation générale d'une maille cristalline.....  | 79  |
| <b>Figure 4.8 :</b>  | Représentation schématique du procédé de génération des photoélectrons.....  | 82  |
| <b>Figure 4.9 :</b>  | <b>A)</b> Balayage triangulaire du potentiel entre $E_{lim,c}$ et $E_{lim,a}$ , en fonction du temps.<br><b>B)</b> Exemple d'une courbe courant-potential représentant un cycle voltampérométrique et montrant une réaction d'oxydation et une réaction de réduction.....  | 87  |
| <b>Figure 4.10 :</b> | Schéma d'une électrode RDE et indiquant la direction du flux de solution sous l'effet de la rotation : vue de côté (à gauche) et vue sur le plan du disque (à droite).....   | 90  |
| <b>Figure 4.11 :</b> | Illustration d'une expérience de chronoampérométrie typique : <b>(A)</b> Profil $E-t$ de l'application d'un potentiel fixe, <b>(B)</b> Réponse $i-t$ résultante, <b>(C)</b> changement du profil de concentration de réactif à proximité de l'électrode avec le temps.....   | 92  |
| <b>Figure 5.1 :</b>  | Diagrammes de phase température-composition des systèmes bimétalliques <b>(A)</b> Pt-Ir et <b>(B)</b> Au-Rh.....   | 98  |
| <b>Figure 5.2 :</b>  | Variation des taux de déposition avec les fluences laser : Ir (carrés pleins) et Pt (cercles vides).....   | 100 |
| <b>Figure 5.3 :</b>  | Variation du contenu de surface en Pt avec la concentration de volume de Pt pour les films minces $Pt_xIr_{100-x}$ tels que déposés. La composition de surface a été déterminée à partir d'analyses XPS alors que le contenu $[Pt]_{volume}$ a été estimée à partir des taux de déposition de chaque métal mesurés avec la microbalance au quartz..... | 101 |
| <b>Figure 5.4 :</b>  | Image SEM représentative de l'état en surface des films $Pt_xIr_{100-x}$ . <b>(A)</b> À grossissement $\times 250$ montrant une surface relativement propre; <b>(B)</b> à grossissement $\times 2500$ indiquant la présence de quelques gouttelettes métalliques à la surface des films.....   | 102 |
| <b>Figure 5.5 :</b>  | Patrons de diffraction des rayons-X de films minces $Pt_xIr_{100-x}$ déposés sur des substrats de carbone : <b>(A)</b> $x = 100$ , <b>(B)</b> $x = 90$ , <b>(C)</b> $x = 72$ , <b>(D)</b> $x = 67$ , <b>(E)</b> $x = 15$ ,   |     |

|                      |   |     |
|----------------------|---|-----|
|                      | et <b>(F)</b> $x = 0$ . Les pics de diffraction caractéristiques au carbone sont identifiés.....  | 104 |
| <b>Figure 5.6 :</b>  | Variation du paramètre de maille cfc avec le contenu de volume en Pt (déterminé à partir de la XPS).....  | 105 |
| <b>Figure 5.7 :</b>  | Variation <b>(A)</b> de la taille moyenne des cristallites et <b>(B)</b> du stress de microdéformation dans les films minces $Pt_xIr_{100-x}$ par rapport au contenu de volume en Pt.....   | 106 |
| <b>Figure 5.8 :</b>  | Spectres XPS des niveaux de cœur d'un film mince $Pt_{63}Ni_{27}/C$ montrant : <b>(A)</b> Ir 4f et <b>(B)</b> Pt 4f. Les deux éléments sont présents uniquement sous leur forme métallique non oxydée.....  | 107 |
| <b>Figure 5.9 :</b>  | <b>(A)</b> Énergies de liaison ( $E_b$ ) et <b>(B)</b> différence entre les énergies de liaison ( $\Delta E_b$ ) des niveaux de cœur Pt 4f <sub>7/2</sub> et Ir 4f <sub>7/2</sub> en fonction du contenu de volume en Pt des films minces $Pt_xIr_{100-x}$ .....  | 109 |
| <b>Figure 5.10 :</b> | Patrons de diffraction de films minces $Au_xRh_{100-x}/Si$ : <b>(A)</b> $x = 100$ , <b>(B)</b> $x = 81$ , <b>(C)</b> $x = 66$ , <b>(D)</b> $x = 51$ , <b>(E)</b> $x = 35$ , <b>(F)</b> $x = 23$ , <b>(G)</b> $x = 8$ , et <b>(H)</b> $x = 0$ . Pour des fins de clarté, la région $2\theta$ où se situe le pic de diffraction du substrat Si ( $\sim 54^\circ$ ) a été supprimée..... | 111 |
| <b>Figure 5.11 :</b> | Variation du paramètre de maille, $a$ , cfc de couches minces $Au_xRh_{100-x}/Si$ (cercles vides) et $Au_xRh_{100-x}/C$ (triangles pleins) en relation avec leur contenu de volume en Au. Les valeurs $a$ de la littérature de Au et Rh sont également incluses (étoiles).....  | 112 |
| <b>Figure 5.12 :</b> | Patrons de diffraction XRD de $Au_xRh_{100-x}/C$ avant <b>(A)</b> et après <b>(B)</b> recuit sous Ar, à 500 °C pendant 24 heures.....   | 113 |
| <b>Figure 5.13 :</b> | Variation <b>(A)</b> du rapport de l'aire des pics diffraction XRD (220)/(111) pour les films minces $Au_xRh_{100-x}/C$ (cercles vides) et $Au_xRh_{100-x}/Si$ (carrés pleins), <b>(B)</b> de la taille des cristallites, et <b>(C)</b> de la microdéformation (stress) des films minces $Au_xRh_{100-x}/Si$ en relation avec le contenu de volume en Au.....                         | 114 |
| <b>Figure 5.14 :</b> | Spectres XPS de niveaux de cœur enregistrés pour des films minces $Au_xRh_{100-x}/C$ . Les niveaux de cœur Au 4f <b>(A–D)</b> et Rh 3d <b>(E–H)</b> sont  |     |

représentés. La composition des films est **(A)**  $x = 100$ , **(B)**  $x = 75$ , **(C)**  $x = 50$ , **(D)**  $x = 30$ , **(E)**  $x = 75$ , **(F)**  $x = 50$ , **(G)**  $x = 30$ , et **(F)**  $x = 0$ ..... 117

**Figure 5.15 :** Variation de la composition atomique à la surface des films minces  $Au_xRh_{100-x}/C$  par rapport à leur contenu de volume en Au ( $x$ ). **(A)**  $(Au)_s / ((Au)_s + (Rh)_s + (C)_s + (O)_s)$  (cercles vides), **(B)**  $(Rh)_{s\text{ métal}} / ((Rh)_{s\text{ métal}} + (Rh)_{s\text{ oxy}} + (C)_s + (O)_s)$  (triangles pleins) et  $(Rh)_{s\text{ oxy}} / ((Rh)_{s\text{ métal}} + (Rh)_{s\text{ oxy}})$  (carrés vides), **(C)**  $(C)_s / ((Au)_s + (Rh)_s + (C)_s + (O)_s)$  (losanges pleins) et  $(O)_s / ((Au)_s + (Rh)_s + (C)_s + (O)_s)$  (triangles vides), et **(D)**  $(Au)_s / ((Rh)_{s\text{ métal}} + (Rh)_{s\text{ oxy}})$ ..... 118

**Figure 5.16 :** Énergies de liaison ( $E_b$ ) des composantes métalliques des films minces  $Au_xRh_{100-x}/C$  en relation avec leur contenu de volume en Au : **(A)**  $Au\ 4f_{7/2}$  et **(B)**  $Rh\ 3d_{5/2}$ . Dans **(C)** est tracée la différence  $\Delta E_b (Rh\ 3d_{5/2} - Au\ 4f_{7/2})$ ..... 120

**Figure 6.1 :** Voltammogrammes ( $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'électrodes métalliques **(A)** Rh et **(B)** Au en solutions de 0,1 M NaOH (ligne en tirets) et 0,1 M  $NH_3 + 0,1\text{ M NaOH}$  (ligne pleine)..... 129

**Figure 6.2 :** Voltammogrammes ( $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'électrodes CBPLD **(A)**  $Au_{75}Rh_{25}/C$ , **(B)**  $Au_{50}Rh_{50}/C$  et **(C)**  $Au_{25}Rh_{75}/C$ , représentatifs du comportement des alliages  $Au_xRh_{100-x}$  en solutions de 0,1 M  $NH_3 + 0,1\text{ M NaOH}$  (ligne pleine) et 0,1 M NaOH (ligne en tirets)..... 132

**Figure 6.3 :** Voltammogrammes ( $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'électrodes CBPLD **(A)**  $Ir_{100}/C$  et **(B)**  $Pt_{100}/C$  en solutions de 0,1 M  $NH_3 + 0,1\text{ M NaOH}$  (ligne pleine) et 0,1 M NaOH (ligne en tirets)..... 134

**Figure 6.4 :** Voltammogrammes ( $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) enregistrés sur différents alliages  $Pt_xIr_{100-x}/C$ , en solution de 0,1 M  $NH_3 + 0,1\text{ M NaOH}$ ..... 135

**Figure 6.5 :** Séries de cinq voltammogrammes consécutifs ( $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'une électrode  $Pt_{100}/C$  en solution de 0,1 M  $NH_3 + 0,1\text{ M NaOH}$ , enregistrés entre **(A)** -0,02 V et +0,70 V, **(B)** -0,02 V et +0,83 V, et **(C)** -0,02 V et +1,23 V, illustrant l'empoisonnement et le nettoyage de la surface de l'électrode en relation avec la limite supérieure de potentiel ( $E_{lim,a}$ ) appliquée..... 138

**Figure 6.6 :** Série voltampérométrique ( $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec  $E_{lim,c}$  décalé négativement, sur un

- disque métallique de Pt polycristallin, en solution de 0,1 M NH<sub>3</sub> + 0,1 M NaOH..... 139
- Figure 6.7 :** Courbes *i*-*t* d'une électrode Pt<sub>100</sub>/C en solution de 0,1 M NH<sub>3</sub> + 0,1 M NaOH, à des potentiels: plus négatif que la valeur  $E_p$  du pic d'oxydation de NH<sub>3</sub> (+0,57 V), près de  $E_p$  (+0,66 V), et plus positif que  $E_p$  (+0,72 V)..... 141
- Figure 6.8:** Courbes *i*-*t* d'électrodes Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub>/C en solution de 0,1 M NH<sub>3</sub> + 0,1 M NaOH, mesurées à leur potentiel optimal d'oxydation,  $E_p$ , respectif)..... 142
- Figure 6.9 :** Voltammogrammes (50 mV · s<sup>-1</sup>) de disques métalliques **(A)** Ir et **(B)** Pt purs en solution de 0,1 M NaOH. Les droites en tirets démarquent la région où la surface du Pt, libre d'hydrures et d'oxydes, existe au même potentiel que le premier oxyde à la surface de l'Ir..... 145
- Figure 6.10 :** Variation de **(A)** l'énergie de liaison,  $E_b$ , et **(B)** de la différence,  $\Delta E_b$ , des pics XPS de niveau de cœur Pt 4f<sub>7/2</sub> et Ir 4f<sub>7/2</sub> en fonction du contenu de volume en Pt des films minces Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub>, suite aux analyses électrochimiques..... 147
- Figure 7.1 :** Série de VC (20 mV · s<sup>-1</sup>) avec RDE (0 rpm ≤ ω ≤ 3000 rpm) d'une électrode Pt polycristallin en solution 1 M NaOH + 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. **(A)** Comparaison de voltammogrammes à 500 rpm avec N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $E_{lim,c} = -0,90$  V;  $E_{lim,a} = +0,20$  V et +0,70 V), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans 1 M NaOH (-0,90 V ≤ E ≤ +0,70 V; 50 mV · s<sup>-1</sup>). **(C)** Balayages anodiques RDE entre -0,90 V et +0,70 V (*encadré*: courbe de Levich pour E = +0,20 V) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants..... 160
- Figure 7.2:** Série voltampérométrique cyclique (50 mV · s<sup>-1</sup>) pour un disque métallique de Rh pur, en solution de 1 M NaOH, avec  $E_{lim,c} = -0,90$  V et  $E_{lim,a}$  augmenté positivement entre -0,60 V et +0,60 V..... 164
- Figure 7.3:** Série de VC (20 mV · s<sup>-1</sup>) avec RDE (0 rpm ≤ ω ≤ 3000 rpm) d'une électrode Rh polycristallin en solution 1 M NaOH + 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. **(A)** Comparaison de voltammogrammes à 500 rpm avec N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $E_{lim,c} = -0,93$  V;  $E_{lim,a} = -0,20$  V, +0,20 V et +0,60 V), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans 1 M NaOH (-0,90 V ≤ E ≤ +0,62 V; 50 mV · s<sup>-1</sup>). **(C)** Balayages anodiques RDE entre

|                    |  |     |
|--------------------|--|-----|
|                    | -0,93 V et +0,20 V ( <i>encadré</i> : courbe de Levich pour E = +0,20 V) et (D) balayages RDE cathodiques correspondants.....  | 165 |
| <b>Figure 7.4:</b> | Série VC (50 mV · s <sup>-1</sup> ) pour un disque métallique de Ru pur, en solution de 1 M NaOH, avec E <sub>lim,c</sub> = -0,92 V et E <sub>lim,a</sub> augmenté positivement entre -0,45 V et +0,40 V.....  | 168 |
| <b>Figure 7.5:</b> | Séries de VC (20 mV · s <sup>-1</sup> ) avec RDE (0 rpm ≤ ω ≤ 3000 rpm) d'une électrode Ru polycristallin en solution 1 M NaOH + 5 mM N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . (A) Comparaison de voltammogrammes à 500 rpm avec N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (E <sub>lim,c</sub> = -0,96 V; E <sub>lim,a</sub> = -0,35 V et +0,40 V), et (B) deux voltammogrammes stationnaires dans 1 M NaOH (-0,96 V ≤ E ≤ +0,62 V; 50 mV · s <sup>-1</sup> ) i) avant et ii) après plusieurs cycles consécutifs. (C) Balayages anodiques RDE entre -0.96 V et +0.40 V ( <i>encadré</i> : courbe de Levich pour E = -0,835 V) et (D) balayages RDE cathodiques correspondants. (E) Série RDE complète (E <sub>lim,c</sub> = -0,93 V; E <sub>lim,a</sub> = -0,35 V) avec (F) un voltammogramme dans 1 M NaOH (50 mV · s <sup>-1</sup> ) correspondant ( <i>encadré</i> : courbe de Levich pour E = -0,75 V)..... | 170 |
| <b>Figure 7.6:</b> | Comparaison des portions anodiques des voltammogrammes RDE (500 rpm) en solution 1 M NaOH + 5 mM N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> de Pt, Rh et Ru.....  | 173 |
| <b>Figure 7.7:</b> | Série VC (50 mV · s <sup>-1</sup> ) pour un disque métallique d'Ir pur, en solution de 1 M NaOH, avec E <sub>lim,c</sub> = -0,88 V et E <sub>lim,a</sub> augmenté positivement entre -0,40 V et +0,60 V.....   | 175 |
| <b>Figure 7.8:</b> | Séries de VC (20 mV · s <sup>-1</sup> ) avec RDE (0 rpm ≤ ω ≤ 3000 rpm) d'une électrode Ir polycristallin en solution 1 M NaOH + 5 mM N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . (A,B) Comparaison de voltammogrammes à 500 et 250 rpm avec N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (E <sub>lim,c</sub> = -0,92 V; E <sub>lim,a</sub> = -0,20 V et +0,50 V), et (C) deux voltammogrammes stationnaires dans 1 M NaOH i) avant et ii) après cyclages répétés entre -0,92 V et +0,50 V (50 mV · s <sup>-1</sup> ). (D) Balayages anodiques RDE entre -0,92 V et +0,50 V ( <i>encadré</i> : courbe de Levich pour E = -0,64 V) et (E) balayages RDE cathodiques correspondants. (F) Balayages anodiques RDE entre -0,92 V et -0,20 V ( <i>encadré</i> : courbe de Levich pour E = -0,20 V) et (G) balayages RDE cathodiques correspondants.....  | 176 |
| <b>Figure 7.9:</b> | Série VC (50 mV · s <sup>-1</sup> ) pour un disque métallique de Pd pur, en solution de 1 M  |     |

- NaOH, avec  $E_{lim,c} = -0,70 \text{ V}$  et  $E_{lim,a}$  augmenté positivement entre  $+0,20 \text{ V}$  et  $+0,70 \text{ V}$ ..... 182
- Figure 7.10:** Série de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Pd polycristallin en solution  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . **(A)** Comparaison de voltammogrammes à  $500 \text{ rpm}$  avec  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $E_{lim,c} = -0,78 \text{ V}$ ;  $E_{lim,a} = 0 \text{ V}$  et  $+0,70 \text{ V}$ ), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans  $1 \text{ M NaOH}$  ( $-0,78 \text{ V} \leq E \leq +0,70 \text{ V}$ ;  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **(C)** Balayages anodiques RDE entre  $-0,78 \text{ V}$  et  $+0,70 \text{ V}$  (encadré: courbe de Levich pour  $E = -0,40 \text{ V}$ ) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants..... 183
- Figure 7.11:** Voltammogrammes ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'un disque métallique Au pur dans  $1 \text{ M NaOH}$  avec *i)*  $E_{lim,c} = -1,0 \text{ V}$  et  $E_{lim,a} = +0,70 \text{ V}$  et *ii)*  $E_{lim,c} = -1,4 \text{ V}$  et  $E_{lim,a} = 0 \text{ V}$ ..... 188
- Figure 7.12:** Série de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Au polycristallin en solution  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . **(A)** Comparaison de voltammogrammes à  $500 \text{ rpm}$  avec  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $E_{lim,c} = -0,90 \text{ V}$ ;  $E_{lim,a} = +0,06 \text{ V}$ ,  $+0,40 \text{ V}$  et  $+0,80 \text{ V}$ ), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans  $1 \text{ M NaOH}$  ( $-1,0 \text{ V} \leq E \leq +0,80 \text{ V}$ ;  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **(C)** Balayages anodiques RDE entre  $-0,90 \text{ V}$  et  $+0,40 \text{ V}$  (encadré: courbe de Levich pour  $E = 0 \text{ V}$ ) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants..... 190
- Figure 7.13:** Agrandissement des voltammogrammes ( $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ ,  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $500 \text{ rpm}$ ) de la figure 7.12A où  $E_{lim,c} = -0,90 \text{ V}$  et  $E_{lim,a} = +0,06 \text{ V}$  (traits noirs, à droite),  $+0,40 \text{ V}$  (traits bleus, au centre) et  $+0,80 \text{ V}$  (traits rouges, à droite). L'emphase est mise sur le décalage du potentiel d'initiation et du potentiel de mi-vague,  $E_{1/2}$ ..... 193
- Figure 7.14:** Voltammogrammes ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'un disque métallique Ag polycristallin pur dans  $1 \text{ M NaOH}$ . **(A)** Cycles  $E_{lim,c} = -1,20 \text{ V}$  et  $E_{lim,a} = +0,80 \text{ V}$  de l'électrode *i)* métallique polie et *ii)* suite à plusieurs cycles consécutifs illustrant le gain de rugosité. **(B)** Emphase sur la région de double couche avec  $E_{lim,c} = -1,20 \text{ V}$  et  $E_{lim,a}$  augmenté positivement entre  $-0,50 \text{ V}$  et  $+0,20 \text{ V}$ ..... 196
- Figure 7.15:** Séries de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Ag

polycristallin en solution 1 M NaOH + 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. **(A)** Comparaison de voltammogrammes à 250 et 500 rpm avec N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $E_{lim,c} = -1,20$  V;  $E_{lim,a} = +0,80$  V), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans 1 M NaOH ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **(C)** Balayages anodiques RDE entre -1,20 V et +0,20 V (*encadré* : courbe de Levich pour  $E = +0,10$  V) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants. **(E)** Voltammogrammes (0 rpm) avec N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $E_{lim,c} = -1,20$  V;  $E_{lim,a} = -0,20$  V) enregistrée *i)* avant et *ii)* après la série RDE (B,C)..... 198

**Figure 7.16:** Série de 5 voltammogrammes stationnaires consécutifs ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'un disque métallique Co polycristallin dans 1 M NaOH, enregistrés entre  $E_{lim,c} = -1,20$  V et  $E_{lim,a} = +0,62$  V **(A)** sans N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et **(B)** avec 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. **(C)** Comparaison directe du premier voltammogramme pris respectivement de (A) et (B)..... 203

**Figure 7.17:** Série de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Co polycristallin en solution 1 M NaOH + 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. **(A)** Comparaison de voltammogrammes à 500 rpm avec N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $E_{lim,c} = -1,20$  V;  $E_{lim,a} = -0,60$  V et  $+0,62$  V), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans 1 M NaOH ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **(C)** Balayages anodiques RDE entre -1,20 V et +0,62 V (*encadré* : courbe de Levich pour  $E = +0,60$  V) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants. Dans ce cas, la série RDE a débuté avec trois cycles consécutifs à 0 rpm représentés par les courbes noires : cycle #1 (---), cycle #2 (-.-.-), cycle #3 (—)..... 205

**Figure 7.18:** Séries de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Ni polycristallin en solution 1 M NaOH + 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. **(A)** Comparaison de voltammogrammes à 500 rpm sur  $-1,10 \text{ V} \leq E \leq -0,60 \text{ V}$ ,  $-0,10 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$  et  $-1,10 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$ , et **(B)** un voltammogrammes stationnaires dans 1 M NaOH ( $-1,10 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$ ;  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Des cycles élargis sur deux régions isolées ( $-1,05 \text{ V} \leq E \leq -0,50 \text{ V}$  et  $-0,15 \text{ V} \leq E \leq +0,40 \text{ V}$ ) sont aussi inclus. **(C,D)** Deux séries RDE effectuées sur  $-1,10 \text{ V} \leq E \leq -0,60 \text{ V}$  et sur  $-0,10 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$ , où **(C)** illustre les balayages anodiques (*encadrés* : courbes de Levich pour  $E = -0,64 \text{ V}$  (*i*), et  $E = +0,10 \text{ V}$  (*ii*)) et **(D)** illustres les balayages cathodiques correspondants. **(E)** Série RDE sur  $-1,10 \text{ V} \leq E \leq -0,20 \text{ V}$ ..... 209

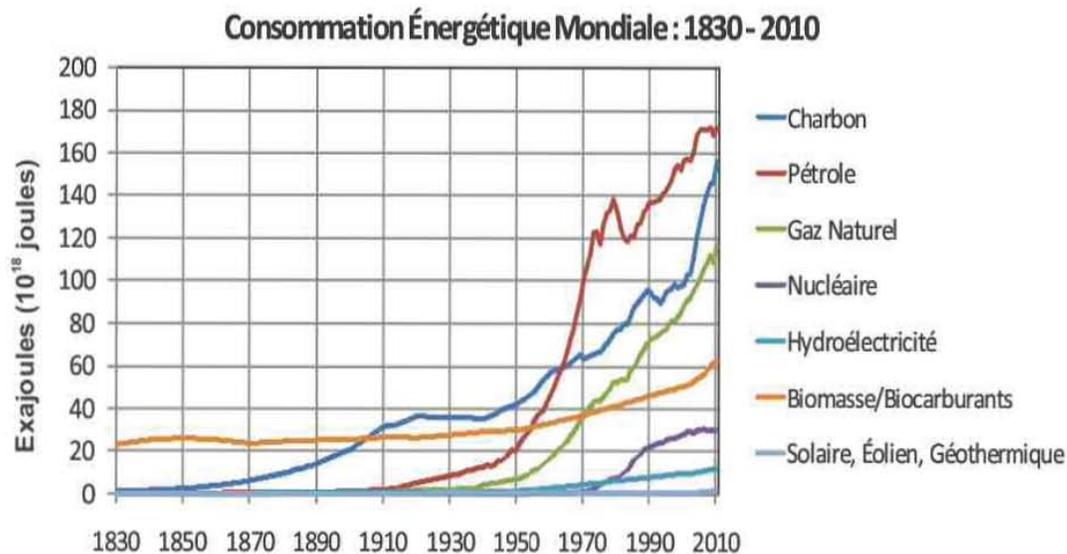
# LISTE DES TABLEAUX

|                      |   |     |
|----------------------|---|-----|
| <b>Tableau 1.1 :</b> | Propriétés énergétiques de divers carburants.....   | 7   |
| <b>Tableau 1.2 :</b> | Effets de NH <sub>3</sub> sur la santé humaine.....   | 11  |
| <b>Tableau 1.3 :</b> | Comparaison des techniques de traitement de NH <sub>3</sub> en milieu aqueux.....   | 13  |
| <b>Tableau 2.1 :</b> | Liste des principaux modèles de piles à combustible et de leurs caractéristiques.....   | 40  |
| <b>Tableau 2.2 :</b> | Exemples de réactions d'oxydation de carburants en milieu de pile acide vs alcaline.....  | 43  |
| <b>Tableau 4.1 :</b> | Les moments cinétiques et la dégénérescence correspondante pour chaque sous-couche et un nombre quantique principal donné.....  | 84  |
| <b>Tableau 7.1 :</b> | Liste de : <i>i</i> ) potentiels appliqués pour le nettoyage de chaque électrode dans la solution acide, <i>ii</i> ) potentiels en circuit ouvert ( $E_{co}$ ) enregistré dans 1 M NaOH + 5 mM N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , le nombre d'électrons ( $n$ ) déterminés à partir de l'équation de Levich..... | 158 |

# CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

## 1.1 Les défis énergétiques

Encore aujourd'hui, les besoins énergétiques mondiaux sont comblés en très grande majorité par les combustibles fossiles : charbon, pétrole et gaz naturel. La figure 1.1 présente un graphique de l'évolution de la consommation énergétique mondiale au cours des deux derniers siècles. Depuis 1950, la croissance rapide de la population mondiale et la pression d'une économie globale à la hausse ont contribué à établir un climat d'incertitude en ce qui a trait à la situation environnementale de la planète et à l'avenir de ses ressources. Avec les récentes tendances à la hausse observées du coût des combustibles fossiles [1,2] et de la température planétaire [3], les termes *Pic Pétrolier* et *Réchauffement Climatique* sont devenus des expressions courantes en ce début de XXI<sup>e</sup> siècle. Remédier à ces menaces nécessite la réduction et l'élimination de notre dépendance aux combustibles fossiles. Pour ce faire, il est essentiel de développer des comportements et des technologies favorisant l'efficacité énergétique ainsi que l'exploitation de sources d'énergie propres, renouvelables, diversifiées et durables.



**Figure 1.1 :** Graphique de la consommation énergétique mondiale par source d'énergie [4].

L'un des principaux problèmes est que la production énergétique à partir des ressources fossiles a été et est encore assurée par des technologies polluantes (émissions de CO<sub>2</sub>, de particules, et de nombreux polluants et substances toxiques [5]) et énergétiquement peu efficaces (la majeure part de l'énergie chimique est perdue sous forme de chaleur) dont le déploiement a été rendu possible par l'abondance et le faible coût des combustibles fossiles au cours du XX<sup>e</sup> siècle. Ces technologies ont toutefois l'avantage d'être solidement établies depuis longtemps et elles demeurent économiquement très compétitives, en dépit de l'instabilité des ressources [6] et du risque qu'elles posent pour la santé humaine et l'environnement [5,7,8]. Il est donc essentiel que les technologies énergétiques alternatives soient performantes, abordables, fiables, et utilisent des ressources abondantes et peu coûteuses.

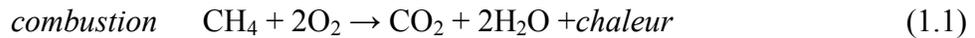
Le secteur des transports constitue un défi considérable, car il est presque entièrement dépendant du pétrole. Le pétrole a les avantages d'une densité énergétique très élevée, d'être facile à transporter et à stocker de façon relativement sécuritaire, en plus d'être fiable et versatile, car il est adapté à différents modèles de moteurs (voitures, camions, trains, avions, etc.). Les moteurs à combustion interne ont toutefois des efficacités de conversion énergétique limitées (entre 20 et 40 %) avec une capacité très restreinte de récupération de la chaleur qui est perdue dans le pot d'échappement et le système de refroidissement du moteur [9]. En proposant une transformation plus efficace et plus propre de l'énergie, une technologie alternative peut être considérée. Elle doit toutefois être également capable de préserver ou d'améliorer les autres avantages caractéristiques au pétrole.

## 1.2 La technologie de l'hydrogène : Les piles à combustible

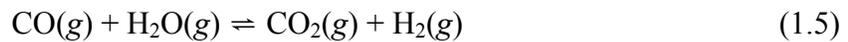
*La technologie de l'hydrogène* est considérée comme l'alternative la plus plausible, car elle propose une transition technologique graduelle, passant d'abord par une utilisation plus efficace des combustibles fossiles, jusqu'à éventuellement remplacer complètement ces derniers par des techniques de production et de consommation d'énergie non polluantes, sécuritaires et renouvelables. La technologie de l'hydrogène propose des techniques efficaces de production d'énergie, basées sur l'utilisation de génératrices électrochimiques, plus communément appelées *piles à combustible*. En développement depuis les années 1960, la technologie des piles à combustible est versatile et offre une option viable pour la production locale d'électricité, tant à

l'échelle industrielle que résidentielle, en plus d'être une alternative très prometteuse pour la propulsion des moyens de transport.

À l'opposé de la combustion qui consiste à faire réagir un carburant avec l'oxygène pour générer de la chaleur (exemple à la réaction 1.1), la pile à combustible fonctionne par un procédé redox synchronisé au cours duquel le carburant est oxydé via des demi-réactions contrôlées à une anode et une cathode (exemple aux réactions 1.2 et 1.3). En convertissant directement l'énergie chimique en électricité, les pertes sous forme de chaleur sont grandement réduites.



L'électrooxydation des hydrocarbures, telle qu'illustrée par l'exemple à l'équation 1.2, est toutefois difficile à accomplir. Par contre, extraire l'hydrogène des hydrocarbures (éqs. 1.4 et 1.5) permet de générer un carburant hautement réactif et facile d'utilisation dans une pile à combustible [10].



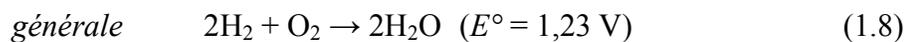
En plus de promettre une efficacité énergétique supérieure lors de son utilisation, l'extraction de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) génère moins de polluants et de gaz à effet de serre que la combustion directe des hydrocarbures [11]. La quantité de gaz à effet de serre émise dans l'atmosphère peut être réduite davantage par les techniques de capture et séquestration du  $\text{CO}_2$ . Il y a en plus la possibilité de produire  $\text{H}_2$  de façon écologique à partir de l'électrolyse de l'eau et en utilisant des sources d'énergies propres et renouvelables, éliminant ainsi entièrement la production de gaz à effet de serre et de pollution. Ceci permettrait éventuellement de décentraliser la production de  $\text{H}_2$  et garantir une plus grande autonomie énergétique, indépendante des combustibles fossiles [12,13].

Il existe aujourd'hui de nombreux projets pilotes de centrales électriques à partir de la technologie des piles à combustible et tous les grands fabricants d'automobiles sont activement impliqués au développement de modèles de véhicule automobile fonctionnant à l'hydrogène

[10,14,15]. Bien qu'elle soit considérée comme inévitable, l'implantation d'une *économie de l'hydrogène* est ardue. H<sub>2</sub> comme carburant ne satisfait pas encore à toutes les exigences technologiques et économiques qui lui permettraient de percer le marché.

### 1.3 Défis de l'hydrogène

Du point de vue du fonctionnement de la pile à combustible, H<sub>2</sub> est un carburant idéal. Tel qu'illustré par les équations 1.6, 1.7 et 1.8, la pile à combustible H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> génère l'électricité à partir de l'énergie chimique présente dans la réaction de combinaison de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> pour former H<sub>2</sub>O ( $\Delta G^\circ = -235,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ = -285,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [16]), et ce, avec une efficacité de conversion énergétique théorique ( $e = \Delta G/\Delta H$ ) de 83 % [17,18].



H<sub>2</sub>, la molécule la plus simple et la plus petite qui existe, s'oxyde avec une cinétique de réaction très rapide, et génère des courants élevés sous des conditions douces de réaction et en ne nécessitant qu'une petite quantité de catalyseur à l'anode (discuté au chapitre 2). Bien qu'encore trop coûteuses les piles à combustible H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> ont atteint une maturité appréciable et rencontrent de nombreux critères de commercialisation en termes de performance, longévité, robustesse, compacité et charge de catalyseur, qui leur permettraient de se faire une place dans certaines niches de marché [19]. Malheureusement, les problèmes découlant de la production de H<sub>2</sub>, de son transport et son stockage constituent des obstacles technologiques et économiques considérables qui continuent de retarder le déploiement à grande échelle des piles à combustible.

Tout d'abord, la production d'hydrogène pur à partir des hydrocarbures est un procédé dispendieux à cause des étapes de nettoyage qu'il faut appliquer afin d'éliminer toute trace de contaminants (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, hydrocarbures, poussières [5,20]). Elle demeure toutefois moins dispendieuse que la production de H<sub>2</sub> par électrolyse de l'eau. Ensuite, étant la molécule la plus petite, H<sub>2</sub> est également la plus légère. Aux conditions ambiantes de température et de pression, l'hydrogène gazeux occupe un large volume (11 m<sup>3</sup> · kg<sup>-1</sup>), ce qui le rend difficile à contenir efficacement. Les techniques couramment utilisées sont la compression et la liquéfaction. Ces techniques sont très énergivores et exigent des contenants particuliers; la taille

de la molécule  $H_2$  fait en sorte que plusieurs des matériaux couramment utilisés pour fabriquer les contenants y sont perméables. L'hydrogène pur est en plus très explosif, ce qui signifie qu'équiper des véhicules de contenants de  $H_2$  cryogénique ou pressurisé est dispendieux, difficilement réalisable (système de stockage volumineux, nécessité d'avoir un réseau réservoir-pile sans fuite, etc.) et pose de sérieux problèmes de sécurité. Autre fait à noter, il n'existe pas d'infrastructures pour le transport, la distribution et le stockage à moyen et long terme de  $H_2$ , comme il en existe pour le pétrole et le gaz naturel. La production annuelle mondiale d'hydrogène par l'industrie est >50 millions de tonnes, qui est en majorité utilisée sur place et très peu est actuellement transporté [21]. Une production de masse d'hydrogène, même décentralisée, nécessiterait la mise en place de nouvelles infrastructures spécialement adaptées afin d'établir un réseau de transport, stockage et distribution, ce qui constituerait des investissements considérables.

De nombreuses recherches ont exploré diverses méthodes plus sécuritaires, efficaces, énergétiquement et économiquement rentables de transporter et stocker  $H_2$  pour une utilisation dans des centrales électriques stationnaires et les véhicules de transport, mais à ce jour, aucune solution convenable n'a encore été trouvée [22]. C'est pour cette raison que d'autres types de carburants sont également explorés; plus particulièrement ceux de petite taille moléculaire possédant une large densité d'énergie. Ils sont référés comme des *méthodes chimiques de stockage d'hydrogène* dû au fait qu'ils peuvent alimenter la pile à combustible selon deux approches : *i*) oxydation directe à l'anode dans la pile à combustible adaptée, *ii*) extraction thermocatalytique (reformage) de  $H_2$  pour alimenter une pile  $H_2-O_2$ .

## 1.4 Carburants alternatifs

Le tableau 1.1 liste les caractéristiques énergétiques de certains des carburants organiques et inorganiques les plus communément cités dans la littérature en comparaison avec le pétrole. Il est clair que les valeurs de densités énergétiques gravimétriques et volumiques élevées du pétrole lui confèrent un avantage comme carburant. Elles font en sorte que même une technologie inefficace comme la combustion arrive à générer une quantité d'énergie électrique/mécanique considérable. Dans le cas de  $H_2$ , qui possède la densité gravimétrique la plus élevée de tous les carburants, sa densité volumique lui retire beaucoup de sa compétitivité. Les carburants

alternatifs proposés ont en commun plusieurs caractéristiques : *i)* des densités énergétiques gravimétriques et volumétriques élevées, *ii)* un contenu en hydrogène important, *iii)* ce sont de petites molécules pouvant être aisément transportées et stockées, *iv)* facilité de les obtenir sous leur forme pure, sans trace de contaminant, *v)* possibilité d'une production indépendante des ressources fossiles. Toutefois, la plupart de ces carburants ont une cinétique d'oxydation anodique beaucoup plus faible que celle de  $H_2$ , ils ont un potentiel d'oxydation plus élevé (ce qui diminue le voltage d'une pile) et génèrent un courant plus faible. Il est donc nécessaire d'adapter les piles à combustible à leur utilisation spécifique, ou équiper une pile  $H_2-O_2$  d'un système de reformage thermocatalytique. Cette dernière option n'est pas nécessairement idéale, car elle implique l'addition de composants supplémentaires au système de pile à combustible, ce qui engendre un coût énergétique et économique supplémentaire au système et diminue son rendement énergétique.

Il existe de nombreux exemples de systèmes de pile à combustible directe et indirecte utilisant des carburants alternatifs à  $H_2$  [23-25]. Les piles au méthanol sont de loin les plus étudiées et les plus avancées dans leur développement [10,26]. À défaut de ne pouvoir trouver une substance unique pouvant satisfaire aux exigences de tous les types de piles à combustible, il y a un net intérêt à développer différents produits pouvant être appliqués à des niches distinctes d'application pour les piles à combustible. Par exemple, le méthanol est un excellent candidat comme source d'énergie pour les petits appareils électroniques, alors que  $H_2$  est plus applicable dans les applications exigeant plus de puissance. Une discussion détaillée de tous les carburants alternatifs sort du contexte de cette thèse et ne sera pas faite ici. L'attention de la présente thèse se centrera sur l'ammoniaque ( $NH_3$ ), dont nombre de propriétés et de limitations sont semblables à celles des carburants organiques, en particulier le méthanol.

**Tableau 1.1** : Propriétés énergétiques de divers carburants [19,23,24,25,27].

|  | Densité<br>énergétique<br>gravimétrique<br>(Wh · kg <sup>-1</sup> ) | Densité<br>énergétique<br>volumique<br>(Wh · dm <sup>-3</sup> ) | Contenu en<br>hydrogène<br>(%m) |
|--|---|---|---------------------------------|
| <b>Carburants organiques</b>               |   |   |                                 |
| Méthanol (CH <sub>3</sub> OH)              | 6100  | 4600  | 12,5                            |
| Éthanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) | 8030  | 6300  | 13                              |
| <b>Carburants inorganiques</b>             |   |   |                                 |
| Hydrogène (H <sub>2</sub> )                | 32160   | 1300 (700 bars)<br>2600 (liquide)                               | 100                             |
| Ammoniac (NH <sub>3</sub> )                | 3300  | 4325  | 17,6                            |
| Hydrazine (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) | 5260  | 4270  | 12,5                            |
| Borohydrure de sodium (NaBH <sub>4</sub> ) | 9300  | 7300  | 10,6                            |
| <b>Combustible fossile</b>                 |   |   |                                 |
| Pétrole                                    | 12800   | 9700  | --                              |

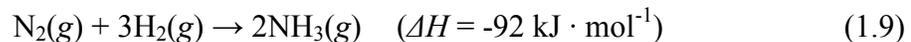
## 1.5 L'ammoniaque (NH<sub>3</sub>)

L'ammoniac est un gaz incolore, d'odeur âcre et suffocante. Il se liquéfie par compression à 9,8 atm à 25 °C, ou sans compression (1 atm) à -33,35 °C. De formule de Lewis (:NH<sub>3</sub>), c'est une molécule polaire hautement soluble dans l'eau ainsi qu'une base modérément forte (pKa = 9,25) [16,28]. Une solution aqueuse de NH<sub>3</sub> est appelée *ammoniaque* et il s'agit de la forme que l'on retrouve le plus communément dans la nature, ainsi que dans les nombreux secteurs d'activité humaine. NH<sub>3</sub> est une molécule indispensable à la vie terrestre, entre autres comme une composante essentielle des acides aminés qui sont à la base des protéines. On le retrouve dans la nature sous sa forme aqueuse protonée NH<sub>4</sub><sup>+</sup><sub>(aq)</sub> et il constitue la principale source d'azote pour la végétation. L'occurrence naturelle de l'ammoniaque résulte principalement de la décomposition de la matière organique (putréfaction), ainsi que des excréments de nombreux organismes vivants, sous forme d'ions ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), d'urée (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ou d'acide urique (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) [29,30].

L'ammoniaque ainsi libérée dans la nature est recyclée par les plantes et les microorganismes pour à nouveau former des protéines.

NH<sub>3</sub> est le composé chimique le plus abondamment produit en industrie. La production annuelle mondiale se situe aujourd'hui à 140 millions de tonnes et est en croissance continue [31]. La principale utilisation de NH<sub>3</sub> est comme composante directe et indirecte des engrais chimiques azotés. Il est estimé que plus des trois quarts de la production mondiale de NH<sub>3</sub> y est consacrée [32]. D'autres applications industrielles courantes de NH<sub>3</sub> sont la fabrication d'acide nitrique, de fibres synthétiques, de teintures, de plastiques, d'explosifs et de médicaments. NH<sub>3</sub> est aussi largement utilisé comme réfrigérant industriel, ainsi que comme agent nettoyant et antimicrobien.

La production industrielle de l'ammoniac s'effectue par le procédé *Haber-Bosch* qui consiste à la réaction directe de l'azote et de l'hydrogène gazeux pour former NH<sub>3</sub>,



La synthèse illustrée par l'équation 1.9 s'effectue à des conditions élevées de température (400 à 600 °C) et de pression (150 à 400 atmosphères), en présence d'un catalyseur à base de fer [16,33,34]. Les réactifs nécessaires à la réaction sont l'azote atmosphérique et l'hydrogène extrait des combustibles fossiles [28,33,34]. La conversion du gaz naturel en ammoniac s'effectue avec une efficacité énergétique de 60 à 65 %, la principale perte énergétique découlant de l'extraction de H<sub>2</sub> (éqs. 1.4 et 1.5) dont l'efficacité est 65 à 70 % [16,26].

## 1.6 Applications de l'oxydation électrochimique de NH<sub>3</sub>

### *1.6.1 Génération d'électricité*

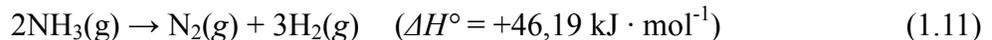
NH<sub>3</sub> est une molécule particulièrement intéressante pour les applications énergétiques mobiles, soit comme vecteur chimique pour le stockage de l'hydrogène ou comme carburant direct. Il s'agit de l'un des seuls carburants potentiels à ne pas contenir de carbone, donc à ne gérer aucun gaz à effet de serre, lorsqu'oxydé. Il est toutefois important de souligner que l'électrooxydation de NH<sub>3</sub> peut générer des produits tels que des oxydes nitriques (NO<sub>x</sub>) qui sont des polluants indésirables, mais leur production peut être évitée via un contrôle des conditions électrochimiques. La structure moléculaire de NH<sub>3</sub> indique clairement ses propriétés pour le

stockage d'hydrogène. Avec une densité d'hydrogène de  $136 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , l'ammoniac liquide est l'un des carburants les plus denses [26,28,33]. Il est facilement liquéfié et peut être transporté dans des contenants à faible pression peu coûteux. Bien qu'il soit toxique, il n'est pas explosif, sauf dans un mélange précis de  $\text{NH}_3$  et d'air, et il n'est pas inflammable. Abondamment produit en industrie depuis plus d'un siècle, un large réseau de distribution et de stockage (pipelines, camions, bateaux, entrepôts, etc.) est en place [28,33,34]. Il serait de plus possible d'utiliser les infrastructures des combustibles fossiles en appliquant des modifications. À bord d'un véhicule, il est envisageable que  $\text{NH}_3$  puisse également servir à la climatisation, grâce à ses propriétés comme réfrigérant.

Les premières piles à combustible carburant à l'ammoniaque sont apparues au milieu des années 1960 [35]. Elles utilisaient un électrolyte alcalin à base de KOH et fonctionnaient autour de l'oxydation anodique directe de  $\text{NH}_3$  en  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , à des températures variant entre 50 et 450 °C.



Toutefois, avec le déclin du financement dans les programmes d'exploration spatiale au début des années 1970, de nombreux modèles de piles à combustible ont été abandonnés, incluant la majorité des piles de types alcalines (discuté au chapitre 2). Depuis, peu de recherches se sont intéressées à  $\text{NH}_3$  comme carburant direct dans les piles à combustible. Au cours des années 1980, l'intérêt pour  $\text{NH}_3$  s'est tourné vers son utilisation comme carburant indirect avec le développement de modules portatifs de craquage thermocatalytique pour alimenter une pile à combustible  $\text{H}_2\text{-O}_2$  de basse température [36-39]. Aux conditions ambiantes,  $\text{NH}_3$  est stable, mais tend à se décomposer en ses composantes primaires  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  lorsque soumis à des températures élevées,  $>450 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Bien qu'étant un procédé simple et propre, un craquage thermocatalytique efficace nécessite toutefois des températures allant jusqu'à 900 °C, ce qui constitue des coûts énergétiques et économiques non négligeables pour un système de pile à combustible, en plus d'accroître sa complexité [26-28]. Il y a pour cette raison un intérêt réel au développement d'une pile à combustible à l'ammoniaque direct (*direct ammonia fuel cell*: *DAFC*),  $\text{NH}_3\text{-O}_2$ . Un autre avantage serait la possibilité d'alimenter une pile de basse température ( $<100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) à partir d'une

solution aqueuse d'ammoniaque. Tout d'abord, une alimentation liquide simplifierait davantage le fonctionnement global d'un système de pile à combustible par rapport à l'alimentation d'un carburant gazeux [25]. Ensuite, le fait de stocker  $\text{NH}_3$  en solution, plutôt que sous sa forme anhydre liquéfiée, réduirait les risques d'intoxication dans l'éventualité d'une fuite,  $\text{NH}_3$  en solution étant considérablement moins volatil. De plus, une solution d'ammoniaque possède une température de fusion basse et une température d'ébullition élevée [28], malgré qu'elle soit plus lourde que  $\text{NH}_3$  anhydre. Des options alternatives sont également à l'étude pour transporter  $\text{NH}_3$  sous forme de complexes solides stables et inoffensifs, pouvant être récupéré sur demande par dissolution [34,40].

### *1.6.2 Capteurs gazeux et aqueux*

La toxicité de  $\text{NH}_3$  est son principal inconvénient. Le tableau 1.2 présente les divers symptômes provoqués par l'exposition à différentes concentrations de  $\text{NH}_3$  dans l'air. La forte solubilité de  $\text{NH}_3$  dans l'eau lui confère son odeur agressive, due à sa capacité à se dissoudre dans les muqueuses. Nos fonctions olfactives nous permettent de le détecter à de faibles concentrations dans l'air : 20 – 50 ppm. Cette caractéristique est souvent considérée comme un avantage puisque nous sommes généralement capables de détecter une fuite d'ammoniac à des concentrations bien en dessous des niveaux néfastes et ces derniers sont très souvent réversibles médicalement [37]. Il devient par contre un inconvénient lorsque les concentrations dans l'air sont imperceptibles ou dangereusement élevées.

La toxicité de  $\text{NH}_3$  est très problématique. Son utilisation et sa production étant très répandues, les risques d'accident sont élevés. Des dispositifs de sécurité et de contrôle en cas de fuites sont donc nécessaires et reposent sur la capacité de détecter  $\text{NH}_3$ . Les capteurs chimiques constituent des outils essentiels pour de nombreuses applications. Ils sont couramment en usage dans divers milieux où l'ammoniac est utilisé ou produit. Parmi les principaux, notons *i)* les dispositifs de sécurité et de ventilation sur les sites de production et de stockage, *ii)* le suivi et le contrôle de la pollution aux sites où  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  est produit comme déchet, *iii)* la détection et la quantification pour le traitement des eaux contaminées, *iv)* ils ont également des applications médicales, via le diagnostic à partir de l'haleine pour l'identification de certaines maladies et formes d'infection [41-43]. Dans l'éventualité d'une utilisation encore plus répandue de  $\text{NH}_3$ , et à plus grande proximité du grand public (ex. comme carburant de voiture ou de génératrices

domestiques), les capteurs d'ammoniac seraient encore plus indispensables qu'ils ne le sont déjà.

**Tableau 1.2 :** Effets de NH<sub>3</sub> sur la santé humaine (adapté à partir de [28])

| Effet  | Concentration volumique de NH <sub>3</sub> dans l'air |
|--|---|
| Limite de détection olfactive  | 5 ppm   |
| Détection olfactive rapide   | 20 – 50 ppm   |
| Aucun inconfort ou trouble de la santé résultant d'une exposition prolongée                                | 50 – 100 ppm  |
| Malaise général et larmoiement des yeux; aucun effet permanent résultant d'une brève exposition            | 150 – 200 ppm   |
| Irritation sévère des yeux, oreilles, nez et gorge; aucun effet permanent résultant d'une brève exposition | 400 – 700 ppm   |
| Toux et spasmes bronchiques  | 1700 ppm  |
| Dangereux; une exposition de moins de 30 minutes peut causer la mort                                       | 2000 – 3000 ppm                                       |
| Sérieux œdème pulmonaire, étranglement, asphyxie causant rapidement la mort                                | 5000 – 10000 ppm                                      |
| Mort immédiate   | >10000 ppm  |

Il est nécessaire pour un bon capteur qu'il soit sélectif, sensible, rapide, fiable, durable, peu coûteux et peu volumineux. Les capteurs d'ammoniac actuellement disponibles sur le marché sont classifiés selon leur mode opératoire : *i*) capteurs électrochimiques, *ii*) capteurs à l'état solide (semi-conducteurs), *iii*) capteurs optiques [41]. À ce jour, aucun ne satisfait entièrement à tous ces critères. Par exemple, les capteurs à l'état solide ont une faible limite de détection, un temps de réponse relativement lent et leur sélectivité pour NH<sub>3</sub> est faible. Par contre, leur coût de production est faible, ils ont une longue vie active et une excellente stabilité thermique. Pour ces raisons, ils sont utilisés dans les systèmes de sécurité où il importe de détecter NH<sub>3</sub> à des concentrations élevées, et à l'intérieur des pots d'échappement des véhicules effectuant un suivi des émissions de NH<sub>3</sub> dans un environnement où la température est très élevée [41]. Les applications aux diagnostics médicaux exigent quant à eux une sensibilité et une sélectivité très

élevées pour détecter de très faibles concentrations de  $\text{NH}_3$  dans un échantillon d'air au volume limité. Les détecteurs optiques sont les plus sensibles de tous et sont hautement sélectifs, mais à cause de l'équipement de pointe qu'ils nécessitent, ils sont très volumineux, énergivores et dispendieux [41].

Les capteurs électrochimiques sont avantageux grâce à leur rapidité de réponse, leur sensibilité et leur sélectivité élevées. Ils offrent également l'option de miniaturisation pour la conception de systèmes portatifs. Les capteurs électrochimiques actuellement disponibles dans le commerce ont une sensibilité entre 1 et 500 ppm. Toutefois, leur durée de vie active demeure relativement courte à cause des problèmes d'empoisonnement et/ou de détérioration rapide de leur catalyseur [41]. De plus, la faible cinétique de la réaction d'électrooxydation de  $\text{NH}_3$  à la température ambiante a pour effet de limiter la sensibilité de détection des capteurs électrochimiques. Il y a un net intérêt pour le développement de matériaux avec une activité catalytique élevée et étant à la fois stables et robustes. Même à base de métaux nobles, un catalyseur de forte activité serait économiquement réalisable en permettant la fabrication d'électrodes de plus petite taille.

### *1.6.3 Décontamination des rejets industriels et des eaux usées*

En plus d'être une substance toxique,  $\text{NH}_3$  est également un polluant problématique très dommageable à l'environnement. Sa grande solubilité dans l'eau a pour effet entre autres d'acidifier les milieux aquatiques et les sols.  $\text{NH}_3$  contribue également à l'eutrophisation des écosystèmes aquatiques en favorisant l'excroissance d'espèces végétales envahissantes [44]. Ce type de pollution au niveau de l'eau et du sol résulte principalement de la surfertilisation des terres agricoles, de l'élevage intensif (accumulation de matière fécale et ruissellement), de nombreux effluents et rejets atmosphériques industriels (ex. industries pétrochimiques, agricole, pharmaceutique, alimentaire, etc.), la combustion des carburants fossiles et organiques et le rejet des eaux usées municipales [44]. Les rejets d'ammoniac dans l'atmosphère terminent leur trajectoire dans le sol et les cours d'eau.  $\text{NH}_3$  atmosphérique contribue indirectement aux pluies acides et est responsable du smog au-dessus des grandes régions urbaines.

L'omniprésence de  $\text{NH}_3$  dans les secteurs d'activité humaine est un problème qui complique le processus de traitement des eaux usées et la production d'eau potable. Il y a une demande pour des technologies d'élimination de  $\text{NH}_3$  pouvant être déployées dans les centrales d'épuration municipales ainsi que pour le traitement à la source des effluents industriels et agricoles. Le tableau 1.3 résume les techniques existantes aujourd'hui, avec leurs avantages et inconvénients. Malgré des efficacités relativement satisfaisantes, ces techniques sont généralement coûteuses, lentes, limitées dans leurs conditions de fonctionnement, ou produisent des déchets et contaminants secondaires qui doivent à leur tour être traités.

**Tableau 1.3 :** Comparaison des techniques de traitement de  $\text{NH}_3$  en milieu aqueux [45-47].

|  | <i>Avantages</i>   | <i>Inconvénients</i>   | <i>Efficacité (%)</i> |
|--|--|--|-----------------------|
| Nitrification –<br>Dénitrification<br>biologique | Élimine toute forme de contaminants azotés pour produire $\text{N}_2$                                    | - Temps de rétention élevé<br>- Sensible aux inhibiteurs et aux changements de température | 70–95                 |
| Stripage à l'air                                 | - Procédé simple et facile à contrôler<br>- Ne crée pas de produit secondaire                            | - Système très volumineux<br>- Inefficace à basse température                              | 50–95                 |
| Chloration au<br>point de rupture                | - Permet une élimination complète<br>- N'est pas affecté par la température ou la présence d'inhibiteurs | - Addition d'une substance chimique<br>- Nécessite un traitement de déchlorination         | 90–100                |
| Échange ionique<br>sélectif                      | - N'est pas affecté par la température ou la présence d'inhibiteurs                                      | - Génération de produits secondaires   | 90–97                 |

Le traitement électrochimique est une option qui est étudiée pour l'élimination de l'ammoniac et de ses dérivés [45,48,49]. L'oxydation électrocatalytique de l'ammoniac est une voie prometteuse, car elle constituerait une technique économique, rapide et propre, ne générant que  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$ . Cette technologie électrochimique permettrait l'installation de systèmes peu encombrants, ce qui constitue un avantage pour traiter sur place les effluents industriels et agricoles. Elle offre en plus la possibilité d'utiliser ces rejets pour des fins de production

énergétique, une façon intéressante de rentabiliser le traitement des émissions liquides et gazeuses ( $\text{NH}_3$  gazeux est facilement récupéré par lavage à l'eau). Gerardine Botte et son groupe de recherche ont grandement contribué à la recherche dans cette voie. Leur technique consiste à procéder à l'électrolyse de  $\text{NH}_3$  afin d'en extraire l'hydrogène. Cette méthode de récupération est actuellement énergétiquement rentable, car il est estimé que l'électrolyse de  $\text{NH}_3$  consomme jusqu'à 95 % moins d'énergie que celle de  $\text{H}_2\text{O}$  [50,51].

## 1.7 Problématique de l'oxydation électrochimique de $\text{NH}_3$

En dépit des applications prometteuses qu'offre l'oxydation électrochimique de  $\text{NH}_3$ , leur déploiement à court ou moyen terme est très incertain. Encore aujourd'hui, l'électrooxydation de  $\text{NH}_3$  fait face à des limitations qui réduisent considérablement son efficacité. Le platine est l'un des seuls matériaux capables de catalyser la réaction. Malgré tout, l'oxydation de  $\text{NH}_3$  sur le Pt s'effectue avec une faible cinétique, nécessite une surtension d'oxydation élevée (résultant en un faible voltage de pile, ou un important coût énergétique supplémentaire pour l'électrolyse), et ne produit qu'une faible densité de courant. De plus, les performances électrocatalytiques tendent à se dégrader rapidement dû à l'empoisonnement du catalyseur. Une électrode pour l'oxydation de  $\text{NH}_3$  nécessite donc une surface active élevée, ce qui se traduit par un contenu important de Pt. L'amélioration de l'activité électrocatalytique est une tâche difficile, car l'oxydation de  $\text{NH}_3$  est une réaction complexe et sensible à de nombreux facteurs au niveau de l'électrode et de l'électrolyte. À ce jour, seuls des progrès limités ont été rapportés.

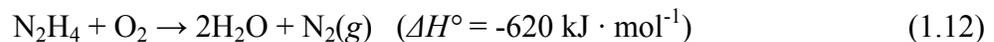
Il ne fait aucun doute que les applications reposant sur l'oxydation anodique directe de  $\text{NH}_3$  ont besoin d'une percée technologique majeure avant de devenir une réalité. La recherche de carburants alternatifs pour usage direct et indirect dans les piles à combustible propose une autre option qui est la transformation de  $\text{NH}_3$  en des composés chimiques plus réactifs et plus faciles à manipuler [39]. Un de ces composés est l'hydrazine, un carburant potentiel que les chercheurs ont commencé à redécouvrir depuis les années 2000.

## 1.8 L'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )

L'hydrazine pure est un liquide incolore fumant dont l'odeur est semblable à celle de

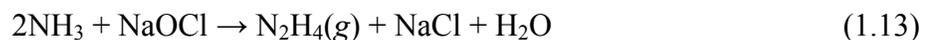
l'ammoniac. Ses propriétés physiques ressemblent à celles de l'eau; il se solidifie à 2 °C et s'évapore à 113 °C. L'hydrazine est une base de Lewis. C'est une base faible, mais sa structure moléculaire fait en sorte qu'il est plus nucléophile que NH<sub>3</sub> donc un plus puissant réducteur [16]. Très soluble dans l'eau (pKa = 8,1), on la retrouve plus couramment sous sa forme hydratée (hydrate d'hydrazine : N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O). L'hydrate d'hydrazine est moins odorant que la forme anhydre, il se solidifie à -51,7 °C et s'évapore à 120 °C [16].

Couramment retrouvée en industrie, son principal usage est comme agent moussant dans la fabrication de polymères, ainsi que comme composante dans la fabrication de divers pesticides. L'hydrazine est également utilisée comme agent réducteur pour une large gamme d'applications : catalyse de réactions de polymérisation, fabrication d'explosifs, de teintures, de produits pharmaceutiques, de produits cosmétiques et d'engrais chimiques, etc. On se sert de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dans certains traitements de l'eau pour y retirer le fer et comme méthode de récupération des métaux précieux. Elle est également très utile dans les systèmes de refroidissement et les chaudières comme agent antioxydant pour prévenir la corrosion, en réagissant avec l'oxygène qui est dissous dans l'eau [16].



Comme le montre l'équation 1.12, au cours de la réaction, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> se décompose pour former N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Cette réaction est également très exothermique. Cette importante production de chaleur et la décomposition en produits inoffensifs font de l'hydrazine un carburant très utile pour les moteurs de fusées [16]. Un autre avantage de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est sa capacité à réagir en milieu anaérobique, via une réaction de décomposition explosive, lorsque mise en contact avec un catalyseur métallique [52]. L'hydrazine est encore couramment en usage pour la propulsion dans l'espace.

Il existe plus d'une façon de synthétiser N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> à partir de l'ammoniac ou de l'urée. La principale méthode industrielle est à partir du procédé de *Raschig*.



Dans ce procédé, NH<sub>3</sub> est partiellement oxydé avec de l'hypochlorite. Cette réaction nécessite des températures d'au moins 120 °C et donne un rendement de conversion >90 %. L'hydrazine formée est sous forme d'hydrate. La forme anhydre est par la suite récupérée par distillation [16].

Le développement de piles à combustible à l'hydrazine directe (*direct hydrazine fuel cell* : *DHFC*),  $N_2H_4-O_2$ , a été abondamment recherché au cours des années 1960, l'intérêt étant principalement pour des applications militaires [35]. Tout comme  $NH_3$ , il s'agit d'une molécule sans carbone dont l'oxydation anodique ne produit que  $H_2O$  et  $N_2$  (éq. 1.12).  $N_2H_4$  possède une densité énergétique élevée et une capacité de stockage d'hydrogène importante (voir tableau 1.1). Grâce à sa forme liquide aux conditions ambiantes, elle est facile à stocker et à transporter. Contrairement à  $NH_3$ ,  $N_2H_4$  est relativement peu dommageable pour l'environnement, car elle a tendance à se décomposer rapidement en réagissant avec l'oxygène. Grâce à sa cinétique de réaction rapide à l'anode et une efficacité de conversion énergétique théorique de 100 %, il a été démontré que les DHFC arrivent à générer des courants importants ( $>1 A \cdot cm^{-2}$ ) avec des voltages de cellule élevés ( $\sim 1,56 V$ ), en utilisant différents catalyseurs métalliques nobles et non nobles [53-55].  $N_2H_4$  anhydre est cependant hautement inflammable et forme des mélanges explosifs lorsque mélangée avec l'air à des ratios entre 4.7 et 99 %vol.. Elle risque également de réagir violemment lorsque mise en contact avec un oxydant. Ces risques sont toutefois considérablement réduits dans le cas de l'hydrate d'hydrazine qui est beaucoup moins volatile et plus facile à transporter et à stocker. Par contre,  $N_2H_4$  tout comme  $N_2H_4 \cdot H_2O$  est une molécule très toxique et potentiellement cancérigène. L'hydrazine est donc considérée comme un carburant controversé [16,35,55]. Les recherches ont été subitement abandonnées après 1970, suite à l'arrêt des financements gouvernementaux des programmes spatiaux [35,53].

Le renouvellement de l'intérêt pour  $N_2H_4$  est relativement récent, motivé en particulier par l'implication active de Daihatsu Motor Corporation dans le développement de la DHFC depuis 2007 [56]. Ils ont annoncé la conception d'une DHFC de haute performance, sans platine et surmontant de nombreuses limitations technologiques de ce type de pile à combustible (discutées plus en détail au chapitre 2). Daihatsu s'est également attaqué au problème de la toxicité de  $N_2H_4$  en mettant au point une technique de stockage sous forme d'hydrazone ( $>C=N-NH_2$ ) ou d'hydrazide ( $-CO-NH-NH_2$ ), deux formes solides et inoffensives, pouvant libérer  $N_2H_4$  sur demande à l'application d'un solvant [56]. Il y a également des recherches sur la mise au point de capteurs électrochimiques d'hydrazine qui trouveront fort certainement des applications dans l'éventualité d'un déploiement à grande échelle de ce carburant [57,58].

Cette technologie, bien que très prometteuse, tarde toutefois à percer le marché, car diverses limitations sont encore à surmonter. C'est le cas par exemple du stockage solide de  $N_2H_4$  pour lequel le comportement adsorption-désorption-réadsorption doit être amélioré [56]. De plus, malgré les avantages de  $N_2H_4$  au niveau de la simplicité et de la cinétique de réaction par rapport à  $NH_3$ , celle-ci n'est pas sans inconvénient. Le principal problème est l'occurrence de réactions anodiques secondaires non désirées qui contribuent à diminuer le rendement énergétique et mènent à la formation d'autres produits, dont  $NH_3$  [53,54]. Ce phénomène demeure encore largement incompris, car ces réactions se produisent simultanément sur un même catalyseur et leur ratio tend à varier selon la nature du catalyseur, l'état physico-chimique de la surface et le potentiel appliqué. Nous observons depuis quelques années un nombre croissant de publications sur l'oxydation électrocatalytique de  $N_2H_4$ , ainsi qu'une multiplication des matériaux rapportés comme étant des catalyseurs efficaces. Malheureusement, plusieurs de ces études négligent d'établir les relations entre le comportement électrochimique de l'hydrazine et celui de l'électrode. Sans intention de diminuer la valeur scientifique de ces recherches, il est clair que ce domaine peut bénéficier d'une étude plus fondamentale.

## 1.9 Objectifs de recherche

Le présent projet de doctorat est une étude électrochimique orientée sur l'électrooxydation de l'ammoniaque et de l'hydrazine en milieu alcalin. Il s'inscrit dans un projet global de recherche, au centre Énergie, Matériaux et Télécommunication de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ÉMT), qui est axé sur le développement de piles à combustible à l'hydrogène, ainsi que de modèles fonctionnant à partir de carburants alternatifs. L'objectif général de ce projet de doctorat est de surmonter les limitations mécanistiques inhérentes aux réactions d'électrooxydation de l'ammoniaque et de l'hydrazine, via la conception de matériaux catalyseurs spécifiquement adaptés, afin d'obtenir des rendements de conversion énergétique optimaux à partir de ces substances. Cela passe par l'acquisition d'une connaissance détaillée des caractéristiques physiques et chimiques des catalyseurs et la compréhension de l'influence de chacune de ces caractéristiques sur les mécanismes réactionnels.

Cette thèse se divise en deux principaux volets. Le premier volet couvre les chapitres 5 et 6 et décrit l'étude électrochimique de l'oxydation de l'ammoniaque en milieu alcalin à partir de

catalyseurs bimétalliques  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  fabriqués en laboratoire. Cette recherche entre dans le cadre d'une collaboration entre l'INRS-ÉMT et l'Université du Québec à Montréal (UQÀM) consacrée à l'étude du traitement électrochimique de l'ammoniaque et la conception d'électrocatalyseurs pour des applications dans la production énergétique (électricité et hydrogène) et le traitement des eaux contaminées. Cette recherche fait également partie d'une seconde collaboration, celle-ci entre l'INRS-ÉMT et la compagnie Armstrong Monitoring Corporation (AMC) située à Ottawa, qui vise à mettre au point des capteurs électrochimiques commerciaux de haute performance pour  $NH_3$ . Présentement, l'électrooxydation de l'ammoniaque demeure un procédé limité et peu efficace en raison d'une faible cinétique de réaction, une surtension d'activation élevée et une complexité mécanistique qui engendre la production de composés secondaires indésirables dont certains causent un empoisonnement des catalyseurs. Ces limitations font en sorte que d'importantes quantités de catalyseurs nobles (platine et iridium) sont requises pour obtenir une activité catalytique acceptable. Pour ces raisons, les technologies basées sur l'électrooxydation de l'ammoniaque sont très coûteuses et leurs performances sont insuffisantes. Un des objectifs de la présente étude est de synthétiser des catalyseurs bimétalliques  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  sous forme d'alliages métastables et varier leur stœchiométrie de façon à couvrir l'entière gamme de composition  $0 \leq x \leq 100$ . La technique de déposition par ablation au laser est utilisée pour produire les différents catalyseurs bimétalliques et ces derniers sont soumis à une caractérisation détaillée (XRD, EDX-MEB, XPS, ...) afin de confirmer leur état allié. Un second objectif est d'évaluer les performances de ces électrocatalyseurs bimétalliques pour l'oxydation de l'ammoniaque en milieu alcalin et apporter une meilleure compréhension sur le mécanisme réactionnel et la dépendance de ce dernier sur les caractéristiques physiques et chimiques des catalyseurs. Des études électrochimiques comparatives de voltampérométrie cyclique et de chronoampérométrie sont effectuées afin de vérifier l'influence de la nature et de la composition métallique ( $x$ ) des alliages sur la cinétique de la réaction, le potentiel d'initiation et la sélectivité mécanistique, et confirmer l'existence d'un effet électronique engendré par l'alliage des métaux. Un troisième objectif est d'identifier les causes de l'empoisonnement des catalyseurs lors de l'électrooxydation de l'ammoniaque et de concevoir une procédure électrochimique de décontamination *in situ* qui pourrait permettre de prolonger la vie active des électrocatalyseurs.

Le second volet de la thèse porte sur l'étude électrochimique de l'oxydation de l'hydrazine en milieu alcalin (chapitre 7). Cette recherche est la première étape d'un projet qui a pour but la conception d'électrocatalyseurs performants, sélectifs, stables et peu coûteux pour une éventuelle utilisation dans une pile à combustible à hydrazine directe. Plusieurs métaux de transition manifestent une activité catalytique élevée pour l'électrooxydation de l'hydrazine. Toutefois, la plupart de ces métaux font face à des limitations au niveau de leur sélectivité mécanistique, ce qui engendre des pertes de rendement de conversion énergétique et la génération de produit secondaire ( $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2$ ). Les mécanismes réactionnels et les facteurs qui contrôlent leur occurrence sont encore largement incompris. Cette étude a pour objectif d'évaluer des propriétés catalytiques de neuf métaux (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Au, Ag, Co et Ni) pour l'oxydation de l'hydrazine en milieu alcalin et d'établir la relation entre la chimie de surface de chacun des métaux et leur comportement catalytique. La recherche a été effectuée à l'aide de la technique de voltampérométrie cyclique avec électrode tournante.

## 1.10 Structure de la thèse

Le chapitre 2 présente les principes électrochimiques théoriques de base de l'électrocatalyse ainsi qu'une description du fonctionnement de la pile à combustible alcaline.

Le chapitre 3 consiste en une brève revue de la littérature, d'abord concernant le mécanisme de la réaction d'oxydation anodique de l'ammoniaque et l'état de l'avancement des catalyseurs anodique pour cette réaction. Le mécanisme de l'électrooxydation de l'hydrazine est ensuite décrit.

Le chapitre 4 décrit brièvement la méthode de synthèse par déposition laser à double faisceau croisé (CBPLD), les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques utilisées au cours du projet de doctorat, ainsi que les méthodes expérimentales employées.

Le chapitre 5 décrit les principaux résultats sur la caractérisation d'alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  et  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  synthétisés par la CBPLD.

Le chapitre 6 présente les résultats de recherche sur les propriétés catalytiques des alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  et  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$ , fabriqués par CBPLD, pour l'électrooxydation de l'ammoniaque.

Le chapitre 7 discute des résultats de l'investigation électrochimique sur le comportement de l'hydrazine par rapport aux différents catalyseurs métalliques étudiés.

Finalement, le chapitre 8 porte sur la conclusion générale et les travaux futurs.

## 1.11 Références

- 1 Shafiee S. & Topal E. (2010) A long-term view of worldwide fossil fuel prices. *Appl. Energ.*, 87(3), 988–1000.
- 2 United Kingdom. Department of Energy & Climate Change (2013) *DECC Fossil Fuel Price Projections*. UK Government, DECC, London, UK. 17 p : <http://tinyurl.com/nw38hsn> (Visité le 8 août 2014).
- 3 National Aeronautics and Space Administration (2014) *Research News - NASA Finds 2013 Sustained Long-Term Climate Warming Trend*. NASA – Goddard Institute for Space Studies, New York, NY, USA. <http://www.giss.nasa.gov/research/news/20140121/> (Date de publication : 21 janvier 2014).
- 4 Tverberg G. (2012) World energy consumption since 1820 in charts. *Our Finite World*, <http://ourfiniteworld.com/2012/03/12/world-energy-consumption-since-1820-in-charts/> (Publié le 12 mars 2012).
- 5 Environnement Canada (2013) *Combustibles fossiles*. Environnement Canada, Ottawa, ON, Canada, <https://www.ec.gc.ca/energie-energy/default.asp?lang=Fr&n=1F4E5D8A-1> (dernière mise à jour : 8 mai 2013).
- 6 Tsoskounoglou M., Ayerides G. & Tritopoulou E. (2008) The end of cheap oil: Current status and prospects. *Energ. Policy*, 36(10), 3797–3806.
- 7 Mihailidou E. K., Antoniadis K. D. & Assael M. J. (2012) The 319 major industrial accidents since 1917. *Energ. Int. Rev. Chem. Eng.*, 4(6), 529–540.
- 8 Haines A., Kovats R. S., Campbell-Lendrum D. & Corvalan C. (2006) Climate change and human health: Impacts, vulnerability and public health. *Public Health.*, 120(7), 585–596.
- 9 Edwards K. D., Wagner R. M., Briggs T. E. & Theiss T. J. (2011) Defining engine efficiency limits. US Department of Energy, *17<sup>th</sup> Conference on Directions in Engine-Efficiency and Emissions Research, DEER*, (Detroit, 3 – 6 octobre, 2011).
- 10 EG&G (2004) *Fuel cell handbook*. 7<sup>th</sup> ed. Un rapport préparé pour la US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory. EG&G Technical Services Inc., Morgantown, WV, USA, 427 p, Contrat No. DE-AM26-99FT40575.

- 11 Jacobson M. Z., Colella W. G. & Golden D. M. (2005) Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles. *Science*, 308(5730), 1901–1905.
- 12 Edwards P. P., Kuznetsov V. L. & David W. I. F. (2007) Hydrogen energy. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 365(1853), 1043–1056.
- 13 Santos D. M. F., Sequeira C. A. C. & Figueiredo J. L. (2013) Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quim. Nova*, 36(8), 1176–1193.
- 14 Kordesch K. V. & Simader G. R. (1995) Environmental impact of fuel cell technology. *Chem. Rev.*, 95(1), 191–207.
- 15 Fuel Cell & Hydrogen Energy Association (FCHEA, Washington DC, USA), <http://www.fchea.org> (Visté le 8 août 2014).
- 16 Maxwell G. R. (2004) *Synthetic nitrogen products: A practical guide to the products and processes*. Kluwer Academic Publishers, New York, NY, USA, 432 p.
- 17 Steele B. C. H. (2001) Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. *J. Mater. Sci.*, 36(5), 1053–1068.
- 18 Gülzow E. (2004) Alkaline Fuel Cells. *Fuel Cells*, 4(4), 251–255.
- 19 Varcoe J. R. & Slade R. C. T. (2005) Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. *Fuel Cells*, 5(2), 187–200.
- 20 Spath P. L. & Mann M. K. (2001) *Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming*. US Department of Energy, National Renewable Energy Technology Laboratory, Golden, CO, USA, 32 p. : <http://tinyurl.com/q53phus> (Visité le 18 novembre 2014).
- 21 U. S. Department of Energy. Hydrogen and Fuel Cells Program (2013) *Report of the Hydrogen Production Expert Panel: A Subcommittee of the Hydrogen & Fuel Cell Technical Advisory Committee*. U. S. Department of Energy, Washington DC, USA. 139 p : [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/hpep\\_report\\_2013.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/hpep_report_2013.pdf) (visité le 26 juillet 2014).
- 22 Felderhoff M., Weidenthaler C., von Helmolt R. & Eberle U. (2007) Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(21), 2643–2653.
- 23 Demirci U. B. (2007) Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. *J. Power Sources*, 169(2), 239–246.

- 24 Yu E. H., Wang X., Krewer U., Li L. & Scott K. (2012) Direct oxidation alkaline fuel cells: from materials to systems. *Energy Environ. Sci.*, 5(2), 5668–5680.
- 25 Soloveichik G. L. (2014) Liquid fuel cells. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 5, 1399–1418.
- 26 Larminie J. & Dicks A. (2003) *Fuel cell systems explained*. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 428 p.
- 27 Chuita S., Everson R. C., Neomagus H W.J P. & Bessarabov D. G. (2014) Experimental performance evaluation of an ammonia-fuelled microchannel reformer for hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 39(14), 7225–7235.
- 28 Thomas G. & Parks G. U. S. Department of Energy. Hydrogen and Fuel Cells Program (2006) *Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy*. U. S. Department of the Energy – FreedomCAR & Fuel Partnership, Washington DC, USA. 23 p : [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/nh3\\_paper.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/nh3_paper.pdf) (visité le 24 juillet 2014).
- 29 Lehninger A. L., Nelson D. L. & Cox M. M. (1993) *Principles of biochemistry*. 2<sup>nd</sup> ed. Worth Publishers, New York, NY, USA, 1090 p.
- 30 Raven P. H., Evert R. F. & Eichhorn S. E. (1999) *Biology of plants*. 6<sup>th</sup> ed. Freeman and Company/Worth Publishers, New York, NY, USA, 944 p.
- 31 U. S. Department of the Interior (2014) *Nitrogen statistics and information*. U. S. Geological Survey / Minerals Information, Washington DC, USA. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nitrogen> (visité le 24 juillet 2014).
- 32 PotashCorp (2013) *Nitrogen - Overview*. Overview of PotashCorp and its Industry. <http://www.potashcorp.com/overview/nutrients/nitrogen/overview/world-uses-and-top-producers> (dernière mise à jour : 4 juin 2013).
- 33 Bartels J. R. & Pat M. B. (2008) *A feasibility study of implementing an Ammonia Economy*. Final Report on Implementing the ammonia economy (Iowa State University, Ames, IA, USA). 109 p.
- 34 Klerke A., Christensen C. H., Nørskov J. K. & Vegge T. (2008) Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. *J. Mater. Chem.*, 18(20), 2304–2310.
- 35 Kordesch K. V. (1978) 25 years of fuel cell development (1951-1976). *J. Electrochem. Soc.*, 125(3), 77C–91C.
- 36 Kordesch K., Gsellmann J., Cifrain M., Voss S., Hacker V., Aronson R. R., Fabjan C.,

- Hejze T. & Daniel-Ivad J. (1999) Intermittent use of a low-cost alkaline fuel cell-hybrid system for electric vehicles. *J. Power Sources*, 80(1–2), 190–197.
- 37 Kordesch K., Hacker V., Gsellmann J., Cifrain M., Faleschini G., Enzinger P., Fankhauser R., Ortner M., Muhr M. & Aronson R. R. (2000) Alkaline fuel cells applications. *J. Power Sources*, 86(1–2), 162–165.
- 38 Kordesch K., Hacker V., Reichmann K., Cifrain M. & Hejze T. (2008) The safe and economic revival of alkaline hydrogen/air fuel cells with circulating electrolytes. Recommended for vehicles using battery hybrid systems and hydrogen from ammonia crackers. *ECS Trans.*, 11(32), 167–185.
- 39 Lan R., Irvine J. T. S. & Tao S. (2012) Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 37(2), 1482–1494.
- 40 Christensen C. H., Johannessen T., Sørensen R. Z. & Nørskov J. K. (2006) Towards an ammonia-mediated hydrogen economy?. *Catal. Today*, 111(1–2), 140–144.
- 41 Timmer B., Olthuis W. & van den Berg A. (2005) Ammonia sensors and their applications—a review. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 107(2), 666–677.
- 42 López de Mishima B. A., Lescano D., Molina Holgado T. & Mishima H. T. (1998) Electrochemical oxidation of ammonia in alkaline solutions: its application to an amperometric sensor. *Electrochim. Acta*, 43(3–4), 395–404.
- 43 Ji X., Banks C. E., Silvester D. S., Aldous L., Hardacre C. & Compton R. G. (2007) Electrochemical ammonia gas sensing in nonaqueous systems: A comparison of propylene carbonate with room temperature ionic liquids. *Electroanal.*, 19(21), 2194–2201.
- 44 Environnement Canada & Santé Canada (1999) *Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999): Liste des substances d'intérêt prioritaire – Rapport d'évaluation pour ammoniac dans le milieu aquatique*. Environnement Canada & Santé Canada, Ottawa, ON, Canada. 110 p. <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl2-lsp2/ammonia/index-fra.php> (archivée le : 24 juin 2013)
- 45 Le Vot S. (2012) *Synthèse et caractérisation d'électrocatalyseurs à base de platine appliqués à l'oxydation de l'ammoniac en milieu alcalin*. Thèse de doctorat en Sciences de l'Énergie et des Matériaux (Université du Québec. Institut national de la recherche scientifique, Québec). 273 p.

- 46 US Environmental Protection Agency (1975) *Process design manual for nitrogen control*. US Environmental Protection Agency, Washington DC, USA. 456 p. <http://nepis.epa.gov>
- 47 Huang J.-C. & Shang C. (2005) Air Stripping. *Handbook of environmental engineering, Vol. 4: Advanced physicochemical treatment processes*, Wang L. K., Hung Y.-T. & Shamas N. K. (Édit.) The Humana Press Inc., Totowa, NJ, USA. pp 47–79.
- 48 Ionics (1970) *The electro-oxidation of ammonia in sewage to nitrogen*. Un rapport préparé pour la US Environmental Protection Agency, Water Quality Office. Ionics Inc., Watertown, MA, USA. 54 p. Contrat No. 14-12-800.
- 49 Wang Y., Guo X., Li J., Yang Y., Lei Z. & Zhang Z. (2012) Efficient electrochemical removal of ammonia with various cathodes and Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt anode. *Open J. Appl. Sci.*, 2(4), 241–247.
- 50 Vitse F., Cooper M. & Botte G. G. (2005) On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. *J. Power Sources*, 142(1–2), 18–26.
- 51 Bonnin E. P., Biddinger E. J. & Botte G. G. (2008) Effect of catalyst on electrolysis of ammonia effluents. *J. Power Sources*, 182(1), 284–290.
- 52 Akhavan J. (2004) *The Chemistry of explosives*. 2<sup>nd</sup> ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 192 p.
- 53 Andrew M. R., Gressler W. J., Johnson J. K., Short R. T. & Williams K. R. (1972) Engineering aspects of hydrazine–air fuel-cell power systems. *J. Appl. Electrochem.*, 2(4), 327–336.
- 54 Tamura K. & Kajara T. (1976) Exhaust gas compositions and fuel efficiencies of hydrazine-air fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 123(6), 776–779.
- 55 Rees N. V. & Compton R. G. (2011) Carbon-free energy: a review of ammonia- and hydrazine-based electrochemical fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1255–1260.
- 56 Asazawa K., Yamada K., Tanaka H., Oka A., Taniguchi M. & Kobayashi T. (2007) A platinum-free zero-carbon-emission easy fuelling direct hydrazine fuel cell for vehicles. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 46(42), 8024–8027.
- 57 Babanova S., Martinez U., Artyushkova K., Asazawa K., Tanaka H. & Atanassov P. (2014) Hydrazine sensor for quantitative determination of high hydrazine concentrations for direct hydrazine fuel cell vehicle applications. *J. Electrochem. Soc.*, 161(3), H79–H85.

- 58 Batchelor-McAuley C., Banks C. E., Simm A. O., Jones T. G. J. & Compton R. G. (2006) The electroanalytical detection of hydrazine: A comparison of the use of palladium nanoparticles supported on boron-doped diamond and palladium plated BDD microdisc array. *Analyst*, 131(1), 106–110.

# CHAPITRE 2 : PRINCIPES THÉORIQUES

## 2.1 Introduction sur le principe de l'électrocatalyse

Les réactions électrochimiques sont définies comme étant des réactions hétérogènes de transfert d'électrons entre une phase électroconductrice (électrode) et une espèce électroactive dissoute dans un milieu conducteur d'ions (électrolyte) [1,2]. Deux types de phénomènes se produisent à la surface de l'électrode : l'un implique le mouvement de charges à travers l'interface entre la solution et l'électrode, causant une réaction d'oxydation ou de réduction gouvernée par la loi de Faraday; on l'appelle processus *faradique*. L'autre phénomène est centré sur les changements de structure de l'interface électrode–solution couplée avec les changements de potentiel ou de la composition de l'électrolyte; c'est le processus *non faradique*.

Plus communément, nous avons des électrodes de phases solides avec un électrolyte liquide. C'est à l'interface électrode/électrolyte que le transfert d'électrons se produit entre les espèces réactives. Le processus de transfert d'électrons implique la chimisorption du réactif et de ses intermédiaires à la surface de l'électrode, et la désorption du produit. Donc, la vitesse de réaction et le mécanisme dépendent de la structure chimique de toutes les espèces présentes à l'interface.

Les électrodes pour lesquelles aucun transfert net de charge ne se produit au travers de l'interface sont considérées comme des *électrodes idéalement polarisables*. Un tel comportement n'est observable que sur une plage de potentiel qui est limitée sur certains matériaux d'électrodes. Comme l'absence du transfert de charge à l'interface est analogue à un condensateur

$$C = \frac{q}{E} \quad (2.1)$$

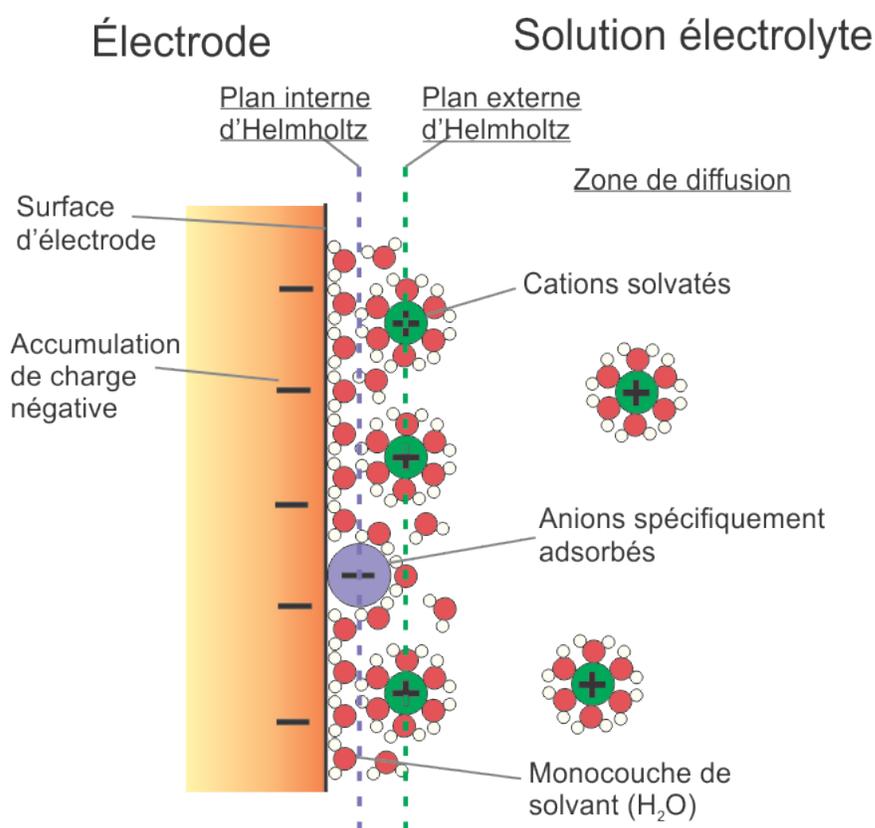
où  $q$  est la charge (exprimée en coulombs, C),  $E$  est le potentiel à travers le condensateur (exprimé en volts, V) et  $C$  est la capacité électrique (exprimée en farads, F). Au cours de ce processus, un courant de charge va traverser l'interface. Dans le cas de solutions électrolytes, une *double couche électrique* se forme par un ensemble d'espèces chimiques transporteuses de charges et de dipôles orientés.

### *2.1.1 Double couche électrique*

L'immersion d'une électrode dans un électrolyte initie la formation de la double couche électrochimique qui est la résultante d'une accumulation d'un excès de charge électrique due à une différence de potentiel électrochimique entre les deux phases. Le modèle de Helmholtz (en 1853) fut le premier modèle à mettre de l'avant le concept de double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte. Le modèle décrit la double couche comme un condensateur dans lequel une couche est la surface métallique chargée, et l'autre est formée par un arrangement rigide d'ions dans l'électrolyte. Ce modèle simplifié ne tient toutefois pas compte du potentiel ni de la concentration des ions dans l'électrolyte. Gouy et Chapman ont par la suite indépendamment modifié le modèle en tenant compte de l'influence de la force électrostatique au-delà de la monocouche ionique dans l'électrolyte et ont introduit le concept de la couche de diffusion. Des concentrations ioniques plus faibles sont retrouvées à plus grande distance de l'électrode, où la force électrostatique est moins ressentie. Contrairement au modèle de Helmholtz, la double couche n'est pas compacte, mais plutôt variable en épaisseur. Selon le modèle Gouy–Chapman, une augmentation de la charge de l'électrode ou de la concentration de l'électrolyte engendre une couche de diffusion plus compacte et la capacitance devient plus importante. Ceci constitue une amélioration significative par rapport au modèle précédent, mais il a le défaut de ne pas avoir de concentration maximale d'ions à la surface de l'électrode. C'est-à-dire qu'à forte polarisation, la distance entre l'électrode et les ions tend vers zéro, signifiant ainsi qu'un ion peut approcher la surface d'une électrode plus près que son rayon ionique, ce qui est impossible.

Ce défaut fut corrigé par Stern qui combina les modèles de Helmholtz (pour les potentiels loin du point zéro) et de Gouy–Chapman (potentiels près du point zéro). Il a pris en considération le diamètre des ions ainsi que la possibilité d'adsorption spécifique (non électrostatique) d'ions à la surface. L'adsorption spécifique est l'adsorption d'ions à la surface de l'électrode après la perte de leur couche de solvation. Il considéra que la double couche était formée d'une couche ionique compacte près de la surface de l'électrode (plan de Helmholtz), dépendante du rayon ionique, suivie d'une région diffuse s'étendant jusqu'au volume de l'électrolyte. Ce modèle est équivalent à deux condensateurs connectés en série.

Grahame a introduit l'idée que l'adsorption électrostatique et l'adsorption chimique de l'ion sont deux phénomènes distincts et proposa un modèle avec deux plans de Helmholtz interne et externe, respectivement. L'adsorption spécifique d'ions de même charge ou de charge opposée à celle de l'électrode est une liaison forte et constitue le plan interne de Helmholtz. Le plan externe est lui formé d'ions solvatés et non spécifiquement adsorbés. Des modèles plus récents tels que celui de Bockris–Devanathan–Müller (fig. 2.1) prennent également en considération la prédominance des molécules de solvant à proximité de l'interface. Dans le cas commun de l'eau, les dipôles des molécules d'eau sont orientés en réponse à la charge de l'électrode, où ils forment une couche avec les ions spécifiquement adsorbés. La structure de la double couche et les interactions électrostatiques et non électrostatiques qui s'y produisent sont très importantes, car ils ont une influence sur l'occurrence des réactions électrochimiques.



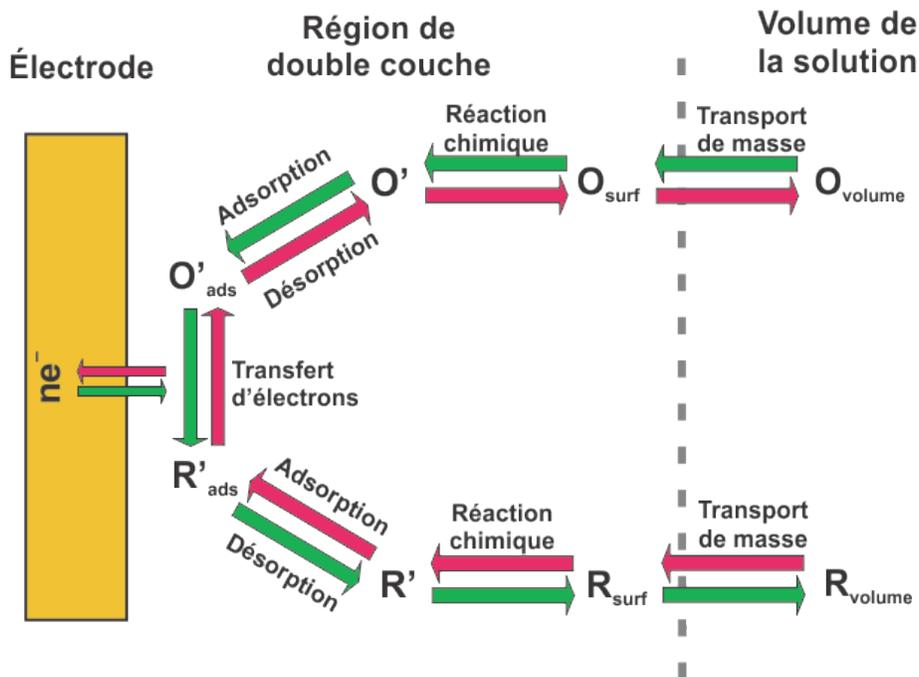
**Figure 2.1 :** Illustration de l'arrangement des ions et des molécules de solvant lors de la formation de la double couche électrique (adapté à partir de [1,2]).

### 2.1.2 Cinétique et thermodynamique électrochimique

L'équation thermodynamique primaire établit la relation entre l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , et le potentiel standard de la réaction,  $E^\circ$ ,

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.2)$$

Cette relation thermodynamique indique la possibilité qu'une réaction donnée se produise et la direction qui sera favorisée par rapport au potentiel, mais elle n'indique pas si elle se produira réellement ni à quelle vitesse.



**Figure 2.2** : Schéma représentant les différentes étapes d'une réaction d'oxydation/réduction à l'interface métal-solution (adapté à partir de [1]).

Les réactions électrochimiques sont complexes et impliquent une série d'étapes différentes. Le courant (vitesse de réaction à l'électrode) obtenu à partir des réactions électrochimiques est gouverné par l'efficacité de chacune des différentes étapes. La figure 2.2 illustre quelques-uns des plus importants processus qui ont lieu à la surface d'une électrode. Même les réactions électrochimiques les plus simples impliquent le transport de masse du réactif à partir du volume de la solution jusqu'à la surface de l'électrode, le transfert d'électrons, et le transport du produit de l'électrode vers le volume de la solution. Donc, la vitesse d'une réaction à

la surface d'une électrode va dépendre à la fois de la vitesse de la réaction électrochimique, ainsi que de la vitesse de déplacement de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode. La vitesse d'une réaction électrochimique se produisant à l'interface électrode/électrolyte est décrite comme suit :

$$r = \frac{i}{nFA} \quad (2.3)$$

où  $r$  est la vitesse de réaction (de l'Anglais "reaction rate"),  $i$  est le courant (exprimé en ampère, A),  $n$  est le nombre stœchiométrique d'électrons transférés au cours de la réaction,  $A$  est l'aire de l'interface (généralement exprimée en  $\text{cm}^2$ ) et  $F$  est la constante de Faraday (charge électrique d'une mole d'électrons =  $95485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Des informations sur la cinétique et les propriétés structurales de l'interface électrochimique peuvent être obtenues à partir de la mesure des courants faradiques et non faradiques en fonction du potentiel d'électrode et/ou du temps.

Si nous prenons l'exemple d'une simple réaction réversible consistant en une seule étape où une espèce  $R$  est oxydée en une espèce  $O$  avec un transfert d'un nombre  $n$  d'électrons,



La vitesse de la réaction d'oxydation peut être écrite comme suit,

$$r_d = k_d C_R(0,t) = \frac{i_d}{nFA} \quad (2.5)$$

De façon similaire, la vitesse de la réaction inverse s'écrit

$$r_i = k_i C_O(0,t) = \frac{i_i}{nFA} \quad (2.6)$$

où  $C_R(0,t)$  et  $C_O(0,t)$  sont les concentrations des réactifs et produits à la surface de l'électrode. Par conséquent, la vitesse nette de réaction est décrite comme suit

$$r_{net} = r_d - r_i = k_d C_R(0,t) - k_i C_O(0,t) = \frac{i_d - i_i}{nFA} = \frac{i_{net}}{nFA} \quad (2.7)$$

Assumant que les constantes de vitesse  $k_d$  et  $k_i$  respectent la forme d'Arrhenius (c.-à-d. elles changent en fonction de facteurs tels que la concentration des réactifs, la température, etc.), on a

$$k_d = k_d^0 e^{(-\alpha n f (E - E^0))} \quad (2.8)$$

$$k_i = k_i^0 e^{((1-\alpha) n f (E - E^0))} \quad (2.9)$$

où  $f = F/RT$ ,  $R$  étant la constante universelle des gaz, et  $T$  la température (exprimée en degrés Kelvin, K);  $k^\circ$  sont les constantes de vitesse au potentiel standard,  $E^\circ$ , des réactions directe et inverse,  $\alpha$  est le coefficient de transfert de charge et est relié à la symétrie de la réaction. À  $E^\circ$ , les constantes de vitesse des réactions directe et inverse ont la même valeur ( $k_d^\circ = k_i^\circ = k^\circ$ ). En substituant les constantes de vitesse dans l'équation 2.7, il devient possible d'établir la relation entre le courant et le potentiel

$$i_{net} = k^\circ nFA \left[ C_R(0,t) e^{(-\alpha n f (E - E^\circ))} - C_O(0,t) e^{((1-\alpha) n f (E - E^\circ))} \right] \quad (2.10)$$

Cette équation est très importante, car elle décrit la cinétique d'une réaction électrochimique en termes de courant et de potentiel. Il s'agit de l'équation de *Butler–Volmer*.

De nombreux paramètres importants peuvent être dérivés à partir de l'équation de Butler–Volmer. Lorsque la réaction à l'électrode se trouve à l'équilibre, c.-à-d. que les réactions directe et inverse se produisent à la même vitesse, les courants  $i_d$  et  $i_i$  sont équivalents et le courant net est zéro. L'équation de Butler–Volmer devient donc

$$0 = C_R(0,t) e^{(-\alpha n f (E - E^\circ))} - C_O(0,t) e^{((1-\alpha) n f (E - E^\circ))} \quad (2.11)$$

ou

$$\frac{C_R(0,t)}{C_O(0,t)} = e^{(n f (E - E^\circ))} \quad (2.12)$$

À l'équilibre, les concentrations à la surface sont égales aux concentrations dans le volume de la solution. Sachant cela, l'équation 2.12 peut être écrite d'une autre manière pour décrire une autre relation électrochimique importante, l'équation de *Nernst* :

$$E_{\dot{e}q} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_R}{C_O} \right) \quad (2.13)$$

L'équation de Nernst établit la condition d'équilibre entre le potentiel d'équilibre de la réaction et la concentration de volume du couple redox R/O.

Malgré le fait qu'un système à l'équilibre génère un courant net qui est nul, il y a un échange d'électrons qui se produit dans les deux directions de l'interface. Ces échanges sont d'intensités identiques, mais de charges opposées. Cette intensité est connue sous le nom de

courant d'échange,  $i_0$ , et peut être obtenue à partir de l'équation de Butler–Volmer

$$i_0 = nFAk^o C_R^{1-\alpha} C_O^\alpha \quad (2.14)$$

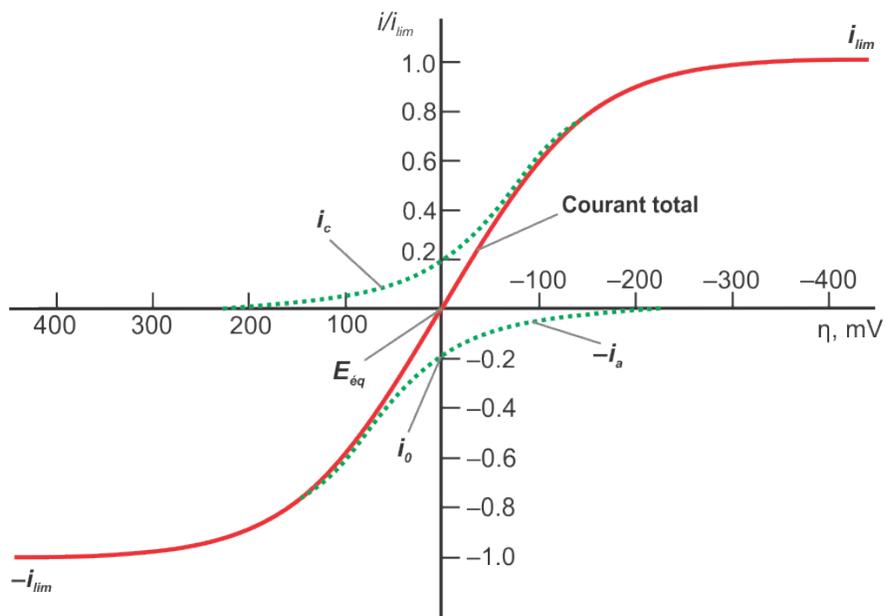
Expérimentalement, les réactions électrochimiques ne se produisent pas au potentiel d'équilibre thermodynamique,  $E_{\acute{e}q}$ . Un potentiel supérieur à  $E_{\acute{e}q}$  est requis pour initier une réaction. Ce potentiel additionnel est appelé *surtension*,  $\eta$ , et est définie comme suit

$$\eta = E - E_{\acute{e}q} \quad (2.15)$$

La combinaison des équations 2.10, 2.14 et 2.15 établit la relation entre le courant et la surtension que l'on utilise couramment pour décrire la cinétique des électrodes

$$i = i_0 \left[ \frac{C_R(0,t)}{C_R} e^{(-\alpha nF\eta)} - \frac{C_O(0,t)}{C_O} e^{((1-\alpha)nF\eta)} \right] \quad (2.16)$$

Le comportement obtenu à partir de l'équation 2.16 peut être observé à la figure 2.3. Le trait solide représente le courant total ( $i_{net}$ ), qui est la somme des courants obtenus à partir de la réaction électrochimique directe (dans notre exemple le courant anodique,  $i_a$ ) et indirecte (courant cathodique,  $i_c$ ). Lorsque d'importantes surtensions positives ou négatives sont appliquées, le courant atteint une valeur limite. Ceci vient du fait que la vitesse de réaction devient limitée par le transfert de masse plutôt que par la cinétique de la réaction.



**Figure 2.3** : Courbes de courant vs surtension avec  $\alpha = 0,5$  et  $T = 298$  K [1].

Pour une réaction anodique (c.-à-d. réaction directe) avec le transfert d'un seul électron sous l'effet d'une surtension élevée et aucun effet de transport de masse,  $C_R(0,t) \approx C_R$ , l'équation 2.16 peut être simplifiée comme suit

$$i = i_0 [e^{(-an\eta)}] \quad (2.17)$$

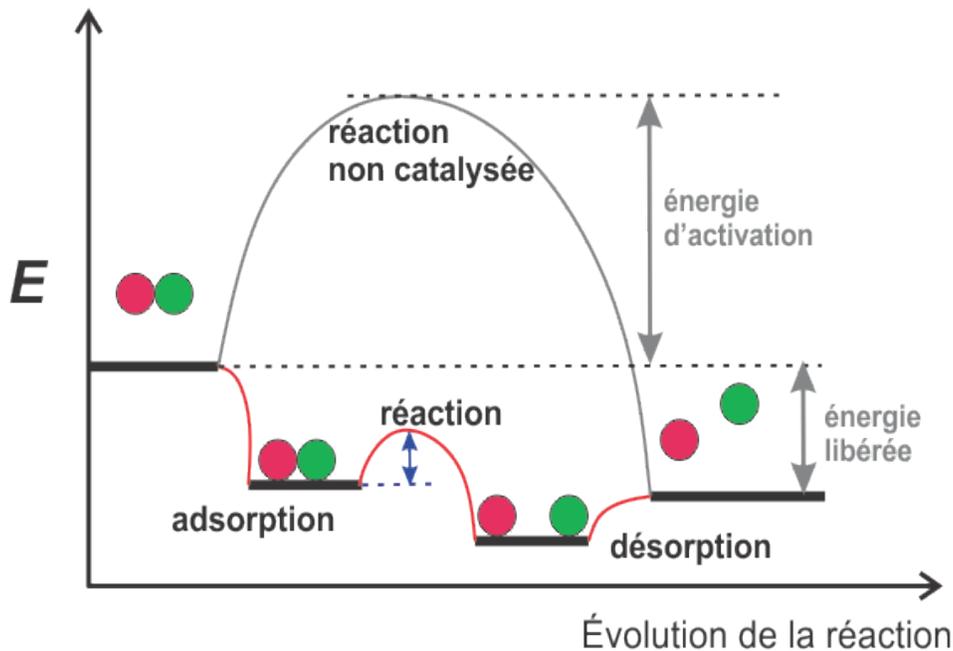
ou

$$\eta = \frac{RT}{-anF} \ln(i) - \frac{RT}{-anF} \ln(i_0) \quad (2.18)$$

qui est l'équation de *Tafel*.

### 2.1.3 L'électrocatalyse

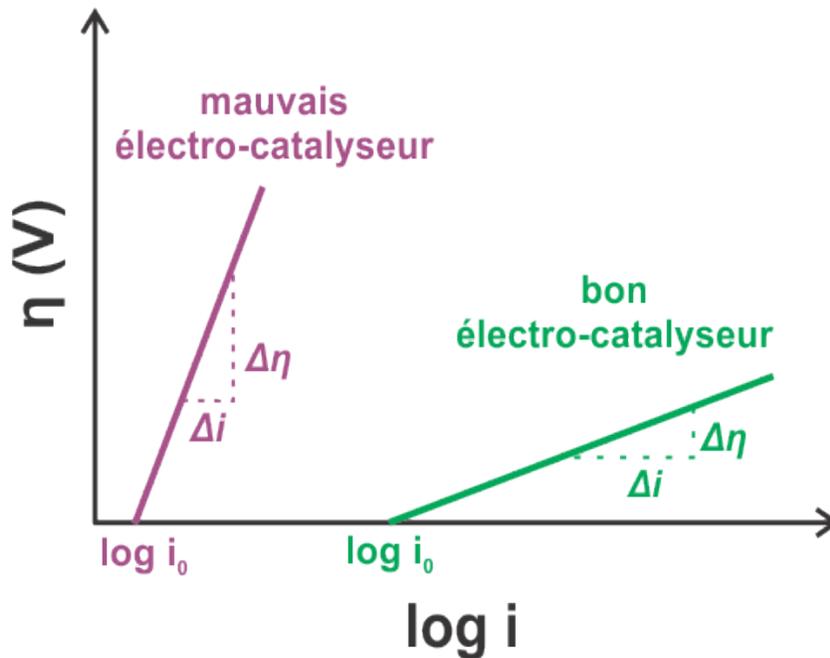
En plus d'alimenter le flot de courant à l'électrolyte, l'électrode a comme fonction de servir de catalyseur pour la réaction électrochimique. Friedrich Wilhelm Ostwald a défini la catalyse comme étant "*l'accélération d'une réaction chimique lente par la présence d'une substance étrangère, pouvant participer à la réaction comme intermédiaire, mais n'est pas consommée par la réaction*" [3]. Un catalyseur est capable d'améliorer la vitesse d'une réaction qui est thermodynamiquement faisable, mais ne peut changer la position de son équilibre thermodynamique. Ceci s'applique à un électrocatalyseur dont le rôle est de minimiser la surtension d'une réaction électrochimique en facilitant le transfert des électrons. Le schéma présenté à la figure 2.4 montre que la réaction catalytique est un processus cyclique qui s'effectue par étapes : *i)* les molécules de réactif s'adsorbent à la surface et deviennent activées, *ii)* réaction des réactifs pour former les produits, *iii)* les molécules de produit sont désorbées et le catalyseur est régénéré.



**Figure 2.4 :** Schéma du profil énergétique d'une réaction électrocatalytique (adapté à partir de [4,5]).

L'influence d'un électrocatalyseur sur une réaction électrochimique se reflète par l'augmentation de la constante de vitesse standard,  $k^\circ$ , de cette réaction, se traduisant par une augmentation du courant faradique. On considère comme un bon électrocatalyseur un matériau qui, selon la relation de Tafel (éq. 2.18), génère un courant,  $i$ , élevée en appliquant une faible surtension,  $\eta$ , et une forte variation  $\Delta i$  par rapport à  $\Delta \eta$ . La figure 2.5 illustre les comportements d'un bon et d'un mauvais électrocatalyseur selon la relation de Tafel.

Le degré avec lequel la cinétique d'une réaction est influencée varie selon la nature de la réaction ainsi que celle du matériau électrocatalyseur. Différents matériaux ne vont pas nécessairement générer un courant à une même valeur  $\eta$  pour une même réaction. Leur efficacité dépend de leur performance à chaque étape de la réaction électrochimique : adsorption des réactifs et intermédiaires, transfert d'électrons, désorption des produits (voir figure 2.2). Dans le cas de réactions complexes, un catalyseur peut influencer de manière sélective les vitesses de certaines étapes réactionnelles individuelles et ainsi décider du mécanisme et des produits formés.



**Figure 2.5 :** Exemple d'un graphique de polarisation de Tafel illustrant une réaction anodique en présence d'un bon et d'un mauvais électrocatalyseur (adapté à partir de [2,4]).

Les métaux de transition sont de loin les matériaux les plus couramment utilisés pour la fabrication des électrodes à cause de leurs performances catalytiques élevées pour de nombreuses réactions électrochimiques. Plus particulièrement, les métaux nobles tels que le platine, l'or et le palladium sont très largement utilisés, car en plus d'être de très bons catalyseurs, ils ont l'avantage d'être stables sur de larges régions de potentiels et dans divers environnements électrolytiques. Des métaux non nobles tels que le fer, le nickel et le cobalt qui présentent des propriétés électrocatalytiques sont généralement désavantagés par leur tendance à se couvrir en surface d'une couche passivante d'oxyde et à se corroder.

La catalyse est un phénomène de surface hautement sensible. De nombreux facteurs indépendants de la nature des catalyseurs et des réactifs peuvent avoir un impact considérable sur la sélectivité et la performance d'une réaction électrochimique :

- *État de la surface de l'électrode* (ex. surface électrochimiquement active pour une

réaction donnée, présence d'oxydes, présence d'impuretés)

- *Structure atomique à la surface de l'électrode* (orientation cristallographique, défauts de structure, présence de sites actifs particuliers, etc.)
- *Nature de l'électrolyte* (molécules autres que le réactif qui interagissent avec l'électrode, présence potentielle d'impuretés)
- *Température*

Jusqu'au milieu des années 1960, les électrocatalyseurs étaient majoritairement constitués de métaux polycristallins désordonnés. Les efforts pour développer les piles à combustible ont grandement stimulé la recherche sur l'électrocatalyse dans le but de maximiser la surface électroactive et minimiser l'utilisation du platine dispendieux. Depuis, le raffinement des méthodes de caractérisation et de synthèse des matériaux a permis une meilleure compréhension de ces facteurs et de leurs impacts sur les réactions électrocatalytiques.

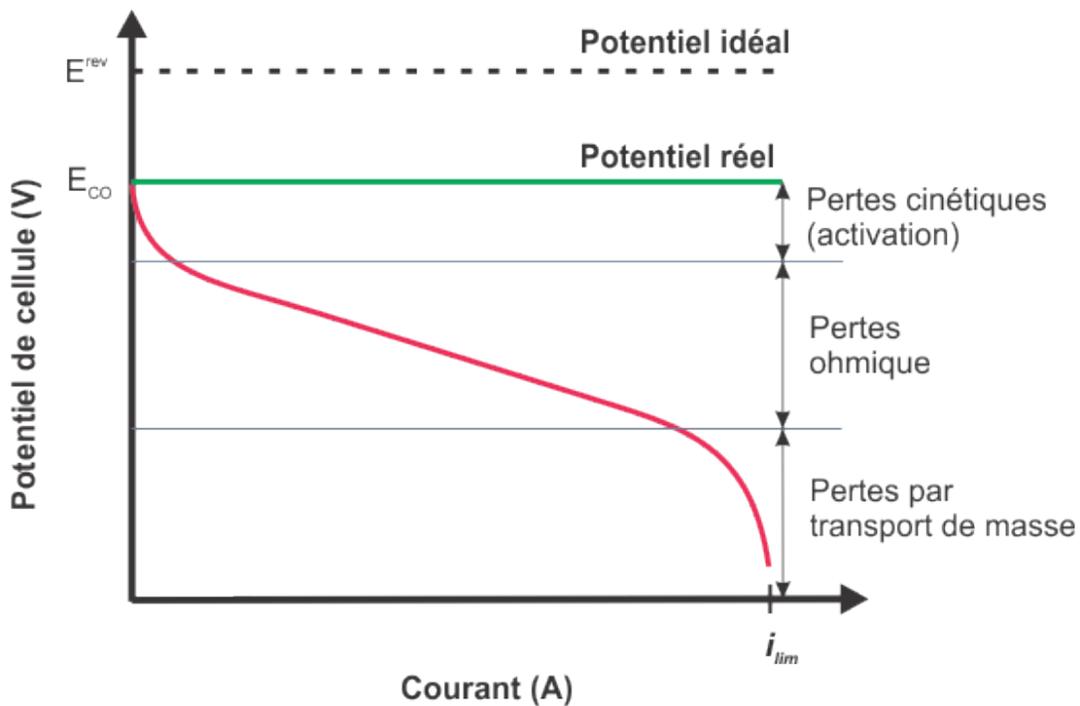
## 2.2 Les piles à combustible

Tel que mentionné au chapitre 1, les piles à combustible sont des systèmes capables de convertir de façon continue l'énergie chimique en électricité à partir de réactions électrochimiques, d'où le terme *génératrices électrochimiques*. Leur architecture de base consiste en deux électrodes (anode et cathode) interconnectées par un électrolyte conducteur d'ions d'un côté, et un circuit externe conducteur d'électrons de l'autre côté pour compléter le cycle. Deux réactions électrochimiques stœchiométriquement équilibrées, *demi-réactions*, se produisent respectivement à chaque électrode et génèrent un courant électrique. Le flot de courant dans la pile est ainsi assuré par une réaction globale génératrice d'énergie. Par exemple, la pile à hydrogène fonctionne selon la réaction générale :



À l'anode se produit l'oxydation du carburant ( $\text{H}_2$ ) tandis qu'à la cathode se produit la réduction de l'agent oxydant ( $\text{O}_2$ ). Le carburant et l'agent oxydant qui alimentent respectivement l'anode et la cathode proviennent de sources externes. Cette caractéristique est ce qui distingue les piles à combustible des batteries et fait en sorte qu'une pile à combustible peut fonctionner tant et aussi longtemps que les réactifs lui sont fournis.

Les performances d'une pile à combustible sont évaluées par sa courbe de puissance électrique illustrée à la figure 2.6. Pour comparer les performances des piles à combustible entre elle et avec les autres technologies énergétiques, une mesure commune est le courant,  $i$ , ou la densité de courant  $j$  (courant par unité de surface électroactive), généré(e) au potentiel d'opération de la cellule,  $E_{cell}$ . La multiplication de ces deux valeurs donne la puissance de la pile, une valeur exprimée en Watt, W (ou W par unité de surface).



**Figure 2.6 :** Une courbe typique de puissance d'une pile à combustible indiquant les principales sources de pertes de potentiel (adapté à partir de [4,6]).

La droite pointillée sur le graphique à la figure 2.6 donne le *potentiel idéal* correspondant à la situation où la pile à combustible est dite *réversible*, signifiant qu'il n'y a aucune perte d'énergie lors de la conversion de l'énergie chimique en électricité. Toutefois, divers facteurs (ex. température, conversion incomplète du carburant) causent des pertes énergétiques et le système n'est jamais parfaitement réversible. Pour cette raison, le potentiel de circuit ouvert,  $E_{co}$ , d'une cellule (droite pleine verte) sera inférieur à sa valeur idéale,  $E^{rev}$  [4]. Lorsque la pile est en opération, le potentiel de cellule est encore moindre (courbe rouge). Cette diminution résulte de

trois principales sources :

- *Surtension d'activation* : Perte de voltage causée par la lenteur des réactions aux électrodes.
- *Pertes ohmiques* : Résistance rencontrée par le flot de courant (électrons et ions) à travers les diverses composantes et jonctions de la pile.
- *Transport de masse* : Résulte des changements de concentration des réactifs à la surface des électrodes à mesure qu'ils sont utilisés.

Ces pertes de puissance se traduisent plus souvent par l'émission de chaleur et causent une diminution de l'efficacité de conversion énergétique de la pile. Ceci fait en sorte, par exemple, qu'une pile à hydrogène dont l'efficacité théorique est 83 % aura une efficacité réelle variant entre 30 et 60 % [7]. Le défi des piles à combustible consiste essentiellement à optimiser toutes les composantes de celle-ci afin de pouvoir générer une puissance optimale, fabriquer un montage stable et robuste, tout en minimisant le coût de la technologie.

Il existe cinq principales catégories de piles à combustible, soit la cellule à membrane d'échange de protons (*proton exchange fuel cell, PEMFC*), la cellule alcaline (*alkaline fuel cell, AFC*), la cellule à acide phosphorique (*phosphoric acid fuel cell, PAFC*), la cellule à carbonate fondu (*molten carbonate fuel cell, MCFC*) et la cellule à oxydes solides (*solid oxide fuel cell, SOFC*). Chaque catégorie de pile à combustible se distingue par son architecture, sa température de fonctionnement, le type de carburant utilisé, et par les applications pour lesquelles elle est la mieux adaptée. Une description de chacune d'elles sort du cadre de cette thèse et ne sera pas faite ici. Une liste résumant les caractéristiques des principaux modèles de pile à combustible est présentée dans le tableau 2.1.

**Tableau 2.1** : Liste des principaux modèles de piles à combustible et de leurs caractéristiques (adapté à partir de [8]).

|  | PEMFC  | AFC                                     | PAFC  | MCFC   | SOFC  |
|--|--|---|---|--|---|
| <b>Température d'opération</b><br>(°C) | 60 – 90  | < 200                                   | 160 – 220   | 600 – 800  | 800 – 1000  |
| <b>Électrolyte</b> <sup>a</sup>        | Nafion®<br>(liquide)   | KOH <sub>aq</sub><br>(30 – 45 %m)       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>(liquide)                           | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> –K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>(liquide) | ZrO <sub>2</sub> –Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(solide) |
| <b>Catalyseurs</b> <sup>a</sup>        |  |   |   |  |   |
| <i>Anode</i>                           | Pt   | Ni                                      | Pt  | Ni   | La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>          |
| <i>Cathode</i>                         | Pt   | Ni                                      | Pt  | NiO  | Ni  |
| <b>Carburant</b>                       | H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH                              | H <sub>2</sub>                          | H <sub>2</sub>  | H <sub>2</sub> /CO   | H <sub>2</sub> /CO  |
| <b>Oxydant</b>                         | O <sub>2</sub> /air  | O <sub>2</sub> /air                     | O <sub>2</sub> /air   | CO <sub>2</sub> – O <sub>2</sub> /air  | O <sub>2</sub> /air   |
| <b>Transporteur de charge</b>          | H <sup>+</sup>   | HO <sup>-</sup>                         | H <sup>+</sup>  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | O <sup>2-</sup>   |
| <b>Efficacité énergétique</b><br>(%)   | 25 – 40  | 50 – 65                                 | 36 – 42   | 45 – 55 (>80 %<br>avec capture de<br>chaleur)                                | 45 – 60 (>80 %<br>avec capture de<br>chaleur)               |
| <b>Puissance</b> <sup>b</sup>          | 0,1 – 250 kW   | 5 – 150 kW                              | 1 kW –<br>11 MW   | 0,1 – 2 MW   | 100 – 250 kW  |
| <b>Applications</b>                    | Petites<br>génératrices,<br>Modules<br>portables,<br>Automobiles | Petites<br>génératrices,<br>Automobiles | Génératrices<br>stationnaires de<br>petites et<br>moyennes<br>tailles | Centrales<br>électriques   | Petites centrales<br>électriques                            |

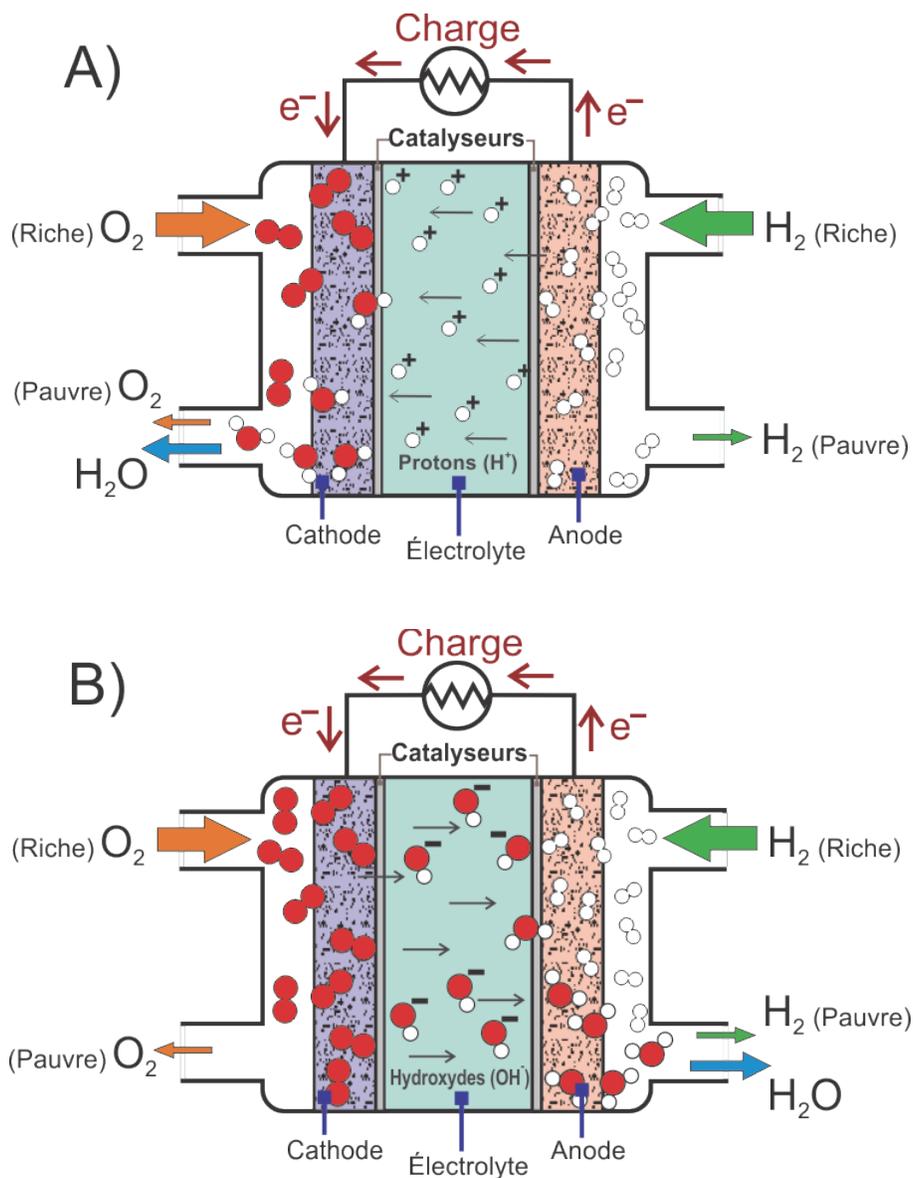
<sup>a</sup> Les plus couramment en usage.

<sup>b</sup> Obtenu à ce jour.

## 2.3 La pile à combustible alcaline (AFC)

La PEMFC et l'AFC sont les deux modèles de piles à combustible qui opèrent à basse

température. Ces modèles sont destinés pour les applications exigeant la génération de puissances petites à modérées, un démarrage rapide et l'occupation minimale d'espace physique. La figure 2.7 présente les schémas illustrant le fonctionnement de ces deux types de piles. La principale caractéristique qui distingue les PEMFC et AFC est la nature du transporteur de charge ionique. Alors que dans la PEMFC les protons générés à l'anode traversent l'électrolyte pour former  $H_2O$  à la cathode, la réaction suit la trajectoire inverse dans l'AFC où les anions  $HO^-$  générés à la cathode migrent et vont former  $H_2O$  à l'anode.



**Figure 2.7 :** Schéma illustrant la structure et le fonctionnement de (A) la PEMFC et (B) l'AFC [8].

Les recherches sont orientées en grande majorité sur le développement de la PEMFC, en particulier la cellule  $H_2-O_2$  et la cellule au méthanol direct (*direct methanol fuel cell, DMFC*)  $CH_3OH-O_2$ . La membrane polymère, le Nafion<sup>®</sup>, constitue un avantage considérable, car elle permet la fabrication de batteries de piles ("*fuel cell stacks*") compactes, offrant ainsi un rapport puissance/poids avantageux. Ce type d'architecture a toutefois comme inconvénient de complexifier le fonctionnement des PEMFC. La membrane nécessite un contrôle serré de l'humidité et du flux de gaz aux électrodes afin d'éviter l'assèchement irréversible de la membrane ou l'inondation au niveau de la cathode. Également, la nature hautement corrosive de l'électrolyte acide limite le choix des catalyseurs au platine, ce qui nécessite une source très pure de  $H_2$  à cause de la sensibilité élevée de Pt à l'empoisonnement par le CO. Dans le cas de la DMFC des alliages Pt-Ru sont utilisés à l'anode, permettant l'élimination du CO, mais avec quelques pertes de performance par rapport à Pt [7]. Bien que la membrane polymère ait une bonne imperméabilité aux gaz tels que  $H_2$  et  $O_2$ , le méthanol traverse relativement facilement et réagit à la cathode. L'oxydation du méthanol à la cathode constitue une source supplémentaire non négligeable de perte au niveau de la puissance de la pile (fig. 2.6). Ces limitations additionnées au coût élevé de certaines des principales composantes (catalyseur, membrane polymère, plaques bipolaires,  $H_2$  pur) sont des obstacles au déploiement commercial de la PEMFC et la DMFC.

Mentionnons également qu'un carburant tel que l'ammoniaque n'est pas utilisable dans une pile de types PEMFC dû au fait que  $NH_3$  aura tendance à réagir avec les terminaisons acides de la membrane polymère et causera une détérioration irréversible de la conductivité ionique de celle-ci [9]. Même une alimentation indirecte à parti d'un système de reformage de  $H_2$  ne permet pas d'éliminer entièrement l'effet néfaste de  $NH_3$ . Il s'agit là d'une situation où l'utilisation d'une AFC serait clairement plus avantageuse.

Par rapport à la PEMFC, l'AFC offre l'avantage d'une architecture de cellule plus simple et d'un coût de production moindre dû à son électrolyte liquide KOH. En plus d'être peu dispendieuse, la solution aqueuse de KOH offre de nombreux avantages. Le principal avantage est l'efficacité énergétique généralement supérieure qu'il apporte à l'AFC dû aux pertes de voltage moins importantes. De conductivité ionique élevée, la solution de KOH permet également

d'accélérer la cinétique de nombreuses réactions électrochimiques, en particulier la réaction de réduction de l'oxygène qui est beaucoup plus rapide en milieu alcalin, entre autres grâce à une plus grande solubilité de O<sub>2</sub> dans la solution [10]. Ces bénéfices sont également observés avec les réactions d'oxydation à l'anode, comme le montrent les exemples au tableau 2.2. Le phénomène de traversée du carburant est également moindre, car comme le flot ionique dans l'électrolyte alcalin est en sens opposé à celui des cellules acides (voir figure 2.7), le flux électroosmotique pousse le carburant vers l'anode. En général, avec un même carburant, une AFC aura un potentiel réel de cellule plus élevé qu'une PEMFC. De plus, comme la solution de KOH est un environnement beaucoup moins corrosif, elle rend possible l'utilisation de catalyseurs non nobles et moins coûteux.

**Tableau 2.2 :** Exemples de réactions d'oxydation de carburants en milieu de pile acide vs alcaline [11-13].

| Carburant<br>(anode)                          | Milieu de pile alcaline   |  |  | Milieu de pile acide  |  |  | E°<br>(V) |
|---|---|--|--|---|--|--|-----------|
|   | Réaction anodique   | E <sub>a</sub> <sup>°</sup><br>(V/SHE) | E <sub>c</sub> <sup>°</sup> (O <sub>2</sub> )<br>(V/SHE) | Réaction anodique   | E <sub>a</sub> <sup>°</sup><br>(V/SHE) | E <sub>c</sub> <sup>°</sup> (O <sub>2</sub> )<br>(V/SHE) |           |
| Hydrogène<br>(H <sub>2</sub> )                | H <sub>2</sub> + 2HO <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>                                 | -0,83                                  | +0,40  | H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>  | 0,00                                   | +1,23  | 1,23      |
| Méthanol<br>(CH <sub>3</sub> OH)              | CH <sub>3</sub> OH + 6HO <sup>-</sup> → CO <sub>2</sub> + 5H <sub>2</sub> O + 6e <sup>-</sup>           | -0,81                                  | +0,40  | CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup>     | 0,02                                   | +1,23  | 1,21      |
| Ammoniaque<br>(NH <sub>3</sub> )              | NH <sub>3</sub> + 3HO <sup>-</sup> → 1/2N <sub>2</sub> + 3/2H <sub>2</sub> O + 3e <sup>-</sup>          | -0,77                                  | +0,40  |   |  |  | 1,17      |
| Hydrazine<br>(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 4HO <sup>-</sup> → N <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> | -1,17                                  | +0,40  | N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> → N <sub>2</sub> + 5H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> | -0,33                                  | +1,23  | 1,56      |

Les AFC sont encore les seules piles à combustible à avoir fait leurs preuves dans des applications concrètes. Fonctionnant à partir de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> cryogéniques purs, elles ont équipé les navettes spatiales et les modules lunaires lors des missions Apollo et sont encore en usage dans les stations habitées pour la production d'électricité et d'eau potable [7,12,14]. Par contre, en dépit de leur succès dans les missions spatiales, les AFC se sont avérées impraticables pour les applications terrestres à cause de leurs limitations technologiques. Le principal désavantage de la cellule alcaline est au niveau de son électrolyte KOH aqueux dans laquelle le CO<sub>2</sub> gazeux se dissout et réagit pour former des ions carbonates.



Ces derniers réagissent ensuite avec les cations  $\text{K}^+$  formant un précipité qui a pour effet de bloquer les pores au niveau des électrodes et de diminuer le pH de l'électrolyte, le rendant moins conducteur pour les ions. Donc, à moins d'utiliser une source d'oxygène pur, une utilisation terrestre de l'AFC nécessite des filtres pour éliminer entièrement ou partiellement le  $\text{CO}_2$  de l'air avant qu'elle entre dans le compartiment cathodique. Cet inconvénient majeur, et l'invention du Nafion<sup>®</sup>, ont fait en sorte que la recherche sur le développement des AFC a été largement abandonnée en faveur de la PEMFC suite aux années 1960 [14].

Parmi les solutions qui ont été proposées pour surmonter ce problème il y a celle de munir l'AFC d'un système de circulation de l'électrolyte. Cette option permet de nettoyer l'électrolyte et de le remplacer après un certain temps d'utilisation. Kordesch a démontré que c'était techniquement réalisable grâce au prototype de voiture expérimentale qu'il a construit et fait fonctionner pendant 30000 heures [9]. Cette option implique toutefois l'addition de composantes supplémentaires afin d'assurer la circulation d'électrolyte, augmentant le coût financier et énergétique du système, en plus d'accroître les risques de fuites de l'électrolyte. Une autre solution activement explorée est le développement de membranes polymères échangeuses d'anions. Cette option se présente comme une avenue beaucoup plus intéressante, car elle permettrait de combiner les avantages de l'AFC avec ceux de la PEMFC. Bien que l'utilisation d'une membrane échangeuse d'anions n'empêcherait pas la formation des carbonates, elle aurait toutefois pour effet d'empêcher leur précipitation due à l'absence de cations. Le  $\text{CO}_2$  réagissant à la cathode avec les ions  $\text{HO}^-$  seraient entraînés par la pression électroosmotique vers l'anode où ils seraient éliminés avec l'eau qui y est produite. À ce jour, plusieurs types de membranes alcalines ont été rapportées, mais elles demeurent encore limitées au niveau de leur conductivité et de leur durabilité [15]. Les chercheurs chez Daihatsu ont néanmoins annoncé des performances intéressantes pour une DHFC équipées d'une membrane échangeuse d'ions, mais sans spécifier laquelle [16]. Il semble donc faire peu de doute que la transformation des piles à combustible en une technologie abordable et tangible repose sur l'utilisation de membranes échangeuses d'anions, des carburants liquides et des catalyseurs faits à partir de matériaux non dispendieux.

## 2.4 Références

- 1 Bard A. J. & Faulkner L. R. (2001) *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons Ltd., New York, NY, USA. 864 p.
- 2 Bagotsky V. S. (2006) *Fundamentals of electrochemistry*. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons Ltd., New York, NY, USA. 752 p.
- 3 Ostwald W. (1902) Catalysis. *Nature*, 65(1692), 522–526.
- 4 Larminie J. & Dicks A. (2003) *Fuel cell systems explained*. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 428 p.
- 5 European Space Agency (2014) *Catalysts or making it happen*. ESA, IMPRESS Education, <http://spaceflight.esa.int/impresstext/education/Catalysis/index.html> (visité le 24 novembre 2014).
- 6 EG&G (2004) *Fuel cell handbook*. 7<sup>th</sup> ed. Un rapport préparé pour la US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory. EG&G Technical Services Inc., Morgantown, WV, USA, 427 p, Contrat No. DE-AM26-99FT40575.
- 7 Steele B. C. H. (2001) Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. *J. Mater. Sci.*, 36(5), 1053–1068.
- 8 Imbeault R. (2010) *Électrodes à base d'alliages de platine et de nickel préparées par ablation laser à double faisceaux*. Mémoire de maîtrise en Science de l'Énergie et des Matériaux (Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Québec), 52 p.
- 9 Kordesch K., Gsellmann J., Cifrain M., Voss S., Hacker V., Aronson R. R., Fabjan C., Hejze T. & Daniel-Ivad J. (1999) Intermittent use of a low-cost alkaline fuel cell-hybrid system for electric vehicles. *J. Power Sources*, 80(1–2), 190–197.
- 10 Spendelow J. S. & Wieckowski A. (2007) Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(21), 2654–2675.
- 11 Demirci U. B. (2007) Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. *J. Power Sources*, 169(2), 239–246.
- 12 Yu E. H., Wang X., Krewer U., Li L. & Scott K. (2012) Direct oxidation alkaline fuel

- cells: from materials to systems. *Energy Environ. Sci.*, 5(2), 5668–5680.
- 13 Soloveichik G. L. (2014) Liquid fuel cells. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 5, 1399–1418.
- 14 Kordesch K. V. (1978) 25 years of fuel cell development (1951-1976). *J. Electrochem. Soc.*, 125(3), 77C–91C.
- 15 Varcoe J. R. & Slade R. C. T. (2005) Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. *Fuel Cells*, 5(2), 187–200.
- 16 Asazawa K., Yamada K., Tanaka H., Oka A., Taniguchi M. & Kobayashi T. (2007) A platinum-free zero-carbon-emission easy fuelling direct hydrazine fuel cell for vehicles. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 46(42), 8024–8027.

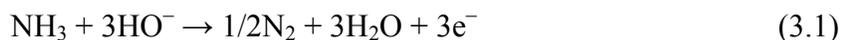
# CHAPITRE 3 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

## 3.1 L'oxydation de l'ammoniaque

### *3.1.1 Mécanisme de la réaction d'électrooxydation de NH<sub>3</sub>*

L'électrooxydation de NH<sub>3</sub> fut un important sujet d'étude au cours des années 1960 et au début des années 1970, motivé par la recherche intensive sur le développement des piles à combustible. Depuis les deux dernières décennies, l'urgence face aux problèmes climatiques et à l'étalement de la pollution a grandement contribué à éveiller un nouvel intérêt pour l'électrochimie de NH<sub>3</sub>, motivé également par la possibilité de tirer avantage des progrès rapides dans les sciences nanotechnologiques. On retrouve dans la littérature un nombre important de publications sur le sujet, ainsi que d'excellentes revues récemment publiées qui font état des progrès dans la compréhension du mécanisme réactionnel de NH<sub>3</sub> et dans le développement d'électrocatalyseurs [1-3].

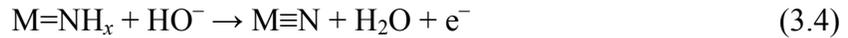
L'oxydation anodique complète de NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> est un mécanisme à 3 électrons (voir tableau 2.2) résumé par la réaction,



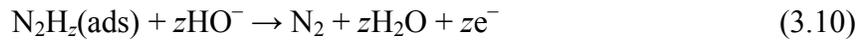
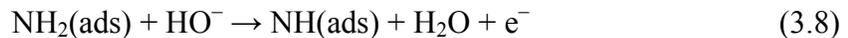
L'équation 3.1 correspond à une réaction en milieu alcalin aqueux qui constitue la très grande majorité des milieux réactionnels dans lesquels la réaction d'oxydation de NH<sub>3</sub> est étudiée. Quelques publications font rapport de la réaction en milieu non aqueux [4]. Quant aux études en milieu acide, celles-ci sont presque inexistantes. Halseid *et al.* [5] ont démontré que l'électrooxydation de l'ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sur le platine avait lieu dans un électrolyte acide, mais à une vitesse considérablement inférieure à celle de NH<sub>3</sub> en solution alcaline. Ce chapitre ne s'intéressera donc qu'à la réaction de NH<sub>3</sub> en milieu alcalin aqueux.

En dépit de son apparente simplicité, l'oxydation électrocatalytique de NH<sub>3</sub> s'effectue en plusieurs étapes réactionnelles successives impliquant la formation de nombreux intermédiaires, ainsi que des interactions entre certains d'entre eux. L'un des premiers mécanismes réactionnels fut proposé par Oswin et Salomon, basé sur la réaction de NH<sub>3</sub> en milieu gazeux [1,3,6].





Il est suggéré que  $\text{NH}_3$  est sujet à une déshydrogénation successive jusqu'à la formation d'azote atomique, pour ensuite former  $\text{N}_2$  à partir de deux atomes N adjacents et libérer les sites métalliques. Ce mécanisme a par la suite été contesté et modifié dû à des désaccords entre la séquence adsorption-réaction-désorption et les données électrochimiques expérimentales. La réaction 3.5 fut particulièrement contestée, car plusieurs ont suggéré que la molécule adsorbée aurait une affinité accrue pour le métal à mesure que les liaisons N–H sont brisées [1]. Gerischer et Mauerer ont par la suite proposé une différente version du mécanisme dans lequel la formation de  $\text{N}_2$  ne nécessite pas de passer par celle de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  [1,2,7],

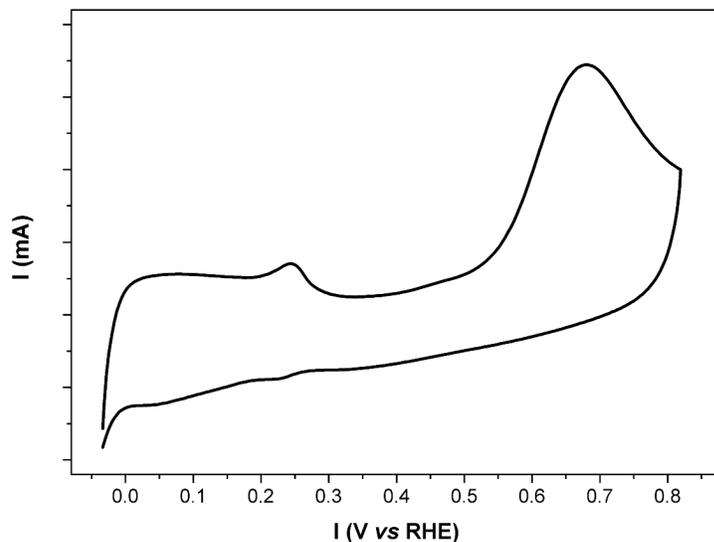


où  $x, y = 1$  ou  $2$ , et  $z = 2, 3$  ou  $4$ . En dépit du fait que ce mécanisme soit également sujet à des contestations, il est aujourd'hui généralement accepté et le plus communément référé dans la littérature.

Dans ce mécanisme, les équations 3.6 à 3.10 suggèrent une déshydrogénation partielle des molécules adsorbées  $\text{NH}_3(\text{ads})$  formant des intermédiaires actifs  $\text{NH}_x(\text{ads})$ . Ceux-ci formeraient une liaison N–N entre elles, menant à un nouvel intermédiaire de type hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_z(\text{ads})$  (éq. 3.9). La réaction 3.9 est suggérée être l'étape cinétiquement limitative de la réaction. Suite à cette étape, la réaction d'électrooxydation se termine par la déshydrogénation de la molécule  $\text{N}_2\text{H}_z(\text{ads})$  et la formation de  $\text{N}_2$  gazeux. L'étape précise de la formation de la liaison N–N n'est pas claire. Il semble faire peu de doute que cela doit se produire à une étape où l'affinité de l'intermédiaire pour le métal est faible, voire même au point de leur conférer une certaine mobilité à la surface

du catalyseur. Cette suggestion est supportée par une étude d'Endo *et al.* [8] dont les expériences électrochimiques avec une électrode tournante ont révélé une relation inversement proportionnelle entre la vitesse de rotation et la densité de courant générée par la réaction d'oxydation de  $\text{NH}_3$ . Ce résultat remet en question l'accroissement de l'affinité des intermédiaires successifs pour la surface métallique, et supporte l'existence d'intermédiaires faiblement liés à l'électrode. Quant à la formation d'azote atomique (éq. 3.11), Gerischer et Mauerer proposent qu'elle constitue un cul-de-sac pour la réaction. À cette étape,  $\text{N}_{(\text{ads})}$  qui est trop fortement adsorbé à la surface du catalyseur, est incapable de réagir avec une autre molécule  $\text{N}_{(\text{ads})}$  ou  $\text{NH}_{x(\text{ads})}$  adjacente pour générer  $\text{N}_2$ . La formation de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  a donc un effet indésirable de bloquer les sites actifs à la surface du catalyseur et constitue un poison pour l'électrode. La disponibilité de techniques de caractérisation *in situ* telle que la spectroscopie de masse différentielle électrochimique (DEMS) [9] et la spectroscopie Raman amplifiée en surface (SERS) [10,11] ont permis une étude plus détaillée du mécanisme. Elles ont permis à de nombreux chercheurs d'identifier certains des composés intermédiaires et des produits générés au cours de l'oxydation de  $\text{NH}_3$ , ainsi que les potentiels auxquels ils se forment [1-3]. Plusieurs de ces études ont apporté des éléments en support du mécanisme Gerischer–Mauerer, qui sera également le mécanisme de référence pour cette thèse.

Comme c'est souvent le cas en électrochimie, la très vaste majorité des études sur l'électrooxydation de  $\text{NH}_3$  ont été et sont menées en utilisant des électrocatalyseurs de platine ou à base de ce métal noble. Les mécanismes Oswin–Salomon, et Gerischer–Mauerer (éqs. 3.2 à 3.11) ont été construits à partir d'expériences électrochimiques en milieu aqueux alcalin et utilisant des électrodes de Pt. La figure 3.1 présente un exemple typique de la réponse électrochimique de l'ammoniaque en solution alcaline sur une électrode de platine.



**Figure 3.1 :** Exemple d'un voltammogramme typique d'une électrode de platine dans une solution aqueuse alcaline de  $\text{NH}_3$ .

L'électrooxydation de  $\text{NH}_3$  sur une électrode de Pt débute à *ca.* +0,45 V vs. ERH, atteint une activité maximale à *ca.* +0,70 V vs. ERH, puis décline aux potentiels plus positifs, le tout étant accompagné par une génération gazeuse à l'électrode. Le mécanisme de Gerischer–Mauerer suggère une oxydation de  $\text{NH}_3$  en  $\text{N}_2$  aux potentiels entre +0,45 V et +0,70 V, puis le déclin causé à  $> +0,70$  V par la formation d'azote atomique  $\text{N}_{(\text{ads})}$  à la surface de l'électrode de Pt. Des études électrochimiques et de caractérisation in situ par Gootzen *et al.* [12], Wasmus *et al.* [13] et de Vooy's *et al.* [14] ont identifié trois régions de potentiel à l'intérieur desquelles différents produits résultent de l'oxydation de  $\text{NH}_3$  : *i)* +0,45 V – +0,57 V, où l'oxydation de  $\text{NH}_3$  ne génère que  $\text{N}_2$ ; *ii)* +0,57 V – +0,77 V, où aucun gaz n'est généré. *iii)*  $> +0,77$  V, où il y a formation de nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) et de nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) ainsi que la génération de gaz composé de  $\text{N}_2$ , NO et  $\text{N}_2\text{O}$ . De plus, des analyses potentiostatiques ont permis d'observer le maintien d'un courant stable aux potentiels inférieurs à +0,57 V et un déclin graduel aux potentiels plus positifs [1,3,14]. Ces travaux mettent en évidence la relation complexe entre le mécanisme de l'oxydation de  $\text{NH}_3$ , la nature de la surface de l'électrode de Pt et le potentiel appliqué. Alors qu'aux bas potentiels le mécanisme menant à la formation de  $\text{N}_2$  est favorisé, un potentiel plus élevé tendrait à accélérer la déshydrogénation de  $\text{NH}_3_{(\text{ads})}$  jusqu'au stade de la formation de  $\text{N}_{(\text{ads})}$ . Cette réaction est irréversible et les atomes  $\text{N}_{(\text{ads})}$  s'accumulent à la surface de l'électrode jusqu'à l'atteinte de

potentiels où des oxydes commencent à se former à la surface de Pt et réagissent avec les  $N_{(ads)}$ . Ce scénario tend à confirmer le mécanisme Gerischer–Mauerer ainsi que la nature de  $N_{(ads)}$  comme un poison, mais il ne fait toutefois pas l'unanimité. Prenant en considération que l'oxydation sélective de  $NH_3$  en  $N_2$  est favorisée à des potentiels inférieurs à celui de l'oxydation de l'eau, Botte et Cooper [15] suggèrent plutôt que le déclin de l'activité de  $NH_3$  est causé par l'adsorption compétitive d'ions  $HO^-$  à la surface de l'électrode de Pt. La participation des ions  $HO^-$  à l'électrooxydation de  $NH_3$  est également remise en question.

Une connaissance détaillée du mécanisme réactionnel est indispensable afin de parvenir à mettre au point des électrocatalyseurs capables de surmonter les limitations de la réaction d'oxydation de  $NH_3$ . Nous savons aujourd'hui qu'il s'agit d'une réaction complexe avec la formation de plusieurs intermédiaires dont certains interagissent entre eux, et que le mécanisme sera influencé par le potentiel d'électrode ainsi que la présence d'oxydes ou d'hydroxydes à la surface [1-3]. Malgré les progrès importants dans la compréhension de son mécanisme, les solutions pour améliorer la cinétique de la réaction et réduire la surtension nécessaire à son activation nous échappent encore. Les recherches sur les catalyseurs ont donc exploré différentes options, soient *i)* l'étude de différents matériaux catalyseurs, *ii)* l'optimisation de la structure des électrodes, *iii)* la fabrication des alliages à base de divers métaux nobles et non nobles.

### 3.1.2 Les effets de la structure de Pt sur ses performances

De nombreuses recherches ont fait la démonstration de la sensibilité de la réaction d'oxydation de  $NH_3$ , non seulement face à l'état chimique de la surface de l'électrode, mais également face à sa structure cristalline [1-3]. Dans les années 1960, il avait été observé que les électrodes de platine platinisé offraient une meilleure performance catalytique, générant des densités de courant plus élevées et maintenant une activité plus soutenue pour l'oxydation de  $NH_3$  que les électrodes de platine lisses. Clairement, la seule augmentation de la surface active ne suffit pas pour expliquer cette différence de comportement. Par exemple, Zhou *et al.* [16] ont attribué les performances supérieures du platine platinisé à une surface active plus importante et un transfert électronique plus efficace. Vidal-Iglesias *et al.* [17] furent les premiers à rapporter la claire influence de la structure cristalline à la surface du platine sur la réaction de  $NH_3$ . Utilisant des électrodes de diverses orientations préférentielles, ils ont observé que la réaction d'oxydation

$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$  se produisait presque exclusivement sur les surfaces orientées Pt(100). Elles catalysent la réaction aux potentiels les plus négatifs et génèrent des courants nettement plus élevés que les surfaces Pt(110), Pt(111) et même que Pt polycristallin [17]. Fait intéressant, ils ont observé sur les électrodes Pt(100) l'atteinte d'un pic de courant à +0,57 V vs. ERH, en accord avec les observations de Gootzen, Wasmus et de Vooy's sur le platine polycristallin [1,3]. À l'opposé, les expériences sur les surfaces Pt(111) ont indiqué une plus forte tendance à la formation de  $\text{N}_{(\text{ads})}$ .

Les raisons de cette préférence ne sont pas encore claires. Il a été proposé que ce phénomène pouvait résulter de la distance interatomique, la surface Pt(100) favorisant une meilleure stabilisation de  $\text{NH}_3_{(\text{ads})}$  et des intermédiaires menant à la formation de  $\text{N}_2$  [18] ou à une différence dans la structure électronique atomique entre les différentes surfaces, influençant la force de liaisons de ces molécules. Vidal-Iglesias *et al.* [17,19,20] ont également observé une influence de la taille des terrasses Pt(100) sur le potentiel d'initiation de la réaction, les terrasses plus larges favorisant un potentiel plus négatif. Des observations similaires ont été rapportées, par Vidal-Iglesias *et al.* [21-23] et d'autres équipes de recherche [24-26], sur les performances catalytiques de nanoparticules et de films de platine nanostructurés. Les structures et les techniques de synthèse favorisant une prédominance de larges surfaces Pt(100) ont généralement produit les meilleures performances électrocatalytiques.

Malgré ces progrès importants il demeure toutefois que ces catalyseurs sont faits de platine et en dépit de la meilleure cinétique de la réaction sur Pt(100), ses performances souffrent toujours d'une surtension d'activation trop élevée. Ceci est généralement compensé en maximisant la surface active du catalyseur, ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité de métal plus élevée. Habituellement, ce problème est remédié en utilisant des nanoparticules dispersées sur des supports de grades surfaces. Une description détaillée sur le rôle et les caractéristiques du support sort du cadre de cette thèse. En bref, le choix du support est un facteur aussi important à considérer que celui de la méthode et des conditions de fabrication des catalyseurs, car il aura une influence importante sur l'activité et la durabilité de ces derniers. Il peut affecter des propriétés telles que le degré de dispersion du catalyseur, la taille et la morphologie des particules, la conductivité électrique, etc. La majorité des supports utilisés sont *i)* des matériaux à base de

carbone, *ii*) des métaux et *iii*) des céramiques (oxydes métalliques). Il est nécessaire qu'un support soit un bon conducteur électrique, soit électrochimiquement stable (pas de pouvoir catalytique), ait une durabilité physique et une surface spécifique ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) élevée.

### 3.1.3 Les catalyseurs métalliques purs

Il est important tout d'abord de spécifier qu'à ce jour, peu de recherches se sont intéressées aux métaux autres que Pt et nos connaissances sur le mécanisme réactionnel de  $\text{NH}_3$  sur ceux-ci sont très limitées. Il est généralement assumé que le mécanisme est celui de Gerischer–Mauerer, mais cela reste à prouver.

Pt demeure à ce jour le catalyseur le plus étudié et également le plus performant pour l'électrooxydation de  $\text{NH}_3$ . Malgré ses limitations il permet de générer les densités de courant les plus élevées, aux surtensions les plus basses pour l'oxydation sélective de  $\text{NH}_3$  en  $\text{N}_2$ . Il existe peu d'autres métaux montrant une activité catalytique significative pour l'électrooxydation de  $\text{NH}_3$ . De Vooy *et al.* [14] ont exploré divers métaux nobles et non nobles et ont trouvé que, mis à part Pt, seul l'iridium est capable d'oxyder  $\text{NH}_3$  sans avoir à faire partie d'un alliage avec Pt. L'oxydation de  $\text{NH}_3$  sur Ir montre une signature voltampérométrique semblable à celle sur Pt (fig. 3.1), avec la différence que la réaction se produit à des potentiels plus négatifs et engendre des densités de courant plus faibles. Pour expliquer leurs observations, de Vooy *et al.* ont établi une relation entre les performances de différents métaux catalyseurs et la force de liaison du poison  $\text{N}_{(\text{ads})}$ . Ils ont suggéré que la force de la liaison  $\text{M}-\text{N}_{(\text{ads})}$  sur différents métaux nobles et non nobles suivait l'ordre suivant:  $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ir} > \text{Pt} \gg \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ . Selon le principe de Sabatier [27], une énergie de liaison plus élevée permettrait une accélération de la cinétique de la réaction, nécessitant de plus basses surtensions pour son activation. Toutefois, une adsorption trop forte aurait tendance à davantage favoriser la déshydrogénation complète de  $\text{NH}_3_{(\text{ads})}$  et à l'empoisonnement irréversible par  $\text{N}_{(\text{ads})}$ . Dans le cas des métaux ayant une faible liaison  $\text{M}-\text{N}_{(\text{ads})}$ , il est suggéré que  $\text{NH}_3$  ne s'adsorberait pas avec suffisamment de force pour initier la réaction d'oxydation. Les auteurs suggèrent donc que les métaux les plus performants sont ceux possédant une énergie de liaison  $\text{M}-\text{N}_{(\text{ads})}$  intermédiaire [14]. Suivant ce raisonnement, l'activité d'oxydation de  $\text{NH}_3$  observée sur Ir serait le résultat d'une énergie de liaison  $\text{Ir}-\text{N}_{(\text{ads})}$  plus élevée que  $\text{Pt}-\text{N}_{(\text{ads})}$ . Cette tendance proposée des énergies de liaisons reste à être démontrée, mais

plusieurs chercheurs l'ont explorée en préparant des alliages à base de Pt afin de vérifier si la force liaison Pt–N<sub>(ads)</sub> peut être modifiée par un effet électronique résultant de l'alliage (section 3.1.4).

### 3.1.4 Les alliages

Il est très commun pour de nombreux types de réactions électrocatalytiques de se tourner vers la fabrication d'alliages bi- ou multimétalliques dans le but d'améliorer les performances d'un catalyseur. Ceci est particulièrement vrai pour les réactions utilisant les catalyseurs de platine, pour lesquels les alliages sont souvent explorés comme une solution permettant de diminuer la quantité du métal noble. Les paramètres influencés par l'alliage de métaux sont encore sujets de débats. Il est proposé que le processus d'alliage : *i*) modifie la structure électronique et affecte la force de liaison du réactif adsorbé à la surface du catalyseur; *ii*) alterne la distance interatomique dans la maille cristalline du nouveau catalyseur, favorisant une meilleure interaction avec les réactifs; *iii*) favorise un effet bifonctionnel dans lequel le second métal participe directement à la réaction en fournissant des sites actifs ou l'adsorption de molécules servant à la médiation d'une réaction électrochimique.

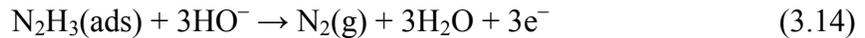
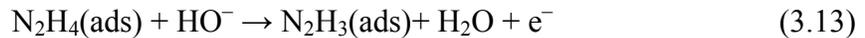
À ce jour, peu des alliages qui ont été étudiés ont montré des améliorations significatives de la surtension de la réaction d'oxydation de NH<sub>3</sub> et de la densité de courant générée par rapport à Pt [1-3]. Des augmentations de densités courant à des surpotentiels plus négatifs ont été le plus généralement rapportées pour des alliages bimétalliques Pt–Rh [28-30], Pt–Ru [29-31] et Pt–Ir [28-38], ainsi que l'alliage trimétallique Pt–Ir–Rh [28,35]. Toutefois, ce gain aux bas potentiels était souvent accompagné par une diminution parfois importante de la densité de courant maximale à ~+0,70 V vs. EHR. Les meilleures performances ont été obtenues avec des alliages Pt–Ir, ce qui explique le plus grand nombre d'études qui ont été consacrées à cet alliage. Des analyses DEMS pratiquées par Moran et al. [36] ont découvert pour un alliage Pt<sub>70</sub>Ir<sub>30</sub> un rendement de N<sub>2</sub> supérieur à Pt, ainsi qu'une résistance accrue à l'empoisonnement, dans la région de potentiels entre +0,40 V et +0,80 V vs. EHR, indiquant un accroissement de la sélectivité pour N<sub>2</sub>. Malgré les désaccords qui existent sur les raisons, il semble faire peu de doute qu'un effet positif découle de l'alliage entre Pt et certains métaux nobles, en particulier Ir. À l'opposé, des alliages bimétalliques de Pt de métaux non nobles (Ni, Co) n'ont produit aucun effet bénéfique

sur la cinétique ou la sélectivité de la réaction [31,34,39]. Les quelques études qui ont exploré ces alliages n'ont observé qu'une perte de la densité de courant générée. Une discussion plus détaillée sur les propriétés catalytiques des alliages sur l'oxydation de  $\text{NH}_3$  sera faite au chapitre 5.

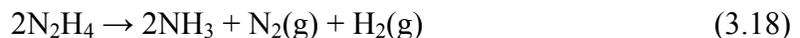
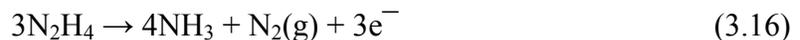
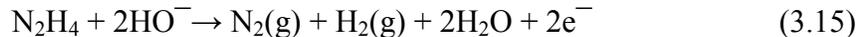
## 3.2 L'oxydation de l'hydrazine

Cette section ne sera qu'un résumé, car le sujet de la réaction d'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  sera largement couvert en détail au chapitre 7.

L'électrooxydation anodique de  $\text{N}_2\text{H}_4$  peut s'effectuer en milieu acide [3,40-42], mais la réaction en milieu alcalin s'effectue avec une cinétique plus rapide et un potentiel d'initiation plus négatif (tableau 2.2). La réaction d'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  est généralement décrite comme une série de réactions de déshydrogénation successives menant au produit final  $\text{N}_2$ .



Il est suggéré que la première réaction de déshydrogénation (éq. 3.13) est l'étape cinétiquement limitative, les réactions suivantes étant très rapides [3]. Ce mécanisme est sensiblement le même que celui proposé par Gerischer et Mauerer où l'hydrazine est formée comme intermédiaire lors de l'électrooxydation de  $\text{NH}_3$  (éq. 3.10). Le mécanisme Gerischer–Mauerer suggère que l'intermédiaire hydrazine est entièrement déshydrogénée pour former  $\text{N}_2$  et ne tient pas compte de la complexité relative de la réaction d'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Le mécanisme de déshydrogénation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  n'est lui-même pas entièrement compris. Des études électrochimiques et de piles DHFC ont détecté la génération de produits autres que  $\text{N}_2$  à partir de  $\text{N}_2\text{H}_4$ , soit  $\text{H}_2$  et  $\text{NH}_3$  [42-46]. Ces derniers sont les produits de réactions secondaires se produisant simultanément avec la réaction principale de déshydrogénation complète. Parmi les mécanismes secondaires proposés, notons



Ces réactions constituent des pertes d'efficacité, car, comme le montrent les équations 3.15 et 3.16, elles transfèrent moins de 4 électrons par molécule de  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Les réactions 3.17 et 3.18

suggèrent quant à elles une décomposition catalytique de  $N_2H_4$  qui ne transfère aucun électron. La promotion de ces réactions se produit sur un même catalyseur et la sélectivité pour la génération de  $N_2$ ,  $H_2$  et  $NH_3$  tend à varier d'un matériau à un autre [45,46]. Les facteurs responsables de l'occurrence de ces réactions secondaires sont encore inconnus à ce jour. La rapidité de la réaction d'électrooxydation de  $N_2H_4$  rend son étude détaillée relativement difficile.

De nombreuses études ont mis en évidence la sensibilité de  $N_2H_4$  face à la nature, la structure et l'état d'oxydation du catalyseur [26,40,41,47-55]. À l'opposé de  $NH_3$ , de nombreux métaux nobles et non nobles sont capables de catalyser l'oxydation de  $N_2H_4$  avec des densités de courant élevées. Des matériaux non métalliques comme le carbone vitreux ont également des propriétés électrocatalytiques pour  $N_2H_4$ , mais avec des densités de courant plus faibles et des surtensions de réaction plus élevées que les métaux [42]. Les métaux nobles tels que Pt, Rh, Pd génèrent les courants les plus élevés aux surtensions les plus basses et maintiennent une activité catalytique stable sur une large région de potentiels. Bien que Pt n'ait pas le potentiel d'initiation le plus bas pour la catalyse de l'oxydation de  $N_2H_4$ , il a la sélectivité la plus élevée pour la production de  $N_2$  [42,46]. Des recherches sur des électrodes Pt, Au et Rh préférentiellement orientés ont révélé une activité catalytique généralement supérieure sur les surfaces orientées M(100), se manifestant principalement à une surtension d'initiation plus négative que les surfaces M(110) et M(111) [41,53]. Notons que ces observations ont été faites en milieu électrolytique acide. Rosca et Koper [52] ont observé en milieu alcalin que la surface Pt(110) génère la surtension la plus négative.

D'autres métaux tels que Au et Ag catalysent la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$  avec une bonne sélectivité et des densités de courant élevées, mais nécessitent des surtensions plus élevées [42,53,56]. Des métaux de valence  $3d$  tels que Ni et Co ont également démontré des propriétés catalytiques surprenantes, se distinguant particulièrement par leurs potentiels d'initiation qui sont les plus négatifs connus [56,57]. Ils génèrent toutefois des densités de courant inférieures aux autres métaux et ne sont actifs que sur des régions très restreintes de potentiels dû à l'oxydation rapide de leur surface. Malgré tout Ni et Co sont parmi les métaux qui ont généré le plus d'intérêt dans la recherche sur les DHFC en raison de leur abondance et de leur faible coût [58].

Le chapitre 7 sera consacré à une investigation de l'activité électrocatalytique de différents métaux purs polycristallins, dans le but d'apporter plus de compréhension sur le comportement de  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

### 3.3 Références

- 1 Bunce N. J. & Bejan D. (2011) Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia. *Electrochim. Acta*, 56(24), 8085–8093.
- 2 Zhong C., Hu W. B. & Cheng Y. F. (2013) Recent advances in electrocatalysts for electro-oxidation of ammonia. *J. Mater. Chem. A*, 1(10), 3216–3238.
- 3 Rosca V., Duca M., de Groot M. T., & Koper M. T. M. (2009) Nitrogen cycle electrocatalysis. *Chem. Rev.*, 109(6), 2209–2244.
- 4 Ji X., Banks C. E., Silvester D. S., Aldous L., Hardacre C. & Compton R. G. (2007) Electrochemical ammonia gas sensing in nonaqueous systems: A comparison of propylene carbonate with room temperature ionic liquids. *Electroanal.*, 19(21), 2194–2201.
- 5 Halseid R., Wainright J. S., Savinell R. F. & Tunold R. (2007) Oxidation of ammonium on platinum in acidic solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 154(2), B263–B270.
- 6 Oswin H. G. & Salomon M. (1963) The anodic oxidation of ammonia at platinum black electrodes in aqueous KOH electrolyte. *Can. J. Chem.*, 41(7), 1686–1694.
- 7 Gerischer H. & Mauerer A. (1970) Untersuchungen zur anodischen oxidation von ammoniak an platin-elektroden. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 25(3), 421–433.
- 8 Endo K., Katayama Y. & Miura T. (2005) A rotating disk electrode study on the ammonia oxidation. *Electrochim. Acta*, 50(11), 2181–2185.
- 9 Baltruschat H. (2004) Differential electrochemical mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 15(12), 1693–1706.
- 10 Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L. T., Itzkan I., Dasari R. R. & Feld M. S. (1997) Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.*, 78(9), 1667–1670.
- 11 Champion A. & Kambhampati P. (1998) Surface-enhanced Raman Scattering. *Chem. Soc. Rev.*, 27(4), 241–250.
- 12 Gootzen J. F. E., Wonders A. H., Visscher W., van Santen R. A. & van Veen J. A. R. (1998) A DEMS and cyclic voltammetry study of NH<sub>3</sub> oxidation on platinumized platinum. *Electrochim. Acta*, 43(12–13), 1851–1861.
- 13 Wasmus S., Vasini, E. J., Krausa M., Mishima H. T. & Vielstich W. (1994) DEMS-cyclic

- voltammetry investigation of the electrochemistry of nitrogen compounds in 0.5 M potassium hydroxide. *Electrochim. Acta*, 39(1), 23–31.
- 14 de Vooy A. C. A., Koper M. T. M., van Santen R. A. & van Veen J. A. R. (2001) The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 506(2), 127–137.
- 15 Cooper M. & Botte G. G. (2006) Hydrogen Production from the Electro-oxidation of Ammonia Catalyzed by Platinum and Rhodium on Raney Nickel Substrate. *J. Electrochem. Soc.*, 153(10), A1894–A1901.
- 16 Zhou L., Cheng Y. F. & Amrein M. (2008) Fabrication by electrolytic deposition of platinum black electrocatalyst for oxidation of ammonia in alkaline solution. *J. Power Sources*, 177(1), 50–55.
- 17 Vidal-Iglesias F.J., García-Aráez N., Montiel V., Feliu J.M. & Aldaz A. (2003) Selective electrocatalysis of ammonia oxidation on Pt(100) sites in alkaline medium. *Electrochem. Commun.*, 5(1), 22–26.
- 18 Rosca V. & Koper M. T. M. (2006) Electrocatalytic oxidation of ammonia on Pt(111) and Pt(100) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(21), 2513–2524.
- 19 Vidal-Iglesias F. J., Solla-Gullón J., Montiel V., Feliu J. M. & Aldaz A. (2005) Ammonia selective oxidation on Pt(100) sites in an alkaline medium. *J. Phys. Chem. B*, 109(26), 12914–12919.
- 20 Bertin E., Roy C., Garbarino S., Guay D., Solla-Gullón J., Vidal-Iglesias F. J. & Feliu J. M. (2012) Effect of the nature of (100) surface sites on the electroactivity of macroscopic Pt electrodes for the electrooxidation of ammonia. *Electrochem. Commun.*, 22, 197–199.
- 21 Solla-Gullón J., Vidal-Iglesias F. J., Rodríguez P., Herrero E., Feliu J. M., Clavilier J., & Aldaz A. (2004) In situ surface characterization of preferentially oriented platinum nanoparticles by using electrochemical structure sensitive adsorption reactions. *J. Phys. Chem. B*, 108(36), 13573–13575.
- 22 Vidal-Iglesias F. J., Solla-Gullón J., Rodríguez P., Herrero E., Montiel V., Feliu J. M. & Aldaz A. (2004) Shape-dependent electrocatalysis: ammonia oxidation on platinum nanoparticles with preferential (100) surfaces. *Electrochem. Commun.*, 6(10), 1080–1084.
- 23 Vidal-Iglesias F. J., Solla-Gullón J., Montiel V., Feliu J. M. & Aldaz A. (2005) Ammonia

- selective oxidation on Pt(100) sites in an alkaline medium. *J. Phys. Chem. B*, 109(26), 12914–12919.
- 24 Koper M. T. M. (2011) Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis. *Nanoscale*, 3, 2054–2073.
- 25 Liu J., Zhong C., Yang Y., Wu Y. T., Jiang A. K., Deng Y. D., Zhang Z. & Hu W. B. (2012) Electrochemical preparation and characterization of Pt particles on ITO substrate: Morphological effect on ammonia oxidation. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 37(11), 8981–8987.
- 26 Ponrouch A., Garbarino S., Bertin E., Andrei C., Botton G. A. & Guay D. (2012) Highly porous and preferentially oriented {100} platinum nanowires and thin films. *Adv. Funct. Mater.*, 22(19), 4172–4181.
- 27 Larminie J. & Dicks A. (2003) *Fuel cell systems explained*. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 428 p.
- 28 Bonnin E. P., Biddinger E. J. & Botte G. G. (2008) Effect of catalyst on electrolysis of ammonia effluents. *J. Power Sources*, 182(1), 284–290.
- 29 Vitse F., Cooper M. & Botte G. G. (2005) On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. *J. Power Sources*, 142(1–2), 18–26.
- 30 Vidal-Iglesias F. J., Solla-Gullón J., Montiel V., Feliu J. M. & Aldaz A. (2007) Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(100) nanoparticles. *J. Power Sources*, 171(2), 448–456.
- 31 Endo K., Nakamura K., Katayama Y. & Miura T. (2004) Pt–Me (Me = Ir, Ru, Ni) binary alloys as an ammonia oxidation anode. *Electrochim. Acta*, 49(15), 2503–2509.
- 32 López de Mishima B. A., Lescano D., Molina Holgado T. & Mishima H. T. (1998) Electrochemical oxidation of ammonia in alkaline solutions: its application to an amperometric sensor. *Electrochim. Acta*, 43(3–4), 395–404.
- 33 Le Vot S. (2012) *Synthèse et caractérisation d'électrocatalyseurs à base de platine appliqués à l'oxydation de l'ammoniaque en milieu alcalin*. Thèse de doctorat en Sciences de l'Énergie et des Matériaux (Université du Québec. Institut national de la recherche scientifique, Québec). 273 p.

- 34 Endo K., Katayama Y. & Miura T. (2004) Pt–Ir and Pt–Cu binary alloys as the electrocatalyst for ammonia oxidation. *Electrochim. Acta.*, 49(9–10), 1635–1638.
- 35 Boggs B. K. & Botte G. G. (2010) Optimization of Pt–Ir on carbon fiber paper for the electro-oxidation of ammonia in alkaline media. *Electrochim. Acta*, 55(19), 5287–5293.
- 36 Moran E., Cattaneo C., Mishima H., López de Mishima B. A., Silvetti S. P., Rodriguez J. L. & Pastor E. (2008) Ammonia oxidation on electrodeposited Pt–Ir alloys. *J. Solid State Electrochem.*, 12(5), 583–589.
- 37 Lomocso T. L. & Baranova E. A. (2011) Electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported bi-metallic PtM (M = Ir, Pd, SnO<sub>x</sub>) nanoparticles. *Electrochim. Acta*, 56(24), 8551–8558.
- 38 Allagui A., Oudah M., Tuaeov X., Ntais S., Almomani F. & Baranova E. A. (2013) Ammonia electro-oxidation on alloyed PtIr nanoparticles of well-defined size. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 38(5), 2455–2463.
- 39 Yao K. & Cheng Y. F. (2007) Electrodeposited Ni–Pt binary alloys as electrocatalysts for oxidation of ammonia. *J. Power Sources*, 173(1), 96–101.
- 40 Bard A. J. (1963) Chronoamperometric oxidation of hydrazine at a platinum electrode. *Anal. Chem.*, 35(11), 1602–1607.
- 41 Gómez R., Orts J. M., Rodes A., Feliu J. M. & Aldaz A. (1993) The electrochemistry of nitrogen-containing compounds at platinum single crystal electrodes. Part 1. Hydrazine behaviour on platinum basal planes in sulphuric acid solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 358(1–2), 287–305.
- 42 Serov A., Kwak C. (2010) Direct hydrazine fuel cells: A review. *Appl. Catal. B-Environ.*, 98(1–2), 1–9.
- 43 Andrew M. R., Gressler W. J., Johnson J. K., Short R. T. & Williams K. R. (1972) Engineering aspects of hydrazine–air fuel-cell power systems. *J. Appl. Electrochem.*, 2(4), 327–336.
- 44 Tamura K. & Kajara T. (1976) Exhaust gas compositions and fuel efficiencies of hydrazine-air fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 123(6), 776–779.
- 45 Yamada K., Asazawa K., Yasuda K., Ioroi T., Tanaka H., Miyazaki Y. & Kobayashi T. (2003) Investigation of PEM type direct hydrazine fuel cell. *J. Power Sources*, 115(2),

236–242.

- 46 Yamada K., Yasuda K., Tanaka H., Miyazaki Y. & Kobayashi T. (2003) Effect of anode electrocatalyst for direct hydrazine fuel cell using proton exchange membrane. *J. Power Sources*, 122(2), 132–137.
- 47 Karp S. & Meites L. (1962) The voltammetric characteristics and mechanism of electrooxidation of hydrazine. *J. Am. Chem Soc.*, 84(6), 906–912.
- 48 Aldous L. & Compton R. G. (2011) The mechanism of hydrazine electro-oxidation revealed by platinum microelectrodes: role of residual oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(12), 5279–5287.
- 49 Fukumoto Y., Matsunaga T. & Hayashi T. (1981) Electrocatalytic activities of metal electrodes in anodic oxidation of hydrazine in alkaline solution. *Electrochim. Acta*, 26(5), 631–636.
- 50 Azorero M. D. G., Marcos M. L. & Velasco, J. G. (1994) Influence of changes in the total surface area and in the crystalline surface composition of Pt electrodes on their electrocatalytic properties with respect to the electro-oxidation of hydrazine, *Electrochim. Acta*, 39(11–12), 1909–1914.
- 51 Roy C., Bertin E., Martin M., Garbarino S. & Guay D. (2013) Hydrazine oxidation at porous and preferentially oriented {100} Pt thin films. *Electrocatal.*, 4(2), 76–84.
- 52 Rosca V & Koper M. T. M. (2008) Electrocatalytic oxidation of hydrazine on platinum electrodes in alkaline solutions. *Electrochim. Acta*, 53(16), 5199–5205.
- 53 Álvarez-Ruiz B., Gómez R., Orts J. M. & Feliu J. M. (2002) Role of the metal and surface structure in the electro-oxidation of hydrazine in acidic media. *J. Electrochem. Soc.*, 149(3), D35–D45.
- 54 Burke L. D., Roche M. B. C. & O'Leary W. A. (1988) The role of hydrous oxide in the electrochemical behaviour of platinum. *J. Appl. Electrochem.*, 18(5), 781–790.
- 55 Zhang L., Niu W., Gao W., Qi L., Zhao J., Xu M. & Xu G. (2013) Facet-dependent electrocatalytic activities of Pd nanocrystals toward the electro-oxidation of hydrazine. *Electrochem. Commun.*, 37, 57–60.
- 56 Asazawa K., Yamada K., Tanaka H., Taniguchi M. & Oguro K. (2009) Electrochemical oxidation of hydrazine and its derivatives on the surface of metal electrodes in alkaline

media. *J. Power Sources*, 191(2), 362–365.

57 Aleksandrova T. P., Skvortsova L. I. & Kiryushov V. N. (2009) Electrochemical behavior of hydrazine at mechanically renewed solid electrodes. *J. Anal. Chem.*, 63(10), 994–998.

58 Asazawa K., Yamada K., Tanaka H., Oka A., Taniguchi M. & Kobayashi T. (2007) A platinum-free zero-carbon-emission easy fuelling direct hydrazine fuel cell for vehicles. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 46(42), 8024–8027.

## CHAPITRE 4 : MÉTHODOLOGIE

Le présent chapitre consiste en une brève description de la technique de synthèse utilisée pour la fabrication des alliages bimétalliques, ainsi que des techniques de caractérisation physico-chimique et d'analyse électrochimique qui ont été utilisées tout au long du projet de doctorat. Les procédures expérimentales qui ont été suivies pour l'application de chacune de ces techniques sont également décrites.

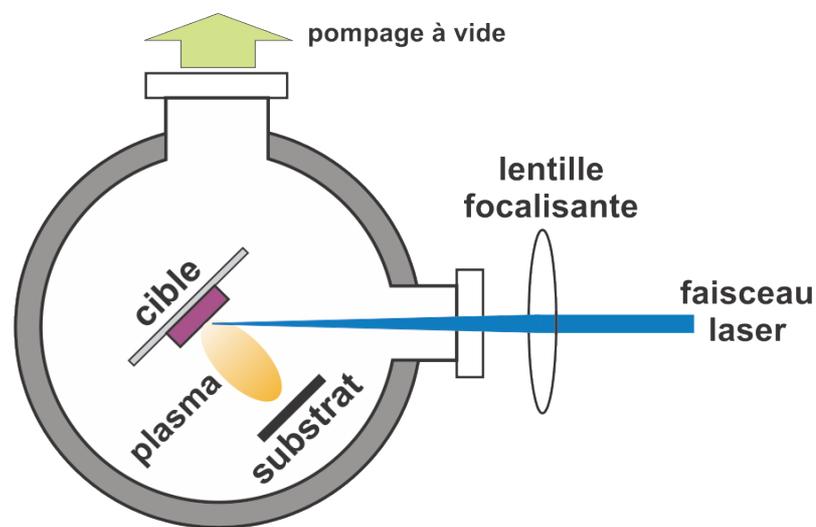
### 4.1 La technique de synthèse par ablation au laser

La PLD (du nom anglais: *Pulsed laser deposition*) est une technique de déposition physique en phase gazeuse qui consiste à vaporiser un matériau en utilisant un faisceau laser pulsé. La matière ainsi vaporisée se dépose sur un substrat, formant des films minces. Le principe physique sur lequel s'appuie la PLD est similaire à d'autres méthodes physiques de dépôt en phase gazeuse, comme la pulvérisation cathodique (*sputtering*), l'évaporation thermique ou la déposition par arc électrique, qui sont également des techniques de fabrication de films minces. La PLD se distingue toutefois des autres techniques par deux caractéristiques qui lui sont uniques, soit *i*) un taux élevé de déposition lors de chacun des tirs de laser, et *ii*) le contrôle systématique de l'énergie cinétique des espèces ablatées. Ces deux propriétés sont importantes, car elles peuvent être exploitées dans le but de manipuler les caractéristiques et les propriétés des films minces ainsi produits. De plus, le fait qu'elle soit compatible avec une très vaste diversité de matériaux, y compris les polymères et les biomolécules, fait de la PLD une méthode de synthèse hautement versatile.

Explorée depuis l'apparition des premiers lasers dans les années 1960, la technique PLD a évolué en même temps que la technologie des lasers. C'est dans la seconde moitié des années 1980 que l'intérêt pour la PLD s'est considérablement accru, après qu'elle fut utilisée avec succès pour synthétiser des films supraconducteurs à haute température, qui ne nécessitaient aucun traitement subséquent [1]. La PLD offre de nombreux avantages par rapport aux méthodes de synthèse chimiques et physiques plus conventionnelles. Il s'agit d'une technique simple, rapide et reproductible. Les propriétés du laser pulsé rendent possible l'évaporation congruente de la matière, permettant de synthétiser des films de même stœchiométrie que la cible. Il est également possible d'effectuer des transformations

chimiques par l'ablation simultanée de matériaux différents ou par l'introduction d'un gaz réactif (ex.  $O_2$ ) dans l'enceinte de dépôt. Les dépôts étant effectués sous des conditions de basse température et de faible pression, les énergies cinétiques de la matière ablatée ont une influence considérable sur les caractéristiques des films par rapport aux facteurs thermodynamiques. La formation de phases métastables est donc un phénomène courant avec la PLD. Cette propriété permet la fabrication d'une large variété de structures artificielles hors équilibre, de composés complexes, de films multicouches, ainsi que des nanoparticules.

#### 4.1.1 Le mécanisme de la PLD



**Figure 4.1 :** Schéma d'un système de dépôt par PLD illustrant le mécanisme d'ablation d'une cible solide (adapté à partir de [1]).

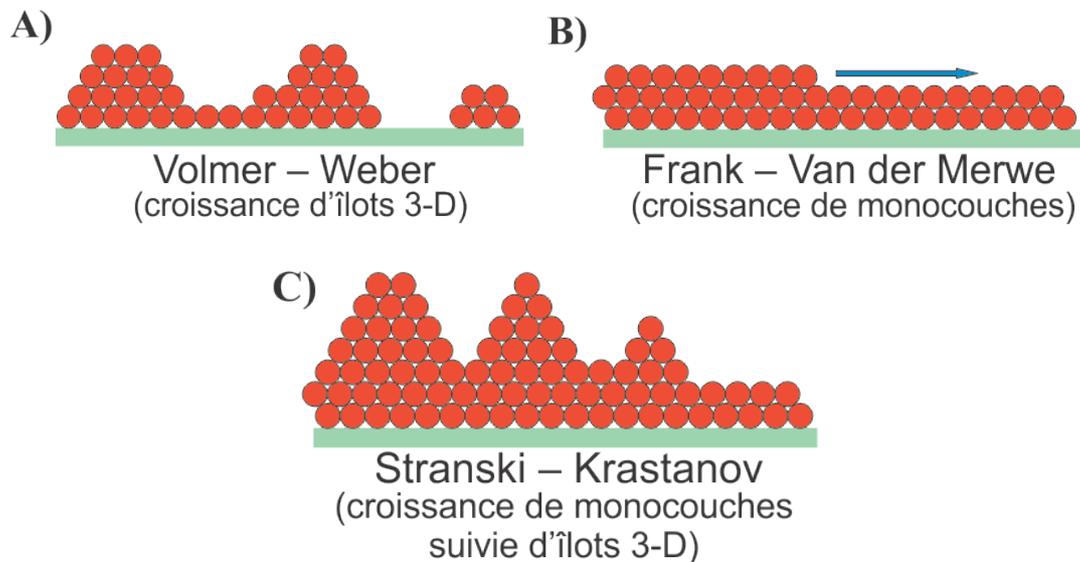
La déposition par PLD consiste à concentrer un faisceau laser pulsé de courte durée et d'énergie très élevée sur une cible. L'absorption de la radiation à la surface de la cible provoque une évaporation rapide de la matière qui la compose. La matière ainsi vaporisée forme un plasma directionnel qui se condense à la surface d'un substrat faisant face à la cible. Un film mince est ainsi formé à la suite de pulvérisations répétées. La figure 4.1 représente un schéma illustrant le mécanisme de la PLD. Les composantes principales d'un système PLD sont une enceinte hermétique sous vide dans laquelle sont installés la cible et le substrat, une source laser externe et des lentilles optiques pour l'orientation et la concentration du faisceau laser sur la cible. En dépit de son apparente simplicité, le mécanisme de la PLD est un phénomène physico-chimique complexe. Il implique les procédés d'interaction laser-matière

et la formation de la plume de plasma à partir des espèces excitées. Il implique également les phénomènes cinétiques et thermodynamiques au moment du transfert des espèces ablatées à la surface du substrat, ce qui détermine le mode de croissance des films.

L'ablation de la matière à la cible par le faisceau laser est un phénomène dit spontané dû à la vitesse de son occurrence, sur une période de quelques nanosecondes et moins. Les étapes du processus d'ablation peuvent être résumées comme suit. Au tout premier stade du contact entre le laser et la cible, une couche dense de vapeur se forme au-dessus de la cible, résultant de l'absorption par la matière d'une énergie supérieure à l'énergie de liaison des atomes. L'absorption d'énergie durant le reste du tir de laser provoque une augmentation de la température et de la pression de cette vapeur et provoque une ionisation partielle des atomes. Cette matière ainsi excitée prend de l'expansion au-dessus de la surface de la cible à cause de la pression élevée et forme la plume de plasma, composée d'un mélange d'atomes neutres, de cations et d'électrons. Au cours de l'expansion du plasma, les énergies thermiques et d'ionisation accumulées par les particules ablatées sont converties en énergie cinétique pouvant atteindre plusieurs centaines d'électronvolts.

La seconde étape du procédé PLD, suivant l'ablation de la matière, est sa déposition à la surface du substrat. Cette étape se déroule dans l'intervalle de temps qui sépare les tirs de laser, au cours duquel la matière éjectée se refroidit rapidement. Les particules ablatées se déposent aléatoirement à la surface du substrat et vont procéder à la formation de films minces suivant divers phénomènes de nucléation et de diffusion, selon les énergies cinétiques en jeu, les propriétés du substrat et les conditions au niveau de ce dernier. La figure 4.2 montre ce qui est généralement identifié comme les trois principaux mécanismes de croissance des films minces. Une faible énergie cinétique des atomes aura tendance à favoriser la nucléation des particules et la croissance des films par l'agglomération d'îlots (fig. 4.2A). Cette forme de croissance est également favorisée dans les situations où les atomes de matière ont une plus forte interaction entre eux qu'avec le substrat. Dans les situations opposées de fortes interactions entre la matière et le substrat et/ou d'énergie cinétique élevée des atomes qui arrivent à la surface du substrat, une diffusion plus importante aura lieu et favorisera davantage un mécanisme de croissance monocouche par monocouche (fig. 4.2B). Un tel mécanisme est préférable par exemple lorsqu'une croissance épitaxiale (c.-à-d. qui adopte une orientation préférentielle dirigée par le substrat) est désirée. La croissance par îlots

a quant à elle tendance à favoriser la formation de films polycristallins. Les facteurs influençant la cristallinité et la morphologie des films sont toutefois beaucoup plus complexes et un mécanisme mixte de croissance (fig.4.2C) sera un phénomène fréquent. Également importante est l'introduction de défauts dans le film résultant du processus de croissance, ainsi que du bombardement des films par les particules du plasma.



**Figure 4.2 :** Schémas illustrant les trois principaux mécanismes de nucléation et de croissance des films minces (adapté à partir de [1]).

Au cours d'une synthèse par PLD, plusieurs paramètres expérimentaux peuvent être modifiés afin d'influencer les caractéristiques et propriétés des films synthétisés. Il y a tout d'abord les paramètres du laser tels que la longueur d'onde, la fluence (énergie du laser (J); aire du point focal ( $\text{cm}^2$ )), la durée du tir et la fréquence de répétition des tirs (Hz). Les lasers couramment utilisés en PLD émettent dans la fréquence ultra-violette (UV) dû au fait que cette radiation est généralement mieux absorbée par la plupart des matériaux et pénètre ainsi beaucoup moins la matière. Un exemple commun est le laser excimère ( $\lambda = 126 \text{ nm} - 351 \text{ nm}$ ) capable de générer des tirs dont l'énergie peut atteindre jusqu'à 1 J et des taux de répétitions allant jusqu'à 50 Hz – 100 Hz. Une seconde catégorie de paramètres modifiables est associée aux conditions de préparation. Il s'agit de la distance entre la cible et le substrat, la nature du substrat, la température de déposition (au niveau du substrat) et l'introduction d'un gaz (nature du gaz et pression) dans la chambre de déposition. Tous ces paramètres affecteront l'énergie cinétique de la matière ablatée et auront une importante influence sur le mécanisme de croissance des films.

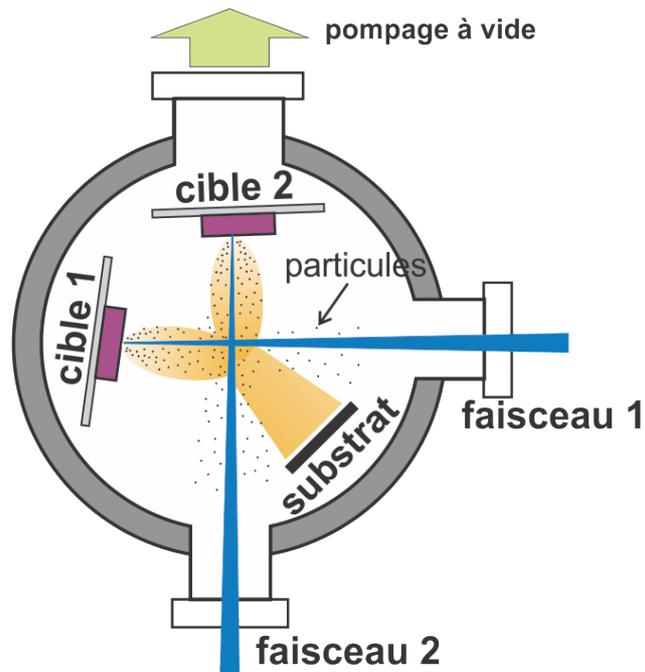
La technique PLD a toutefois des inconvénients qui contribuent à réduire considérablement la qualité des films produits. Un des principaux inconvénients constitue encore une limitation sérieuse à l'application de la PLD pour la production industrielle. Il s'agit de la surface restreinte de déposition. Dû à la forme caractéristique et aux dimensions limitées de la plume de plasma, il est difficile d'obtenir des films uniformes (épaisseur, structure, composition) sur une large surface. La surface de déposition est généralement limitée à  $\sim 1 \text{ cm}^2$ . Ce problème est toutefois moins important en laboratoire, car les échantillons fabriqués sont généralement de petites tailles. L'uniformité des films peut également être maintenue à cette échelle en utilisant un support rotatif pour le substrat.

Un autre inconvénient est la contamination des films par des microparticules de matière fondue éjectées à partir de la cible. L'éjection de microparticules est un phénomène courant qui dépend des paramètres des tirs de laser. En plus de provoquer la vaporisation et l'ionisation des atomes, une partie de l'énergie du laser est transférée à la cible sous forme d'énergie thermique qui se propage sous la surface de la cible. C'est particulièrement le cas des cibles métalliques qui sont généralement de bons conducteurs thermiques. Ce transfert rapide d'énergie thermique a pour effet de provoquer une fusion explosive du matériau qui éjecte des gouttelettes fondues. La formation d'une vapeur de matière condensée au-dessus de la cible peut également favoriser la condensation des atomes en nano- et microparticules. L'éjection de ces particules est difficilement évitable. Pour contrer ce désavantage, des recherches se sont tournées vers l'utilisation de lasers picoseconde et femtosecondes ultrarapides qui permettent de minimiser le transfert thermique à la cible et génèrent des plumes de plasma moins denses. Dans le cas des lasers nanosecondes, plus communément en usage, une solution est la modification du montage de manière à empêcher les microparticules de se déposer sur le substrat. La CBPLD est une façon de réduire la déposition de ces particules.

#### *4.1.2 La déposition par ablation laser à doubles faisceaux croisés (CBPLD)*

Le montage à doubles faisceaux croisés (mieux connu sous son nom anglais *crossed beam pulsed laser deposition* : CBPLD) a été proposé pour la première fois par Gaponov *et al.* [1] comme une solution pour surmonter le problème de l'accumulation de particules dans les films. La figure 4.3 illustre un schéma du montage CBPLD. Le système consiste en deux cibles individuelles, chacune frappée par un faisceau laser distinct. Les cibles sont orientées

de sorte à intentionnellement rater le substrat, mais les deux plumes de plasma générées simultanément à partir des cibles se croisent en face du substrat. Les collisions entre les composantes ablatées (atomes et cations) qui s'y produisent font dévier ces dernières en direction du substrat alors que les particules condensées, trop massiques, continuent sur leur trajectoire linéaire et ratent le substrat. Il fut démontré que ce montage permet de réduire considérablement la contamination des films par les particules micrométriques.



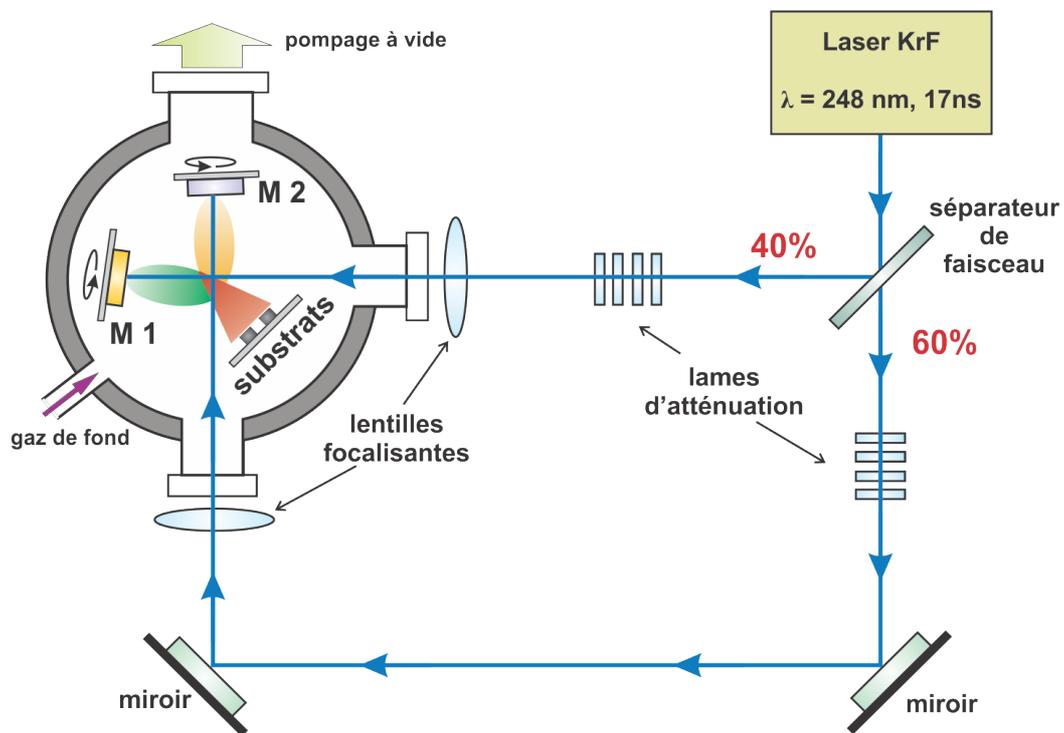
**Figure 4.3 :** Schéma d'un système de dépôtion CBPLD illustrant la trajectoire des plumes de plasma et des particules micrométriques (adapté à partir de [1]).

La CPLD a également pour effet d'accroître la versatilité de la technique PLD en rendant possible la combinaison de divers éléments par l'ablation simultanée de cibles différentes. Cela constitue un avantage majeur, car les caractéristiques cinétiques de la PLD rendent possible la combinaison d'une très large variété de matériaux, permettant de former des films aux caractéristiques et aux propriétés uniques. La CBPLD est particulièrement utile pour la synthèse simple et rapide d'alliages à partir de cibles métalliques de haute pureté. Les travaux décrits aux chapitres 5 et 6 de la présente thèse en sont des exemples clairs.

#### 4.1.3 Procédure expérimentale

Des alliages bimétalliques  $Au_xRh_{100-x}$  et  $Pt_xIr_{100-x}$  ont été synthétisés sous forme de couches minces à partir de cibles métalliques pures, Au (99,99 %, Kurt J. Lesker), Rh

(99,8 %, Kurt J. Lesker), Pt (99,99 %, Kurt J. Lesker) et Ir (99,9 %, Kurt J. Lesker), en utilisant la technique CBPLD. Un schéma du montage expérimental utilisé est présenté à la figure 4.4. Un laser excimère KrF (GSI Lumonics, PulseMaster PM-800, longueur d'onde de 248 nm, durée de tir de 17 ns, fluences de  $3,0 - 18,0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) opérant à un taux de répétition de 50 Hz a été utilisé comme source d'énergie pour l'ablation des cibles métalliques. Le faisceau généré par le laser a d'abord été dirigé dans une lentille séparatrice pour produire deux faisceaux synchronisés. Les deux faisceaux ont ensuite été dirigés et orientés à l'aide de lentilles de focalisation et de miroirs pour être concentrés sur leur cible respective. Une procédure et des conditions de déposition semblables ont été utilisées pour produire les deux types d'alliages.



**Figure 4.4 :** Schéma du montage expérimental CBPLD utilisé pour la synthèse d'alliages dans le cours du projet de doctorat.

Toutes les synthèses ont été effectuées à l'intérieur d'une chambre à vide en acier inoxydable connectée à une pompe turbo. L'atmosphère à l'intérieur de la chambre de déposition a été préparée, d'abord en appliquant un vide de  $10^{-5}$  Torr, puis en la remplissant avec de l'hélium ultrapur (He N5,0, Praxair) à une pression de fond modérée constante de 100 mTorr. Les films minces ont été déposés à la température de la pièce, sur des disques de graphite (99,997 %,  $\varnothing = 5 \text{ mm}$ , Goodfellow Corporation) qui ont servi de substrats. Avant leur

utilisation, les substrats de graphite ont d'abord été polis avec un papier sablé de taille de grains 600 afin d'obtenir des surfaces qui soient assez lisses, tout en étant suffisamment rugueuses pour assurer une bonne adhésion des couches minces. Les disques de graphite ont ensuite été nettoyés au bain à ultrasons dans une solution d'hexane et d'acétate d'éthyle, puis soumis à un traitement thermique de 100 °C pendant 1 heure. Certains dépôts ont également été effectués sur des substrats de silicium (Prime Grade 100mm type p (100) dopé au bore, University Wafer) pour des fins de caractérisation physico-chimique. La même procédure de nettoyage a été appliquée aux substrats de silicium avant leur utilisation. Pour les dépôts, les substrats ont été installés sur un support fixe à une distance égale de 5,5 cm par rapport aux deux cibles. Les cibles ont été orientées de façon à ce que les deux plumes de plasma se croisent à ~ 2 cm de la surface des substrats. Le nombre de tirs de laser a été fixé à 60000 afin d'obtenir des couches minces d'une épaisseur environnant 200 – 300 nm. Au cours du processus de déposition, les cibles ont été maintenues en mouvement de rotation et de translation constant afin d'assurer une ablation uniforme de ces dernières. Le contrôle des compositions  $M_1:M_2$  des films s'est fait à l'aide de plaques d'atténuation placées sur les trajectoires des faisceaux laser, permettant ainsi de modifier indépendamment les taux d'ablation sur les deux cibles. La variation des taux de dépositions des métaux par rapport à la fluence des faisceaux laser a été mesurée à l'aide de la technique de microbalance au cristal de quartz.

#### *4.1.4 Technique de la microbalance au quartz*

Le taux d'ablation d'un matériau est une fonction de la fluence du laser. Une limite d'ablation typique est de l'ordre de  $0,1-1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , selon la nature de la cible et la longueur d'onde du laser [1]. Avant de procéder à la synthèse des alliages, il est important de connaître la relation entre le taux d'ablation de chaque métal et la fluence du laser, mais plus particulièrement le taux de déposition de matière en relation avec la fluence. La microbalance au cristal de quartz est une méthode sensible et très efficace pour cette application. Cette technique est capable de mesurer des masses allant de microgrammes jusqu'à des fractions de nanogramme [2]. Cet outil de mesure permet ainsi de mesurer la masse de matière qui est déposée sur une surface donnée à partir d'un tir de laser sur une cible. Connaissant la masse de métal déposée par tir de laser, à une fluence donnée, et la densité de chaque métal, la masse est convertie en nombre de moles. Il devient ensuite possible d'ajuster avec précision la fluence de chacun des faisceaux laser sur les cibles respectives pour obtenir un alliage à une composition désirée. Le

fonctionnement de la microélectrode au quartz est basé sur la mesure simultanée de paramètres électrochimiques et des variations de masse à la surface d'une électrode. La microbalance est constituée d'une mince plaquette de quartz en sandwich entre deux électrodes qui induisent un champ électrique. Ce champ électrique a pour effet de produire une oscillation mécanique dans le quartz. Des réactions à la surface qui induisent des changements de masse peuvent causer des perturbations dans la fréquence d'oscillation du quartz. Les variations dans la fréquence,  $\Delta f$ , répondent aux changements de masse,  $\Delta m$ , selon l'équation de Sauerbrey,

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{\rho_Q \mu_Q}} \quad (4.1)$$

où A est l'aire de la surface active des électrodes ( $\text{cm}^2$ ),  $\mu_Q$  est le module de cisaillement du quartz ( $2,95 \times 10^{11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\rho_Q$  est la densité du quartz ( $2,65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) et  $f_0$  est la fréquence de vibration initiale du quartz. Le signe négatif dans l'équation 4.1 indique qu'une accumulation de masse à la surface de l'électrode provoque une diminution de la fréquence de vibration et vice versa. Cette méthode de mesure est capable de détecter des changements de masse aussi petits que  $1 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Pour estimer les taux de déposition des métaux par rapport à la fluence du laser, dans le cadre de la présente recherche, des microbalances au quartz à électrodes d'or (9MHz AT-cut, Princeton Applied Research, QA-A9M-AU) et un compteur de fréquence (Princeton Applied Research QCM922) ont été utilisés. Une première mesure a été prise sur l'électrode nue, puis des mesures subséquentes ont été prises après chaque dépôt de métal. Des dépôts de 100 tirs laser ont été effectués à des fluences données. La série de dépôts s'est faite avec des croissances successives de la fluence. Ces mesures ont été effectuées avec les mêmes paramètres de laser et dans les mêmes conditions de déposition que ceux utilisés pour la synthèse des alliages, avec la différence que l'ablation d'une cible unique a obligé d'orienter cette dernière directement en face du substrat. Ces mesures ont permis d'obtenir des valeurs molaires suffisamment précises.

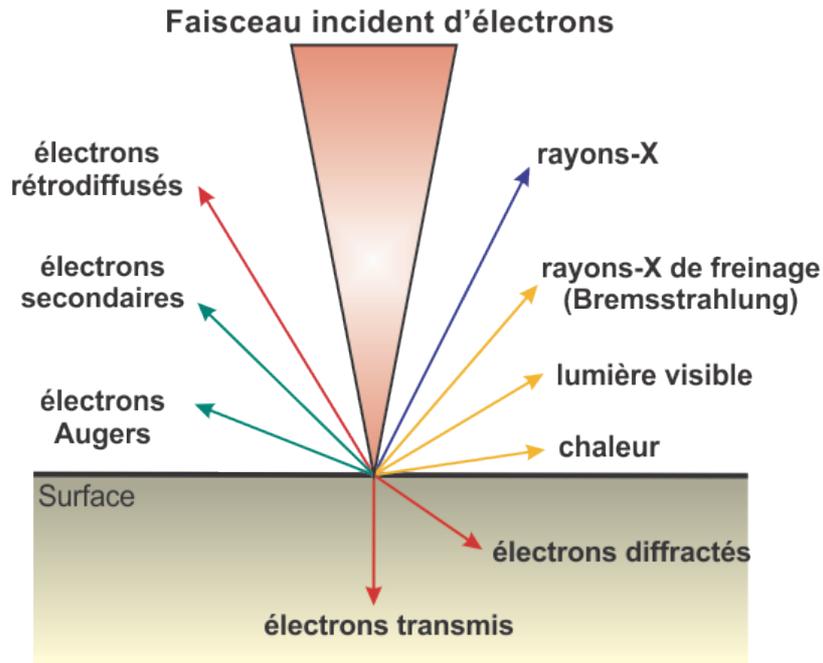
## 4.2 Techniques de caractérisation physico-chimique

### 4.2.1 *Microscopie électronique à balayage (SEM)*

La première étape de la caractérisation des films minces produits par CBPLD fut l'inspection de leur morphologie de surface à l'aide de la microscopie électronique à balayage (mieux connue sous son nom anglais : *scanning electron microscopy, SEM*). La SEM est un outil d'imagerie servant à cartographier la surface d'un échantillon par l'excitation de ses atomes et la détection d'une variété de signaux émis par ces derniers. Avec ses différents modes de détection, la SEM est couramment utilisée pour générer des images en haute résolution de micro- et nanostructures. Elle est en plus capable de fournir des informations détaillées sur la structure et la chimie des atomes à ces échelles. Nous avons utilisé la SEM afin de vérifier si les alliages ont été déposés sous forme de film à surface lisse (morphologie non poreuse), et confirmer également l'absence de gouttelettes sur les films.

#### 4.2.1.1 **Principe de la SEM**

Le système électronique optique de la SEM consiste en un canon à électrons suivi de lentilles électromagnétiques qui forment le faisceau sonde électronique [3]. L'échantillon est placé sur la trajectoire du faisceau à l'intérieur de la colonne de l'instrument où il est maintenu sous une atmosphère de vide élevé. La SEM utilise un faisceau d'électrons de haute énergie qui est focalisé sur l'échantillon cible avec un point focal pouvant généralement varier entre 1 à 10 nm de diamètre. Un appareil SEM conventionnel fonctionne avec des voltages d'accélération entre 5 kV à 30 kV pour le faisceau d'électrons. Les interactions entre les électrons de haute énergie et la matière ont pour effet de générer une variété de signaux à partir de la surface de l'échantillon, comme le montre la figure 4.5. Ces signaux révèlent de nombreuses informations telles que la morphologie (texture), composition chimique, la structure cristalline, et l'orientation des matériaux qui composent les échantillons. Il est toutefois requis que les échantillons à être analysés soient des solides, qu'ils soient stables sous condition de vide élevé, et qu'ils soient des conducteurs électriques. Les matériaux isolants vont accumuler une charge électrique sous l'effet du bombardement électronique et de leur incapacité à évacuer les électrons qui s'accumulent. Pour éviter le problème de charge, les matériaux isolants nécessitent un survêtement conducteur.



**Figure 4.5 :** Illustration des différents signaux générés par le bombardement électronique sur la surface d'un échantillon solide dans une colonne de SEM (adapté à partir de [4]).

Parmi les différents signaux générés par l'excitation de l'échantillon cible, les plus couramment utilisés en imagerie sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires sont générés par le phénomène appelé diffusion inélastique. La collision du faisceau d'électrons primaire avec les électrons des atomes va induire l'éjection de ces derniers; ce sont les électrons secondaires. L'émission des électrons secondaires est associée à la topographie de l'échantillon, car dû à leur faible énergie ( $\leq 50$  eV), ces électrons proviennent principalement de la surface de l'échantillon ( $\sim 10$  nm). L'image obtenue par SEM à partir des électrons secondaires permet l'obtention d'une bonne résolution spatiale et est très utile pour étudier les formes et la texture des matériaux.

Les électrons rétrodiffusés sont les électrons du faisceau primaire ayant subi une collision avec le nuage électronique de l'atome ou ayant été soumis à l'attraction coulombienne du noyau. Ce phénomène est appelé diffusion élastique, car les électrons rétrodiffusés ne subissent qu'une faible perte d'énergie et peuvent provenir d'atomes plus profonds dans l'échantillon que ne le font les électrons secondaires. La résolution spatiale de l'image obtenue à partir des électrons rétrodiffusés est de qualité moindre, mais donne de l'information sur la densité des phases qui constituent l'échantillon. En effet, le nombre

d'électrons rétrodiffusés émis par un matériau varie en fonction du nombre atomique des éléments présents. Les éléments plus lourds (plus denses) vont contribuer de manière plus significative à accroître le nombre d'électrons rétrodiffusés que les éléments légers.

#### **4.2.1.2 Procédure expérimentale**

Pour examiner la morphologie de surface des couches minces, l'imagerie par électrons secondaires a été effectuée à partir d'un appareil SEM (JEOL, JSM-6300F). Un faisceau d'électrons avec une énergie d'accélération de 20 keV a été utilisé ainsi que des grossissements allant de 100× à 80000×. Comme tous les échantillons sont des couches minces métalliques déposées sur des substrats conducteurs (graphite et Si dopé), aucun traitement n'a été requis avant les analyses.

#### *4.2.2 Spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDX)*

La composition chimique des dépôts métalliques est une information essentielle pour l'évaluation des propriétés des divers films bimétalliques. L'appareil SEM possède une technique quantitative rapide pour déterminer la composition d'un échantillon : la spectroscopie EDX (du nom anglais : *Energy dispersive X-ray spectroscopy*). Cette méthode d'analyse permet d'obtenir les rapports atomique et massique des éléments chimiques qui composent les échantillons. La spectroscopie EDX a de plus l'avantage de détecter pratiquement tous les éléments simultanément.

##### **4.2.2.1 Principe de l'EDX**

Tel qu'il fut expliqué précédemment dans la section sur la SEM, le bombardement électronique de haute énergie conduit à l'éjection d'électrons et donc à l'excitation des atomes du substrat (figure 4.5). Cette éjection crée une vacance et implique qu'un électron d'une couche inférieure de l'atome vienne combler la vacance formée. Ce déplacement s'accompagne de l'émission d'énergie sous la forme de rayons-X dont l'énergie (ou la longueur d'onde) est caractéristique de la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques impliqués (ex. K et L1). Comme l'énergie du rayonnement X ainsi généré est propre à chaque élément, il devient ainsi possible de déterminer la composition chimique de l'échantillon.

La spectroscopie EDX se fait généralement à l'aide d'un détecteur semi-conducteur

(aussi appelé détecteur solide) intégré dans l'appareil SEM. Il s'agit d'un cristal semi-conducteur polarisé dans lequel l'arrivée d'un photon X provoque la création de défauts : électrons libres et trous d'électron. Ces défauts migrent sous l'effet de la polarisation, et le courant électrique généré est détecté. L'intensité du courant est proportionnelle à l'énergie du photon X, ce qui permet de faire directement une analyse spectrale. Il faut cependant diminuer le bruit de fond au maximum, ce qui impose de refroidir le détecteur, généralement effectué avec de l'azote liquide. Un tel détecteur solide permet d'obtenir en quelques secondes un spectre complet des éléments présents dans un échantillon donné. Pour des analyses qualitatives, la position des bandes spectrales seule permet d'identifier les éléments. Une analyse quantitative des éléments peut également se faire à partir de la forme et de l'intensité des bandes spectrales. Les logiciels qui accompagnent l'appareil SEM permettent d'identifier rapidement les éléments et ainsi faire un inventaire complet de ce qui compose un échantillon. En effectuant le rapport entre les intensités des différentes composantes, l'EDX permet une évaluation semi-quantitative de la composition chimique des échantillons.

Les détecteurs à semi-conducteur ont cependant une résolution énergétique qui est relativement faible, de sorte que les raies d'émission de certains éléments pourront se superposer sur les spectres. Ceci vient compliquer l'identification des éléments, mais surtout leur quantification. Les détecteurs possèdent une sensibilité limitée qui fait en sorte que les éléments présents en faibles quantités dans les échantillons seront difficilement détectés ou quantifiés.

#### **4.2.2.2 Procédure expérimentale**

La composition chimique des couches minces a été estimée à partir de mesures EDX effectuées avec un appareil Pentafet de la compagnie Oxford Instruments<sup>®</sup>. L'appareil est muni d'un détecteur à semi-conducteur Si(Li) et d'une fenêtre ultra mince ATW2 permettant la détection des éléments à partir de Be ( $Z = 4$ ). Le détecteur est refroidi à l'azote liquide et possède une résolution de 133 eV à 5,9 keV. La composition des couches minces a été mesurée en utilisant un grossissement moyen ( $\times 250$ ) et en effectuant la moyenne de cinq mesures prises à différents endroits sur un même échantillon. Pour chaque mesure, le rapport atomique a été déterminé par le logiciel Link ISIS.

En raison de la nature semi-quantitative des analyses par EDX, cette technique n'est

pas la seule qui fût utilisée pour la quantification des métaux composant les couches minces. Il est essentiel de faire usage d'autres techniques de caractérisation afin de comparer et confirmer les compositions obtenues. Notons également que les alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  n'ont pas pu être analysés de manière fiable par l'EDX à cause de la trop faible résolution du détecteur de l'appareil. Dans ce cas, d'autres méthodes alternatives ont été nécessaires.

#### 4.2.3 Diffraction des rayons-X (XRD)

Les films minces bimétalliques ont été synthétisés de façon à produire des alliages polycristallins. Une analyse de la structure cristalline est essentielle afin de confirmer le comportement d'alliage des films. De plus, l'étude de la cristallinité peut fournir des informations supplémentaires qui peuvent permettre d'expliquer certaines des propriétés électrocatalytiques des composés bimétalliques. L'analyse par diffraction des rayons-X (mieux connue sous son nom anglais : *X-ray diffraction*, XRD) est une méthode versatile pour examiner les solides cristallins de divers types. Les diffractomètres sur poudre, plus particulièrement, sont couramment utilisés pour la détermination des structures cristallines, l'identification et l'analyse quantitative de phases, ainsi que les analyses de la texture et de la déformation.

##### 4.2.3.1 Principe de l'XRD

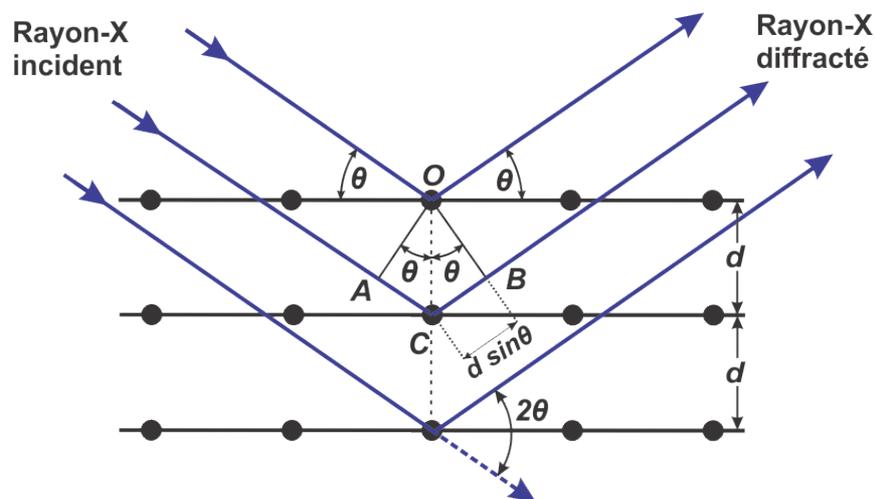
Un diffractomètre X est formé de trois principales composantes, soient un tube générateur de rayons-X, un porte-échantillon et un détecteur de rayon-X [3,5]. Lorsqu'un faisceau de radiation X monochromatique est dirigé sur un matériau cristallin, on observe la diffraction des photons X à différents angles par rapport au faisceau incident. La relation entre la longueur d'onde du photon X, l'angle de diffraction, et la distance entre les plans cristallographiques est établie par la loi de Bragg, exprimée par

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.2)$$

où  $d$  est la distance interréticulaire (la distance entre deux plans cristallographiques identiques et parallèles),  $\theta$  est l'angle de Bragg qui est défini comme étant l'angle entre le faisceau incident et le plan cristallographique (aussi la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),  $n$  l'ordre de réflexion (un nombre entier) et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X. Lorsque la longueur de la trajectoire optique à l'intérieur du cristal ( $2d \sin \theta$ ) est un multiple de la longueur d'onde, des interférences constructives se produisent et une intensité de diffraction est obtenue. En général, la distance interréticulaire  $d$  est une fonction

des paramètres de maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) et des angles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) qui définissent la cellule cristallographique unitaire, et les indices de Miller qui dénotent une réflexion particulière.

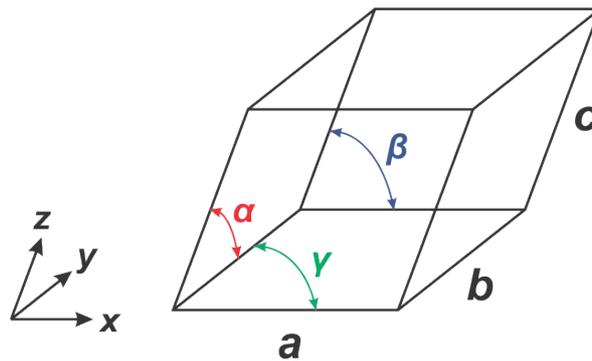
La radiation utilisée lors d'une mesure typique de diffraction contient plusieurs longueurs d'onde, dénotées  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ , et  $K_{\beta}$ , qui sont caractéristiques des matériaux produisant les rayons-X. Plus les longueurs d'onde sont courtes, plus énergétiques et pénétrantes seront les radiations. Des longueurs d'onde plus longues ont pour effet d'augmenter la distance entre les pics d'un diffractogramme, pouvant rendre plus facile la distinction de pics qui se superposent, ou amplifier les faibles décalages des pics. Le choix du type de radiation dépendra des caractéristiques des échantillons. Nous voulons également éviter la génération de fluorescence à partir de l'excitation atomique de l'échantillon, car il a pour effet d'accroître l'intensité de la ligne de base risquant ainsi de faire obstruction à des informations utiles de la diffraction. Pour ces raisons un tube à rayon-X à fenêtres multiples contenant des anodes de Ag, Mo, W, et Cu est généralement utilisé. Les mesures des intensités de diffraction sont faites à des angles  $2\theta$  qui sont égaux à deux fois l'angle que fait le faisceau incident avec le plan réticulaire, comme le montre la figure 4.6.



**Figure 4.6 :** Représentation du phénomène de Bragg lors de la diffraction des rayons X sur un plan réticulaire [3,5].

Les plans réticulaires montrés à la figure 4.6 sont des plans d'atomes. Ces plans sont définis par les indices de Miller ( $h k l$ ). Chaque plan réticulaire pour lequel le phénomène de diffraction se produit est caractérisé par un pic de diffraction sur le diffractogramme des intensités en fonction des angles  $2\theta$  (en degrés). Les matériaux cristallins produisent des

diffractogrammes distincts qui peuvent identifier les phases dans un matériau. Le *Joint Committee on Powder Diffraction Standards de l'International Centre for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD) garde les *Power Diffraction Files* (PDF), une base de données de patrons de diffraction de poudres monophasées, à laquelle le diffractogramme obtenu peut être comparé afin de déterminer la structure cristalline d'un composé. Une structure cristalline est caractérisée par les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  dont les paramètres sont  $a$ ,  $b$  et  $c$ , respectivement, et par les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , comme le montre la figure 4.7.



**Figure 4.7 :** Représentation générale d'une maille cristalline.

C'est la géométrie des mailles cristallines d'un matériau qui détermine les positions des pics dans un patron de diffraction X. L'intensité des pics de diffraction est déterminée par le type d'arrangement des atomes dans une maille cristalline. Pour le présent projet de doctorat, les métaux utilisés pour la fabrication des films minces ont une phase cristalline qui est cubique à face centrée (cfc), c'est-à-dire que les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont égaux et que tous les angles sont de  $90^\circ$ . Dans ce cas, le calcul des paramètres de la maille élémentaire ( $a_{hkl}$ ) est effectué à partir de la position  $2\theta_{hkl}$  des pics de diffraction et en ayant recours à la formule de Bragg,

$$a_{hkl} = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (4.3)$$

Les patrons de diffraction d'échantillons contenant une orientation aléatoire des cristallites ont des intensités de pics relatifs prévisibles. Dans les échantillons qui présentent une orientation ou une texture préférentielle, les pics de certaines réflexions seront amplifiés par rapport à ce que l'on trouverait dans un échantillon aléatoirement orienté. L'orientation préférentielle de cristallites peut être due à la nature du matériau (ex. certains minéraux) ou le résultat de traitements appliqués sur l'échantillon. La plupart des matériaux solides présentent

une certaine texture, ce qui peut avoir un effet prononcé sur les différentes propriétés des matériaux. Parmi les éléments de texture se trouve la distribution des orientations des cristallites.

#### 4.2.3.2 Taille des cristallites et microdéformation

Le plus petit domaine de diffraction dans un spécimen est appelé cristallite. Les cristallites dont la taille peut varier entre un et plusieurs centaines de nanomètres ont des profils de pics élargis qui sont le résultat d'interférences non complètement destructives à des angles avoisinant l'angle de Bragg  $\theta$ . À partir de l'élargissement des pics de diffraction, il est possible de déterminer la taille des cristallites, ainsi que la distribution des tailles. La taille des cristallites ne doit pas être confondue avec la taille des particules. Une particule peut contenir plusieurs cristallites. L'analyse de la taille des cristallites est utilisée pour le contrôle de la qualité et pour étudier les effets de traitements sur la croissance des grains. La microdéformation (ou stress) correspond au degré duquel les cristallites sont déformées par rapport à la structure des matériaux non déformés. Ce phénomène se manifeste également par une influence sur la largeur des profils de diffraction, mais la forme du profil associée à ce type d'élargissement diffère de l'élargissement causé par la taille des cristallites. La microdéformation qui est détectable peut aller de  $10^{-4}$  jusqu'à la limite élastique du matériau. Afin d'expliquer l'élargissement observé des pics de diffraction XRD ( $\beta_{hkl}$ ) pour nos films minces, nous avons choisi de calculer la taille moyenne des cristallites ( $t$ ), ainsi que la déformation interne de maille ( $\varepsilon$ ) en utilisant l'équation de Williamson–Hall [6,7],

$$\beta_{hkl} = \beta_{\tau} + \beta_{\varepsilon} = \frac{\lambda}{\tau \cos\theta_{hkl}} + 4\varepsilon \tan\theta_{hkl} \quad (4.4)$$

dans laquelle l'élargissement des pics de diffraction comprend une partie attribuée à la taille moyenne des cristallites (équation de Scherrer  $\beta_{\tau} = \frac{\lambda}{\tau \cos\theta_{hkl}}$ ), tandis que l'autre partie est associée à la microdéformation (équation de Wilson).

L'équation 4.4 est toutefois une forme simplifiée de la formule de Williamson–Hall qui assume une microdéformation interne,  $\varepsilon$ , qui est uniforme dans toutes les directions cristallographiques. Il est physiquement plus exact de considérer que l'amplitude de la microdéformation va varier par rapport à la direction cristallographique. Dans ce cas,  $\varepsilon$  dans l'équation 4.4 est remplacé par une microdéformation anisotrope  $\varepsilon_{hkl} = \sigma / E_{hkl}$  où  $\sigma$  est la contrainte et  $E_{hkl}$  est le module d'Young dans la direction  $hkl$ . L'équation 4.4 devient ainsi :

$$\beta_{hkl} = \beta_{\tau} + \beta_{\varepsilon} = \frac{\lambda}{\tau \cos \theta_{hkl}} + \frac{4\sigma \tan \theta_{hkl}}{E_{hkl}} \quad (4.5)$$

avec

$$E_{hkl}^{-1} = s_{11} - (2s_{11} - 2s_{12} - s_{44}) \frac{(k^2 l^2 + l^2 h^2 + h^2 k^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (4.6)$$

où  $s_{11}$ ,  $s_{12}$ , et  $s_{44}$  sont les complaisances élastiques que l'on peut retrouver dans la littérature pour chacun des éléments qui composent les alliages [8]. La microdéformation  $\varepsilon$  mesure combien une déformation diffère localement par rapport à un corps rigide. Il s'agit d'une mesure sans unité habituellement exprimée comme une fraction décimale ou un pourcentage. La contrainte  $\sigma$  est une quantité physique qui exprime les forces que les particules voisines dans un matériau continu exercent les unes sur les autres.

#### 4.2.3.3 Procédure expérimentale

Les analyses XRD pour l'évaluation de la structure cristalline des films minces produits par CBPLD ont été effectuées avec un diffractomètre Bruker<sup>®</sup> D8 Advance équipé d'une source Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur à scintillation. Les mesures XRD ont été prises en mode d'incidence rasante, mode dans lequel la source est positionnée à un angle rasant par rapport à la surface de l'échantillon. L'angle d'incidence rasant affecte la profondeur à laquelle le faisceau de rayons-X pénètre l'échantillon. Cette technique est très utilisée pour examiner les films minces, car elle permet de diminuer le signal du substrat par rapport à celui du film. Nos analyses ont été effectuées avec un angle incident  $\theta$  de  $2^\circ$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés dans une région  $2\theta$  comprise entre  $30^\circ$  et  $100^\circ$ , avec un balayage de 5 secondes par saut de  $0,05^\circ$ . Les échantillons ont été maintenus en rotation continue tout le temps qu'a duré le balayage. L'estimation de la position et de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction s'est faite par la déconvolution des diffractogrammes expérimentaux avec le logiciel OriginPro<sup>®</sup> de OriginLab<sup>®</sup>.

#### 4.2.3.4 Choix des substrats

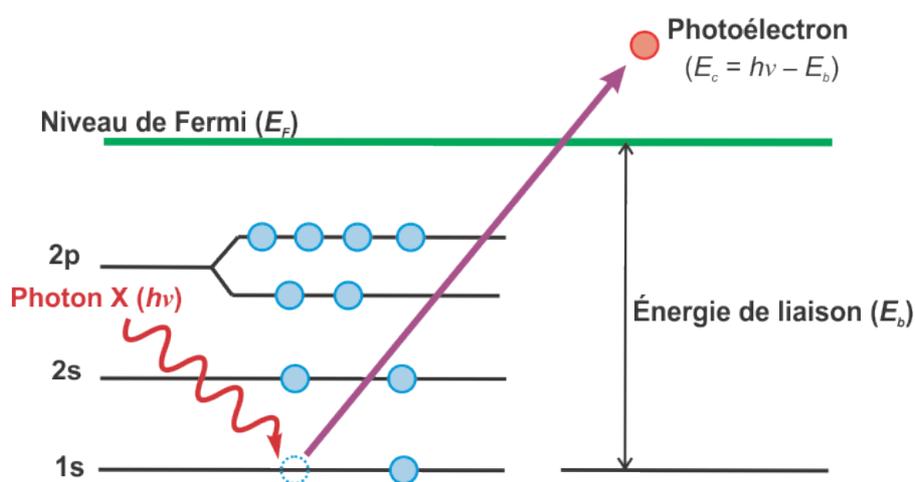
Comme les substrats de graphite causent beaucoup d'interférences pour les spectres des films minces, des échantillons ont également été produits sur des substrats de silicium préférentiellement orientés (100) qui ne provoquent pas d'interférence avec les pics de diffraction des composés métalliques que nous avons étudiés.

#### 4.2.4 Spectroscopie des photoélectrons induits par rayon-X (XPS)

Les techniques XRD et EDX caractérisent la totalité (le volume) des films minces. Or, comme l'électrocatalyse est un phénomène de surface, la connaissance de la stœchiométrie et des degrés d'oxydation des éléments à la surface des échantillons est une information capitale afin de mieux comprendre le comportement des catalyseurs et de bien évaluer le rôle que peut jouer la composition métallique. La spectroscopie des photoélectrons induits par rayon-X (mieux connue sous son nom anglais: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), est l'outil de caractérisation le plus couramment utilisé pour étudier la surface des solides. L'XPS est une technique d'analyse qualitative qui permet de déterminer les éléments présents dans un échantillon. Il s'agit également d'une technique d'analyse quantitative capable d'évaluer la stœchiométrie de surface.

##### 4.2.4.1 Principe de l'XPS

L'XPS permet l'étude des orbitales atomiques de cœur des matériaux [3,9]. La source ionisante utilisée est le rayonnement X mou, c'est-à-dire des rayons-X de faible énergie qui sont facilement absorbés par la matière et donc ont un faible pouvoir pénétrant (quelques  $\mu\text{m}$  sous la surface). Généralement, une source Al- $K_\alpha$  ou Mg- $K_\alpha$  est utilisée. La matière ainsi excitée libère des électrons par un processus de photoémission illustré par le schéma à la figure 4.8. Les photoélectrons sont captés par un analyseur localisé dans un spectromètre électronique à haute résolution qui mesure leur énergie cinétique  $E_c$ .



**Figure 4.8 :** Représentation schématique du procédé de génération des photoélectrons (adapté à partir de [3]).

Lorsqu'un photon X d'une énergie  $h\nu$  interagit avec un électron d'énergie de liaison  $E_b$  (*binding energy*), l'énergie de ce photon est entièrement transférée à l'électron qui est éjecté avec une énergie cinétique  $E_c$  suivant la règle de conservation de l'énergie

$$E_c = h\nu - E_b - w \quad (4.7)$$

où  $w$  est la fonction de travail du spectromètre, une valeur constante, mais qui dépend du type d'analyseur. L'éjection de l'électron par l'atome se produit à condition que  $h\nu$  soit supérieur à  $E_b$ . Le photoélectron peut provenir d'un niveau électronique de cœur ou de la portion occupée de la bande de valence. L'analyse XPS se concentre principalement sur les électrons dans les niveaux de cœur. Comme chaque élément possède des énergies de liaisons qui lui sont caractéristiques, la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons permet de déterminer ces éléments. En utilisant une source de rayons-X dont l'énergie est connue (ex. Al- $K_\alpha$  = 1486,6 eV; Mg- $K_\alpha$  = 1253,6 eV), l'énergie cinétique  $E_c$  des photoélectrons éjectés est mesurée et l'énergie de liaison  $E_b$  est calculée (éq. 4.7).  $E_b$  est ensuite utilisée pour construire le spectre XPS en relation avec l'intensité des signaux (pics) détectés. La position d'un pic XPS par rapport à  $E_b$  est propre à une orbitale donnée d'un atome donné. De plus, l'équation 4.7 indique que tout changement dans  $E_b$  est reflété par  $E_c$ . L'énergie de liaison des électrons des niveaux de cœur est affectée par les électrons de valence et du même coup par l'environnement chimique de l'atome. Cela signifie donc que des modifications dans l'environnement chimique d'un atome peuvent être observées en faisant le suivi des fluctuations des énergies des photoélectrons de cœur. Lorsqu'un atome donné est lié à d'autres atomes, un déplacement de  $E_b$ , noté  $\Delta E_b$ , propre à l'orbitale donnée de cet atome se produit. Le déplacement de  $E_b$  permet de déterminer le degré d'oxydation de l'élément ainsi que son environnement chimique. En règle générale, si l'atome est lié à des éléments plus électronégatifs, la densité électronique va diminuer dans la couche de valence, ce qui signifie que  $E_b$  des orbitales de cœur augmente, et inversement s'il est lié à des éléments plus électropositifs.

La nomenclature qui est utilisée en XPS pour l'identification des pics est basée sur le couplage  $j$ , décrivant le mouvement d'un électron dans les orbitales autour d'un noyau atomique, et dans lequel le moment angulaire total d'un électron est déterminé par la somme vectorielle des spins et des moments angulaires de l'électron. Donc, si  $l$  est le moment angulaire électronique de l'électron et  $s$  est son nombre quantique de spin, le moment angulaire total pour chaque électron est donné par  $j = l + s$ . Comme  $l$  peut prendre les valeurs

0, 1, 2, 3, 4, ... et  $s = \pm 1/2$ , dans ce cas  $j = 1/2, 3/2, 5/2$ , etc. Le nombre quantique principal  $n$  peut prendre les valeurs 1, 2, 3, 4, ... Dans la notation spectroscopique, les états avec  $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  sont respectivement désignés s, p, d, f, ... La lettre est précédée par le nombre quantique principal  $n$ , et les valeurs de  $j$  sont des suffixes. Nous obtenons ainsi: 1s, 2s,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ , 3s,  $3p_{1/2}$ ,  $3p_{3/2}$ , etc. Il y a également la dégénérescence des orbitales des sous-couches p, d et f, qui est appelée  $g$ , et qui est calculée comme suit:  $g = 2j + 1$ . Toutes les valeurs sont données dans le tableau 1. Par exemple, pour l'orbitale 2p du soufre, il existe deux moments cinétiques, donc deux composantes, soit la  $2p_{1/2}$  à plus haute énergie et la  $2p_{3/2}$  à plus basse énergie. Ceci se traduit par deux pics sur le spectre. La dégénérescence de la  $2p_{1/2}$  est de 2 et celle de la  $2p_{3/2}$  est de 4, ce qui signifie que l'intégration du pic  $2p_{3/2}$  sera deux fois plus importante que celle du pic  $2p_{1/2}$ . Il faut noter que la séparation entre les deux composantes augmente avec le nombre  $Z$ , mais diminue avec  $n$  à cause du blindage accru de la charge nucléaire.

**Tableau 4.1** : Les moments cinétiques et la dégénérescence correspondante pour chaque sous-couche et un nombre quantique principal donné [9].

| Nombre quantique angulaire (l) | Sous-couche | Moment cinétique (j) | Dégénérescence (g) |
|--------------------------------|-------------|----------------------|--------------------|
| 0                              | s           | 1/2                  | 2                  |
| 1                              | p           | 1/2, 3/2             | 2 : 4              |
| 2                              | d           | 3/2, 5/2             | 4 : 6              |
| 3                              | f           | 5/2, 7/2             | 6 : 8              |

L'XPS peut analyser tous les éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Les analyses doivent absolument être effectuées dans un environnement sous vide élevé afin d'éviter les collisions des photoélectrons avec les composantes de l'atmosphère. L'XPS est également une technique d'analyse quantitative avec une sensibilité de l'ordre de 0,1 % atomique. Pour une orbitale donnée d'un atome donné, avec une mesure de l'intensité du pic sur un spectre XPS, il est possible de déterminer la quantité de l'élément dans un échantillon homogène. L'analyse quantitative d'un spécimen consiste d'abord à identifier les éléments qui y sont présents, en effectuant un scan sur une large région  $E_b$ . Ensuite, les "fenêtres"  $E_b$  d'intérêt sont sélectionnées et l'intensité des pics est mesurée avec des énergies de résolution et des rapports signal-sur-bruit élevés. L'intensité du signal provenant d'un élément A,  $I_A$ ,

dans un solide est proportionnelle à sa fraction molaire  $x_A$ ,

$$x_A = \frac{I_A}{I_A^0} \quad (4.8)$$

où  $I_A^0$  est l'intensité d'un échantillon A pur. La relation entre l'intensité des pics et la concentration d'un élément donné dépend d'une façon complexe de différents facteurs (intensité de la radiation incidente, efficacité de transmission du spectromètre, efficacité du détecteur, etc.). Une approche pratique est d'incorporer tous les facteurs dans un facteur de sensibilité,  $S$ . Les logiciels de traitement de données utilisent généralement des facteurs relatifs de sensibilité normalisés à partir d'un élément de référence. Ainsi, la fraction molaire  $x_A$  dans un échantillon homogène composé de  $n$  éléments est déterminée par

$$x_A = \frac{N_A}{\sum N_n} = \frac{I_A}{S_A} / \sum \left( \frac{I_n}{S_n} \right) \quad (4.9)$$

où  $I_n$  est l'aire sous les pics générés par les composantes  $n$ ,  $N_n$  est le nombre de moles et  $S_n$  est leur facteur relatif de sensibilité respectif. Comme  $S$  comprend des paramètres instrumentaux, il doit être déterminé pour chaque appareil XPS.

#### 4.2.4.2 Procédure expérimentale

Les mesures XPS pour l'analyse des surfaces des films minces bimétalliques  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  et  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  sont effectuées avec un spectromètre VG Escalab 200iXL. Les spectres XPS sont obtenus en utilisant une source de rayons X monochromatique d'Al de 1486,6 eV. La chambre d'analyse est maintenue à un vide de  $\sim 10^{-10}$  Torr. Pour les larges balayages en énergie (appelés survol), l'énergie de l'analyseur est fixée à 120 eV et pour les balayages à haute résolution, il est fixé à 20 eV en mode d'analyse d'énergie constante. Le survol est réalisé de 0 à 1000 eV afin d'identifier les espèces présentes. Puis, une analyse en haute résolution est effectuée pour les niveaux de cœur Pt 4f, Ir 4f, Au 4f, Rh 3d, O 1s et C 1s. Les pics choisis sont généralement les plus intenses pour les éléments respectifs ainsi que les plus étudiés dans la littérature. L'ajustement des courbes s'est faite à l'aide du logiciel CasaXPS (Casa Software Ltd.), en utilisant une série de fonctions Gaussienne–Lorentzienne mixte et en soustrayant une ligne de base de type Shirley. Une estimation de la concentration atomique de chaque élément en surface a été effectuée en tenant compte de l'aire sous les pics des niveaux de cœur de chaque élément ainsi que de leur facteur de sensibilité correspondant [10]. La position des pics a été normalisée pour un niveau de cœur C 1s se produisant à 284,6 eV.

## 4.3 Techniques d'analyse électrochimique

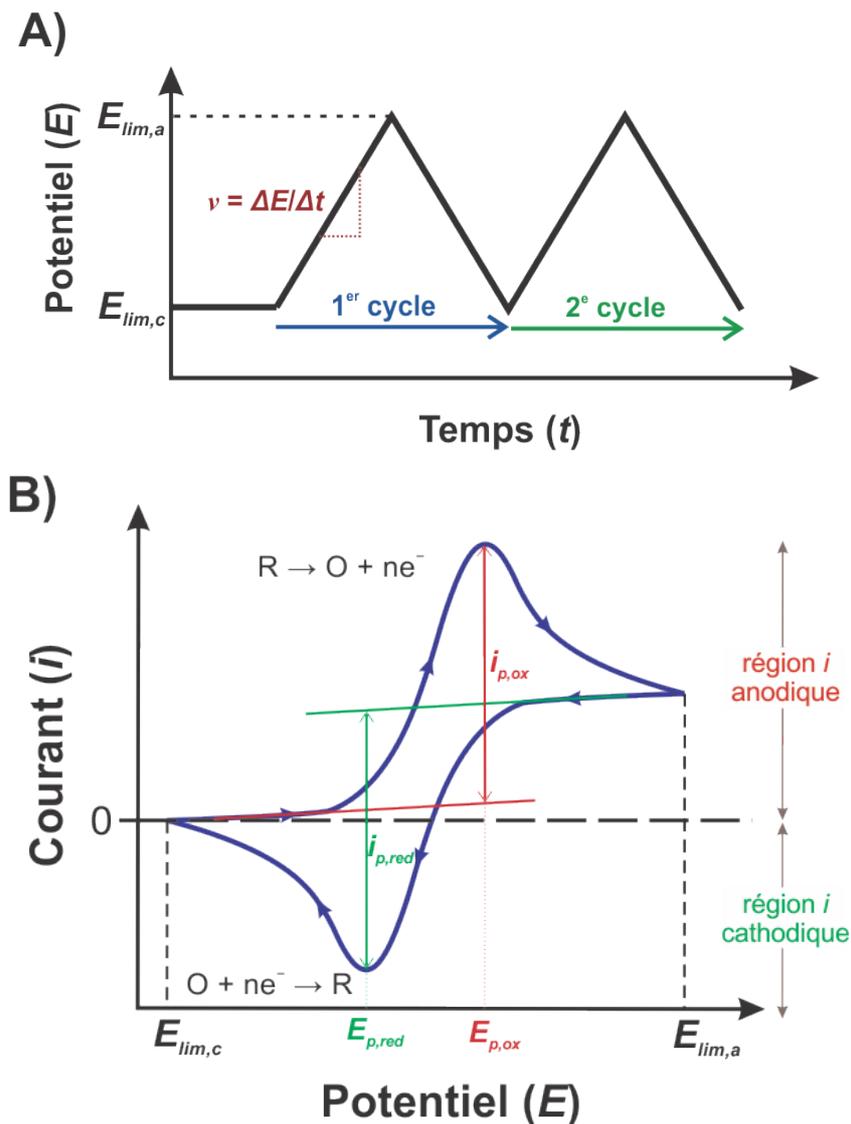
Les films minces bimétalliques  $Au_xRh_{100-x}$  et  $Pt_xIr_{100-x}$  ont été déposés sur des substrats de graphite parce qu'il était nécessaire d'avoir un substrat qui soit un bon conducteur électronique, qui soit durable, facile à manipuler, peu dispendieux, et surtout, qui ait les dimensions requises pour s'insérer dans notre électrode de travail (électrode cylindrique tournante). La tige de graphite s'est avérée le substrat qui répondait le mieux aux critères, avec l'avantage qu'elle permettait de fabriquer un très grand nombre d'électrodes, de faire plusieurs échantillons au cours d'un même dépôt CBPLD et de les conserver. Nous convenons toutefois que la porosité naturelle des plots de graphite a été un inconvénient concernant l'estimation des surfaces électrochimiques réelles, mais les avantages du graphite outrepassaient les inconvénients.

### 4.3.1 *Voltampérométrie cyclique*

La voltampérométrie cyclique (VC) est la technique la plus couramment utilisée pour obtenir des informations sur une réaction électrochimique. Elle fut également la méthode d'analyse électrochimique la plus utilisée au cours de ce projet de doctorat. La force de cette technique réside dans sa capacité à fournir rapidement diverses informations sur la thermodynamique et la cinétique d'un processus redox, ainsi que les processus d'adsorption et de désorption. En particulier, elle permet de localiser rapidement les potentiels redox des espèces électroactives.

#### 4.3.1.1 **Principe de la VC**

La VC consiste en un balayage triangulaire du potentiel sur une électrode de travail stationnaire, comme le montre la figure 4.9A [2,3,11]. La variation du potentiel à une vitesse fixe se fait entre un potentiel limite cathodique,  $E_{lim,c}$ , et un potentiel limite anodique,  $E_{lim,a}$ . Il est alors possible de tracer le graphique du courant  $i$  en fonction du potentiel appliqué,  $E$ , dont un exemple est présenté à la figure 4.9B.



**Figure 4.9 :** **A)** Balayage triangulaire du potentiel entre  $E_{lim,c}$  et  $E_{lim,a}$ , en fonction du temps. **B)** Exemple d'une courbe courant–potentiel représentant un cycle voltampérométrique et montrant une réaction d'oxydation et une réaction de réduction (adaptées à partir de [3]).

En imposant un balayage de potentiel de  $E_{lim,c}$  vers les potentiels plus positifs, l'oxydation des espèces réduites du couple redox commence puis s'accroît en importance. Ceci se traduit par une augmentation du courant (fig. 4.9B). À un certain potentiel,  $E_{p,ox}$ , un pic de courant,  $i_{p,ox}$ , est observé. Pour un système réversible, le courant de pic obéit à l'équation de Randles–Sevcik,

$$i_p = (2,686 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4.10)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydation,  $A$  est l'aire de l'électrode ( $cm^2$ ),  $D$  est le coefficient de diffusion des espèces réactives ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ),  $C$  est la

concentration de ces mêmes espèces dans le volume de la solution ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) et  $v$  est la vitesse de balayage de potentiel ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Lorsque le potentiel de l'électrode devient plus positif que  $E_{p,ox}$ , la concentration des espèces réduites à proximité de l'électrode diminue, ce qui diminue le courant observé. À ce moment, la vitesse de la réaction n'est plus simplement régie par le transfert d'électrons, mais aussi par le transport des espèces réduites à proximité de l'électrode. Lorsque la direction de la polarisation est inversée, les mêmes principes s'appliquent, mais cette fois pour la réaction de réduction des espèces oxydées présentes en solution. Au potentiel de pic  $E_{p,red}$  correspond le courant  $i_{p,red}$  qui est déterminé après soustraction du courant capacitif correspondant (fig. 4.9B).  $E_{redox}$  est le potentiel d'équilibre du couple redox, il est estimé en utilisant l'équation 4.11 qui est valide uniquement dans le cas d'un couple réversible :

$$E_{redox} = E^o = \frac{E_{p,ox} + E_{p,red}}{2} \quad (4.11)$$

Dans le cas d'un système irréversible (c.-à-d. dont le transfert électronique est un processus lent), les pics individuels d'oxydation et de réduction sont de taille beaucoup plus petite et ils ont une large séparation entre eux. Les systèmes totalement irréversibles sont caractérisés par un décalage du potentiel  $E_p$  en relation avec la vitesse de balayage,

$$E_p = E^o - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[ 0,78 - \ln \frac{k^o}{D^{1/2}} + \ln \left( \frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (4.12)$$

où  $\alpha$  est le coefficient de transfert et  $n_a$  est le nombre d'électrons impliqués dans le transfert de charges à l'étape cinétiquement limitante de la réaction.  $E_p$  se manifeste à des potentiels plus élevés que le potentiel standard,  $E^o$ , avec la surtension liée à  $k^o$  (coefficient de diffusion à  $E^o$ ) et  $\alpha$ . Le pic de courant,  $i_p$ , est quant à lui donné par :

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4.13)$$

Malgré qu'il soit toujours proportionnel à la concentration de réactif dans la solution, il atteindra des valeurs beaucoup moins élevées.

Dans le cas des systèmes quasi réversibles (avec  $10^{-5} < k^o < 10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), le courant est contrôlé à la fois par la cinétique de transfert de charge et par le transport de masse. La forme de la VC est une fonction de  $k^o / \sqrt{\pi \alpha D}$  (où  $\alpha = nFv/RT$ ). À de faibles vitesses de balayage,  $k^o / \sqrt{\pi \alpha D}$  augmente et le système s'approche de la réversibilité, tandis qu'à des vitesses de balayage très rapides, il aura un comportement irréversible.

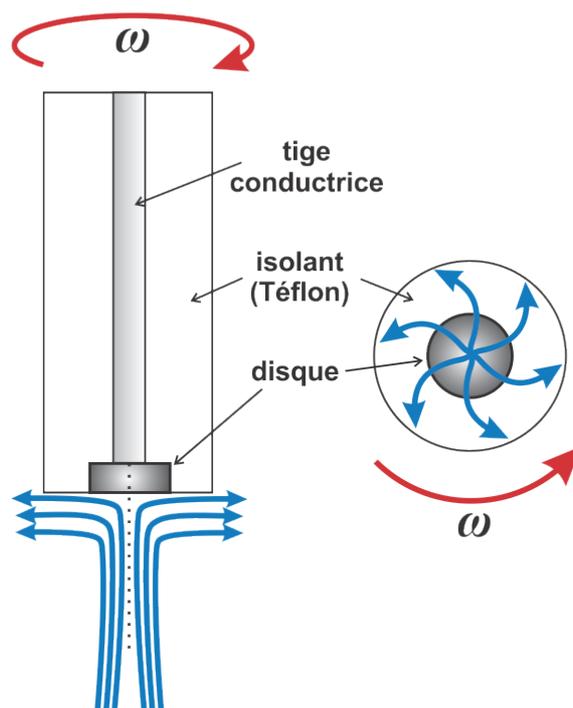
En résumé, une réaction réversible est définie comme étant une réaction non contrôlée par la cinétique, donc le transfert de charge est beaucoup plus rapide que le transport de masse. À l'opposée, lorsqu'une réaction électrochimique est entièrement contrôlée par la cinétique d'activation, elle est désignée comme étant irréversible. Dans ce cas, le transport de masse est considérablement plus rapide que le transfert de charge. Dans le cas intermédiaire, lorsque la cinétique et le transport de masse interviennent dans le courant total (cinétique  $\approx$  transport de masse), la réaction est dite quasi réversible.

La VC a été la principale technique d'analyse électrochimique utilisée au cours de ce projet de doctorat. Elle fut essentielle pour la détermination des profils électrochimiques des différents matériaux catalyseurs en milieu alcalin, ainsi qu'en présence des réactifs  $\text{NH}_3$  et  $\text{N}_2\text{H}_4$ , respectivement. Nous avons utilisé la VC pour déterminer les potentiels auxquels  $\text{NH}_3$  et  $\text{N}_2\text{H}_4$  sont oxydés et également pour obtenir une mesure qualitative des courants générés par ces réactions. La VC est un excellent outil pour les analyses électrocatalytiques comparatives. C'est entre autre de cette façon que nous évaluons l'efficacité catalytique des alliages vis-à-vis de  $\text{NH}_3$  et que nous comparons différents métaux pour l'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$ . La VC permet également de faire les associations entre le comportement catalytique d'un matériau et la nature chimique à la surface de ce dernier.

#### 4.3.2 *Électrode tournante à disque (RDE)*

La méthode de la RDE (du nom anglais : *rotating disk electrode*) est une technique hydrodynamique employant une convection forcée de la solution électrolyte [2,11]. La RDE est un outil de grande utilité qui permet la détermination de l'activité électrocatalytique et du mécanisme réactionnel. La RDE est montée verticalement dans une électrode cylindrique longitudinale maintenue en rotation constante sur un axe central perpendiculaire à la surface du disque. Un schéma illustrant le mécanisme de la rotation est présenté à la figure 4.10. Le mouvement de rotation crée une motion dans la solution électrolyte où le liquide adjacent à la surface de l'électrode développe une vitesse radiale et est dirigé à la périphérie du disque. Ce liquide est remplacé par un flux laminaire de solution, provenant du volume de l'électrolyte, en direction perpendiculaire à la surface du disque (fig. 4.10). Sous l'effet du flux laminaire, la vitesse à laquelle les espèces en solution diffusent vers la surface de l'électrode est augmentée. Ceci tend à provoquer une diminution de la distance couverte par la zone de

diffusion dans la double couche. La vitesse d'arrivée des espèces en solution à la surface de l'électrode peut être contrôlée par un ajustement de la vitesse angulaire de rotation,  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ , où  $f$  est le nombre de révolution de  $360^\circ$  effectuées par seconde ( $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ )). La vitesse de rotation doit être suffisamment grande afin que le mode principal de déplacement des espèces en solution soit assuré par la convection et non par un gradient de concentration (diffusion) ou un gradient de potentiel sur une distance donnée (migration).



**Figure 4.10** : Schéma d'une électrode RDE et indiquant la direction du flux de solution sous l'effet de la rotation : vue de côté (à gauche) et vue sur le plan du disque (à droite) (adapté à partir de [2,11]).

Sous les conditions de flux laminaire contrôlé, la relation entre l'épaisseur de la couche de diffusion,  $\delta$ , et la vitesse de rotation de l'électrode est caractérisée par l'équation,

$$\delta = 1,61\nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (4.14)$$

où  $\nu$  est la viscosité cinématique de la solution ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), soit le rapport entre la viscosité et la densité de la solution électrolytique et  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ainsi, plus  $\omega$  est élevée, plus petite est  $\delta$  et plus grande est la vitesse d'arrivée des réactifs (ou le départ des produits ou intermédiaires) à (ou de) l'électrode, conduisant à une augmentation du courant limite ( $i_{lim}$ ), tel qu'évoqué par la relation de

Levich :

$$i_{\text{lim}} = 0,62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C \quad (4.15)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons transférés dans la réaction,  $F$  est la constante de Faraday ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mole}^{-1}$ ).  $A$  est la surface géométrique de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ) et  $C$  est la concentration de l'espèce électroactive dans la solution ( $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Le coefficient 0,62 est considéré lorsque  $\omega$  est exprimé en radians par seconde et est fonction du rapport  $\nu/D$ .

S'il était possible d'obtenir une vitesse de rotation infinie, l'épaisseur de la couche de diffusion deviendrait infiniment petite et le courant serait contrôlé par la cinétique de la réaction à tous les potentiels, ne devenant jamais régi par la diffusion. De plus, la contribution du transport de masse sur le courant sera moins importante si l'électrode tourne rapidement.

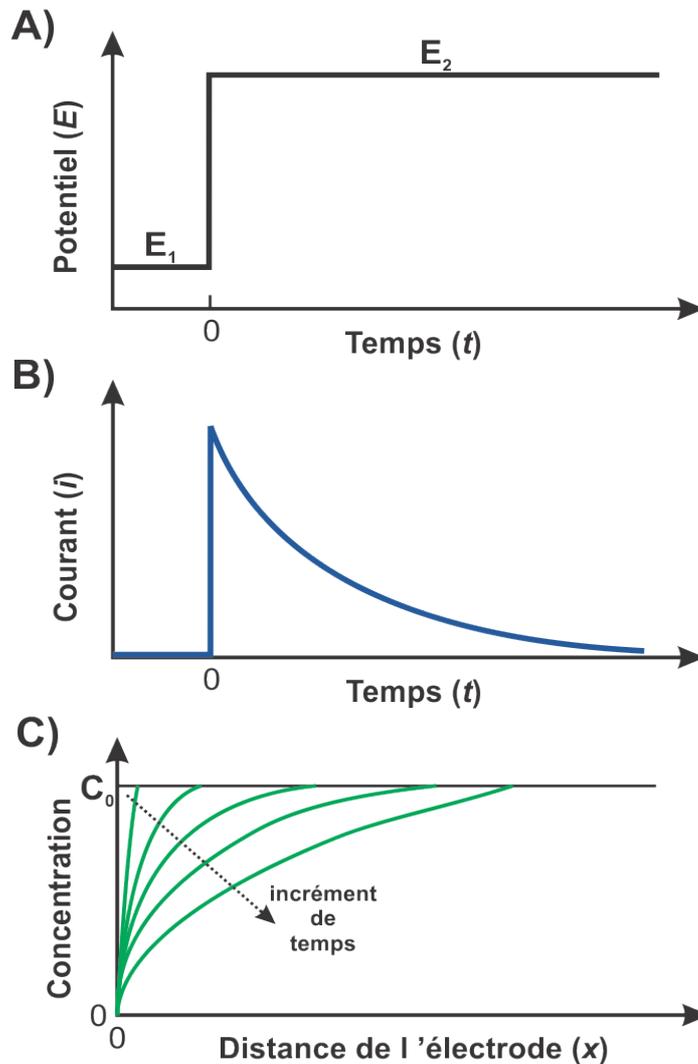
### 4.3.3 Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie (CA) est une méthode utilisée pour mesurer le courant d'un système à un potentiel constant. Cette technique consiste à appliquer un potentiel fixe à l'électrode de travail et mesurer l'évolution du courant généré en fonction du temps. Il s'agit d'un outil très utile, entre autres pour évaluer la durabilité d'une électrode en milieu électrochimique. Pour la présente étude de l'électrooxydation de  $\text{NH}_3$ , discutée au chapitre 6, la CA est utilisée pour investiguer les taux d'empoisonnement des électrodes.

#### 4.3.3.1 Principe de la CA

Les graphiques à la figure 4.11 illustrent un exemple typique d'expérience de CA. Ce type d'analyse est généralement effectué en utilisant une électrode plane et immobile dans une solution électrolyte non agitée afin d'instaurer un milieu sans apport de convection artificielle. Dans ces conditions, le transport de masse du réactif à la surface de l'électrode n'a lieu que par diffusion [2,3,11]. L'application d'un potentiel fixe est également appelée potentiel carré par son profil  $E-t$  (fig. 4.11A). Cette étape consiste à passer d'un potentiel  $E_1$ , où aucune réaction faradique ne se produit, à un potentiel  $E_2$  suffisamment élevé pour que la concentration de réactif à la surface de l'électrode soit, dans tous les cas pratiques, considérée comme étant zéro. Une analyse par VC avant la CA est souvent utile pour déterminer le choix des valeurs  $E_1$  et  $E_2$  à utiliser. La réponse en courant est représentée à la figure 4.11B. Au commencement de l'étape  $E_2$ , le courant croît très rapidement et atteint une valeur qui traduit la réaction faradique à la surface de l'électrode. La diffusion emmène l'espèce réactive du

cœur de la solution vers la surface de l'électrode. Cela implique une expansion graduelle de la couche de diffusion associée à la déplétion du réactif, représentée par le profil de concentration à la figure 4.11C. Par conséquent, le courant généré par la réaction diminue rapidement au cours du temps parce que le réactif doit parcourir une distance de plus en plus grande pour atteindre la surface de l'électrode.



**Figure 4.11** : Illustration d'une expérience de chronoampérométrie typique : (A) Profil  $E-t$  de l'application d'un potentiel fixe, (B) Réponse  $i-t$  résultante, (C) changement du profil de concentration de réactif à proximité de l'électrode avec le temps (adapté à partir de [2,3,11]).

L'analyse du profil  $i-t$  d'une expérience CA apporte des informations qualitatives sur la réaction qui se produit. Pour une électrode plane dans une solution sans convection artificielle, la relation entre  $i$  et  $t$  est donnée par l'équation de Cottrell,

$$i(t) = \frac{n F A C D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (4.16)$$

Lorsqu'un processus se trouve contrôlé par la diffusion des espèces, le graphique  $i$  vs  $t^{1/2}$  produit une droite linéaire. Cette constance entre  $i$  et  $t^{1/2}$  est souvent appelée "*comportement de Cottrell*". Des déviations par rapport à ce comportement se produisent au bout de longues périodes de temps (habituellement  $> 100$  s) à cause de l'occurrence de convection naturelle dans la solution. Également importante à considérer est l'étape du saut de potentiel de  $E_1$  à  $E_2$ . Bien que le saut de potentiel soit généralement considéré comme étant un passage spontané, ce processus correspond en réalité à un balayage très rapide entre les deux valeurs de potentiel. Cela implique par conséquent des perturbations au niveau de la double couche électrochimique qui affecte le courant mesuré. En plus du courant faradique généré par la réaction électrochimique, il y a une contribution provenant de la double couche qui se charge. Ce phénomène se produit généralement à l'intérieur des premières 50 ms suivant l'application de  $E_2$ , et donne naissance à l'accroissement très aigu de  $i$  souvent observé sur le profil  $i-t$ .

Les mesures de CA peuvent également fournir des informations quantitatives. La réponse de  $i$  peut être intégrée et convertie en valeur de charge,  $Q$ , puis tracée sur un graphique en fonction de  $t$ . Cette courbe peut ensuite être intégrée pour déterminer le transfert total de charge, qui peut être comparé au rendement de la réaction ou d'autres informations sur le système électrochimique.

## 4.4 Montage électrochimique expérimental

Cette section fait une description sommaire du montage électrochimique et des appareils utilisés au cours du projet de doctorat. Les détails spécifiques sur les différentes procédures d'analyses expérimentales qui ont été suivies pour la collecte des données seront décrits dans la section expérimentale des chapitres 6 et 7.

### 4.4.1 *Système à trois électrodes*

La totalité des traitements électrochimiques et des analyses décrites à la section 4.3 ont été exécutées à partir d'un même montage électrochimique à trois électrodes. Le montage comprend une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. L'électrode de travail a été le sujet des études. À l'interface entre l'électrode de travail et la solution électrolyte se produisent les réactions électrochimiques menant aux transferts

d'électrons. C'est à l'électrode de travail que le potentiel,  $E$ , est contrôlé et que le courant,  $i$ , est mesuré. La contre-électrode complète le circuit électrochimique en assurant le flux de courant entre elle et l'électrode de travail. Lorsqu'un potentiel est appliqué à l'électrode de travail, la contre-électrode s'ajuste spontanément et permet au flux de courant de continuer à circuler. L'électrode de référence permet la lecture et le contrôle de  $E$  à l'électrode de travail en fournissant une valeur de référence connue, déterminée par un couple redox se produisant à l'intérieur de l'électrode de référence. Il est essentiel que le potentiel de l'électrode de référence soit constant afin d'obtenir des lectures précises et fiables. Il existe plusieurs types de références adaptées aux divers environnements électrochimiques.

#### **4.4.1.1 Cellule électrochimique**

Les expériences électrochimiques ont été conduites dans une cellule conventionnelle en Pyrex, à trois compartiments. Les compartiments de la contre-électrode et de l'électrode de référence sont séparés de la chambre de l'électrode de travail par un verre fritté et un capillaire de Luggin, respectivement. Le verre fritté permet de limiter la contamination liée à la diffusion d'ions métalliques entre l'électrode de travail et la contre-électrode. L'utilisation d'un capillaire de Luggin permet de minimiser la chute ohmique.

#### **4.4.1.2 Électrode de travail**

Toutes les expériences électrochimiques ont été pratiquées avec un ensemble d'électrode rotative à disque (RDE, Pine Instruments, MSRX Speed Control) dans lequel les électrocatalyseurs de forme de disques plans de 0,5 cm de diamètre ont été montés. Deux catégories d'électrodes de travail ont été utilisées dans le cadre du projet de doctorat. Pour la catalyse de l'électrooxydation de  $\text{NH}_3$ , des électrodes fabriquées en laboratoire et constituées d'un film mince métallique déposé sur un disque de graphite de 0,5 cm de diamètre ont été utilisées. Ce système rend possible la fabrication d'alliages et l'évaluation de leurs propriétés électrocatalytiques. Les détails sur la fabrication et la caractérisation de ces électrodes sont discutés à la section 4.1 et au chapitre 5. L'étude de l'électrooxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  a utilisé des disques métalliques commerciaux. Cette étude a nécessité des électrodes pouvant aller à des potentiels très élevés, causant des dommages à la surface, mais pouvant être remises à leur état initial par polissage.

#### 4.4.1.3 Contre-électrode

La contre-électrode consistait en un long fil de platine roulée. Le fil est chauffé à la flamme et rincé à l'eau désionisée (Millipore > 18 Ω cm) avant et après usage.

#### 4.4.1.4 Électrode de référence

Les expériences électrochimiques se sont déroulées en milieu aqueux fortement alcalin (pH 12 – 14). La référence utilisée fut Hg/HgO, une électrode adaptée pour les environnements alcalins et dont le potentiel est de +0,140 V par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène (ESH) [11]. Il est de pratique courante dans la littérature de convertir les potentiels mesurés sur une échelle commune, soient ESH ou ERH (électrode réversible à l'hydrogène). Cette dernière correspond à une référence standard dans laquelle le pH de l'électrolyte est pris en compte. La conversion à l'échelle ERH est facilement réalisée avec l'équation de Nernst [11],

$$E_{ERH} = E^o - 0,059 \cdot pH \quad (4.17)$$

où  $E^o = E_{ESH} = E_{Hg/HgO} - 0,140$  V.

#### 4.4.1.4 Appareillage

Le contrôle du système électrochimique et la collecte des données ont été effectués avec un potentiostat/galvanostat VMP3 à canaux multiples de Bio-Logic Science Instruments<sup>®</sup>, contrôlé par le logiciel EC-Lab<sup>®</sup> (version 10.34) qui a également servi pour le traitement des données.

## 4.5 Références

- 1 Eason R. (2007) Pulsed laser deposition of thin films: Applications-led growth of functional materials. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ, USA. 682 p.
- 2 Bagotsky V. S. (2006) *Fundamentals of electrochemistry*. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, NJ, USA. 752 p.
- 3 Skoog D. A., Holler F. J. & Nieman T. A. (2003) *Principes d'analyse instrumentale*. 5<sup>e</sup> éd., De Boek, Bruxelles, Belgique. 956 p.
- 4 Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility (2014) *Electron-matter interactions*. AMMRF, <http://preview.tinyurl.com/qx4n5zq> (Dernière mise à jour : 24 février 2014).
- 5 Cullity B. D. (1978) *Elements of X-Ray Diffraction*. 2<sup>nd</sup> ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, MA, USA. 569p.
- 6 Rosenberg Y., Machavariani V. S., Voronel A., Garber S., Rubshtein A., Frenkel A. I. & Stern E. A. (2000) Strain energy density in the x-ray powder diffraction from mixed crystals and alloys. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 12(37), 8081–8088.
- 7 Mote V. D., Purushotham Y. & Dole B. N. (2012) Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *J. Theor. Appl. Phys.*, 6:6.
- 8 Every A. G. & McCurdy A. K. Table 3. Cubic system. Elements. *The Landolt-Börnstein Database*. Nelson D. F. (Edit.) Springer Materials. <http://www.springermaterials.com>. DOI: 10.1007/10046537\_8.
- 9 Briggs D. & Grant J. T. (2003) *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications and Surface Spectra Ltd., Chichester, UK. 900 p.
- 10 Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E. & Moulder, J. F. (1979) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 1<sup>st</sup> ed. Muilenberg G. E. (Edit.), Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, USA. 190 p.
- 11 Bard A. J. & Faulkner L. R. (2001) *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons Ltd., New Jersey, 864 p.

# CHAPITRE 5 : SYNTHÈSE PAR CBPLD D'ALLIAGES

## BIMÉTALLIQUES $Pt_xIr_{100-x}$ et $Au_xRh_{100-x}$

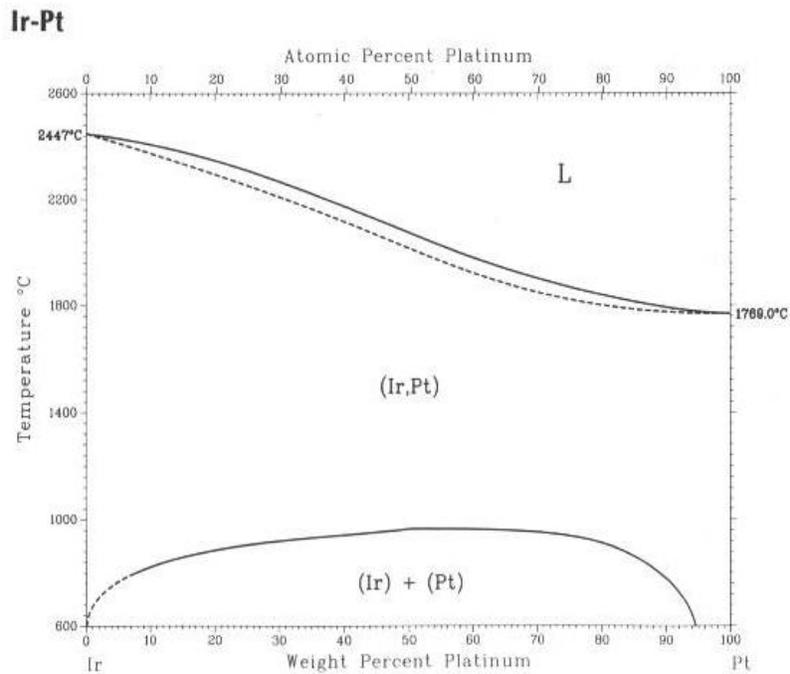
### 5.1 Introduction

Dans le cadre de l'étude sur l'électrooxydation de  $NH_3$ , le présent projet de doctorat s'est orienté sur la fabrication d'alliages bimétalliques comme électrocatalyseurs. L'objectif est de favoriser un effet électronique par la combinaison de métaux et influencer l'énergie d'adsorption de  $NH_3$  et de ses intermédiaires et produits afin d'engendrer une diminution de la surtension d'oxydation de  $NH_3$ , tout en favorisant la sélectivité de la réaction vers la formation de  $N_2$  et en minimisant l'empoisonnement en surface des électrodes. Pour cette recherche, nous avons choisi d'étudier des catalyseurs bimétalliques  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$ , sous forme d'alliages et déterminer l'influence de la stœchiométrie sur leurs propriétés électroniques et catalytiques. Le choix des métaux pour cette étude s'est fondé sur les travaux de de Vooy *et al.* [1], ainsi que des calculs de DFT (*Density Functional Theory*) [1-5], qui suggèrent que la sélectivité mécanistique de l'électrooxydation de  $NH_3$  vers  $N_2$  est directement dépendante de la force d'adsorption des réactifs, intermédiaires et produits à la surface du catalyseur (discuté en détail au chapitre 3, section 3.1).

Des solutions solides bimétalliques  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  ont été fabriquées à partir de la méthode de CBPLD, une technique de synthèse rapide, simple et versatile, fonctionnant dans des conditions douces de synthèse et capable de produire des composés métastables aux stœchiométries variées (chapitre 4). Les diagrammes de phase température–composition présentés à la figure 5.1 indiquent que Pt et Ir sont des éléments miscibles, mais leur miscibilité nécessite des températures élevées (représentée par la région désignée "(Ir,Pt)" à la figure 5.1A). Ceci peut donc expliquer que les techniques de synthèse à basse température (région "(Ir) + (Pt)") rencontrent des restrictions. Par exemple, des méthodes plus conventionnelles de synthèse sous conditions douces, comme l'électrodéposition, sont souvent limitées par les paramètres thermodynamiques des matériaux. Dans le cas du système Au–Rh, leur diagramme de phase montre une gamme de composition très large sur laquelle ces deux éléments sont immiscibles (représentée par la large région désignée "L1 + L2" à la figure 5.1B). À  $\sim 1060$  °C, la solubilité

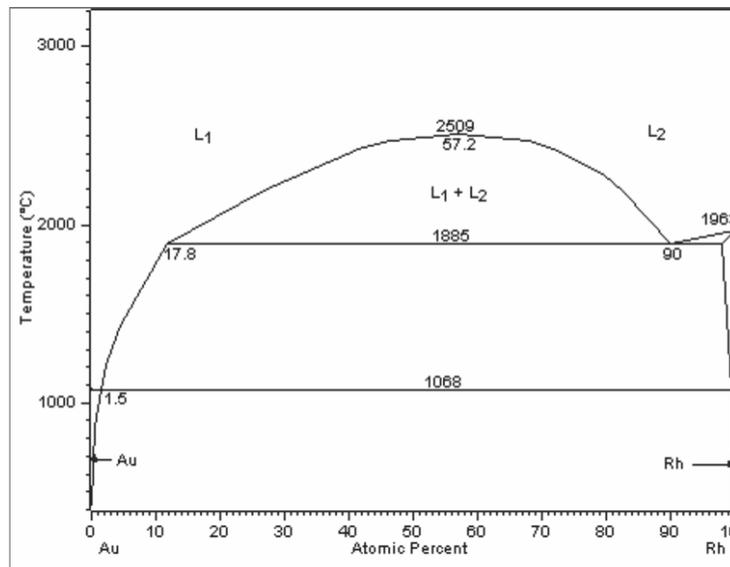
solide d'équilibre maximal de Rh dans Au et de Au dans Rh est environ 1,6 et 0,5 %at., respectivement. Dans ce cas particulier, la CBPLD représente l'une des seules options possibles pour réussir à allier ces métaux.

**A)**



**B)**

**Au-Rh**



**Figure 5.1 :** Diagrammes de phase température–composition des systèmes bimétalliques **(A)** Pt–Ir [6] et **(B)** Au–Rh [7].

Des solutions solides  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  couvrant toute la gamme de composition  $x$  de 0 à 100 ont été fabriquées par CBPLD et déposées sur des substrats de carbone. Les composés ont été synthétisés sous forme de films minces (200 – 300 nm) métastables et de structures polycristallines. L'objectif était de fabriquer à partir de petites quantités de métaux des électrodes se comportant comme des disques métalliques polycristallins.

Le présent chapitre expose les résultats de l'analyse détaillée des caractéristiques de volume et de surface des films minces. Il sera démontré que des alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  cinétiquement stables peuvent être préparés par CBPLD sur la gamme entière de compositions.

## 5.2 Procédures expérimentales

Des films minces  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  ont été fabriqués par CBPLD puis étudiés avec différentes techniques de caractérisation physico-chimique afin de confirmer leur structure alliée et vérifier leur composition ainsi que leurs propriétés électroniques. Les synthèses par CBPLD nécessitent un réglage des fluences des faisceaux laser individuels afin de déposer chaque métal à des taux spécifiques et ainsi obtenir les compositions désirées. La technique de microbalance au quartz a été utilisée pour mesurer individuellement les taux de déposition de chaque métal en relation avec la fluence des faisceaux laser. La composition des films minces  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  tels que déposés a ensuite été déterminée quantitativement à partir des mesures par EDX (où par XPS dans le cas de  $Pt_xIr_{100-x}$ ) et leur morphologie de surface vérifiée par imagerie SEM. La caractérisation par XRD a quant à elle été utilisée pour vérifier la structure cristalline des films et confirmer leur état d'alliage en faisant la distinction entre un mélange de phases isolées Pt et Ir (Au et Rh) et une solution solide Pt–Ir (Au–Rh). Les données de la XPS ont apporté des évidences supplémentaires du comportement d'alliage des films minces en faisant la démonstration de changements dans leur structure électronique.

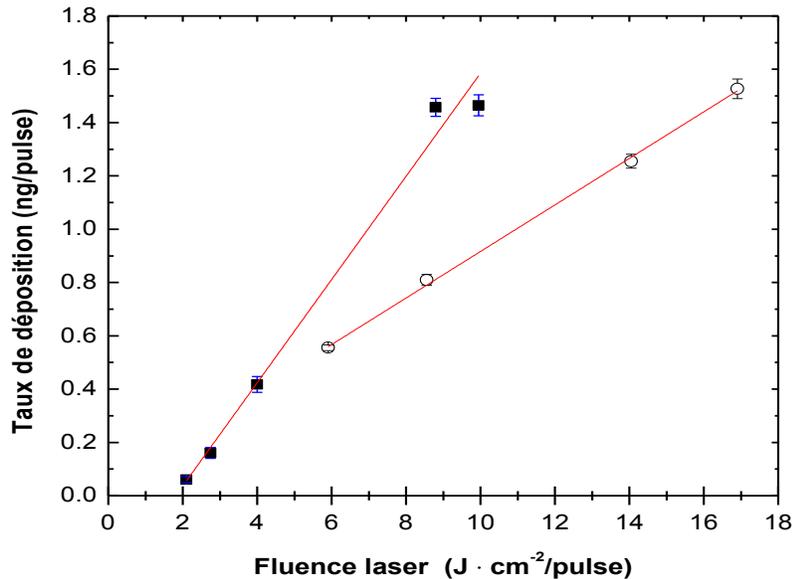
La synthèse des films minces par CBPLD et les caractérisations par SEM, EDX, XPS, et XRD ont été effectuées en suivant les procédures expérimentales pour la collecte et le traitement des données décrites au chapitre 4.

## 5.3 Résultats et discussion

### 5.3.1 Synthèse et caractérisation des alliages $Pt_xIr_{100-x}$

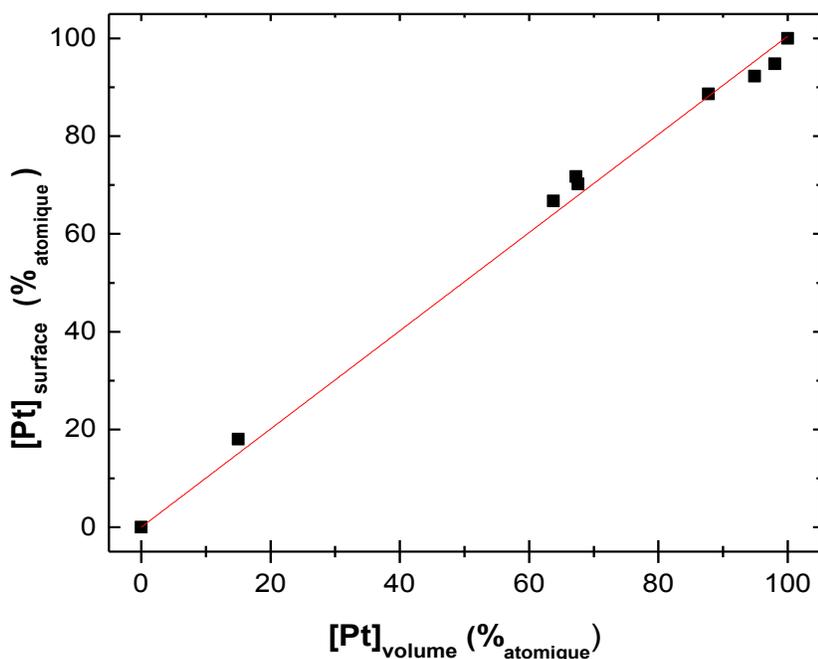
#### 5.3.1.1 Synthèse des films minces (composition et état de la surface)

Les taux de dépôt de Pt et Ir calculés à partir des mesures de microbalance nous ont permis de contrôler avec une certaine précision le contenu bimétallique des films minces  $Pt_xIr_{100-x}$  en ajustant la fluence de chacun des faisceaux laser. La figure 5.2 représente le graphique des taux de dépôt de Pt et Ir. Il y a dans les deux cas une région à l'intérieur de laquelle la masse de matière qui est déposée pour chaque tir de laser est directement corrélée à la fluence de ce dernier. Ces portions linéaires déterminent le champ des fluences auxquelles le faisceau laser peut être ajusté pour la fabrication des électrodes  $Pt_xIr_{100-x}/C$ . Non seulement Ir affiche un taux de dépôt plus élevé que Pt à une même fluence, mais le taux de dépôt d'Ir atteint une valeur plateau à  $\geq \sim 9 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Cette région correspond à la puissance de laser où l'ablation de la cible d'Ir devient saturée. Il n'est pas intéressant d'utiliser ces fluences pour la fabrication des films minces. L'ablation de la cible de Pt, d'autre part, se sature à une fluence beaucoup plus élevée, en plus d'avoir une plus large région de réponse linéaire à l'intérieur de laquelle le taux de dépôt de Pt peut être ajusté.



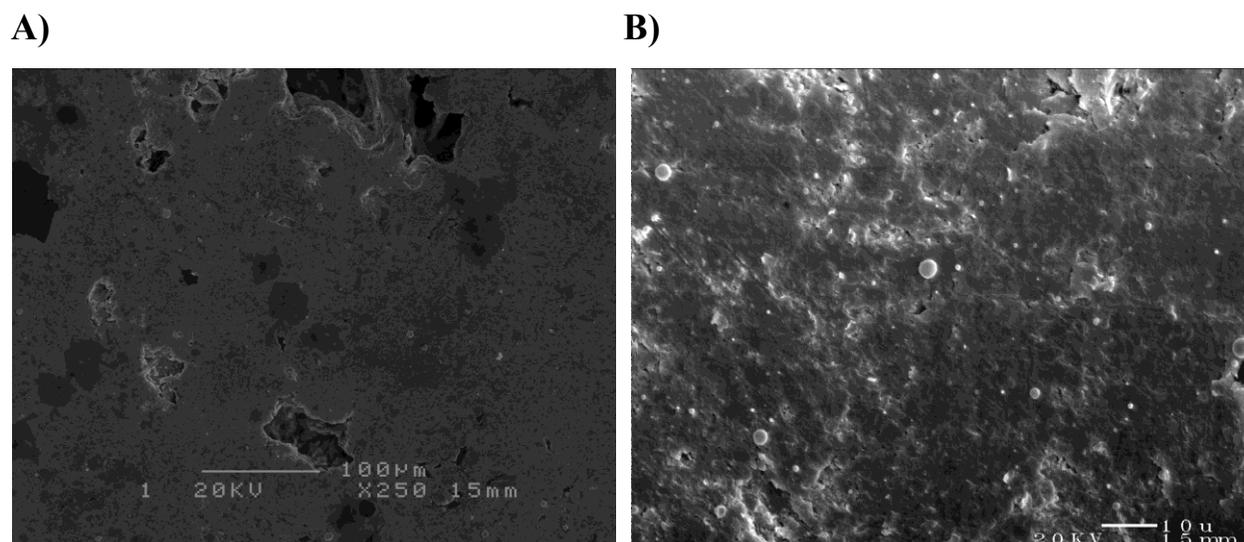
**Figure 5.2 :** Variation des taux de dépôt avec les fluences laser : Ir (carrés pleins) et Pt (cercles vides).

Afin de vérifier la composition des films préalablement estimée à partir des mesures de microbalance, les compositions de surface ont été mesurées à l'aide de l'analyse par XPS. L'XPS a été employée à cause de la trop grande difficulté d'obtenir des lectures fiables pour les contenus en Pt et Ir à partir de l'EDX. Les bandes d'émission de ces deux éléments sont séparées par moins de 0,46 keV, ce qui les rend difficiles à distinguer avec suffisamment de précision. La variation du contenu de Pt en surface par rapport à  $[Pt]_{\text{volume}}$  est présentée à la figure 5.3. La pente de la régression linéaire sur toutes les valeurs est  $1,005 \pm 0,012$ , ce qui montre que le contenu  $[Pt]_{\text{surface}}$  mesuré expérimentalement suit de près  $[Pt]_{\text{volume}}$  estimé à partir des mesures de microbalance. Il est ainsi fort probable que les compositions des films déposés par CBPLD soient homogènes sur toute leur épaisseur sans qu'il y ait eu de ségrégation en surface de l'un des deux métaux. Des recherches précédentes ont également démontré ce comportement de la part de films minces bimétalliques déposés par CBPLD [8-11]. Cette information est importante puisque seule la surface des films participe à l'activité électrocatalytique.



**Figure 5.3 :** Variation du contenu de surface en Pt avec la concentration de volume de Pt pour les films minces  $Pt_xIr_{100-x}$  tels que déposés. La composition de surface a été déterminée à partir d'analyses XPS alors que le contenu  $[Pt]_{\text{volume}}$  a été estimée à partir des taux de déposition de chaque métal mesurés avec la microbalance au quartz.

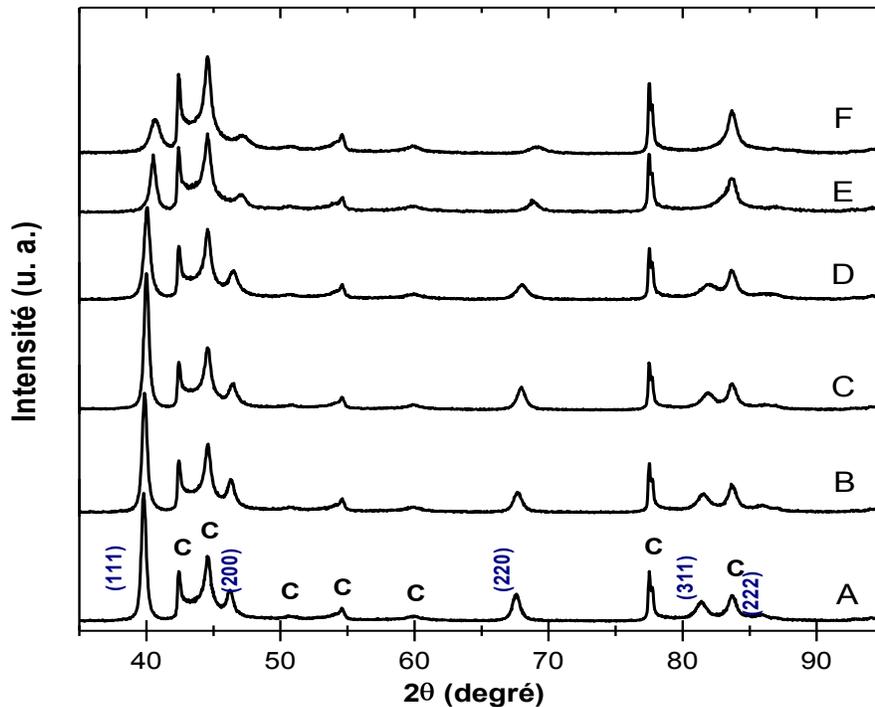
Les observations par SEM ont permis de confirmer que les alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  ont été déposés sous forme de films lisses à la surface des substrats de carbone. La figure 5.4 présente des images prises sur un échantillon à un grossissement  $\times 250$  (fig. 5.4A) et  $\times 2500$  (fig. 5.4B). Il peut être observé sur l'image 5.4B la présence de petites bulles micrométriques circulaires. Il s'agit de gouttelettes de métal fondu provenant de l'ablation des cibles métalliques Pt et Ir. Bien qu'il s'agisse de contaminants sur les films, l'image 5.4A montre que le nombre de ces gouttelettes est toutefois faible dû à l'orientation croisée des plumes de plasma au moment de la fabrication des films. Il a de plus été observé à plus fort grossissement ( $> \times 2500$ ) que la grande majorité des gouttelettes étaient elles-mêmes couvertes d'une couche de l'alliage. Compte tenu de ce fait et de leur faible nombre à la surface des films, leur possible contribution au comportement électrochimique et électrocatalytique des films minces devient un facteur négligeable. Pour supporter cette affirmation, mentionnons qu'aucune des techniques d'analyse physico-chimique et électrochimique n'a détecté leur présence.



**Figure 5.4 :** Images SEM représentatives de l'état en surface des films  $Pt_xIr_{100-x}$ . **(A)** À grossissement  $\times 250$  montrant une surface relativement propre; **(B)** à grossissement  $\times 2500$  indiquant la présence de quelques gouttelettes métalliques à la surface des films.

### 5.3.1.2 Caractérisation de la structure des films minces

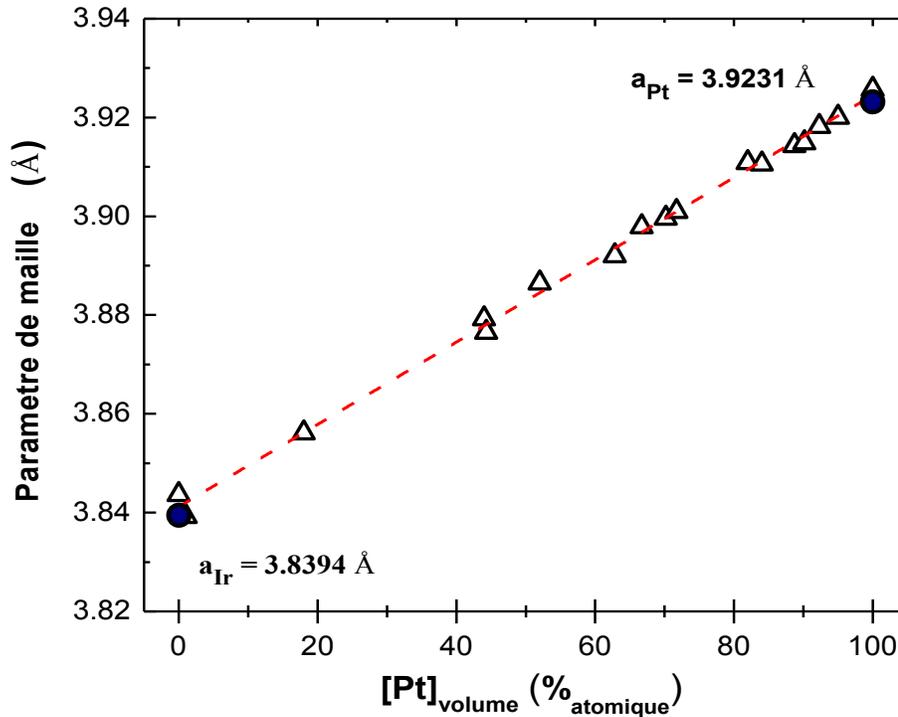
La XRD a été utilisée pour confirmer qu'un alliage a bien été formé pour tous les films minces  $Pt_xIr_{100-x}$  et aussi confirmer l'absence de ségrégation de phase. La figure 5.5 présente les patrons de diffraction de films minces  $Pt_xIr_{100-x}$  couvrant  $0 \leq x \leq 100$ . Ces diffractogrammes affichent uniquement deux séries de pics de diffraction. La première série de pics appartient au substrat de carbone et est traitée comme du signal de fond. La seconde série de pics est attribuable à la phase cubique à face centrée (cfc) de  $Pt_xIr_{100-x}$ . Pour  $x = 100$  (courbe A), les pics de diffraction sont localisés à des angles  $2\theta$  qui sont en bon accord avec les positions attendues pour le Pt pur (JCPDS-ICDD, Carte No. 4-0802). À l'opposé, pour  $x = 0$  (courbe F), les pics de diffraction sont situés aux angles  $2\theta$  correspondant aux positions d'Ir pur (JCPDS-ICDD, Carte No. 6-0598). Dans le cas de ce dernier, on ne peut distinguer les bandes (311) et (222) de la phase cfc d'avec le signal de fond du carbone. Tous les diffractogrammes des films minces ne présentent qu'une seule série de pics de diffraction appartenant tous à la même phase cfc. À mesure que  $x$  augmente de 0 à 100, ces pics de diffraction cfc se déplacent vers des angles  $2\theta$  plus élevés. Ceci indique que le paramètre de maille décroît avec l'augmentation de son contenu en Ir. C'est le comportement qui est attendu si une solution solide de Pt et Ir a été formée à toutes les compositions  $0 < x < 100$ . Les diffractogrammes à la figure 5.5 ne montrent pas de phase cfc ordonnée. Ils ne montrent pas non plus d'orientation préférentielle de la structure cristalline, ce qui démontre que des solutions solides polycristallines ont été synthétisées. La technique CBPLD a donc permis la formation de solutions solides à la température de la pièce, malgré le fait que ces métaux sont presque totalement immiscibles aux conditions ambiantes de température (fig. 5.1). Des observations similaires ont également été rapportées antérieurement pour d'autres types alliages bimétalliques préparés par CBPLD [8,10].



**Figure 5.5 :** Patrons de diffraction des rayons-X de films minces  $Pt_xIr_{100-x}$  déposés sur des substrats de carbone : (A)  $x = 100$ , (B)  $x = 90$ , (C)  $x = 72$ , (D)  $x = 67$ , (E)  $x = 15$ , et (F)  $x = 0$ . Les pics de diffraction caractéristiques au carbone sont identifiés.

Dans le but d'établir davantage la corrélation entre les décalages des pics de diffraction cfc observés à la figure 5.5 et un possible comportement d'alliage, le paramètre de maille a été calculé à partir de chaque diffractogramme à l'aide de la formule de Bragg (éq. 4.3). La figure 5.6 montre la variation du paramètre de maille des films minces  $Pt_xIr_{100-x}$  avec la valeur de  $x$ . Les paramètres de maille des films minces de Pt pur (3,926 Å) et Ir pur (3,844 Å) correspondent bien aux valeurs retrouvées dans la littérature (3,92310 Å pour Pt [JCPDS 4-0802] et 3,83940 Å pour Ir [JCPDS 6-0598]). La courbe à la figure 5.6 montre bien que le paramètre de maille des couches minces  $Pt_xIr_{100-x}$  varie linéairement avec la composition de volume en Pt. Cette tendance est en accord avec la Loi de Vegard qui stipule que, à température constante, il existe une relation linéaire entre le paramètre de maille cristallin d'un alliage et la concentration des éléments qui le constituent [12]. Ceci vient confirmer le fait que le décalage des pics de diffraction cfc observé à la figure 5.5 est le résultat de la formation d'alliages dans lequel les atomes métalliques d'iridium

se sont insérés à l'intérieur de la maille de platine, résultant ainsi à la contraction de la cellule cristalline unitaire lorsque la concentration en Ir augmente.

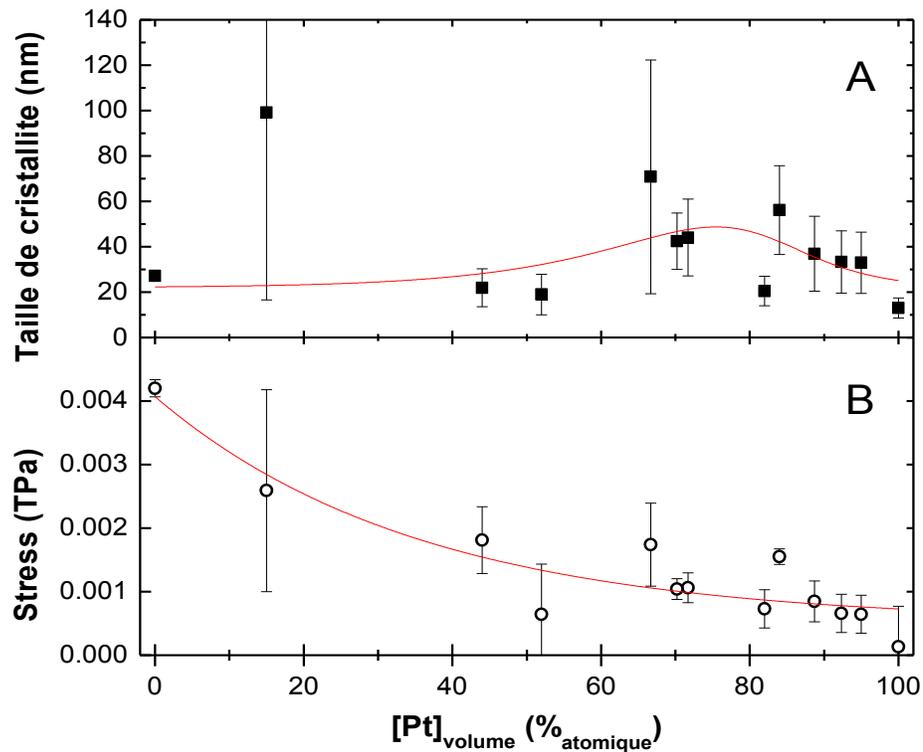


**Figure 5.6 :** Variation du paramètre de maille cfc avec le contenu de volume en Pt (déterminé à partir de la XPS).

Nos résultats suivent de près ceux de Raub [13]. Une récente recherche par modelage informatique avait prédit que le paramètre de maille *vs* le contenu de Pt devrait afficher une faible convexité due au fait que l'énergie associée à une liaison Pt–Ir est légèrement plus élevée que la moyenne entre un lien Pt–Pt et un lien Ir–Ir [14]. Cette convexité n'est pas observée à la figure 5.6, quoique l'effet prédit est relativement faible et pourrait être manqué à cause d'un manque de précision.

Un autre phénomène qui est clairement observé à partir des diffractogrammes de Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub> (fig. 5.5) est une croissance de la largeur à mi-hauteur des pics qui accompagne leur déplacement lorsque *x* décroît de 100 vers 0. Cet élargissement des bandes de diffraction XRD a été analysé selon l'équation de Williamson–Hall (éq. 4.5). Les complaisances élastiques de Pt et Ir ont été

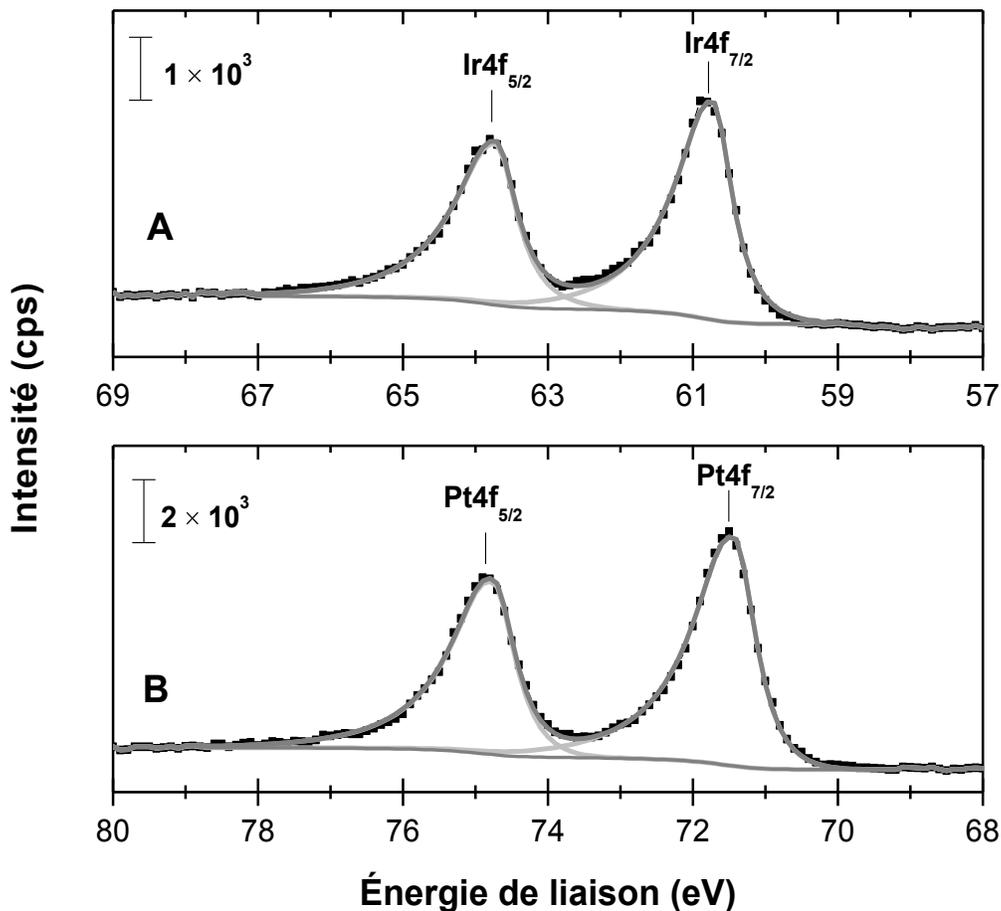
obtenues à partir de la littérature (Pt :  $s_{11} = 7.35$ ,  $s_{12} = -3.08$ , et  $s_{44} = 13.1$ ; Ir :  $s_{11} = 2.24$ ,  $s_{12} = -0.67$ , et  $s_{44} = 3.72$  [15]). Tel que représenté à la figure 5.7, la variation de la taille des cristallites peut être décrite par une courbe en cloche centrée à  $[\text{Pt}]_{\text{volume}} = 75 \text{ \%at}$ . La taille moyenne des cristallites varie de 22 à 49 nm. À l'inverse, le stress, mesuré à partir du module d'Young, décroît de 0,0040 à 0,0005 TPa lorsque  $[\text{Pt}]_{\text{volume}}$  augmente de 0 à 100 %at. Ces valeurs sont typiques de systèmes binaires préparés par PLD [8,10,11]. Le fort stress de déformation des mailles avec les alliages riches en Ir indique un degré élevé de désorientation des cristallites. Ceci tend à montrer la présence d'un nombre important de défauts dans la structure cristalline des films minces  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ . Les défauts de structure ont souvent joué des rôles significatifs dans les propriétés électrocatalytiques de matériaux [16].



**Figure 5.7 :** Variation (A) de la taille moyenne des cristallites et (B) du stress de microdéformation dans les films minces  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  par rapport au contenu de volume en Pt.

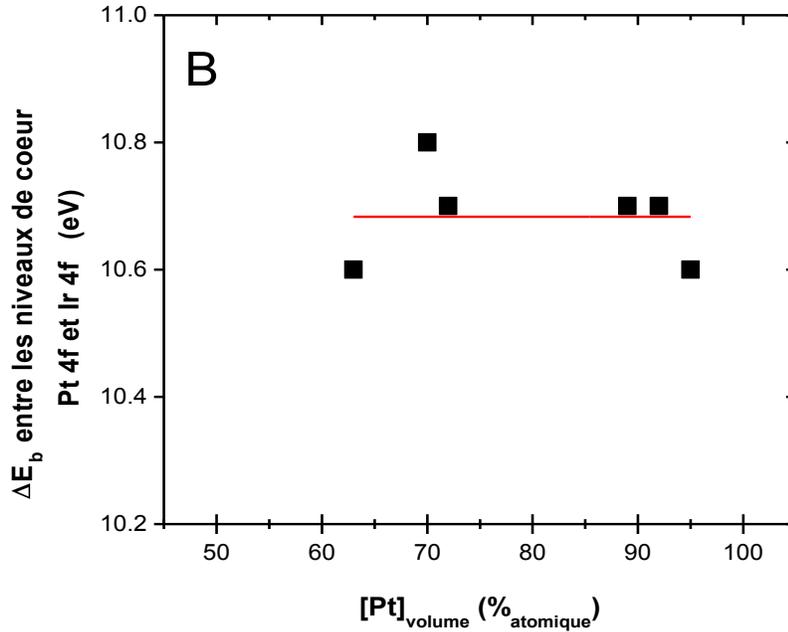
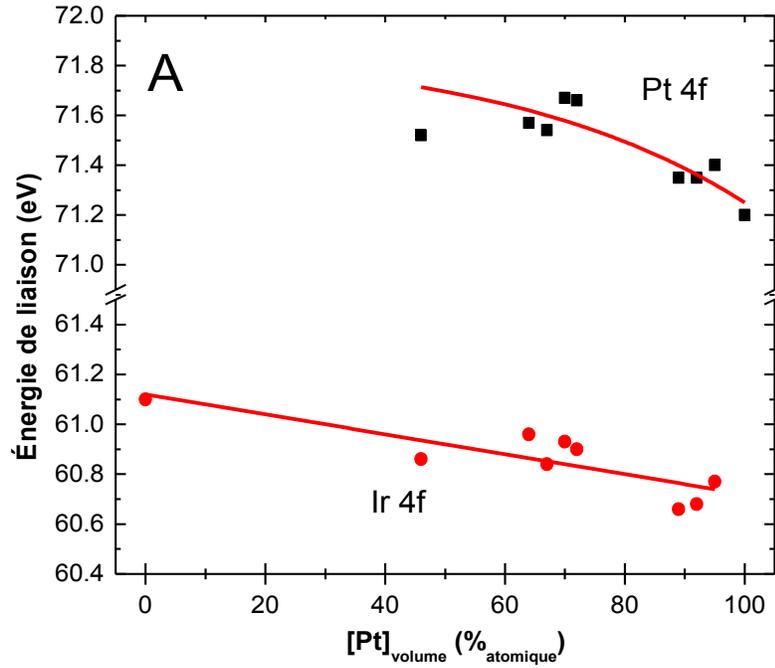
### 5.3.1.3 Caractérisation de surface via l'XPS

En plus de la composition discutée à la section 5.3.1.1, l'XPS a été utilisée pour distinguer les différents états électroniques dans les alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ . Tel qu'il peut être observé à la figure 5.8, les régions de cœur Pt 4f et Ir 4f sont respectivement constituées de deux pics bien résolus, déconvolués en un doublet spin-orbite unique et localisées à  $71,4 \pm 0,1$  eV (Pt  $4f_{7/2}$ ) et  $74,7 \pm 0,1$  eV (Pt  $4f_{5/2}$ ), et  $60,7 \pm 0,1$  eV (Ir  $4f_{7/2}$ ) et  $63,7 \pm 0,1$  eV (Ir  $4f_{5/2}$ ). Les premier et second doublets sont respectivement assignés à Pt et Ir dans leur état métallique,  $\text{Pt}^0$  et  $\text{Ir}^0$ , en accord avec les valeurs de la littérature [17]. Les spectres de haute résolution n'ont révélé aucune autre composante à des énergies de liaison,  $E_b$ , élevées qui auraient signalé la présence d'oxydes de Pt ou d'Ir à la surface des films.



**Figure 5.8** : Spectres XPS des niveaux de cœur d'un film mince  $\text{Pt}_{63}\text{Ni}_{27}/\text{C}$  montrant : (A) Ir 4f et (B) Pt 4f. Les deux éléments sont présents uniquement sous leur forme métallique non oxydée.

Une inspection plus détaillée des courbes révèle un décalage faible, mais non négligeable de la position des pics de niveaux de cœur  $4f_{7/2}$  et  $4f_{5/2}$  entre les différents échantillons. Ce déplacement est illustré à la figure 5.9A, où la position des pics de niveaux de cœur Pt  $4f_{7/2}$  et Ir  $4f_{7/2}$  est tracée en relation avec  $[Pt]_{\text{volume}}$ . L'énergie de liaison du pic Pt  $4f_{7/2}$  décroît de 71,6 à 71,2 eV lorsque  $[Pt]_{\text{volume}}$  augmente entre 60 et 100 %at.. Le comportement dans la région de  $[Pt]_{\text{volume}}$  entre 0 et 60 %at. est cependant incertain dû au manque de données. À l'opposé, la position du pic de niveau de cœur Ir  $4f_{7/2}$  montre une décroissance de 61,2 à 60,6 eV lorsque  $[Pt]_{\text{volume}}$  passe de 0 à 90 %at.. Une augmentation semblable des énergies de liaison associées aux pics Pt  $4f_{7/2}$  (Ir  $4f_{7/2}$ ) par rapport aux métaux purs a également été observée ailleurs pour des films PtIr produits par pulvérisation cathodique [18]. Ce comportement, où l'énergie de liaison au niveau de cœur des deux éléments décroît en réponse à l'augmentation du contenu en Pt, a également été observé dans d'autres systèmes [19], notamment PtCo [20]. Par conséquent, la différence des énergies de liaison,  $\Delta E_b$ , entre les pics de niveau de cœur  $4f_{7/2}$  respectifs de Pt et Ir, représenté par le graphique à la figure 5.9B, reste invariable par rapport à  $[Pt]_{\text{volume}}$ . Une fois de plus, ce comportement est semblable à celui observé avec PtCo [20], ainsi qu'avec d'autres alliages à base de métaux nobles comme PdNi et PdCu [19]. Selon Weinert et Watson [21], et selon de récents calculs basés sur un modèle des liaisons fortes (*tight-binding*) [22], cela refléterait un changement du centre de gravité des états électroniques occupés, où les niveaux des bandes électroniques  $d$  de Pt et Ir se déplacent à des énergies plus élevées à mesure que le contenu en Pt dans les films diminue. Les données XPS montrent explicitement que la décroissance du contenu  $[Pt]_{\text{volume}}$  mène à une modification de la structure électronique de la couche de valence Pt 5d, ce qui est consistant avec la formation d'un alliage en surface.



**Figure 5.9 :** (A) Énergies de liaison ( $E_b$ ) et (B) différence entre les énergies de liaison ( $\Delta E_b$ ) des niveaux de cœur Pt 4f<sub>7/2</sub> et Ir 4f<sub>7/2</sub> en fonction du contenu de volume en Pt des films minces Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub>.

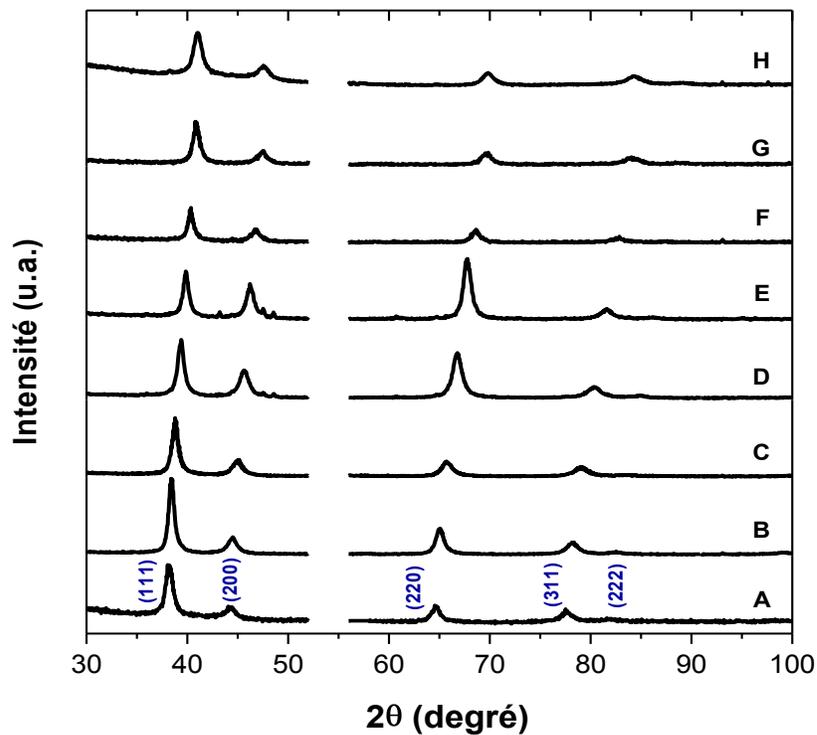
### 5.3.2 Synthèse et caractérisation des alliages $Au_xRh_{100-x}$

#### 5.3.2.1 Composition et état de la surface

La caractérisation des films minces  $Au_xRh_{100-x}$  fabriqués par CBPLD a démontré que, comme  $Pt_xIr_{100-x}$ , leur composition peut être contrôlée avec facilité. Les mesures par EDX ont démontré une bonne concordance entre les compositions mesurées et celles qui ont été estimées à partir des taux de déposition déterminés avec les microélectrodes au quartz. Les moyennes des compositions mesurées sur chaque échantillon (5 mesures sur toute la surface) ont toutes indiqué des variations inférieures à 2 %at., ce qui confirme l'homogénéité des films. L'état à leur surface fut inspecté par imagerie SEM et a confirmé la fabrication de films lisses. La présence de gouttelettes microscopiques a également été révélée. Toutefois, comme dans le cas des films  $Pt_xIr_{100-x}$ , leur nombre était relativement faible et la grande majorité était couverte d'une couche d'alliage. Considérant également que les autres outils de caractérisation n'ont révélé aucun signal attribuable à ces particules, il est fort probable que leur influence sur les films est négligeable.

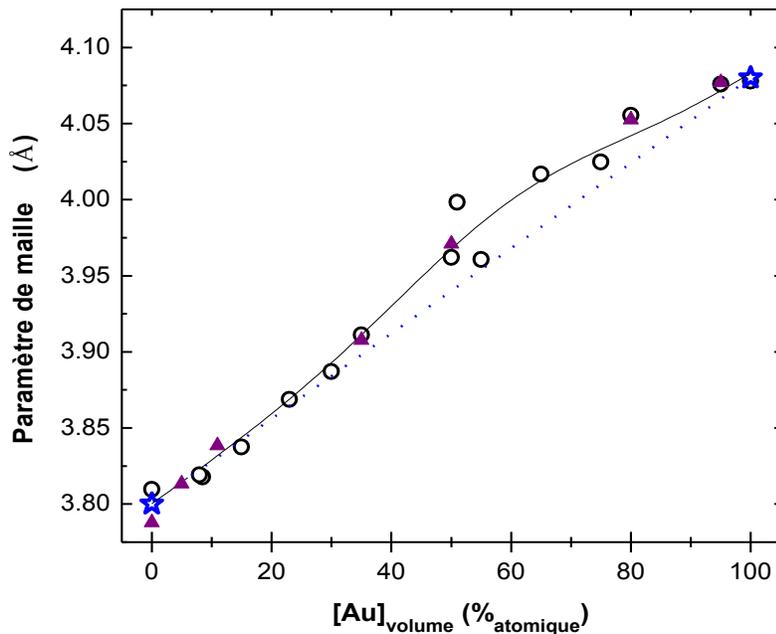
#### 5.3.2.2 Caractérisation de la structure

La caractérisation par XRD a été pratiquée sur des films minces  $Au_xRh_{100-x}$  déposés sur des substrats de Si préférentiellement orientés. Ce substrat ne présente qu'un seul pic aigu et intense de diffraction localisé à  $2\theta \approx 54^\circ$  (pas illustré), une région où  $Au_xRh_{100-x}$  ne présente aucun pic de diffraction. Il est également important de noter que les analyses effectuées sur les deux types d'échantillons,  $Au_xRh_{100-x}/C$  et  $Au_xRh_{100-x}/Si$ , ont permis de constater que les composés n'étaient pas influencés par la nature de ces substrats. La figure 5.10 présente les patrons de diffraction de certains des films minces  $Au_xRh_{100-x}/Si$  avec  $x$  variant entre 0 et 100. Tous les diffractogrammes présentent une série unique de pics de diffraction qui sont caractéristiques de la structure cubique à face centrée (cfc). Ceci constitue une indication claire que Au et Rh ont formé une solution solide désordonnée. Pour  $x = 100$ , la position  $2\theta$  des pics de diffractions concorde avec les valeurs de la littérature pour Au polycristallin pur (JCPDS, Carte No. 00-004-0784), alors que celle du film de composition  $x = 0$  est en bon accord avec les valeurs de Rh (JCPDS, Carte No. 00-005-0685). Dans le cas des films bimétalliques  $0 < x < 100$ , un déplacement des pics de diffraction vers des valeurs  $2\theta$  plus élevées est observé avec l'augmentation du contenu en Rh. Ce décalage des pics de diffraction à des valeurs croissantes de  $2\theta$  est également accompagné d'une légère augmentation de leur largeur à mi-hauteur.



**Figure 5.10** : Patrons de diffraction de films minces  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}/\text{Si}$  : **(A)**  $x = 100$ , **(B)**  $x = 81$ , **(C)**  $x = 66$ , **(D)**  $x = 51$ , **(E)**  $x = 35$ , **(F)**  $x = 23$ , **(G)**  $x = 8$ , et **(H)**  $x = 0$ . Pour des fins de clarté, la région  $2\theta$  où se situe le pic de diffraction du substrat Si ( $\sim 54^\circ$ ) a été supprimée.

Les quatre paramètres de maille ( $a_{111}$ ,  $a_{200}$ ,  $a_{220}$ , et  $a_{311}$ ) obtenus respectivement à partir de la déconvolution des pics de diffraction cfc (111), (200) (220), et (311) varient par moins de 0,03 Å de leur valeur moyenne. La figure 5.11 illustre la variation du paramètre de maille des films  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  par rapport à  $x$ . Les paramètres de maille pour  $x = 100$  (4,08 Å) et  $x = 0$  ( $\sim 3,81$  Å) sont en accord avec les valeurs de la littérature (Au = 4,08 Å (JCPDS 4-0784) et Rh = 3,80 Å (JCPDS 5-0685)). On peut observer à la figure 5.11 que la variation du paramètre de maille dévie légèrement de la tendance attendue d'après la Loi de Vegard [12]. La déviation positive observée peut être attribuable à l'énergie des interactions entre les atomes Au et Rh, qui est plus élevée que les interactions Au–Au et Rh–Rh. La contraction du paramètre de maille à mesure que les atomes Au sont remplacés par des atomes Rh est consistante avec la variation du rayon atomique entre ces deux éléments. (Les rayons atomiques de Au et Rh sont respectivement 1,44 et 1,35 Å).

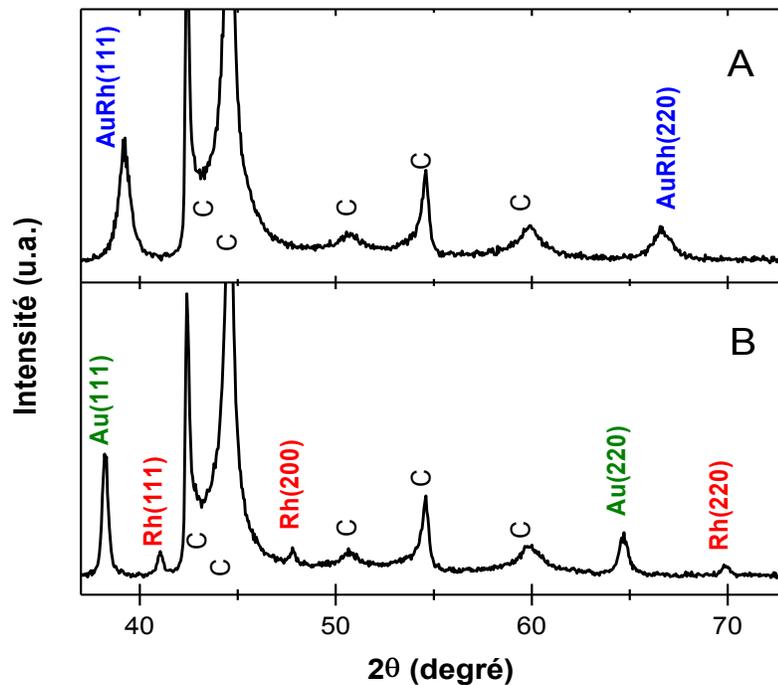


**Figure 5.11** : Variation du paramètre de maille,  $a$ , cfc de couches minces  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}/\text{Si}$  (cercles vides) et  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}/\text{C}$  (triangles pleins) en relation avec leur contenu de volume en Au. Les valeurs  $a$  de la littérature de Au et Rh sont également incluses (étoiles).

Comme le diagramme de phase température–composition du système  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  (fig. 5.1) montre un très large interstice d'immiscibilité, on s'attendrait à ce que les patrons XRD des films  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  exposent deux ensembles distincts de pics de diffraction cfc. Ce n'est toutefois pas le cas et les données des figures 5.10 et 5.11 indiquent clairement qu'une phase unique cfc métastable est formée à toutes les compositions lorsque des films minces  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  sont préparés par la CBPLD. De plus, les diffractogrammes de  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}/\text{C}$  et  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}/\text{Si}$  ont été accumulés sur une période d'une année sans observer de transformation, ce qui indique que ces solutions solides sont cinétiquement stables.

Dans le but de souligner l'état métastable de ces films minces synthétisés par CBPLD, un échantillon  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}/\text{C}$  avec  $x = 50$  a été soumis à un recuit de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  sous une atmosphère inerte pendant 24 heures. Les mesures par EDX ont confirmé que la composition du film est demeurée la même, inchangée par le traitement thermique. Les patrons de diffraction XRD de

l'échantillon Au<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub>/C enregistrés avant et après le traitement thermique sont présentés à la figure 5.12. Suite au traitement thermique, l'ensemble unique de pics de diffraction caractéristique de la phase cfc métastable est remplacé par deux groupes distincts de pics de diffraction correspondant à deux phases cfc différentes. Le diffractogramme résultant (figure 5.12B) indique que le traitement thermique ne semble pas avoir laissé de trace de la solution solide d'origine. Les paramètres de maille de ces phases cfc sont respectivement  $a = 3,806$  et  $4,076$  Å, des décalages significatifs par rapport à la valeur du film mince Au<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub> d'origine, qui est  $a = 3,974$  Å. D'après les valeurs de la figure 5.10, ces nouveaux paramètres de maille correspondent de très près à celles des métaux purs Rh et Au, respectivement. Ceci indique donc qu'une séparation des phases entre Au et Rh s'est produite au cours du recuit. Sur la base du diagramme de phase Au–Rh (fig. 5.1), ce comportement n'est pas inattendu puisque la solubilité mutuelle de Au et Rh est très faible ( $< 1$  % at.) à  $500$  °C.

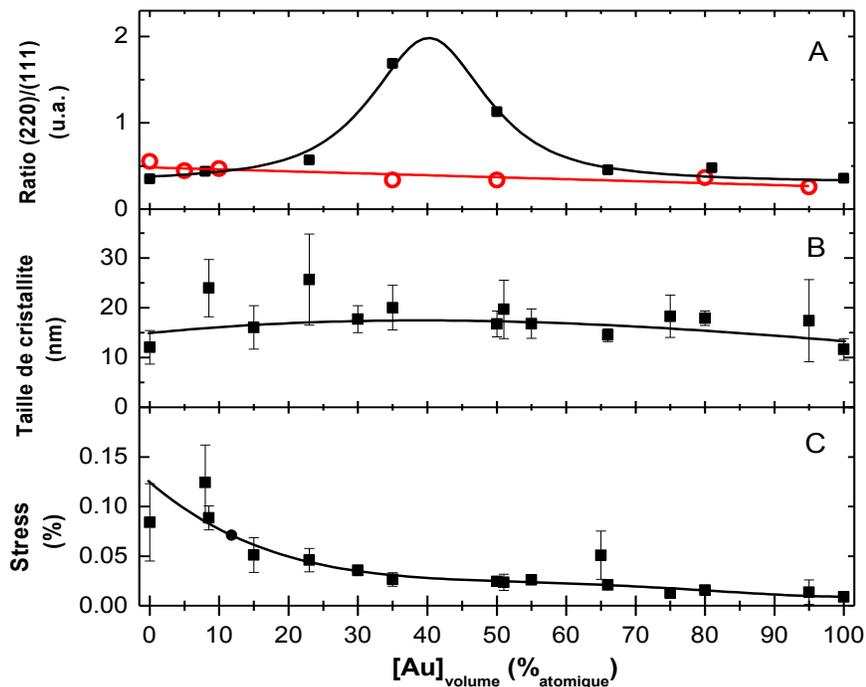


**Figure 5.12** : Patrons de diffraction XRD de Au<sub>x</sub>Rh<sub>100-x</sub>/C avant (A) et après (B) recuit sous Ar, à  $500$  °C pendant 24 heures.

Le film mince Au<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub> déposé sur substrat de Si a également été soumis au même traitement thermique et les analyses XDR ont confirmé une décomposition de la phase

métastable. Cependant, dans ce cas particulier, le patron XRD résultant (pas illustré) indique que Rh a réagi avec le substrat pour former des siliciures de rhodium. Cela est consistant avec des études récentes qui ont démontré l'occurrence d'interdiffusion à 500 °C pour des films Rh/Si, menant à la formation de composés  $Rh_2Si$ ,  $Rh_2Si_3$ ,  $RhSi$ , et  $Rh_3Si_4$  [23].

Tel que montré à la figure 5.10, l'intensité relative des pics de diffraction de  $Au_xRh_{100-x}$  varie en rapport à la composition des films minces. Par exemple, l'intégration du rapport des intensités des pics (220)/(111) augmente de  $\sim 0,4$  pour  $x = 0$  (Rh pur) à 1,7 pour  $x = 30$ , avant de décroître à nouveau à  $\sim 0,4$  lorsque  $x$  tend vers 100 (Au pur). Par souci de comparaison, les rapports d'intensités intégrées (220)/(111) de Au (JCPDS 4-0784) et Rh (JCPDS 5-0685) polycristallins sont respectivement 0.32 et 0.26. Ceci souligne clairement le fait que les films minces croissent en suivant une orientation cristallographique préférentielle et que ce phénomène se produit dans un groupe restreint de composition centré autour de  $x = 40$ , tel que mis en évidence à la figure 5.13A.



**Figure 5.13 :** Variation (A) du rapport de l'aire des pics diffraction XRD (220)/(111) pour les films minces  $Au_xRh_{100-x}/C$  (cercles vides) et  $Au_xRh_{100-x}/Si$  (carrés pleins), (B) de la taille des cristallites, et (C) de la microdéformation (stress) des films minces  $Au_xRh_{100-x}/Si$  en relation avec le contenu de volume en Au.

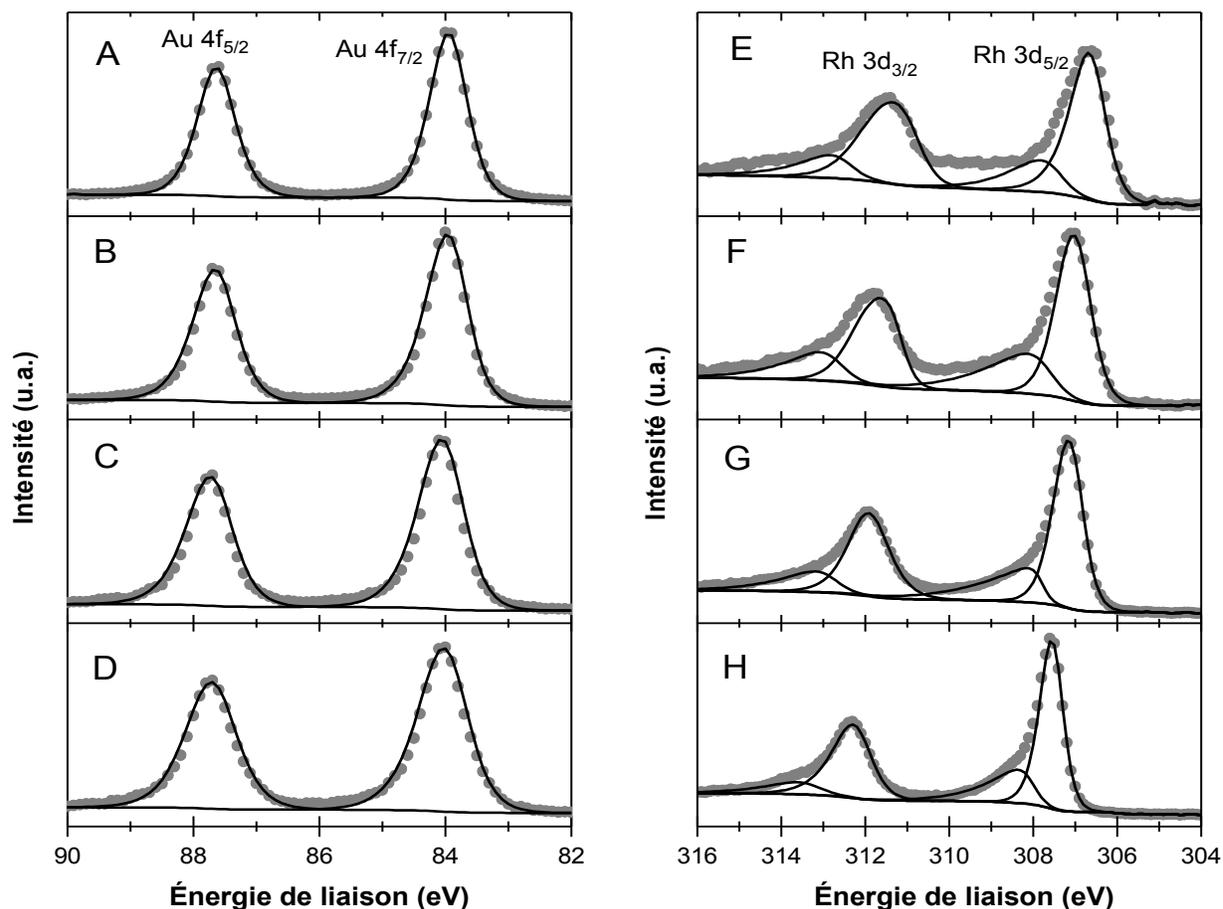
Récemment, il s'est avéré que la structure cristalline des films de Pt préparés par PLD change par rapport aux conditions d'énergie cinétique qui prévalent lors de la déposition. Lorsque l'énergie cinétique est élevée, des films minces denses avec une forte orientation (111) sont obtenus, alors que des films plus poreux et polycristallins sont formés dans des conditions d'énergie cinétique plus faible [24]. Cette étude fait suite à des rapports préalables qui ont démontré que ce phénomène ne se limite pas à Pt et que les films minces d'Au exhibent une transition semblable d'une forte orientation (111) à une orientation polycristalline en diminuant l'énergie cinétique de la plume de plasma [25-27]. Évidemment, la mobilité en surface des espèces Pt et Au sera différente selon qu'elles sont déposées à forte ou faible énergie cinétique. La mobilité des adatoms est d'avantage favorisée aux valeurs d'énergie cinétique,  $E_c$ , plus élevées, ce qui génère une réorganisation atomique en surface et une minimisation de l'énergie pour tout le système. Pour un substrat donné, la mobilité des adatoms dépendra de  $E_c$  des espèces qui se déposent à sa surface, ainsi que de la température de fusion de cet élément. Sous nos conditions de déposition, les énergies cinétiques des espèces Au et Rh dans le plasma sont similaires, mais la température de fusion de Au est seulement la moitié de celle de Rh. Il aurait donc été attendu que l'orientation préférentielle (111) dans les films minces  $Au_xRh_{100-x}$  augmente avec  $x$  pour être maximale lorsque  $x = 100$ . Ce n'est cependant pas ce qui a été observé.

Sur les substrats de carbone, le rapport d'intensité intégré (220)/(111) ne change pas avec la composition et demeure constante à  $\sim 0,4$  (fig. 5.13A), près de la valeur attendue pour Au ou Rh polycristallins. Par conséquent, la croissance de films  $Au_xRh_{100-x}$  suivant une orientation cristallographique préférentielle dépend en grande partie de la nature du substrat. Nous formulons donc l'hypothèse que la croissance du film mince  $Au_{40}Rh_{60}$  sur un axe (220) est due à une forme de croissance épitaxiale suivant l'orientation du substrat de Si. Le fait que le paramètre de maille de  $Au_xRh_{100-x}$  change par rapport à  $x$  aurait pour conséquence de restreindre le phénomène de croissance épitaxiale à une étroite gamme de composition autour de  $x = 40$ . Cet aspect sera étudié plus en détail dans une recherche future.

Afin d'expliquer l'élargissement observé des pics de diffraction XRD ( $\beta_{hkl}$ ), nous avons calculé la taille moyenne des cristallites ( $t$ ), ainsi que la déformation interne de maille ( $\varepsilon$ ) en utilisant l'équation de Williamson-Halls (éq. 4.5) et des complaisances élastiques de Au et Rh (pour Au:  $s_{11} = 23,4$ ,  $s_{12} = -10,8$ , et  $s_{44} = 23,8$ ; pour Rh :  $s_{11} = 3,46$ ,  $s_{12} = -1,1$ , et  $s_{44} = 5,43$  [15]). Tel que montré à la figure 1.3.5B, la taille des cristallites demeure presque constante à  $\sim 18$  nm et ne varie pas avec la composition des couches minces. À l'opposé, il y a un léger accroissement de la déformation à mesure que le contenu en Au des couches minces diminue (figure 5.13C). La déformation dans le film d'Au pur est près de  $\sim 0,01$  %, tandis que les films riches en Rh atteignent  $\sim 0,12$  %.

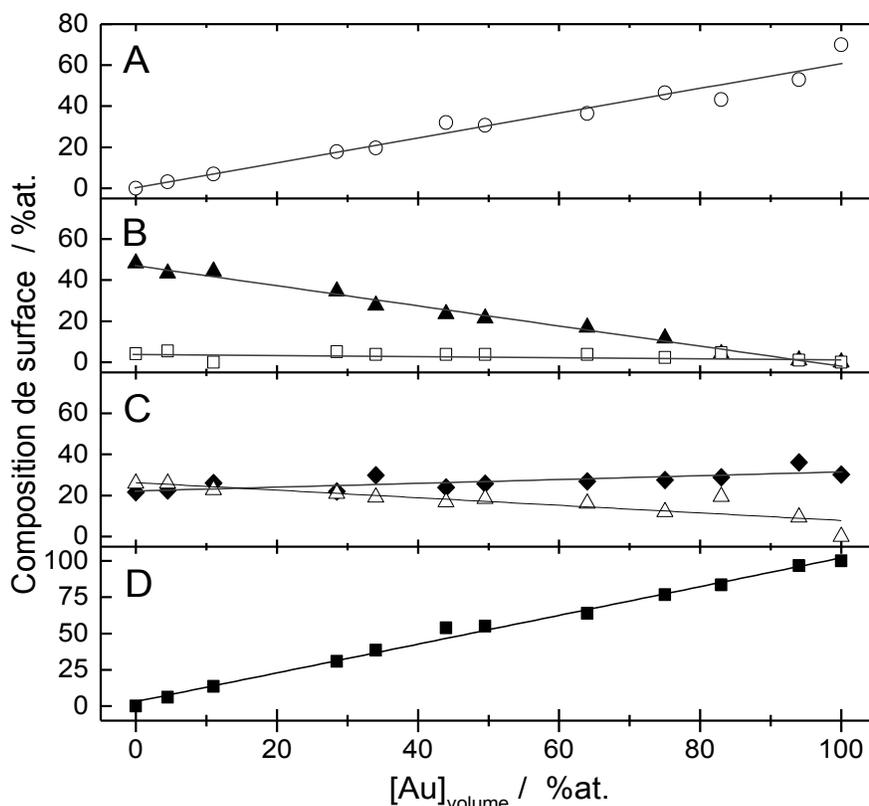
### 5.3.2.3 Caractérisation de surface via l'XPS

Des analyses XPS ont été pratiquées dans le but de déterminer la composition et la structure électronique à la surface des films minces  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$ . Des spectres XPS typiques des niveaux de cœur Au 4f et Rh 3d pour des films  $\text{Au}_{100}$ ,  $\text{Au}_{75}\text{Rh}_{25}$ ,  $\text{Au}_{50}\text{Rh}_{50}$ ,  $\text{Au}_{30}\text{Rh}_{70}$ , et  $\text{Rh}_{100}$  tels que préparés sont représentés à la figure 5.14. La région Au 4f du film  $\text{Au}_{100}$  (fig. 5.14A) est constituée de deux pics bien résolus, déconvolués en un doublet spin-orbite unique, localisés à  $84,0 \pm 0,1$  eV (Au 4f<sub>7/2</sub>) et  $87,6 \pm 0,1$  eV (Au 4f<sub>5/2</sub>). Ce doublet peut être assigné à Au dans son état métallique non oxydé ( $\text{Au}^0$ ), en accord avec la littérature [17]. La région Rh 3d du film  $\text{Rh}_{100}$  (fig. 5.14H) montre la présence de Rh métallique et oxydé, et la déconvolution des pics s'est effectuée en utilisant deux doublets spin-orbite, correspondant à deux espèces distinctes de Rh. Le premier doublet, situé à  $307,6 \pm 0,1$  eV (Rh 3d<sub>5/2</sub>) et  $312,3 \pm 0,1$  eV (Rh 3d<sub>3/2</sub>) est assigné à la phase métallique de Rh ( $\text{Rh}^0$ ), en accord avec la littérature [17]. Le second doublet spin-orbite situé à  $308,7 \pm 0,1$  eV (Rh 3d<sub>5/2</sub>) et  $313,8 \pm 0,1$  eV (Rh 3d<sub>3/2</sub>) est attribué à l'oxyde  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Tous les spectres XPS ont été analysés en employant la même procédure où la déconvolution des pics s'est faite en utilisant un doublet spin-orbite unique pour le niveau de cœur Au 4f et deux doublets pour Rh 3d.



**Figure 5.14** : Spectres XPS de niveaux de cœur enregistrés pour des films minces  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}/\text{C}$ . Les niveaux de cœur Au 4f (A–D) et Rh 3d (E–H) sont représentés. La composition des films est (A)  $x = 100$ , (B)  $x = 75$ , (C)  $x = 50$ , (D)  $x = 30$ , (E)  $x = 75$ , (F)  $x = 50$ , (G)  $x = 30$ , et (H)  $x = 0$ .

Une analyse quantitative de la concentration de surface de C, O, Au,  $\text{Rh}_{\text{métal}}$ , et  $\text{Rh}_{\text{oxyde}}$  ( $(\text{C})_s$ ,  $(\text{O})_s$ ,  $(\text{Au})_s$ ,  $(\text{Rh})_s$  métal, et  $(\text{Rh})_s$  oxy respectivement) a été obtenue en mesurant l'aire sous les pics C 1s, O 1s, Au 4f, et Rh 3d. La concentration atomique en surface de chacun des éléments a été estimée en prenant en considérant l'aire sous les pics de chaque élément ainsi que leur facteur de sensibilité relative correspondant (fig. 5.15)

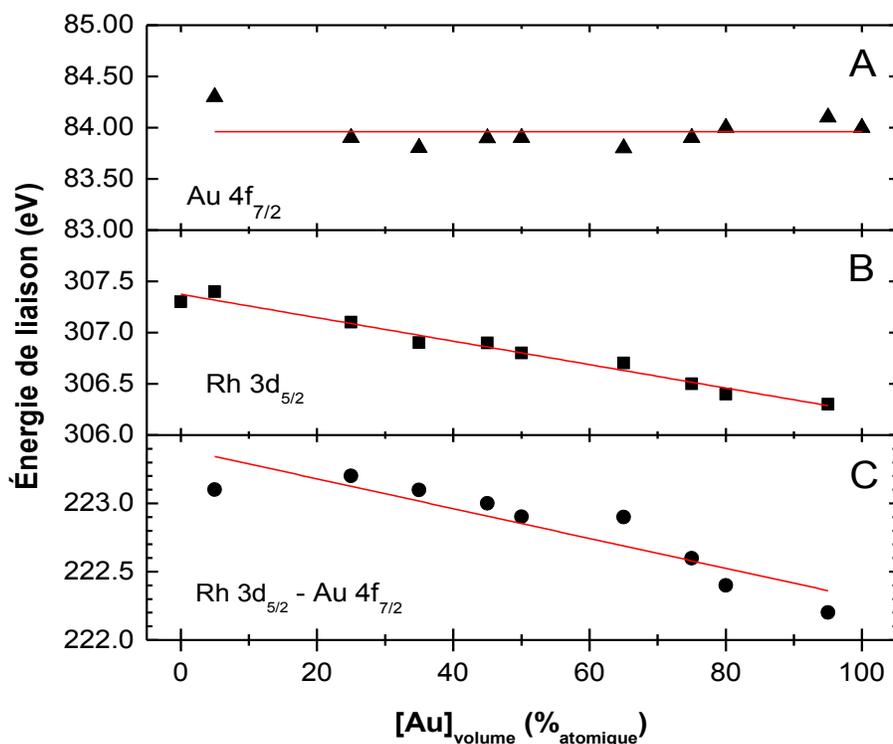


**Figure 5.15 :** Variation de la composition atomique à la surface des films minces  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}/\text{C}$  par rapport à leur contenu de volume en Au ( $x$ ). **(A)**  $(\text{Au})_s / ((\text{Au})_s + (\text{Rh})_s + (\text{C})_s + (\text{O})_s)$  (cercles vides), **(B)**  $(\text{Rh})_{s \text{ métal}} / ((\text{Rh})_{s \text{ métal}} + (\text{Rh})_{s \text{ oxy}} + (\text{C})_s + (\text{O})_s)$  (triangles pleins) et  $(\text{Rh})_{s \text{ oxy}} / ((\text{Rh})_{s \text{ métal}} + (\text{Rh})_{s \text{ oxy}})$  (carrés vides), **(C)**  $(\text{C})_s / ((\text{Au})_s + (\text{Rh})_s + (\text{C})_s + (\text{O})_s)$  (losanges pleins) et  $(\text{O})_s / ((\text{Au})_s + (\text{Rh})_s + (\text{C})_s + (\text{O})_s)$  (triangles vides), et **(D)**  $(\text{Au})_s / ((\text{Rh})_{s \text{ métal}} + (\text{Rh})_{s \text{ oxy}})$ .

L'analyse XPS des films minces  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}/\text{C}$  montre qu'il y a une variation linéaire de  $(\text{Au})_s$  et  $(\text{Rh})_{s \text{ métal}}$  en relation avec  $x$  (fig. 5.15A,B). À l'opposé, le rapport  $(\text{Rh})_{s \text{ oxy}} / ((\text{Rh})_{s \text{ métal}} + (\text{Rh})_{s \text{ oxy}})$  est  $\sim 5\%$  et ne change pas avec la composition  $x$  des films minces (fig. 5.15B, (carrés vides)), ce qui indique que l'oxydation de Rh est limitée et fort probablement due à l'exposition à l'atmosphère. De même, la quantité de C en surface croît légèrement avec  $x$ , alors que celle de O montre une légère décroissance (fig. 5.15C). La présence de C et O à la surface des films minces est principalement de la contamination provenant de l'atmosphère ambiante.

Le contenu relatif de Au et Rh à la surface des films est donné par  $(Au)_s / ((Rh)_s \text{ métal} + (Rh)_s \text{ oxy})$ . Tel que présenté à la figure 5.15D, la variation du contenu de Au en surface est linéaire et directement proportionnelle à la composition de volume. La pente de cette régression linéaire est 1,00, indiquant une composition homogène entre la surface et le volume des films minces  $Au_xRh_{100-x}$ . Ceci vient donc confirmer que les films  $Au_xRh_{100-x}$  générés par la CBPLD ne présentent aucun effet de ségrégation.

Les énergies de liaison,  $E_b$ , de Au  $4f_{7/2}$  et Rh  $3d_{5/2}$  ont été tracées en relation avec  $x$ , sur un graphique à la figure 5.16A,B, respectivement. Les valeurs  $E_b$  associées aux deux pics montrent un décalage linéaire par rapport à la composition  $x$  des films minces  $Au_xRh_{100-x}$ . Dans le cas du pic Au  $4f_{7/2}$ , le décalage est faible (de 84,0 à ~83,8 eV) lorsque  $x$  passe de 100 à 25 (fig. 5.16A). Un décalage plus important est observé avec le pic Rh  $3d_{5/2}$ , où  $E_b$  décroît de 307,3 à 306,5 eV lorsque  $x$  passe de 0 à 95 (fig. 5.16B). Pour souligner le fait que ces décalages sont authentiques et ne correspond pas à un effet de charge, un graphique de la différence entre les énergies de liaison de Rh  $3d_{5/2}$  et Au  $4f_{7/2}$ ,  $\Delta E_b$ , a également été tracé (fig. 5.16C). Ce graphique montre clairement la décroissance de  $\Delta E_b$  de 223,3 à 222,4 eV lorsque la valeur de  $x$  passe de 5 à 95. Ce type de variation de  $\Delta E_b$  ne se produirait pas si la surface des films minces était composée de petits domaines de Au entourés de petits domaines de Rh (mixture de Au et Rh). Il s'agit donc d'une indication claire que les atomes Au et Rh sont alliés dans l'entièreté de chaque film mince.



**Figure 5.16 :** Énergies de liaison ( $E_b$ ) des composantes métalliques des films minces  $Au_xRh_{100-x}/C$  en relation avec leur contenu de volume en Au : **(A)**  $Au\ 4f_{7/2}$  et **(B)**  $Rh\ 3d_{5/2}$ . Dans **(C)** est tracée la différence  $\Delta E_b$  ( $Rh\ 3d_{5/2} - Au\ 4f_{7/2}$ ).

### 5.3 Résumé

En résumé, des alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  et  $Au_xRh_{100-x}$  ont été fabriqués avec succès par CBPLD sur l'entière région de compositions  $0 < x < 100$ , indépendamment de l'immiscibilité de ces métaux aux conditions de déposition dans lesquelles les synthèses ont été effectuées. Il a été démontré à partir des mesures par microbalance au quartz que la connaissance des taux de déposition des métaux et de la fluence des faisceaux laser permet de contrôler avec facilité et précision la composition des films minces. Les analyses de caractérisation physico-chimiques ont confirmé la synthèse de solutions solides de phase unique cfc et de composition volume – surface homogène. La nature métastable des alliages a été démontrée par l'application d'un traitement thermique sur un échantillon  $Au_{50}Rh_{50}$  qui a provoqué la ségrégation des métaux, causant la phase cfc de départ de disparaître entièrement pour former deux phases cfc distinctes.

Nonobstant, à la température de la pièce, aucune évolution de la structure n'a été observée sur une période d'un an. Les analyses par XPS des niveaux de cœur révèlent un décalage des énergies de liaison par rapport à la stœchiométrie des solutions solides. Les comportements observés traduisent un effet électronique dans lequel le centre de gravité des niveaux électroniques occupés respectif des métaux se déplace en réponse à la composition de la maille cristalline. Il est finalement à mentionner que les résultats expérimentaux décrits dans le présent chapitre ont été l'objet de publications scientifiques [28,29].

## 5.4 Références

- 1 de Vooy A. C. A., Koper M. T. M., van Santen R. A. & van Veen J. A. R. (2001) The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 506(2), 127–137.
- 2 Novell-Leruth G., Valcárcel A., Pérez-Ramírez J. & Ricart J. M. (2007) Ammonia dehydrogenation over platinum-group metal surfaces. structure, stability, and reactivity of adsorbed  $\text{NH}_x$  species. *J. Phys. Chem. C*, 111(2), 860–868.
- 3 Huang W., Lai W. & Xie D. (2008) First-principles study of decomposition of  $\text{NH}_3$  on Ir(100). *Surf. Sci.*, 602(6), 1288–1294.
- 4 Liu R., Shen W., Zhang J. & Li M. (2008) Adsorption and dissociation of ammonia on Au(111) surface : A density functional theory study. *Appl. Surf. Sci.*, 254(18), 5706–5710.
- 5 López N., García-Mota M. & Gómez-Díaz J. (2008)  $\text{NH}_3$  oxidation on oxygen-precovered Au(111) : A density functional theory study on selectivity. *J. Phys. Chem. C*, 112(1), 247–252.
- 6 Bharadwaj S. R., Tripathi S. N. & Chandrasekharaiah, M. S. (1995) The Ir-Pt (iridium-platinum) system. *J. Phase Equilib.*, 16(5), 460–464.
- 7 Okamoto H. & Massalski T. B. (1984) The Au-Rh (gold-rhodium) system *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 5(4), 384–387.
- 8 Irissou E., Laplante F., Garbarino S., Chaker M. & Guay D. (2010) Structural and electrochemical characterization of metastable PtAu bulk and surface alloys prepared by crossed-beam pulsed laser deposition. *J. Phys. Chem. C*, 114(5), 2192–2199.
- 9 Hamel C., Garbarino S., Irissou E., Bichat M.-P. & Guay D. (2010) Structural and electrochemical properties of nanocrystalline PtRu alloys prepared by crossed-beam pulsed laser deposition. *J. Phys. Chem. C*, 114(11), 18931–18939.
- 10 Imbeault R., Pereira A., Garbarino S. & Guay D. (2010) Oxygen reduction kinetics on  $\text{Pt}_x\text{Ni}_{100-x}$  thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 157(7), B1051–B1058.
- 11 Galipaud J., Martin M. H., Roué L., & Guay D. (2013) Measurement of hydrogen solubility in  $\text{Pd}_{100-x}\text{Cu}_x$  thin films prepared by pulsed laser deposition: an electrochemical in situ XRD analysis. *J. Phys. Chem. C*, 117(6), 2688–2698.

- 12 Denton A. R. & Ashcroft N. E. (1991) Vegard's law. *Phys. Rev. A*, 43(6), 3161–3164.
- 13 Raub E. (1959) Metals and alloys of the platinum group. *J. Less-Common Met.*, 1(1) 3–18.
- 14 Le Page Y., Bock C. & Rodgers J.R. (2006) Small step graphs of cell data versus composition for ccp solid-solution binary alloys : Application to the (Pt,Ir), (Pt,Re) and (Pt,Ru) systems. *J. Alloys Compd*, 422(1–2), 164–172.
- 15 Every A. G. & McCurdy A. K. Table 3. Cubic system. Elements. *The Landolt-Börnstein Database*. Nelson D. F. (Edit.) Springer Materials. <http://www.springermaterials.com>. DOI : 10.1007/10046537\_8.
- 16 Ertl G. (1997) Dynamics of catalytic processes on atomic and mesoscopic scale. *Appl. Surf. Sci.*, 121–122, 20–25.
- 17 Wagner C. D., Roggs W. M., Davis L. E. & Moulder J. F. (1979) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 1<sup>st</sup> ed. Muilenberg G. E. (Edit.) Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Mn, USA. 190 p.
- 18 Radev I., Topalov G., Lefterova E., Ganske G., Schnakenberg U., Tsotridis G. & Slavcheva E. (2012) Optimization of platinum/iridium ratio in thin sputtered films for PEMFC cathodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(9), 7730–7735.
- 19 Olovsson W., Göransson C., Pourovskii L. V., Johansson B., & Abrikosov I. A. (2005) Core-level shifts in fcc random alloys: A first-principles approach. *Phys. Rev. B*, 72(6), 064203, 12p.
- 20 Lee Y.-S., Lim K.-Y., Chung Y.-D., Whang C.-N. & Jeon Y. (2000) XPS core-level shifts and XANES studies of Cu–Pt and Co–Pt alloys. *Surf. Interface Anal.*, 30(1), 475–478.
- 21 Weinert M. & Watson R. E. (1995) Core-level shifts in bulk alloys and surface adlayers. *Phys. Rev. B*, 51(23), 17158–17167.
- 22 Goyhenex C. & Tréglia G. (2011) Unified picture of *d*-band and core-level shifts in transition metal alloys. *Phys. Rev. B*, 83(7), 075101, 4p.
- 23 Marot L., Schoch R., Steiner R., Thommen V., Mathys, D. & Meyer, E. (2010) Rhodium and silicon system : II. Rhodium silicide formation. *Nanotechnology*, 21(36), 365707, 6p.
- 24 Riabinina D., Irissou E., Le Drogoff B., Chaker, M. & Guay D. (2010) Validity limits for on-substrate and in-flight nanoparticle growth modes in pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 108(3), 034322, 6p.

- 25 Irissou E., Le Drogoff B., Chaker M. & Guay, D. (2002) Correlation between plasma expansion dynamics and gold-thin film structure during pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 80(10), 1716–1718.
- 26 Irissou E., Le Drogoff B., Chaker M. & Guay D. (2003) Influence of the expansion dynamics of laser-produced gold plasmas on thin film structure grown in various atmospheres. *J. Appl. Phys.*, 94(8), 4796–4802.
- 27 Irissou E., Le Drogoff B., Chaker M. Trudeau M. & Guay D. (2004) Nanostructured gold thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Mater. Res.*, 19(3), 950–958.
- 28 Imbeault R., Reyter D., Garbarino S., Roué L. & Guay D. (2012) Metastable  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  thin films prepared by pulsed laser deposition for the electrooxidation of methanol. *J. Phys. Chem. C*, 116(8), 5262–5269.
- 29 Imbeault R., Finkelstein D., Reyter D., Garbarino S., Roué L. & Guay D. (2014) Kinetically stable  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  alloy thin films prepared by pulsed laser deposition: Oxidation of  $\text{NH}_3$  and poisoning resistance. *Electrochim. Acta*, 142, 289–298.

# CHAPITRE 6 : APPLICATION DES ALLIAGES

## $Au_xRh_{100-x}$ et $Pt_xIr_{100-x}$ POUR L'ÉLECTROOXYDATION DE $NH_3$

### 6.1 Introduction

Le projet de doctorat sur l'étude de la catalyse de l'électrooxydation de  $NH_3$  avait pour objectifs principaux : *i)* apporter une meilleure compréhension sur le mécanisme réactionnel ainsi que sur la dépendance de ce dernier par rapport à la nature et l'état de la surface des catalyseurs; *ii)* identifier les causes de l'empoisonnement des électrodes et concevoir une procédure de décontamination électrochimique *in situ* permettant de prolonger la vie active des électrodes; *iii)* procéder à des combinaisons bimétalliques dans le but de créer un effet électronique permettant de diminuer la surtension d'activation de la réaction d'oxydation de  $NH_3$ , favoriser davantage la sélectivité mécanistique pour la formation de  $N_2$  comme produit principal et minimiser le phénomène d'empoisonnement des électrodes. Il a été démontré au chapitre 5 que des alliages métastables  $Au_xRh_{100-x}/C$  et  $Pt_xIr_{100-x}/C$  sous forme de films minces ont été synthétisés par CBPLD sur l'entière région de composition  $0 < x < 100$ . Un effet électronique en fonction de la composition a également été confirmé pour les deux types d'alliages.

Dans le présent chapitre, les performances électrocatalytiques de séries d'alliages  $Au_xRh_{100-x}/C$  et  $Pt_xIr_{100-x}/C$  sont évaluées pour la réaction d'oxydation de  $NH_3$  et une relation avec leur composition métallique est établie. La détermination du comportement électrocatalytique des catalyseurs est effectuée à partir de mesures de voltampérométrie cyclique (VC) et la chronoampérométrie (CA) est utilisée pour estimer leur susceptibilité à l'empoisonnement. Une analyse de caractérisation de la surface des électrodes suite à l'ensemble des expériences électrochimiques est également présentée afin de démontrer la stabilité des alliages.

## 6.2 Procédures expérimentales

Les propriétés électrocatalytiques des films minces  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  et  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  ont été évaluées à partir du montage électrochimique décrit au chapitre 4. Toutes les études électrochimiques ont été conduites à la température de la pièce dans des solutions aqueuses de 0,1 M NaOH (ACS reagent, 97 %, Fisher Scientific) et 0,1 M NaOH + 0,1 M  $\text{NH}_3$ , cette dernière ayant été préparée à partir de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (ACS reagent, 99,6 %, Fisher Scientific). Les solutions ont été préparées avec de l'eau désionisée (Millipore, > 18 M $\Omega$  cm). Avant chaque expérience, les solutions électrolytes ont été purgées avec de l'argon ultrapur (Argon N5,0, Praxair) pour une durée de 30 minutes afin de minimiser la présence d'oxygène (induisant un courant cathodique parasite) dans l'électrolyte. Un léger flux d'argon a été maintenu au-dessus de la solution lors de l'acquisition des données électrochimiques. Les mesures électrochimiques ont été prises à partir d'une référence Hg/HgO, mais tous les potentiels dans le présent chapitre sont rapportés à l'échelle de l'électrode réversible à l'hydrogène (ERH).

Avant la prise des mesures (VC ou CA), les électrodes ont tout d'abord subi un nettoyage électrochimique par VC dans une solution électrolyte aqueuse de 0,1 M NaOH, entre -0,02 V et +0,83 V vs ERH, à une vitesse de balayage de 50 mV  $\cdot$  s<sup>-1</sup>. Les balayages potentiodynamiques cycliques ont été appliqués de façon continue jusqu'à l'obtention de voltammogrammes stables. La solution a été ensuite remplacée par l'électrolyte 0,1 M NaOH + 0,1 M  $\text{NH}_3$ , purgé à l'argon. Des mesures de VC ont été pratiquées entre -0,02 V et +0,83 V vs ERH, à 50 mV  $\cdot$  s<sup>-1</sup> afin de déterminer le profil électrochimique des électrodes pour l'oxydation de  $\text{NH}_3$ . Ces expériences ont été immédiatement suivies par une procédure de désempoisonnement des électrodes qui sera décrite dans la section 6.3.2.2. Pour faire un suivi sur l'empoisonnement en surface des catalyseurs, des mesures de CA ont également été effectuées, en appliquant des potentiels anodiques dans la région d'oxydation de  $\text{NH}_3$ , déterminée au préalable par la VC, sur des périodes de 20 minutes.

## 6.3 Résultats et discussion

### 6.3.1 Catalyse de l'électrooxydation de $\text{NH}_3$ par les électrodes $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$

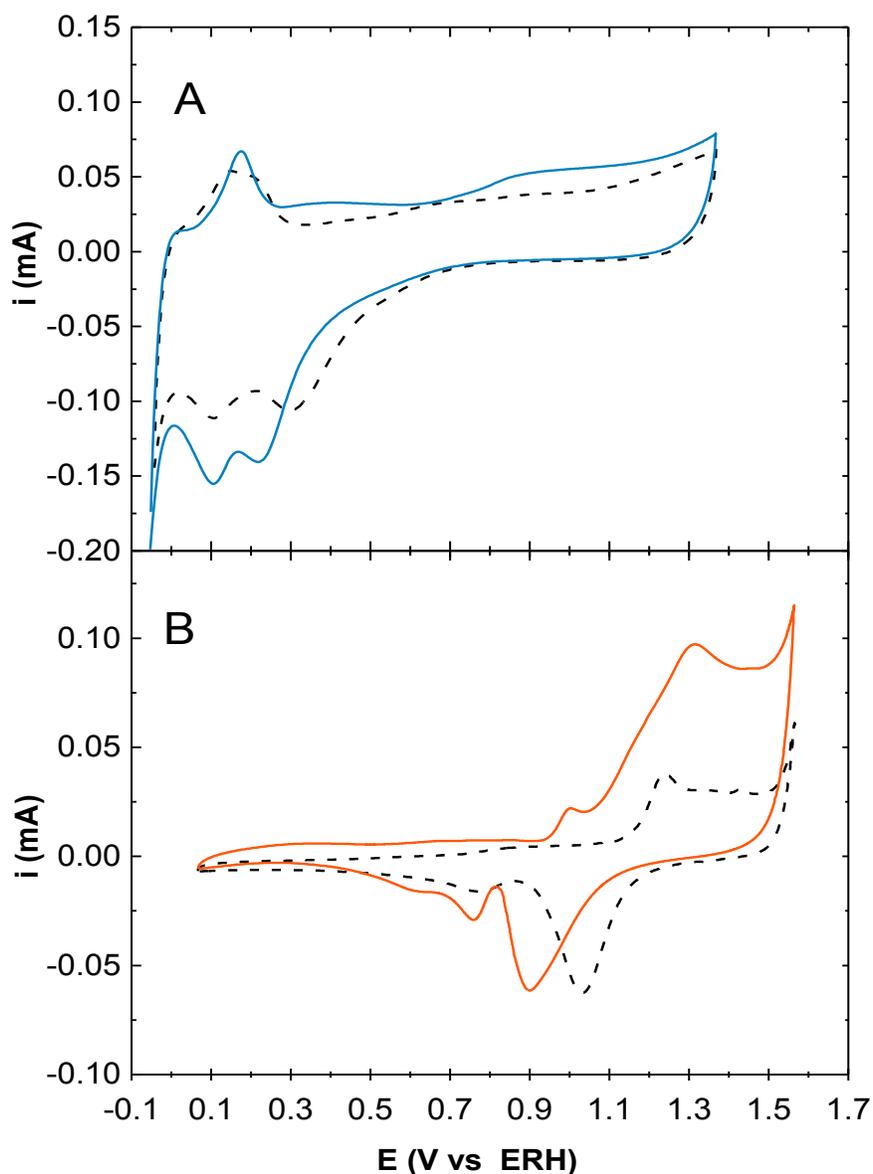
Afin de vérifier que les alliages  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  préparés par CBPLD possèdent des propriétés électrocatalytiques pour l'oxydation de  $\text{NH}_3$ , leur comportement électrochimique a été étudié par une série d'expériences de VC. Les résultats expérimentaux n'ont toutefois démontré aucune influence positive de l'alliage entre Au et Rh, indiquant que l'effet électronique observé par la formation des alliages métastable (chapitre 5) n'a pas eu l'effet catalytique espéré.

#### 6.3.1.1 Analyses par VC

##### 6.3.1.1.1 Oxydation de $\text{NH}_3$ sur les électrodes Rh et Au

La figure 6.1 présente les profils voltampérométriques illustrant les comportements catalytiques de Rh (A) et Au (B) pour l'oxydation de  $\text{NH}_3$ . Les mesures de VC ont été effectuées à partir de disques métalliques purs Rh et Au respectivement, dans le but d'obtenir des signaux clairs, sans les interférences du substrat de carbone observées avec les alliages  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  (fig. 6.2). Les profils voltampérométriques obtenus avec Rh et Au en présence de  $\text{NH}_3$  sont en accord avec les recherches de de Vooy *et al.* [1,2]. Les voltammogrammes de l'électrode Rh (fig. 6.1A) indiquent que la présence de  $\text{NH}_3$  dans l'électrolyte ne produit que de très faibles courants. Le balayage anodique du potentiel présente trois régions manifestant une faible activité catalytique, situées respectivement entre *i*) +0,03 V et +0,27 V, *ii*) +0,27 V et +0,65 V, *iii*) +0,65 V et *ca.* +1,20 V. Le profil du balayage cathodique est quant à lui presque identique à celui dans la solution de 0,1 M NaOH, avec l'exception du pic de réduction des oxydes de Rh pour lequel la présence de  $\text{NH}_3$  semble provoquer un décalage négatif de sa position. Il est également à noter qu'en solution de  $\text{NH}_3$ , la génération de gaz à la surface de l'électrode n'a été observée à aucun moment. de Vooy *et al.* [1] ont également observé une activité catalytique très faible de Rh pour l'oxydation de  $\text{NH}_3$ . Ils ont rapporté le même changement dans les pics des hydrures entre 0 V et +0,25 V, qui se traduit en un courant de pic maximal,  $i_p$ , légèrement plus élevé qu'en l'absence de  $\text{NH}_3$ . Ils attribuent ce changement à la réaction de déshydrogénation de  $\text{NH}_3$  menant à la formation de l'azote atomique,  $\text{N}_{(\text{ads})}$ . Ils suggèrent que le bas potentiel de déshydrogénation de  $\text{NH}_3$  et le faible courant généré sont le résultat direct de la force de liaison élevée de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  sur Rh, favorisant une réaction rapide de  $\text{NH}_{3(\text{ads})}$  et un empoisonnement immédiat de la surface de l'électrode [1]. Leur analyse de la réaction de  $\text{NH}_3$  sur Rh n'est cependant que partielle. Les

auteurs ne font aucune mention de possibles réactions entre  $\text{NH}_3_{(\text{ads})}$  (et ses intermédiaires) avec les oxydes métalliques en surface. Par analyse DEMS (*differential electrochemical mass spectrometry*), ils ont rapporté la détection de faibles quantités de  $\text{N}_2$  générées entre +0,30 V et +0,80 V. Cette région correspond de près à la large bande anodique de faible intensité observée à la figure 6.1A. Elle coïncide également avec la formation du premier oxyde Rh(III) en surface (suggéré d'être  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  ou  $\text{RhO}(\text{OH})$ ) [3-5]. Considérant que leurs analyses DEMS ne semblent pas avoir détecté de  $\text{N}_2$  aux potentiels  $< +0,30$  V, cela tend à supporter la réaction de déshydrogénation de  $\text{NH}_3$  en  $\text{N}_{(\text{ads})}$ , mais une possible contribution de la part d'oxydes métalliques à la réaction de  $\text{NH}_3$  dans cette zone est également à considérer. Il est à noter que le lien direct entre la réaction d'oxydation de  $\text{NH}_3$  et la présence d'oxydes à la surface de l'électrode (Pt) a été clairement démontré par Gerischer *et al.* [6] et plus récemment par le groupe du Professeur Daniel Guay [7]. Nous ignorons toutefois les réactions qui se produisent à la surface de l'électrode Rh, ainsi que les produits qui sont majoritairement formés aux différents potentiels via l'oxydation de  $\text{NH}_3$ . Les causes du décalage du pic de réduction des oxydes de Rh, observé à la figure 6.1A, sont également inconnues. Les données expérimentales sont insuffisantes pour affirmer ou contredire le mécanisme Gerischer–Mauerer sur Rh. Des recherches plus approfondies sont nécessaires.



**Figure 6.1 :** Voltammogrammes ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'électrodes métalliques **(A)** Rh et **(B)** Au en solutions de  $0,1 \text{ M NaOH}$  (ligne en tirets) et  $0,1 \text{ M NH}_3 + 0,1 \text{ M NaOH}$  (ligne pleine).

Sur l'électrode Au, l'oxydation de  $\text{NH}_3$  se produit aux potentiels anodiques  $> +0,90 \text{ V}$ , qui coïncide avec l'apparition des oxydes à la surface de l'électrode (fig. 6.1B). La réaction de  $\text{NH}_3$  est caractérisée sur le balayage anodique par un petit pic d'oxydation situé entre  $+0,96 \text{ V}$  et  $+1,04 \text{ V}$ , qui est immédiatement suivi d'un large pic s'étendant entre  $+1,04 \text{ V}$  et *ca.*  $+1,45 \text{ V}$ . Sur le balayage cathodique, un décalage négatif des pics de réduction des oxydes à la surface de

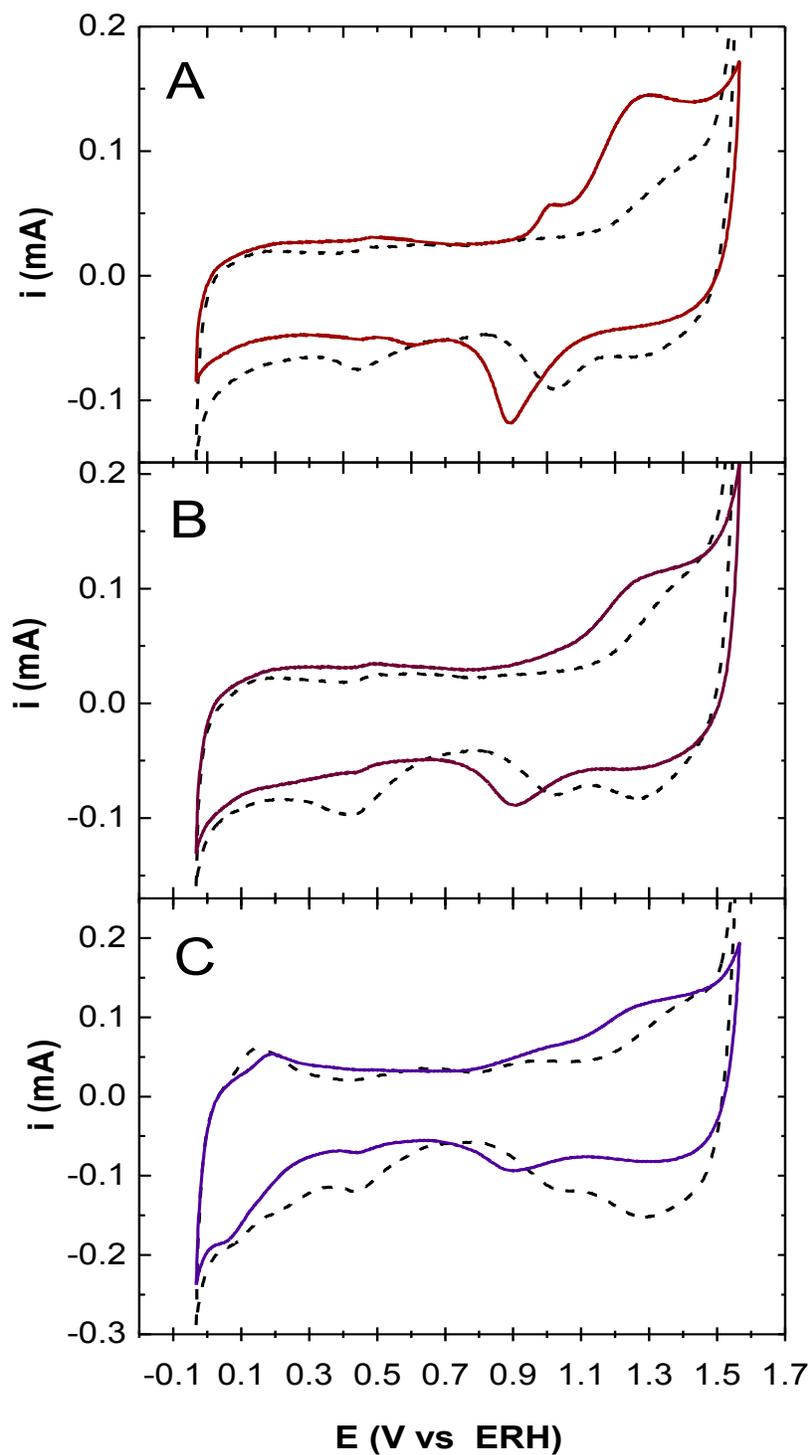
l'électrode Au est observé. La génération de gaz à la surface de l'électrode n'a pas été observée ou était trop faible pour être observable. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de de Vooy *et al.* [1,2]. À partir d'analyses de surface DEMS et SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy), les auteurs arrivent à la conclusion que le mécanisme Gerischer–Mauerer de l'oxydation de  $\text{NH}_3$  n'est pas respecté sur l'électrode Au. Ils attribuent les pics d'oxydation aux potentiels  $> +0,90$  V à l'électrodissolution du métal en surface et à la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  [1,2]. Dû à une force de liaison trop faible sur Au, la formation de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  ne serait pas favorisée et la déshydrogénation de  $\text{NH}_{3(\text{ads})}$  ne se produit pas.  $\text{NH}_3$  aurait plutôt tendance à former des complexes avec les ions métalliques ( $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ ), favorisant ainsi l'électrodissolution du métal en surface. Les auteurs ont également rapporté la détection de  $\text{N}_2\text{O}$ , mais aucune trace de  $\text{N}_2$ . Ils font également un lien entre le décalage négatif des pics de réduction des oxydes d'or et la stabilité accrue des complexes  $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$  formés au cours de la dissolution [2]. Il est intéressant de constater que des décalages négatifs au niveau des pics de réduction des oxydes se produisent à la fois sur Au et Rh. Suivant le raisonnement de de Vooy *et al.* [2], cela impliquerait la formation d'espèces chimiques stables entre  $\text{NH}_3$ , ou des intermédiaires, et les cations métalliques à la surface de l'électrode Rh. Nos données expérimentales actuelles ne permettent pas de vérifier avec certitude les affirmations de la littérature concernant les comportements électrocatalytiques de Rh et Au pour l'oxydation de  $\text{NH}_3$ .

#### 6.3.1.1.2 Oxydation de $\text{NH}_3$ sur les alliages $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$

À partir des comportements électrochimiques observés avec les électrodes Rh et Au en présence de  $\text{NH}_3$ , des alliages  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  ont été produits avec l'objectif de provoquer un décalage des pics d'oxydation observés, voire même favoriser l'apparition d'un nouveau pic de courant faradique correspondant à la réaction d'oxydation de  $\text{NH}_3$  en  $\text{N}_2$ . La figure 6.2 présente trois exemples de voltammogrammes correspondant aux alliages  $\text{Au}_{75}\text{Rh}_{25}$  (A),  $\text{Au}_{50}\text{Rh}_{50}$  (B) et  $\text{Au}_{25}\text{Rh}_{75}$  (C). Les voltammogrammes sont inclinés et manifestent un courant capacitif élevé. Il s'agit d'un phénomène caractéristique aux substrats de graphite sur lesquelles les films minces ont été déposés. Les voltammogrammes indiquent toutefois clairement que dans tous les cas, aucun comportement électrocatalytique d'alliage ne s'est manifesté de la part des films  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  dans la solution de  $\text{NH}_3$ . Les figures 6.2A et B montrent des pics d'oxydation et de réduction caractéristiques de Au à  $\geq +0,90$  V en présence de  $\text{NH}_3$  (fig. 6.1B), alors que la figure

6.2C exhibe plus clairement des pics caractéristiques de Rh dans la région  $< +0,30$  V (fig. 6.1A). Aucun décalage résultant de la formation des alliages n'a été observé. Seule l'intensité des  $i_p$  ont montré des variations par rapport à la composition des films minces, en relation directe avec la quantité de chaque métal à la surface des électrodes. L'alliage de Au et Rh n'a pas non plus favorisé l'apparition de nouveaux pics d'oxydation de  $\text{NH}_3$ . Dans tous les cas, Au et Rh ont manifesté des comportements électrochimiques indépendants l'un de l'autre. La dénaturation des alliages en surface due à la présence de  $\text{NH}_3$  est une possibilité à considérer. Les profils voltampérométriques dans la région  $\geq +0,90$  V des alliages (fig. 6.2) sont presque identiques au profil du disque Au dans la même région de potentiel (fig. 6.1B). En supposant que l'électrodissolution des atomes Au ait lieu, tel que suggéré par de Vooy *et al.* [1,2], il est fort probable que la nature de la surface des films  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  ait été significativement modifiée, provoquant la perte du comportement d'alliage. Cela demeurerait à être confirmé par des analyses de caractérisation à la surface de ces électrodes.

Il est important de mentionner que compte tenu des faibles performances électrocatalytiques observées de la part des électrodes  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}/\text{C}$  pour l'oxydation de  $\text{NH}_3$ , leur étude à cette application ne s'est pas poursuivie plus loin. Nous avons toutefois examiné leur activité électrocatalytique avec d'autres carburants et avons découvert des améliorations importantes pour l'oxydation du méthanol. L'électrochimie du méthanol sur  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  ne sera cependant pas abordée dans la présente thèse, car cela sort du contexte de la recherche qui est l'oxydation de  $\text{NH}_3$ . Les détails de l'oxydation du méthanol sur  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  peuvent être trouvés dans cette publication [8].



**Figure 6.2 :** Voltammogrammes ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'électrodes CBPLD (A)  $\text{Au}_{75}\text{Rh}_{25}/\text{C}$ , (B)  $\text{Au}_{50}\text{Rh}_{50}/\text{C}$  et (C)  $\text{Au}_{25}\text{Rh}_{75}/\text{C}$ , représentatifs du comportement des alliages  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  en solutions de  $0,1 \text{ M NH}_3 + 0,1 \text{ M NaOH}$  (ligne pleine) et  $0,1 \text{ M NaOH}$  (ligne en tirets).

### 6.3.2 Catalyse de l'électrooxydation de $\text{NH}_3$ par les électrodes $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$

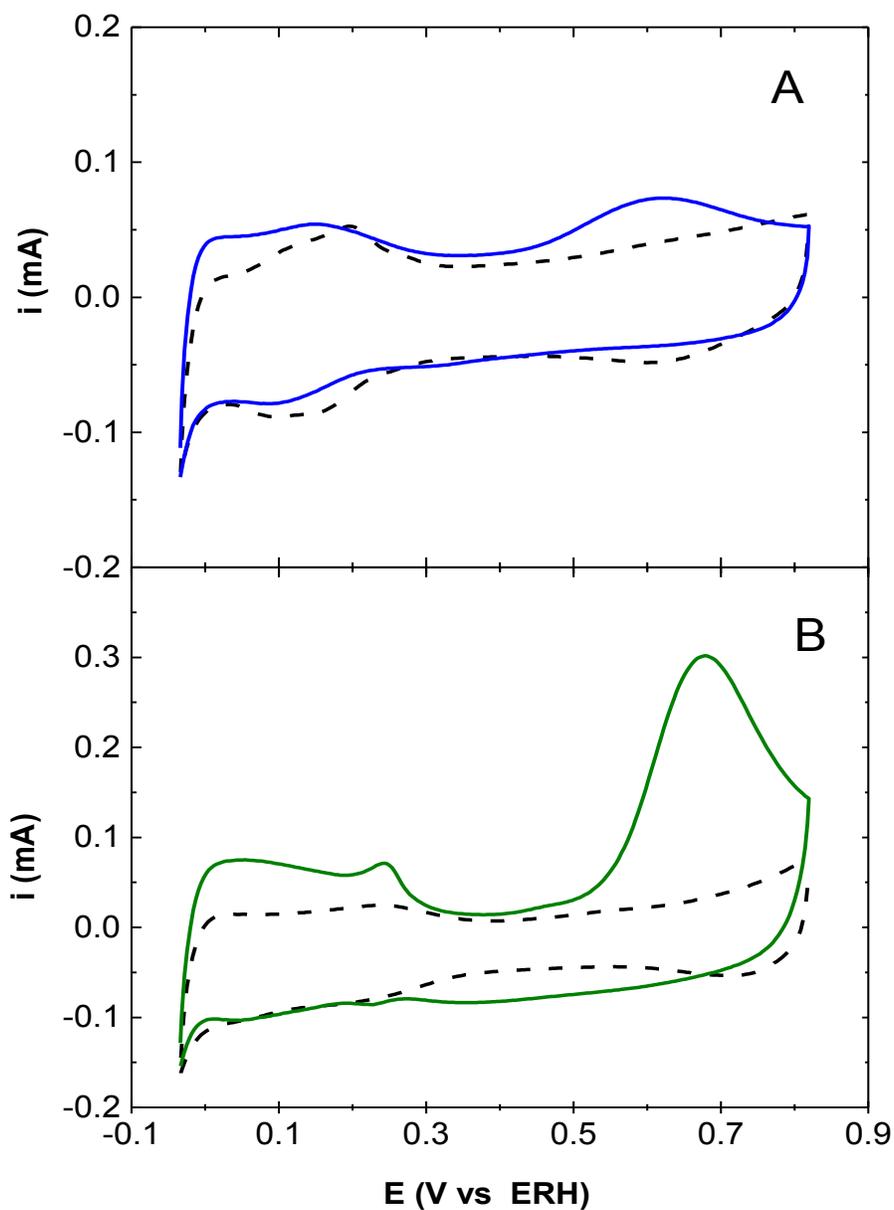
Le comportement catalytique des alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  pour l'oxydation de  $\text{NH}_3$  a d'abord été exploré par VC. Leur susceptibilité face à l'empoisonnement a ensuite été évaluée à partir de mesures de CA. Nous tenterons d'expliquer les comportements uniques observés avec certains des alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ , dans le contexte d'un effet électronique et d'un possible mécanisme bifonctionnel.

#### 6.3.2.1 Analyses par VC

##### 6.3.2.1.1 Oxydation de $\text{NH}_3$ sur les électrodes $\text{Pt}_{100}$ et $\text{Ir}_{100}$

Dans le but d'assister à la compréhension du comportement des alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ . Les voltammogrammes correspondant à l'oxydation de  $\text{NH}_3$  (0,1 M  $\text{NH}_3$  + 0,1 M NaOH) sur des électrodes  $\text{Ir}_{100}$  et  $\text{Pt}_{100}$  produites par la CBPLD sont présentés à la figure 6.3. Les voltammogrammes d'arrière-plan en solution 0,1 M NaOH son également inclus afin de distinguer les courants faradiques générés à partir de l'oxydation de  $\text{NH}_3$  de la chimie de surface des électrodes. Le courant d'oxydation de  $\text{NH}_3$  est apparent entre +0,43 V et +0,82 V. Des bulles de gaz se forment rapidement à la surface de l'électrode à l'intérieur de cette région de potentiels. Il fut rapporté que le courant enregistré correspond à l'oxydation de  $\text{NH}_3$  en  $\text{N}_2$  ainsi qu'en  $\text{N}_{(\text{ads})}$  [9,10]. Il est immédiatement clair à partir la figure 6.3 que l'oxydation de  $\text{NH}_3$  sur Ir produit considérablement moins de courant qu'avec le catalyseur de Pt, d'un facteur de  $\sim 5$ . Cependant, l'oxydation de  $\text{NH}_3$  sur Ir débute à +0,43 V, comparativement à +0,51 V sur Pt. L'oxydation de  $\text{NH}_3$  sur Ir génère un pic anodique large centré à +0,63 V et cessant à partir de +0,82 V. Sur Pt, le courant maximum,  $i_p$ , est à +0,68 V. La décroissance  $\times 5$  du courant et le potentiel d'initiation plus négatif pour l'oxydation de  $\text{NH}_3$  sur Ir ont tous deux été observés auparavant [1,11,12].

Il est à noter que les valeurs de  $i_p$  pour l'oxydation de  $\text{NH}_3$  sur Pt et Ir (respectivement de 0,4 mA et 0,1 mA) sont significativement plus petites que la valeur attendue pour la situation où l'oxydation de  $\text{NH}_3$  est contrôlée par la diffusion (38 mA, sur des électrodes de même surface géométrique). Cela indique que la réaction d'oxydation sur les deux types de catalyseurs est toujours limitée par la cinétique de réaction et/ou des réactions d'empoisonnement. Ce dernier facteur sera discuté plus loin.

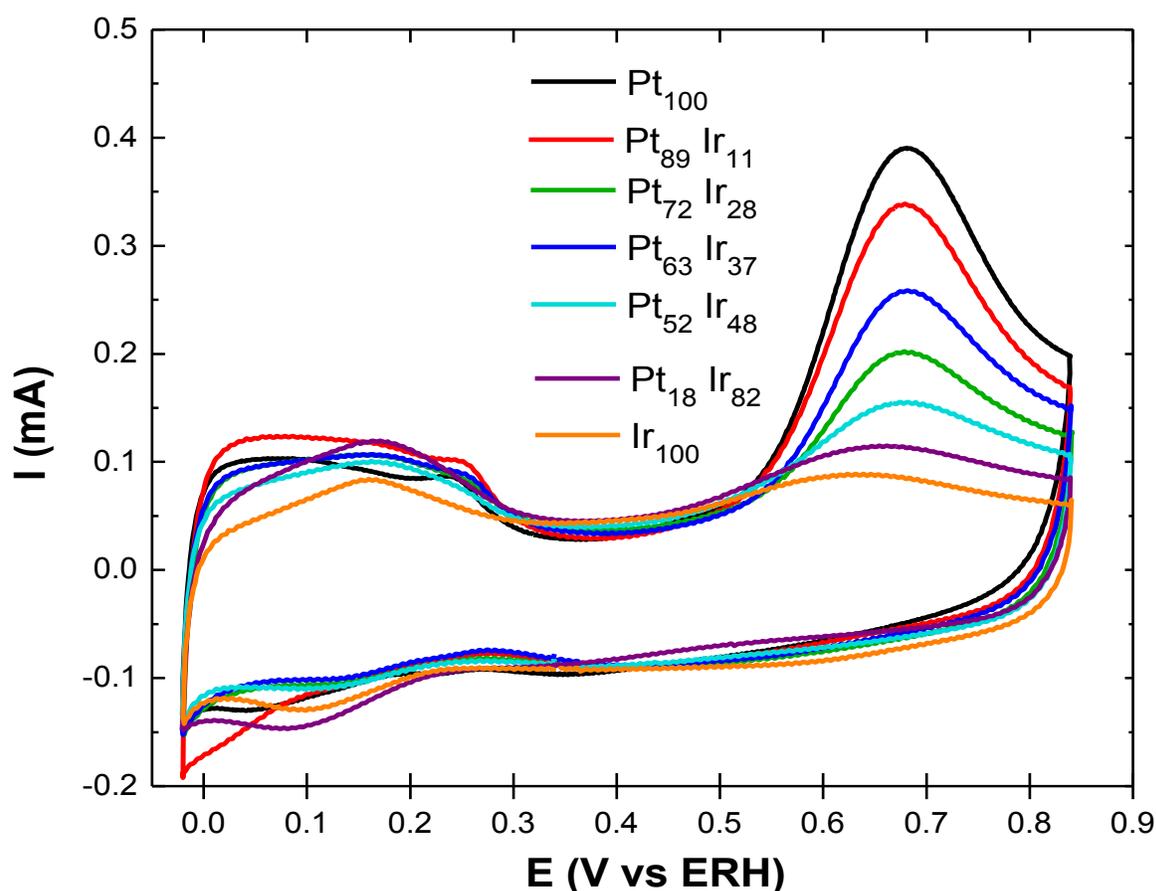


**Figure 6.3 :** Voltammogrammes ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'électrodes CBPLD **(A)**  $\text{Ir}_{100}/\text{C}$  et **(B)**  $\text{Pt}_{100}/\text{C}$  en solutions de  $0,1 \text{ M NH}_3 + 0,1 \text{ M NaOH}$  (ligne pleine) et  $0,1 \text{ M NaOH}$  (ligne en tirets).

#### 6.3.2.1.2 Oxydation de $\text{NH}_3$ sur les alliages $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$

Les voltammogrammes pour l'oxydation de  $\text{NH}_3$  sur une série d'alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  sont présentés à la figure 6.4. Leur comportement peut être interprété en comparant avec la réaction de  $\text{NH}_3$  sur les électrodes  $\text{Ir}_{100}$  et  $\text{Pt}_{100}$  à la figure 6.3. Les alliages de composition variant entre

$x = 100$  et  $x = 52$  montrent des voltammogrammes dont l'apparence générale se rapproche de celle de  $Pt_{100}$ , avec l'oxydation qui débute à  $+0,51$  V et qui atteint un courant maximal  $i_p$  aux environs de  $E_p = +0,68$  V. À mesure que  $x$  décroît de 100 vers 0,  $i_p$  diminue, en accord avec le courant d'oxydation sur  $Ir_{100}$  plus faible que celui sur  $Pt_{100}$ . Pour  $x = 18$ , le profil voltampérométrique est plus caractéristique d' $Ir_{100}$ , avec la réaction d'oxydation qui débute à  $+0,43$  V et atteint un courant maximal  $i_p$  à un potentiel plus négatif ( $E_p = ca. +0,63$  V).



**Figure 6.4 :** Voltammogrammes ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) enregistrés sur différents alliages  $Pt_xIr_{100-x}/C$ , en solution de  $0,1 \text{ M NH}_3 + 0,1 \text{ M NaOH}$ .

Il est à noter que les alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  fabriqués par la CBPLD affichent un comportement pour l'oxydation de  $NH_3$  qui est presque identique à celui observé sur des alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  préparés à partir d'autres techniques de synthèse. Ceci indique donc que les films produits par CBPLD ont des structures et des propriétés électrocatalytiques semblables. Pour les échantillons

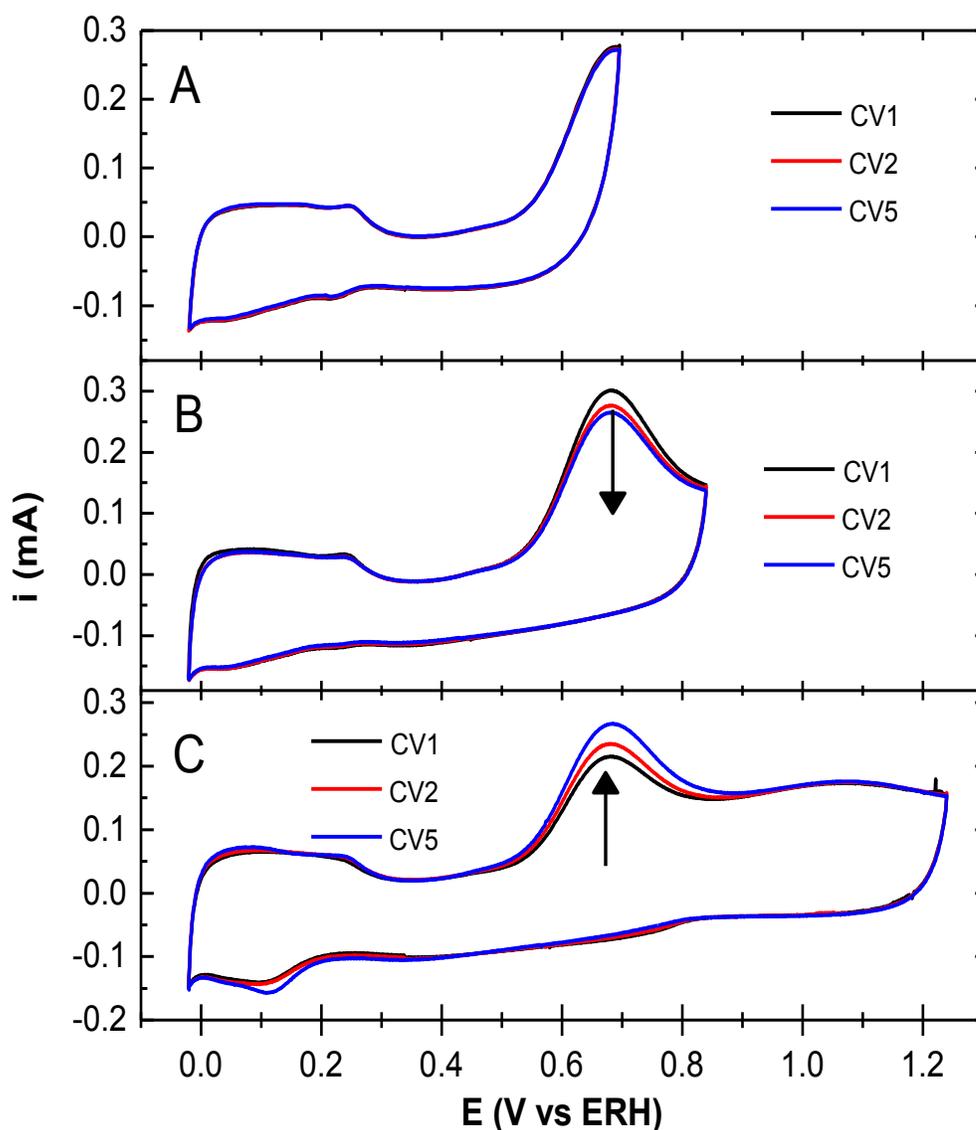
CBPLD, la valeur  $i_p$  pour  $x = 72$  décroît de 33 % par rapport à  $x = 100$ , alors que pour des nanoparticules préparées chimiquement via réduction au borohydrure,  $i_p$  avec  $x = 75$  décroît de 36 % par rapport à  $x = 100$  [11]. La tendance générale de la décroissance par rapport à l'augmentation du contenu en Ir a également été observée avec des alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  synthétisés via la décomposition thermique [12].

En général, nos données n'affichent pas de décalage de  $E_p$  pour les alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  lorsque  $x$  décroît de 100 à 52, tandis qu'une légère décroissance de  $E_p$  est observée entre  $x = 18$  et  $x = 0$ . Cependant, comme il le fut précédemment discuté, le pic de courant anodique généré par l'oxydation de  $NH_3$  est beaucoup plus petit que ce qu'aurait dû produire une réaction contrôlée par la diffusion. Donc la valeur  $E_p$  observée est déterminée par la cinétique de réaction et l'empoisonnement plutôt qu'un équilibre entre les propriétés cinétiques et de transport de masse. Par conséquent, l'utilisation des valeurs  $E_p$  pour établir les différences dans l'activité catalytique d'alliages Pt-Ir n'est pas une méthode entièrement fiable. D'autre part, les données pour  $x = 52$  et  $x = 18$  affichent une légère augmentation du courant, par rapport aux autres électrodes, dans la région de +0,43 V à +0,51 V. Le potentiel  $E_{p/2}$  (potentiel où le courant d'oxydation de  $NH_3$  atteint la moitié de sa valeur maximale,  $i_p$ ) a donc également été évalué pour chaque alliage  $Pt_xIr_{100-x}$ . La détermination de  $E_{p/2}$  s'est faite des voltammogrammes en présence de  $NH_3$  (fig. 6.4) auquel a été soustrait le signal de fond (c.-à-d. soustraction du voltammogramme de la même électrode dans 0,1 M NaOH). La valeur  $E_{p/2}$  est plus facile à évaluer, puisqu'il s'agit d'un point distinct sur une vague en croissance exponentielle. Les valeurs  $E_{p/2}$  indiquent une croissance régulière de +0,51 V à +0,59 V lorsque  $x$  augmente de 0 à 52, puis le maintient à +0,59 V lorsque  $x$  augmente d'avantage jusqu'à 100. Certains groupes de recherche ont rapporté l'observation d'un léger décalage de  $E_p$  pour l'oxydation de  $NH_3$  suivant l'addition d'Ir dans Pt, ou une légère augmentation de courant à la région de potentiels de +0,46 V à +0,51 V, qui est une région dans laquelle Pt n'affiche pas d'activité catalytique significative pour l'oxydation de  $NH_3$  [11-16].

### 6.3.2.2 Empoisonnement des catalyseurs et élimination *in situ* des poisons

L'empoisonnement de la surface des catalyseurs par des produits secondaires de l'oxydation de  $\text{NH}_3$  est un obstacle majeur au développement des capteurs de  $\text{NH}_3$ , des piles à combustible (DAFC), et des systèmes de décontamination électrochimique. L'empoisonnement est un phénomène qui gêne le processus d'oxydation de  $\text{NH}_3$ . Les mécanismes menant à l'empoisonnement des électrodes sont toutefois complexes et encore mal compris. Un examen sur la nature des phénomènes d'empoisonnement a d'abord été effectué, puis les alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  ont été testés dans le but de vérifier si certains manifestent une résistance à la contamination par rapport à Pt.

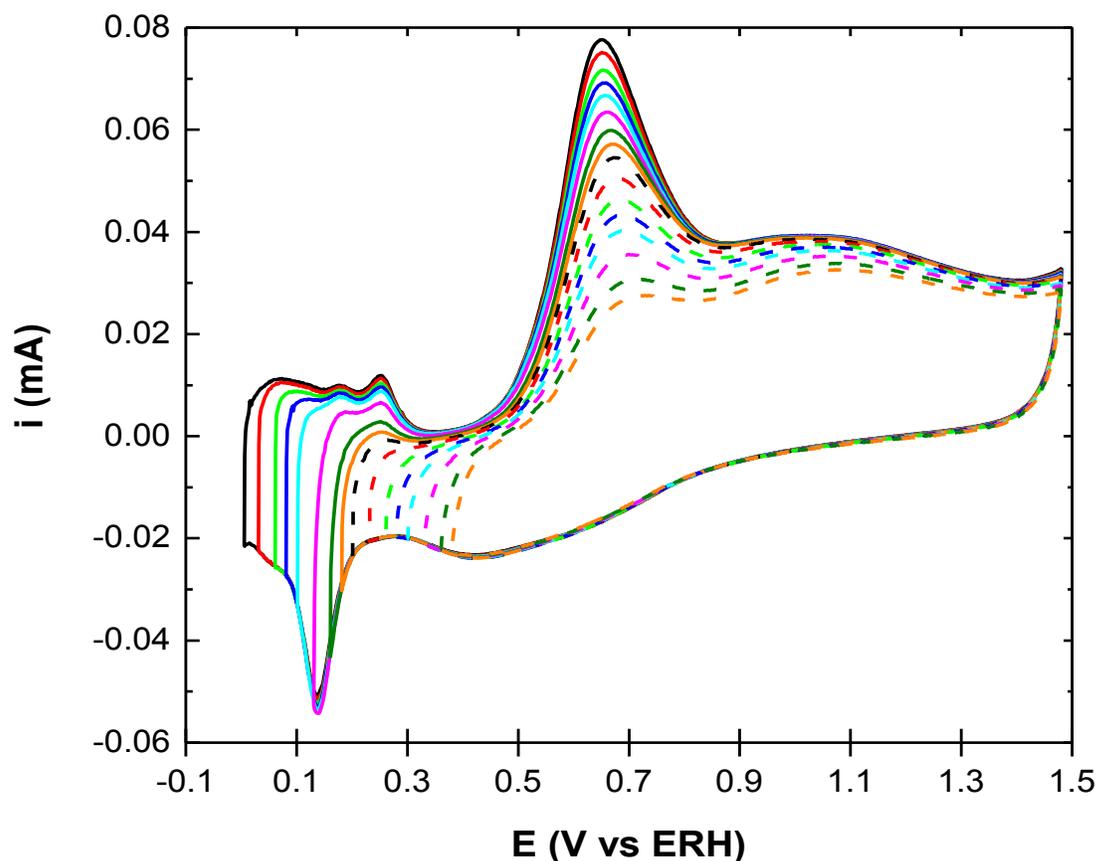
En VC, l'application de cycles potentiodynamiques consécutifs entre  $-0,02\text{ V}$  et  $+0,83\text{ V}$  révèle clairement l'empoisonnement graduel des électrodes, alors que  $i_p$  décroît rapidement d'un cycle à l'autre (fig. 6.5B). En diminuant le potentiel anodique limite,  $E_{\text{lim,a}}$ , du balayage à  $+0,70\text{ V}$ , (près de  $E_p$ ), l'empoisonnement se produit plus lentement (fig. 6.5A). Cela suggère que les poisons à la surface de l'électrode sont générés plus rapidement aux potentiels plus positifs que  $+0,70\text{ V}$ . Bien que l'empoisonnement soit un phénomène réversible, les poisons sont difficilement éliminés en cyclant continuellement dans cette région de potentiel ( $-0,02\text{ V}$  et  $+0,70\text{ V}$ ). Lorsque  $E_{\text{lim,a}}$  se trouve aux potentiels de formation des oxydes de Pt, les poisons peuvent être dégagés de la surface de l'électrode par une réaction d'élimination par réduction à  $+0,13\text{ V}$ . Cette réaction de réduction se manifeste par l'apparition d'un pic de courant cathodique à  $+0,13\text{ V}$ , puis est suivie par un regain de  $i_p$  au pic anodique d'oxydation de  $\text{NH}_3$  à  $+0,68\text{ V}$  (fig. 6.5C). Ces observations sont en accord avec les expériences voltampérométriques à  $E_{\text{lim,a}}$  variable effectuées par Endo *et al.* [13].



**Figure 6.5 :** Série de cinq voltammogrammes consécutifs ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'une électrode  $\text{Pt}_{100}/\text{C}$  en solution de  $0.1 \text{ M NH}_3 + 0.1 \text{ M NaOH}$ , enregistrés entre (A)  $-0.02 \text{ V}$  et  $+0.70 \text{ V}$ , (B)  $-0.02 \text{ V}$  et  $+0.83 \text{ V}$ , et (C)  $-0.02 \text{ V}$  et  $+1.23 \text{ V}$ , illustrant l'empoisonnement et le nettoyage de la surface de l'électrode en relation avec la limite supérieure de potentiel ( $E_{\text{lim,a}}$ ) appliquée.

L'accroissement graduel du pic réducteur de désorption du poison, à  $+0,13 \text{ V}$ , et la croissance correspondante du pic d'oxydation de  $\text{NH}_3$ , à  $+0,68 \text{ V}$ , sont démontrés sur un disque métallique de Pt par une série de VC avec le potentiel cathodique limite,  $E_{\text{lim,c}}$ , décalé négativement (fig. 6.6). La figure 6.6 indique que la large bande cathodique s'étendant de

+0,83 V à +0,23 V est également importante pour l'élimination du poison, car limiter  $E_{lim,c}$  à +0,37 V régénère moins de courant d'oxydation que limiter à +0,27 V. Les travaux de Sasaki et Hisatomi [17] ont également démontré la relation rapprochée entre le pic de désorption du poison et celui d'oxydation de  $NH_3$ . Ils ont pratiqué une série voltampérométrique similaire, mais en faisant croître  $E_{lim,a}$ . Cela suggère que certains des poisons  $N_{(ads)}$  se forment au cours de l'oxydation de  $NH_3$ , et ils doivent d'abord être oxydés en une espèce  $NO_{x(ads)}$ , avec l'assistance des oxydes de Pt en surface, avant de pouvoir être éliminés de la surface de l'électrode via une réaction d'électroréduction. L'oxydation des espèces  $N_{(ads)}$  en espèces  $NO_{x(ads)}$  a été décrite auparavant [9,10,18], de même que l'élimination par réduction des poisons de la surface [10].

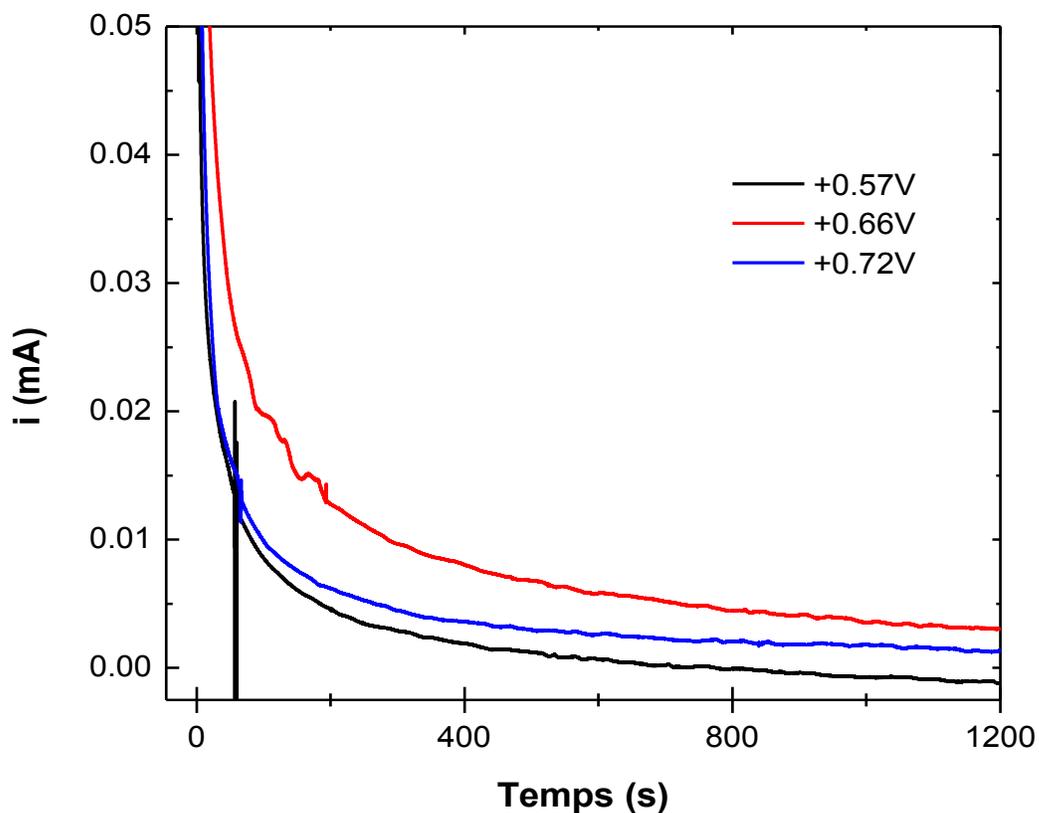


**Figure 6.6 :** Série voltampérométrique ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec  $E_{lim,c}$  décalé négativement, sur un disque métallique de Pt polycristallin, en solution de  $0,1 \text{ M } NH_3 + 0,1 \text{ M } NaOH$ .

Fondée sur la nature de l'empoisonnement, une procédure électrochimique de nettoyage de la surface des électrodes a été mise au point pour être utilisée immédiatement avant de lancer les analyses de CA pour l'évaluation de l'empoisonnement à long terme. Il est à noter qu'une méthode *in situ* de décontamination électrochimique a été décrite et utilisée par le Vot *et al.* [16], et qui consiste à appliquer un potentiel réducteur élevé dans la région de dégagement de H<sub>2</sub>. Nous avons opté pour une méthode alternative pouvant tirer avantage des réactions d'oxydation des poisons N<sub>(ads)</sub>, tout en évitant le dégagement de H<sub>2</sub> à la surface de l'électrode de travail. La procédure de décontamination utilisée est décrite comme suit : *i)* les électrodes Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub>/C sont d'abord nettoyées électrochimiquement à des potentiels ne dépassant pas +0,83 V, tel que décrit à la section 6.2. *ii)* Un potentiel fixe de +1,23 V est ensuite appliqué pour une durée de 30 s, afin de générer les oxydes de Pt en surface et oxyder les espèces N<sub>(ads)</sub> en espèces NO<sub>x(ads)</sub>. *iii)* Un balayage cyclique du potentiel entre -0,02 V et +0,33 V est finalement appliqué, provoquant la désorption des espèces NO<sub>x(ads)</sub> tout en évitant la région de l'oxydation de NH<sub>3</sub> et empêcher l'apparition de nouveaux poisons N<sub>(ads)</sub>. Cette dernière étape est appliquée jusqu'à la disparition complète du pic de désorption à +0,13 V, ce qui nécessite généralement ~10 cycles.

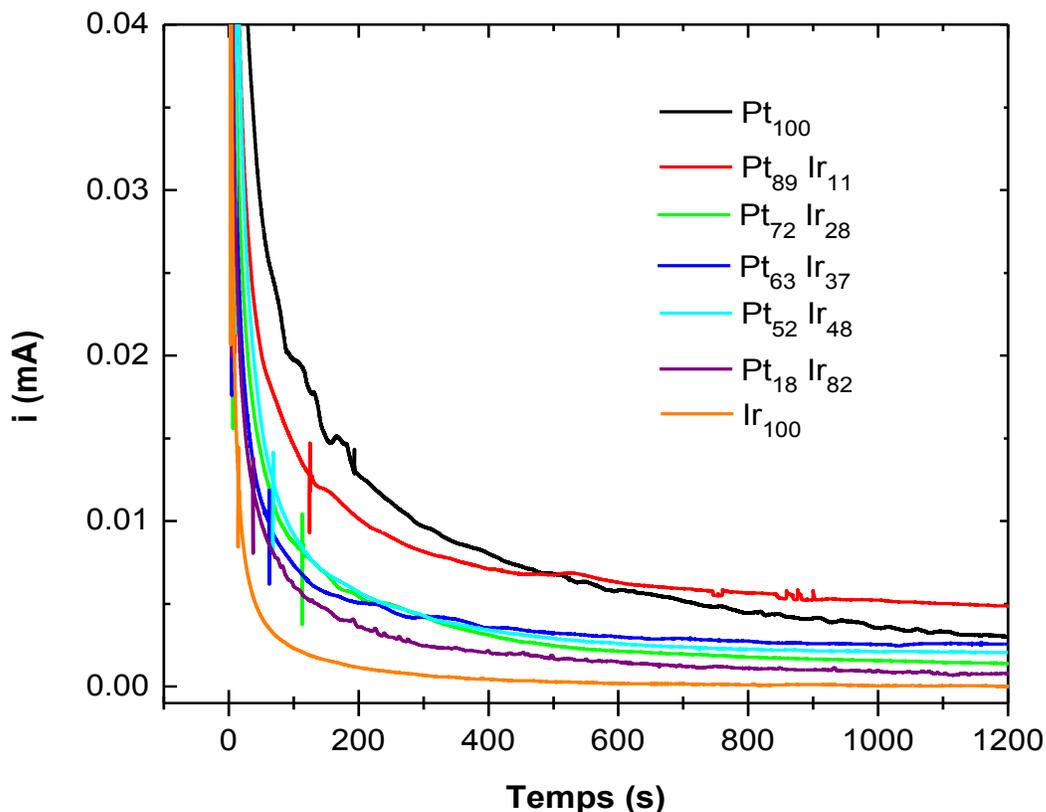
### 6.3.2.3 Évaluation par CA de l'empoisonnement à long terme

À la suite de la procédure de nettoyage précédemment décrite, les taux relatifs d'empoisonnement ont été évalués en utilisant l'analyse par CA sur une période de temps prolongée (20 minutes). Le but était idéalement d'identifier les alliages qui manifestent une résistance supérieure à l'empoisonnement par rapport à Pt. Des analyses préliminaires ont déterminé que les courants,  $i(t)$ , mesurés près de  $E_p$  (ca +0,68 V) sont plus importants et montrent un plus faible déclin initial, causé par l'empoisonnement, qu'aux autres potentiels avoisinants (fig. 6.7).



**Figure 6.7 :** Courbes  $i-t$  d'une électrode  $Pt_{100}/C$  en solution de  $0,1\text{ M NH}_3 + 0,1\text{ M NaOH}$ , à des potentiels: plus négatif que la valeur  $E_p$  du pic d'oxydation de  $NH_3$  ( $+0,57\text{ V}$ ), près de  $E_p$  ( $+0,66\text{ V}$ ), et plus positif que  $E_p$  ( $+0,72\text{ V}$ ).

Les réponses  $i-t$  des différents alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  mesurées à leurs valeurs  $E_p$  respectives sont représentées à la figure 6.8. L'attention s'est concentrée à l'échelle de courant entre  $0\text{ mA}$  et  $0,04\text{ mA}$  afin de mieux distinguer entre les faibles valeurs  $i(t)$ . Il est clair à partir des données que tous les alliages, ainsi que  $Pt_{100}$  et  $Ir_{100}$ , montrent un empoisonnement important et rapide. La plupart des électrodes ont perdu plus de  $90\%$  de leur activité (par rapport à  $i_p$  à la figure 6.4) au bout de  $50\text{ s}$ .



**Figure 6.8:** Courbes  $i-t$  d'électrodes  $Pt_xIr_{100-x}/C$  en solution de 0,1 M  $NH_3$  + 0,1 M  $NaOH$ , mesurées à leur potentiel optimal d'oxydation,  $E_p$ , respectif.

Les divers alliages étaient cependant hétérogènes dans leur vitesse de contamination par rapport à  $Pt_{100}$  et  $Ir_{100}$ . Pour les premières 100 s,  $Pt_{100}$  semble s'empoisonner plus lentement que la plupart des matériaux testés (fig. 6.8). Après 300 – 400 s,  $i(t)$  sur plusieurs alliages semble s'approcher d'une valeur stable, alors que l'empoisonnement de  $Pt_{100}$  continue à une vitesse constante. À 500 s,  $i(t)$  de  $Pt_{100}$  est descendu en dessous de celui de  $Pt_{89}Ir_{11}$ . À 1200 s,  $i(t)$  de  $Pt_{100}$  et  $Pt_{63}Ir_{37}$  sont presque les mêmes. De façon générale, l'électrode  $Pt_{89}Ir_{11}$  s'est empoisonnée plus lentement que  $Pt_{100}$  ou  $Ir_{100}$  après les premières 250 s. Alors que plusieurs des autres alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  présentent aussi des courants plus stables à travers le temps par rapport à  $Pt_{100}$ , leurs courants dans l'ensemble sont beaucoup plus petits (fig. 6.8).  $Pt_{89}Ir_{11}$  reflète donc un compromis optimal entre  $i(t)$  généré par la réaction d'oxydation de  $NH_3$  et la tolérance à l'empoisonnement.

Récemment, le Vot *et al.* [16] ont également observé une résistance accrue à l'empoisonnement sur le long terme pour des catalyseurs  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  de même composition.

#### 6.3.2.4 Explication des différences dans l'empoisonnement

Il existe plusieurs explications possibles pour les vitesses d'empoisonnement différentielles qui ont été observées. Une combinaison linéaire des propriétés de Pt et Ir semble peu probable, puisque, individuellement, les deux métaux affichent des vitesses d'empoisonnement qui sont très similaires l'un par rapport à l'autre (figs. 6.3 et 6.8). De plus, les différents alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  diffèrent peu entre eux en termes de surface électrochimiquement active. En effet, comme le montre les voltammogrammes à la figure 6.4, les courants capacitifs mesurés à +0,45 V étaient semblables, indiquant que les aires de surface active de tous les alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  étaient très semblables. Cela est conforme avec les faibles changements observés dans les tailles de cristallites pour les différents échantillons (chapitre 5, fig. 5.7). Il est donc peu probable que les courants  $i(t)$  plus élevés observés à long terme sur  $\text{Pt}_{89}\text{Ir}_{11}$ , ou tout autre alliage  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  par rapport à  $\text{Pt}_{100}$ , soient dus à différentes aires de surface.

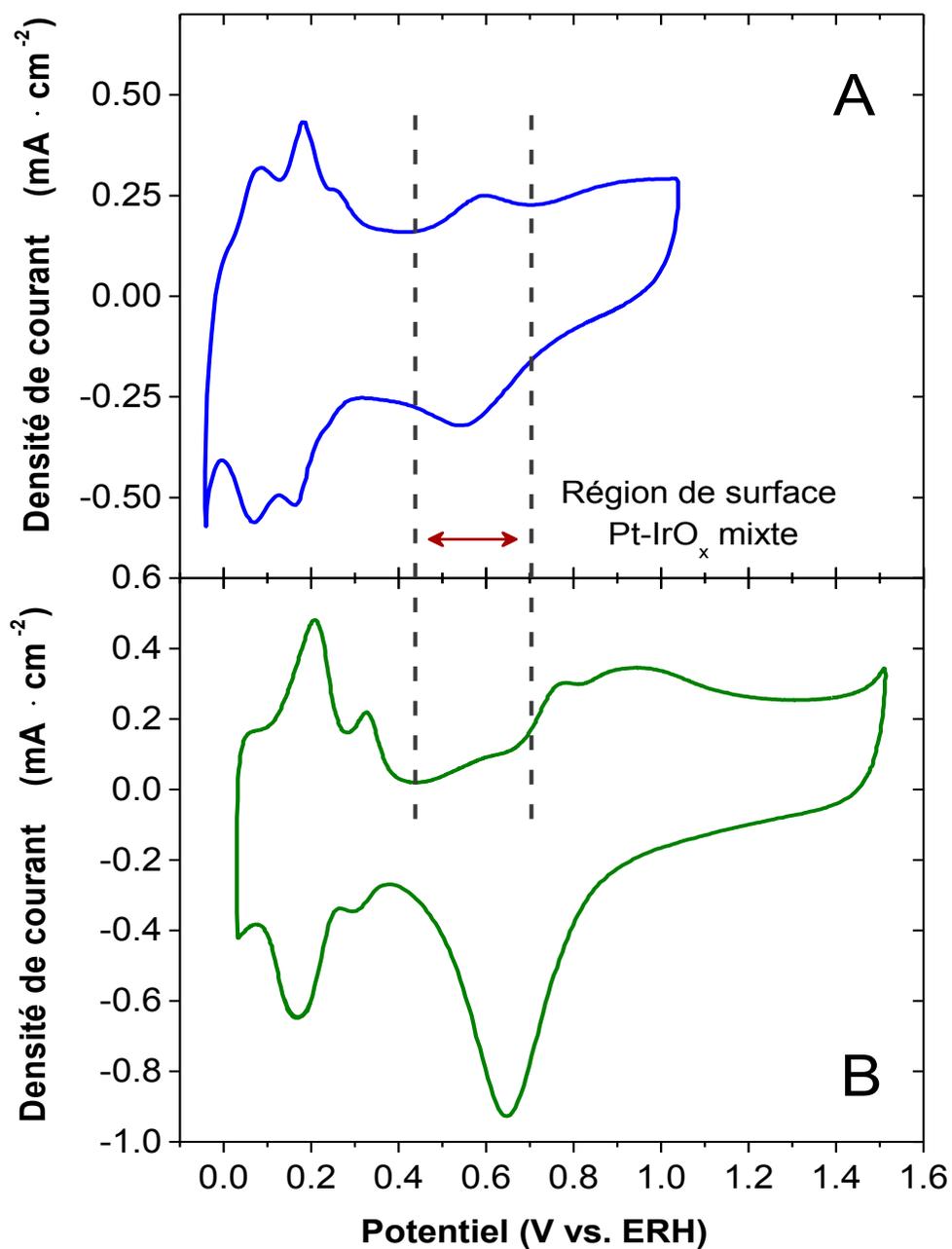
Il semble donc que Pt et Ir travaillent en synergie à certaines compositions. La première interprétation que nous proposons est qu'un effet électronique a modulé la force de liaison des poisons adsorbés à la surface des électrodes. Au chapitre 5, il a été démontré que *i)* des solutions solides métastables d'atomes Pt et Ir ont été formées sur toute la gamme de compositions, *ii)* à la surface des films minces, il s'est produit un changement dans le centre de gravité des états électroniques occupés, se traduisant par un décalage au niveau de la bande-*d* de Pt et Ir à des énergies plus élevées lorsque le contenu en Ir était augmenté. On s'attendrait donc à ce que  $\Delta G_{ads}^0$  de n'importe quelle espèce  $\text{N}_{(ads)}$  ou  $\text{NO}_x_{(ads)}$  diffère parmi les différents alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ . Cela pourrait par conséquent influencer la vitesse de désorption des poisons.

Tout changement de  $\Delta G_{ads}^0$  doit être reflété par un décalage correspondant de  $E_p$  et  $E_{p/2}$ , car ils dépendent directement de  $\Delta G_{ads}^0$  (chapitre 2, éq. 2.2). Les paramètres  $E_p$  et  $E_{p/2}$  sont proportionnels, de sorte qu'un changement de l'un ou l'autre peut constituer une mesure raisonnable de l'effet électronique. Dans le cas présent,  $E_{p/2}$  a subi une croissance constante de +0,51 V à +0,59 V lorsque le contenu de Pt est passé de 0 à 52 %at. Cela est consistant avec le

fait qu'une modification de la structure électronique à la surface du catalyseur ait modifié la force de liaison des espèces adsorbées dans cette région de composition. Aux contenus plus élevés de Pt, aucun changement significatif de  $E_{p/2}$  n'a été observé. Cela peut toutefois être dû au courant capacitif élevé du substrat de carbone ainsi qu'à l'élargissement du pic d'oxydation.

En plus de l'effet électronique, il est plausible qu'un mécanisme bifonctionnel (c.-à-d. implique que les deux métaux utilisent des mécanismes réactionnels distincts, mais dont les actions sont concertées [19]) ait également opéré à la surface des alliages  $Pt_xIr_{100-x}$ . Les mesures de CA à la figure 6.8 ont été effectuées à +0,66 V, un potentiel où la surface des alliages Pt-Ir est principalement recouverte de Pt à l'état métallique et de l'Ir à son premier état d'oxydation. Cet état mixte de la surface est démontré plus clairement à la figure 6.9. Les voltammogrammes ont été enregistrés sur des disques métalliques purs Pt et Ir, qui permettent une meilleure résolution des régions des oxydes. Les potentiels qui supportent une surface mixte Pt-IrO<sub>x</sub> sont indiqués et s'étendent de +0,45 V à +0,71 V. À ces potentiels, les deux métaux peuvent travailler de façon concertée et diminuer l'effet de l'empoisonnement : les espèces IrO<sub>x</sub> peuvent fournir des atomes d'oxygène activés adjacents aux sites catalytiques Pt, qui réagissent avec les poisons  $N_{(ads)}$  présents et forment des espèces  $NO_{x(ads)}$  qui peuvent quitter la surface plus facilement. Cela serait en accord avec les observations que les oxydes de Pt en surface semblent nécessaires pour oxyder et éliminer les poisons  $N_{(ads)}$  (fig. 6.5). Ir forme une monocouche de son premier oxyde à partir de +0,71 V, soit presque 0,6 V moins anodique que Pt (fig. 6.9). Le mécanisme qui est proposé est très semblable au mécanisme bifonctionnel qui a été établi pour l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) sur des électrodes PtRu, dans lequel les hydroxydes à la surface de Ru catalysent l'oxydation de CO adsorbé sur Pt en CO<sub>2</sub>, qui peut ensuite quitter la surface [20].

Bien que les espèces  $NO_{x(ads)}$  nécessitent des potentiels très bas pour être entièrement éliminés de la surface du Pt, au moins quelques unes de ces molécules sont probablement désorbées à +0,66 V, car ce potentiel est dans la même région que la large bande cathodique de désorption entre +0,83 V et +0,23 V (fig. 6.6). Cela résulterait à la diminution de la vitesse d'empoisonnement observée sur les alliages  $Pt_xIr_{100-x}$ , plutôt qu'une élimination complète de l'empoisonnement.

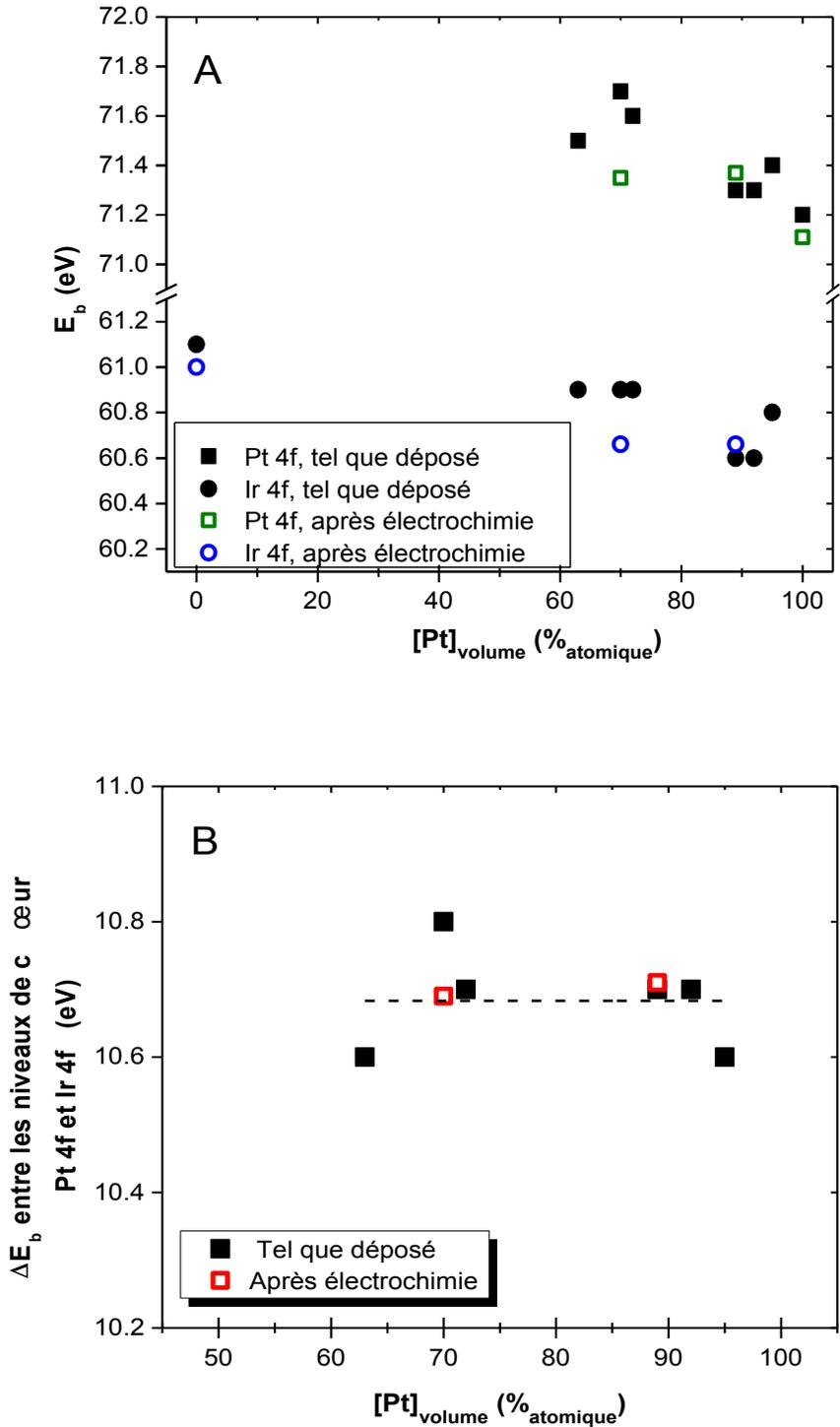


**Figure 6.9 :** Voltammogrammes ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) de disques métalliques (A) Ir et (B) Pt purs en solution de 0,1 M NaOH. Les droites en tirets démarquent la région où la surface du Pt, libre d'hydrures et d'oxydes, existe au même potentiel que le premier oxyde à la surface de l'Ir.

Il a été observé dans une étude récente que les espèces oxygénées à la surface de Pt avaient un effet inhibiteur sur la réaction d'oxydation de  $\text{NH}_3$  dans une solution de KOH [21]. L'inhibition a été attribuée à deux phénomènes différents, soient *i)* une compétition pour les sites d'adsorption, et *ii)* un possible mécanisme inhibiteur relié à un effet spatial de surface où dans lequel les espèces oxygénées adsorbées isolent les espèces azotées, diminuant ainsi leurs probabilités de recombinaison pour former  $\text{N}_2$ . À cet égard, l'incorporation d'atomes Ir relativement oxophiles adjacents aux atomes Pt peut permettre la présence d'espèces oxygénées confinées à la surface à proximité des sites catalytiques de Pt. Ces espèces oxygénées pourraient ainsi réagir avec les poisons  $\text{N}_{(\text{ads})}$  sur les sites Pt, sans provoquer de compétition avec les espèces azotées pour s'adsorber à la surface de Pt. Donc le mécanisme bifonctionnel proposé est conforme avec les observations faites sur le comportement des espèces adsorbées sur Pt [21]. Évidemment, un nombre trop élevé d'atome Ir en surface finira par isoler les sites Pt actifs et empêcher la formation de  $\text{N}_2$ .  $\text{Pt}_{89}\text{Ir}_{11}$  semble correspondre à un compromis optimal entre la résistance à l'empoisonnement conférée par la présence de  $\text{IrO}_x$  et l'interruption de la formation de  $\text{N}_2$  à la surface de Pt.

#### **6.3.2.5 Caractérisation de l'état de la surface suite aux traitements électrochimiques**

À la suite de toutes les analyses électrochimiques précédemment présentées et discutées, des mesures par XPS ont été réalisées sur quelques échantillons  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$ . Les électrodes ont été conservées sous atmosphère ambiante avant leur analyse. Par conséquent, chaque électrode a d'abord subi un nettoyage par décapage doux (bombardement à Ar, 5 minutes) pour éliminer la couche superficielle de contaminants adsorbés. Aucun changement dans la position ou la forme des pics de niveau de cœur Pt 4f et Ir 4f n'a été observé suite à l'application du décapage, ce qui indique que la procédure de nettoyage n'a pas modifié l'état chimique des métaux. Cela est conforme avec le fait que les analyses de VC ont été effectuées à l'intérieur de la région de stabilité des oxydes d'iridium et que les courants capacitifs n'ont pas augmenté, ce qui aurait été attendu de l'accumulation d'une couche superficielle  $\text{IrO}_x$  épaisse et rugueuse.



**Figure 6.10 :** Variation de (A) l'énergie de liaison,  $E_b$ , et (B) de la différence,  $\Delta E_b$ , des pics XPS de niveau de cœur Pt 4f<sub>7/2</sub> et Ir 4f<sub>7/2</sub> en fonction du contenu de volume en Pt des films minces Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub>, suite aux analyses électrochimiques.

Les électrodes examinées n'ont subi aucun changement dans leur composition métallique en surface suite aux différents traitements électrochimiques qui ont été appliqués (VC en solutions NaOH avec et sans NH<sub>3</sub> et CA (20 minutes) en présence de NH<sub>3</sub>). De même, comme le montrent les figures 6.10A et B, aucun changement n'a été observé sur les énergies de liaison,  $E_b$ , des niveaux de cœur Pt 4f<sub>7/2</sub> et Ir 4f<sub>7/2</sub>. Les différences  $\Delta E_b$  entre Pt 4f<sub>7/2</sub> et Ir 4f<sub>7/2</sub> sur les électrodes Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub> suite aux expériences électrochimiques sont identiques aux valeurs observées sur les films minces dans leur état tel que synthétisé (fig. 6.10B). Tout comme il a été discuté précédemment pour les films Au<sub>x</sub>Rh<sub>100-x</sub> (section 6.3.1.2), ces résultats constituent une indication qu'un alliage est toujours présent à la surface des films Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub>.

### 6.3 Résumé

Les analyses électrochimiques effectuées sur les alliages Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub>/C Au<sub>x</sub>Rh<sub>100-x</sub>/C fabriqués par CBPLD ont permis d'évaluer leurs comportements électrocatalytiques pour l'oxydation de NH<sub>3</sub>. Nos alliages Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub> montrent des propriétés semblables à d'autres alliages PtIr préparés par électrodéposition, décomposition thermique, et d'autres techniques de synthèse. En réponse aux réactions d'empoisonnement concomitantes avec l'oxydation de NH<sub>3</sub>, nous avons développé un procédé *in situ* pour éliminer les poisons qui se sont adsorbés aux surfaces de Pt. Cette technique a été utilisée pour nettoyer la surface des électrodes avant les analyses de chronoampérométrie. La chronoampérométrie a permis l'évaluation de l'empoisonnement sur le long terme pour un groupe d'alliages Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub>. La composition  $x = 89$  a affiché une activité électrocatalytique similaire à Pt<sub>100</sub>, mais en offrant une meilleure résistance à long terme contre les poisons générés au cours de l'oxydation de NH<sub>3</sub>. Cette résistance peut être le résultat d'un mécanisme bifonctionnel dans lequel les oxydes d'Ir en surface assistent à l'oxydation des espèces N<sub>(ads)</sub> qui sont liées aux sites de Pt. Les résultats obtenus à partir de nos alliages CBPLD ne sont toutefois pas suffisamment précis pour établir si un effet électronique aurait également pu jouer un rôle dans ce comportement catalytique particulier. Pt<sub>89</sub>Ir<sub>11</sub> pourrait constituer un premier pas vers le développement des matériaux catalyseurs pour l'oxydation de NH<sub>3</sub> qui soient résistants à l'empoisonnement. Une optimisation de la composition et de l'orientation atomique des alliages PtIr est nécessaire pour concevoir un catalyseur pouvant maximiser les courants d'oxydation de NH<sub>3</sub>, minimiser l'empoisonnement, et qui ait un intérêt commercial. La recherche

sur les propriétés électrocatalytiques de  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  décrite dans le présent chapitre a fait l'objet d'une publication scientifique [22].

Les alliages  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  se sont toutefois montrés inefficaces pour catalyser l'oxydation de  $\text{NH}_3$ . Nous soupçonnons une dénaturation de leur surface causée par l'électrodissolution des atomes Au en présence de  $\text{NH}_3$ , mais cela reste à confirmer. En revanche,  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  a démontré des propriétés électrocatalytiques prometteuses pour l'oxydation du méthanol [8].

## 6.4 Références

- 1 de Vooy A. C. A., Koper M. T. M., van Santen R. A. & van Veen J. A. R. (2001) The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 506(2), 127–137.
- 2 de Vooy A. C. A., Mrozek M.F., Koper M. T. M., van Santen R. A., van Veen J. A. R. & Weaver M. J. (2001) The nature of chemisorbates formed from ammonia on gold and palladium electrodes as discerned from surface-enhanced Raman spectroscopy. *Electrochem. Commun.*, 3(6), 293–298.
- 3 Burke L. D. & Lyons M. E. G. (1986) Electrochemistry of hydrous oxide films. *Modern aspects of electrochemistry, No. 18*, White R. E., Bockris J. O. M. & Conway B. E. (Edit.) Plenum Press, New York, NY, USA. p. 169–243.
- 4 Woods R. (1976) Chemisorption at electrodes: Hydrogen and oxygen on noble metals and their alloys. *Electroanalytical chemistry: A series of advances*. Vol. 9, Bard A. J. (Edit.) Dekker, Marcel Inc., New York, NY, USA. p. 1–162.
- 5 Pourbaix M. (1974) *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, 2<sup>nd</sup> ed. National Association of Corrosion Engineers, Huston, TX, USA. 644 p.
- 6 Gerischer H. & Mauerer A. (1970) Untersuchungen zur anodischen oxidation von ammoniak an platin-elektroden. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 25(3), 421–433.
- 7 Finkelstein D. A., Bertin E, Garbarino S. & Guay D. A new mechanism for NH<sub>3</sub> oxidation and its application to *in-situ* poison removal. En redaction.
- 8 Imbeault R., Reyter D., Garbarino S., Roué L. & Guay D. (2012) Metastable Au<sub>x</sub>Rh<sub>100-x</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition for the electrooxidation of methanol. *J. Phys.Chem. C*, 116(8), 5262–5269.
- 9 Gootzen J. F. E., Wonders A. H., Visscher W., van Santen R. A. & van Veen J. A. R. (1998) A DEMS and cyclic voltammetry study of NH<sub>3</sub> oxidation on platinumized platinum. *Electrochim. Acta*, 43(12–13), 1851–1861.
- 10 Wasmus S., Vasini, E. J., Krausa M., Mishima H. T. & Vielstich W. (1994) DEMS-cyclic voltammetry investigation of the electrochemistry of nitrogen compounds in 0.5 M potassium hydroxide. *Electrochim. Acta*, 39(1), 23–31.

- 11 Vidal-Iglesias F. J., Solla-Gullón J., Montiel V., Feliu J. M. & Aldaz A. (2007) Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(100) nanoparticles. *J. Power Sources*, 171(2), 448–456.
- 12 Endo K., Nakamura K., Katayama Y. & Miura T. (2004) Pt–Me (Me = Ir, Ru, Ni) binary alloys as an ammonia oxidation anode. *Electrochim. Acta*, 49(15), 2503–2509.
- 13 Endo K., Katayama Y. & Miura T. (2004) Pt–Ir and Pt–Cu binary alloys as the electrocatalyst for ammonia oxidation. *Electrochim. Acta.*, 49(9–10), 1635–1638.
- 14 López de Mishima B. A., Lescano D., Molina Holgado T. & Mishima H. T. (1998) Electrochemical oxidation of ammonia in alkaline solutions: its application to an amperometric sensor. *Electrochim. Acta*, 43(3–4), 395–404.
- 15 Vitse F., Cooper M. & Botte G. G. (2005) On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. *J. Power Sources*, 142(1–2), 18–26.
- 16 Le Vot S. (2012) *Synthèse et caractérisation d'électrocatalyseurs à base de platine appliqués à l'oxydation de l'ammoniaque en milieu alcalin*. Thèse de doctorat en Sciences de l'Énergie et des Matériaux (Université du Québec. Institut national de la recherche scientifique, Québec). 273 p.
- 17 Sasaki K. & Hisatomi Y. (1970) Oxidation and adsorption of ammonia on a platinumized platinum electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 117(6), 758–762.
- 18 Vidal-Iglesias F. J., Solla-Gullón J., Feliu J. M., Baltruschat H. & Aldaz A. (2007) DEMS study of ammonia oxidation on platinum basal planes. *J. Electroanal. Chem.*, 588(2), 331–338.
- 19 Cathro K. J. (1969) The oxidation of water-soluble organic fuels using platinum–tin catalysts. *J. Electrochem. Soc.*, 116(11), 1608–1611.
- 20 Watanabe M. & Motoo S. (1975) Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 60(3), 275–283.
- 21 Peng W., Xiao L., Huang B., Zhuang L. & Lu J. (2011) Inhibition effect of surface oxygenated species on ammonia oxidation reaction. *J. Phys. Chem. C.*, 115(46), 23050–23056.

- 22 Imbeault R., Finkelstein D., Reyter D., Garbarino S., Roué L. & Guay D. (2014) Kinetically stable Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub> alloy thin films prepared by pulsed laser deposition: Oxidation of NH<sub>3</sub> and poisoning resistance. *Electrochim. Acta*, 142, 289–298.

# CHAPITRE 7 : ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE PAR RDE DE L'OXYDATION DE L'HYDRAZINE SUR DES DISQUES MÉTALLIQUES PURS EN MILIEU ALCALIN

## 7.1 Introduction

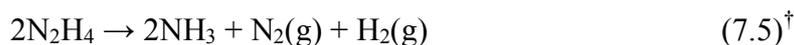
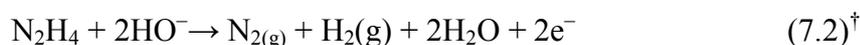
Il a été souligné au chapitre 1 que l'hydrazine ( $N_2H_4$ ) pourrait constituer une avenue intéressante comme source d'énergie électrochimique. L'intérêt de l'hydrazine repose dans sa haute densité d'énergie, la cinétique rapide de son oxydation et le fait que les produits de son oxydation ne contiennent aucun atome de carbone [1-7]. Il s'agit de caractéristiques recherchées pour un carburant dans des dispositifs stationnaires et portables d'alimentation électrique. Sous sa forme liquide, la densité énergétique volumétrique de  $N_2H_4$  est plus de 3 fois supérieures à celle de  $H_2$  pressurisée à 700 bar (respectivement 4,3 vs 1,3 kWh · dm<sup>-3</sup>). Les densités énergétiques gravimétrique et volumétrique de l'hydrazine sont semblables à celles du méthanol (voir tableau 1.1, chapitre 1). De plus, la solubilité élevée de  $N_2H_4$  dans l'eau permet de préparer des solutions électrolytiques très concentrées (jusqu'à 32 M).

La solubilité élevée de  $N_2H_4$  et la cinétique rapide de son oxydation permettent d'obtenir des densités de courant et de puissance qui ne peuvent être atteintes avec d'autres types de carburants comme l'hydrogène, le méthanol [8,9], l'éthanol [9], ou l'ammoniac [10,11]. Il a été démontré qu'une solution aqueuse de 0,1 M  $N_2H_4$  produit jusqu'à 165 fois le courant généré par  $H_2$  [12]. La réactivité de  $N_2H_4$  est élevée au point que son oxydation peut être catalysée par plusieurs métaux autres que le platine, y compris des métaux de transition non nobles [5,13-20]. Cette caractéristique ne s'applique pas à la plupart des autres carburants plus communément étudiés. Il a de plus été démontré que  $N_2H_4$  produit des courants plus élevés et est plus stable en milieu fortement alcalin [12,21,22], où des métaux moins dispendieux que Pt, tels que Pd, et Ag, peuvent être utilisés comme matériaux de cathode pour la réduction de  $O_2$  [23-27].

L'électrooxydation de  $N_2H_4$  génère jusqu'à 4 électrons et produit de l'eau et de l'azote moléculaire ( $N_2$ ) comme produit final (éq. 7.1).



Par contre, comme cela fut souligné au chapitre 3, l'équation 7.1 n'est pas le seul mécanisme par lequel l'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  peut procéder. La production de  $\text{H}_2$  et de  $\text{NH}_3$  via des réactions secondaires d'électrooxydation (ex. éqs. 7.2 et 7.3) et de décomposition catalytique (ex. éqs. 7.4 et 7.5) est un phénomène connu.



Beaucoup d'incertitude persiste autour de la réaction d'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  et des mécanismes proposés pour expliquer son comportement réactionnel. Des études ont souligné la sensibilité de l'électrooxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  à des facteurs tels que la nature du catalyseur [15-17], la structure cristalline de la surface [28-32] et l'état chimique à la surface du catalyseur [33-35]. Le fait que différents mécanismes d'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  puissent être simultanément promus sur une même électrode est indicatif des nombreuses relations qui existent entre le carburant et l'état du catalyseur à sa surface. En dépit du nombre considérable d'études qui ont été consacrées à la compréhension des procédés catalytiques qui régissent la réaction d'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$ , les facteurs déterminants de la sélectivité des catalyseurs pour le mécanisme réactionnel demeurent nébuleux.

Le présent chapitre présente les résultats d'une étude sur la catalyse de l'électrooxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  en milieu alcalin effectuée avec une variété d'électrocatalyseurs métalliques. Les métaux Pt, Rh, Ru, Ir, Pd, Au, Ag, Co et Ni ont été soumis individuellement à une investigation électrochimique dont l'objectif a été d'établir le comportement catalytique face à  $\text{N}_2\text{H}_4$  en relation avec la chimie à la surface de chacun des catalyseurs métalliques. Le choix de ces métaux s'est fondé à partir des nombreux rapports dans la littérature qui ont fait état des propriétés électrocatalytiques prometteuses de ces matériaux face à l'électrooxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  en solution alcaline. Plusieurs de ces métaux (ex. Pt) sont couramment cités dans la littérature alors que d'autres (ex. Ir et Ru) semblent avoir été négligés. Nous jugeons qu'il y a un intérêt essentiel dans la connaissance du comportement catalytique de ces métaux vis-à-vis de  $\text{N}_2\text{H}_4$ , ainsi que d'importantes relations à établir entre la réaction de  $\text{N}_2\text{H}_4$  et les différentes phases présentes aux surfaces métalliques. La détermination du comportement

---

<sup>†</sup> Équations 3.15 – 3.18 au chapitre 3, reproduites ici pour des fins de clarté.

électrochimique et électrocatalytique des différents métaux a été effectuée à partir de mesures de voltampérométrie cyclique (VC) à électrode stationnaire et avec électrode tournante (RDE). Des informations supplémentaires ont également été obtenues à partir du système électrochimique en circuit ouvert. Les mécanismes d'oxydation de  $N_2H_4$  sont principalement rapportés en termes de  $n$ , soit le nombre d'électrons générés par molécule de  $N_2H_4$ . Sur chaque électrode, une attention particulière a été portée aux potentiels auxquels les nombreux mécanismes débutent et se terminent, considérant que pratiquement chaque mécanisme est associé à la présence de divers complexes métalliques en surface, en particulier des oxydes. Les données expérimentales vont mettre en évidence un point important : la chimie de surface des métaux est impliquée de très près aux mécanismes d'oxydation de  $N_2H_4$ .

L'objectif de cette étude est la compréhension des processus catalytiques impliqués dans l'électrooxydation de  $N_2H_4$ . Cette compréhension aidera par la suite à développer la capacité de fabriquer des catalyseurs (métaux uniques et alliages) qui soient performants, sélectifs, utilisant des matériaux peu coûteux et qui puissent être conçus sur mesure pour différentes applications.

## 7.2 Procédures expérimentales

Puisque les analyses de VC pour cette étude requièrent la polarisation à des potentiels anodiques très oxydants, des disques métalliques de 5 mm de diamètre ont été utilisés, dû au fait qu'ils peuvent être facilement remis en état par polissage mécanique. Certains des disques utilisés ont été obtenus commercialement : Pt, Au (Pine Instruments); Ag, Pd (99,9 %, Kurt J. Lesker) tandis que les autres ont été fabriqués en laboratoire, par le machinage mécanique de pièces obtenues commercialement : Co, Ni, Rh (99,99 %, Kurt J. Lesker) ou de pièces fabriquées dans un four sous vide à arc électrique : Ir, Ru.

Toutes les analyses électrochimiques, ainsi que les nettoyages électrochimiques, ont été effectuées avec le montage expérimental décrit au chapitre 4. Le nettoyage électrochimique des électrodes s'est fait dans une solution de 0,5 M  $H_2SO_4$  (OmniTrace Ultra, Fisher Scientific). Les analyses électrochimiques ont été conduites à la température de la pièce dans des solutions aqueuses de 1 M NaOH (ACS reagent, 97 %, Fisher Scientific) et 1 M NaOH + 5 mM  $N_2H_4$ , cette dernière ayant été préparée à partir de  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  (ACS reagent,  $\geq 99,0$  %, Alfa Aesar). Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déionisée

(Millipore, résistivité  $>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ). Le nettoyage électrochimique et l'acquisition des données expérimentales ont toujours été effectués dans des solutions fraîchement préparées et purgées avec de l'argon ultrapur (Argon N5,0, Praxair) pour une durée de 30 minutes avant utilisation. Un flux d'argon a été maintenu au-dessus de la solution pour la durée du nettoyage et des expériences électrochimiques afin d'y prévenir la réinsertion de l'oxygène.

Avant chaque analyse un polissage mécanique a tout d'abord été appliqué sur la surface du disque métallique jusqu'à l'obtention d'un poli miroir. Des pâtes d'alumine ( $1 \mu\text{m}$ ,  $0,3 \mu\text{m}$ ,  $0,05 \mu\text{m}$ ) ont été utilisées. Cela a été suivi par deux étapes consécutives de nettoyage du disque au bain à ultrasons, dans l'eau déionisée, chacune durant 5 minutes. Le disque a ensuite été installé dans l'électrode et nettoyé électrochimiquement dans  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  via l'application d'un potentiel cathodique statique dans la zone de dégagement de  $\text{H}_2$  pour une durée de 5 minutes. Le choix de cette technique pour le nettoyage des électrodes a été motivé par le fait que nous voulions éliminer autant que possible la présence d'oxydes à la surface des électrodes tout en évitant la formation de nouveaux oxydes irréversibles. Le potentiel appliqué a été choisi en fonction de chaque métal (voir le tableau 7.1) afin d'obtenir un nettoyage satisfaisant et minimiser les risques potentiels de fragilisation par  $\text{H}_2$ . Ru et Pd sont par contre deux exceptions pour lesquelles les propriétés d'absorption de  $\text{H}_2$  n'a pas permis d'appliquer cette technique de nettoyage. Ceux-ci ont été nettoyés par cyclage potentiodynamique. À la fin du nettoyage électrochimique, l'électrode a été immédiatement transférée dans de l'eau désionisée purgée à l'argon afin de minimiser le contact avec l'air lors du changement de l'électrolyte dans la cellule. L'électrode a ensuite été transférée dans la solution alcaline purgée à l'argon et les analyses électrochimiques ont été effectuées.

En solution de  $1 \text{ M NaOH}$ , les analyses ont consisté à effectuer des mesures de VC stationnaire. En général, la VC a été effectuée à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  dans le but de bien faire ressortir les caractéristiques électrochimiques des métaux sur les voltammogrammes. Dans la solution de  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ , l'électrode a tout d'abord été maintenue en mode de circuit ouvert pendant quelques minutes dans le but de noter le potentiel de circuit ouvert ( $E_{\text{co}}$ ) et observer la surface du disque métallique afin de détecter la formation de bulles de gaz. Les mesures de VC ont par la suite été effectuées à  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , une vitesse de balayage suffisamment lente pour obtenir un signal stable tout en tenant compte de l'accumulation rapide de gaz à l'électrode. La VC a été pratiquée d'abord sur l'électrode de travail stationnaire ( $0 \text{ rpm}$ ) puis en appliquant des rotations ( $50 \leq \omega \leq 156$

3000 rpm) de façon croissante. La dernière étape a consisté à faire une nouvelle observation sur l'électrode de travail en circuit ouvert. À partir des voltammogrammes RDE, le nombre d'électrons ( $n$ ) impliqués dans la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$  à un potentiel donné a été calculé avec l'équation de Levich (chapitre 4, éq. 4.15). Un coefficient de diffusion de  $1,40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $N_2H_4$  [36] a été utilisé pour le calcul. L'application de l'équation de Levich présuppose que la réaction soit contrôlée par le transport de masse. Cela a été vérifié par la construction de graphiques ( $i$  vs  $\omega^{1/2}$ ) dans lequel un contrôle par transport de masse conduit à une relation linéaire entre ces deux paramètres.

Tous les courants dans ce chapitre sont donnés en densité de courant géométrique ( $j_{\text{géo}}$ ). Les potentiels en milieu alcalin sont rapportés sur l'échelle de la référence Hg/HgO alors que ceux en milieu acide (nettoyage électrochimique) sont exprimés par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS).

### 7.3 Résultats et discussion

Les propriétés des catalyseurs métalliques polycristallins Pt, Ir, Rh, Au, Ag, Pd, Ru, Co, et Ni pour l'électrooxydation de  $N_2H_4$  en milieu alcalin ont été étudiées à partir des techniques de VC et RDE. Le tableau 7.1 résume pour chacun des métaux les principales caractéristiques reliées au nettoyage électrochimique dans 0,5 M  $H_2SO_4$  et aux propriétés électrocatalytiques dans l'électrolyte 1 M NaOH + 5 mM  $N_2H_4$ .

Les résultats obtenus ont permis de regrouper les métaux étudiés en trois groupes,

- i) les nobles métaux du groupe Pt : Pt, Rh, Ru, Ir et Pd
- ii) les métaux du groupe 11 : Au et Ag
- iii) les métaux de la période 4 : Co et Ni

Chaque métal sera néanmoins discuté individuellement. La présentation des résultats expérimentaux se fera de la façon suivante. Tout d'abord, une description de l'électrochimie du métal dans la solution de 1 M NaOH sera effectuée. Ensuite le comportement des métaux en milieu 1 M NaOH + 5 mM  $N_2H_4$  en circuit ouvert sera abordé. Les résultats à partir de la VC RDE seront élaborés en détail par la suite.

**Tableau 7.1 :** Liste de : *i*) potentiels appliqués pour le nettoyage de chaque électrode dans la solution acide, *ii*) potentiels en circuit ouvert ( $E_{co}$ ) enregistré dans 1 M NaOH + 5 mM  $N_2H_4$ , le nombre d'électrons ( $n$ ) déterminés à partir de l'équation de Levich.

| Métal | (0,5 M $H_2SO_4$ )                            | (1 M NaOH + 5 mM $N_2H_4$ )               | $n$     |
|-------|---|---|---------|
|       | <b>E (nettoyage)</b><br>(vs ECS)              | <b><math>E_{co}</math></b><br>(vs Hg/HgO) |         |
| Pt    | -0,40 V                                       | -0,827 V                                  | 4       |
| Rh    | -0,40 V                                       | -0,940 V                                  | 4       |
| Ru    | $-0,30 \text{ V} \leq E \leq +0,10 \text{ V}$ | -0,960 V                                  | 3       |
| Ir    | -0,40 V                                       | -0,840 V                                  | 3       |
| Pd    | $-0,20 \text{ V} \leq E \leq +0,50 \text{ V}$ | -0,756 V                                  | 4       |
| Au    | -0,60 V                                       | -0,400 V                                  | 4       |
| Ag    | -0,70 V                                       | -0,420 V                                  | 4       |
| Co    | -0,80 V                                       | -0,982 V                                  | ---     |
| Ni    | -0,80 V                                       | -0,910 V                                  | 2,5 ; 3 |

### 7.3.1 Les métaux nobles du groupe Pt (Pt, Rh, Ru, Ir, Pd)

Les métaux nobles du groupe Pt sont désignés ainsi en raison de leurs propriétés physiques et chimiques similaires. Ces propriétés incluent également les comportements en milieu électrochimique pour lesquels ces métaux sont reconnus pour avoir plusieurs caractéristiques communes. Cela s'observe aisément par la forme de leurs voltammogrammes respectifs dans 1 M NaOH qui se caractérisent tous par deux régions distinctes, soient une zone d'adsorption/désorption de l'hydrogène atomique à bas potentiel et une zone d'oxydation/réduction du métal aux potentiels plus anodiques. En présence de  $N_2H_4$ , la VC révèle des comportements électrocatalytiques similaires. Pt, Rh, Ru, Ir et Pd ont tous en commun une faible surtension d'oxydation de  $N_2H_4$ , la génération de densités de courant élevées et une large région de potentiel où la réaction affiche un comportement contrôlé par le transport de masse. En revanche, les mesures révèlent également des comportements très particuliers pour certains de ces métaux. C'est pour cette raison qu'ils seront discutés séparément.

### 7.3.1.1 Platine

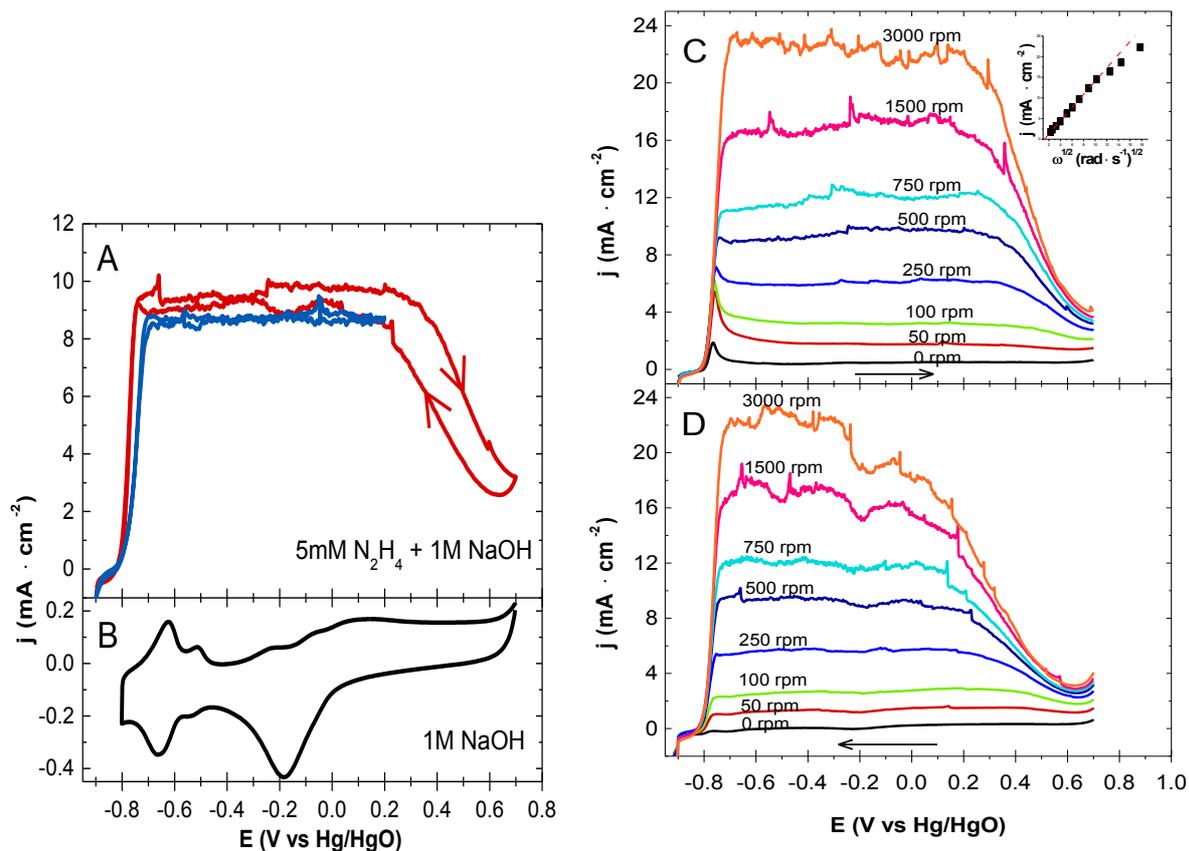
Le platine est le catalyseur métallique qui est de loin le plus étudié pour l'électrooxydation de  $N_2H_4$ . Un grand nombre de recherches ont décrit en détail le comportement de  $N_2H_4$  dans les milieux aqueux acides [22,28,29,30,33,34,35] et alcalins [15,21,22,31,35,37]. Les propriétés electrocatalytiques de Pt pour l'oxydation de  $N_2H_4$  sont bien connues. Pt est aussi l'un des catalyseurs les plus performants et est souvent considéré comme une référence dans l'évaluation des propriétés catalytiques des autres matériaux.

#### Comportement électrochimique en milieu 1 M NaOH

La figure 7.1B présente un exemple de voltammogramme typique de l'électrode Pt polycristallin dans 1 M NaOH. Les trois régions distinctes de l'activité électrochimique à la surface du métal sont clairement observées: *i*) la région d'adsorption/déposition de l'hydrogène,  $H_{(ads)}$ , entre -0,80 V et -0,50 V, avec le dégagement de  $H_2$  aux potentiels plus négatifs que -0,80 V; *ii*) la zone de charge de la double couche électrochimique comprise entre -0,50 V et -0,40 V; *iii*) la région de formation et réduction d'hydroxydes/oxydes à la surface qui s'étend de -0,40 V à +0,70 V. Le dégagement de  $O_2$  se produit à  $> +0,70$  V [10,11,38,39].

#### Propriétés catalytiques en milieu 1 M NaOH + 5 mM $N_2H_4$

Suite à l'immersion de l'électrode de Pt dans la solution de  $N_2H_4$ , une activité catalytique a été observée avec le système en circuit ouvert. Des bulles de gaz s'accumulent rapidement à la surface du disque de Pt, ainsi qu'à la contre électrode de Pt. Un potentiel  $E_{co}$  de *ca.* -0,827 V a été enregistré et avait tendance à demeurer constant avant et après les expériences de VC (tableau 7.1). Il est important de souligner que le gaz généré à l'électrode n'est pas nécessairement constitué uniquement de  $N_2$ . La génération de  $H_2$  est également fort probable, étant le résultat d'une réaction de décomposition catalytique de  $N_2H_4$  (ex. éqs. 7.4 et 7.5). La réaction en circuit ouvert est peu surprenante lorsque l'on considère que  $N_2H_4$  anhydre pur va se décomposer de façon explosive lorsque mise en contact avec un catalyseur métallique.



**Figure 7.1** : Série de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Pt polycristallin en solution  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . **(A)** Comparaison de voltammogrammes à  $500 \text{ rpm}$  avec  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $E_{\text{lim,c}} = -0,90 \text{ V}$ ;  $E_{\text{lim,a}} = +0,20 \text{ V}$  et  $+0,70 \text{ V}$ ), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans  $1 \text{ M NaOH}$  ( $-0,90 \text{ V} \leq E \leq +0,70 \text{ V}$ ;  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **(C)** Balayages anodiques RDE entre  $-0,90 \text{ V}$  et  $+0,70 \text{ V}$  (encadré : courbe de Levich pour  $E = +0,20 \text{ V}$ ) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants.

La figure 7.1A affiche un voltammogramme de Pt entre  $-0,90 \text{ V}$  et  $+0,70 \text{ V}$  et avec  $\omega = 500 \text{ rpm}$ , en présence de  $5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . La réaction d'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  génère une densité de courant anodique élevée entre  $-0,82 \text{ V}$  et  $+0,70 \text{ V}$ . Les segments anodique et cathodique présentent des comportements similaires par rapport au balayage de potentiel. Une génération abondante de bulles de gaz à l'électrode de travail a été continuellement observée au cours du cyclage du potentiel. L'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  débute à *ca.*  $-0,82 \text{ V}$  et la densité de courant anodique augmente rapidement pour atteindre une valeur limite,  $j_{\text{lim}}$ , à  $< -0,70 \text{ V}$ .  $j_{\text{lim}}$  est maintenue stable entre *ca.*  $-0,70 \text{ V}$  et  $+0,30 \text{ V}$ , puis diminue lorsque le potentiel passe de  $+0,30 \text{ V}$  à  $+0,70 \text{ V}$ .

Les figures 7.1C et D présentent respectivement les portions anodiques et cathodiques d'une série voltampérométrique RDE enregistrée à  $0 \leq \omega \leq 3000$  rpm. La croissance proportionnelle du plateau  $j_{lim}$  par rapport à la vitesse de rotation de l'électrode de travail ( $\omega = 0$  rpm  $\rightarrow$  3000 rpm) exprime clairement un contrôle par le transport de masse pour la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$  sur Pt. Cela est confirmé par la tendance linéaire des courbes de Levich construites à partir des valeurs  $j_{lim}$  entre -0,70 V et +0,30 V, dont un exemple représentatif est présenté dans l'encadré de la figure 7.1B. Une valeur de  $n = 4$  est obtenue à partir de l'équation de Levich, ce qui suggère que le catalyseur Pt tend à favoriser majoritairement le mécanisme d'oxydation complète de  $N_2H_4$  en  $N_2$ , qui est accompagné du transfert de  $4e^-$  par molécule d'hydrazine (éq. 7.1). Nos résultats sont en bon accord avec la littérature [5,8,22,31,32,34,35].

Des corrélations peuvent être établies entre l'activité de  $N_2H_4$  sur l'électrode Pt et l'état chimique de la surface du catalyseur. Les figures 7.1A et B montrent que l'initiation de la réaction d'oxydation  $N_2H_4$  à -0,82 V coïncide de très près avec le commencement de la désorption des  $H_{(ads)}$  de la surface de Pt. Fait intéressant, ce potentiel coïncide également étroitement avec la valeur de  $E_{co}$ . Les potentiels auxquels  $j_{lim}$  est maintenue constante s'étendent sur la région d'adsorption/désorption de  $H_{(ads)}$ , la région de charge de la double couche et une bonne partie de la région des hydroxydes/oxydes de Pt. Il peut être observé que la zone du déclin de la densité de courant coïncide avec la formation de la couche compacte d'oxydes de Pt à la surface de l'électrode ( $E \geq +0,30$  V). La décroissance graduelle de  $j$  lors du balayage anodique est fort probablement due à la couverture progressive de la surface métallique par la couche d'oxydes. Les scans cathodiques RDE à la figure 7.1C montrent une augmentation graduelle de la densité de courant, entre +0,70 V et *ca.* -0,26 V, passé le pic cathodique de réduction des oxydes de Pt. Il est démontré à la figure 7.1A que de renverser le balayage anodique à  $E_{lim,a} = +0,20$  V permet de maintenir le plateau  $j_{lim}$  à la fois sur les balayages anodique et cathodique, en accord avec la littérature [31,35].

Le profil voltampérométrique de l'électrode Pt en présence de  $N_2H_4$  est caractérisé par la zone de potentiel, de -0,90 V à -0,82 V, où le courant faradique est nul et n'est pas affecté par l'application de rotation à l'électrode de travail. Les raisons de l'absence d'activité catalytique dans cette région de bas potentiel ne sont pas certaines. Si l'on suppose que la réaction d'oxydation implique la chimisorption de  $N_2H_4$  sur la surface des atomes métalliques de Pt, l'absence d'activité entre -0,90 V et -0,82 V pourrait être directement associée à la faible

force de la liaison entre  $N_2H_4$  et Pt, tel que suggéré par Rosca et Koper [31]. Cette région d'inactivité catalytique coïncide avec les potentiels auxquels la couverture de la surface de l'électrode Pt par  $H_{(ads)}$  est élevée (fig. 7.1A). Cela peut constituer une indication que le processus de chimisorption de  $N_2H_4$  à la surface de Pt est entravé par la présence des atomes  $H_{(ads)}$  plus fortement adsorbés. Par conséquent, le balayage anodique du potentiel au-delà de  $-0,82$  V, qui initie la désorption de  $H_{(ads)}$ , libérerait les sites actifs de Pt en surface, ce qui permettrait aux molécules  $N_2H_4$  de s'y adsorber et à la catalyse de leur oxydation de procéder. Ce phénomène particulier sera couvert plus en détail plus tard lors de l'examen d'autres métaux nobles.

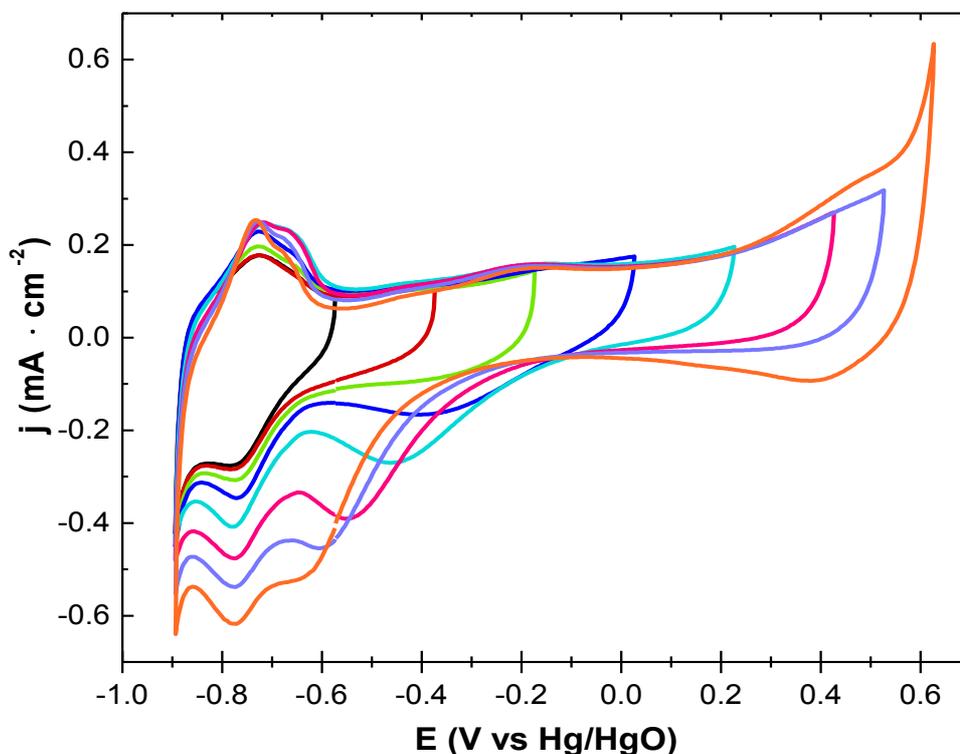
Aux potentiels plus positifs, la relation entre  $N_2H_4$  et les différents oxydes qui se forment à la surface de l'électrode Pt n'est pas claire. Selon le diagramme de Pourbaix, la zone de déclin de l'activité catalytique correspondrait aux potentiels auxquels les oxydes Pt(II) sont formés [40]. À la figure 7.1A, le balayage cathodique débute par l'accroissement de la densité de courant entre  $+0,60$  V et  $0$  V avec une hystérésis qui n'est liée à aucun pic de réduction particulier. L'hystérésis est fort probablement due à la couverture de la surface de l'électrode par les oxydes de Pt, qui se poursuit pour un bref instant lors de l'inversion du balayage de potentiel. Ce phénomène pourrait correspondre à la diminution de  $j$  observée à  $+0,70$  V  $\leq$  E  $\leq$   $+0,60$  V sur le balayage cathodique. Sur la zone s'étendant de  $+0,60$  V à  $+0,20$  V, la variation de  $j$  par rapport à E est semblable à ce qui est observé dans la même région sur le balayage anodique. La densité de courant atteint la valeur plateau  $j_{lim}$  après le pic de réduction des oxydes de Pt, à  $E_p = ca. -0,20$  V. Aldous et Compton [35] ont observé un comportement similaire dans la même région de potentiel. Ils attribuent le déclin de l'activité catalytique à l'adsorption compétitive des ions  $HO^-$  et à la formation de multicouches d'oxydes de Pt à la surface de l'électrode.

### 7.3.1.2 Rhodium

Le rhodium est beaucoup moins étudié que le platine pour la catalyse de  $N_2H_4$ , en dépit de ses propriétés électrocatalytiques qui égalent celles de Pt [15,30]. Nos expériences ont démontré que Rh est capable de catalyser l'oxydation de  $N_2H_4$  et que le comportement de la réaction ressemble étroitement à celui observé sur Pt. La réaction sur Rh nécessite une très faible surtension d'initiation, plafonne rapidement à  $j_{lim}$  et maintient une activité optimale stable sur une large région de potentiel avec la génération de gaz à la surface de l'électrode.

#### Comportement électrochimique en milieu 1 M NaOH

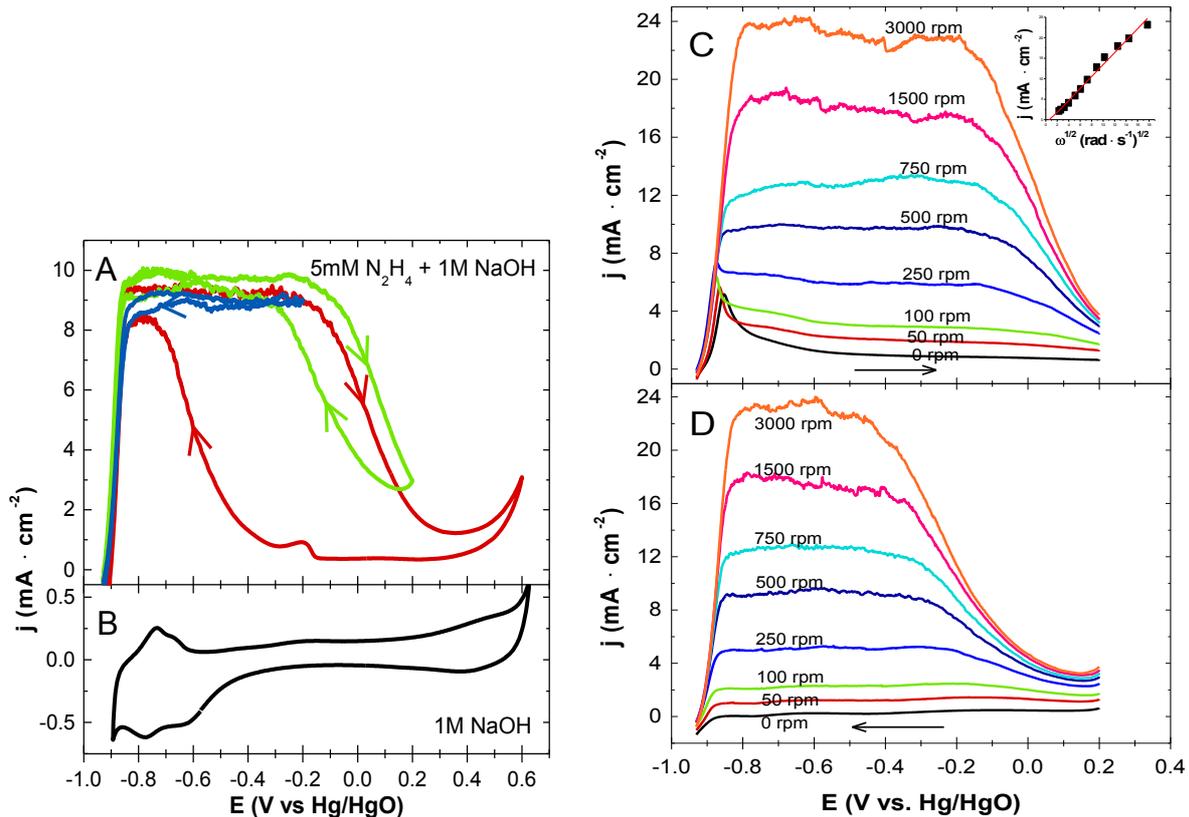
Le comportement électrochimique de Rh en milieu aqueux alcalin exhibe plusieurs caractéristiques qui sont semblables à celles de l'électrode Pt. La figure 7.2 représente une série de voltammogrammes de Rh dans un électrolyte de 1 M NaOH, enregistrés entre les zones de dégagement de  $H_2$  (-0,90 V) et  $O_2$  (+0,60 V), avec un potentiel anodique limite,  $E_{lim,a}$ , croissant. Les réactions à la surface de l'électrode peuvent être identifiées comme suit [38-40] : sur le balayage anodique *i*) une zone de désorption des  $H_{(ads)}$  entre -0,80 V et -0,56 V constituée d'un pic étroit et d'un épaulement; *ii*) une région de formation d'oxydes/hydroxydes en surface entre -0,50 V et -0,04 V composée de deux larges pics de faibles intensités, le dernier étant attribuable à la formation d'une monocouche d'oxydes Rh(III) en surface; *iii*) une zone de formation multicouche d'oxydes entre -0,04 V et +0,54 V, attribuée à la transition Rh(III)/Rh(IV), qui précède le dégagement de  $O_2$ . Le balayage cathodique est constitué d'un large pic de réduction qui s'étend de +0,54 V à -0,04 V et correspond à la transition Rh(IV)/Rh(III). Il est suivi du pic de réduction des oxydes Rh(III), situé à des potentiels entre *ca.* -0,10 V et *ca.* -0,70 V, qui tend à chevaucher la zone d'adsorption  $H_{(ads)}$  située entre *ca.* -0,60 V et -0,86 V. La figure 7.2 montre clairement le déplacement du potentiel maximal ( $E_p$ ) du pic de réduction des oxydes Rh(III) en réponse au potentiel  $E_{lim,a}$  qui est imposé sur le balayage voltampérométrique. Dans le milieu aqueux alcalin, les oxydes Rh(IV) forment des multicouches à la surface de l'électrode et celles-ci ont tendance à s'accumuler avec le cyclage répété du potentiel [38].



**Figure 7.2:** Série voltampérométrique cyclique ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour un disque métallique de Rh pur, en solution de  $1 \text{ M NaOH}$ , avec  $E_{\text{lim,c}} = -0,90 \text{ V}$  et  $E_{\text{lim,a}}$  augmenté positivement entre  $-0,60 \text{ V}$  et  $+0,60 \text{ V}$ .

Propriétés catalytiques en milieu  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$

Rh est catalytiquement actif pour l'électrooxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  lorsque l'électrode est laissée en présence du réactif avec le système électrochimique en circuit ouvert. L'accumulation rapide de bulles de gaz a été observée à la surface de l'électrode Rh, avec une lecture  $E_{\text{co}}$  stable à *ca.*  $-0,94 \text{ V}$ . La figure 7.3A révèle que la valeur de  $E_{\text{co}}$  observée en circuit ouvert coïncide de très près avec le potentiel d'initiation de l'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$ .



**Figure 7.3:** Série de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Rh polycristallin en solution  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . **(A)** Comparaison de voltammogrammes à  $500 \text{ rpm}$  avec  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $E_{\text{lim,c}} = -0,93 \text{ V}$ ;  $E_{\text{lim,a}} = -0,20 \text{ V}$ ,  $+0,20 \text{ V}$  et  $+0,60 \text{ V}$ ), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans  $1 \text{ M NaOH}$  ( $-0,90 \text{ V} \leq E \leq +0,62 \text{ V}$ ;  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **(C)** Balayages anodiques RDE entre  $-0,93 \text{ V}$  et  $+0,20 \text{ V}$  (*encadré* : courbe de Levich pour  $E = +0,20 \text{ V}$ ) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants.

Les scans voltampérométriques à la figure 7.3A montrent que l'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  débute à  $-0,92 \text{ V}$ .  $j_{\text{lim}}$  est atteint à  $< -0,80 \text{ V}$  et est maintenu entre *ca.*  $-0,80 \text{ V}$  et *ca.*  $-0,20 \text{ V}$ . Le balayage anodique du potentiel au-delà de  $-0,20 \text{ V}$  montre une diminution constante de la densité de courant qui atteint une valeur minimale à  $+0,35 \text{ V}$  puis augmente à nouveau entre  $+0,35 \text{ V}$  et  $+0,60 \text{ V}$ . Les balayages cathodiques révèlent une passivation de l'électrode Rh lorsque des potentiels aussi élevés que  $+0,60 \text{ V}$  sont atteints. La passivation est considérablement moins importante lorsque l'inversion des balayages est effectuée aux potentiels  $E_{\text{lim,a}}$  moins positif, et elle est entièrement évitée pour  $E_{\text{lim,a}} \leq -0,20 \text{ V}$ .

La série RDE représentée aux figures 7.3C et D montre la présence d'un plateau  $j_{\text{lim}}$  dont la valeur change en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode de travail. Cela

indique clairement que le comportement de l'oxydation de  $N_2H_4$  sur Rh à ces potentiels est limité par le transport de masse. L'encadré de la figure. 7.3C est un exemple représentatif d'une courbe de Levich obtenue dans la zone du plateau  $j_{lim}$ . La courbe montre une tendance linéaire et une valeur  $n = 4$  est obtenue à partir de la pente. Cela constitue une indication que la réaction prédominante à la surface de Rh est l'oxydation de  $N_2H_4$  en  $N_2$  avec un transfert de  $4e^-$  (éq. 7.1)

Selon les voltammogrammes des figures 7.3A et B, l'initiation de l'électrooxydation de  $N_2H_4$  à  $-0,92$  V se produit dans la zone de génération de  $H_2$  en milieu 1 M NaOH et est relativement éloignée des potentiels de désorption des  $H_{(ads)}$  ( $-0,80$  V). Le plateau  $j_{lim}$  s'étend de la région des  $H_{(ads)}$  jusqu'à  $-0,20$  V, qui coïncide avec la position du pic anodique d'oxydation Rh(0)/Rh(III) à la surface de l'électrode [40]. Le déclin subséquent de  $j$  à  $E > -0,20$  V semble directement reliée à l'accroissement de la couverture en surface de l'électrode métallique par une monocouche d'oxydes Rh(III). Cela indiquerait que les oxydes Rh(III) n'ont pas de propriété electrocatalytique pour l'oxydation de  $N_2H_4$  ou que leurs propriétés catalytiques sont moindres que celle de Rh métallique. L'inversion du balayage potentiodynamique provoque une régénération de la densité de courant qui atteint de nouveau la valeur de plateau  $j_{lim}$  suite à la réduction des oxydes Rh(III) pour retourner à une surface métallique Rh(0) [40].

L'état chimique de la surface de l'électrode Rh influence grandement la catalyse de l'oxydation de  $N_2H_4$ . Ceci est clairement illustré par les voltammogrammes à la figure 7.3A où l'activité catalytique de l'électrode Rh sur le balayage cathodique inverse dépend dans une large mesure sur  $E_{lim,a}$ . Les formes oxydées de Rh semblent être de très pauvres catalyseurs pour la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$ . Alors qu'une inversion de balayage à  $E_{lim,a} \leq -0,20$  V permet le maintien du plateau  $j_{lim}$ ,  $E_{lim,a} > -0,20$  V résulte en une désactivation progressive du catalyseur qui semble être directement reliée à la couverture en surface par la monocouche d'oxydes Rh(III). La formation et la réduction des oxydes Rh(III) seraient la source de l'hystérésis observée dans cette région. Les voltammogrammes à la figure 7.3A semblent indiquer que la monocouche d'oxydes Rh(III) atteint une couverture maximale en surface à *ca.*  $+0,35$  V, où la densité de courant générée par l'oxydation de  $N_2H_4$  est la plus faible sur le balayage anodique. Il y a une forte probabilité que l'accroissement de  $j$  observée entre  $+0,40$  V et  $+0,60$  V soit dû au courant généré par l'oxydation Rh(III)/Rh(IV) et le dégagement de  $O_2$  (fig. 7.3B), plutôt qu'à l'oxydation de  $N_2H_4$ . Pour  $E_{lim,a} = +0,60$  V, le balayage

cathodique inverse manifeste une hystérésis très large, avec une zone entre +0,40 V et -0,20 V où  $j \approx 0$  mA. Ceci indique que les oxydes Rh(IV) ont pour effet de passiver l'électrode. L'électrode demeure passive jusqu'à ce que la surface oxydée de Rh soit réduite. Comme le montrent les voltammogrammes à la figure 7.2, la réduction de ces oxydes nécessite des potentiels plus négatifs, d'où l'augmentation de la densité de courant observée uniquement entre -0,20 V et -0,78 V pour  $E_{lim,a} = +0,60$  V (fig. 7.3A).

### 7.3.1.3 Ruthénium

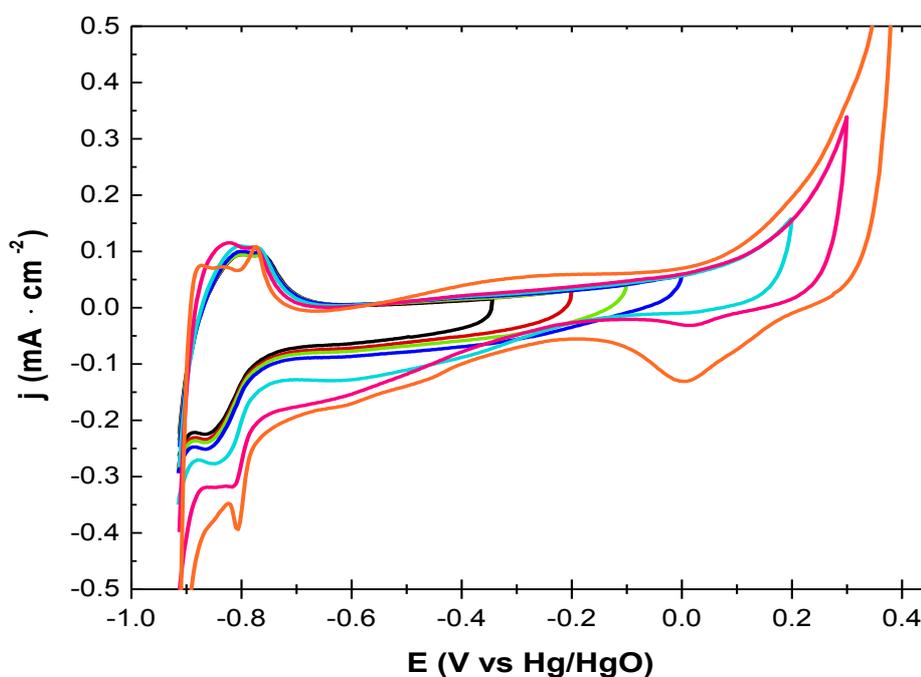
La littérature traitant de l'électrochimie du ruthénium n'est pas très vaste et les études en milieu alcalin sont relativement rares. De même, les recherches sur les propriétés de Ru pour la catalyse de l'oxydation de  $N_2H_4$  sont, à notre connaissance, presque inexistantes. Une publication par Yamada *et al.* [16] fait rapport de tests effectués à partir d'un montage de pile à combustible à hydrazine directe et ont observé que l'anode Ru performait moins bien que Rh, Pd et Pt, entre autres dû à une tendance à générer beaucoup de  $NH_3$ . Dans la présente étude, les expériences effectuées sur Ru ont néanmoins mis en évidence des comportements forts intéressants. Ru manifeste une activité catalytique élevée pour l'électrooxydation de  $N_2H_4$  et indique un contrôle par transport de masse sur une plage de potentiel relativement large. L'oxydation de  $N_2H_4$  sur Ru se distingue tout particulièrement avec son potentiel d'initiation très négatif.

Il est nécessaire de mentionner que le nettoyage de l'électrode en milieu acide a nécessité l'usage d'une méthode alternative au traitement potentiostatique. La capacité de Ru pour absorber l'hydrogène [39] a fait en sorte que l'application du nettoyage potentiostatique dans la région de dégagement de  $H_2$  (0,5 M  $H_2SO_4$ ) a produit des voltammogrammes dans 1 M NaOH qui génèrent un signal de courant non négligeable dû à l'oxydation de l'hydrogène accumulé. Ce phénomène est semblable à celui observé avec le palladium. Un nettoyage potentiodynamique dans la solution acide a donc été utilisé, dans lequel un balayage à  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  a été appliqué à  $-0,30 \text{ V} \leq E \leq +0,10 \text{ V}$  (vs ECS) pour une durée de 50 cycles.

#### Comportement électrochimique en milieu 1 M NaOH

Le comportement électrochimique de Ru en milieu aqueux est complexe. La figure 7.4 présente des voltammogrammes typiques d'une électrode Ru enregistrés dans une solution de 1 M NaOH, entre les zones de dégagement de  $H_2$  et  $O_2$ . Le comportement de Ru en milieu

alcalin peut se résumer comme suit. Sur le balayage anodique, la région de désorption de  $H_{(ads)}$  est caractérisée par deux pics entre *ca.* -0,92 V et -0,70 V dont le plus large (-0,92 V à -0,82 V) correspond à l'oxydation de l'hydrogène. Il est difficile de déterminer à quel potentiel la désorption de  $H_{(ads)}$  débute réellement. La zone suivante entre -0,70 V et -0,10 V montre de larges pics d'oxydation de faible définition qui sont attribués à la formation d'une couche superficielle d'oxydes Ru(III) [38-41]. Cette dernière est suivie par une seconde région d'oxydation plus intense qui s'étend de -0,10 V à +0,35 V, avant d'atteindre le dégagement de  $O_2$ . Cette région correspondrait à la transition Rh(III)/Rh(IV) qui croît en une multicouche d'oxydes hydratés. Il est également suggéré que l'oxygène pénètre sous la surface de l'électrode et s'insère dans la maille métallique [38-40]. Le balayage cathodique inverse montre la réduction de  $O_2$  et des oxydes Ru(IV) qui se déroule dans la région entre +0,20 V et *ca.* -0,20 V. La réduction des oxydes Ru(III) génère de larges pics cathodiques entre *ca.* -0,20 V et -0,75 V. Elle déborde fort probablement dans la région d'adsorption de  $H_{(ads)}$  située entre -0,80 V et -0,92 V. L'oxydation irréversible de Ru en milieu aqueux est un phénomène connu [40,41] et la figure 7.5B montre clairement que le cyclage répété du potentiel entre -0,98 V et +0,40 V provoque des transformations irréversibles de la surface de l'électrode Ru. Parmi ces transformations, notons une augmentation de la rugosité à la surface de l'électrode et la croissance d'une couche d'oxyde de Ru à la surface de l'électrode.

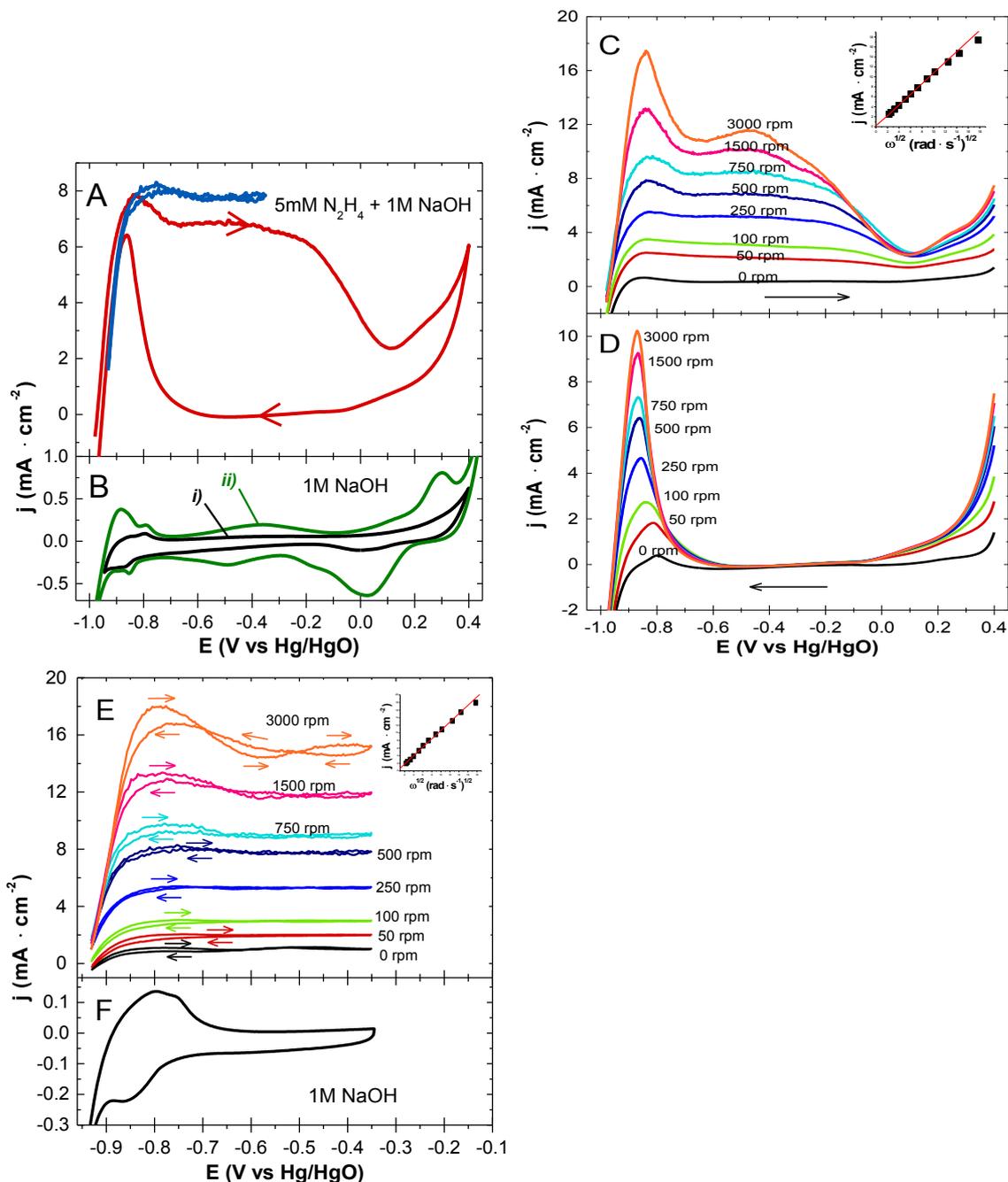


**Figure 7.4:** Série VC ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour un disque métallique de Ru pur, en solution de 1 M NaOH, avec  $E_{lim,c} = -0,92 \text{ V}$  et  $E_{lim,a}$  augmenté positivement entre -0,45 V et +0,40 V.

### Propriétés catalytiques en milieu 1 M NaOH + 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

L'observation de l'électrode de travail Ru en circuit ouvert dans la solution de 1 M NaOH + 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a permis de constater une activité électrocatalytique pour N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. La croissance des bulles de gaz à la surface du disque Ru a été observée, mais elle est sensiblement plus lente que ce qui a été observé sur les électrodes de Pt et Rh. Ceci pourrait indiquer une décomposition catalytique de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pour lequel le mécanisme ressemblerait à l'équation 7.5 où NH<sub>3</sub> est l'un des produits. Une valeur E<sub>co</sub> stable de *ca.* -0,960 V a été enregistrée sur l'électrode Ru métallique avant les expériences de VC. Un décalage négatif de E<sub>co</sub> s'est produit suite au cyclage répété du potentiel. L'importance du décalage varie en relation avec E<sub>lim,a</sub> et le nombre de cycles effectués. Des décalages allant jusqu'à -0,030 V ont été observés, les plus grands survenant après plusieurs cycles avec E<sub>lim,a</sub> très positif. Ceci tend à confirmer l'occurrence d'une transformation chimique de l'électrode Ru au cours des expériences de VC.

Les figures 7.5 C et D présentent une série RDE réalisée avec une électrode Ru métallique polie sur une échelle de potentiel s'étalant de -0,96 V à +0,40 V. L'oxydation catalytique de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur Ru est observée entre -0,96 V et *ca.* -0,10 V. L'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> débute à -0,96 V sur le balayage anodique, ce qui coïncide avec E<sub>co</sub>. Un plateau *j<sub>lim</sub>* est atteint à *ca.* -0,84 V et se maintient jusqu'à *ca.* -0,20 V. La zone de potentiel entre -0,20 V et +0,10 V est marquée par un déclin constant de la densité de courant qui indique la désactivation de la surface de l'électrode Ru. Cette région suivie par un regain de *j* à partir de +0,10 V, jusqu'à l'inversion du balayage (+0,40 V). La majeure partie du balayage cathodique inverse (+0,40 V à -0,60 V) génère peu ou pas de courant. L'électrooxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est ensuite brièvement réactivée à partir de -0,60 V. Par contraste, les figures 7.5A et E montrent que limiter E<sub>lim,a</sub> à -0,35 V permet de maintenir l'activité catalytique de Ru pour N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> à son niveau optimal sur les balayages anodique et cathodique.



**Figure 7.5:** Séries de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Ru polycristallin en solution  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . **(A)** Comparaison de voltammogrammes à  $500 \text{ rpm}$  avec  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $E_{\text{lim,c}} = -0,96 \text{ V}$ ;  $E_{\text{lim,a}} = -0,35 \text{ V}$  et  $+0,40 \text{ V}$ ), et **(B)** deux voltammogrammes stationnaires dans  $1 \text{ M NaOH}$  ( $-0,96 \text{ V} \leq E \leq +0,62 \text{ V}$ ;  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) *i)* avant et *ii)* après plusieurs cycles consécutifs. **(C)** Balayages anodiques RDE entre  $-0,96 \text{ V}$  et  $+0,40 \text{ V}$  (*encadré* : courbe de Levich pour  $E = -0,835 \text{ V}$ ) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants. **(E)** Série RDE complète ( $E_{\text{lim,c}} = -0,93 \text{ V}$ ;  $E_{\text{lim,a}} = -0,35 \text{ V}$ ) avec **(F)** un voltammogramme dans  $1 \text{ M NaOH}$  ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) correspondant (*encadré* : courbe de Levich pour  $E = -0,75 \text{ V}$ ).

Les deux séries RDE affichées aux figures 7.5C–D et 7.5E indiquent clairement un comportement contrôlé par le transport de masse pour la réaction d'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  sur Ru. Les encadrés des figures 7.5C et E représentent des exemples de courbes de Levich construites à partir des données RDE dans la région correspondant à  $j_{lim}$ . À la figure 7.5C, la pente linéaire indique un comportement qui est limité par le transport de masse. Toutefois -0,835 V est le seul potentiel auquel une tendance linéaire est obtenue. Aux potentiels plus positifs, peu ou pas de linéarité est observé. Ce résultat n'est pas étranger au fait que l'allure des voltammogrammes change significativement entre le premier cycle (0 rpm) et le dernier cycle (3000 rpm) en réponse à l'oxydation irréversible de l'électrode. Par contraste, la série RDE à la figure 7.5E présente des courbes de Levich linéaires sur l'intégralité du plateau  $j_{lim}$ . Les calculs à partir des courbes de Levich linéaires aux figures 7.5E et C donnent une valeur  $n = 3$ . Ceci indique que même sous sa forme métallique, Ru ne serait pas exclusivement sélectif pour le mécanisme d'électrooxydation à  $4e^-$  de  $\text{N}_2\text{H}_4$  en  $\text{N}_2$  (éq. 7.1). En se référant aux observations de Yamada *et al.* [16], une génération significative de  $\text{NH}_3$  suggère l'occurrence d'au moins un second mécanisme réactionnel, soit une réaction électrochimique semblable à celle proposée à l'équation 7.3 ou la décomposition catalytique suggérée à l'équation 7.5. Comme il n'a pas été possible dans la présente étude d'analyser la composition des gaz produits, on ne peut que spéculer sur les mécanismes.

Il ne fait toutefois aucun doute que le comportement électrochimique complexe de Ru en milieu alcalin influence significativement les performances électrocatalytiques de cette dernière. Cela s'observe particulièrement lors du balayage du potentiel dans la région de formation/réduction des oxydes de Ru. L'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  débute à *ca.* -0,978 V dans la zone de dégagement de  $\text{H}_2$  (figs. 7.5A et B). Un plateau  $j_{lim}$  est rapidement atteint et maintenu jusqu'à la couverture de l'électrode Ru par son premier oxyde. Un déclin de la densité de courant est ensuite observé à partir de -0,20 V, ce qui semble coïncider avec la formation des oxydes Ru(III). Un recouvrement quasi complet de la surface de l'électrode par les oxydes serait atteint aux alentours de +0,10 V, où la densité de courant est à son niveau le plus faible. La hausse subséquente observée entre +0,10 V et +0,40 V est probablement le résultat des réactions d'oxydation Ru(III)/Ru(IV), ainsi que du dégagement de  $\text{O}_2$ , plutôt que l'oxydation  $\text{N}_2\text{H}_4$ . La nature passivante des oxydes Ru(IV) et Ru(III) est mise en évidence par la très large hystérésis observée sur les balayages cathodiques inverses (figs. 7.5A et D). La catalyse de l'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  est reprise suite à la réduction de ces oxydes.

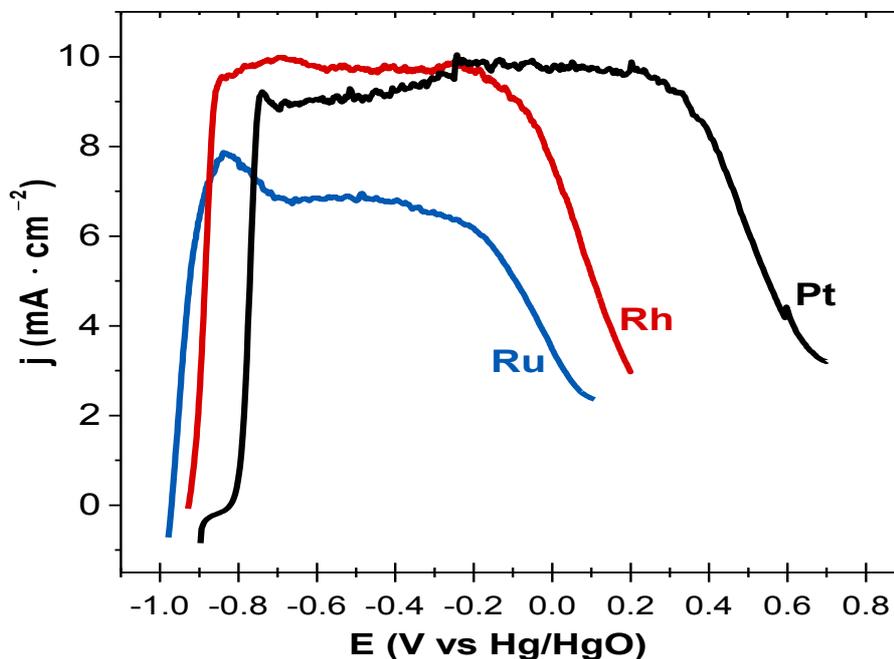
Des recherches précédentes ont établi que les oxydes de Ru formés à des potentiels plus positifs que 0 V vs Hg/HgO ont tendance à être irréversibles et leur accumulation dépend à la fois du potentiel appliqué et du temps [41]. La figure 7.5A révèle une transformation évidente du voltammogramme de Ru en raison de l'oxydation du métal. Ces mêmes changements sont également observables en présence de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Les balayages anodiques à la figure 7.5C révèlent la transformation graduelle et cumulative de l'électrode Ru. Alors que les premiers balayages ( $\omega$  faible) ont peu de relief, les derniers balayages ( $\omega$  élevé) montrent des caractéristiques correspondant à une électrode Ru fortement oxydée. La transformation observée à la figure 7.5C est en accord avec les voltammogrammes (1 M NaOH) à la figure 7.5B. Sans surprise, la forte oxydation de l'électrode Ru a un impact négatif important sur les propriétés catalytiques de cette dernière. L'application de potentiels anodiques élevés à l'électrode conduit à la formation d'oxydes stables qui sont difficilement réductibles. Ces oxydes stables ont également tendance à se former à la surface de l'électrode ainsi que sous la surface, entraînant un accroissement de la rugosité de l'électrode. La série RDE à la figure 7.5E montre qu'en évitant la région des oxydes de Ru, l'allure des voltammogrammes demeure relativement inchangée suite au cyclage répété. L'électrode Ru non oxydée a également tendance à maintenir un plateau  $j_{lim}$  stable, ainsi qu'à générer des densités de courant plus élevées que sa forme corrodée (fig. 7.5A).

#### Comparaison des catalyseurs Pt, Rh et Ru

La figure 7.6 présente une comparaison des voltammogrammes à 500 rpm des électrodes Pt, Rh et Ru dans la solution de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ils indiquent que les métaux nobles du groupe Pt ont tendance à catalyser l'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> de façon relativement similaire. Sur les trois électrodes, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s'oxyde à de faibles surtensions et atteint rapidement un plateau  $j_{lim}$  correspondant à un comportement sous contrôle du transport de masse. Le plateau  $j_{lim}$  est par la suite maintenu constant sur une large gamme de potentiel. La sélectivité des trois métaux tend également à favoriser les mécanismes réactionnels qui engendrent un transfert maximal d'électrons. Woods [39] a souligné que Rh, Ru et Pt ont de nombreuses caractéristiques communes dans leurs propriétés d'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène. Cela pourrait expliquer en partie les similitudes dans le comportement catalytique de ces métaux face à l'électrooxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Le potentiel d'initiation de la réaction est plus négatif sur Rh que sur Pt (tableau 7.1), en bon accord avec le rapport de Álvarez-Ruiz *et al.* [30] qui ont observé un comportement analogue en milieu acide. Ru se distingue par contre en ayant le potentiel

d'initiation le plus bas de tous les métaux. L'ordre  $Ru < Rh < Pt$  semble avoir un rapport avec l'affinité des métaux pour l'hydrogène. Rh (fig. 7.2) et Ru (fig. 7.4) affichent respectivement une région  $H_{(ads)}$  de petite taille qui est localisée à des potentiels plus négatifs que la zone  $H_{(ads)}$  sur Pt. Cela se traduit par une plus faible affinité de Ru et Rh pour l'hydrogène [39]. D'autre part, Pt maintient le plateau  $j_{lim}$  le plus large, qui s'étend sur à peu près 1,10 V. Rh est le second ( $\sim 0,70$  V), suivi de Ru ( $\sim 0,60$  V).

Il est également observable que l'électrooxydation de  $N_2H_4$  génère des densités de courant plus faibles sur le catalyseur Ru que sur Pt ou Rh. Ru est le seul des trois catalyseurs dont les calculs de Levich donnent une valeur  $n$  inférieure à 4. Ceci est une bonne indication que la réaction d'oxydation  $N_2H_4$  catalysée par Ru se produirait également via des mécanismes générant  $\leq 3e^-$  (éqs. 7.2–7.5) en simultanée avec le mécanisme de décomposition complet ( $4e^-$ ) de  $N_2H_4$  à  $N_2$ . Cela serait en accord avec les recherches de Yamada *et al.* [16] qui ont détecté des quantités non négligeables de  $NH_3$  et  $H_2$  produits à partir de  $N_2H_4$  sur une anode Ru dans un système DHFC.



**Figure 7.6:** Comparaison des portions anodiques des voltammogrammes RDE (500 rpm) en solution 1 M NaOH + 5 mM  $N_2H_4$  de Pt, Rh et Ru.

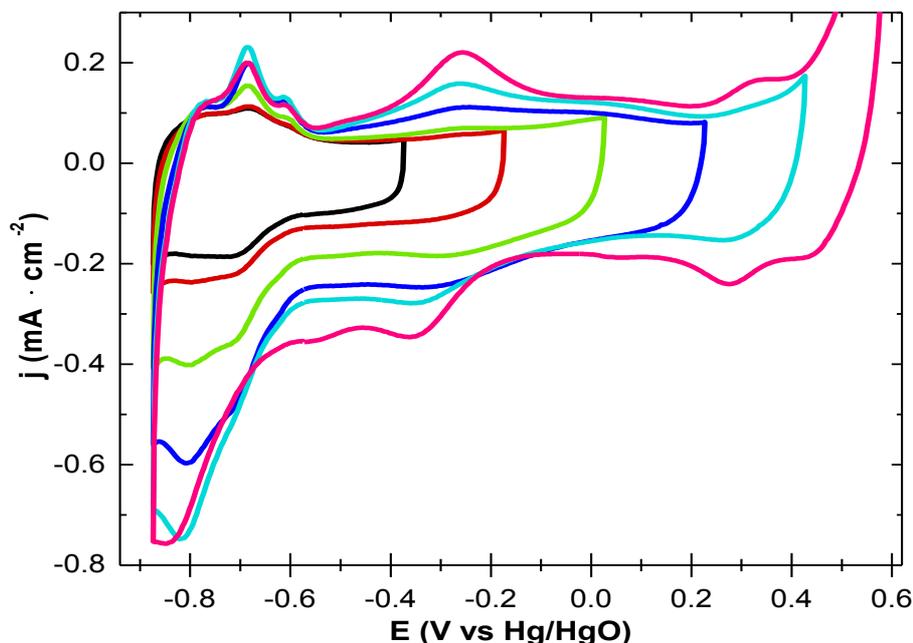
### 7.3.1.4 Iridium

L'iridium est un autre métal noble qui n'a que très rarement été étudié pour la catalyse de l'oxydation de  $N_2H_4$ . Quelques recherches ont exploré les propriétés catalytiques de l'Ir pour l'extraction de  $H_2$  à partir de  $N_2H_4$  [3,42]. Nous n'avons cependant trouvé aucune étude de VC sur l'électrooxydation de  $N_2H_4$  sur Ir. Nos expériences démontrent qu'Ir est un catalyseur très actif pour l'oxydation  $N_2H_4$  à bas potentiel, mais tend à se passiver rapidement lorsqu'une polarisation trop anodique est appliquée. Le comportement électrocatalytique de l'Ir pour l'oxydation de  $N_2H_4$  est rendu plus complexe par la formation et l'accumulation d'oxydes stables qui modifient de façon irréversible la surface de l'électrode.

#### Comportement électrochimique en milieu 1 M NaOH

L'iridium dans les électrolytes aqueux a un comportement électrochimique complexe et la plupart des mécanismes des réactions qui se produisent à la surface demeurent à ce jour mal compris. Le comportement électrochimique de l'électrode Ir dans 1 M NaOH est affiché à la figure 7.7. De façon analogue aux autres métaux du groupe Pt, le voltammogramme d'Ir est caractérisé par des zones distinctes. Une zone de sorption  $H_{(ads)}$  s'étale de *ca.* -0,82 V à -0,56 V et est composée de trois pics anodiques et au moins deux pics cathodiques. Elle est suivie d'une région d'oxydes/hydroxydes entre *ca.* -0,56 V et +0,40 V, marquée par trois principaux groupes de pics redox. Le premier couple redox entre *ca.* -0,42 V et -0,10 V est attribué aux oxydes Ir(III) réversibles, dont  $Ir(OH)_3$  [43,44]. Le second couple redox, de -0,10 V à +0,17 V, apparaît comme de larges pics de courant anodique et cathodique de faible définition et est attribué à la formation d'oxydes Ir(IV) hydratés stables, tandis que le troisième couple entre +0,17 V à +0,40 V correspondrait à des oxydes Ir(V) hydratés et anhydres [38,40,43,44]. Les réactions conduisant à la formation des différents oxydes sont toutefois très complexes. De façon analogue à Ru, Ir a tendance à rapidement accumuler des oxydes irréversibles en surface, ce qui conduit à des transformations du comportement électrochimique de l'électrode. La figure 7.7 illustre clairement ce phénomène avec la transformation apparente des courbes voltampérométriques en réponse à l'accroissement de  $E_{lim,a}$ . Les transformations les plus remarquées sont l'élargissement vertical des voltammogrammes suite au cyclage potentiodynamique répété, ainsi qu'une accentuation des pics d'oxydation et de réduction. La figure 7.8B illustre la transformation du voltammogramme de l'électrode Ir métallique après une VC répétée dans 1 M NaOH, entre les régions de dégagement  $H_2$  et  $O_2$ . Il semble évident que l'électrode Ir accumule une multicouche d'oxydes sur sa surface. Ir est connu pour former une épaisse couche d'oxydes

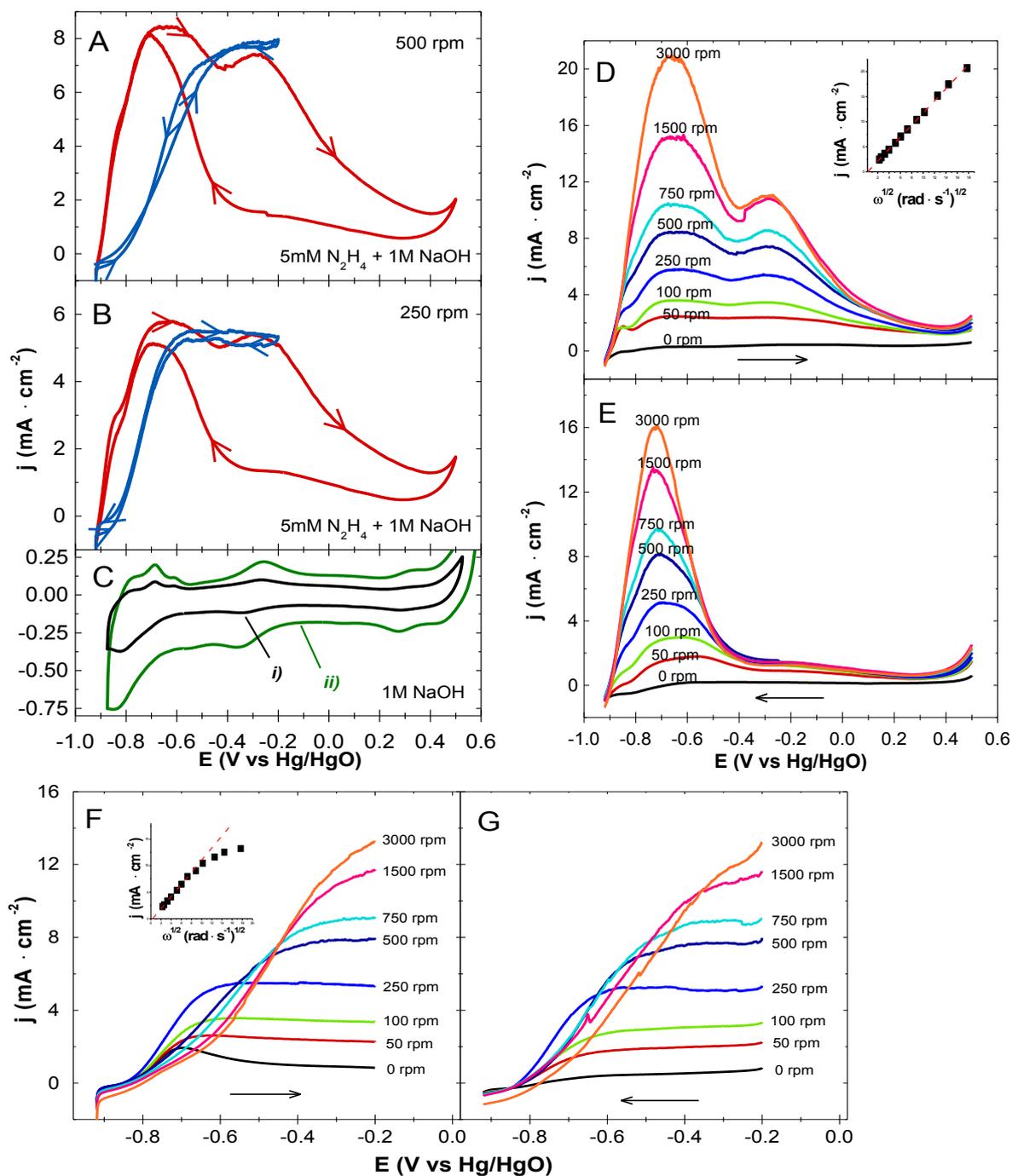
irréductibles en surface, lorsque soumis à une polarisation anodique élevée [38-40,43,44]. La nature chimique de la couche d'oxydes et le mécanisme de sa formation peuvent difficilement être établis, car les nombreuses réactions redox d'Ir sont complexes en plus d'être sensibles au pH de l'électrolyte [38,40].



**Figure 7.7:** Série VC ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour un disque métallique d'Ir pur, en solution de 1 M NaOH, avec  $E_{\text{lim,c}} = -0,88 \text{ V}$  et  $E_{\text{lim,a}}$  augmenté positivement entre  $-0,40 \text{ V}$  et  $+0,60 \text{ V}$ .

#### Propriétés catalytiques en milieu 1 M NaOH + 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Les expériences en solution 1 M NaOH + 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ont démontré une forte activité catalytique d'Ir pour l'électrooxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Elles ont également démontré que l'oxydation irréversible d'Ir se produit rapidement en plus de conduire à une dégradation significative des performances electrocatalytiques. Tout d'abord l'électrode Ir (fraîchement polie et nettoyée) plongée dans électrolyte contenant N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> manifeste une activité catalytique en circuit ouvert avec et la croissance de bulles de gaz à la surface de l'électrode et une valeur  $E_{\text{co}} = \text{ca. } -0,83 \text{ V}$ . Cette valeur  $E_{\text{co}}$  n'est cependant pas la même à la suite des expériences de VC. Comme il fut observé avec Ru,  $E_{\text{co}}$  tend à se déplacer négativement et l'envergure du déplacement dépend grandement de  $E_{\text{lim,a}}$  ainsi que du nombre de cycles potentiodynamiques effectués. Par exemple, un cyclage répété avec  $E_{\text{lim,a}}$  très positif (+0,50 V) a conduit à un décalage de  $E_{\text{co}}$  de  $-0,83 \text{ V}$  à  $\text{ca. } -0,92 \text{ V}$ . Cela est sans aucun doute le résultat de la transformation chimique de la surface de l'électrode Ir.



**Figure 7.8:** Séries de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Ir polycristallin en solution 1 M NaOH + 5 mM  $N_2H_4$ . **(A,B)** Comparaison de voltammogrammes à 500 et 250 rpm avec  $N_2H_4$  ( $E_{\text{lim,c}} = -0,92 \text{ V}$ ;  $E_{\text{lim,a}} = -0,20 \text{ V}$  et  $+0,50 \text{ V}$ ), et **(C)** deux voltammogrammes stationnaires dans 1 M NaOH *i*) avant et *ii*) après cyclages répétés entre  $-0,92 \text{ V}$  et  $+0,50 \text{ V}$  ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **(D)** Balayages anodiques RDE entre  $-0,92 \text{ V}$  et  $+0,50 \text{ V}$  (*encadré*: courbe de Levich pour  $E = -0,64 \text{ V}$ ) et **(E)** balayages RDE cathodiques correspondants. **(F)** Balayages anodiques RDE entre  $-0,92 \text{ V}$  et  $-0,20 \text{ V}$  (*encadré*: courbe de Levich pour  $E = -0,20 \text{ V}$ ) et **(G)** balayages RDE cathodiques correspondants.

Les figures 7.8D–G représentent deux séries de mesures voltampérométriques RDE effectuées avec une électrode Ir métallique polie sur deux gammes de potentiel, soient  $-0,92 \text{ V} \leq E \leq +0,50 \text{ V}$  (figs. 7.8D et E), et  $-0,92 \text{ V} \leq E \leq -0,20 \text{ V}$  (figs. 7.8F et G). L'électrooxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  sur Ir est principalement observée entre *ca.*  $-0,90 \text{ V}$  et  $+0,40 \text{ V}$ , avec la génération abondante de gaz à l'électrode de travail. Les figures 7.8A et B révèlent des différences considérables dans la forme des voltammogrammes en réponse à  $E_{\text{lim,a}}$ . Cela tend à mettre en évidence l'instabilité de la surface métallique d'Ir en raison de son oxydation rapide et irréversible dans l'électrolyte alcalin.

La série RDE aux figures 7.8D et E, avec  $E_{\text{lim,a}} = +0,50 \text{ V}$ , illustre clairement la transformation de l'électrode Ir engendrée par le cyclage aux potentiels fortement positifs. Débutant avec une électrode métallique fraîchement polie, l'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  sur le premier balayage anodique (0 rpm) démarre à *ca.*  $-0,84 \text{ V}$  (difficilement observable sur la 7.8D en raison de la faible intensité de la courbe anodique à 0 rpm par rapport aux autres). Ce comportement contraste avec les balayages anodiques subséquents ( $\geq 50 \text{ rpm}$ ) où l'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  s'observe à partir de  $-0,92 \text{ V}$ . Ce déplacement instantané du potentiel d'initiation témoigne de la transition rapide de la surface métallique de l'Ir à une surface irréversiblement oxydée. La forme irrégulière des voltammogrammes aux figures 7.8D et E suggère également une activité catalytique pour  $\text{N}_2\text{H}_4$  qui varie considérablement selon la nature des oxydes d'Ir présents à la surface de l'électrode. À la figure 7.8D, la densité de courant maximale est atteinte à  $-0,66 \text{ V}$ , mais aucun plateau  $j_{\text{lim}}$  stable n'est observable, car  $j$  décroît entre  $-0,60 \text{ V}$  et  $-0,40 \text{ V}$ . Une légère augmentation est ensuite observée entre  $-0,40 \text{ V}$  et  $-0,10 \text{ V}$  puis la diminution de  $j$  reprend pour atteindre une valeur minimale (presque  $0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) à  $+0,40 \text{ V}$ . Les balayages cathodiques à la figure 7.8E révèlent quant à eux que l'électrode Ir est très peu active entre  $+0,40 \text{ V}$  et  $-0,40 \text{ V}$ . L'oxydation significative de  $\text{N}_2\text{H}_4$  recommence uniquement à partir de  $-0,40 \text{ V}$  pour ensuite décroître à partir de  $-0,70 \text{ V}$  et se terminer à  $-0,92 \text{ V}$ . Par contraste, les figures 7.8F et G montrent que la restriction de  $E_{\text{lim,a}}$  à  $-0,20 \text{ V}$  permet de maintenir une activité catalytique relativement plus stable avec la manifestation d'un plateau  $j_{\text{lim}}$  tant sur les balayages anodiques que cathodiques. Ce comportement s'apparente à celui d'une électrode métallique. Par contre, une transformation irréversible de l'électrode semble également s'opérer sur cette plage de potentiel. Une discussion plus détaillée sur l'oxydation de l'Ir sera faite sous peu.

Selon les analyses de VC RDE qui ont été effectuées, il est peu probable que l'électrooxydation de  $N_2H_4$  sur Ir se produise à partir d'une réaction unique. Les encadrés aux figures 7.8D et F représentent des courbes de Levich prises respectivement à  $-0,64$  V (fig. 7.8D) et  $-0,20$  V (fig. 7.8F). Les tendances linéaires observées confirment le comportement de la réaction limitée par le transport de masse. Toutefois, les deux séries RDE montrent des signes clairs de l'existence de limitations cinétiques. À la figure 7.8D, une courbe de Levich linéaire est uniquement observée autour de  $-0,64$  V. La série RDE à la figure 7.8F montre quant à elle une transformation des voltammogrammes successifs conduisant à la perte du comportement linéaire sur la courbe de Levich. Néanmoins, dans les deux cas, des valeurs de  $n \approx 3$  sont obtenues à partir des calculs de Levich. Ceci indique que l'iridium, sous sa forme métallique ou oxydée, n'est pas exclusivement sélectif pour le mécanisme d'électrooxydation à  $4e^-$  (éq. 7.1). L'existence d'une activité catalytique en circuit ouvert suggère l'occurrence de la décomposition chimique de  $N_2H_4$  à la surface de l'Ir, mais à moins de connaître la composition du gaz généré à l'électrode, on ne peut savoir quels mécanismes sont favorisés aux différents potentiels. Une chose qui est claire, le comportement de l'Ir vis-à-vis  $N_2H_4$  s'apparente plus à celui de Ru qu'à celui de Rh ou Pt.

À partir des courbes voltampérométriques présentées à la figure 7.8A–C, il est possible d'établir des relations entre l'activité catalytique de l'Ir pour  $N_2H_4$  et l'état chimique à la surface de l'électrode. Comme il fut observé avec les autres métaux nobles (Pt, Rh, Ru) discutés précédemment, les potentiels d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$  sur Ir sont en accord avec les valeurs  $E_{co}$  observées avant et après les analyses expérimentales. Sur l'électrode Ir métallique polie, l'initiation à *ca.*  $-0,84$  V correspond étroitement au point entre la région de désorption des  $H_{(ads)}$  et le dégagement de  $H_2$ . Le potentiel d'initiation sur Ir est légèrement plus négatif que celui sur Pt ( $-0,82$  V) et plus positif que sur Rh ( $-0,92$  V). Ceci entre en accord avec l'ordre des métaux nobles selon leur affinité respective pour l'hydrogène :  $Ru < Rh < Ir < Pt$  [39]. Il est également intéressant de souligner le fait que, comme pour l'électrode Pt (fig. 7.1A), les voltammogrammes de l'Ir métallique en solution de  $N_2H_4$  ont une courte région aux potentiels les plus négatifs où l'activité catalytique est quasi nulle et n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail (figs. 7.8A, B, F, G). Cette région s'étend de  $-0,92$  V à  $-0,84$  V, alors que sur le Pt, elles se trouvent entre  $-0,90$  V et  $-0,82$  V. Dans les deux cas, ceci correspond à la zone de dégagement de l'hydrogène, mais plus précisément, cela semble coïncider avec la courte région anodique d'oxydation de  $H_2$  qui précède la désorption des  $H_{(ads)}$  (figs. 7.1B et 7.8C). Cette région inactive pourrait s'expliquer

par l'existence d'une adsorption compétitive entre l'hydrogène et  $N_2H_4$  à ces potentiels en raison de la forte affinité de Pt et Ir pour l'hydrogène qui serait supérieure à leur affinité pour  $N_2H_4$  [39]. Par contraste, l'absence de ce type d'interférence sur Rh et Ru serait due à leur plus faible affinité pour l'hydrogène qui, dans ce cas, serait inférieure à leur affinité pour  $N_2H_4$ .

Toujours sur la surface métallique d'Ir, il est observé aux figures 7.8B, F, G que la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$  produit un plateau  $j_{lim}$  sur une zone s'étalant de *ca.* -0,60 V à *ca.* -0,20 V. Cette zone comprend la région des  $H_{(ads)}$  ainsi que celle de la formation et réduction des oxydes Ir(III) (fig. 7.8C). Aux potentiels  $> -0,20$  V, une nette décroissance de l'activité catalytique se produit alors que les oxydes Ir(IV) commencent à se former à la surface de l'électrode. Ceci suggère que l'inhibition catalytique de l'électrode Ir implique les formes Ir(IV) et Ir (V) et donc qu'il est nécessaire d'éviter leur formation afin de maintenir une activité catalytique stable et soutenue. Les oxydes Ir(III), assumant qu'il s'agit principalement de  $Ir(OH)_3$  [43,44], n'engendreraient pas d'inhibition. La série RDE aux figures 7.8F et G montre toutefois qu'avec  $E_{lim,a} = -0,20$  V, l'activité catalytique est transformée par des changements irréversibles à la surface de l'électrode Ir. Cela se manifeste principalement par un décalage positif du potentiel de demi-vague,  $E_{1/2}$ , qui passe de *ca.* -0,77 V à *ca.* -0,50 V sur les balayages successifs (fig. 7.8F). Le décalage de  $E_{1/2}$  est particulièrement marqué sur les cycles de  $\geq 500$  rpm. Ceci suggère fortement qu'une accumulation lente d'oxydes irréversibles se produit à la surface de l'électrode sur cette zone de potentiel et influence négativement la réaction de  $N_2H_4$ . Compte tenu du caractère réversible des oxydes Ir(III), on peut supposer qu'un balayage à  $E_{lim,a} = -0,20$  V ait engendré une lente accumulation d'oxydes Ir(IV) irréversibles. Toutefois, une nouvelle série RDE performée avec  $E_{lim,a} = -0,40$  V (les résultats ne sont pas présentés) a démontré un décalage similaire de  $E_{1/2}$ . Autre fait intéressant, les courbes cathodiques de  $\geq 500$  rpm (fig. 7.8E) ont une portion entre *ca.* -0,30 V et *ca.* -0,80 V où les densités de courant générées sont légèrement plus élevées que sur l'équivalent anodique (fig. 7.8A). Cela pourrait confirmer la participation de certains oxydes/hydroxydes de surface à la catalyse de l'oxydation de  $N_2H_4$ .

La large hystérésis observée sur les voltammogrammes, lorsque  $E_{lim,a} = +0,50$  V (figs. 7.8A et B), montre sans surprise l'effet passivant des oxydes Ir(IV) et Ir(V). L'évolution des cycles successifs au cours de la série RDE (figs. 7.8D et E) témoigne également de la transformation rapide et irréversible de l'électrode d'Ir suite à la formation de ces oxydes.

Parmi les changements les plus marqués, notons la croissance de deux larges pics anodiques entre *ca.* -0,84 V et -0,40 V et entre -0,40 V et -0,20 V. Cela semble être en accord avec le comportement de l'électrode observé dans 1 M NaOH (fig. 7.8C). Les transformations observées en réponse à la forte oxydation d'Ir suggèrent la croissance d'une couche d'oxydes à la surface de l'électrode. Cela est fort envisageable considérant que l'Ir en milieu acide croît une épaisse couche superficielle d'oxydes [38,39]. Dans un tel cas, on ne parle plus d'une de catalyse de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> par Ir, mais par un matériau très différent fait d'oxydes d'Ir. Cela pourrait expliquer les différences significatives observées entre les voltammogrammes à  $E_{lim,a} = +0,50$  V et ceux à  $E_{lim,a} = -0,20$  V (figs, 7.8A et B). À en juger de l'écart significatif entre les valeurs respectives du potentiel d'initiation ainsi que de  $E_{1/2}$ , une couche d'oxydes suggérerait que certains oxydes manifestent une activité catalytique pour N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> qui soit supérieure à celle de l'Ir métallique. Toutefois, la nature et le comportement des oxydes dans le présent environnement alcalin sont largement inconnus. Nous ignorons si les différents oxydes d'Ir se forment uniquement à la surface de l'électrode ou s'il y a également oxydation de l'électrode sous la surface. Nous ignorons également s'il y a dissolution de certains oxydes dans l'électrolyte basique, tel qu'il est suggéré par exemple pour IrO<sub>2</sub> [40]. Un tel phénomène pourrait engendrer une surface d'électrode rugueuse et partiellement recouverte d'oxydes résiduels plutôt qu'une épaisse couche superficielle. Une surface plus rugueuse pourrait expliquer l'accentuation observée des caractéristiques sur les voltammogrammes dans 1 M NaOH (figs. 7.7 et 7.8C) ainsi qu'en présence de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (figs. 7.8D et E). Il est intéressant de souligner que l'oxydation de l'électrode a considérablement modifié le courant catalytique entre -0,92 V et -0,84 V, qui génère d'importantes densités de courant et répond clairement à la rotation de l'électrode. Toutefois, les figures 7.8A et B montrent que le comportement engendré par l'adsorption compétitive de l'hydrogène (assumant qu'il s'agit bien de ce phénomène) est toujours observable. Cela pourrait témoigner d'une surface d'Ir rugueuse et partiellement recouverte d'oxydes. La continuation de la recherche sur Ir est essentielle afin de tirer ces questions au clair.

### 7.3.1.5 Palladium

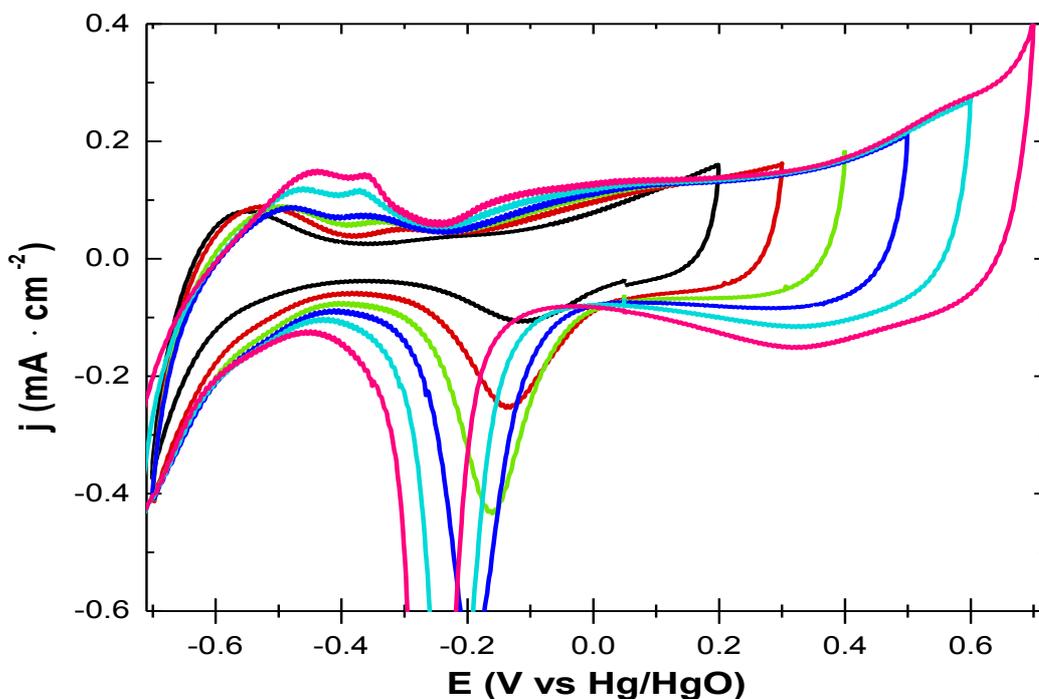
Les propriétés catalytiques du palladium pour l'oxydation N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont analogues à celles du platine [45,46]. L'utilisation de Pd dans une pile à combustible à l'hydrazine (DHFC) a d'ailleurs été explorée [5,32]. La présente étude RDE a confirmé que Pd exhibe une activité catalytique comparable aux autres métaux nobles. L'électrooxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur Pd nécessite une faible surtension, elle génère des densités de courant élevées avec une

production rapide de gaz et elle montre un comportement limité par le transport de masse sur une large zone de potentiel. L'étude du catalyseur Pd a toutefois nécessité de tenir compte de certaines caractéristiques qui lui sont propres, notamment sa capacité à absorber l'hydrogène et la tendance de certains de ses oxydes à se dissoudre en milieu aqueux [38,40,47-52]. La technique de nettoyage électrochimique en milieu acide qui a été appliquée aux autres électrodes a été modifiée pour le Pd. Un procédé alternatif a été utilisé dans lequel l'électrode Pd fraîchement polie a été nettoyée par VC dans la solution acide de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à  $-0,20 \text{ V} \leq E \leq +0,50 \text{ V}$  (vs ECS) pour une durée de 50 cycles.

### Comportement électrochimique en milieu 1 M NaOH

La figure 7.9 représente un groupe de voltammogrammes typiques d'une électrode Pd polycristallin dans une solution de 1 M NaOH. Les formes des courbes voltampérométriques sont en accord avec ce qui a été obtenu dans la littérature dans des conditions similaires [47-51]. Pd en milieu aqueux a un comportement électrochimique complexe et en dépit de tous les efforts qui ont été consacrés à la compréhension de l'électrochimie de ce métal, de nombreux aspects demeurent méconnus, en particulier à pH élevé [38-40,47-51]. Nous pouvons toutefois nous référer à ce qui est aujourd'hui connu de Pd pour résumer les principales réactions à la surface de l'électrode au cours de la polarisation. La figure 7.9 montre que les voltammogrammes de Pd dans 1 M NaOH ont un comportement qui est caractéristique des métaux nobles du groupe Pt, avec *i*) une région d'adsorption/désorption de H<sub>(ads)</sub> (*ca.* -0,60 V à -0,28 V), suivie par *ii*) une région d'oxydation/réduction de Pd (*ca.* -0,28 V à +0,70 V). La position exacte des pics anodiques et cathodiques de H<sub>(ads)</sub> est difficile à établir en raison de leur faible définition et du chevauchement par un fort signal de densité de courant associé à l'oxydation de l'hydrogène absorbé [52]. Une faible définition des pics caractérise également la région des oxydes, à l'exception d'un pic très aigu de réduction des oxydes. Sur le balayage anodique, la zone d'oxydation de Pd est constituée d'au moins deux larges pics de faibles intensités se chevauchant et s'étendant de *ca.* -0,28 V à *ca.* +0,20 V. Il est largement admis que la formation d'oxydes de Pd(II) a lieu dans cette région et recouvre graduellement la surface de l'électrode d'une monocouche à mesure que le potentiel est balayé anodiquement [38-40,47-51]. Un large pic apparaît ensuite entre *ca.* +0,40 V et +0,64 V et correspondrait à des réactions d'oxydation Pd(II)/Pd(IV) qui se produisent jusqu'au passage à la zone de dégagement de O<sub>2</sub> à  $> +0,64 \text{ V}$  [38-40,47-51]. Le scan cathodique inverse débute avec un très large pic de réduction allant de *ca.* +0,60 V à 0 V qui est attribué à la réaction de réduction Pd(IV)/Pd(II). Le pic très intense qui suit correspond à la réduction des oxydes Pd(II) de

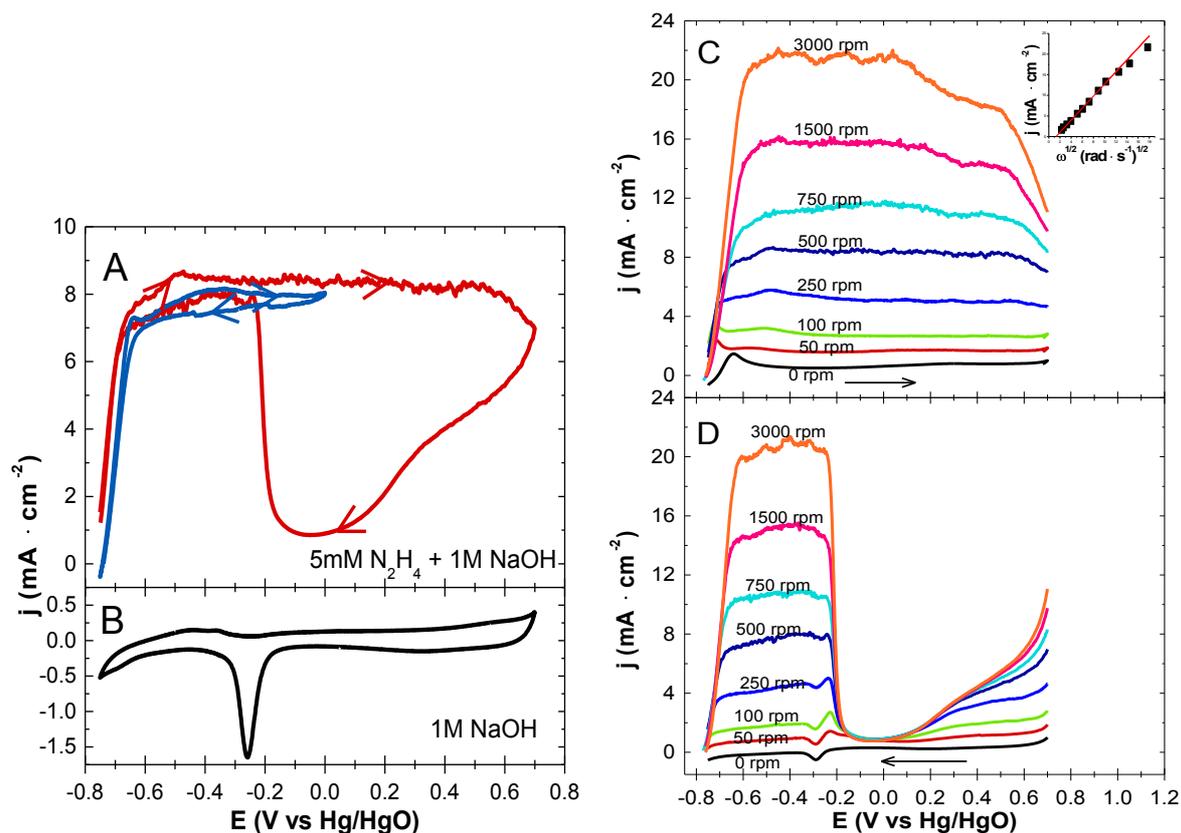
surface. La figure 7.9 montre que ce pic tend à se déplacer négativement et à devenir plus intense en réponse à l'accroissement positif de  $E_{lim,a}$ . Ce comportement peut s'expliquer par un recouvrement de la surface de l'électrode par des fractions plus importantes de mono couche d'oxydes Pd(II) lorsque  $E_{lim,a}$  est plus positif [49-51].



**Figure 7.9:** Série VC ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour un disque métallique de Pd pur, en solution de 1 M NaOH, avec  $E_{lim,c} = -0,70 \text{ V}$  et  $E_{lim,a}$  augmenté positivement entre  $+0,20 \text{ V}$  et  $+0,70 \text{ V}$ .

#### Propriétés catalytiques en milieu 1 M NaOH + 5 mM $\text{N}_2\text{H}_4$

L'immersion dans la solution de 1 M NaOH + 5 mM  $\text{N}_2\text{H}_4$  de l'électrode Pd métallique fraîchement polie et nettoyée, avec le système électrochimique en mode de circuit ouvert, a donné un  $E_{co} = ca. -0,76 \text{ V}$ . Une croissance relativement rapide de bulles de gaz à la surface de l'électrode a également été observée. La valeur  $E_{co}$  enregistrée correspond étroitement au potentiel d'initiation de l'électrooxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  sur Pd. Un décalage négatif de  $E_{co}$  vers  $-0,80 \text{ V}$  a également été observé suite à des expériences de VC effectuées avec une limite anodique élevée ( $E_{lim,a} = +0,70 \text{ V}$ ).



**Figure 7.10:** Série de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Pd polycristallin en solution  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . **(A)** Comparaison de voltammogrammes à  $500 \text{ rpm}$  avec  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $E_{\text{lim,c}} = -0,78 \text{ V}$ ;  $E_{\text{lim,a}} = 0 \text{ V}$  et  $+0,70 \text{ V}$ ), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans  $1 \text{ M NaOH}$  ( $-0,78 \text{ V} \leq E \leq +0,70 \text{ V}$ ;  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **(C)** Balayages anodiques RDE entre  $-0,78 \text{ V}$  et  $+0,70 \text{ V}$  (encadré : courbe de Levich pour  $E = -0,40 \text{ V}$ ) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants.

Les figures 7.10A–D affichent la réponse catalytique de l'électrode Pd polycristalline en solution de  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Pd démontre une activité catalytique entre *ca.*  $-0,78 \text{ V}$  et  $+0,70 \text{ V}$ , jusqu'au point où la surface de l'électrode devient fortement oxydée. Sur le balayage anodique, la densité de courant atteint rapidement un plateau  $j_{\text{lim}}$  à *ca.*  $-0,65 \text{ V}$  qui est maintenu stable sur une large région de potentiel, avec une abondante génération de gaz à l'électrode. Une diminution de la densité de courant s'observe à partir de  $+0,50 \text{ V}$  et se poursuit jusqu'à l'inversion du balayage potentiodynamique ( $+0,70 \text{ V}$ ). Le balayage cathodique inverse présente en revanche un comportement fort inhabituel. Il débute par une importante décroissance de la densité de courant (de  $+0,70 \text{ V}$  à *ca.*  $0 \text{ V}$ ) pour atteindre près de  $0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  et ne montre aucune influence de la part de la rotation de l'électrode (fig. 7.10D). La densité de courant augmente ensuite rapidement à partir de *ca.*  $-0,10 \text{ V}$  et atteint le plateau

$j_{lim}$  qui est maintenu de *ca.* -0,24 V à -0,65 V. Les résultats sont en bon accord avec le comportement rapporté par Burke et ses collègues [45,46]. La figure 7.10A présente l'exemple d'un voltammogramme enregistré entre -0,78 V et 0 V et qui montre que l'imposition de  $E_{lim,a}$  moins positif permet le maintien du plateau  $j_{lim}$  sur les scans anodique et cathodique. Les courbes voltampérométriques indiquent l'occurrence d'une transformation irréversible de la surface de l'électrode Pd résultant de la forte oxydation du métal lorsque  $E_{lim,a} = +0,70$  V. Elle se manifeste principalement par un léger déplacement négatif du potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$ , passant de -0,76 V à *ca.* -0,80 V (fig. 7.10A).

La présence d'un large plateau de courant et la variation de la valeur de  $j_{lim}$  proportionnellement avec la vitesse de rotation de l'électrode (fig. 7.10C) reflète clairement un comportement limité par le transport de masse pour la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$  sur Pd. La courbe de Levich présentée à la figure 7.10C est un exemple représentatif de la tendance observée sur le plateau  $j_{lim}$ . La linéarité de la courbe confirme le contrôle par transport de masse et une valeur  $n = 4$  a été obtenue. Cela indique donc que le catalyseur Pd tend à privilégier la décomposition électrochimique à  $4e^-$  de  $N_2H_4$  en  $N_2$  (éq. 7.1). Cela concorderait avec les résultats de Yamada *et al.* [16] qui ont observé que l'oxydation de  $N_2H_4$  sur Pd produit presque exclusivement  $N_2$ .

Le potentiel d'initiation de la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$  sur Pd est le plus anodique de tous les métaux nobles du groupe Pt dans cette étude. Il est *ca.* 0,06 V plus positif que celui mesuré sur Pt. Pd génère d'autre part l'un des plateaux  $j_{lim}$  les plus larges, second après Pt. Suivant le même raisonnement qui a été appliqué aux autres métaux nobles, il serait logique d'assumer que la valeur  $E_{co}$  et le potentiel d'initiation de *ca.* -0,76 V enregistrés sur l'électrode de Pd métallique marque le point entre la région de désorption des  $H_{(ads)}$  et le dégagement de l'hydrogène. Le décalage subséquent vers -0,80 V est sans doute le résultat de l'oxydation irréversible de la surface de l'électrode, qui a engendré une augmentation de la rugosité et/ou la présence d'oxydes résiduels. Le large plateau  $j_{lim}$  (*ca.* -0,65 V à +0,50 V) indique que les oxydes Pd(II) n'interfèrent pas avec la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$ . Cela est confirmé par la VC avec  $E_{lim,a} = 0$  V (fig. 7.10A) qui scan une large partie de zone des oxydes Pt(II) et aucune perte de densité de courant n'est observée. L'interférence débute à  $> +0,50$  V, dans la région d'oxydation Pd(IV), où  $j$  décroît de façon constante jusqu'à l'inversion du balayage. Les scans cathodiques génèrent très peu de densité de courant entre +0,70 V et *ca.* -0,20 V et est également peu affecté par la rotation de l'électrode (fig. 7.10D). Par contraste,

l'électrooxydation de  $N_2H_4$  entre  $-0,24$  V et *ca.*  $-0,66$  V est purement limité par le transport de masse. La rapide transition entre les deux états catalytiques coïncide avec la position du pic aigu de réduction des oxydes Pd(II) (fig. 7.10B).

La passivation de l'électrode Pd se produit suite au balayage du potentiel dans la région d'oxydation Pd(IV). Cependant, le comportement diffère clairement de celui observé avec les autres métaux nobles. Sur ces derniers, la passivation consiste en un processus anodique au cours duquel une diminution de l'activité catalytique serait provoquée par la croissance en surface d'une couche inerte d'oxydes métalliques qui inhiberait progressivement l'adsorption du réactif sur les sites métalliques actifs. Par conséquent, une densité de courant affaiblie (voire nulle) est générée sur le balayage cathodique inverse jusqu'à la réduction de la couche d'oxydes qui restaure la surface métallique active. Ce qui est particulier avec le catalyseur Pd est le fait que la densité de courant minimale n'est pas atteinte sur le scan anodique, mais au cours du balayage cathodique inverse (fig. 7.10A). Le segment anodique montre une perte graduelle de  $j$  à  $E \geq +0,50$  V, qui se poursuit à l'inversion du balayage pour devenir pratiquement nulle à *ca.*  $0$  V. La région entre  $+0,60$  V et  $0$  V est supposée correspondre à la réduction des oxydes Pd(IV) en oxydes Pd(II). Or, ces derniers, lorsque formés sur le scan anodique à partir de Pd(0), ne présentent aucun effet inhibiteur sur l'électrooxydation de  $N_2H_4$ . Le même comportement de Pd avec  $N_2H_4$  a été précédemment observé en milieu alcalin [45] ainsi qu'en solution acide [46], mais aucune explication détaillée n'a été fournie. Les mécanismes réactionnels impliqués dans la formation/réduction des oxydes Pd(II) et Pd(IV) demeurent incertains à ce jour. Il a été suggéré qu'en milieu aqueux alcalin, l'oxydation de Pd(0) à Pd(II) passe d'abord par Pd(OH)<sub>(ads)</sub>, puis Pd(OH)<sub>2</sub> et/ou PdO ·  $nH_2O$  [38,45-51]. Ces réactions pourraient correspondre aux deux faibles pics d'oxydation présents entre  $-0,28$  V et *ca.*  $+0,20$  V (fig. 7.9). C'est suivi par la formation de PdO qui croît jusqu'à une monocouche à la surface de l'électrode. L'étape d'oxydation suivante engendre la croissance de multicouches d'oxydes Pd(IV) hydratés [38,45-51]. Par la suite, la réduction cathodique des oxydes Pd(IV) se terminerait avec une couche compacte de PdO anhydre recouvrant entièrement la surface de l'électrode et qui serait la source de la passivation observée. Le pic intense de réduction correspondrait alors à la réduction de cette couche PdO. Les oxydes Pt(II) hydratés n'auraient quant à eux aucun effet inhibiteur sur l'électrooxydation de  $N_2H_4$ . Il a également été suggéré pour la monocouche anodique de PdO que même à son état de croissance le plus avancé (c.-à-d. à une polarisation plus anodique), un processus d'échange de place aurait lieu entre Pd et O, ce qui mènerait à la formation d'une

structure de surface en échiquier [50,51]. Ce processus pourrait expliquer l'activité catalytique plateau à  $j_{lim}$  qui se poursuit dans la région anodique d'oxydation Pd(II), en contraste avec la passivation qui résulte de la réduction de Pd(IV).

La dissolution de l'électrode serait un autre facteur à prendre en compte pour expliquer le comportement catalytique observé dans la région des oxydes Pt(IV). Il est toutefois impossible de déterminer l'importance de ce facteur. L'électrodissolution d'espèces d'oxydes Pd(IV) instables est un phénomène connu qui se produit principalement dans les médias aqueux acides. De nombreuses recherches ont cependant rapporté l'occurrence de dissolution en milieu alcalin, mais elle aurait tendance à se produire beaucoup plus lentement [38-40,47-51]. Les voltammogrammes de Pd dans 1 M NaOH (fig. 7.9) semblent manifester des signes d'un accroissement de la rugosité à la surface suivant le cyclage du potentiel dans la zone des oxydes Pd(IV). Le gain de rugosité se manifesterait par l'accentuation des pics anodiques, en particulier dans la zone des  $H_{(ads)}$ . Il est envisageable que la polarisation aux potentiels anodiques élevés ait engendré la dissolution d'oxydes Pd(IV), résultant en une surface d'électrode plus rugueuse. Les signes de la transformation de l'électrode ne sont pas clairement observables sur les courbes RDE avec  $N_2H_4$  (figs. 7.10C et D), à l'exception du décalage négatif du potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$ . Ce dernier peut être attribuable à la présence d'oxydes résiduels à la surface de l'électrode, mais cela demeure à être confirmé. Des analyses de VC dans lesquels la région d'oxydation a été évitée (fig. 7.10A) n'ont mené à aucun déplacement observable du potentiel d'initiation, ni de  $E_{co}$ .

### 7.3.2 Les métaux du groupe 11 (Au et Ag)

Le second groupe de catalyseurs est l'or et l'argent, les métaux du groupe 11 sur le tableau périodique, avec le cuivre. L'une des caractéristiques des métaux de ce groupe est leur configuration électronique  $d^{10} s^1$  qui leur confère une certaine stabilité. Dans le cas d'Au et Ag, cette stabilité électronique fait en sorte que ces métaux sont moins enclins à accepter ou donner des électrons, d'où leur plus grande résistance à l'oxydation. En milieu électrochimique (ex. 1 M NaOH) cela se manifeste particulièrement sur leur voltammogramme par une large région de double couche électrochimique aux bas potentiels et un potentiel d'oxydation élevé. Par contre, Au et Ag ont des chimies considérablement différentes, comme en témoigne leur voltammogramme respectif aux potentiels anodiques élevés. L'activité electrocatalytique d'Au et Ag pour l'oxydation de  $N_2H_4$  manifeste des comportements relativement similaires. Au et Ag ont également des caractéristiques communes avec les métaux du groupe Pt, mais ils se distinguent entre autres avec le potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$  qui est significativement plus anodique.

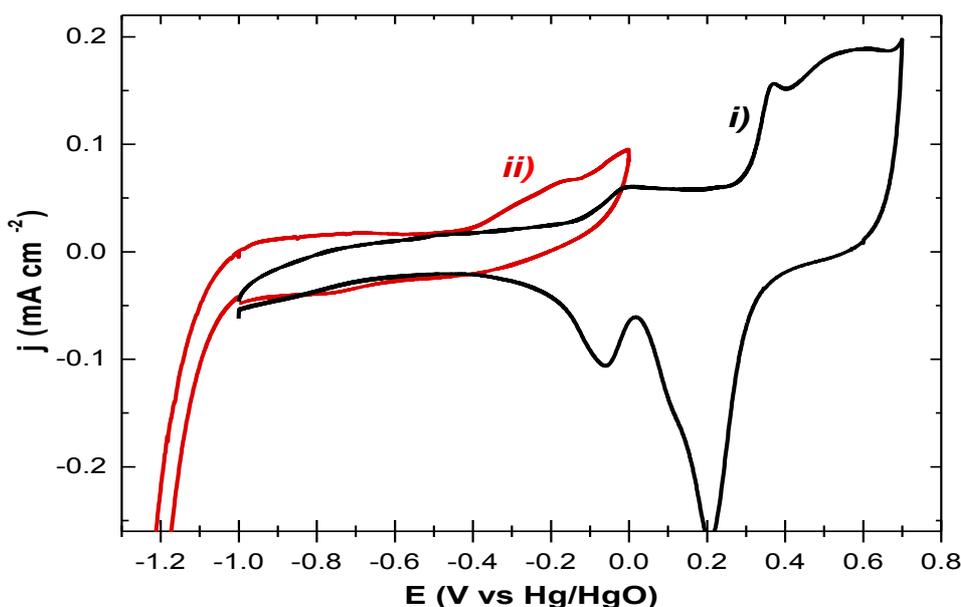
#### 7.3.2.1 Or

L'or compte parmi les catalyseurs les plus étudiés pour l'électrooxydation de  $N_2H_4$ , après le platine. Au est considéré comme un catalyseur d'intérêt pour  $N_2H_4$  tant au niveau de la compréhension électrochimique fondamentale [15,17,22,30,53-55] que pour des applications pratiques comme les piles à combustible [5,6,56] et les capteurs chimiques [57,58]. Comme avec les autres catalyseurs nobles, l'oxydation de  $N_2H_4$  sur Au produit des densités de courant importantes qui sont accompagnées d'une production abondante de gaz à l'électrode. La réaction manifeste également un comportement contrôlé par le transport de masse sur une échelle de potentiel relativement large. Par contre, une caractéristique intrigante du catalyseur Au est que le potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$  ne coïncide avec aucune réaction faradique apparente sur Au dans 1 M NaOH. Alors que sur les métaux du groupe Pt il est observé une proche correspondance entre le potentiel d'initiation de  $N_2H_4$  et le commencement de la désorption de  $H_{(ads)}$ , la réaction sur Au débute dans la région de double couche, à un potentiel relativement éloigné des premières réactions faradiques d'oxydation du métal. D'autres chercheurs ont également fait état de cette observation pour la réaction de  $N_2H_4$  et également pour d'autres réactions catalytiques, mettant en évidence que la

région de double couche, loin d'être une région inerte, contient de nombreuses réactions redox à peine perceptibles [53,59,60].

### Comportement électrochimique en milieu 1 M NaOH

La courbe (i) à la figure 7.11 correspond à un voltammogramme typique d'une électrode métallique Au polycristalline dans une solution de 1 M NaOH. Celui-ci se caractérise par une large région de double couche comprise entre -1,0 V et *ca.* -0,20 V, où aucun pic apparent de courant faradique n'est généré. Cette région est ensuite suivie sur la portion anodique par un plateau de courant s'étendant de -0,20 V à *ca.* +0,26 V. Ce plateau apparaît uniquement solution alcaline et correspond à la chimisorption d'anions HO<sup>-</sup> [60-64]. Il précède la région de formation de la monocouche d'oxyde à la surface de l'électrode et qui est caractérisée par le groupe de pics d'oxydation entre *ca.* +0,26 V et *ca.* +0,68 V [38,39,53,55,60,64,65]. Aux potentiels plus positifs, le dégagement de O<sub>2</sub> se produit. La portion cathodique génère deux pics de réduction intenses dans la région comprise entre +0,40 V et -0,30 V. Le premier pic ( $E_p = ca. +0,20$  V), qui comporte un épaulement apparent sur son côté cathodique, correspond à la réduction de la monocouche d'oxyde. Il apparaît uniquement lorsque le balayage anodique atteint la région  $E \geq +0,26$  V. La position et l'intensité du pic tend à changer en réponse à  $E_{lim,a}$ , devenant plus négatif et plus intense avec  $E_{lim,a}$  plus positif. Le second pic de réduction ( $E_p = ca. -0,10$  V) correspond à la désorption des HO<sub>(ads)</sub> [64].

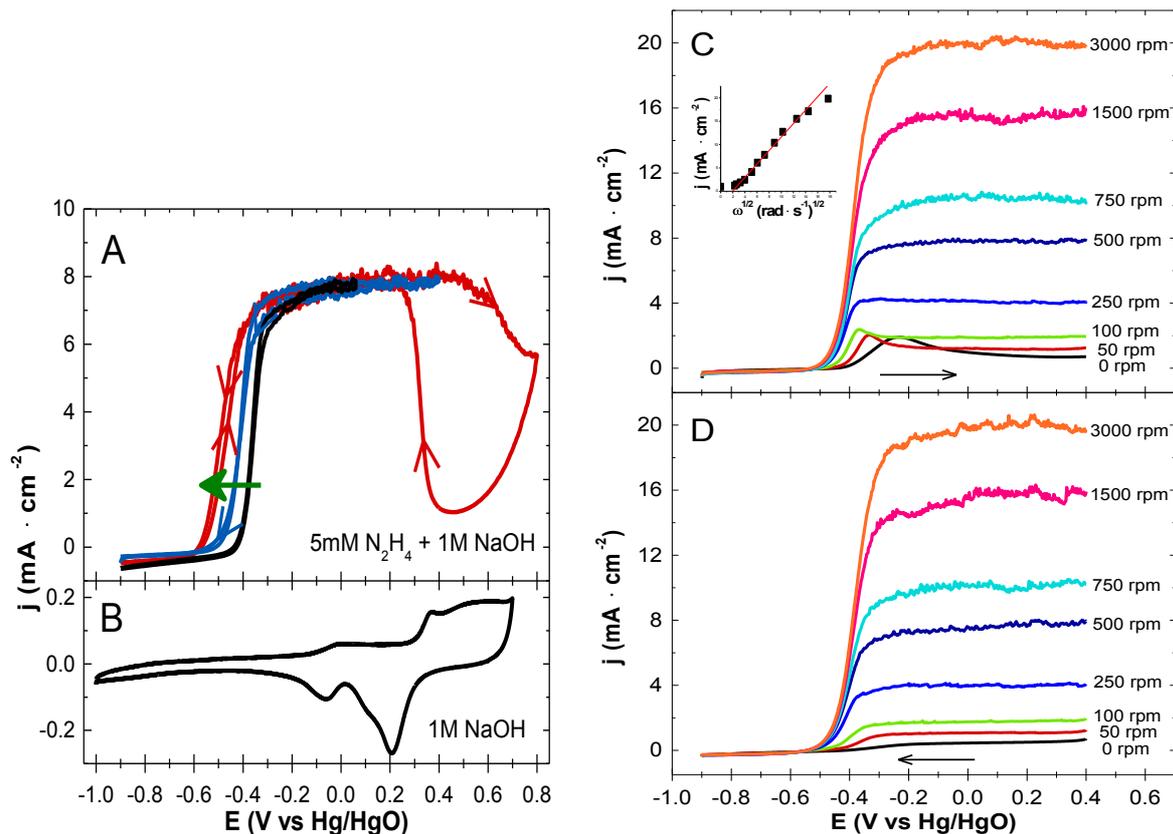


**Figure 7.11:** Voltammogrammes ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'un disque métallique Au pur dans 1 M NaOH avec *i)*  $E_{lim,c} = -1,0$  V et  $E_{lim,a} = +0,70$  V et *ii)*  $E_{lim,c} = -1,4$  V et  $E_{lim,a} = 0$  V.

La région de double couche ( $-1,0 \text{ V} \leq E \leq ca. -0,20 \text{ V}$ ) est généralement caractérisée comme étant électrochimiquement inerte (c.-à-d. non faradique). Des études ont toutefois révélé l'existence d'activité électrochimique faible et complexe et qui ne peut être attribuée à la présence d'impuretés dans le système [38,53,55,59,66]. La figure 7.11 (courbe (ii)) illustre un exemple de l'activité faradique présente dans cette région. Après que l'électrode ait été polarisée à des potentiels très cathodiques ( $-1,40 \text{ V}$ ), de faibles pics redox apparaissent et disparaissent progressivement suite au cyclage de potentiel répété. Le nettoyage potentiostatique en dans  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  qui a été appliqué à l'électrode Au (tableau 7.1) a également influencé l'apparition de ces faibles pics redox. Les détails seront discutés plus tard.

#### Propriétés catalytiques en milieu $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$

Le comportement électrocatalytique de Au pour l'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  a plusieurs caractéristiques en commun avec les catalyseurs nobles du groupe Pt discutés précédemment. La réaction sur Au produit des densités de courant élevées, ainsi qu'une abondante production de gaz, en plus d'exhiber un comportement limité par le transport de masse sur une large région de potentiel. L'activité catalytique se détériore suite au recouvrement de l'électrode par une monocouche d'oxydes, mais est récupérée lorsque ces oxydes sont réduits. Une caractéristique particulière à Au toutefois est le potentiel d'initiation de l'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  qui est sensiblement plus anodique que ce qui a été observé sur les métaux du groupe Pt. L'observation de l'électrode en circuit ouvert a également mis en évidence ce contraste (tableau 7.1). Au cours des expériences avec Au, des valeurs  $E_{co}$  comprises entre  $-0,40 \text{ V}$  et  $-0,60 \text{ V}$  ont été enregistrés, avec une croissance lente de bulles de gaz se produisant à la surface de l'électrode. La variation observée de  $E_{co}$  s'est révélée être grandement dépendante du traitement électrochimique (nettoyage) appliqué sur l'électrode avant la prise des mesures en milieu  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Ce comportement reflète bien la sensibilité de la réaction d'électrooxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  face à l'état chimique et la structure atomique à la surface de l'électrode Au.



**Figure 7.12:** Série de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Au polycristallin en solution  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . **(A)** Comparaison de voltammogrammes à  $500 \text{ rpm}$  avec  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $E_{\text{lim,c}} = -0,90 \text{ V}$ ;  $E_{\text{lim,a}} = +0,06 \text{ V}$ ,  $+0,40 \text{ V}$  et  $+0,80 \text{ V}$ ), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans  $1 \text{ M NaOH}$  ( $-1,0 \text{ V} \leq E \leq +0,80 \text{ V}$ ;  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **(C)** Balayages anodiques RDE entre  $-0,90 \text{ V}$  et  $+0,40 \text{ V}$  (encadré : courbe de Levich pour  $E = 0 \text{ V}$ ) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants.

Les voltammogrammes RDE aux figures 7.12A sont des exemples représentatifs démontrant la zone de potentiel catalytiquement active de Au pour l'oxydation  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Une forte densité de courant anodique est générée entre *ca.*  $-0,60 \text{ V}$  et  $+0,80 \text{ V}$  où un plateau  $j_{\text{lim}}$  est rapidement atteint à partir de *ca.*  $-0,30 \text{ V}$  et est maintenu constant sur le balayage anodique, jusqu'à  $+0,40 \text{ V}$ . La densité de courant décroît ensuite graduellement entre  $+0,40 \text{ V}$  à  $+0,80 \text{ V}$ . La portion cathodique débute par une forte baisse de la densité de courant entre  $+0,80 \text{ V}$  et  $+0,45 \text{ V}$ , qui est suivie par une croissance rapide ( $+0,40 \text{ V}$  à  $+0,20 \text{ V}$ ) vers  $j_{\text{lim}}$ . Le plateau  $j_{\text{lim}}$  est par la suite maintenu entre  $+0,20 \text{ V}$  et *ca.*  $-0,30 \text{ V}$ , après quoi la réaction

d'électrooxydation de  $N_2H_4$  cesse. Ces résultats obtenus sont en relativement bon accord avec la littérature [5,15,17,22,30,53,55].

Les courbes de la figure 7.12A montrent clairement que l'inversion du balayage à  $E_{lim,a} = \leq +0,40$  V maintient le plateau  $j_{lim}$  sur les balayages anodique et cathodique sans qu'aucun déclin ne se produise. On peut cependant observer à partir des deux voltammogrammes à la figure 7.12A une différence significative sur la position de leur potentiel d'initiation respectif ainsi que de leur potentiel de demi-vague ( $E_{1/2}$ ). Il est important de souligner que la courbe à  $E_{lim,a} = +0,40$  V fait partie de la série RDE présentée aux figures 7.12C et D, alors que la courbe à  $E_{lim,a} = +0,80$  V a été enregistrée dans la même solution, immédiatement après la complétion de la série RDE. La courbe à  $E_{lim,a} = +0,06$  V fait quant à elle partie d'une différente analyse RDE. La figure 7.12A met en évidence un décalage négatif graduel du potentiel d'initiation et de  $E_{1/2}$  qui fut observé au cours de la série RDE illustrée aux figures 7.12C et D. Les détails sur ce phénomène seront discutés plus loin.

Les courbes RDE de l'oxydation de  $N_2H_4$  sur Au (figs. 7.12C et D) présentent un comportement qui est clairement contrôlé par le transport de masse. L'encadré à la figure 7.12C est un exemple représentatif d'une courbe de Levich obtenue sur le plateau  $j_{lim}$ . Tous ont révélé une tendance linéaire entre  $j$  et  $\omega^{1/2}$  et ont produit une valeur  $n \approx 4$ . Cela indique que le catalyseur Au aurait tendance à favoriser presque exclusivement la réaction de décomposition complète ( $4e^-$ ) de  $N_2H_4$  en  $N_2$  (éq. 7.1), en accord avec d'autres rapports [30,54].

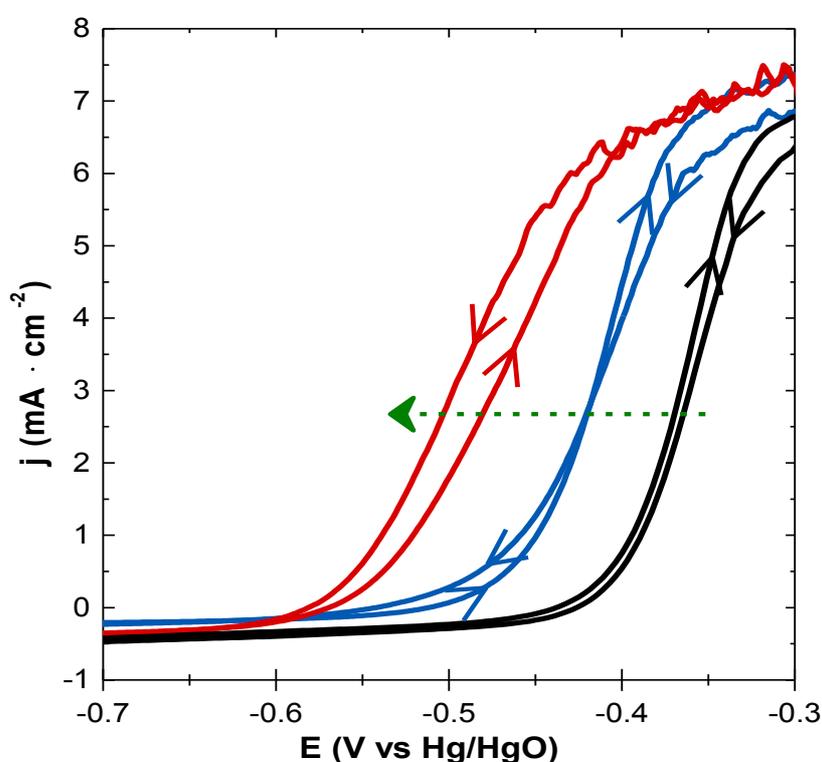
La comparaison des courbes voltampérométriques RDE en présence de  $N_2H_4$  avec le voltammogramme stationnaire de l'électrode Au dans 1 M NaOH (figs. 7.12A et B) révèle une partie de la vague d'oxydation de  $N_2H_4$  (-0,60 V à -0,26 V) se situant dans la zone de double couche et ne correspondant à aucune caractéristique faradique apparente sur l'électrode Au. Toutefois, un examen plus approfondi de la région de double couche, tel qu'affiché par l'exemple de la courbe (ii) à la figure 7.11, révèle la présence d'un faible pic anodique qui s'étend de *ca.* -0,40 V *ca.* -0,28 V et chevauche le plateau d'adsorption des ions  $HO^-$ . La position de ce pic d'oxydation coïncide étroitement avec le potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$ . Bien que l'identité des réactions liées à ce pic demeure incertaine, de nombreux auteurs l'ont attribué à des réactions d'oxydation (ou de chimisorption d'ions  $HO^-$ ), sur les sites de défauts à la surface de l'électrode Au [53,55,60,64]. Selon ces mêmes auteurs,

cela tendrait à supporter une possible implication d'oxydes et/ou hydroxydes à la médiation de l'électrooxydation  $N_2H_4$ .

À la figure 7.12A, la limite du plateau  $j_{lim}$  à +0,40 V est située dans la région de la monocouche d'oxydes (fig. 7.12B), au potentiel entre le premier pic aigu d'oxydation ( $E_p = +0,37$  V) et la large bande d'oxydation (+0,40 V à +0,66 V). Dans le cas de la régénération de la densité de courant sur le scan cathodique (+0,40 V à +0,20 V), celle-ci coïncide avec le large pic de réduction attribué à la monocouche d'oxydes. Un mécanisme proposé par Woods [39] pour l'oxydation de la surface de Au en solution alcaline débute avec la formation d'un hydroxyde  $Au(OH)_3$ , correspondant au pic à  $E_p = +0,37$  V, suivie de la formation de l'oxyde  $Au_2O_3$  qui correspondrait à la large bande d'oxydation. Ce mécanisme serait en accord avec le comportement observé avec l'oxydation de  $N_2H_4$  dans cette région où la passivation serait causée par la croissance d'une monocouche de  $Au_2O_3$  à la surface de l'électrode [38,39,53,61,65].

Les difficultés à bien comprendre le processus catalytique de l'oxydation de  $N_2H_4$  à la surface de Au réside dans l'établissement de la relation claire entre  $N_2H_4$  et l'état chimique et structural du métal aux bas potentiels. Il a été précédemment souligné que le potentiel d'initiation de la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$  semble coïncider avec un pic d'oxydation anodique subtil sur l'électrode Au dans la même région de potentiel (fig. 7.11). Ce pic n'est cependant pas toujours observable et dans le cas présent, une manifestation clairement visible a nécessité l'application au préalable d'une polarisation hautement cathodique (-1,40 V, région de dégagement de  $H_2$ ) à l'électrode. L'existence de ce pic d'oxydation a également été rapportée par Burke *et al.* [55] qui ont établi la même corrélation avec le potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$ . Ils ont attribué le pic d'oxydation à la formation d'oxydes hydrés subliminaux (mieux connus sous leur nom anglais "*incipient hydrous oxides*") sur des sites atomiques isolés à la surface de l'électrode (adatoms). Les auteurs suggèrent ainsi une participation directe des oxydes hydrés à la catalyse de l'électrooxydation de  $N_2H_4$  en agissant comme médiateurs [55]. Nos données expérimentales contiennent un élément qui pourrait appuyer cette hypothèse. On remarque sur les voltammogramme à  $E_{lim,a} = +0,80$  V et +0,40 V de la figure 7.12A une région de potentiel entre *ca.* -0,60 V et *ca.* -0,42 V où les densités de courant sur le scan cathodique sont légèrement plus élevées que sur le balayage anodique. Cela sera également discuté plus tard. Cette région est mise en évidence à la figure 7.13 qui présente un zoom sur les voltammogrammes. Ce phénomène suggère la participation

d'oxydes/hydroxydes qui cesse lorsque ces derniers sont réduits. Une observation similaire a été faite par Kořínek *et al.* [54] suite à des expériences de voltampérométrie RDE dans une solution de 0,5 mM  $N_2H_4$  + 88 mM NaOH. Ils ont également conclu à une médiation de la part d'oxydes en surface de l'électrode Au. Le principal inconvénient de cette hypothèse est le fait que l'existence des oxydes hydroxés subliminaux est difficile à prouver, car ils sont pratiquement impossibles à isoler. Notons également que le voltammogramme à  $E_{lim,a} = +0,06$  V n'affiche pas le même comportement que les deux autres courbes. Les expériences de VC (sans  $N_2H_4$ ) ont révélé que les comportements dans la région de double couche sont très inconsistants et difficiles à prédire, ce qui a également été souligné dans la littérature [55].



**Figure 7.13:** Agrandissement des voltammogrammes (1 M NaOH + 5 mM  $N_2H_4$ ,  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 500 rpm) de la figure 7.12A où  $E_{lim,c} = -0,90$  V et  $E_{lim,a} = +0,06$  V (traits noirs, à droite), +0,40 V (traits bleus, au centre) et +0,80 V (traits rouges, à gauche). L'emphase est mise sur le décalage du potentiel d'initiation et du potentiel de mi-vague,  $E_{1/2}$ .

La sensibilité de la réaction de  $N_2H_4$  à l'arrangement atomique de l'électrode Au en surface est un autre facteur qu'il faut tenir compte. Le décalage négatif graduel du potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$  et de  $E_{1/2}$  observé sur les voltammogrammes aux figures 7.12A–C suggère une transformation progressive de la structure des atomes métalliques à la

surface de l'électrode sous l'effet des cycles oxydation/réduction répétés. Les figures 7.12C et D montrent que  $E_{1/2}$  passe de -0,32 V (0 rpm) à -0,40 V (3000 rpm) au cours du cyclage répété entre -0,90 V et +0,40 V.  $E_{1/2}$  s'est ensuite déplacé à -0,48 V après un seul balayage jusqu'à +0,80 V (fig. 7.12A et fig. 7.13). Ces décalages semblent répondre à une transformation structurale de l'électrode Au, car on y voit des ressemblances avec les courbes voltampérométriques rapportées par Álvarez-Ruiz *et al.* [30] qui ont étudié l'électrooxydation de  $N_2H_4$  sur différentes électrodes Au(*hkl*) préférentiellement orientées. Il serait donc envisageable d'attribuer les décalages observés à l'apparition croissante de types de structures atomiques très spécifiques qui favoriseraient l'électrooxydation de  $N_2H_4$  à des surtensions inférieures.

Il est finalement important de mentionner que les décalages du potentiel d'initiation et de  $E_{1/2}$  présentés aux figures 7.12A–D et 7.13 n'ont été observés que dans des conditions spécifiques. Dans le cas présent, ce fut après le nettoyage potentiostatique de l'électrode durant 5 minutes dans 0,5 M  $H_2SO_4$ , à -0,60 V (vs ECS). Les mêmes analyses RDE (données non présentées) ont été effectuées dans des conditions identiques, mais où le traitement potentiostatique a été omis. La VC RDE dans la solution de  $N_2H_4$  n'a révélé aucun décalage de  $E_{1/2}$  ni du potentiel d'initiation qui est demeuré stable à -0,42 V. Même en appliquant le traitement potentiostatique en milieu acide, le déplacement de  $E_{1/2}$  ou du potentiel d'initiation n'a pas toujours été observé. Il a été souligné par Burke *et al.* [66] que certains des comportements électrochimiques exprimés par l'électrode Au vont grandement dépendre sur les types de traitements que cette reçoit au préalable. On ne connaît pas ce que le traitement potentiostatique a pu provoquer à la surface de l'électrode Au. Des études plus approfondies sont nécessaires.

### 7.3.2.2 Argent

Les propriétés électrocatalytiques de l'argent pour l'oxydation de  $N_2H_4$  sont connues depuis les années 1960 alors que des chercheurs avaient envisagé son utilisation dans des DHFC comme matériel d'anode [54,67]. Ag est un autre métal qui, comme Au, présente des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques inhabituelles. L'activité catalytique de Ag face à  $N_2H_4$  ressemble beaucoup à celle observée avec Au.

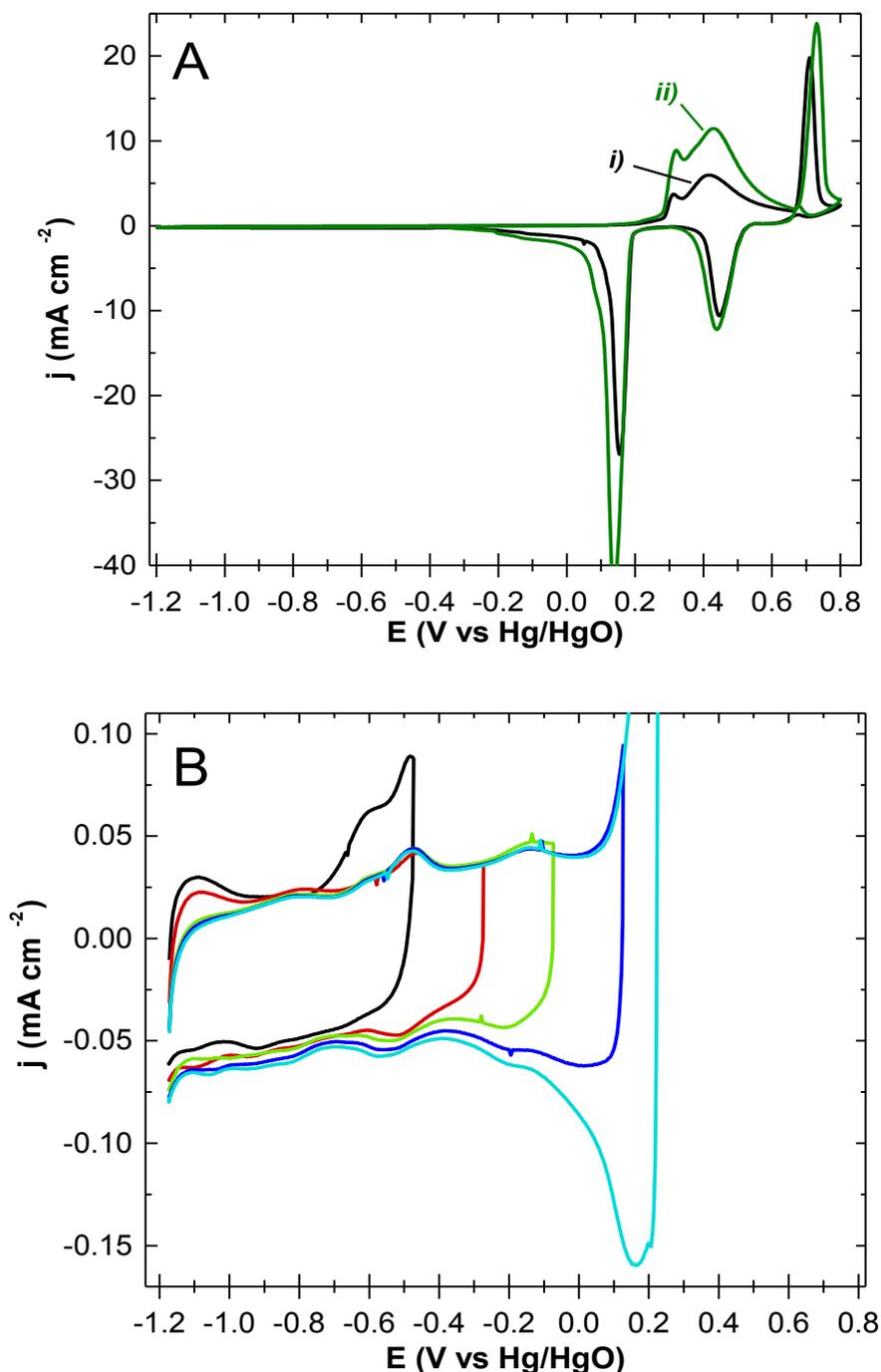
### Comportement électrochimique en milieu 1 M NaOH

Des voltammogrammes typiques d'Ag polycristallin dans 1 M NaOH, entre les zones de dégagement de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, sont représentés à la figure 7.14A. Ils sont caractérisés par une large région de double couche sur sa moitié négative ( $-1,20 \text{ V} \leq E \leq ca. 0 \text{ V}$ ) et des pics redox très intenses sur sa moitié positive ( $ca. 0 \text{ V} \leq E \leq +0,80 \text{ V}$ ). Ag génère une série de pics d'oxydation et de réduction particulièrement intenses qui ont été attribués à deux réactions principales. Le groupe de pics anodiques qui se chevauchent entre *ca.* +0,20 V et +0,66 V, avec le pic aigu de réduction à  $E_p = +0,155 \text{ V}$  correspond à la transition redox Ag(0)/Ag(I), alors que les forts pics d'oxydation et de réduction respectivement à  $E_p = +0,71 \text{ V}$  et +0,445 V sont attribués aux transitions redox Ag(I)/Ag(II) [40,68-70]. Les procédés d'oxydoréduction sur Ag sont des séries complexes de réactions impliquant de nombreuses formes d'oxydes/hydroxydes, dont certaines sont solubles [40,68]. La dissolution des oxydes se manifeste par l'intensification des pics redox suite à la VC répétée sur l'électrode et qui engendre un accroissement de la rugosité de l'électrode [69]. La description détaillée des procédés redox sortirait du contexte de cette étude et ne sera pas abordée ici.

Un certain nombre d'études de VC se sont concentrées sur la région de double couche d'Ag en milieu alcalin et ont révélé l'existence d'une faible activité faradique qui se manifeste généralement sous la forme de quatre pics anodiques et quatre pics cathodiques [68-74]. La figure 7.14B représente les résultats d'une série VC effectuée sur l'électrode Ag métallique avec des incréments de  $E_{lim,a}$  et limitée à la région de double couche. Les voltammogrammes révèlent la présence de pics faradiques dont les positions entre -0,90 V et 0 V sont en bon accord avec la littérature pour Ag polycristallin. Ces pics ont une faible définition et sont peu intenses. Ils semblent correspondre à des réactions redox distinctes qui se produiraient uniquement sur certains sites atomiques spécifiques [68,70]. La figure 7.14B révèle également que balayer le potentiel aussi loin que +0,80 V engendre une modification marquée de la région de double couche, suggérant une restructuration atomique de la surface de l'électrode Ag.

Les travaux de Doblhofer et ses collègues [71-74] ont trouvé des évidences sur la présence de groupes HO<sup>-</sup> et O<sup>-</sup> à la surface d'Ag dans la région de double couche. Ils ont proposé un mécanisme dans lequel les ions HO<sup>-</sup>, chargés négativement, sont adsorbés en surface d'Ag à bas potentiel et sont ensuite oxydés aux potentiels plus positifs pour donner O<sub>(ads)</sub> qui servent de précurseur pour l'oxydation Ag(0)/Ag(I). Burke et ses collègues [68-70]

soutiennent que les pics seraient plutôt le résultat de réactions d'oxydation spécifiques impliquant des ions  $\text{HO}^-$  et des sites atomiques Ag métastables et inhabituellement chargés, formant des oxydes hydroxés.

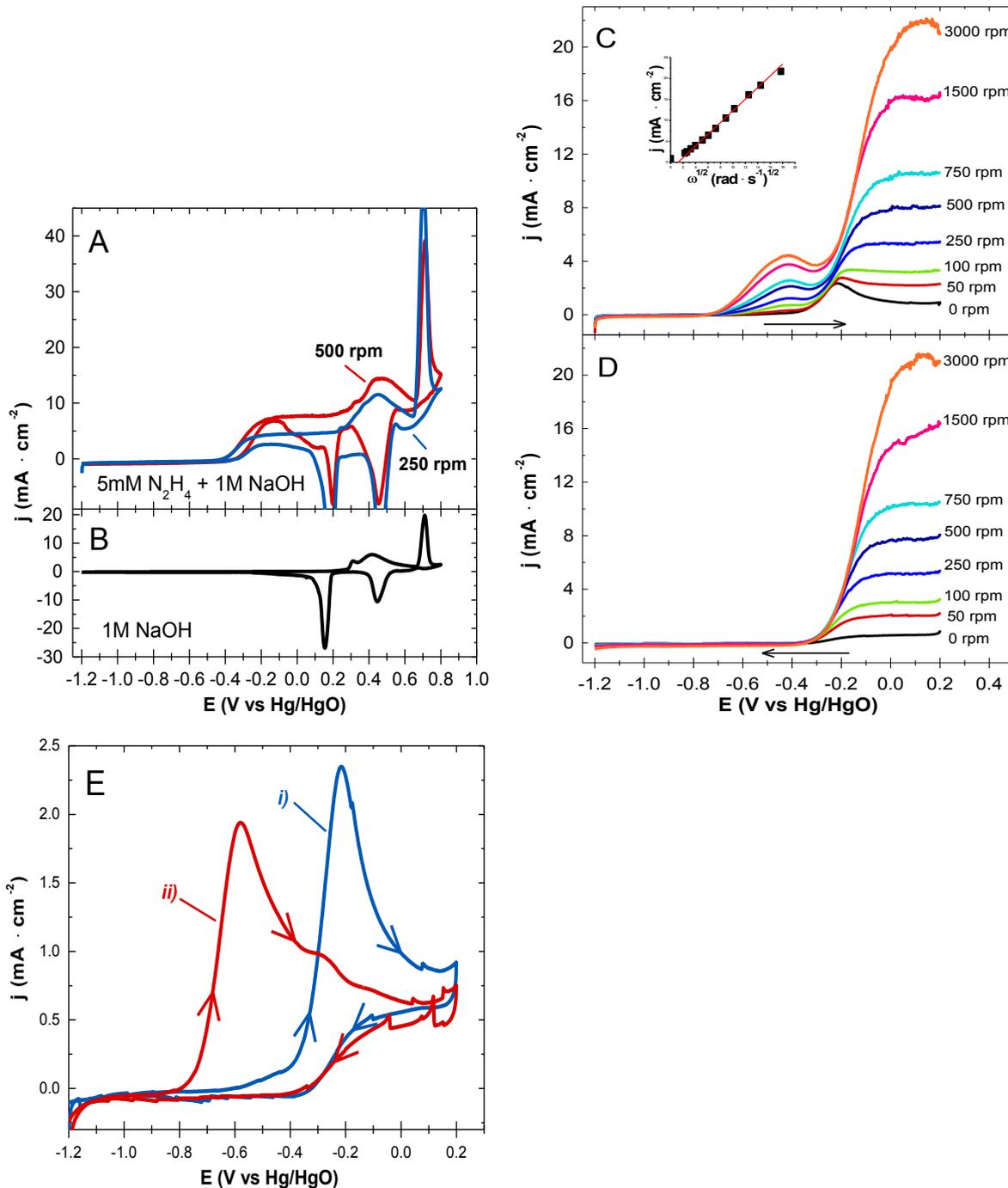


**Figure 7.14:** Voltammogrammes ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'un disque métallique Ag polycristallin pur dans 1 M NaOH. **(A)** Cycles  $E_{lim,c} = -1,20 \text{ V}$  et  $E_{lim,a} = +0,80 \text{ V}$  de l'électrode *i)* métallique polie et *ii)* suite à plusieurs cycles consécutifs illustrant le gain de rugosité. **(B)** Emphase sur la région de double couche avec  $E_{lim,c} = -1,20 \text{ V}$  et  $E_{lim,a}$  augmenté positivement entre  $-0,50 \text{ V}$  et  $+0,20 \text{ V}$ .

### Propriétés catalytiques en milieu 1 M NaOH + 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Les propriétés catalytiques de l'électrode Ag pour l'électrooxydation N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s'apparentent à celles de métaux nobles comme l'or et le platine. L'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur Ag génère des densités de courant élevées sur une large région de potentiel, produit beaucoup de gaz et affiche un comportement réactionnel qui démontre un contrôle par le transport de masse. Similairement à Au, le potentiel d'initiation de l'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur Ag se situe dans la région de double couche. Des mesures en circuit ouvert pour l'électrode Ag métallique dans la solution de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ont donné une valeur de  $E_{co} = ca. -0,42$  V. La croissance de bulles de gaz à la surface de l'électrode a également été observée, bien qu'elle soit nettement plus lente que les autres métaux étudiés jusqu'à présent.

La figure 7.15A affiche des exemples représentatifs de voltammogrammes RDE en solution de 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + 1 M NaOH, couvrant le comportement électrochimique intégral d'Ag entre -1,20 V et +0,80 V. L'électrooxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> débute à *ca.* -0,47 V et la densité de courant générée atteint un plateau  $j_{lim}$  à *ca.* -0,12 V qui s'étend de -0,12 V à +0,20 V sur le scan anodique, après quoi, l'oxydation d'Ag débute et masque le signal électrochimique de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. L'étendue du plateau  $j_{lim}$  semble toutefois aller beaucoup plus loin que +0,20 V. Ceci est clairement démontré par les voltammogrammes de 250 rpm et 500 rpm présentés dans la figure 7.15A. Leurs portions anodiques et cathodiques respectives affichent une variation de  $j$  proportionnelle à  $\omega$  sur la zone couvrant -0,20 V à +0,80 V, indiquant un comportement catalytique contrôlé par le transport de masse sur l'entière région. Cela souligne une caractéristique particulière d'Ag qui le distingue des autres métaux dans cette étude, soit l'absence d'inhibition apparente de l'électrooxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Le cyclage répété du potentiel entre -1,20 V et +0,80 V n'a pas engendré l'accumulation d'oxydes inhibiteurs à la surface de l'électrode. L'unique interférence observée de la part des oxydes d'Ag provient des forts signaux électrochimiques générés par les réactions redox (fig. 7.15A). Ces observations sont en accord avec celles rapportées par Burke *et al.* [68]. Toutefois, en raison de ces interférences, le reste de la présente étude électrochimique sur Ag s'est limitée à la région de potentiel entre -1,20 V et +0,20 V où, comme le démontre la série RDE aux figures 7.15C et D, l'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> atteint le plateau  $j_{lim}$  et Ag conserve sa forme non oxydée.



**Figure 7.15:** Série de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Ag polycristallin en solution  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . **(A)** Comparaison de voltammogrammes à 250 et 500 rpm avec  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $E_{\text{lim,c}} = -1,20 \text{ V}$ ;  $E_{\text{lim,a}} = +0,80 \text{ V}$ ), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans  $1 \text{ M NaOH}$  ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **(C)** Balayages anodiques RDE entre  $-1,20 \text{ V}$  et  $+0,20 \text{ V}$  (*encadré*: courbe de Levich pour  $E = +0,10 \text{ V}$ ) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants. **(E)** Voltammogrammes (0 rpm) avec  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $E_{\text{lim,c}} = -1,20 \text{ V}$ ;  $E_{\text{lim,a}} = -0,20 \text{ V}$ ) enregistrée *i)* avant et *ii)* après la série RDE (B,C).

La série voltampérométrique RDE représentée aux figures 7.15C et D indiquent une variation proportionnelle du plateau  $j_{lim}$  en réponse à  $\omega$ , qui indique que la réaction d'électrooxydation de  $N_2H_4$  à ces potentiels ( $> -0,20$  V) est en effet contrôlée par le transport de masse. Cela est confirmé par la tendance linéaire des courbes de Levich, dont un exemple est présenté dans l'encadré de la figure 7.15C, qui est en accord avec l'enquête de RDE de Kořínek et al. [54]. Avec  $n = 4$ , il apparaît donc que le catalyseur Ag favorise principalement la décomposition complète à  $4e^-$  de  $N_2H_4$  en  $N_2$ .

Étonnamment, nous avons également observé l'apparition d'un nouveau pic anodique s'étalant de *ca.*  $-0,74$  V à *ca.*  $-0,30$  V, lors d'une série RDE qui est celle affichée aux figures 7.15C et D. Ce pic d'oxydation démontre un comportement fort inhabituel et s'avère également difficile à reproduire. La figure 7.15C montre que ce pic anodique croît graduellement sur les cycles répétés entre  $-1,20$  V et  $+0,20$  V, mais, cette croissance n'est pas entièrement attribuable à l'effet de la rotation croissante de l'électrode Ag. Fait intéressant, la génération de densité de courant est observée uniquement sur les scans anodiques. Aucun des balayages cathodiques (fig. 7.15D) n'affiche d'activité catalytique entre  $-0,30$  V et  $-0,74$  V. L'électrooxydation de  $N_2H_4$  cesse à *ca.*  $-0,40$  V et  $j = 0$  mA  $\cdot$  cm<sup>-2</sup> jusqu'à  $-1,20$  V. Il est néanmoins clair que ce pic anodique est généré à partir de la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$ , car il manifeste sous la RDE un comportement qui dénote un certain degré de contrôle par le transport de masse. Une illustration plus claire de l'évolution du pic anodique est présentée à la figure 7.15E, où le voltammogramme (i) correspond au premier cycle (0 rpm) de la série de RDE (figs. 7.15C et D) alors que le cycle (ii) a été enregistré immédiatement à la fin de cette même série de RDE. La vague anodique d'oxydation de  $N_2H_4$  sur le cycle (i) génère un pic anodique de diffusion à  $E_p = -0,20$  V, en raison de la présence abondante de  $N_2H_4$  à proximité de la surface de l'électrode. Un pic de diffusion quasi identique est également généré sur le cycle (ii), à  $E_p = -0,60$  V. Il est également intéressant de souligner la présence d'un épaulement sur le cycle (ii), entre  $-0,40$  V et  $-0,20$  V qui semble coïncider avec le pic de diffusion sur le cycle (i). Cela pourrait signifier que la réaction d'électrooxydation de  $N_2H_4$  se déroule sur les mêmes sites actifs à l'électrode Ag, mais selon des mécanismes distincts en réponse de la transformation de la surface de l'électrode sous l'effet du cyclage potentiodynamique répété. Les calculs de Levich (données non présentées) ont révélé une courbe de tendance linéaire (contrôle par transport de masse), mais avec  $n \approx 1$ . Ces résultats tendent à indiquer que l'oxydation de  $N_2H_4$  dans cette zone de potentiel favoriserait un

mécanisme où seulement  $1e^-$  serait transféré à l'électrode. Cela reste toutefois à être confirmé, car il apparaît peu probable que la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$  soit purement sous le contrôle du transport de masse dans cette région. La croissance observée à la figure 7.15C est attribuable à la fois à la rotation de l'électrode et à la transformation graduelle de la surface d'Ag et il n'y a pas moyen de différencier ces deux contributions. A notre connaissance, ce pic anodique n'a jamais été rapporté dans la littérature et les expériences ont révélé qu'il est relativement difficile à reproduire.

Il serait raisonnable d'assumer que les facteurs impliqués dans la catalyse de l'électrooxydation de  $N_2H_4$  sur Ag soient semblables à ceux impliqués sur l'électrode Au. Les deux métaux initient l'électrooxydation de  $N_2H_4$  à des potentiels similaires (tableau 7.1), qui se trouvent dans leur région de double couche respective. Tel qu'il fut observé avec Au, le potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$  sur Ag coïncide avec un pic d'oxydation observé sur l'électrode dans 1 M NaOH (fig. 7.14B). En effet, le potentiel d'initiation à *ca.* -0,45 V semble être en bonne corrélation avec un faible pic anodique d'oxydation localisé à cet endroit (*ca.* -0,55 V à *ca.* -0,40 V). Burke *et al.* [68] ont établi la même corrélation entre ce pic d'oxydation et le potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$ . Des études en milieu alcalin ont également signalé l'existence de ce faible pic particulier et l'ont attribué à une réaction de formation d'oxydes hydreux subliminaux [68,70] ou l'adsorption d'espèces ioniques d'oxydes/hydroxydes sur des sites atomiques spécifiques [71-74]. Également en accord avec la littérature [68,70-74], la figure 7.14B montre que ce pic anodique est précédé par un épaulement s'étendant de *ca.* -0,76 V à *ca.* -0,55 V qui coïncide étroitement avec le nouveau pic d'oxydation de  $N_2H_4$  apparaissant entre *ca.* -0,74 V et *ca.* -0,30 V (figs. 7.15C et E).

Notons toutefois que les faibles pics faradiques observés dans la région de double couche (fig. 7.14B) ne sont apparus clairement que lorsque l'électrode Ag avait au préalable été soumise à l'étape de nettoyage potentiostatique à -0,70 V vs ECS dans 0,5 M  $H_2SO_4$  (tableau 7.1). Ceci indiquerait donc que des changements dans la structure atomique engendrés à la surface de l'électrode Ag aient influencé les propriétés catalytiques de cette dernière face à  $N_2H_4$ . Burke *et al.* [68] ont démontré qu'un traitement similaire à l'électrode influençait à la fois l'intensité et la position des pics redox présents dans la région double couche d'Ag. Ils ont attribué les transformations électrochimiques à l'effet de fragilisation de la surface de l'électrode par l'hydrogène, engendrant une augmentation significative du nombre des sites atomiques Ag électrocatalytiquement actifs. Cela pourrait être le même

phénomène qui ait engendré le décalage négatif du potentiel d'initiation de l'électrooxydation de  $N_2H_4$  et de  $E_{1/2}$  observé avec l'électrode Au. Sur Ag, la transformation de la surface se serait manifestée par l'apparition d'un pic d'oxydation plus négatif.

### 7.3.3 Les métaux de la période 4 (Co et Ni)

Le troisième et dernier groupe de catalyseurs rassemble les métaux non nobles de la période 4 : Co et Ni. Ces derniers ont généré un intérêt considérable pour l'oxydation de  $N_2H_4$ , en grande partie dû au fait qu'ils peuvent catalyser la réaction à très bas potentiel [5,6,15,17-20]. Co et Ni sont considérés comme des alternatives crédibles aux métaux nobles dans la conception d'anodes peu coûteuses pour une éventuelle pile à combustible (DHFC). Leur comportement électrochimique se distingue nettement de celui de tous les autres métaux dans cette étude et cela se reflète également sur la façon dont ils catalysent l'oxydation de  $N_2H_4$ . L'une des principales caractéristiques de Co et Ni en milieu de 1 M NaOH est l'oxydation précoce des atomes métalliques à faible potentiel anodique, qui conduit rapidement à la croissance d'une épaisse couche d'oxydes à la surface de l'électrode. Cette couche superficielle confère à Co et Ni leur stabilité dans le milieu alcalin en les protégeant de la corrosion. La VC et la RDE ont permis de mettre en évidence l'influence majeure des oxydes métalliques sur Co et Ni, non seulement à l'inhibition de l'oxydation de  $N_2H_4$ , mais également à sa promotion. Dans les deux cas, Co et Ni manifestent deux régions distinctes qui sont catalytiquement actives vis-à-vis de  $N_2H_4$ .

#### 7.3.3.1 Cobalt

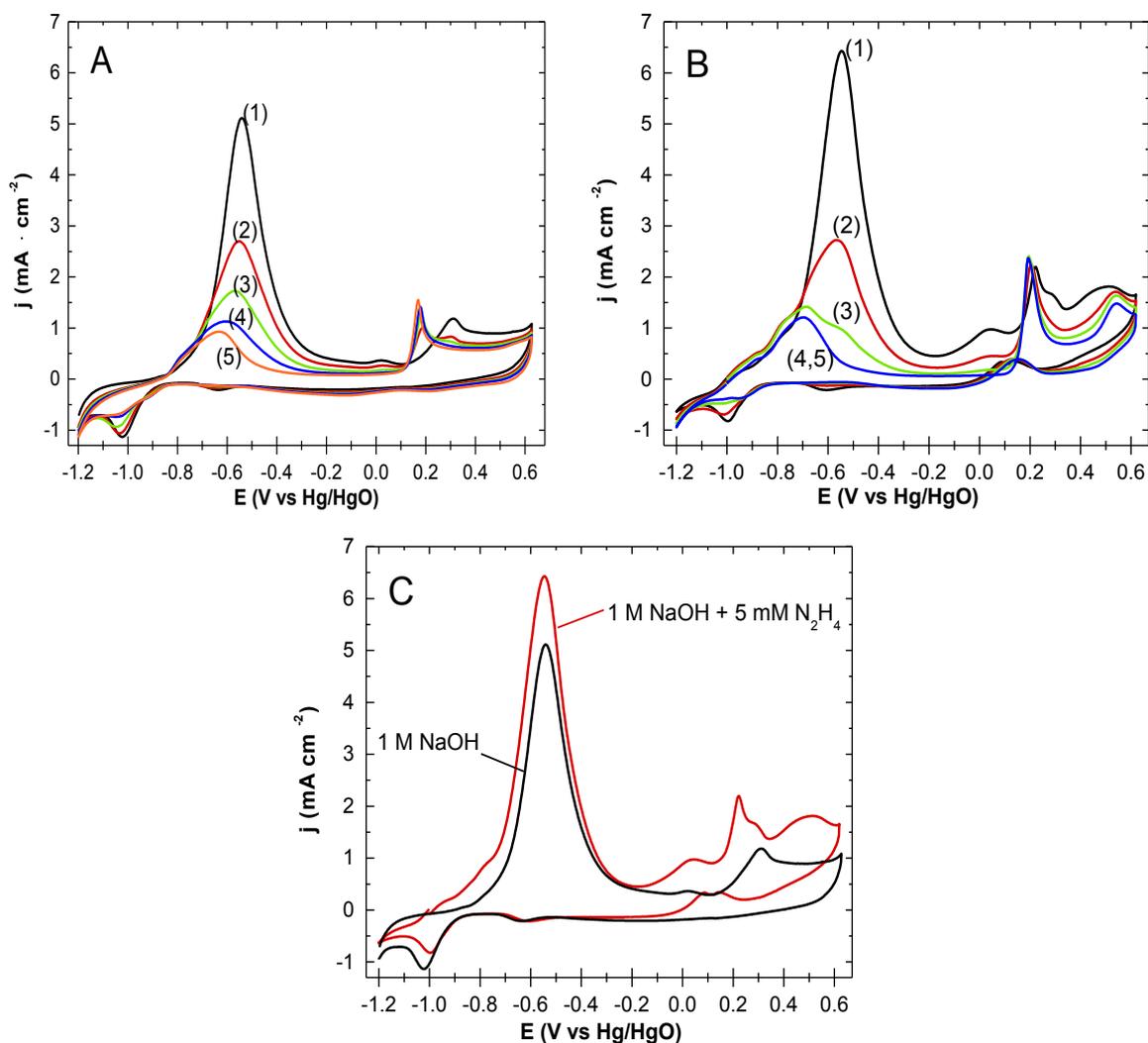
De tous les catalyseurs métalliques connus pour l'oxydation de  $N_2H_4$ , le cobalt est celui qui affiche le potentiel d'initiation le plus bas, surpassant même le ruthénium. Les expériences de VC et RDE ont cependant révélé une région catalytique relativement limitée et instable à ces potentiels, en raison de l'oxydation de Co. Par contre, elles ont également permis d'observer une seconde région catalytiquement très active, située aux potentiels élevés, près de la région de dégagement de  $O_2$ , où la surface de l'électrode de Co est pourtant recouverte d'une épaisse couche d'oxydes. Cela met en évidence l'influence des différents oxydes métalliques qui vont à un moment passiver l'électrode et à un autre moment oxyder  $N_2H_4$  et générer les densités de courants les plus élevés.

### Comportement électrochimique en milieu 1 M NaOH

Pour commencer, il est important de spécifier qu'une modification au protocole expérimental a été apportée dans le cas particulier de l'étude de Co dans la solution de 1 M NaOH. Alors qu'avec tous les autres métaux les analyses de VC dans 1 M NaOH ont été effectuées à  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , dans le cas de Co elles ont été faites à  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette modification a été apportée afin de faciliter la comparaison des comportements électrochimiques de Co avec et sans  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Cela s'est avéré très utile pour l'identification de régions catalytiques produisant de faibles densités de courant.

La figure 7.16A affiche une série de voltammogrammes typiques de Co polycristallin dans un électrolyte de 1 M NaOH, enregistrés entre les régions respectives de dégagement de  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  ( $-1,20 \text{ V} \leq E \leq +0,62 \text{ V}$ ). L'électrode Co génère un fort signal d'oxydation à bas potentiel qui décroît rapidement sur les cycles potentiodynamiques subséquents et se stabilise au bout de 5 cycles. La stabilisation du voltammogramme résulte de la passivation de l'électrode Co dont la surface s'est recouverte d'une couche d'oxydes irréversibles [38,40,75-79]. Le balayage anodique de Co se caractérise par deux zones d'oxydation distinctes. De  $-0,95 \text{ V}$  à *ca.*  $-0,05 \text{ V}$ , des réactions d'oxydation  $\text{Co}(0)/\text{Co}(\text{II})$  se produisent et génèrent des pics intenses qui se chevauchent. Ces réactions conduisent à la formation d'une épaisse couche passivante d'oxydes  $\text{Co}(\text{II})$ , constituée de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , ainsi que  $\text{CoO}$  hydraté et anhydre [38,40,75-79]. Des études ont suggéré qu'à pH élevé, la couche d'oxyde se forme par un mécanisme de dissolution-et-précipitation qui correspond au très large pic à  $E_p = \text{ca.} -0,54 \text{ V}$  [38,75-78]. La nature irréversible de la couche d'oxydes  $\text{Co}(\text{II})$  engendre l'affaiblissement rapide de ce pic au bout de quelques cycles potentiodynamiques. La région suivante entre *ca.*  $-0,05 \text{ V}$  et  $+0,62 \text{ V}$  est une seconde région de passivation où des réactions d'oxydation  $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$  se produisent et des composés tels que  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  et  $\text{CoOOH}$  composent les oxydes de la couche de surface [38,40,75-78]. Il y a cependant des désaccords sur la composition de la couche d'oxydes dans cette région. Certains auteurs ont également démontré l'occurrence de réactions d'oxydation  $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{IV})$  aux potentiels précédant le dégagement de  $\text{O}_2$  et formant  $\text{CoO}_2$  [38,40,75,76]. La figure 7.16A montre que les balayages cathodiques contrastent considérablement par rapport aux scans anodiques. Ceux-ci ne génèrent que de faibles pics de réduction très larges et peu définis. Cela tend à confirmer la nature irréversible de la couche superficielle d'oxydes. Une exception notable est le pic aigu à  $E_p = \text{ca.} -1,10 \text{ V}$  qui serait attribuable à la réduction de l'hydroxyde  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  qui se forme à la surface de l'électrode entre *ca.*  $-0,84 \text{ V}$  et *ca.*  $-0,70 \text{ V}$  et est l'un des rares oxydes réversibles

[79]. On observe un affaiblissement considérable de l'intensité de ce pic de réduction suite à la passivation de la surface de Co.



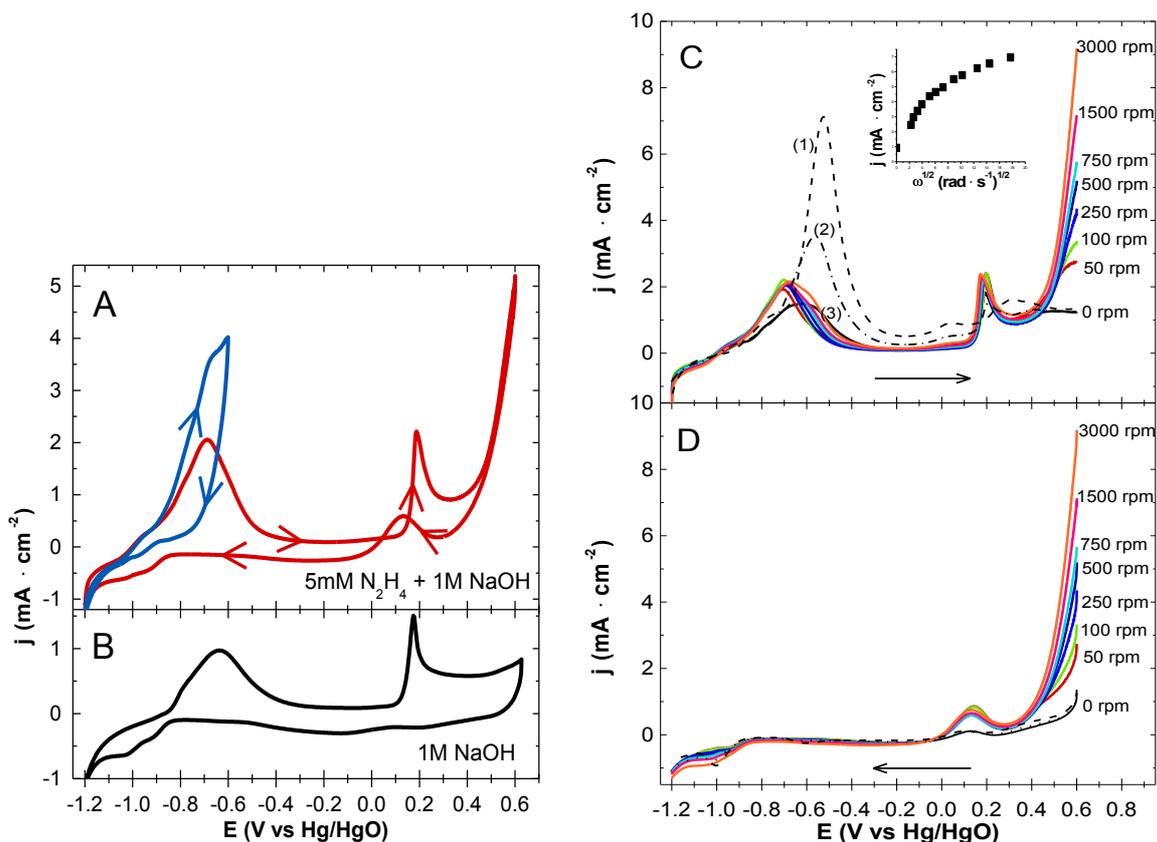
**Figure 7.16:** Série de 5 voltammogrammes stationnaires consécutifs ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'un disque métallique Co polycristallin dans  $1 \text{ M NaOH}$ , enregistrés entre  $E_{\text{lim,c}} = -1,20 \text{ V}$  et  $E_{\text{lim,a}} = +0,62 \text{ V}$  (A) sans  $\text{N}_2\text{H}_4$  et (B) avec  $5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . (C) Comparaison directe du premier voltammogramme pris respectivement de (A) et (B).

#### Propriétés catalytiques en milieu $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$

La figure 7.16B révèle que répéter la même série de VC en présence de  $5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$  avec une électrode Co métallique fraîchement polie et nettoyée manifeste essentiellement le même comportement redox de Co, auquel s'additionnent des densités de courant résultant de l'électrooxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$ . La manifestation de l'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  est plus évidente sur le premier cycle de la série, où le balayage anodique génère des densités de courant plus élevées

que son homologue sans  $N_2H_4$  (fig. 7.16C). La figure 7.16C affiche deux zones distinctes de potentiel sur le voltammogramme du Co où l'électrooxydation de  $N_2H_4$  se produit. Ces zones sont respectivement *ca.*  $-1,05 \text{ V} \leq E \leq -0,20 \text{ V}$  et  $-0,20 \text{ V} \leq E \leq +0,62 \text{ V}$ , en bon accord avec la littérature [75,80]. La figure 7.16B montre également un affaiblissement rapide des densités de courant générées sur les cycles 1  $\rightarrow$  5. Après chaque cycle, des bulles de gaz se sont accumulées à la surface de l'électrode Co, prouvant ainsi que l'électrooxydation de  $N_2H_4$  a néanmoins eu lieu. Les voltammogrammes aux figures 7.16B et C indiquent également que l'électrooxydation de  $N_2H_4$  sur Co se produit presque exclusivement sur le balayage anodique. Les scans cathodiques exhibent une activité catalytique entre  $+0,62 \text{ V}$  et  $-0,10 \text{ V}$  qui se manifeste par une vague décroissante de la densité de courant suivie par un pic d'oxydation à  $E_p = \text{ca. } +0,10 \text{ V}$ . Le reste du balayage cathodique ( $< -0,10 \text{ V}$ ) affiche un comportement qui diffère peu de celui observé en l'absence de  $N_2H_4$  et ne produit aucun courant électrocatalytique. Le comportement de  $N_2H_4$  sur Co reflète la complexité des processus redox du métal et met en évidence l'influence des différentes espèces d'oxydes dans la promotion et l'inhibition de la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$ .

Il a été confirmé à plusieurs reprises dans la littérature que Co est le métal qui a le potentiel d'initiation le plus négatif pour l'électrooxydation de  $N_2H_4$  [15,17,19,20,75,80]. La figure 7.16C montre un épaulement anodique d'oxydation à partir de *ca.*  $-1,05 \text{ V}$  qui est absent dans  $1 \text{ M NaOH}$ . Cela est supporté par les observations de l'électrode en circuit ouvert. L'immersion de l'électrode Co métallique polie dans la solution de  $N_2H_4$  génère un potentiel  $E_{co}$  de *ca.*  $-0,982 \text{ V}$  en plus de produire des bulles de gaz à sa surface, bien que très lentement. Par contraste, plonger l'électrode Co dans  $1 \text{ M NaOH}$  (sans  $N_2H_4$ ) produit un potentiel  $E_{co}$  considérablement plus positif à  $-0,750 \text{ V}$ . Cela constitue donc une bonne indication du potentiel auquel l'électrooxydation de  $N_2H_4$  sur Co débute. À la suite d'une courte série de VC avec  $N_2H_4$ , comme celle illustrée à la figure 7.16B, un important décalage positif de  $E_{co}$  s'est produit, passant de *ca.*  $-0,982 \text{ V}$  à *ca.*  $-0,10 \text{ V}$ , et aucune production visible de bulles de gaz n'a été observée à la surface de l'électrode, même après plusieurs minutes en circuit ouvert. Il ne fait aucun doute que ce déplacement positif de  $E_{co}$  est une conséquence directe de la passivation de la surface de Co.



**Figure 7.17:** Série de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Co polycristallin en solution  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . **(A)** Comparaison de voltammogrammes à  $500 \text{ rpm}$  avec  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $E_{\text{lim,c}} = -1,20 \text{ V}$ ;  $E_{\text{lim,a}} = -0,60 \text{ V}$  et  $+0,62 \text{ V}$ ), et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans  $1 \text{ M NaOH}$  ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). **(C)** Balayages anodiques RDE entre  $-1,20 \text{ V}$  et  $+0,62 \text{ V}$  (encadré: courbe de Levich pour  $E = +0,60 \text{ V}$ ) et **(D)** balayages RDE cathodiques correspondants. Dans ce cas, la série RDE a débuté avec trois cycles consécutifs à  $0 \text{ rpm}$  représentés par les courbes noires : cycle #1 (---), cycle #2 (-.-.-), cycle #3 (—).

La VC avec RDE confirme les conclusions de Burke et Murphy [75] qui suggèrent que l'oxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  sur Co est largement contrôlée par la cinétique de la réaction. Un voltammogramme représentatif à  $500 \text{ rpm}$  ( $-1,20 \text{ V} \leq E \leq +0,62 \text{ V}$ ) est illustré à la figure 7.17A et ne révèle aucun plateau de densité de courant  $j_{\text{lim}}$  sur le balayage anodique ou cathodique. La forme du voltammogramme, même à  $500 \text{ rpm}$ , ressemble étroitement au voltammogramme stationnaire dans  $1 \text{ M NaOH}$  (fig 7.17B). Il s'agit d'une bonne indication que l'électrooxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  se déroulant sur la région  $-1,05 \text{ V} \leq E \leq +0,30 \text{ V}$  est en effet contrôlée par la cinétique de réaction plutôt que par le transport de masse. Cela est également

démontré aux figures 7.17C et D où l'augmentation de  $\omega$  n'induit que des variations très mineures de la densité de courant. Il est cependant important de souligner que l'électrode Co s'est passivée très tôt dans la série RDE, comme le montrent les trois voltammogrammes à 0 rpm effectués avant d'appliquer la rotation à l'électrode (fig. 7.17C). La figure 7.17A présente également des exemples de voltammogrammes à 500 rpm enregistrés sur l'électrode Co fraîchement polie et non passivée et à des  $E_{lim,a}$  plus restreints. Nous avons constaté qu'avec  $E_{lim,a} \leq -0,60$  V, la réaction d'électrooxydation de  $N_2H_4$  semble mieux répondre à la rotation appliquée à l'électrode en générant des densités de courant plus élevées. Toutefois, la densité de courant n'atteint jamais de plateau et sa réponse à l'augmentation des vitesses de rotation croissantes (données non présentées) manifeste rapidement les limitations qui sont caractéristiques d'un comportement limité par la cinétique de la réaction.

Fait intéressant, Burke *et al.* [75] qui dans leurs expériences avaient agité leur solution électrolyte, n'avaient détecté aucune région où la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$  manifeste un comportement qui soit contrôlé par le transport de masse. Or, nos résultats démontrent clairement que ce n'est pas le cas. Les figures 7.17C et D montrent à  $+0,30$  V  $\leq E \leq +0,62$  V qu'une forte vague de densité de courant est générée. Cette vague demeure stable sous l'effet du cyclage potentiodynamique et les densités de courant varient de façon proportionnelle en réponse à  $\omega$ . Cela correspond clairement à une réaction contrôlée par le transport de masse. Cependant, la très grande proximité de cette vague d'oxydation à la région de dégagement de  $O_2$  ( $> +0,62$  V) fait en sorte que l'on n'observe pas de plateau  $j_{lim}$  aux vitesses de rotation modérées et élevées (figs. 7.17C et D). La courbe de Levich représentée dans l'encadré de la figure. 7.17C a été construite à partir des données enregistrées à  $+0,60$  V et n'affiche pas de linéarité. Ces données ne sont donc pas fiables puisque la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$  n'a pas le temps de se stabiliser (c.-à-d. atteindre un plateau) avant que le balayage du potentiel passe à la région de dégagement de  $O_2$ .

Il est clair à partir des résultats des analyses de VC que l'efficacité de la catalyse de l'électrooxydation de  $N_2H_4$  sur Co est dépendante de l'état d'oxydation du métal à la surface de l'électrode. La variation de la densité de courant générée par l'oxydation de  $N_2H_4$  au cours du balayage potentiodynamique est directement en réponse à la nature des différents oxydes et hydroxydes métalliques qui se forment en surface. Le faible potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$  à *ca.*  $-1,05$  V coïncide avec l'apparition des premiers oxydes réversibles à la surface de l'électrode :  $Co(OH)_{ads}$  [38,75,76] et/ou  $\alpha-Co(OH)_2$  [77-79]). Par la suite,

l'activité électrocatalytique diminue considérablement avec la croissance par dissolution-et-précipitation de la couche d'oxydes Co(II) à la surface de l'électrode. Une activité électrocatalytique discrète a lieu lorsque les oxydes/hydroxydes Co(II) sont oxydés en formes Co(III). Une forte oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> se produit finalement aux potentiels de transition Co(III)/Co(IV), où CoO<sub>2</sub> serait formé [38,40,75]. Il est clair qu'une activité optimale dans la région de bas potentiel nécessite que la passivation de l'électrode Co soit évitée. Cependant, les expériences de VC RDE sur le Co métallique ont démontré que même en restreignant E<sub>lim,a</sub> de sorte à éviter la réaction de dissolution-et-précipitation des oxydes Co(II), les densités de courant générées à partir de l'électrooxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> demeurent limitées dues à la réaction qui est nettement sous contrôle cinétique.

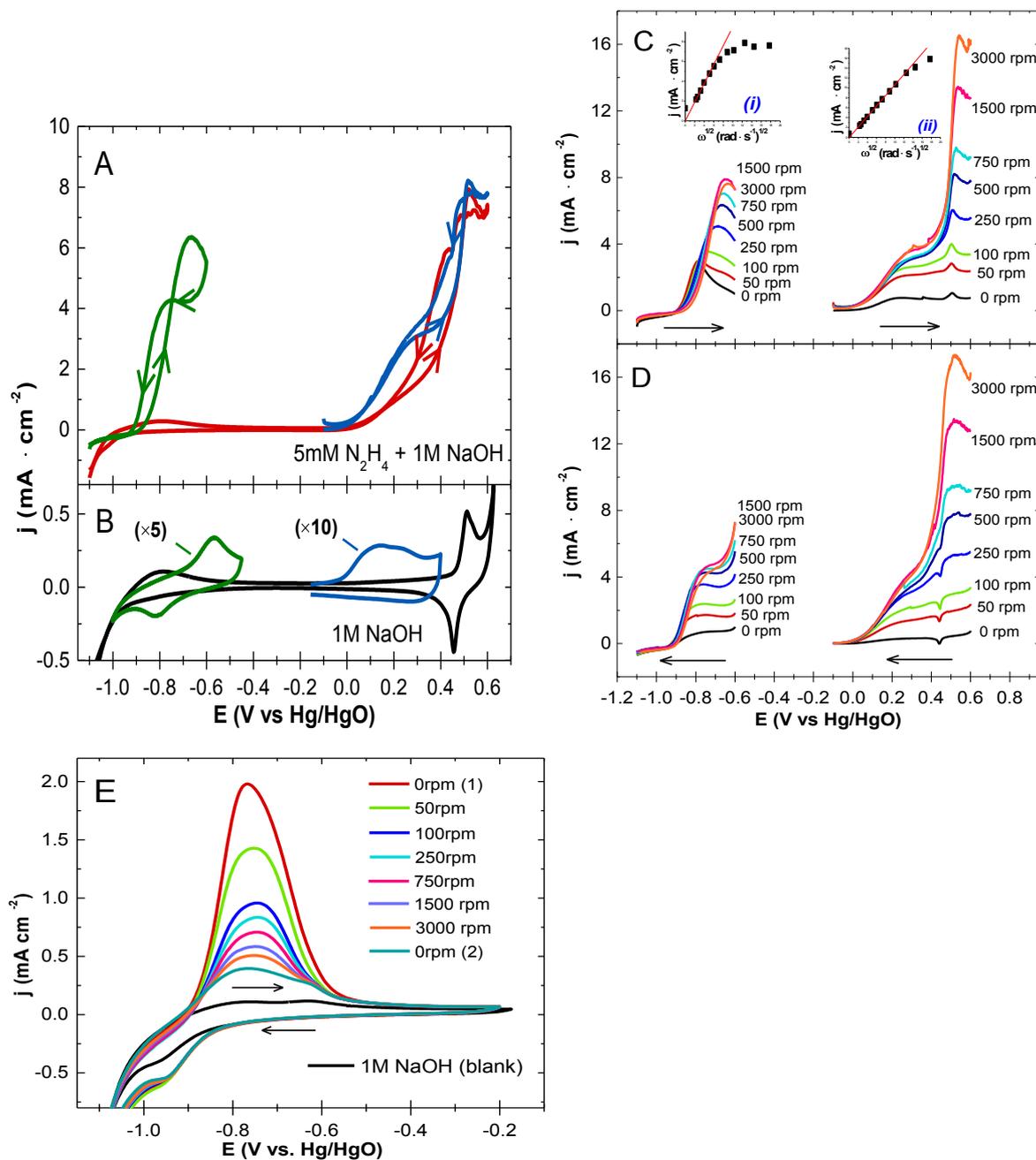
Dans le cas présent, la VC RDE n'a pas permis d'établir le nombre d'électrons échangés à l'électrode Co lors de l'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Il est donc plus difficile d'identifier les mécanismes réactionnels qui seraient favorisés par l'électrode Co. La production de gaz à la surface de l'électrode lors du balayage potentiodynamique suggère que l'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> conduit à la génération de N<sub>2</sub>. Sanabria-Chinchilla *et al.* [19] ont proposé qu'à faible potentiel, l'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s'effectuerait à partir de deux mécanismes réactionnels simultanés, soit la décomposition électrochimique complète de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en N<sub>2</sub> + 4e<sup>-</sup> (éq. 7.1) et une décomposition purement chimique de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> produisant N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (éq. 7.4) pour laquelle aucun électron ne serait transféré à l'électrode. Cela pourrait être en accord avec nos observations expérimentales, y compris celles faites en circuit ouvert, où l'accumulation de gaz à la surface de l'électrode se produit, mais beaucoup plus lentement que les autres métaux dans cette présente étude.

### 7.3.3.2 Nickel

Le nickel manifeste un comportement électrocatalytique vis-à-vis de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> qui est très semblable à celui du Co discuté précédemment. Les expériences de VC et RDE révèlent également deux régions catalytiques distinctes qui font état de l'influence des oxydes métalliques à la surface de l'électrode sur l'inhibition et la promotion de l'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ni manifeste également une certaine stabilité à bas potentiel qui favorise considérablement son activité catalytique.

### Comportement électrochimique en milieu 1 M NaOH

Un voltammogramme typique de Ni polycristallin dans la solution de 1 M NaOH, enregistré entre les régions respectives de dégagement de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> ( $-1,10 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$ ) est représenté à la figure 7.18B. Les différentes étapes de l'oxydation de Ni en milieu aqueux alcalin ont été les sujets de nombreuses études [40,81-85]. Le voltammogramme de Ni se constitue de deux régions redox séparées par une zone de passivation. Le balayage anodique débute avec un large pic d'oxydation s'étendant de  $-1,0 \text{ V}$  à  $-0,50 \text{ V}$ . Bien qu'une large portion du signal de ce pic provient de l'oxydation de H<sub>2</sub>, des tests de VC avec des potentiels  $E_{\text{lim,c}}$  et  $E_{\text{lim,a}}$  plus limités ont révélé un pic d'oxydation entre *ca.*  $-0,70 \text{ V}$  et *ca.*  $-0,50 \text{ V}$  (voltammogramme  $-1,05 \text{ V} \leq E \leq -0,50 \text{ V}$ , fig. 7.18B). Ce pic est attribué à l'oxydation Ni(0)/Ni(II) où Ni(OH)<sub>2</sub> est formé [40,81-85]. Un composé hydroxyde  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> croît en une mince couche superficielle qui est réversible [84]. La réduction de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> sur le balayage cathodique inverse génère un pic entre *ca.*  $-0,70 \text{ V}$  et  $-0,94 \text{ V}$  qui chevauche la vague du dégagement de H<sub>2</sub> [40,81-85]. Le balayage vers les potentiels anodiques plus élevés ( $\geq -0,50 \text{ V}$ ) engendre des changements irréversibles à la surface de l'électrode qui sont à la source de la passivation. Cela s'observe avec la disparition des pics redox de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> sur les cycles subséquents. Des désaccords persistent sur les réactions d'oxydation aux potentiels plus positifs que  $-0,50 \text{ V}$ , mais une réaction qui est généralement acceptée est la transformation structurelle irréversible de la couche  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> en une forme plus compacte  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> par un lent processus de déshydratation [81-86]. Il est suggéré que  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> est le principal oxyde composant la couche de passivation, mais d'autres études ont également détecté la présence de NiO [81,84]. La zone de potentiel anodique élevé à  $0 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$  est caractérisée par d'intenses pics redox entre *ca.*  $+0,40 \text{ V}$  et  $+0,56 \text{ V}$  (fig. 7.18B). Ces pics correspondent à l'oxydation de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> en  $\beta$ -NiOOH qui est une réaction réversible [81-86]. Cette réaction redox est bien connue en raison de son utilisation à l'électrode positive des batteries alcalines rechargeables [83,87]. Le pic d'oxydation NiOOH est précédé d'une faible vague anodique allant de *ca.*  $0 \text{ V}$  à *ca.*  $+0,40 \text{ V}$ . Elle est généralement sans relief, mais des analyses de VC plus ciblées sur cette région ont révélé la présence de deux faibles pics d'oxydation qui se chevauchent à *ca.*  $-0,05 \text{ V} \leq E \leq +0,30 \text{ V}$  (fig. 7.18B). Les réactions associées à ces pics ne sont pas connues, mais il a été suggéré que la vague d'oxydation elle-même correspond à une oxydation de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ou à d'autres transformations structurelles de la couche superficielle d'oxydes [85]. Le dégagement de O<sub>2</sub> débute aux potentiels  $\geq +0,56 \text{ V}$ .



**Figure 7.18:** Séries de VC ( $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec RDE ( $0 \text{ rpm} \leq \omega \leq 3000 \text{ rpm}$ ) d'une électrode Ni polycristallin en solution  $1 \text{ M NaOH} + 5 \text{ mM N}_2\text{H}_4$ . **(A)** Comparaison de voltammogrammes à  $500 \text{ rpm}$  sur  $-1,10 \text{ V} \leq E \leq -0,60 \text{ V}$ ,  $-0,10 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$  et  $-1,10 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$ , et **(B)** un voltammogramme stationnaire dans  $1 \text{ M NaOH}$  ( $-1,10 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$ ;  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Des cycles élargis sur deux régions isolées ( $-1,05 \text{ V} \leq E \leq -0,50 \text{ V}$  et  $-0,15 \text{ V} \leq E \leq +0,40 \text{ V}$ ) sont aussi inclus. **(C,D)** Deux séries RDE effectuées sur  $-1,10 \text{ V} \leq E \leq -0,60 \text{ V}$  et sur  $-0,10 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$ , où **(C)** illustre les balayages anodiques (*encadrés* : courbes de Levich pour  $E = -0,64 \text{ V}$  (i), et  $E = +0,10 \text{ V}$  (ii)) et **(D)** illustres les balayages cathodiques correspondants. **(E)** Série RDE sur  $-1,10 \text{ V} \leq E \leq -0,20 \text{ V}$ .

### Propriétés catalytiques en milieu 1 M NaOH + 5 mM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

L'électrooxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur Ni est fortement dépendante de l'état d'oxydation de la surface de l'électrode. Les expériences de VC démontrent que les différents oxydes se formant au cours des balayages potentiodynamiques ont pour effet de promouvoir ou inhiber l'activité catalytique à l'électrode. Les voltammogrammes à 500 rpm affichés à la figure 7.18A montrent deux régions manifestant une forte activité catalytique, soient *ca.*  $-0,92 \text{ V} \leq E \leq \text{ca. } -0,60 \text{ V}$  et *ca.*  $-0,05 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$ , en accord avec d'autres études [80,88]. Fait intéressant, la technique RDE permet d'observer un comportement clairement sous contrôle du transport de masse dans les deux zones catalytiquement actives, ce qui n'a pas été le cas avec l'électrode Co. La passivation de la surface de l'électrode Ni engendre une perte significative de l'activité électrocatalytique dans la région de bas potentiel, alors que la seconde région à haut potentiel ne semble pas affectée. Chacune de ces régions sera discutée séparément.

#### Région de bas potentiel : $-0,92 \text{ V} \leq E \leq -0,60 \text{ V}$

La région à  $-0,92 \text{ V} \leq E \leq -0,60 \text{ V}$  est de loin la plus étudiée, en raison du faible potentiel d'initiation de l'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sur Ni [15,17,19,20,80,88,89]. Des examens de l'électrode Ni métallique polie dans l'électrolyte alcalin de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en circuit ouvert ont produit un potentiel  $E_{\text{co}} = \text{ca. } -0,91 \text{ V}$ , avec la croissance de bulles de gaz à la surface de l'électrode. La croissance des bulles de gaz est relativement lente, bien que plus rapide que celle observée sur l'électrode Co. La valeur  $E_{\text{co}}$  observée est en accord étroit avec le potentiel d'initiation de l'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

La VC RDE effectuée entre  $-1,10 \text{ V}$  et  $-0,60 \text{ V}$  et présentée aux figures 7.18A–D révèle la génération de densité de courant qui débute à *ca.*  $-0,92 \text{ V}$  sur le balayage anodique et atteint une valeur maximale entre  $-0,80 \text{ V}$  et  $-0,64 \text{ V}$ . Elle se met ensuite à décroître jusqu'à l'inversion du balayage à  $E_{\text{lim,a}} = -0,60 \text{ V}$ . Le scan cathodique inverse commence par une diminution de la densité de courant entre  $-0,60 \text{ V}$  et *ca.*  $-0,67 \text{ V}$ , qui se stabilise brièvement entre *ca.*  $-0,67 \text{ V}$  et *ca.*  $-0,80 \text{ V}$ . L'activité d'oxydation de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> diminue ensuite rapidement entre *ca.*  $-0,80 \text{ V}$  et  $-0,94 \text{ V}$ , générant des densités de courant légèrement supérieures à celles produites sur le scan anodique dans cette même région (fig. 7.18A). Une quantité significative de gaz est générée à l'électrode Ni au cours de la VC.

Aux figures 7.18C et D, un contrôle de la réaction par le transport de masse est clairement indiqué avec la variation des densités de courant ( $j$  maximum et le plateau

cathodique) quasi proportionnelle en réponse à  $\omega$ . La courbe de Levich ( $i$ ) à la figure 7.18C a été construite à partir des données enregistrées à -0,64 V sur le scan anodique. Il semble y avoir une tendance linéaire aux vitesses de rotation faibles et moyennes (50 – 500 rpm), mais elle se perd aux vitesses plus élevées (>500 rpm). Les calculs de la partie linéaire donnent une valeur  $n \approx 2.5$ . Des valeurs très similaires sont également obtenues à partir des données au niveau du plateau cathodique. Cela suggère qu'à ces potentiels, la réaction d'électrooxydation de  $N_2H_4$  sur Ni se produirait à partir de plus d'un mécanisme. Un exemple serait la décomposition simultanée à  $4e^-$  (éq. 7.1) et  $0e^-$  (éq. 7.4) proposée par Sanabria-Chinchilla *et al.* [19] et qui a également été suggérée pour l'oxydation de  $N_2H_4$  sur Co. Cependant, la fiabilité des calculs Levich dans le cas présent doit être remise en question en raison de possibles interférences de la part de l'électrode Ni. Des oxydes de nickel se forment rapidement à la surface de l'électrode et s'y accumulent au point que la surface de l'électrode n'est fort probablement pas la même entre le commencement et la fin de cette série RDE. Ces oxydes seraient à la source de la transformation progressive des voltammogrammes (fig 7.18B et C).

Les figures 7.18A et B indiquent que l'oxydation de  $N_2H_4$  débute avant le pic d'oxydation anodique affecté à  $\alpha-Ni(OH)_2$ , ce qui pourrait suggérer que  $\alpha-Ni(OH)_2$  ne serait pas un catalyseur pour l'oxydation de  $N_2H_4$ . Le potentiel auquel la densité de courant maximale est atteinte (*ca.* -0,70 V) semble coïncider avec le début du pic de formation de  $\alpha-Ni(OH)_2$  dans 1 M NaOH et l'électrooxydation de  $N_2H_4$  diminuerait à mesure que l'hydroxyde recouvre la surface de l'électrode. Sur le balayage cathodique inverse, le bref plateau de densité de courant semble coïncider avec la première moitié du pic de réduction de  $\alpha-Ni(OH)_2$  tandis que la vague décroissante coïncide avec la seconde moitié du même pic. La formation d'oxydes hydreux subliminaux aux potentiels < -0,70 V a été suggérée par Burke et Lee [88], fournissant ainsi une explication de la vague anodique entre -1,0 V et -0,70 V. Bien que cette affirmation ne puisse être confirmée ou infirmée, elle fait néanmoins un certain sens. Les voltammogrammes RDE (voir fig. 7.18A) semblent indiquer qu'un oxyde catalytiquement actif est présent à la surface de l'électrode à partir de *ca.* -0,92 V et est ensuite progressivement remplacé par  $\alpha-Ni(OH)_2$  au cours du balayage anodique. Cet oxyde demeurerait actif jusqu'à sa réduction sur le scan cathodique et expliquerait les densités de courant plus élevées entre -0,80 V et -0,94 V sur ce dernier. Cela reste à confirmer.

La transformation progressive des voltammogrammes RDE (fig. 7.18C et D) peut avoir deux causes possibles. La première serait la désorption d'un produit réactionnel intermédiaire faiblement lié à l'électrode sous l'effet de l'accroissement de la vitesse de rotation de l'électrode de travail. Cela supposerait que la réaction d'oxydation de  $N_2H_4$  produise un tel intermédiaire. La seconde possibilité est une passivation lente et progressive provoquée par l'accumulation d'oxydes irréversibles à la surface de l'électrode Ni. La figure 7.18E présente une série de RDE effectuée sur l'échelle  $-1,10 \text{ V} \leq E \leq -0,20 \text{ V}$  et qui montre clairement le déclin constant de la densité de courant générée à partir de l'électrooxydation de  $N_2H_4$  et ce, en dépit de la rotation appliquée à l'électrode de travail alors que les scans cathodiques ne manifestent aucune activité catalytique. Par contraste, avec la série RDE sur  $-1,10 \text{ V} \leq E \leq -0,60 \text{ V}$ , le comportement dans ce cas-ci est clairement contrôlé par la cinétique de la réaction plutôt que par le transport de masse. Le comportement affiché à la figure 7.18E a également été observé par Burke et Lee [88]. De nombreuses études sur le comportement électrochimique de Ni en milieu alcalin ont identifié la passivation comme résultant de la déshydratation de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  pour former  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  plus compact [81-86]. Il a également été suggéré que  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  pourrait commencer à se former à des potentiels inférieurs à  $-0,50 \text{ V}$ , simultanément avec la formation de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  [84]. L'accumulation de  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  pourrait donc être à la source de la transformation observée des voltammogrammes RDE sur  $-1,10 \text{ V} \leq E \leq -0,60 \text{ V}$  (figs. 7.18C et D). Une étude plus approfondie sur cette région de potentiel est nécessaire. Il semble néanmoins que, contrairement à ce que les expériences ont révélé avec l'électrode Co, la passivation de l'électrode Ni peut être évitée afin d'obtenir l'électrooxydation de  $N_2H_4$  avec un comportement stable et contrôlé par le transport de masse.

#### Région de haut potentiel : $-0,05 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$

Le second domaine catalytiquement actif, localisé entre  $-0,05 \text{ V}$  et  $+0,60 \text{ V}$ , est une région où la surface de l'électrode Ni est recouverte d'une épaisse couche d'oxydes. Les voltammogrammes aux figures 7.18A–D indiquent néanmoins une forte activité électrocatalytique pour  $N_2H_4$ , avec des densités de courant généralement plus élevées que dans la zone de bas potentiel et un comportement qui démontre un contrôle par le transport de masse. Les voltammogrammes RDE révèlent deux vagues de courant successives. La densité de courant sur le scan anodique croît fortement entre *ca.*  $-0,05 \text{ V}$  et *ca.*  $+0,20 \text{ V}$  puis plafonne jusqu'à *ca.*  $+0,40 \text{ V}$ . Une seconde hausse significative suit et atteint un maximum à  $+0,51 \text{ V}$ , après quoi la densité de courant demeure relativement stable jusqu'à l'inversion du balayage à  $+0,60 \text{ V}$ . Le balayage cathodique suit une tendance similaire. On note cependant une

différence entre +0,50 V et *ca.* +0,10 V où, lorsque  $\omega \geq 250$  rpm, la densité de courant générée est supérieure à celle produite sur le scan anodique aux mêmes potentiels (voir fig. 7.18A). Le comportement électrocatalytique observé suggère l'implication d'au moins deux oxydes distincts à la catalyse de l'oxydation de  $N_2H_4$ .

La courbe de Levich (ii) à la figure 7.18C a été construite à partir de données recueillies à +0,57 V sur les scans anodiques. La relation linéaire entre  $j$  et  $\omega^{1/2}$  indique que le comportement à ce niveau est contrôlé par le transport de masse et une valeur  $n$  légèrement supérieure à 3 a été calculée. Cela suggère que le mécanisme réactionnel à  $4e^-$  (éq. 7.1) serait davantage favorisé dans cette région de potentiel. En revanche, la construction de courbes de Levich à partir des données entre +0,20 V et +0,40 V n'ont révélé aucune linéarité, ce qui suggère un comportement contrôlé par la cinétique de la réaction. Il est donc fort probable que l'électrooxydation  $N_2H_4$  se produit à partir de mécanismes réactionnels différents, en relation avec la transformation chimique qui se déroule à la surface d'électrode Ni.

Il existe une corrélation claire entre les pics redox  $Ni(OH)_2/NiOOH$  et l'activité catalytique à  $+0,40 \text{ V} \leq E \leq +0,60 \text{ V}$ . Les figures 7.18A–D révèlent que les densités de courant plus élevées sont obtenues lorsque la couche d'oxyde superficielle est constituée par NiOOH. Il y a cependant une contribution électrochimique de la part du pic d'oxydation NiOOH qui doit être prise en compte à la densité de courant maximale. La rugosité pourrait également avoir une influence, étant donné qu'il s'agit d'une couche d'oxydes et il est peu probable que sa structure soit lisse. Il fait néanmoins peu de doute que NiOOH possède de fortes propriétés catalytiques ou de médiation pour l'oxydation de  $N_2H_4$ .

Il est observé aux figures 7.18A et B que le potentiel d'initiation de l'électrooxydation de  $N_2H_4$  à *ca.* -0,05 V coïncide avec le début de la vague anodique d'oxydation à *ca.*  $0 \text{ V} \leq E \leq +0,40 \text{ V}$  dans 1 M NaOH. Les réactions qui ont lieu à l'électrode au niveau de cette vague sont incertaines. Comme il fut mentionné précédemment, il a été suggéré que la transformation structurelle de la couche d'oxydes Ni(II) a lieu, ou qu'un premier oxyde Ni(III) se forme à la surface de la couche d'oxydes [85]. Un examen plus attentif de cette région a révélé un couple de faibles pics anodiques au début de la vague et leur position semble coïncider avec l'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$ . Les réactions correspondant à ces pics restent à toutefois à déterminer. À notre connaissance, leur existence n'a jamais été mentionnée dans la littérature. Les voltammogrammes de la figure 7.18A indiquent également

que l'activité catalytique entre  $-0,05\text{ V}$  et  $+0,40\text{ V}$  tend à varier en relation avec  $E_{\text{lim,c}}$ . En effectuant la série voltampérométrique RDE sur  $-0,10\text{ V} \leq E \leq +0,60\text{ V}$  avec l'électrode Ni métallique fraîchement polie, une densité de courant nettement plus élevée est produite entre  $-0,05\text{ V}$  et  $+0,40\text{ V}$  que lorsque la série RDE est effectuée sur  $-1,10\text{ V} \leq E \leq +0,60\text{ V}$ .  $E_{\text{lim,c}}$  ne semble pas toutefois affecter l'activité électrocatalytique entre  $+0,40\text{ V}$  et  $+0,60\text{ V}$ . La différence observée est sans doute liée au développement et à la composition de la couche superficielle d'oxydes à l'électrode. On peut assumer qu'un potentiel  $E_{\text{lim,c}}$  plus négatif permet la croissance d'une couche plus épaisse et plus compacte d'oxydes Ni(II). En revanche, lorsque  $E_{\text{lim,c}} = -0,10\text{ V}$  la majeure portion de la zone de formation des oxydes Ni(II) est évitée et cela affecte sans doute la composition de la couche superficielle d'oxydes.

## 7.4 Résumé

Les expériences électrochimiques effectuées sur les catalyseurs Pt, Rh, Ru, Ir, Pd, Au, Ag, Co et Ni ont permis d'évaluer leurs comportements catalytiques pour l'électrooxydation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  en milieu alcalin de  $1\text{ M NaOH}$ . Tous les métaux ont démontré une forte activité se manifestant par un faible potentiel d'initiation, la génération de densités de courant élevées et une sélectivité qui tend à favoriser un transfert d'électrons maximal ( $\geq 3$ ) par molécule de  $\text{N}_2\text{H}_4$  (tableau 7.1). L'activité catalytique des métaux s'est également manifestée en circuit ouvert, ce qui laisse à supposer que tous ont une capacité de promouvoir la décomposition chimique de  $\text{N}_2\text{H}_4$  sans transfert d'électrons. Ceci tend à démontrer que chaque catalyseur aurait la capacité de promouvoir l'oxydation par plus d'un mécanisme réactionnel.

La technique RDE a été un outil très utile dans le courant de cette étude, car elle a permis de mettre en évidence de nombreuses caractéristiques qui échappent à la VC stationnaire. Elle a entre autres considérablement aidé à identifier avec précision les régions électrocatalytiquement actives sur chaque catalyseur métallique et facilité l'établissement de corrélations entre les comportements observés vis-à-vis de  $\text{N}_2\text{H}_4$  et l'état chimique à la surface des catalyseurs. Cette étude a mis en évidence les propriétés électrocatalytiques des différents métaux d'une façon que peu d'autres recherches publiées l'ont fait auparavant, en plus de révéler les comportements de métaux tels que Ir et Ru.

C'est sans grande surprise que les métaux nobles du groupe Pt ont généralement démontré les meilleurs comportements catalytiques pour l'oxydation de  $N_2H_4$ , combinant un faible potentiel d'initiation, une sélectivité qui engendre la production de plateaux de densités de courant élevées sur de larges régions de potentiel et la stabilité de l'électrode dans la solution électrolyte. Il semble y avoir une corrélation entre les potentiels d'initiation observés et la force de liaison de l'hydrogène sur chacun des métaux. Cela expliquerait pourquoi l'ordre observé est  $Ru < Rh < Ir < Pt < Pd$ . Dans le cas de Pt et Ir, l'hydrogène adsorbé semblerait même avoir un effet inhibiteur lorsqu'il recouvre entièrement la surface de l'électrode. Les analyses de VC avec RDE ont également démontré que les catalyseurs nobles sont capables de maintenir une activité catalytique stable et optimale si les potentiels d'oxydation des métaux sont évités. Elle atteint généralement une limite aux potentiels anodiques où la surface des catalyseurs se recouvre de couches d'oxydes plus ou moins réversibles. Dans le cas d'Ir, ce potentiel est très bas.

Les comportements electrocatalytiques des électrodes Au et Ag sont fort semblables à celui des métaux du groupe Pt, mis à part leur potentiel d'initiation qui est plus élevé. Au et Ag sont toutefois intrigants en raison du potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$  qui ne correspond à aucune réaction faradique apparente sur les métaux respectifs. Des corrélations ont été établies avec des pics subtils que seuls des traitements électrochimiques extrêmes ont pu rendre perceptibles. Ces électrodes ont également manifesté des comportements très particuliers qui mettent en évidence l'importance de l'état chimique et structurel de leur surface. Cela pourrait ouvrir la porte sur la possibilité d'améliorer leurs performances catalytiques pour  $N_2H_4$ , en particulier pour diminuer le potentiel d'initiation.

À partir des résultats électrochimiques obtenus, le potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$  sur les différents catalyseurs va dans l'ordre suivant :  $Co < Ru < Rh < Ni, Ir < Pt < Pd < Au, Ag$ . Cet ordre est en bon accord avec la littérature [15,17,80]. Co surpasse tous les autres catalyseurs, mais les analyses expérimentales ont révélé que les propriétés catalytiques du Co dans la région de bas potentiel sont relativement limitées en raison de sa passivation précoce. Le catalyseur Ni bien que pris avec le même problème, a toutefois montré que la passivation peut être évitée à des potentiels suffisamment bas et de fortes densités de courant peuvent être obtenues. Co et Ni manifestent également une forte activité catalytique à des potentiels où les électrodes sont recouvertes d'une épaisse couche d'oxydes, démontrant ainsi que ces derniers n'ont pas uniquement une influence inhibitrice.

## 7.5 Références

- 1 Lan R., Irvine J. T. S. & Tao, S. (2012) Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 37(2), 1482–1494.
- 2 Yadav M. & Xu Q. (2012) Liquid-phase chemical hydrogen storage materials. *Energy Environ. Sci.*, 5(12), 9698–9725.
- 3 Singh S. K. & Xu, Q. (2013) Nanocatalysts for hydrogen generation from hydrazine. *Catal. Sci. Technol.*, 3(8), 1889–1900.
- 4 Umegaki T., Yan J.-M., Zhang X.-B., Shioyama H., Kuriyama N. & Xu Q. (2009) Boron- and nitrogen-based chemical storage materials. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 34(5), 2303–2311.
- 5 Serov D. & Kwak C. (2010) Direct hydrazine fuel cells: A review. *Appl. Catal. B-Environ.*, 98(1–2), 1–9.
- 6 Rees N. V. & Compton R. G. (2011) Carbon-free energy: a review of ammonia- and hydrazine-based electrochemical fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 4(4), 1255–1260.
- 7 Fujiwara N., Yamazaki S.-i. & Yasuda K. (2011) Research and development on direct polymer electrolyte fuel cells. *J. Jpn Petrol Inst.*, 54(4), 237–247.
- 8 Yamada K., Asazawa K., Yasuda K., Ioroi T., Tanaka H., Miyazaki Y. & Kobayashi T. (2003) Investigation of PEM type direct hydrazine fuel cell. *J. Power Sources*, 115(2), 236–242.
- 9 Brushett F. R., Jayashree R. S., Zhou W.-P. & Kenis P. J. A. (2009) Investigation of fuel and media flexible laminar flow-based fuel cells. *Electrochim. Acta*, 54(27), 7099–7105.
- 10 Imbeault R., Finkelstein D., Reyter D., Garbarino S. Roué L. & Guay D. (2014) Kinetically stable Pt<sub>x</sub>Ir<sub>100-x</sub> alloy thin films prepared by pulsed laser deposition: Oxidation of NH<sub>3</sub> and poisoning resistance. *Electrochim. Acta*, 142, 289–298.
- 11 Le Vot S. (2012) *Synthèse et caractérisation d'électrocatalyseurs à base de platine appliqués à l'oxydation de l'ammoniaque en milieu alcalin*. Thèse de doctorat en Sciences de l'Énergie et des Matériaux (Université du Québec. Institut national de la recherche scientifique, Québec). 273 p.
- 12 Szpak S., Stonehart P. & Katan T. (1965) Electrode reactions of hydrazine in aqueous solutions. *Electrochim. Acta* 10(6), 563–583.

- 13 Salathe R. E., Smith J. O., Gallagher J. P., Terry P. L., Kozloff J., Athearn L. F. & Dantowitz P. (1967) Military hydrazine-air fuel cell power supplies. *ACS Symposium on Fuel Cells* (Chicago, 10–15 septembre 1967), 257–264.
- 14 Cairns E. J. & Shimotake H. (1967) Recent advances in fuel cells and their application to new hybrid systems. *ACS Symposium on Fuel Cells* (Chicago, 10–15 septembre 1967), 321–350.
- 15 Fukumoto Y., Matsunaga T. & Hayashi T. (1981) Electrocatalytic activities of metal electrodes in anodic oxidation of hydrazine in alkaline solution. *Electrochim. Acta*, 26(5), 631–636. (et les references à l'intérieur)
- 16 Yamada K., Yasuda K., Tanaka H., Miyazaki Y. & Kobayashi T. (2003) Effect of anode electrocatalyst for direct hydrazine fuel cell using proton exchange membrane. *J. Power Sources*, 122(2), 132–137.
- 17 Asazawa K., Yamada K., Tanaka H., Taniguchi M., & Oguro K. (2009) Electrochemical oxidation of hydrazine and its derivatives on the surface of metal electrodes in alkaline media. *J. Power Sources*, 191(2), 362–365.
- 18 Asazawa K., Yamada K., Tanaka H., Oka A., Taniguchi M. & Kobayashi T. (2007) A platinum-free zero-carbon-emission easy fuelling direct hydrazine fuel cell for vehicles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46(42), 8024–8027.
- 19 Sanabria-Chinchilla J., Asazawa K., Sakamoto T., Yamada K., Tanaka H. & Strasser P. (2011) Noble metal-free hydrazine fuel Cell catalysts: EPOC effect in competing chemical and electrochemical reaction pathways. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(14), 5425–5431.
- 20 Sakamoto T., Asazawa K., Yamada K. & Tanaka H. (2011) Study of Pt-free anode catalysts for anion exchange membrane fuel cells. *Catal. Today*, 164(1), 181–185.
- 21 Karp S. & Meites L. (1962) The voltammetric characteristics and mechanism of electrooxidation of hydrazine. *J. Am. Chem Soc.*, 84(6), 906–912.
- 22 Burke L. D. (1994) An interfacial mediator interpretation of noble metal electrocatalysis. *Platinum Met. Rev.*, 38(4), 166–173.
- 23 Hurlen T., Sandler Y. L. & Pantier E. A. (1966) Reactions of oxygen and hydrogen peroxide at silver electrodes in alkaline solutions. *Electrochim. Acta*, 11(10), 1463–1473.
- 24 Landhi H. P., Voorhies J. D. & Barber W. A. (1967) A novel air electrode. *ACS Symposium on Fuel Cells* (Chicago, 10–15 septembre 1967), 12–21.

- 25 Manion J. P. (1968) *Method of operating a fuel cell on hydrazine and hydrogen peroxide*. Brevet 3,410,729 (USA) Attribué le 12 novembre 1968.
- 26 Blizanac B. B., Ross P. N. & Markovic N. M. (2006) Oxygen reduction on silver low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: rotating ring disk Ag(*h,k,l*) studies. *J. Phys. Chem. B*, 110(10), 4735–4741.
- 27 Sleightholme A. E. S., Varcoe J. R. & Kucernak A. R. (2008) Oxygen reduction at the silver/hydroxide-exchange membrane interface. *Electrochem. Commun.*, 10(1), 151–155.
- 28 Gómez R., Orts J. M., Rodes A., Feliu J. M. & Aldaz A. (1993) The electrochemistry of nitrogen-containing compounds at platinum single crystal electrodes.: Part 1. Hydrazine behaviour on platinum basal planes in sulphuric acid solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 358(1–2), 287–305.
- 29 Azorero M. D. G., Marcos M. L. & Velasco J. G. (1994) Influence of changes in the total surface area and in the crystalline surface composition of Pt electrodes on their electrocatalytic properties with respect to the electro-oxidation of hydrazine. *Electrochim. Acta*, 39(11–12), 1909–1914.
- 30 Álvarez-Ruiz B., Gómez R., Orts J. M. & Feliu J. M. (2002) Role of the metal and surface structure in the electro-oxidation of hydrazine in acidic media. *J. Electrochem. Soc.*, 149(3), D35–D45.
- 31 Rosca V & Koper M. T. M. (2008) Electrocatalytic oxidation of hydrazine on platinum electrodes in alkaline solutions. *Electrochim. Acta*, 53(16), 5199–5205.
- 32 Zhang L., Niu W., Gao W., Qi L., Zhao J., Xu M. & Xu G. (2013) Facet-dependent electrocatalytic activities of Pd nanocrystals toward the electro-oxidation of hydrazine. *Electrochem. Commun.*, 37, 57–60.
- 33 Burke L. D., Roche M. B. C. & O'Leary W. A. (1988) The role of hydrous oxide in the electrochemical behaviour of platinum. *J. Appl. Electrochem.*, 18(5), 781–790.
- 34 Bard A. J. (1963) Chronoamperometric oxidation of hydrazine at a platinum electrode. *Anal. Chem.*, 35(11), 1602–1607.
- 35 Aldous L. & Compton R. G. (2011) The mechanism of hydrazine electro-oxidation revealed by platinum microelectrodes: role of residual oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(12), 5279–5287.
- 36 Dantas L. M. F., dos Reis A. P., Tanaka S. M. C. N., Zagal J. H., Chen Y.-Y. & Tanaka A. A. (2008) Electrocatalytic oxidation of hydrazine in alkaline media

- promoted by iron tetrapyrrolineporphyrine adsorbed on graphite surface. *J. Braz. Chem. Soc.*, 19(4), 720–726.
- 37 Anan'ev A. V., Boltoeva M. Yu., Sukhov N. L., Bykov G. L. & Ershov B. G. (2004) Catalytic decomposition of hydrazine in weakly alkaline solutions on platinum nanoparticles. *Radiochemistry*, 46(6), 531–535.
- 38 Burke L. D. & Lyons M. E. G. (1986) Electrochemistry of hydrous oxide films. *Modern Aspects of Electrochemistry*. No. 18. White R. E., Bockris J. O. M. & Conway B. E. (Édit.) Plenum Press, New York, NY, USA. p. 169–243.
- 39 Woods R. (1976) Chemisorption at electrodes: Hydrogen and oxygen on noble metals and their alloys. *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*. Vol. 9. Bard A. J. (Édit.) Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA. p. 1–162.
- 40 Pourbaix M. (1974) *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, 2<sup>nd</sup> ed. National Association of Corrosion Engineers, Huston, TX, USA. 644 p.
- 41 Prakash J. & Joachin H. (2000) Electrocatalytic activity of ruthenium for oxygen reduction in alkaline solution. *Electrochim. Acta*, 45(14), 2289–2296.
- 42 Jang Y. B., Kim T. H., Sun M. H., Lee J. & Cho S. J. (2009) Preparation of iridium catalyst and its catalytic activity over hydrazine hydrate decomposition for hydrogen production and storage, *Catal. Today*, 146(1–2), 196–201.
- 43 Juodkazytė J., Šebeka B., Valsiunas I. & Juodkazis K. (2005) Iridium anodic oxidation to Ir(III) and Ir(IV) hydrous oxides. *Electroanalysis*, 17(11), 947–952.
- 44 Juodkazytė J., Šebeka B., Stalnionis G. & Juodkazis K. (2005) EQCM study of iridium anodic oxidation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH solutions. *Electroanalysis*, 17(19), 1734–1739.
- 45 Burke L. D. & Casey J. K. (1993) The electrocatalytic behaviour of palladium in acid and base. *J. Appl. Electrochem.*, 23(6), 573–582.
- 46 Garbarino S. & Burke L. D. (2010) The surface active site model for formic acid electrooxidation at palladium in aqueous acid solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5(6), 828–851.
- 47 Burke L. D. & Casey J. K. (1993) An examination of the electrochemical behavior of palladium in base. *J. Electrochem. Soc.*, 140(5), 1292–1298.
- 48 Nagle L. C. & Burke L. D. (2010) Anomalous electrochemical behavior of palladium in base. *J. Solid State Electrochem.*, 14(8), 1465–1479.

- 49 Bolzán A. E. (1995) Phenomenological aspects related to the electrochemical behaviour of smooth palladium electrodes in alkaline solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 380(1–2), 127–138.
- 50 Grdeń M., Łukaszewski M., Jerkiewicz G. & Czerwiński A. (2008) Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. *Electrochim. Acta*, 53(26), 7583–7598.
- 51 Grdeń M. (2009) Electrochemical quartz crystal microbalance studies of palladium electrode oxidation in a basic electrolyte solution. *Electrochim. Acta*, 54(3), 909–920.
- 52 Martin M. H. & Lasia A. (2008) Study of the hydrogen absorption in Pd in alkaline solution. *Electrochim. Acta*, 53(22), 6317–6322.
- 53 Burke L. D. & Nugent P. F. (1998) The electrochemistry of gold: II The electrocatalytic behaviour of the metal in aqueous media. *Gold Bull.*, 31(2), 39–50.
- 54 Kořínek K., Koryta J. & Musilová M. (1969) Electro-oxidation of hydrazine on mercury, silver and gold electrodes in alkaline solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 21(2), 319–327.
- 55 Burke L. D., O'Sullivan J. F., O'Dwyer K. J., Scannell R. A. Ahem M. J. G. & McCarthy M. M. (1990) Incipient hydrous oxide species as inhibitors of reduction processes at noble metal electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 137(8), 2476–2481.
- 56 Yan X., Meng F., Xie Y., Liu J. & Ding Y. Direct N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fuel cells powered by nanoporous gold leaves. *Sci. Rep.*, 2, DOI:10.1038/srep00941.
- 57 Li J. & Lin X. (2007) Electrocatalytic oxidation of hydrazine and hydroxylamine at gold nanoparticle—polypyrrole nanowire modified glassy carbon electrode. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 126(2), 527–535.
- 58 Yan X., Meng F., Cui S., Liu J., Gu J. & Zou Z. (2011) Effective and rapid electrochemical detection of hydrazine by nanoporous gold. *J. Electroanal. Chem.*, 661(1), 44–48.
- 59 Burke L. D. (2004) Scope for new applications for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states. *Gold Bull.*, 37(1–2), 125–135.
- 60 Borkowska Z., Tymosiak-Zielinska A. & Shul G. (2004) Electrooxidation of methanol on polycrystalline and single crystal gold electrodes. *Electrochim. Acta*, 49(8), 1209–1220.

- 61 Nicol M. J. (1980) The anodic behaviour of gold Part II – Oxidation in alkaline solutions. *Gold Bull.*, 13(3), 105–111.
- 62 Abdelsalam M. E., Denuault G., Baldo M. A. & Daniele S. Voltammetry of hydroxide ion in aqueous solutions on gold microelectrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 449(1–2), 5–7.
- 63 Marichev V. A. (1998) The adsorption of hydroxide ions on metals. *Electrochim. Acta*, 43(14–15), 2203–2214.
- 64 Štrbac S. & Adžić R. R (1996) The influence of OH<sup>-</sup> chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 403(1–2), 169–181.
- 65 Burke L. D. & Nugent P. F. (1997) The electrochemistry of gold: I The redox behaviour of the metal in aqueous media. *Gold Bull.*, 30(2), 43–53.
- 66 Burke L. D., Collins J. A., Horgan M. A., Hurley L. M. & O’Mullane A. P. (2000) The importance of the active states of surface atoms with regard to the electrocatalytic behavior of metal electrodes in aqueous media. *Electrochim. Acta*, 45(25–26), 4127–4134.
- 67 Kordesch V. M. (1978) 25 years of fuel cell development (1951–1976). *J. Electrochem. Soc.*, 125(3), 77C–91C.
- 68 Ahern A. J., Nagle L. C. & Burke L. D. (2002) Electrocatalysis at polycrystalline silver in base: an example of the complexity of surface active state behavior. *J. Solid State Electrochem.*, 6(7), 451–462.
- 69 Nagle L. C., Ahern A. J. & Burke L. D. (2002) Some unusual features of the electrochemistry of silver in aqueous base. *J. Solid State Electrochem.*, 6(5), 320–330.
- 70 Burke L. D. & Ryan T. G. (1990) The adatom/incipient hydrous oxide mediator model for reactions on silver in base. *J. Appl. Electrochem.*, 20(6), 1053–1058.
- 71 Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B. & Doblhofer K. (1997) In situ Raman spectroscopy studies of the interface between silver(111) electrodes and alkaline NaF electrolytes. *J. Electroanal. Chem.*, 430(1–2), 47–56.
- 72 Savinova E.R., Zemlyanov D., Scheybal A., Schedel-Niedrig Th., Doblhofer K. & Schlögl R. (1999) Ex situ X-ray photoelectron spectroscopy study of the interface between a Ag(111) electrode and an alkaline electrolyte. 1. Influence of the electrode potential on the adsorption of oxygen species. *Langmuir*, 15(19), 6546–6551.

- 73 Savinova E.R., Zemlyanov D., Pettinger B., Scheybal A., Schlögl R. & Doblhofer K. (2000) On the mechanism of Ag(111) sub-monolayer oxidation: a combined electrochemical, in situ SERS and ex situ XPS study. *Electrochim. Acta*, 46(2–3), 175–183.
- 74 Shaikhutdinov Sh. K., Savinova E. R., Scheybal A., Doblhofer K. & Schlögl R. (2001) Ex situ scanning tunneling microscopy study of under-potential oxidation of a Ag(111) electrode in an alkaline electrolyte. *J. Electroanal. Chem.*, 500(1–2), 208–212.
- 75 Burke L. D. & Murphy M. M. (1991) The electrocatalytic behavior of cobalt (and iron) electrodes at low potential in base. *J. Electrochem. Soc.*, 138(1), 88–94.
- 76 Ismail K. M. & Badawy W. A. (2000) Electrochemical and XPS investigation of cobalt in KOH solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 30(11), 1303–1311.
- 77 Foelske A. & Strehblow H.-H. (2002) Structure and composition of electrochemically prepared oxide layers on Co in alkaline solutions studied by XPS. *Surf. Interface Anal.*, 34(1), 125–129.
- 78 Foelske A., Kunze J. & Strehblow H.-H. (2004) Initial stages of hydroxide formation and its reduction on Co(0001) studied by in situ STM and XPS in 0.1 M NaOH. *Surf. Sci.*, 554(1), 10–24.
- 79 Grdeń M. & Jagiello J. (2013) Oxidation of electrodeposited cobalt electrodes in alkaline electrolyte. *J. Solid State Electrochem.*, 17(1), 145–156.
- 80 Aleksandrova T.P., Skvortsova L. I. & Kiryushov V. N. (2008) Electrochemical behavior of hydrazine at mechanically renewed solid electrodes. *J. Anal. Chem.*, 63(10), 994–998.
- 81 Yau S.-L., Fan F.-R. F., Moffat T. P. & Bard A. J. (1994) In situ scanning tunneling microscopy of Ni(100) in 1 M NaOH. *J. Phys. Chem.*, 98(21), 5493–5499.
- 82 de Souza L. M. M., Kong F. P., McLarnon F. R. & Muller R. H. (1997) Spectroscopic ellipsometry study of nickel oxidation in alkaline solution. *Electrochim. Acta*, 42(8), 1253–1267.
- 83 Seghioer A., Chevalet J., Barhoun A. & Lantelme F. (1998) Electrochemical oxidation of nickel in alkaline solution: a voltammetric study and modeling. *J. Electroanal. Chem.*, 442(1–2), 113–123.

- 84 Alsabet M., Grdeń M. & Jerkiewicz G. (2011) Electrochemical growth of surface oxides on nickel. Part 1: Formation of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> in relation to the polarization potential, polarization time, and temperature. *Electrocatal.*, 2(4), 317–330.
- 85 Alsabet M., Grdeń M. & Jerkiewicz G. (2014) Electrochemical growth of surface oxides on nickel. Part 2: Formation of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO in relation to the polarization potential, polarization time, and temperature. *Electrocatal.*, 5(2), 136–147.
- 86 Kim J.-W. & Park S.-M. (2005) Electrochemical oxidation of ethanol at nickel hydroxide electrodes in alkaline media studied by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Korean Electrochem. Soc.*, 8(3), 117–124.
- 87 Chen J., Bradhurst D. H., Dou S. X. & Liu H. K. (1999) Nickel hydroxide as an active material for the positive electrode in rechargeable alkaline batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 146(10), 3606–3612.
- 88 Burke L. D. & Lee B. H. (1991) An investigation of some electrocatalytic processes occurring at low potentials at a nickel electrode in base. *J. Electrochem. Soc.*, 138(9), 2496–2504.
- 89 Sakamoto T., Asazawa K., Martinez U., Halevi B., Suzuki T., Arai S., Matsumura D., Nishihata Y., Atanassov P. & Tanaka H. (2013) Electrooxidation of hydrazine hydrate using Ni–La catalyst for anion exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 234, 252–259.

# CHAPITRE 8 : CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS

## 8.1 Conclusion

Le travail présenté dans cette thèse s'intègre dans un projet global de développement de piles à combustible. Ce projet de doctorat a été consacré à l'étude de la catalyse des réactions d'oxydation de l'ammoniaque et de l'hydrazine en milieu alcalin. Les objectifs principaux étaient tout d'abord la compréhension des mécanismes des réactions d'oxydation de l'ammoniaque et de l'hydrazine ainsi que des facteurs limitants leur efficacité, puis surmonter ces limitations via le design d'électrodes mieux adaptées. Ce travail a été effectué dans le contexte de faire de l'ammoniaque et de l'hydrazine des alternatives viables à l'hydrogène pour alimenter des piles à combustible. Ce travail peut être divisé en deux sections, à savoir *i*) la fabrication de nouveaux catalyseurs bimétalliques visant à accroître le rendement énergétique de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque, et *ii*) l'étude comparative de la catalyse de l'hydrazine à partir de divers métaux purs. La conclusion générale associée à chacune de ces sections est présentée dans ce chapitre.

### *8.1.1 Synthèse par CBPLD d'alliages bimétalliques appliqués à l'électrooxydation de l'ammoniaque*

Des alliages bimétalliques métastables  $Au_xRh_{100-x}$  et  $Pt_xIr_{100-x}$  ont été synthétisés à partir de la CBPLD et déposés sous forme de films minces sur des substrats conducteurs de carbone. L'efficacité de la technique de synthèse CBPLD a particulièrement été démontrée avec les alliages  $Au_xRh_{100-x}$  compte tenu du fait que Au et Rh sont des métaux qui sont presque entièrement immiscibles et, à notre connaissance, personne auparavant n'a produit cet alliage. Les diverses méthodes de caractérisation physico-chimique que nous avons utilisées (XRD, XPS, EDX–SEM, microbalance au quartz) ont clairement démontré la formation d'alliages  $Au_xRh_{100-x}$  et  $Pt_xIr_{100-x}$  à toutes les compositions possibles  $0 < x < 100$ . Elles ont confirmé que tous les films minces ont été fabriqués avec un contenu métallique homogène et une phase cfc unique dont la taille de la maille cristalline unitaire varie proportionnellement avec le ratio métallique. Elles ont également démontré que la CBPLD permet de contrôler le contenu métallique des films minces (volume et surface) avec facilité et précision. La caractérisation par XPS de la surface des catalyseurs a permis de confirmer l'absence de ségrégation de l'un des métaux, ainsi que la

stabilité des alliages suite à leur exposition aux analyses électrochimique. L'XPS a également confirmé l'existence d'un effet électronique résultant de l'alliage des différents métaux.

L'objectif de cette recherche était de tirer avantage de l'effet électronique engendré par la formation des alliages afin de diminuer la surtension d'oxydation de l'ammoniaque, accroître sa cinétique de réaction et améliorer la sélectivité pour favoriser exclusivement la réaction d'oxydation de  $\text{NH}_3$  en  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et éviter ainsi l'empoisonnement des électrodes. Les études électrochimiques de voltampérométrie cyclique et de chronoampérométrie ont démontré une résistance accrue de la part des alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  face à l'empoisonnement de leur surface par rapport au platine polycristallin lors de la catalyse de l'oxydation de l'ammoniaque. Cette résistance supérieure à l'empoisonnement peut être le résultat de l'effet électronique généré à partir des interactions entre Pt et Ir ou bien d'un mécanisme catalytique bifonctionnel dans lequel les oxydes à la surface des atomes d'iridium participent à l'oxydation et l'élimination des poisons ( $\text{N}_{(\text{ads})}$ ) présents sur les sites actifs de platine adjacents. Aucun des alliages  $\text{Pt}_x\text{Ir}_{100-x}$  n'a cependant engendré de diminution de la surtension d'oxydation de  $\text{NH}_3$  et tous ont généré des courants plus petits que Pt polycristallin. La diminution du pic de courant a été directement proportionnelle avec le contenu en iridium des alliages. Un comportement optimal a été obtenu avec l'alliage  $\text{Pt}_{89}\text{Ir}_{11}$  qui représente le meilleur compromis entre la diminution de l'efficacité catalytique et une meilleure résistance à long terme à l'empoisonnement. Mentionnons également que nos recherches nous ont permis de développer une méthode électrochimique *in situ* d'élimination des poisons accumulés à la surface de Pt. Cette technique de nettoyage a d'ailleurs été appliquée aux électrodes avant chaque analyse voltampérométrique et chronoampérométrique pour s'assurer de débiter les expériences avec des surfaces propres.

Les alliages  $\text{Au}_x\text{Rh}_{100-x}$  n'ont malheureusement montré aucun apport bénéfique à la catalyse de l'oxydation de  $\text{NH}_3$ . Ils ont néanmoins démontré des propriétés uniques vis-à-vis de l'oxydation du méthanol, ce qui ouvre la voie sur une nouvelle catégorie de catalyseurs pour un éventuel usage dans une pile à combustible au méthanol.

### 8.1.2 Étude de la catalyse de l'électrooxydation de l'hydrazine

Selon les études électrochimiques qui ont été effectuées dans le cadre de ce projet de doctorat, il fait peu de doute que l'utilisation de l'hydrazine comme carburant dans une pile à combustible est beaucoup plus envisageable que celle de l'ammoniaque. L'électrooxydation de l'hydrazine s'effectue avec facilité et produit des densités de courant significatives, et ce, à de faibles surtensions. Toutefois, nos expériences électrochimiques ont mis en évidence que certains des catalyseurs qui sont considérés comme prometteurs font face à des limitations sérieuses qui doivent être corrigées pour que leur utilisation dans une pile à combustible puisse devenir une réalité. Le fait que les mécanismes de l'oxydation de l'hydrazine demeurent encore largement méconnus constitue un obstacle majeur. Notre recherche avait pour principaux objectifs de procéder à une évaluation comparative d'une variété de catalyseurs métalliques purs (Pt, Rh, Pd, Ru, Ir, Au, Ag, Co, Ni) pour l'oxydation de l'hydrazine et identifier les facteurs qui contrôlent leurs performances ainsi que leur sélectivité mécanistique respective.

La voltampérométrie cyclique combinée avec la technique de l'électrode de travail rotative a fourni d'importantes informations sur les comportements electrocatalytiques des différents métaux face à l'hydrazine. Elle a tout d'abord permis de constater que les métaux les plus nobles (Pt, Rh, Pd, Au, Ru, Ir, Ag) sont, sans grande surprise, les catalyseurs les plus performants, combinant une cinétique rapide de réaction, une faible surtension d'oxydation et une sélectivité qui semble favoriser principalement l'oxydation de  $N_2H_4$  en  $N_2$  et  $H_2O$ , accompagné par le transfert de 4 électrons par molécule d'hydrazine. Des exceptions ont cependant été rencontrées avec Ru et Ir dont les plus faibles performances suggèrent la promotion de mécanismes réactionnels moins productifs de leur part. Il est cependant intéressant de souligner que Ru présente le potentiel d'initiation le plus négatif de tous les métaux étudiés, à l'exception du cobalt. Dans le cas de l'iridium, sa tendance à s'oxyder rapidement et irréversiblement en milieu alcalin a grandement nui à l'évaluation des propriétés catalytiques du métal. En ce qui concerne les métaux de transition non nobles Co et Ni, les analyses de VC RDE nous obligent à remettre en question l'affirmation que les performances de ces derniers sont supérieures à celles du platine. Il est vrai que ces métaux sont capables de catalyser l'oxydation de l'hydrazine sur des régions de potentiel significativement plus faibles que Pt, mais ceux-ci semblent être désavantagés au niveau de leur sélectivité. C'est particulièrement le cas pour le cobalt qui,

lorsque l'on tient compte de la chimie du métal (c.-à-d. son oxydation), ne produit que des densités de courant très limitées à partir de l'hydrazine. Il s'agit du seul métal pour lequel les calculs de Léwich se sont avérés non concluants. Par contraste, le nickel a démontré des performances catalytiques beaucoup plus intéressantes, manifestant un contrôle par le transport de masse à bas potentiel. La sélectivité mécanistique semble toutefois constituer un point faible pour Ni, en raison de la valeur  $n$  de 2.5 électrons obtenu dans cette région de potentiel à partir du calcul de Levich. Toutefois, le fait qu'il s'agisse d'un métal abondant et peu coûteux justifie son intérêt.

Cette étude a mis en évidence l'influence majeure de la chimie de chacun des métaux sur la réaction d'oxydation de l'hydrazine. Cette dernière tend à varier considérablement en réponse à l'état d'oxydation changeant à la surface des catalyseurs. Tous les métaux ont manifesté une perte de leur activité catalytique en relation de la croissance d'une couche d'oxydes à leur surface. Des comportements très particuliers ont cependant été observés avec Co, Ni, Ir et Ag, dont certaines de leurs formes oxydées semblent manifester de meilleures propriétés catalytiques que leur forme métallique respective. Cela soulève d'importantes questions sur une potentielle participation d'oxydes présents à la surface des électrodes (incluant les métaux nobles) à la catalyse de l'oxydation de l'hydrazine. Des recherches ultérieures ont souligné la sensibilité de cette molécule à la structure cristalline du catalyseur, l'état d'oxydation de sa surface et même l'historique du catalyseur. Les cas intrigants de l'or et de l'argent rapportés dans cette thèse sont des exemples frappants de l'importante influence que ces caractéristiques peuvent avoir sur l'activité catalytique et la sélectivité mécanistique vis-à-vis de l'électrooxydation de l'hydrazine. D'autres facteurs sont également à considérer. En particulier le facteur électronique à la surface des catalyseurs. La corrélation qui a été établie entre le potentiel d'initiation de l'oxydation de  $N_2H_4$  sur les métaux nobles du groupe Pt et l'affinité de ces derniers pour l'hydrogène ( $Ru < Rh < Pt < Pd$ ) suggère fortement que la force d'adsorption de  $N_2H_4$  et de ses intermédiaires et produits à la surface du catalyseur est aussi un facteur déterminant du mécanisme réactionnel qui sera favorisé.

## 8.2 Travaux futurs

### 8.2.1 *Électrooxydation de l'ammoniaque*

En raison du coût et de la rareté des métaux nobles, il est difficilement concevable que des alliages Pt–Ir puissent être utilisables dans une pile à combustible ou pour le traitement de l'ammoniaque dans les rejets industriels et domestiques. Par contre, il y a un réel intérêt à étudier les catalyseurs  $Pt_xIr_{100-x}$  pour la fabrication de capteurs chimiques pour l'ammoniac. Dans ce cas, l'électrode peut être miniaturisée et compenser ainsi pour le coût des matériaux. L'application d'un nettoyage électrochimique *in situ* efficace permettrait également de prolonger la vie active des électrodes, rentabilisant ainsi davantage son coût de production. Cela vient bien sûr à la condition de pouvoir améliorer davantage les performances électrocatalytiques de ces matériaux et c'est ce sur quoi la poursuite de nos recherches se concentrera. Les dernières expériences ont identifié  $Pt_{89}Ir_{11}$  comme un alliage qui apporte une résistance accrue à l'empoisonnement de sa surface, tout en maintenant une activité catalytique acceptable. Il est important de souligner que dans le cas présent, les synthèses par CBPLD ont favorisé le dépôt de films mince de structure polycristalline. Or, il a été largement démontré par d'autres chercheurs que l'électrooxydation de l'ammoniaque se déroule de façon presque exclusive sur les surfaces Pt(100). Les prochaines études vont s'orienter sur la préparation d'alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  préférentiellement orientés (100) en surface. Il s'agit là d'une étape essentielle dans le but de vérifier si les alliages  $Pt_xIr_{100-x}$  sont capables de conserver leur résistance à l'empoisonnement tout en améliorant la densité de courant produite à partir de la réaction de  $NH_3$ . Cela pourra se réaliser avec la CBPLD en déposant les films minces par croissance épitaxiale. Le défi de la réduction de la surtension d'oxydation demeure quant à lui entier. Compte tenu de l'état des connaissances sur le mécanisme réactionnel de l'ammoniaque, les recherches se poursuivront afin de connaître avec certitude les facteurs qui influencent la promotion du mécanisme réactionnel, ainsi que l'efficacité de la catalyse de la réaction d'oxydation de  $NH_3$  en  $N_2$  e  $H_2O$ . Nous avons entrepris une étude exhaustive sur les causes réelles de l'empoisonnement de l'électrode de platine. Nous cherchons tout d'abord à identifier les poisons qui se forment à la surface de l'électrode afin de déterminer s'il s'agit bien de  $N_{(ads)}$  où d'autres types de composée azotés (ex.  $NO_x$ ). Cette étude s'étendra par la suite à d'autres catalyseurs (Ir, Pd, Rh, etc.) afin de vérifier si les mécanismes réactionnels sur ces métaux sont les mêmes que sur Pt (Gerischer–Mauerer). Cela pourra ensuite nous orienter sur la fabrication de nouveaux alliages.

### 8.2.2 *Électrooxydation de l'hydrazine*

La recherche décrite dans cette thèse a fourni de nombreuses informations très intéressantes sur le comportement des différents métaux face à l'oxydation de l'hydrazine. Plusieurs des comportements observés n'ont jamais été rapportés dans la littérature. Il est clair que nous visons à poursuivre les études de RDE sur ces métaux dans le but de connaître plus en profondeur les corrélations entre la nature chimique des différents catalyseurs et leurs propriétés électrocatalytiques pour l'hydrazine. Une étude des gaz générés lors de l'oxydation de l'hydrazine est nécessaire. Nous avons remarqué que tous les métaux étudiés ont généré du gaz et la production de gaz se fait à des vitesses différentes, selon la nature du catalyseur. Le montage expérimental actuel n'a pas permis de connaître la composition des gaz qui ont été produits. La prochaine étape consistera donc à quantifier et identifier les gaz générés, tant en mode de circuit ouvert que durant les analyses de voltampérométrie cyclique. Cela nous aidera à identifier les mécanismes réactionnels qui sont favorisés sur chacun des catalyseurs. Ces études incluront également des tests de chronoampérométrie pour évaluer les performances à long terme des catalyseurs à divers potentiels. Accompagné d'une étude des gaz produits, cela fournira davantage d'informations qui aideront à l'identification des mécanismes réactionnels. Une étude plus approfondie de la chimie des différents métaux en milieu alcalin sera également à effectuer. Une caractérisation détaillée des surfaces aux différents potentiels est nécessaire dans le but de comprendre les interactions qui contrôlent la catalyse de l'électrooxydation de l'hydrazine. Il est à souligner que la plupart des métaux couverts dans cette thèse ont une chimie de surface complexe qui demeure largement méconnue à ce jour. Cette large étude inclura également les surfaces métalliques préférentiellement orientées. Éventuellement, nous envisagerons à étudier d'autres métaux (ex. Cu, Fe,...), ainsi que des alliages. Des métaux tels que le nickel et le ruthénium sont des candidats particulièrement intéressants à cet égard, pouvant entrer dans la composition d'alliages bimétalliques avec d'autres métaux nobles et non nobles.