

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE ÉNERGIE MATÉRIAUX TÉLÉCOMMUNICATIONS
**ÉTUDE DE CATALYSEURS À BASE DE CUIVRE
DÉRIVÉS D'OXYDE POUR LA CONVERSION
ÉLECTROCHIMIQUE DU CO ET DU CO₂**

PAR

CLAUDIE ROY

MÉMOIRE PRÉSENTÉ POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
MAÎTRE ÈS SCIENCES, M.SC. EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES
MATÉRIAUX

MAI 2015

JURY D'ÉVALUATION

DIRECTEUR DE RECHERCHE	PROFESSEUR DANIEL GUAY INRS, CENTRE EMT
PRÉSIDENTE DU JURY ET EXAMINATRICE INTERNE	PROFESSEUR ANA B. TAVARES INRS, CENTRE EMT
EXAMINATEUR EXTERNE	PROFESSEUR MARIO MORIN UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

Résumé

L'électroréduction du CO_2 est une technique électrochimique visant la conversion du CO_2 dans le but de diminuer la quantité de CO_2 émise dans l'atmosphère tout en favorisant la formation de produits à haute valeur énergétique tels que les hydrocarbures, les alcools et l'acide formique. La performance des catalyseurs, c'est-à-dire leur sélectivité, leur activité et leur stabilité, est l'un des obstacles majeurs qui contribue à ralentir le développement et le déploiement de cette technique. Dans la littérature, la formation d'oxyde métallique a été étudiée sur plusieurs métaux et est, dans chacun des cas, bénéfique pour la réduction du CO_2 et du CO puisqu'elle permet la formation de matériaux ayant de meilleures propriétés catalytiques et étant plus sélectifs. Cependant, l'impact de la formation puis de la réduction d'un oxyde sur les propriétés catalytiques de la réaction de réduction du CO_2 (RRCO₂) et de la réaction de réduction du CO (RRCO) est encore nébuleuse. Dans le but d'approfondir les connaissances sur l'impact de la formation et la réduction d'oxyde métallique sur les performances sur la RRCO₂ et sur la RRCO deux types de catalyseurs métalliques ont été étudiés. Dans un premier temps, une feuille de cuivre électropoli, un échantillon de cuivre mésoporeux et un échantillon de cuivre mésoporeux dérivé d'oxyde ont été synthétisés, caractérisés puis testés pour la RRCO. Dans un deuxième temps, des échantillons $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ ont été synthétisés par ablation laser pulsée sous différente pression d'oxygène (0, 2 et 220 mtorr O_2) menant ainsi à la formation de catalyseurs bimétalliques $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ de différents degrés d'oxydation. Ces catalyseurs ont finalement été testés pour la RRCO₂.

Mots-clefs : Électrocatalyse, Réduction du CO , Réduction du CO_2 , Cuivre, Structure mésoporeuse, Catalyseurs Au-Cu, Ablation laser pulsée, Cuivre dérivé d'oxyde, Or dérivé d'oxyde

Abstract

CO₂ is a green house gas thought to be responsible for atmospheric warming. This master thesis relates to the development of new high performance materials to convert CO₂ into value added-product such as formate, acetate, alcohols and hydrocarbons using electrochemical method. The biggest challenge in electrochemical reduction of CO₂ is low performance of the electrocatalysts (i.e., low activity, low selectivity and insufficient stability). Many recent studies reported in the literature showed the benefits of using oxide-derived metal as catalysts, because of their better catalytic properties for electroreduction of CO₂. However, the reasons explaining why the oxide-derived metals are better catalysts are still unclear. The aim of this work is to study the impact of the oxide-derived metal on the performance for electrochemical reduction of CO₂ and CO. The first step of this work is to study electroreduction of CO on copper catalysts such as electropolished copper, mesoporous copper and oxide-derived mesoporous copper. The second part of this master thesis is focused on the development of Au_xCu_(100-x) bimetallic catalysts synthesized by pulsed laser deposition under 0, 2 and 220 mtorr O₂ and the evaluation of their performance toward CO₂ electroreduction.

Keywords : Electrocatalysis, CO reduction, CO₂ reduction, Copper, Mesoporous structure, Au-Cu catalysts, Oxide-derived copper, Oxide-derived gold, Pulsed laser deposition

Remerciements

Avant de m'envoler pour le pays des vikings, j'aimerais prendre le temps de remercier les gens qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la rédaction de ce mémoire, mais aussi, d'une manière plus générale, aux travaux que j'ai effectués à l'INRS.

J'aimerais tout d'abord remercier le professeur Daniel Guay de m'avoir accueillie dans son laboratoire, d'abord comme stagiaire, lorsque j'étais encore étudiante à l'Université de Sherbrooke, puis comme étudiante à la maîtrise. Durant ces quelques années à l'INRS, j'ai eu le plaisir de prendre part à plusieurs travaux de recherche et d'en apprendre énormément sur différentes facettes de la science au cours des nombreuses réunions et discussions. Venir faire ma maîtrise au sein du groupe Guay a été bénéfique autant au niveau académique que personnel. J'ai beaucoup apprécié les opportunités qui m'ont été offertes, notamment celle de présenter (ou presque) mes résultats dans une conférence internationale et, surtout, le stage que j'ai effectué au Danemark au centre CINF, qui a été une étape déterminante dans mon parcours.

Je remercie également tous les membres de l'équipe pour leur aide, et plus spécialement Erwan Bertin, mon partenaire CO₂, pour sa rigueur scientifique, Julie Gaudet pour ses connaissances Swagelok, Manuel Martin pour ses conseils en électrochimie et sa joie de vivre, et Jules Galipaud pour son aide précieuse avec la PLD et l'analyse des spectres XRD et XPS. Un merci particulier à Sébastien Garbarino, qui a été d'une aide inestimable dans l'accomplissement de chacun de mes projets et dans la rédaction de ce mémoire. Grâce à toi je suis une meilleure scientifique, communicatrice et j'ai certainement appris à développer mon sens de l'humour !

Je profite de ces quelques lignes pour dire un gros merci à Laurie Fréchette-Viens, qui m'a beaucoup aidée dans l'accomplissement des travaux qui ont été faits avec Au-Cu pour la réduction du CO₂. Je tiens aussi à remercier Jude Deschamps, qui a contribué aux travaux portant sur la réduction des nitrates.

Merci à mon père et à ma mère qui m'ont toujours encouragée dans mes études et mes projets, et qui se sont toujours intéressés à ce que je fais. Je voudrais aussi remercier les autres membres de ma famille, sans oublier mes amis, qui occupent une place très importante dans ma vie. Finalement, Dominic Fiset, je tiens spécialement à te remercier, car tout cela n'aurait jamais été possible sans toi, même encore aujourd'hui.

Table des matières

Table des matières	iv
Liste des tableaux	vi
Liste des figures	vii
1 Chapitre 1 Introduction	1
1.1 L'électrocatalyse du CO_2	2
1.1.1 Théorie	2
1.1.2 Défis de l'électrocatalyse du CO_2	3
1.1.3 Mécanisme de réaction	4
1.1.4 Réactivité des métaux	8
1.1.5 Influence des conditions expérimentales	11
1.2 Présentation du projet de recherche	14
2 Chapitre 2 : Méthode expérimentale	15
2.1 Montage électrochimique	15
2.2 Techniques électrochimiques	18
2.3 Analyse des produits formés	22
2.3.1 Calibration des produits gazeux	22
2.3.2 Calibration des produits liquides	26
2.3.3 Évaluation de la sélectivité et de l'activité	30
2.4 Technique de déposition physique	32
2.4.1 Principe de fonctionnement de l'ablation laser pulsé	32
2.4.2 Paramètres de déposition	33
3 Chapitre 3 : Hydrogénation électrochimique du CO et comparaison des performances du cuivre électropoli, mésoporeux et mésoporeux dérivé d'oxyde	34
3.1 Préparation des échantillons	35
3.2 Caractérisation physique de la surface	37

3.2.1	Microscopie électronique à balayage	37
3.2.2	Diffraction des rayons X	40
3.3	Caractérisation électrochimique de la surface	42
3.4	Performance pour la réduction du CO	54
3.4.1	Impact du recuit thermique sur l'hydrogénation du CO à la surface de catalyseurs de Cu mésoporeux	55
3.4.2	Étude de la sélectivité et de l'activité en fonction du potentiel	59
4	Chapitre 4 : Étude de l'impact de la composition et du degré d'oxydation de composés bimétalliques Au-Cu pour l'électroréduction du CO₂	69
4.1	Préparation des échantillons	70
4.2	Caractérisation physique de la surface	71
4.2.1	Spectroscopie photoélectronique X	71
4.2.2	Diffraction des rayons X	77
4.2.3	Microscopie électronique à balayage	79
4.3	Caractérisation électrochimique de la surface	84
4.4	Performance pour la réduction du CO ₂	91
5	Chapitre 5 : Conclusion	98
	Bibliographie	102

Liste des tableaux

1.1	Distribution des produits à la surface de différents métaux pour la RRCO ₂ , inspiré de [1]	8
1.2	Potentiels d'équilibre de la réduction du CO ₂ , du CO et d'évolution d'hydrogène, tiré de [1], [2]	11
2.1	Bornes d'intégration des pics analysés par RMN ¹ H	28
3.1	Procédures de recuit pour Cu _{mr1} , Cu _{mr2} , Cu _{mr3} et Cu _{mr4}	37
3.2	Comparaison de l'intensité des pics de Cu pour Cu _{mm} et Cu _{mr4}	41
3.3	Valeurs de capacitance pour Cu _{mf} , Cu _{mm} et Cu _{mr4} avant et après RRCO à -0.25 V vs ERH pendant 3 heures	46
4.1	Contribution de Cu(0)/Oxyde Cu(I), Oxyde Cu(II), de l'oxygène et du carbone pour des échantillons de Cu obtenus sous 0, 2 et 220 mtorr O ₂	74
4.2	Impact de l'électroréduction sur la composition des échantillons en Cu et en Au	82

Liste des figures

1.1	Produits C_1 issus de la $RRCO_2$, tiré de [3]	4
1.2	Mécanisme de réduction du CO_2 par voie électrochimique en milieu aqueux, [3], [4]	6
1.3	Variation de la densité de courant partielle pour $RRCO_2$ (a) et de E_{onset} en fonction de l'énergie de liaison pour CO (b), tiré de [3]	9
2.1	Cellule électrochimique utilisée pour l'étude des catalyseurs	16
2.2	Variation du potentiel entre les bornes E_1 et E_2 en fonction du temps à 100 mVs^{-1} (a) et densité de courant résultante en fonction du potentiel appliqué pour un échantillon de Cu mésoporeux recuit dans 0.1M KOH saturé en Ar après 3h d'électrolyse (b)	18
2.3	Application d'un courant constant (a) et mesure du potentiel en fonction du temps (b) pour un échantillon de Cu mésoporeux dans 0.1M KOH	19
2.4	Application d'un potentiel constant (a) et mesure du courant en fonction du temps (b) pour un échantillon de Cu mésoporeux recuit dans 0.1M KOH saturé en CO à -0.20V vs ERH	20
2.5	Circuit Équivalent d'une cellule électrochimique, inspiré de [5]	21
2.6	Détermination de la résistance de solution via la mesure de la variation de potentiel (a) engendrée par l'application et l'interruption d'un courant (b) dans 0.1M KOH avec un échantillon de Cu mésoporeux recuit	22
2.7	Calibration de la CPG pour CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6 (a) et pour H_2 , CO et CH_4 (b)	24
2.8	Détermination de V_{gaz} à l'aide de la REH	25
2.9	Spectre RMN d'un électrolyte 0.1M KOH issu de l'électroréduction du CO à l'aide d'un catalyseur de Cu mésoporeux	27
2.10	Courbes de calibration du n-propanol (a), du formate (b), de l'acétate (c) et de l'éthanol (d) dans 0.1 M KOH	29
2.11	Schéma de l'enceinte utilisée pour l'ablation laser pulsé, tiré de [6]	32

3.1	Description simplifiée du mécanisme de formation du Cu mésoporeux, tiré de [7]	35
3.2	Images MEB d'une structure de Cu_{mm} à un grossissement de x27 (a), x300 (b) et x10 000 (c)	38
3.3	Image MEB de la tranche d'un échantillon de Cu mésoporeux lorsque $t_{depot}=90s$ et $J=-0,8 A/cm^2$ à un grossissement de x30 (a) et x150 (b)	38
3.4	Images MEB d'une structure de Cu mésoporeux recuite et réduite (Cu_{mr4}) à un grossissement de x27 (a), x300 (b) et x10 000 (c)	39
3.5	Patron DRX de l'échantillon de Cu_{mf} (rouge), Cu_{mm} (bleu), Cu_{mm} oxydé (vert) et Cu_{mr4} (noir) après électrolyse dans 0.1 M KOH saturé en CO, à -0.25 V, (ref. : JCPDS 03-065-9743 (Cu), 01-077-0199 (Cu_2O) et 01-080-1268 (CuO))	40
3.6	Courbes de réduction des oxyde pour Cu_{mr1} , Cu_{mr2} , Cu_{mr3} et Cu_{mr4} dans 0.1 M KOH lorsque $J=-7 mA/cm_{geo}^2$	43
3.7	Voltammétries cycliques faites dans 0.1 M KOH saturé en Ar après électropolissage à 10, 20, 50 et 100 mV^{-1} (a) et détermination de la capacitance à partir de la mesure de la densité de courant à 0.3 V en fonction de la vitesse de balayage (b) pour un échantillon Cu_{mf}	44
3.8	Voltammétries cycliques faites dans 0.1 M KOH saturé en Ar après électropolissage à 10, 20, 50 et 100 mV^{-1} (a) et détermination de la capacitance à partir de la mesure de la densité de courant à 0.3 V en fonction de la vitesse de balayage (b) pour un échantillon Cu_{mm}	45
3.9	Voltammétries cycliques faites dans 0.1 M KOH saturé en Ar après électropolissage à 10, 20, 50 et 100 mVs^{-1} (a) et détermination de la capacitance à partir de la mesure de la densité de courant à 0.3 V en fonction de la vitesse de balayage (b) pour un échantillon Cu_{mr4} après réduction de l'oxyde	46
3.10	Voltammétries cycliques de Cu_{mf} dans 0.1M KOH saturé en Ar (a) et application de l'équation de Randle-Sevcik (b)	47
3.11	Voltammétries cycliques de 5 monocristaux de cuivre dans 0.1 M KOH saturé en Ar à 50 mVs^{-1} , tiré de [8]	48
3.12	Voltammétries cycliques de Cu_{mf} dans 0.1 M KOH saturé en Ar après une électrolyse de 30 min à -0,65 V saturé en CO (a) et application de l'équation de Randle-Sevcik (b)	49

3.13 Voltammétries cycliques à 100 mVs^{-1} dans 0.1M KOH saturé en Ar après électropolissage (rouge) et après CA= -0.65 V dans 0.1 M KOH saturé en Ar (noir)	50
3.14 Voltammétries cycliques à 100 mVs^{-1} dans 0.1 M KOH saturé en Ar après électropolissage (bleu) et après une CA de 30 min à $-0,50 \text{ V}$ (noir) et $-0,65 \text{ V}$ (rouge) dans 0.1 M KOH saturé en CO	51
3.15 Voltammétries cycliques faites dans 0.1 M KOH saturé en Ar après électropolissage à 10, 20, 50 et 100 mVs^{-1} (a) et détermination de la capacitance à partir de la mesure de la densité de courant à 0.3V en fonction de la vitesse de balayage (b) pour un échantillon Cu_{mf} après une CA de 30 min à $-0,65 \text{ V}$ saturé en CO	52
3.16 Voltammétrie cyclique à 20 mVs^{-1} dans 0.1 M KOH saturé en a) Ar et en b) CO pour Cu_{mf} (rouge), Cu_{mm} (bleu) et Cu_{mr4} (noir)	53
3.17 Comparaison de l'efficacité faradique pour la formation de l'éthanol (rouge), l'acétate (vert), l'éthylène et l'éthane (noir) pour des électrolyses faites dans 0.1 M KOH saturé en CO à -0.25 V avec des dépôts de cuivre obtenues selon différents processus de recuit	55
3.18 Comparaison de la densité de courant pour la formation de l'éthanol (rouge), l'acétate (vert), l'éthylène et l'éthane (noir) pour des électrolyses faites dans 0.1 M KOH saturé en CO à -0.25 V vs ERH avec des dépôts de cuivre obtenues selon différents processus de recuit	57
3.19 Variation de la densité de courant total de Cu_{mf} (rouge), Cu_{mm} et Cu_{mr4} dans une solution 0.1 M KOH saturé en CO	59
3.20 Efficacité faradique pour la formation de l'éthanol (rouge), l'acétate (vert), l'éthylène et l'éthane (noir) pour des électrolyses faites dans 0.1 M KOH saturé en CO	60
3.21 Ratio de l'efficacité faradique de EtOH et AcO^- en fonction du potentiel pour Cu_{mm} (cercle bleu) et Cu_{mr4} (carré noir)	63
3.22 Densité de courant pour la formation de l'éthanol (rouge), l'acétate (vert), l'éthylène et l'éthane (noir) pour des électrolyses faites dans 0.1 M KOH saturé en CO	64
3.23 Densité de courant normalisé par la capacitance pour la formation de l'éthanol (rouge), l'acétate (vert), l'éthylène et l'éthane (noir) pour des électrolyses faites dans 0.1 M KOH saturé en CO	66

3.24	VC à 20 mVs^{-1} dans 0.1 M KOH saturé en CO montrant l'oxydation du CO en CO_2 à la surface du catalyseur de Cu mésoporeux à 0.05 V	67
4.1	Spectres SPX du Cu2p (a, c, d) et Cu LMM (b, d, f) issus de déposition par ALP à 0 (a-b), 2 (c-d) et 220 (e-f) mtorr O_2	73
4.2	spectre SPX du Au4f issue de déposition par ALP à 0 (bleu) et 220 (noir) mtorr O_2	75
4.3	Déconvolution du spectre SPX du Au4f issue de déposition par ALP à 220 mtorr O_2	76
4.4	Diffraction des rayons X à angle rasant pour des échantillons $\text{Au}_x\text{Cu}_{100-x}/\text{Si}$ obtenus par ablation laser pulsée. (réf. : JCPDS 01-070-3039 (Cu), JCPDS 03-065-8601 (Au)	77
4.5	Paramètres de réseaux de catalyseurs $\text{Au}_x\text{Cu}_{100-x}$ en fonction de la fraction molaire en Cu	78
4.6	Images MEB d'un échantillon $\text{Au}_{87}\text{Cu}_{13}$ déposé sur du papier carbone	79
4.7	Images MEB typiques d'échantillons $\text{Au}_{63}\text{Cu}_{37}$ ($P_{\text{O}_2}=0$ mtorr O_2) (a), $\text{Au}_{65}\text{Cu}_{35}$ ($P_{\text{O}_2}=2$ mtorr O_2) (b) et $\text{Au}_{62}\text{Cu}_{38}$ ($P_{\text{O}_2}=220$ mtorr O_2) (c)	80
4.8	Images MEB typiques d'échantillons $\text{Au}_{63}\text{Cu}_{37}$ ($P_{\text{O}_2}=0$ mtorr O_2) (a), $\text{Au}_{65}\text{Cu}_{35}$ ($P_{\text{O}_2}=2$ mtorr O_2) (b) et $\text{Au}_{62}\text{Cu}_{38}$ ($P_{\text{O}_2}=220$ mtorr O_2) (c) après électroréduction dans 0.1 M KHCO_3	81
4.9	Image MEB d'une tranche d'échantillon $\text{Au}_{94}\text{Cu}_6$ déposé sous 0 mtorr O_2 sur substrat de Si	83
4.10	Chronoampérométrie à -1 mA/cm^2 dans 0.1 M KOH pour des échantillons de cuivre et d'or obtenus à $P_{\text{O}_2}=0, 2$ et 220 mtorr (a). La charge nécessaire pour réduire les oxydes est montrés en (b).	84
4.11	Voltammétries à balayage linéaire à 20 mVs^{-1} dans 0.1 M KOH saturé en Ar (ligne pointillée) et 0.1 M KHCO_3 saturé en CO_2 (ligne pleine) pour Au (0 mtorr O_2) (a), Au (220 mtorr O_2) (b), $\text{Au}_{53}\text{Cu}_{47}$ (0 mtorr O_2) (c), $\text{Au}_{62}\text{Cu}_{38}$ (2 mtorr O_2) (d), $\text{Au}_{62}\text{Cu}_{38}$ (220 mtorr O_2) (e)	87
4.12	Voltammétries cycliques dans 0.1 M KOH saturé en Ar à 5, 20, 50, 100, 150 et 200 mVs^{-1} pour des échantillons de cuivre et d'or obtenus à $P_{\text{O}_2}=0, 2$ et 220 mtorr (a) et Variation du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage	89

4.13	Capacitance des échantillons de cuivre et d'or obtenus à $P_{O_2}=0, 2$ et 220 mtorr	89
4.14	Efficacité faradique (a,c,e) et densité de courant (b,d,f) pour la formation de CO pour des électrolyses faites dans 0.1 M $KHCO_3$ saturé en CO_2	91
4.15	Impact de la pression lors du dépôt sur l'efficacité faradique (a) et la densité de courant partielle (b) pour la formation de CO dans 0.1 M $KHCO_3$ saturé en CO_2 pour des échantillons CuAu de composition similaire	93
4.16	Variation de l'efficacité faradique de CO pour $E=-0.6$ V en fonction de la concentration en Au lorsque $P_{O_2}=0, 2$ et 220 mtorr dans 0.1 M KOH saturé en CO_2	94

Chapitre 1 Introduction

Au cours du 21^e siècle, on a assisté à une augmentation rapide de la population [9] et à une consommation énergétique sans précédent. Si la tendance se maintient, la demande énergétique augmentera d'environ 40% de 2010 à 2030 [10]. Les combustibles fossiles dont font partie le pétrole, le gaz naturel et le charbon sont les sources d'énergie les plus utilisées actuellement ; elles sont utilisées autant dans le transport, la production industrielle que l'alimentation [11]. De plus, les combustibles fossiles ne sont pas renouvelables et leur utilisation engendre le dégagement d'une grande quantité de dioxyde de carbone, gaz à effet de serre (GES) en partie responsable du réchauffement climatique [12].

Plusieurs options sont envisageables quant aux techniques permettant de diminuer la quantité de CO_2 émise dans l'atmosphère. En effet, il y a le développement de sources d'énergie durables, l'augmentation de l'efficacité énergétique, la séquestration et le stockage du CO_2 , et la conversion et l'utilisation du dioxyde de carbone [13]. Cependant, parmi ces techniques, seule la conversion permet la formation de produits à haute valeur ajoutée.

La réaction de réduction du CO_2 ($RRCO_2$) par voie électrochimique n'a de sens que si elle utilise une source d'énergie durable tel que l'éolien, l'énergie solaire ou encore l'hydroélectricité. Le transfert d'énergie électrique en énergie chimique via la formation de composés tels que l'acide formique, le monoxyde de carbone, les hydrocarbures ou encore les alcools permet le stockage d'énergie qui pourra être transportée et/ou utilisée durant les périodes hors-pointe. Pour être viable, cette technologie doit être couplée à une source continue et ponctuelle de dioxyde de carbone comme les usines de production de ciment et d'aluminium. À titre indicatif, le secteur industriel au Québec est le deuxième plus gros producteur de GES après celui du transport avec 32.9% des émissions totales [14]. Le Québec a donc tout avantage à développer de nouvelles techniques pour convertir le CO_2 en produits à haute valeur ajoutée.

1.1 L'électrocatalyse du CO_2

1.1.1 Théorie

L'électrochimie est une branche de la chimie s'intéressant à la relation entre l'électricité et les réactions chimiques. Une grande partie de l'électrochimie s'attarde aux changements chimiques engendrés par le passage d'un courant électrique [5]. Le rôle du catalyseur dans la $RRCO_2$ est d'engendrer, via l'application d'un voltage ou d'un courant, un transfert électronique permettant la réduction du dioxyde de carbone. Lorsque la différence de potentiel est suffisamment grande, l'oxydation de l'eau est observée à l'anode, libérant de l'oxygène, des électrons et des protons. Les électrons libérés à la cathode serviront à réduire le CO_2 et les protons serviront à la formation de composés hydrogénés [15]. Le potentiel appliqué, permettant à la réaction d'avoir lieu, se définit selon l'équation suivante :

$$E_{app} = E_{thermo} + IR + \eta \quad (1.1)$$

où E_{app} est le potentiel qu'il faut appliquer, E_{thermo} le potentiel thermodynamique, IR la chute ohmique et η la surtension. Tel que présenté dans l'équation 1.1, la chute ohmique et la surtension sont l'énergie qu'il faut ajouter au potentiel thermodynamique pour que la réaction ait lieu. La chute ohmique dépend principalement du montage alors que la surtension peut être due à d'autres paramètres tels que les matériaux composant l'électrode, l'électrolyte, la température et la pression. La diminution de la surtension et de la demande énergétique est donc possible via l'optimisation de ces paramètres [5]. L'objectif global des études portant sur l'électrocatalyse du CO_2 est de comprendre comment il est possible de former sélectivement un produit tout en minimisant la surtension et en maximisant l'activité.

1.1.2 Défis de l'électrocatalyse du CO₂

Stabilité

La conversion du gaz carbonique via un processus électrochimique comporte plusieurs défis. Tout d'abord, la très faible réactivité du CO₂ complique sa conversion. La stabilité de cette molécule est principalement due à la grande force du lien double carbone-oxygène qui est de 187 kcal/mol [16]. En contrepartie, comme l'atome de carbone est à son état le plus oxydé, la conversion du CO₂ est un excellent moyen de stocker de l'énergie sous forme de liaisons chimiques puisque jusqu'à 8 électrons peuvent être échangés par atome de carbone.

Solubilité

Le dioxyde de carbone étant présent sous forme de gaz aux conditions de température et pression ambiante, son taux de conversion dans un procédé électrochimique est limité. En effet, la solubilité du CO₂ en solution est très faible, limitant ainsi l'apport de matière à la surface du catalyseur [1]. Les paramètres expérimentaux tels que la température, la pression et le design de la cellule électrochimique doivent alors être optimisés afin de maximiser l'apport d'espèces actives à l'électrode.

Réactions parasites

Parmi les problèmes associés à la réduction du CO₂, il y a la présence de réactions parasites. Les réactions parasites sont les réactions ayant lieu parallèlement à la réaction principale. Ces réactions bloquent plusieurs sites actifs présents sur le catalyseur, ce qui diminue la surface active électrochimiquement permettant de convertir le CO₂ et diminue donc le rendement faradique [1]. Une de ces réactions parasites en milieu aqueux est la réaction d'évolution d'hydrogène (REH). Il fait donc l'unanimité qu'un facteur clef dans le développement d'un catalyseur pour l'électroréduction du CO₂ est sa faible activité pour la REH [17].

Performances des catalyseurs

Le réel défi demeure toutefois dans les faibles performances des catalyseurs pour la réduction du CO₂ en terme de courant délivré, de sélectivité et de stabilité. Plusieurs facteurs tels que l'accroissement de la cinétique de réaction et la diminution de l'empoisonnement de la surface sont au coeur des considérations en ce qui a trait au développement d'un catalyseur électrochimique [1], [18], [19].

1.1.3 Mécanisme de réaction

L'électroréduction du CO_2 est un processus complexe. Les chemins réactionnels possibles sont nombreux et principalement dépendants de la nature du catalyseur et de l'électrolyte ainsi que du potentiel appliqué. Pour ces raisons, il est donc difficile d'établir le mécanisme de réaction menant à la formation de produits à haute valeur énergétique tels que l'acide formique, les alcools ou les hydrocarbures. Plusieurs études ont été menées afin d'établir le mécanisme prenant place à la surface du catalyseur. Le mécanisme proposé ici est tiré d'observations faites lors de la réduction du CO_2 sur un catalyseur de cuivre métallique. L'analyse et les hypothèses faites par Jaramillo *et al* [3] permettent de comprendre les phénomènes de surface qui ont lieu et plusieurs concepts généraux mentionnés dans cette étude permettent de comprendre des phénomènes prenant place sur des catalyseurs de nature différente.

La première étape de la réaction est l'activation du CO_2 , ou en d'autres mots la formation du radical $\text{CO}_{2(ads)}^{\bullet-}$, qui a lieu lors du transfert du premier électron. Le transfert subséquent d'un électron au radical formé peut engendrer la formation de plusieurs espèces de type C_1 :

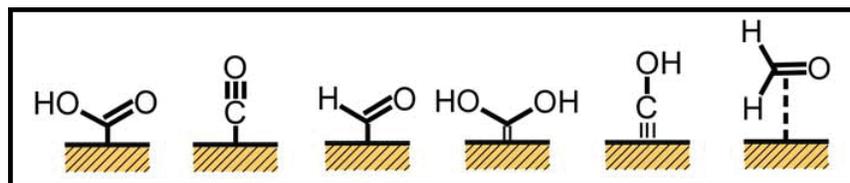


Figure 1.1 – Produits C_1 issus de la RRCO_2 , tiré de [3]

Différentes sortes de complexes peuvent être observées selon la coordination entre le métal et la molécule de CO_2 [20]. En effet, tel qu'illustré à la Figure 1.1, principalement deux types de coordination sont observées : via l'atome de carbone et la liaison $\text{C}=\text{O}$. Le type de coordination influence l'orientation du complexe et est donc un facteur déterminant dans la sélectivité de la réaction puisque cette orientation spécifique joue un rôle majeur sur la délocalisation électronique.

La figure 1.2 illustre les mécanismes de réaction proposés dans la littérature [3]. Lorsque le catalyseur n'arrive pas à briser la liaison $\text{C}=\text{O}$, c'est la formation de formate qui sera observé (réaction A). La formation de formate requiert le transfert de deux électrons par molécule formée. Parmi les espèces C_1 , l'une des espèces souvent observées et impliquant

aussi le transfert de deux électrons est le monoxyde de carbone (réaction B) qui est issu de la désorption du complexe CO_{ads} . Toujours selon le Professeur Jaramillo, le monoxyde de carbone serait un intermédiaire de réaction menant à la formation d'espèces C_2 comme l'acétate (réaction C), l'éthylène (Réaction D) et l'éthanol (Réaction E). La formation de composé C_2 et C_3 requiert une énergie de réaction favorable ainsi qu'un recouvrement de CO_{ads} en surface suffisant pour que la recombinaison de deux atomes de carbone soit possible. Pour que la formation de produits oxygénés tels que l'acétate et l'éthanol soit observé, la rupture d'une des liaisons CO doit se faire tard dans la réaction.

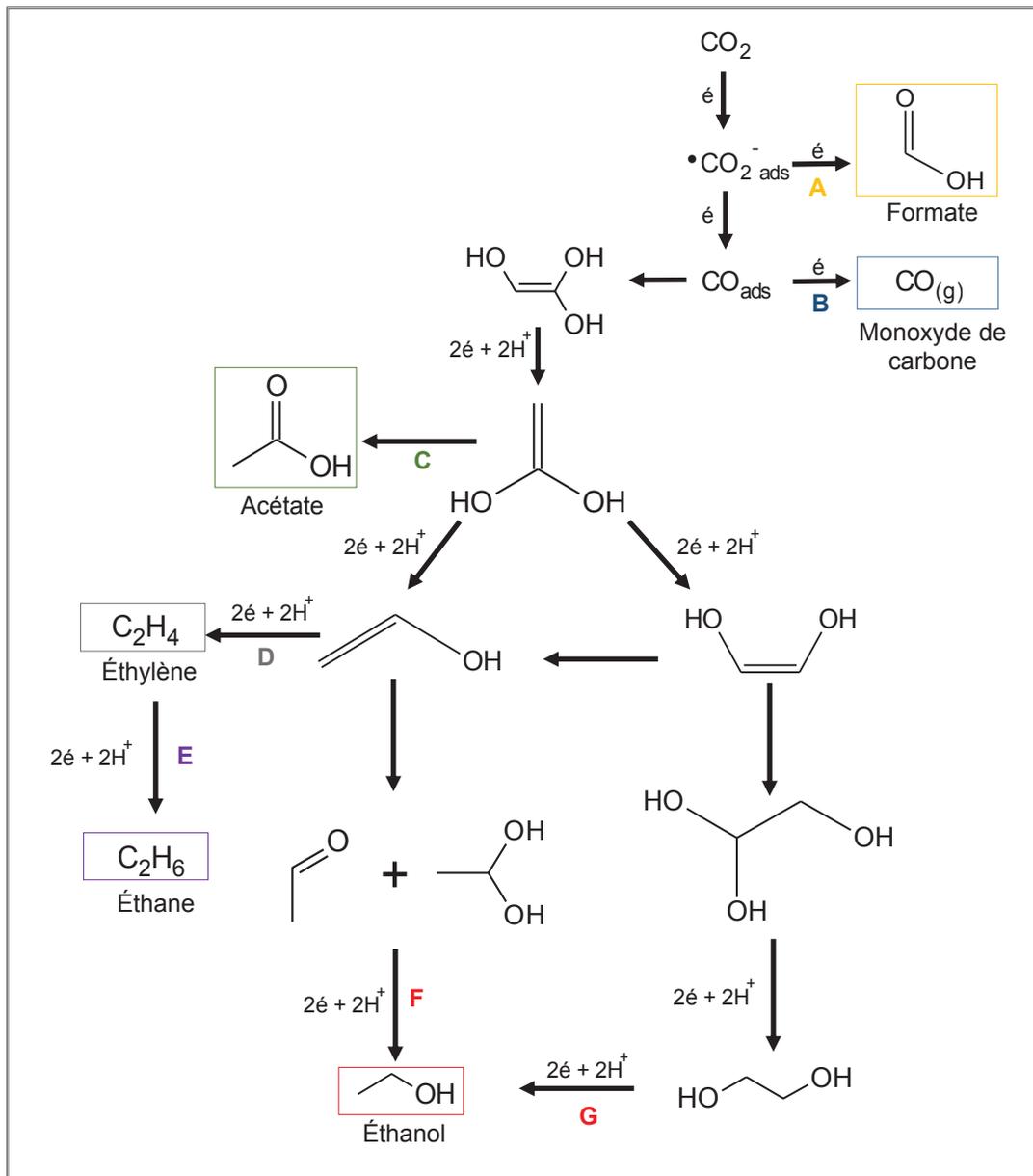


Figure 1.2 – Mécanisme de réduction du CO_2 par voie électrochimique en milieu aqueux, [3], [4]

Le CO est un intermédiaire réactionnel et un produit de réaction souvent rencontrés lors de la réduction du CO_2 dans le but d'éclaircir le mécanisme de réduction du dioxyde de carbone, quelques études [2], [3] ont été faites sur la réduction du CO. Les études faites en milieu basique montre que la formation d'éthylène, d'éthane, d'acétate, d'éthanol et de propanol est possible [2].

Plusieurs hypothèses ont été émises quant aux raisons qui expliqueraient le large éventail de produits que peut synthétiser un même matériau. D'une part, les différents degrés de coordination des sites présents à la surface engendrent une variation de leur énergie et donc de leur réactivité. D'autre part, il est aussi possible qu'un même type de site puisse catalyser différents produits tous accessibles en différentes proportions lorsque la surtension appliquée est suffisante [5]. Finalement, les différents produits pourraient aussi provenir de réactions de déhydroxylation répétées[3]. Quoiqu'il en soit, l'énergie des différents intermédiaires réactionnels à la surface du catalyseur joue un rôle crucial. Le catalyseur idéal aurait une énergie de liaison pour les intermédiaires suffisamment forte pour permettre l'adsorption et la réaction des espèces à la surface mais assez faible pour permettre leur transformation et la désorption des produits formés [15].

1.1.4 Réactivité des métaux

Nature du métal

L'activité et la sélectivité pour la RRCO_2 dépendent entre autres de la nature du catalyseur puisque chaque métal a un environnement électronique qui lui est propre [21]. Tel que présenté au Tableau 1.1, les matériaux utilisés pour la réduction du CO_2 peuvent être classés selon 4 groupes. Les métaux tels que le mercure, le cadmium, le plomb, l'étain et l'indium sont capables de réduire le CO_2 en générant une grande intensité de courant. Cependant, ils ont de la difficulté à briser la liaison $\text{C}=\text{O}$, ce qui limite la gamme de produits qu'ils sont capables de produire. Le produit généralement formé par cette catégorie de métaux est le formate.

Tableau 1.1 – Distribution des produits à la surface de différents métaux pour la RRCO_2 , inspiré de [1]

Matériaux	E/V vs ERH	J (mA/cm ²)	Efficacité Faradique/%							
			CH_4	C_2H_4	EtOH	PrOH	CO	HCOO^-	H_2	Total
Pb	-1.23	5	0	0	0	0	0	97	5	102
Hg	-1.11	0.5	0	0	0	0	0	99	0	99
In	-1.20	5	0	0	0	0	2	95	5	100
Sn	-1.08	5	0	0	0	0	7	88	5	100
Ni	-1.18	5	1.8	0	0	0	0	1	89	92
Fe	-0.57	0	0.1	0	0	0	0	0	95	95
Pt	-0.67	0	0	0	0	0	0	0	96	96
Ti	-1.20	0	0	0	0	0	0	0	95	100
Au	-0.74	5	0	0	0	0	87	1	10	98
Ag	-0.97	5	0	0	0	0	81	1	12	95
Zn	-1.14	5	0	0	0	0	79	6	10	95
Cu	-1.04	5	33.3	25.5	5.7	3	1.3	9	20	103

Différents comportements peuvent être observés parmi les métaux étant capables de briser la liaison C=O. Ces métaux peuvent être différenciés par leur capacité à activer le CO₂ et leur affinité à lier le CO. La Figure 1.3 illustre en a) la variation de la densité de courant pour la RRCO₂ et en b) la variation de E_{onset} pour la RRCO₂ et la formation de méthanol/méthane en fonction de l'énergie de liaison du CO pour un certain nombre de métaux.

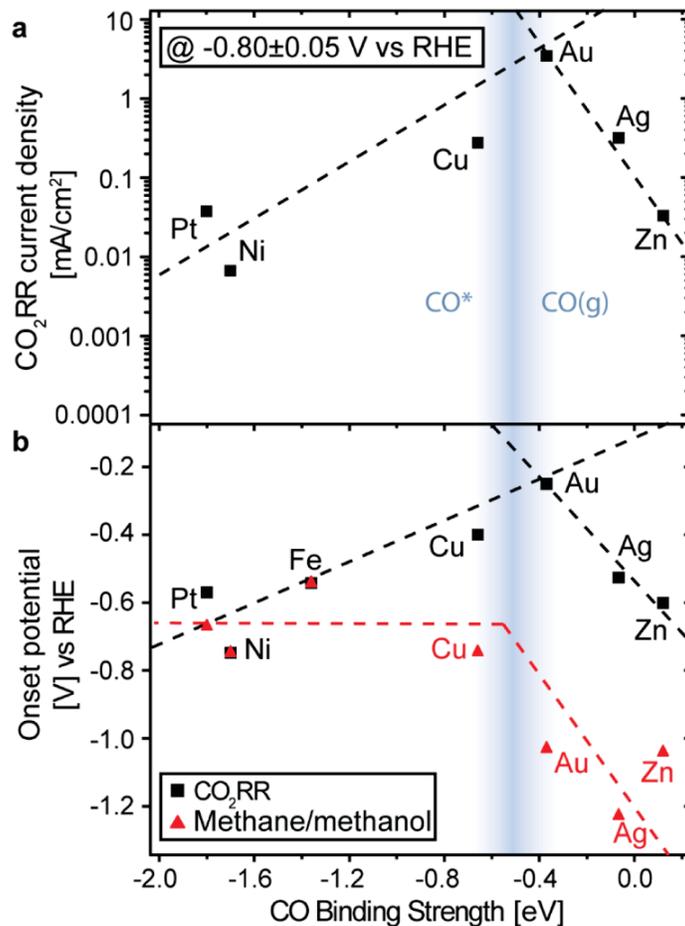


Figure 1.3 – Variation de la densité de courant partielle pour RRCO₂ (a) et de E_{onset} en fonction de l'énergie de liaison pour CO (b), tiré de [3]

D'une part, à partir de ce graphique il est possible de comprendre qu'il existe une étroite corrélation entre l'énergie du liaison du CO à la surface du catalyseur et la densité de courant associée à la RRCO₂ (Figure 1.3a). Lorsque CO se lie très peu à la surface du

catalyseur, comme c'est le cas pour Zn, la densité de courant enregistrée est comparable à celle pour la RRCO_2 à la surface du Pt qui lie très fortement le CO. Un optimum est observé lorsque le CO lie la surface plus fortement que Zn mais moins que Pt, avec Au qui a une densité de courant deux ordres de grandeur supérieure. D'autre part, il est possible de comprendre que l'énergie d'adsorption du CO à la surface du métal joue un rôle déterminant sur le potentiel auquel débutera la RRCO_2 (E_{onset}) (Figure 1.3b). Pour le Pt, il peut être observé qu'une grande valeur de E_{onset} est nécessaire pour débiter la réduction du CO_2 et que le platine lie très fortement le CO. L'utilisation de métaux faisant partie de la même classe que le Pt nécessite l'application de grand voltage et engendre essentiellement la formation d'hydrogène tel que rapporté au Tableau 1.1. À l'inverse, Au lie peu fortement le CO et la RRCO_2 à la surface de Au débute à de basses valeurs de E_{onset} .

Une énergie d'adsorption du CO minimale semble nécessaire afin de faciliter la formation de produits carbonés tel que le méthanol et le méthane. La Figure 1.3b montre que pour des énergies de liaisons de -0.5eV , le potentiel nécessaire pour la formation de méthanol et méthane est environ de -0.65V vs ERH (ligne pointillée rouge). Selon les données présentées sur ce graphique, l'énergie de liaison du CO à la surface du Cu est telle que c'est avec ce métal que la formation de méthane/méthanol est observée à la plus basse surtension et avec la densité de courant la plus élevée. Les relations entre la densité de courant liée à la RRCO_2 et E_{onset} montre le comportement distinct de chaque métal et confirme leur différence de réactivité pour la conversion du CO_2 .

Effet de la structure et de la géométrie

L'augmentation de la surface électrochimique active est grandement étudiée puisque plus cette surface est grande, plus les espèces peuvent y être réduites. La morphologie et la structure du matériau ont aussi une très grande importance sur l'efficacité du processus [22],[23],[24],[25]. En effet, la structure et la morphologie de la surface sont importantes puisque celles-ci affectent les propriétés électroniques du métal. Le recouvrement des orbitales entre les adsorbats et le métal engendre des liaisons plus fortes pour des surfaces où il y a des marches et des défauts que pour les surfaces compactes ; les marches et les défauts sont, pour cette raison, plus réactifs. Le recouvrement des orbitales est aussi influencé par la morphologie du substrat qui affecte la distance interatomique [15].

La formation d’alliage peut aussi moduler la réactivité de la surface via un changement dans la distance interatomique et/ou dans la structure électronique. Selon le métal ajouté, la réactivité peut être augmentée ou diminuée [15].

1.1.5 Influence des conditions expérimentales

La description du mécanisme de conversion du gaz carbonique a permis de réaliser que plusieurs facteurs peuvent influencer la nature des produits formés. En effet, outre les effets liés à la structure et à la géométrie du matériau du catalyseur, le potentiel appliqué, la nature de l’électrolyte et les conditions de température et de pression jouent un rôle important.

Potentiel d’électrolyse

Tel que mentionné, la réactivité du CO_2 est très faible. Le Tableau 1.2 montre les demi-réactions pouvant avoir lieu à la cathode en fonction du potentiel d’équilibre. Comme il peut être observé, il est possible d’être sélectif dans le type de produit qui sera formé selon le potentiel appliqué. Les potentiels présentés sont des valeurs théoriques auxquels s’ajouteront les surtensions associées au catalyseur, au montage ou à l’électrolyte et qui contribueront à augmenter la demande énergétique.

Tableau 1.2 – Potentiels d’équilibre de la réduction du CO_2 , du CO et d’évolution d’hydrogène, tiré de [1], [2]

Demi-réactions de réduction du CO_2	E^0 vs ERH
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	0.169
$CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4 + 4H_2O$	0.079
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0.103
$2CO_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow HCOO^-$	-0.225
Demi-réactions de réduction du CO	E^0 vs ERH
$2CO + 3H_2O + 4e^- \rightarrow CH_3CO_2^- + 3OH^-$	0.500
$2CO + 7H_2O + 8e^- \rightarrow CH_3CH_2OH + 8OH^-$	0.180
Demi-réaction parallèle	E^0 vs ERH
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.0

Le potentiel appliqué a aussi un impact majeur sur le couplage C-C qui aura lieu à la surface du catalyseur. Tel que présenté ci-dessus, le potentiel appliqué détermine le type d'espèces qui se trouvera en surface, en plus d'influencer leur taux de recouvrement. Selon le recouvrement et les espèces présentes, le couplage C-C menant à la formation de produits de type C_2 et C_3 sera alors observé. La formation d'espèces C_2 sera observé avec une diminution de la surtension. Pour des potentiels trop négatifs, une augmentation des espèces C_1 sera observée au détriment des espèces C_2 . À de bas potentiels, le transfert de protons et d'électrons est cinétiquement plus favorable et l'adsorption d'une molécule de CO_2 engendra la formation de sa forme la plus réduite. Le couplage C-C n'est alors pas observé.

Nature de l'électrolyte

L'électrolyte est un facteur très important dans le développement du processus de $RRCO_2$ puisqu'il influence la solubilité du CO_2 , de même que la sélectivité et l'activité. Les facteurs qui doivent être pris en considération lors de la sélection d'un électrolyte sont la nature de l'électrolyte et son pH. Deux principaux types d'électrolyte peuvent être utilisés, soit les électrolytes de type aqueux et organique.

Le pH de l'électrolyte affecte grandement la solubilité du CO_2 . La solubilité du dioxyde de carbone est moins élevée en milieu basique qu'acide [26]. Cependant, comme la présence de protons favorise la sélectivité pour la REH, beaucoup d'études portant sur la $RRCO_2$ sont faites en milieu neutre utilisant $KHCO_3$ comme électrolyte. Le pH du carbonate de potassium varie entre 6 et 8 selon sa concentration molaire. De plus, c'est un tampon qui empêche les grandes variations de pH [27].

Il est aussi possible d'utiliser des électrolytes de type organique. Les électrolytes tels que le diméthylformamide (DMF) ou les liquides ioniques solubilisent beaucoup mieux le CO_2 . À titre indicatif, le CO_2 dissous dans le DMF est présent en quantité 20 fois plus importante que dans l'eau. Comme le processus est moins limité par le transfert de masse lorsque la concentration en réactif est supérieure, plus de CO_2 peut être converti et le rendement faradique est donc plus élevé. De plus, comme la REH n'a pas lieu en même temps que la réduction du dioxyde de carbone, pour un même matériau le rendement faradique de la réaction est supérieur à celui en milieu aqueux. L'absence de protons a comme désavantage d'augmenter la résistance de solution, ce qui contribue à l'augmentation de la chute ohmique. Finalement, due à l'absence de protons, la gamme de produits formé avec les électrolytes organiques est limité. Le monoxyde de carbone et l'oxalate sont les

deux principaux produits formés.

L'utilisation d'électrolyte intermédiaire est aussi possible. En effet, la concentration en H^+ peut être modulée via le mélange d'électrolyte aqueux et organique. Il est aussi possible d'utiliser une solution comme le méthanol où la concentration en ions H^+ est limitée. L'utilisation de ce type d'électrolytes a comme avantage de limiter la quantité de protons en solution tout en permettant la formation de produits hydrogénés [26]. En milieu aqueux, il est possible d'inhiber la REH sans affecter la $RRCO_2$ en ajoutant des contre-ions tels que des halogènes [28].

Température et pression

Dans le but de favoriser une plus grande solubilisation du CO_2 et de rendre la réaction plus spécifique, la température et la pression peuvent être régulées. L'augmentation de la pression et la diminution de la température permettent d'augmenter la pression partielle de dioxyde de carbone en solution. Ces variations peuvent cependant engendrer un changement de sélectivité et d'activité [26].

1.2 Présentation du projet de recherche

Dans le cadre de ce travail de recherche, une étude portant sur le développement de catalyseurs à base de cuivre issus de la réduction d'oxyde de cuivre pour l'électroréduction du CO et du CO₂ a été menée. La première partie des travaux de recherche est liée à l'étude des performances de catalyseurs de cuivre métallique et mésoporeux, ainsi qu'à l'optimisation du processus de recuit sur les catalyseurs de cuivre mésoporeux pour l'hydrogénation du CO. La deuxième partie de ce travail vise le développement de catalyseurs bimétalliques Au_xCu_(100-x) obtenus par ablation laser pulsée sous différentes pressions d'oxygène ainsi que l'évaluation de leur performances pour l'électroréduction du CO₂.

Les études faites dans le cadre de ce mémoire de maîtrise se concentrent sur l'impact de l'utilisation de catalyseurs métalliques issus d'oxyde. Dans la littérature, la formation d'oxyde métallique a été étudiée sur plusieurs matériaux [2],[29],[30],[31],[32],[33],[34] et est, dans chacun des cas, bénéfique pour la réduction du CO₂ et du CO puisqu'elle permet la formation de matériaux ayant de meilleures propriétés catalytiques et étant plus sélectifs. L'impact de la formation d'oxyde sur la structure du catalyseur est encore sujette à discussion. Dans le but de déterminer l'impact de la formation d'oxyde métallique, les catalyseurs ont été caractérisés par diverses techniques de caractérisation physique tels que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie photoélectronique X (SPX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). De plus, les échantillons ont été caractérisés en électrochimie via plusieurs techniques tels que la voltammétrie cycliques (VC) et la chronopotentiométrie (CP). Finalement, les échantillons ont été testés pour la réduction du CO ou du CO₂ via la chronoampérométrie (CA) et les produits formés ont été quantifiés.

Chapitre 2 : Méthode expérimentale

2.1 Montage électrochimique

Les expériences d'électroréduction du CO_2 ont été faites à l'aide d'un montage à 3 électrodes (Figure 2.1). La cellule électrochimique utilisée dans le cadre des expériences qui seront présentées ultérieurement est une cellule en «H» dans laquelle les compartiments de la contre-électrode et de l'électrode de travail sont séparés par une membrane de Nafion (Ion Paul inc., Membrane N117, 7 mil thick). L'utilisation d'une membrane de Nafion permet le passage des ions H^+ . De plus, elle est perméable aux liquides tels que l'acide formique, l'éthanol et l'acétate. Un bulleur en verre présent dans le compartiment de l'électrode de travail permet de saturer l'électrolyte en Ar, en CO_2 ou en CO. C'est aussi via ce bulleur que la pression est maintenue à 1.1 atm tout au long de l'expérience via un détendeur haute-précision. Un barreau magnétique se trouve dans le compartiment de l'électrode de travail afin d'assurer une convection constante. Le septum utilisé pour maintenir en place l'électrode de travail est aussi utilisé comme ouverture pour le prélèvement des gaz. Le compartiment de l'électrode de référence est séparé du compartiment de l'électrode de travail par un verre fritté de porosité ultrafine afin de limiter la contamination de l'électrode de travail par l'électrode de référence. La contre-électrode utilisée est un grillage de platine et le potenstiotat utilisé pour les expériences de réduction du CO et du CO_2 est un biologic VSP.

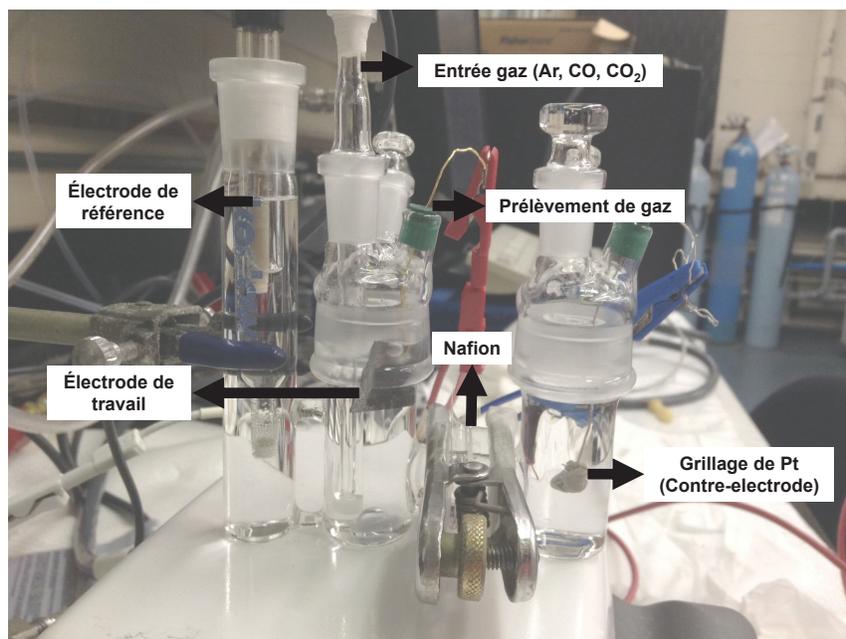


Figure 2.1 – Cellule électrochimique utilisée pour l'étude des catalyseurs

Une électrode Hg/HgSO_4 a été utilisée comme électrode de référence et tous les potentiels ont été rapportés par rapport à l'électrode réversible à hydrogène (ERH). La détermination du potentiel de l'électrode Hg/HgSO_4 en fonction de l'ERH a été faite dans une solution $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ (96%, Trace Metal Grade, Fisher Scientific) saturée en H_2 (Air liquide, 99.999%). En utilisant cette technique, le potentiel de l'électrode au sulfate de mercure vs ERH est de 0.715 V . Le potentiel appliqué a donc été déterminé en fonction de cette valeur et du pH de l'électrolyte selon l'équation [5] :

$$E_{app} = E_{ERH} - 0.715\text{V} - 0.059 * pH \quad (2.1)$$

L'électropolissage des substrats de cuivre (Alfa Aesar, 0.1mm thick, Puratronic, 99.9999% (metal basis)) ainsi que l'électrodéposition du cuivre mésoporeux ont été effectués à l'aide d'un potentiostat de type Solartron SI 1287.

Lavage de la cellule de verre

Afin de limiter toute trace de contamination, la cellule a été trempée dans une solution d'eau régale (3 HCl (2N (Certified) Fisher chemical) : 1HNO₃ (0.1N (Certified), Fisher chemical) pour une période de 12h afin de dissoudre les métaux pouvant s'y trouver. Par la suite, la cellule et les autres pièces de verre ont été rincées à l'eau déionisée (résistivité >18.5MΩcm⁻¹, Millipore, Milli-Q gradient) et transférées dans une solution pyranha pendant 12h (1 H₂O₂(30%, Fisher chemical) : 3 H₂SO₄) afin d'éliminer toutes les traces de composés organiques. Finalement, la cellule a été généreusement rincée à l'eau dé-ionisée avant d'être utilisée.

Préparation des membranes de Nafion

Dans le but d'empêcher les produits formés à la cathode d'être oxydés à l'anode, le compartiment de l'électrode de travail a été séparé du compartiment de la contre-électrode par une membrane de Nafion. Les membranes ont été conditionnées avant leur utilisation afin de permettre le transport des protons. Les membranes ont d'abord été mises dans une solution 3% H₂O₂ bouillante pendant 1h afin de retirer les impuretés organiques. Par la suite, les membranes ont été rincées à l'eau déionisée et ont été mises dans une solution 0.5 M H₂SO₄ bouillante pendant 1 h. Cette étape vise à protonner la membrane. Finalement, les membranes ont été rincées à plusieurs reprises avec de l'eau déionisée avant d'être immergées dans de l'eau déionisée bouillante pendant 1h. Les membranes ont ensuite été conservées dans un bécher d'eau déionisée.

2.2 Techniques électrochimiques

Voltammétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (VC) est une technique non-destructive dans laquelle le potentiel appliqué varie entre les bornes E_1 et E_2 en fonction du temps [35] tel que présenté à la Figure 2.3a. Le graphique qui en découle présente le courant en fonction du potentiel (Figure 2.3b). La voltammétrie cyclique est grandement utilisée pour la caractérisation des électrodes. Elle peut être utilisée pour déterminer la capacitance d'une électrode, l'aire de surface réelle, l'activité d'un matériau pour une réaction donnée, etc. Dans le cadre de ce travail, la VC a été utilisée pour la mesure de la capacitance des électrodes pour caractériser l'activité intrinsèque des catalyseurs en milieu 0.1M KOH (Semiconductor grade, pellets, 99.99% trace metals basis) saturé en Ar, CO₂ et CO et pour déterminer la charge de réduction des oxydes dans le cas des catalyseurs Au_xCu_(100-x).

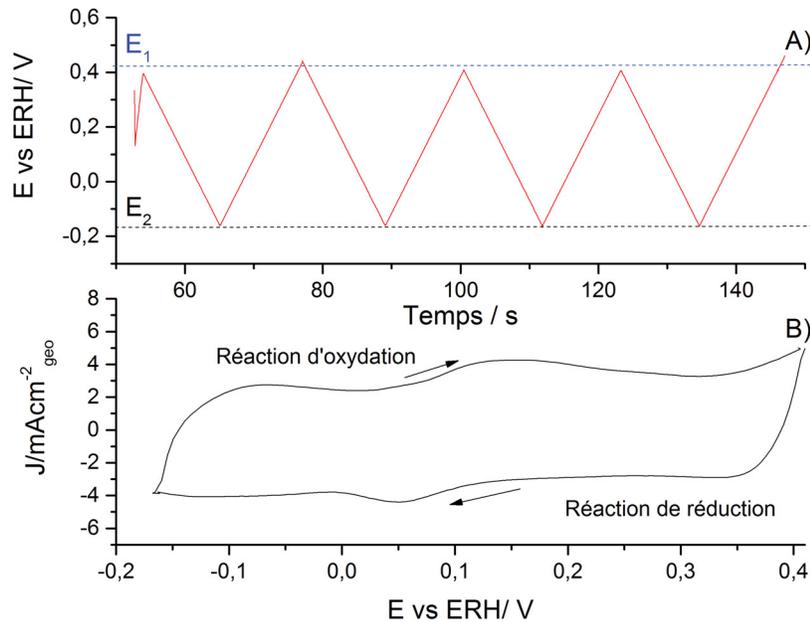


Figure 2.2 – Variation du potentiel entre les bornes E_1 et E_2 en fonction du temps à 100 mVs^{-1} (a) et densité de courant résultante en fonction du potentiel appliqué pour un échantillon de Cu mésoporeux recuit dans 0.1M KOH saturé en Ar après 3h d'électrolyse (b)

Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie (CP) consiste à appliquer un courant constant et à mesurer l'évolution du potentiel en fonction du temps [35]. Dans le cadre de ce travail de recherche, la CP a été utilisée comme technique de réduction des oxydes formés. La Figure 2.3a présente le courant appliqué et en b) la variation du potentiel en fonction du temps. La grande variation de potentiel observé à $t=90$ minutes représente le passage de la forme oxyde à la forme réduite. Une fois le métal sous sa forme réduite, c'est la REH qui a lieu.

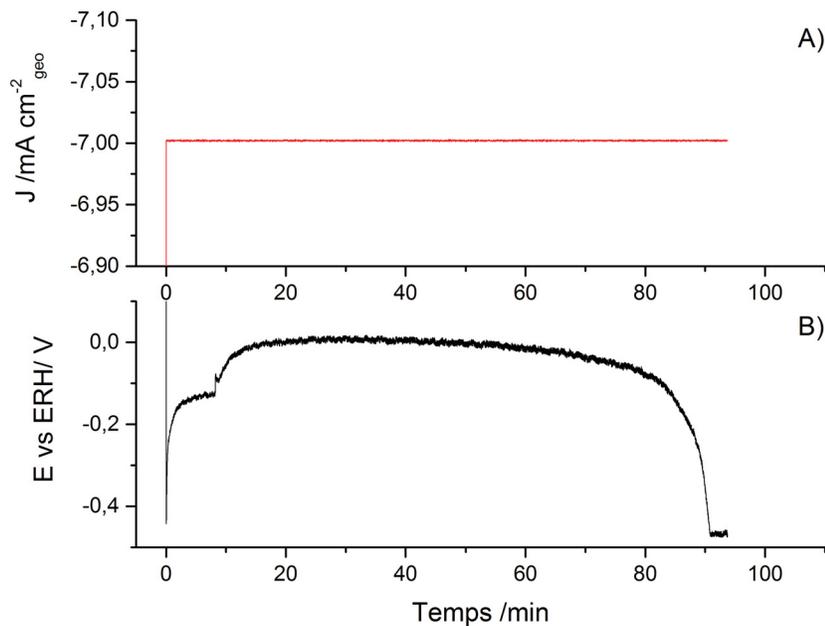


Figure 2.3 – Application d'un courant constant (a) et mesure du potentiel en fonction du temps (b) pour un échantillon de Cu mésoporeux dans 0.1M KOH

Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (CA) consiste plutôt à appliquer un potentiel constant (Figure 2.4a) et à observer la variation de courant en fonction du temps (Figure 2.4b) [35]. Elle a été utilisée pour les mesures d'activité et de sélectivité des catalyseurs pour la RRCO_2 et la RRCO . Elle permet d'évaluer et de comparer les performances des matériaux en fonction d'un potentiel fixe. En effet, la variation des espèces produites au cours de l'expérience ainsi que la densité de courant délivrée sont deux paramètres pouvant être évalués à l'aide de cette technique.

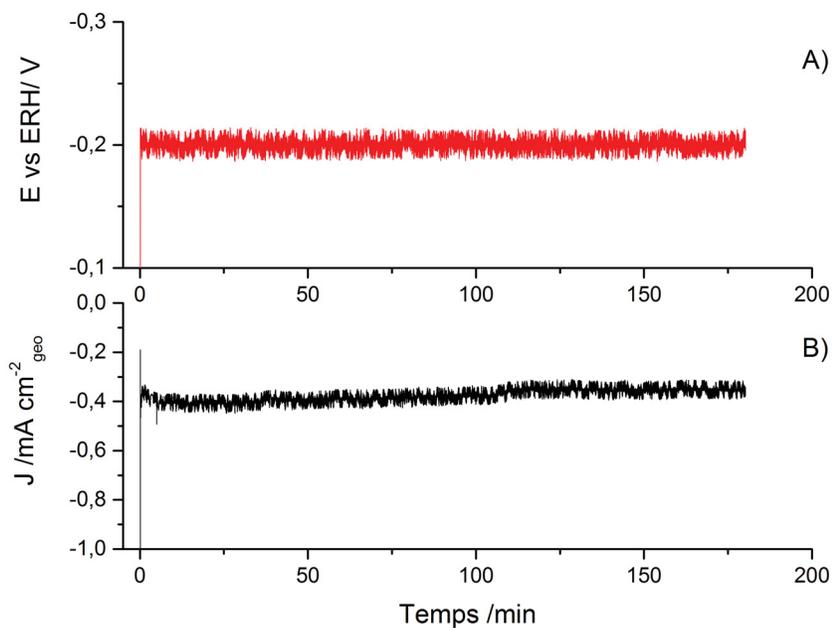


Figure 2.4 – Application d'un potentiel constant (a) et mesure du courant en fonction du temps (b) pour un échantillon de Cu mésoporeux recuit dans 0.1M KOH saturé en CO à -0.20V vs ERH

Interruption de courant

La technique d'interruption de courant a été utilisée afin de déterminer la résistance du montage électrochimique. L'interruption de courant repose sur la loi d'Ohm [35] :

$$E = RI \quad (2.2)$$

La Figure 2.5 représente le circuit équivalent d'un montage électrochimique :

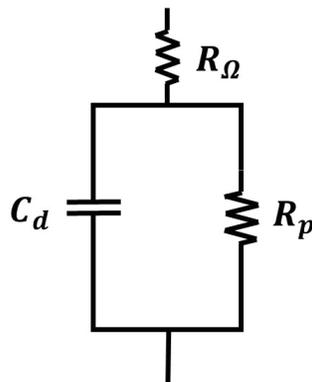


Figure 2.5 – Circuit Équivalent d'une cellule électrochimique, inspiré de [5]

Lorsqu'un courant est appliqué, le potentiel dans la résistance R_Ω est IR_Ω et IR_p dans la résistance R_p . Lorsque le courant est interrompu, le potentiel dans la résistance R_Ω chute rapidement à zéro alors que le voltage dans la résistance R_p diminuera tranquillement à cause de la présence du condensateur C_d . Avec une mesure de potentiel avant et immédiatement après la coupure de courant, il est alors possible de déterminer la valeur de R_Ω . En effet, la différence de potentiel, ΔE , tel que représenté sur la figure 2.6a permet, en divisant par le courant, d'obtenir la résistance du montage électrochimique. La Figure 2.6a montre que la variation de potentiel entre l'application et l'interruption de courant est de 0.15V. Sachant que le courant appliqué est de 0.005A (voir Figure 2.6b), il est possible de calculer à l'aide de la loi d'Ohm que la résistance R_Ω est égale à 30Ω

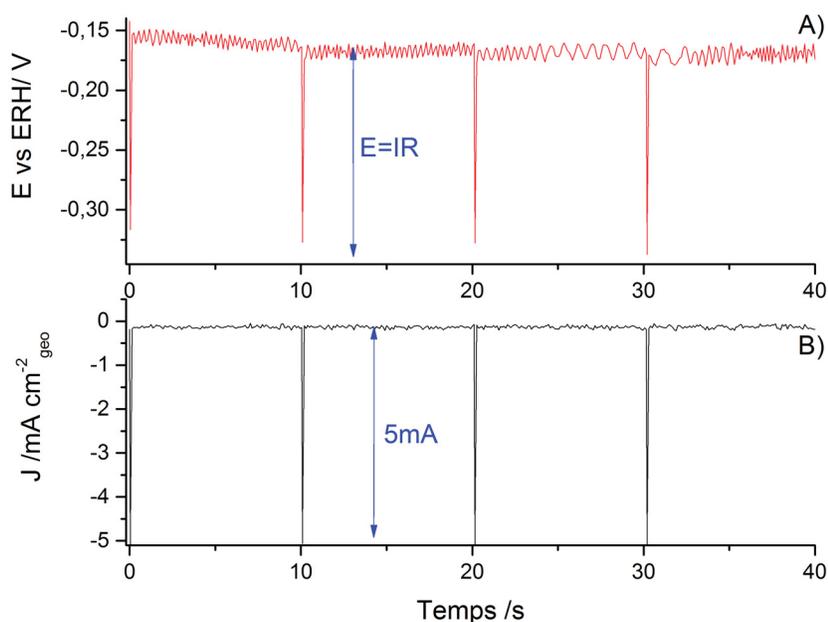


Figure 2.6 – Détermination de la résistance de solution via la mesure de la variation de potentiel (a) engendrée par l’application et l’interruption d’un courant (b) dans 0.1M KOH avec un échantillon de Cu mésoporeux recuit

2.3 Analyse des produits formés

Les produits issus de la réduction du dioxyde de carbone sont nombreux. Afin de quantifier la totalité des produits formés, des analyses en milieu gazeux et en milieu liquide ont été effectuées. L’analyse et la quantification des produits gazeux a été faite grâce à la chromatographie phase gazeuse (CPG) alors que c’est la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) qui a été utilisée pour les produits liquides.

2.3.1 Calibration des produits gazeux

Chromatographie phase gazeuse

La CPG est une technique analytique grandement utilisée puisqu’elle permet la séparation d’une large gamme de molécules en phase gazeuse. En chromatographie phase gazeuse, l’échantillon est injecté en tête de colonne et son élution dans la colonne est assurée par un flux de gaz inerte, soit d’hélium et d’argon dans notre cas. La colonne est composée

d'une phase stationnaire qui permet la rétention des molécules selon leur affinité pour celle-ci. Plus le composé a une grande affinité pour la phase stationnaire, plus son temps de rétention sera grand. Les molécules sont ainsi séparées dans la colonne avant de rencontrer le détecteur en fin de colonne [35]. Le chromatographe phase gazeuse utilisé est un Micro GC 490 (Agilent Technologies). Ce chromatographe possède deux colonnes et deux détecteurs afin de maximiser la quantité de produits pouvant être détectée. Les deux détecteurs utilisés sont des détecteurs à conductivité thermique (DCT) qui sont basés sur la mesure des variations de la conductivité thermique d'un flux gazeux [35].

Étalonnage des produits gazeux

La calibration de la CPG a été faite à l'aide d'un gaz standard (Air liquide, Mélange spécial) contenant un mélange de 20.2% H_2 , 0.5% CH_4 , 4.97% CO, 0.53% C_2H_4 et 0.53% C_2H_6 (voir Figure 2.7). Les différents produits ont été sélectionnés en fonction des données rapportées dans la littérature [1]. Avant chaque injection, la seringue est purgée de 4 à 5 fois avec de l'argon (Air liquide, 99.999%) afin de minimiser la présence d'air. L'injection de ce gaz standard permet de déterminer le temps de rétention et l'aire sous la courbe de chaque produit pour établir leur concentration respective. En connaissant l'intensité du pic associée au produit et en connaissant la concentration, il est ainsi possible de quantifier la concentration des produits formés lors de l'électrolyse.

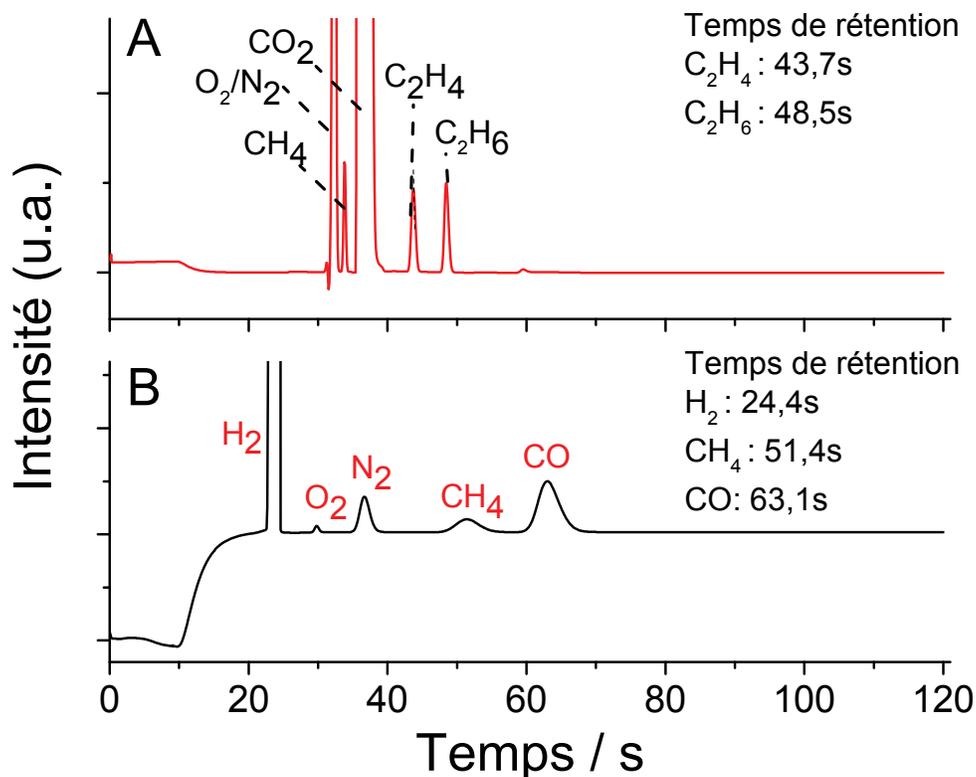


Figure 2.7 – Calibration de la CPG pour CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6 (a) et pour H_2 , CO et CH_4 (b)

Détermination du volume de gaz

La connaissance du volume de la phase aqueuse et gazeuse est essentielle à la quantification des produits formés. Alors que le volume de la phase aqueuse nécessite seulement la mesure du volume de l'électrolyte mis dans la cellule, la détermination du volume de la phase gazeuse demande un processus un peu plus complexe. La détermination du volume de la phase gaz de la cellule électrochimique a été faite à l'aide d'une électrode de platine dans un milieu $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ via la réaction d'évolution d'hydrogène. La Figure 2.8 représente la variation de l'aire sous le pic d'hydrogène en fonction de la charge passée :

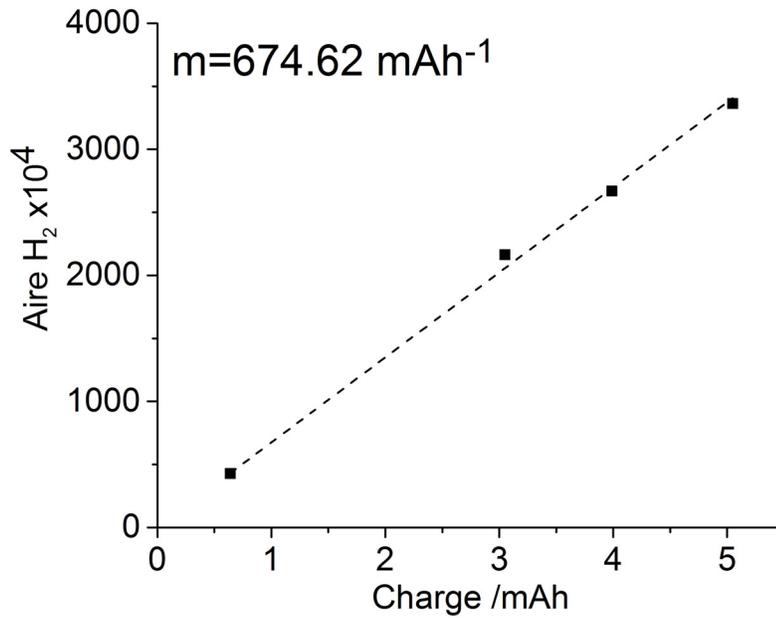


Figure 2.8 – Détermination de V_{gaz} à l'aide de la REH

Où la pente, m , est de 674.62 mAh^{-1} . Dans de telles conditions expérimentales, le seul produit formé est l'hydrogène. En considérant la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad (2.3)$$

Où R est la constante de Boltzmann (8.314 J/k/mol), T la température (295 K), P la pression (1.1 atm), n le nombre de mole et V le volume de gaz. À l'aide de la constante K définie comme :

$$K = \frac{[H_2(\text{standard})]}{A_{\text{standard}}} \quad (2.4)$$

Où $[H_2(\text{standard})]$ est la concentration en hydrogène dans le standard et A_{standard} l'aire sous le pic correspondant. Sachant que 2 électrons, représenté par z , sont échangés pour chaque molécule d'hydrogène formée, il est possible de déterminer le volume de gaz selon la formule :

$$V_{gaz} = K \times \frac{RT}{P_z} \times \frac{1}{m} \quad (2.5)$$

Où m est la pente de l'aire sous le pic H_2 en fonction de la charge passée. Le volume de gaz obtenu dans des conditions de température et pression ambiante décrit ci-dessus est de 11.6 mL.

2.3.2 Calibration des produits liquides

La spectroscopie RMN est une technique principalement connue et utilisée pour la détection de la structure moléculaire des composés. Cependant, elle peut aussi être utilisée comme technique de quantification.

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie RMN est basée sur la mesure d'absorption d'ondes électromagnétiques dans le domaine des radiofréquences (RF). Contrairement à d'autres techniques de spectroscopie, ce sont les noyaux qui absorbent les ondes électromagnétiques et non les électrons. Lorsque les molécules à analyser sont placées dans un analyte sous l'effet d'un champ magnétique intense, les noyaux absorbent une onde électromagnétique dans le domaine des RFs et sont ainsi amenés à un état d'énergie supérieur. La résonance magnétique du proton permet la quantification de toutes les espèces protonnées pouvant se trouver en solution et la grande plage de produits qu'il est possible d'analyser rend cette technique particulièrement attrayante.

Les spectres à haute résolution permettent de différencier l'environnement chimique des isotopes de même nature présents dans la structure. En effet, l'environnement chimique, c'est-à-dire les électrons et noyaux se trouvant dans le voisinage des protons, va modifier la fréquence de l'onde RF qui sera absorbée. Le déplacement chimique peut s'expliquer en fonction du blindage du noyau. Une diminution du blindage est observée lorsqu'il y a augmentation de l'électronégativité des espèces qui entourent le proton. Il y a donc une corrélation claire entre l'environnement chimique et le déplacement chimique. C'est aussi pourquoi le déplacement chimique d'un même isotope est différent dans des analytes de nature et de concentration différente [35].

La Figure 2.9 présente le spectre RMN d'un électrolyte issu d'une électroréduction du CO à $-0,25\text{V}$ vs ERH avec un catalyseur de cuivre mésoporeux.

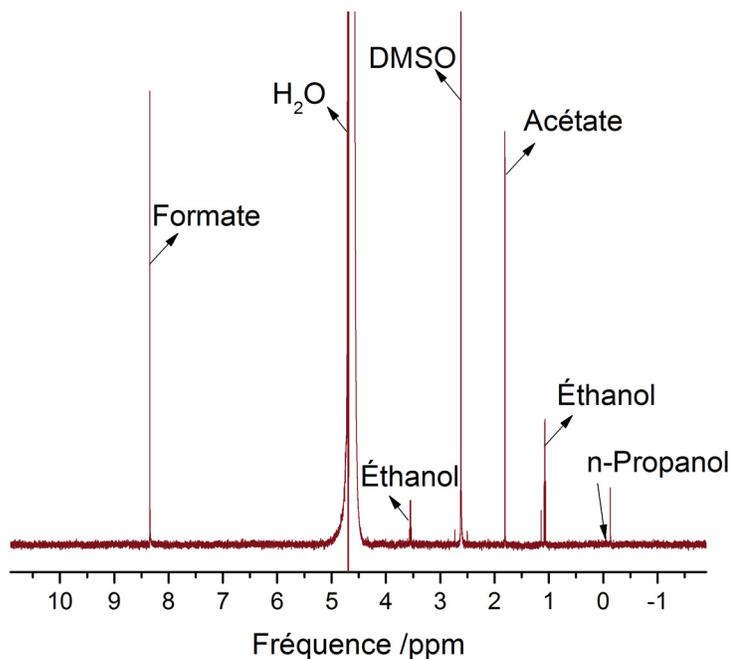


Figure 2.9 – Spectre RMN d'un électrolyte 0.1M KOH issu de l'électroréduction du CO à l'aide d'un catalyseur de Cu mésoporeux

Un spectre RMN représente l'intensité des pics en fonction de leur fréquence d'absorption. En fonction de l'aire de chaque pic il est possible d'établir une corrélation avec la concentration de l'espèce dans l'électrolyte.

Étalonnage des produits liquides

La préparation des échantillons pour la spectroscopie RMN doit être faite de manière rigoureuse afin d'assurer une reproductibilité des résultats. Pour ce faire, une procédure minutieusement étudiée a été suivie pour la quantification des produits liquides. Chaque échantillon analysé par spectroscopie RMN contenait :

250 μL d'analyte

25 μL 12mM de DMSO (Fisher Scientific, Bioreagent, 99.7%)

50 μL de D_2O (Fisher Scientific, Acros Organics, 99.8 atom%)

Le D_2O est utilisé pour l'alignement du champ magnétique du spectromètre alors que le diméthylsulfoxyde (DMSO) est utilisé à titre de standard interne. Tel que présenté sur la Figure, 2.9, le pic associé à la présence de DMSO est un bon choix dans ce cas-ci puisqu'il n'interfère pas avec les pics des autres produits.

L'analyte fait référence à l'électrolyte ou à une solution contenant une concentration connue de formate, d'éthanol, de n-propanol ou d'acétate. Afin de pouvoir quantifier chaque produit formé, une courbe de calibration a dû être faite pour tous les produits identifiés. Pour chaque produit, une corrélation entre l'aire de pic et la concentration en solution a été faite. À cet effet, un standard interne a dû être utilisé. Ce standard a été utilisé comme point de référence pour la mesure des aires de pic. Pour ce faire, le pic du DMSO a été intégré et sa valeur a été fixée à 1000 u.a.. Les aires des pics associés au formate, à l'éthanol, à l'acétate ou encore au n-propanol ont été déterminées en comparaison à ce dernier. Les bornes d'intégration des différents produits fixes sont données dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 – Bornes d'intégration des pics analysés par RMN^{1H}

Produits	Bornes d'intégration (ppm)
DMSO	2.74-2.48
Formate	3.34-3.30
Acétate	1.85-1.78
Éthanol	1.1-1.05
n-Propanol	0.81-0.74

La Figure 2.10 présente les courbes de calibration du n-propanol (a), du formate (b), de l'acétate (c) ainsi que de l'éthanol (d). La pente obtenue pour chaque espèce permet de calculer la concentration de cette espèce dans l'électrolyte une fois l'électrolyse terminée.

Un RMN 600MHz (Varian, Inova) a été utilisé pour les mesures de spectroscopie RMN.

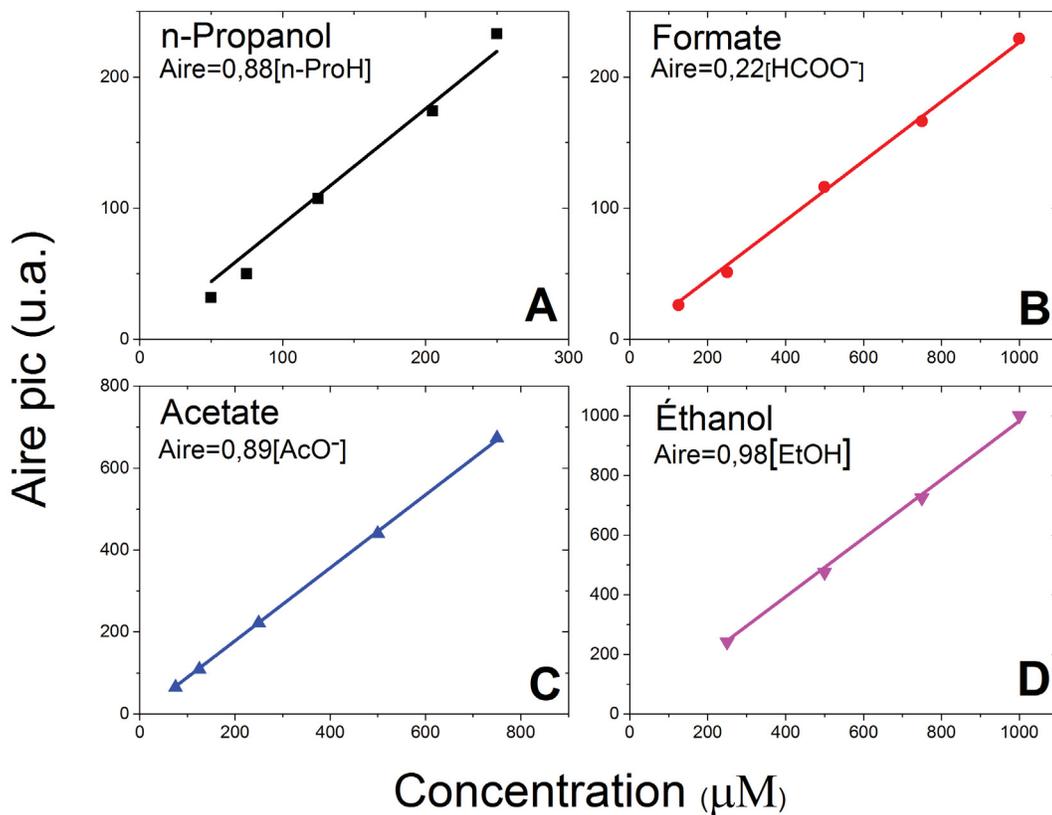


Figure 2.10 – Courbes de calibration du n-propanol (a), du formate (b), de l'acétate (c) et de l'éthanol (d) dans 0.1 M KOH

2.3.3 Évaluation de la sélectivité et de l'activité

L'évaluation de la sélectivité et de l'activité des catalyseurs sont les principaux moyens d'évaluer leur performance. D'une part, le catalyseur doit être sélectif pour la $\text{RRCO}_2/\text{RRCO}$, c'est-à-dire que le transfert d'électron doit mener principalement à la réduction du dioxyde du carbone ou du monoxyde de carbone et non à d'autres réactions parallèles tel que la REH. L'activité est aussi un critère important. En plus d'être sélectif, le catalyseur idéal doit aussi être capable de convertir une grande quantité de CO_2 .

La quantification des produits a été faite en fonction de la charge passée lors de la CA, de la concentration des produits gazeux et liquides et du nombre d'électron échangé pour la formation de chacune des espèces. Le nombre d'électron échangé pour chacune des espèces formés dans le cadre de ce travail de recherche est présenté à la Table 1.2.

Sélectivité

Quantification des produits gazeux

La première étape de la quantification des produits gazeux est le calcul du nombre de moles de chacun des produits qui ont été formés pendant l'électrolyse.

$$n_i = A_i \times K \times \frac{PV}{RT} \quad (2.6)$$

Où n_i est le nombre de mole de l'espèce i et A_i est l'aire sous le pic de l'espèce i issue de l'électrolyse. Comme il est présenté ci-dessus, il suffit simplement de calculer la concentration de l'espèce associé à l'aire sous le pic obtenue par CPG et de multiplier cette concentration par le volume de gaz de la cellule, soit 11.6mL. La charge Q_i peut ensuite être calculée à partir de la loi de Faraday :

$$Q_i = n_i z_i F \quad (2.7)$$

où F la constante de Faraday ($F=96\ 485\ \text{C/mol}$).

Quantification des produits liquides

La démarche permettant la quantification des produits liquides est similaire à celle utilisée pour la quantification des produits contenus dans la phase gazeuse. La pente obtenue à partir de la courbe de calibration de chaque produit permet de déterminer la concentration de ce produit dans l'électrolyte selon l'équation suivante :

$$[i] = \frac{A_i}{m_i} \quad (2.8)$$

La charge peut ensuite être calculée :

$$Q_i = [i]V_l z_i F \quad (2.9)$$

La détermination de l'efficacité faradique associée à la formation de l'espèce i peut être faite en faisant le rapport de la charge associée à i divisé par la charge totale passée durant l'électrolyse :

$$EF_i(\%) = \frac{Q_i}{Q_{tot}} \times 100 \quad (2.10)$$

La détermination de l'efficacité faradique totale implique une simple addition des efficacités faradiques associées à chacun des produits détectés :

$$EF_{tot}(\%) = \sum_{EF=i}^n EF_i(\%) \quad (2.11)$$

L'efficacité faradique totale des électrolyses devrait toujours être égale à 100%. Une valeur inférieure signifie que tous les produits n'ont pas été quantifiés.

Activité

Une autre méthode souvent utilisée dans la littérature afin de comparer les différents catalyseurs est la densité de courant partielle. En effet, le courant associé exclusivement à la réduction du CO_2/CO est un autre indicateur de la performance. Pour ce faire, il suffit de multiplier le courant total à l'efficacité faradique associée à la réduction du CO_2 ou du CO :

$$J_{CO_2/CO} = J_{tot} \times EF(\%)_{CO_2/CO} \quad (2.12)$$

2.4 Technique de déposition physique

2.4.1 Principe de fonctionnement de l'ablation laser pulsé

L'appareil permettant l'ablation laser pulsé (ALP) est relativement simple. La déposition se fait à l'aide d'un laser ultraviolet (248 nm) dans une enceinte sous vide. Le laser envoie des pulses d'énergie nanoseconde en direction d'une cible composée de l'espèce qu'on veut déposer. Une lentille de quartz située devant l'enceinte permet de déterminer la grosseur de la tache focale. La cible se trouve sur un porte cible muni d'un moteur permettant sa rotation. Lors de l'interaction du faisceau laser avec la cible, l'énergie cinétique du laser est transformée en énergie thermique. Si l'énergie du rayonnement incident est suffisante, le matériau de la cible ne pourra absorber l'énergie thermique provenant du laser et il sera ablaté. Il y a alors création d'un plasma composé d'ions, d'électrons et d'espèces atomiques neutres. Tel qu'illustré à la Figure 2.11, ce plasma sera propulsé et ira frapper le substrat situé en face de la cible pour s'y déposer. Le porte substrat est muni d'un élément chauffant permettant de moduler sa température. Finalement, l'enceinte de déposition contient une entrée de gaz permettant de faire varier la pression et la nature du gaz s'y trouvant.

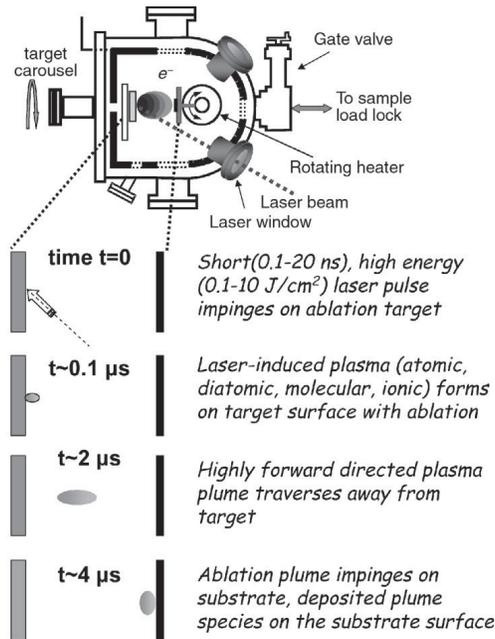


Figure 2.11 – Schéma de l'enceinte utilisée pour l'ablation laser pulsé, tiré de [6]

2.4.2 Paramètres de déposition

L'ALP permet la synthèse d'un large éventail de matériaux par la variation de paramètres associés aux pulses lasers, à la cible, à la pression et à la nature du gaz dans l'enceinte de déposition. Les paramètres variables ayant un impact sur le film mince déposé et étant associés au pulse laser sont la durée d'impulsion, la longueur d'onde du laser, la fréquence de déposition et la fluence, qui représente l'énergie (J) par aire du faisceau frappant la cible (m^2). La fluence ou la densité énergétique du laser est l'élément déterminant dans la création du plasma. En effet, la fluence permettant la création du plasma dépend du coefficient d'absorption de l'élément qui compose la cible et donc de la longueur d'onde du faisceau laser. Afin que l'ablation du composé soit possible, le coefficient d'absorption optique du matériau à déposer doit être élevé permettant ainsi une atténuation rapide du faisceau qui l'empêchera de traverser la cible. Plus la fluence est élevée, plus la quantité de matière déposée sera importante et plus l'énergie cinétique des espèces le sera aussi.

La nature et la morphologie de la cible et du substrat sont déterminées en fonction du but de l'expérience. La cible est constituée du ou des matériaux qu'on désire déposer alors que le substrat sera davantage sélectionné en fonction de la microstructure souhaitée. Afin de favoriser la croissance d'un film ayant une orientation préférentielle, il est possible d'utiliser un substrat favorisant l'épitaixie. La nature des matériaux composant le substrat peut aussi venir modifier la structure du film déposé. En effet, l'affinité du métal déposé pour le substrat (tension de surface) et la différence entre la distance interatomique du matériau du substrat et du métal déposé sont d'autres paramètres importants dans la sélection d'un substrat pour favoriser la croissance d'une structure préférentiellement orientée. Finalement, la température du substrat pendant le dépôt joue aussi un rôle important puisqu'elle joue sur la mobilité des espèces qui arrivent à la surface du substrat. La température peut être modulée à l'aide d'un thermocouple en contact avec le porte substrat.

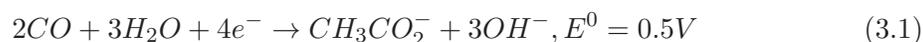
L'ALP peut ce faire sous vide ultra poussé ou en présence d'un gaz. Le gaz peut être inerte et influencer la fluence des particules ou peut être réactif et réagir avec le plasma pour être incorporé au film. Les gaz souvent retrouvés pour ce type d'utilisation sont respectivement l'hélium et l'argon ou l'oxygène et le diazote.

Pour plus d'information sur l'ablation laser pulsé, veuillez consulter le livre de Robert Eason intitulé *Pulsed laser deposition of thin films : applications-led growth of functional materials* [6].

Chapitre 3 : Hydrogénation électrochimique du CO et comparaison des performances du cuivre électropoli, mésoporeux et mésoporeux dérivé d'oxyde

Les résultats rapportés dans la littérature montrent que plusieurs métaux sont capables de réduire le CO₂ en CO [36]. Cependant, Cu est le seul métal capable de réduire CO₂ au-delà de CO et de produire des hydrocarbures tels que le méthane et l'éthylène et des alcools tels que l'éthanol et le n-propanol [1]. La production de ces produits carbonés à partir du Cu est toutefois limitée par la grande surtension qui doit être appliquée et la faible densité de courant partielle des produits de type C₂.

Dans le but d'approfondir les connaissances de la conversion du CO₂ en produits C₂ dans cette réaction, l'étude de la formation de produits C₂ à partir de CO, un intermédiaire clef, est d'un grand intérêt. Quelques études portant sur la réduction du CO sur des catalyseurs de cuivre dans le but de comprendre les conditions expérimentales favorisant le couplage C-C ont été menées [2],[37], [38]. Lors de ces études, il a été rapporté que la réduction du CO à la surface du Cu donne des produits C₂ tels que AcO⁻ et EtOH comme produits liquides et majoritaires, et C₂H₄ et C₂H₆ comme produits gazeux et présents à l'état trace. Les deux réactions principales ayant lieu à la surface du catalyseur de Cu sont donc :



Outre la nature du catalyseur, il a été démontré que la présence de défauts tels que la présence de marches ou de trous engendrés par la rugosification de la surface était favorable à l'adsorption des atomes d'hydrogènes [39]. Une étude menée par Norskov *et al.* [25] a aussi démontrée que la forte présence de sites non-coordonnés était favorable pour la production d'hydrocarbures. Dernièrement, une étude a démontré la grande activité d'un catalyseur de Cu issue de la réduction d'un oxyde. L'environnement contraint causé par la présence de joints de grain semble être la raison expliquant l'amélioration des performances de ce type de matériau [38].

À la lumière de ces résultats, un cuivre mésoporeux obtenu par électrodéposition a été testé et les paramètres du recuit thermique pour l’obtention d’un oxyde de cuivre ont été modulés afin d’optimiser les performances pour la réduction du CO. Finalement, afin de pouvoir comparer l’impact positif de la formation de structures poreuses, une feuille de cuivre électropoli a aussi été testée pour la réduction du CO.

3.1 Préparation des échantillons

Électrodéposition

Dans la littérature, il est possible de constater que la synthèse de structure mésoporeuse est possible pour une grande variété de métaux [40], [41], [42], [43]. Ces structures mésoporeuses sont synthétisées via l’utilisation d’un substrat étant relativement actif pour la REH tel que le Pt, Au ou Cu. Tel que présenté à la Figure 3.1, lorsqu’un courant est appliqué entre l’anode et la cathode, le métal se dépose et simultanément, l’évolution d’hydrogène a lieu.

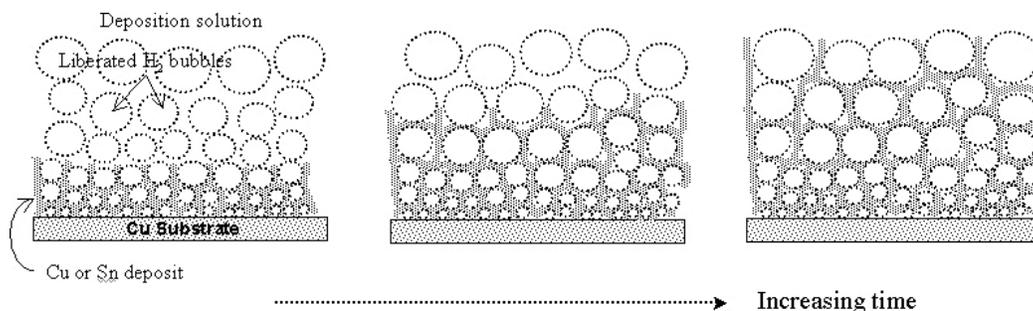


Figure 3.1 – Description simplifiée du mécanisme de formation du Cu mésoporeux, tiré de [7]

La formation de bulles d’hydrogène engendre la déposition du métal en contour de ces bulles et donne lieu à la formation d’une structure poreuse. Plusieurs paramètres influent sur la structure formée en modifiant le diamètre des pores et l’épaisseur des murs. Parmi ces paramètres, il y a la concentration en $[Cu^{+2}]$ et en $[H^+]$ du bain de dépôt, la nature du substrat, la densité de courant appliqué, le temps de déposition et le positionnement de l’anode et de la cathode [44].

Le ratio $[\text{Cu}^{+2}]/[\text{H}^+]$ influe sur la densité et la porosité du film électrodéposé. Lorsque la concentration en Cu^{+2} est trop importante, le film obtenu est dense et la formation de pores est peu, voire pas observée. Lorsque la concentration en Cu^{+2} est plus faible, il y a alors appauvrissement en ions Cu^{2+} dans la couche de diffusion et les ions Cu^{+2} viendront se déposer à un taux plus faible laissant le temps aux bulles de gaz de se former.

Le substrat doit être choisi en fonction de son habileté à évoluer l'hydrogène. En effet, la taille et le nombre de bulles d'hydrogène formées à la surface du substrat influencera la structure du métal déposé [7], [44] en jouant sur sa porosité. De plus, la densité de courant appliquée engendre une modification au niveau des pores qui sont formés. Il a été observé que plus la densité de courant est élevée, plus le diamètre des pores et l'épaisseur des murs était petite [44]. En effet, pour de plus petites densités de courant, moins de H_2 est formé en surface comparé au taux de réduction des ions Cu^{2+} . En revanche, plus la densité de courant appliquée est grande, plus la REH est importante comparée à la vitesse de déposition du cuivre, et plus la taille des pores diminue. Un long temps de dépôt est synonyme d'une augmentation de la taille des pores puisque les bulles de H_2 ont davantage le temps de coalescer. Finalement, l'anode et la cathode doivent être placées de manière à favoriser la formation d'un dépôt uniforme, et non pas exclusivement sur les bords du substrat.

Dans le cadre de cette étude, la formation de structures mésoporeuses a été réalisée à partir d'une feuille de cuivre. Le cuivre évolue l'hydrogène a des surtensions relativement faibles ce qui permet la formation de bulles d'hydrogène en surface et donc la formation d'une structure poreuse. De plus, comme le cuivre fraîchement électrodéposé évolue aussi de l'hydrogène, la formation d'une nanostructure est aussi favorisée [7], [44].

Avant l'électrodéposition du cuivre, le substrat de cuivre (0.1 mm thick, 2 cm², Sigma Aldrich, Puratronic, 99.9999% metals basis) a été électropoli. Pour ce faire, un potentiel de 2.1 V a été appliqué entre le substrat et un grillage de Pt dans une solution d'acide phosphorique 85% (ACS Certified, Fisher) pendant 5 min. Une fois l'électropolissage terminé, la feuille de cuivre a été rincée à l'eau déionisée. L'électrodéposition du cuivre pour l'obtention d'une morphologie en nid d'abeille a été optimisée en faisant varier les paramètres énumérés ci-dessus. Les conditions expérimentales optimales utilisées pour tous les dépôts de cuivre mésoporeux (Cu_{mm}) sont les suivantes :

Électrolyte : 0.1 M CuSO₄ (Alfa Aesar, CuSO₄.5H₂O, 99.9%) + 0.5 M H₂SO₄

Distance anode-cathode : 3 mm

Densité de courant : -0.8 A/cm_{geo}²

Temps de déposition : 90 s

Recuit et électroréduction

Une fois électrodéposé, certains échantillons de cuivre mésoporeux ont été recuits (Cu_{mr}) à l'air dans un four à moufle (Sentro Tech, model ST-1600C-666). Quatre protocoles différents ont été suivis (voir Table 3.1).

Tableau 3.1 – Procédures de recuit pour Cu_{mr1}, Cu_{mr2}, Cu_{mr3} et Cu_{mr4}

Échantillons	Étapes du recuit (min)		
	20°C → 500 °C	500 °C	500 °C → 20 °C
Cu _{mr1}	30	45	210
Cu _{mr2}	30	1	210
Cu _{mr3}	30	1	90
Cu _{mr4}	30	1	<i>Quenché à l'air</i>

Avant d'être caractérisés, ces échantillons ont été réduits dans une solution 0.1 M KOH en appliquant un courant de -7 mA/cm_{geo}².

3.2 Caractérisation physique de la surface

3.2.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (Jeol JSM-6300F) a été utilisée afin de caractériser les différentes structures mésoporeuses. La Figure 3.2 illustre un échantillon typique de cuivre mésoporeux (Cu_{mm}) obtenu selon le protocole mentionné ci-dessus.

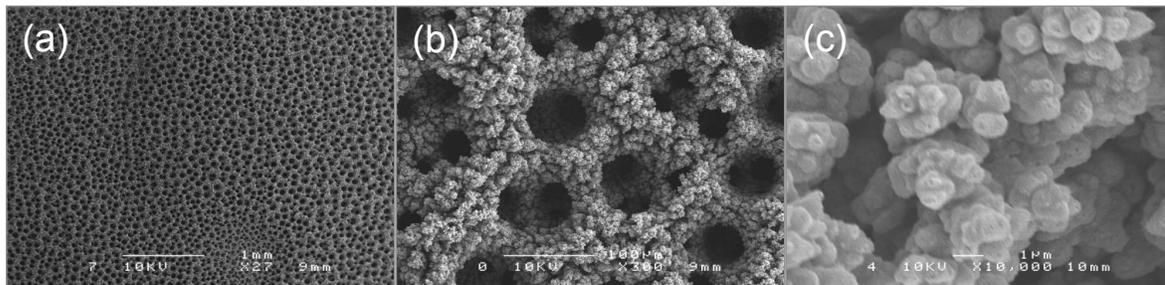


Figure 3.2 – Images MEB d’une structure de Cu_{mm} à un grossissement de $\times 27$ (a), $\times 300$ (b) et $\times 10\,000$ (c)

La Figure 3.2a montre bien que la structure en nid d’abeille est uniforme sur toute la surface du substrat. À plus gros grossissement (Figure 3.2b), il est possible d’observer des pores dont le diamètre varie de 30 à $70\ \mu\text{m}$. L’épaisseur des murs entre les pores varie de 35 à $65\ \mu\text{m}$. Une nanostructure créée par l’évolution d’hydrogène qui a lieu sur le cuivre nouvellement déposé est observé sur les murs. Finalement, la Figure 3.2c permet d’observer plus en détail la nanoporosité formée. À partir de cette image, la taille des grains peut être estimée à environ $\sim 1\ \mu\text{m}$.

La Figure 3.3 montre une vue de la tranche de l’échantillon. On y observe que le Cu mésoporeux est déposé de part et d’autre du substrat.

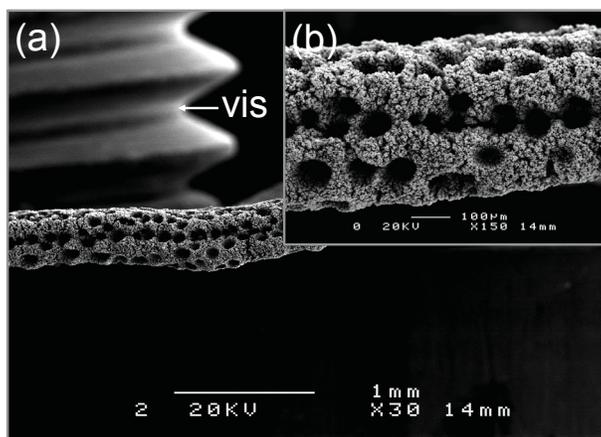


Figure 3.3 – Image MEB de la tranche d’un échantillon de Cu mésoporeux lorsque $t_{\text{depot}}=90\text{s}$ et $J=-0,8\ \text{A}/\text{cm}^2$ à un grossissement de $\times 30$ (a) et $\times 150$ (b)

Environ $100 \mu\text{m}$ de Cu mésoporeux a été déposé de chaque côté du substrat, lui-même d'une épaisseur de $100 \mu\text{m}$. La formation d'un dépôt épais et poreux prouve qu'une morphologie complexe peut être obtenue grâce à ce protocole sans qu'un affaissement de la structure ne se produise.

La Figure 3.4 présente 3 grossissements différents d'une structure typique de Cu mésoporeux recuit (Cu_{mr4}) après avoir été réduit à $-7 \text{ mA}/\text{cm}_{geo}^2$.

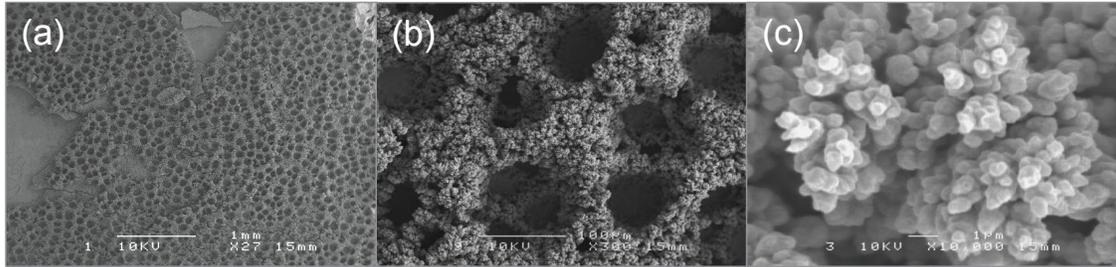


Figure 3.4 – Images MEB d'une structure de Cu mésoporeux recuite et réduite (Cu_{mr4}) à un grossissement de x27 (a), x300 (b) et x10 000 (c)

La Figure 3.4a montre que l'uniformité du dépôt a été affectée par le recuit. Le Cu étant davantage friable après recuit, il arrive que certaines parties de la couche de cuivre ayant été oxydée puis réduite se détachent. Il est aussi possible d'observer que la nanoporosité présentée ici semble plus fine que celle présente à la Figure 3.2b. Finalement, la Figure 3.4c permet d'observer que la taille des grains après recuit est plus petite, avec un diamètre de $\sim 0.6 \mu\text{m}$. En comparant les images MEB du Cu mésoporeux avant et après recuit, une augmentation de la rugosité après recuit et réduction est observée. Lors du recuit thermique de l'échantillon de Cu, des atomes d'oxygène ont diffusés dans le cuivre, permettant la formation d'oxyde de Cu. En réduisant cet oxyde, le retrait des atomes d'oxygène engendre la formation de sites ayant un faible degré de coordination, ce qui augmente la surface exposée.

3.2.2 Diffraction des rayons X

L'analyse de la structure cristallographique des divers échantillons de Cu a été faite par diffraction des rayons X (DRX). Les structures cristallines de Cu_{mf} , Cu_{mm} , Cu_{mm} oxydé et réduit avant (noir) et après (violet) électroréduction du CO à -0.25 V vs ERH sont présentées à la Figure 3.5.

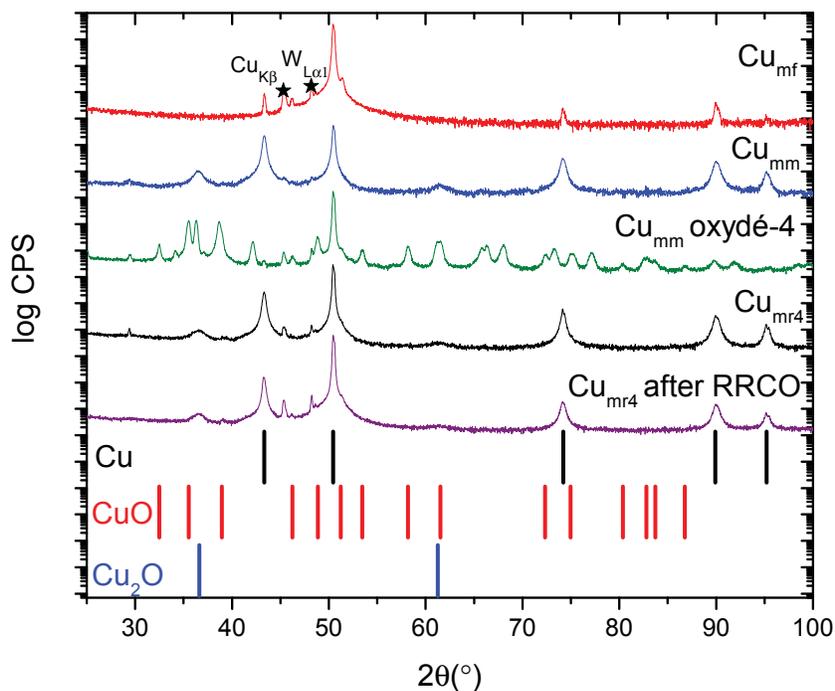


Figure 3.5 – Patron DRX de l'échantillon de Cu_{mf} (rouge), Cu_{mm} (bleu), Cu_{mm} oxydé (vert) et Cu_{mr4} (noir) après électrolyse dans 0.1 M KOH saturé en CO, à -0.25 V, (ref. : JCPDS 03-065-9743 (Cu), 01-077-0199 (Cu_2O) et 01-080-1268 (CuO))

Le patron DRX de Cu_{mf} (rouge) présente un pic intense associé au Cu(200) à 50.5° qui révèle une orientation préférentielle selon l'axe (100). Le spectre XRD lorsque du cuivre mésoporeux est électrodéposé sur la feuille de cuivre électropoli présente des pics associés à une structure polycristalline. En effet, un pic intense associé au Cu(111) à 43.4° ainsi que des pics à 74.1 , 90.0 et 95.2° associés au Cu(220), Cu(311) et Cu(222) sont observés. Le

pic plus intense à 50.5° associé au plan (200) provient du substrat (feuille de Cu). Deux pics provenant de l'orientation (111) et (220) du Cu_2O proviennent de l'oxydation de la surface de l'échantillon une fois l'échantillon exposé à l'air après l'électrodéposition du Cu mésoporeux dans 0.5 M H_2SO_4 . Le patron de Cu_{mr4} avant et après la RRCO à -0.25 V présente typiquement les mêmes pics que ceux qui ont été observés avec Cu_{mm} , mais avec des intensités différentes. Les pics à 45.3° et 48.2° présents sur la majorité des patrons de diffractions sont respectivement les lignes spectrales de $\text{Cu}_{K\beta}$ et $\text{W}_{L\alpha1}$.

L'analyse de la structure de Cu_{mm} oxydé selon la procédure 4 (voir Tableau 3.1) et réduit (Cu_{mr4}) présente principalement des pics associés à la présence de CuO et quelques pics associés à la présence de Cu_2O . Comme la DRX analyse aussi le coeur de l'échantillon, la présence presque exclusive de pics de CuO indique que le recuit à 500°C engendre la formation d'un oxyde de cuivre épais.

Dans le but de comparer l'intensité des pics de l'échantillon Cu_{mm} et Cu_{mr4} avant électroréduction, les intensités de pics ont été normalisées selon Cu(200) dont la valeur a été fixé à 100 et les intensités relatives des autres pics sont présentés à la Table 3.2.

Tableau 3.2 – Comparaison de l'intensité des pics de Cu pour Cu_{mm} et Cu_{mr4}

	Cu (111)	Cu (200)	Cu (110)	Cu (311)	Cu (222)
Cu_{mm}	38.6	100	5.3	4.1	1.8
Cu_{mr4}	9.5	100	2.0	1.1	0.5

La différence majeure observée à partir du Tableau 3.2 est la plus grande intensité du pic Cu(111) présent sur le patron DRX de Cu_{mm} .

3.3 Caractérisation électrochimique de la surface

Réduction électrochimique de l'oxyde formé

Les échantillons ont aussi été caractérisés par voie électrochimique. Tel que mentionné ci-dessus, les échantillons recuits ont été réduits à -7 mA/cm_{geo}^2 . La Figure 3.6 illustre la variation du potentiel en fonction du temps. Le plateau à -0.08 V se trouvant au début de la CP est associé à la réduction de l'oxyde de cuivre, et est observé pour tous les échantillons de type Cu_{mr} . Comme la diffusion des atomes d'oxygène se fait rapidement au sein de la structure, le potentiel en surface est constant tant qu'assez d'atomes d'oxygène diffusent en surface pour garder la composition identique. Lorsque l'échantillon s'appauvrit en oxygène, une chute rapide de potentiel est observée avant d'atteindre un autre plateau entre -0.55 V et -0.60 V , où c'est alors la REH qui a lieu. Cette chute drastique confirme la migration rapide des atomes d'oxygène dans la structure vers la surface. La chute de potentiel associée à la réduction de l'oxyde de cuivre n'a pas lieu au même moment pour tous les échantillons. En effet, le temps de réduction de l'oxyde varie selon $\text{Cu}_{mr4} < \text{Cu}_{mr3} < \text{Cu}_{mr2} < \text{Cu}_{mr1}$. À titre comparatif, 30.4 C doivent être passés pour réduire l'oxyde de l'échantillon Cu_{mr4} alors que 35.4 C sont nécessaires pour réduire Cu_{mr1} , ce qui représente une variation de 16% par rapport à la charge de Cu_{mr4} .

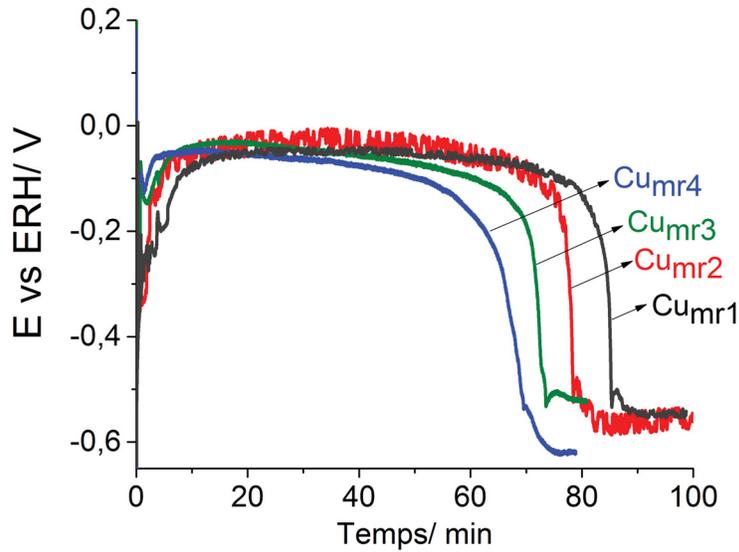


Figure 3.6 – Courbes de réduction des oxyde pour Cu_{mr1} , Cu_{mr2} , Cu_{mr3} et Cu_{mr4} dans 0.1 M KOH lorsque $J=-7 \text{ mA}/\text{cm}_{geo}^2$

Le temps de réduction de l'oxyde de cuivre étant plus long pour Cu_{mr1} , cela indique qu'une plus grande quantité d'atomes d'oxygène ont eu le temps de diffuser dans la structure, ce qui explique qu'une plus grande charge doit être passée pour se départir de tous les atomes d'oxygène présents. La formation d'oxyde de cuivre plus importante pour Cu_{mr1} versus Cu_{mr4} correspond au temps de recuit qui est aussi plus long pour Cu_{mr1} comparé à Cu_{mr4} .

Mesure de la capacitance

Afin de mesurer la capacitance d'une feuille de Cu électropoli (Cu_{mf}) d'un cuivre mésoporeux (Cu_{mm}) et d'un cuivre mésoporeux oxydé puis réduit (Cu_{mr4}), des voltammétries cycliques entre -0.16 V et 0.41 V pour des vitesses de balayage de 10, 20, 50 et 100 mVs^{-1} ont été faites. La Figure 3.7a présente les VCs de Cu_{mf} dans 0.1 M KOH saturé en Ar. Ces VCs ont été utilisées pour mesurer la capacitance.

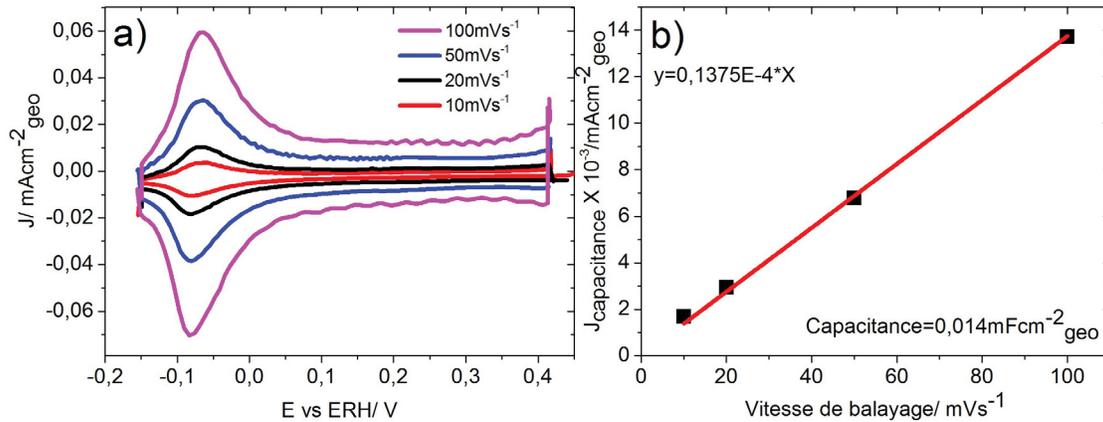


Figure 3.7 – Voltammétries cycliques faites dans 0.1 M KOH saturé en Ar après électropolissage à 10, 20, 50 et 100 mV^{-1} (a) et détermination de la capacitance à partir de la mesure de la densité de courant à 0.3 V en fonction de la vitesse de balayage (b) pour un échantillon Cu_{mf}

Afin de mesurer la capacitance, le courant à un potentiel donné doit être tracé en fonction de la vitesse de balayage. Le potentiel auquel sera lue le courant doit être un potentiel auquel aucun processus faradique n'a lieu [5]. Le potentiel qui semble le plus approprié pour les 3 échantillons est 0.3 V. La pente de la droite obtenue après avoir tracé le courant en fonction de la vitesse de balayage donne la capacitance de l'échantillon. La pente issue du courant à 0.3V en fonction de la vitesse de balayage pour cet échantillon est de $0.1375 \times 10^{-4} \text{ F/cm}_{geo}^2$, ce qui indique que la capacitance est de $0.014 \text{ mF/cm}_{geo}^2$ (voir Figure 3.7b).

La même procédure a été appliquée pour l'échantillon Cu_{mm} . Tel qu'il peut être observé sur la Figure 3.8, les courants pour les mêmes vitesses de balayage sont grandement supérieurs à ce qui a été obtenu pour la feuille de cuivre :

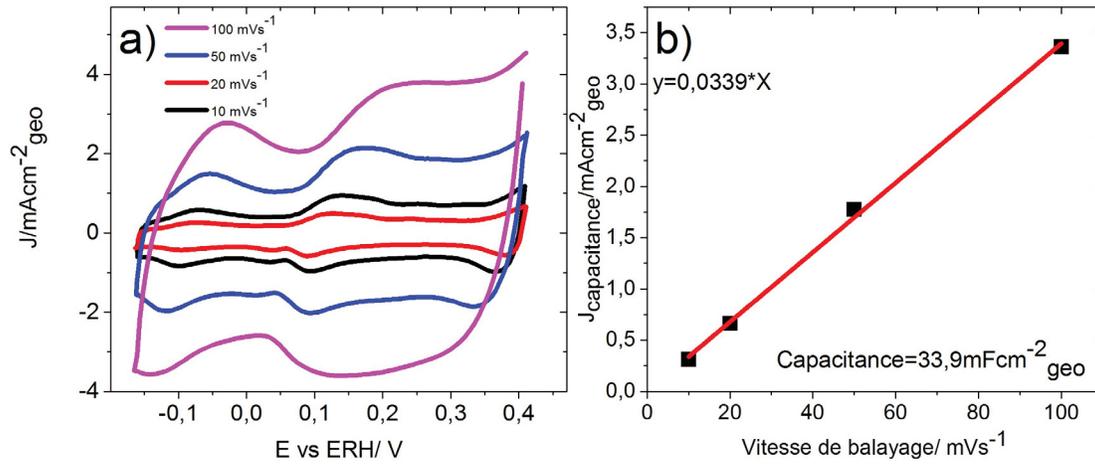


Figure 3.8 – Voltammétries cycliques faites dans 0.1 M KOH saturé en Ar après électropolissage à 10, 20, 50 et 100 mV^{-1} (a) et détermination de la capacitance à partir de la mesure de la densité de courant à 0.3 V en fonction de la vitesse de balayage (b) pour un échantillon Cu_{mmm}

La valeur de capacitance mesurée avec Cu_{mmm} est de 33.9 mF/cm^2_{geo} . Il n'est pas surprenant d'observer une valeur de capacitance supérieure à ce qui a été obtenue pour la feuille de cuivre compte tenu de la morphologie de ces échantillons (voir Figure 3.2). Finalement, la capacitance a aussi été mesurée pour le Cu mésoporeux recuit et réduit Cu_{mr4} .

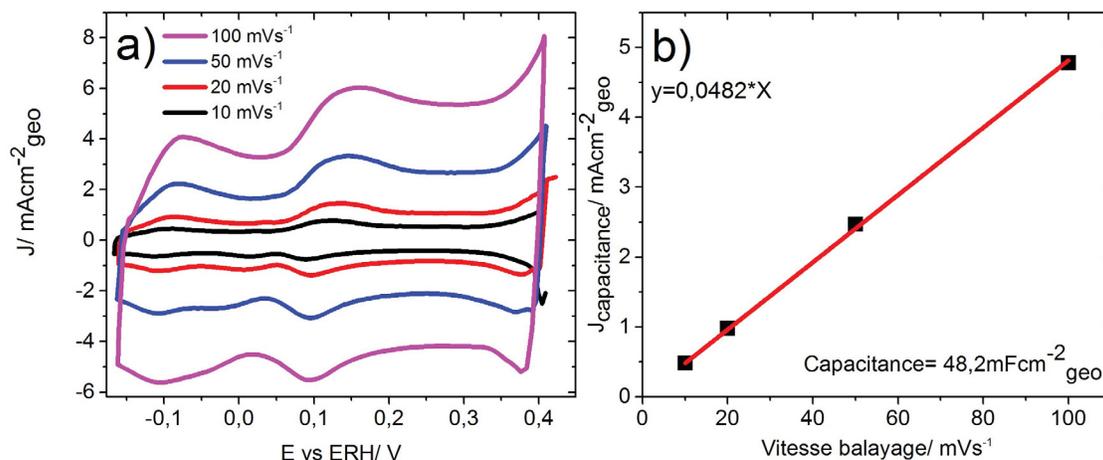


Figure 3.9 – Voltammétries cycliques faites dans 0.1 M KOH saturé en Ar après électropolissage à 10, 20, 50 et 100 mVs^{-1} (a) et détermination de la capacitance à partir de la mesure de la densité de courant à 0.3 V en fonction de la vitesse de balayage (b) pour un échantillon Cu_{mr4} après réduction de l'oxyde

La Figure 3.9 montre que la valeur de capacitance obtenue à partir des VC en milieu KOH est de $48.2 \text{ mF/cm}_{geo}^2$. L'augmentation de la porosité induite par l'oxydation et la réduction du Cu mésoporeux observé par MEB, est confirmée par électrochimie. En effet, la capacitance de Cu_{mr4} est x1.4 celle qui a été mesurée pour Cu_{mm} .

Les valeurs de capacitances de Cu_{mf} , Cu_{mm} et Cu_{mr4} avant et après électrolyse à -0.25 V vs ERH dans une solution 0.1 M saturé en CO ont été mesurées et sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.3 – Valeurs de capacitance pour Cu_{mf} , Cu_{mm} et Cu_{mr4} avant et après RRCO à -0.25 V vs ERH pendant 3 heures

Échantillons	Capacitance (mF/cm^2)	
	Avant RRCO	Après RRCO
Cu_{mf}	0.014	0.29
Cu_{mm}	22.5	33.9
Cu_{mr4}	58.1	48.2

Le Tableau 3.3 montre une augmentation de la capacitance après la RRCO pour les échantillons Cu_{mf} et Cu_{mm} . Cela signifie que la réduction du CO contribue à rugosifier la surface. Pour l'échantillon Cu_{mr4} , l'échantillon le plus rugueux, c'est le phénomène contraire qui est observé. Cette diminution de la rugosité peut être issue d'un affaissement de la structure due à une instabilité de la structure.

Restructuration de surface engendré par l'adsorption du CO

À partir des VCs utilisées pour la mesure de la capacitance de Cu_{mf} (Figure 3.8), il a été possible de noter la présence de pics bien définis en oxydation et en réduction à -0.08 V. Afin d'analyser la nature de ces pics, des VCs ont été faites à 9 vitesses de balayage différentes. Une des hypothèses pour expliquer la présence de ces pics est l'adsorption et la désorption d'ions hydroxyde à la surface de plans cristallins spécifiques. Afin de vérifier cette hypothèse, l'équation de Randle-Sevcik, présenté à l'équation 3.3, mettant en relation la densité de courant du pic (i_{pic}) en fonction la vitesse de balayage (v) a été appliquée[5].

$$i_{pic} = n^2 F^2 \times \frac{\tau A v}{4RT} \quad (3.3)$$

Où n est le nombre d'électron échangé, A l'aire de surface et τ l'excès des espèces en surface. Comme il peut être observé sur la Figure 3.10, la relation entre J_{pic} et v est linéaire ($R^2=0.999$); il s'agit donc d'un processus d'adsorption.

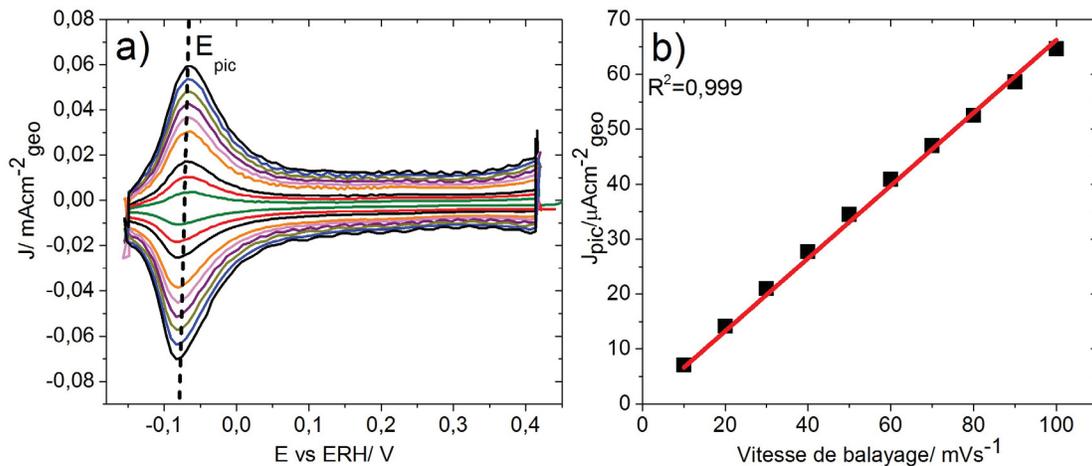


Figure 3.10 – Voltammétries cycliques de Cu_{mf} dans 0.1M KOH saturé en Ar (a) et application de l'équation de Randle-Sevcik (b)

Récemment, Koper *et al.* [8] ont caractérisé des monocristaux de Cu de différentes orientations cristallines en milieu alcalin. Les VCs faites dans 0.1 M NaOH saturé en Ar permettent d'identifier l'orientation du cuivre en fonction des pics de désorption et d'adsorption des ions hydroxyde présents dans la zone de sous-déposition du Cu_2O . Les CVs tirées de cette étude sont présentées à la Figure 3.11.

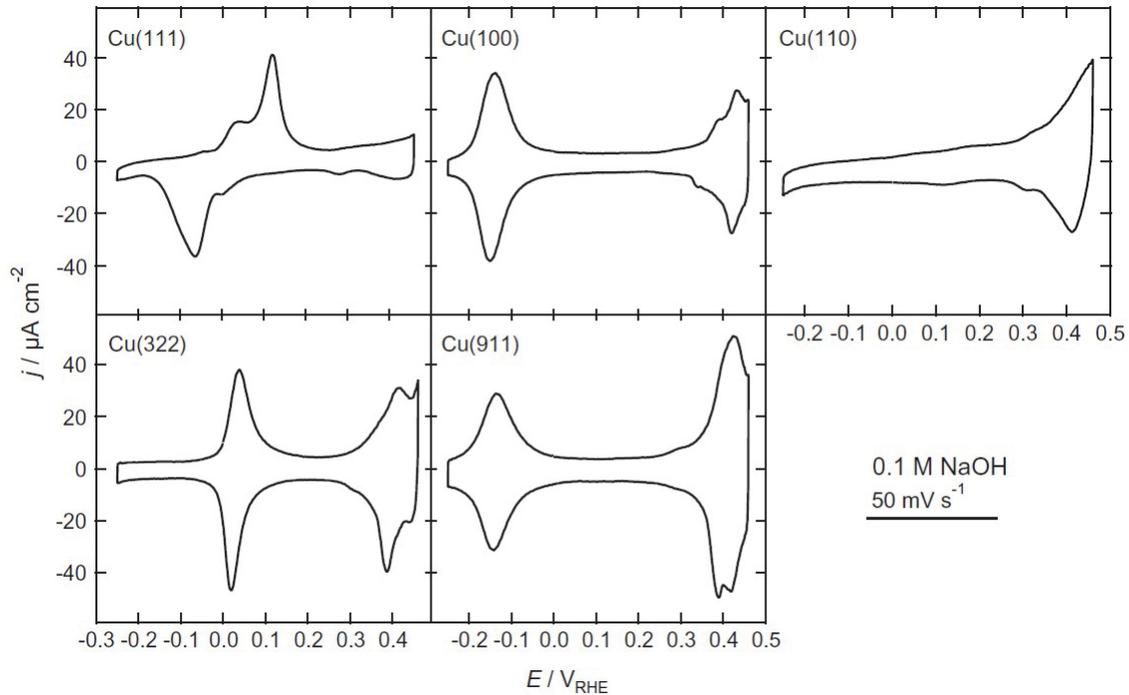


Figure 3.11 – Voltammétries cycliques de 5 monocristaux de cuivre dans 0.1 M KOH saturé en Ar à 50 mV s^{-1} , tiré de [8]

En comparant la Figure 3.10 présentant les VCs de Cu_{mf} obtenues dans 0.1 M KOH avec celles de la Figure 3.11, certaines similarités peuvent être notées. En effet, le pic observé à -0.08 V avec Cu_{mf} s'apparente aux pics observés sur le Cu(100) et Cu(911) à ca. -0.14 V . La variation du potentiel de pic entre Cu_{mf} et les monocristaux de Cu(100) et Cu(911) pourrait s'expliquer par la plus grande quantité de défauts présents à la surface de Cu_{mf} . On en conclut que la feuille de cuivre est préférentiellement orientée. Cette observation est consistante avec le spectre XRD de Cu_{mf} qui montre une orientation préférentielle selon l'axe (100).

Cu_{mf} a aussi été caractérisé via VC après électrolyse à -0.65 V dans 0.1 M KOH saturé en CO. La Figure 3.12 montre que les VCs sont différents de celles de la Figure 3.10.

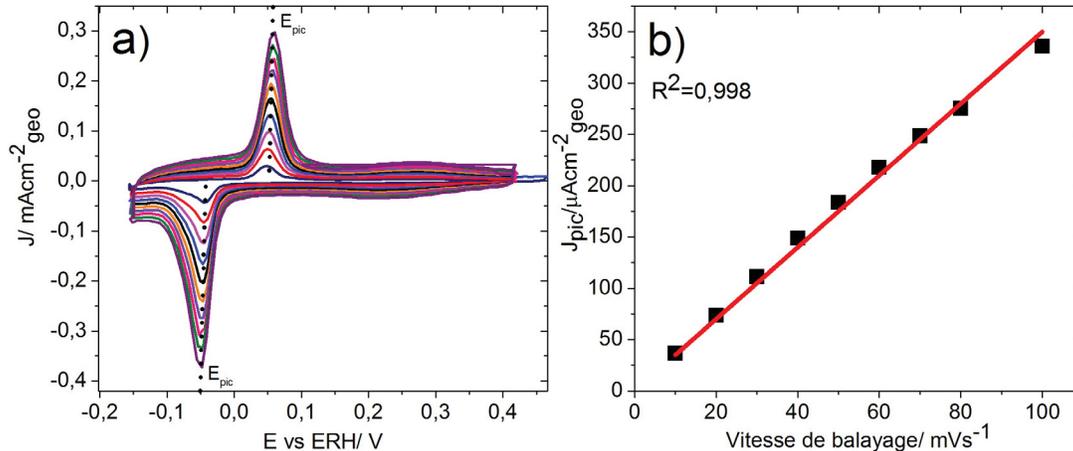


Figure 3.12 – Voltammétries cycliques de Cu_{mf} dans 0.1 M KOH saturé en Ar après une électrolyse de 30 min à $-0,65$ V saturé en CO (a) et application de l'équation de Randle-Sevcik (b)

En effet, il est maintenant possible d'observer un pic en oxydation à 0.06 V et un pic en réduction à -0.05 V. Toujours afin de s'assurer que les pics observés sont associés à un processus d'adsorption, l'équation de Randle-Sevcik a été appliquée. La relation linéaire entre J_{pic} et v ($R^2=0.998$) confirme bien l'hypothèse avancée. Les différents signaux des VCs présentées à la Figure 3.10a et 3.12a montrent qu'un changement au niveau de la surface a eu lieu lors de l'électrolyse à -0.65 V dans 0.1 M KOH saturé en CO. En effet, alors que les VCs de la Figure 3.10a montrent des caractéristiques semblables aux surfaces de Cu(100) et Cu(911) (voir Figure 3.11), les VCs de la Figure 3.12a se comparent davantage avec une surface de Cu(111).

Il a été rapporté dans la littérature que la REH à la surface du Cu(100) pouvait engendrer une reconstruction de surface [45], [46], [47]. Afin de vérifier si la reconstruction de surface observée ici est liée à la REH, une électrolyse dans 0.1 M KOH saturé en Ar a été faite à -0.65 V et les VCs avant et après l'électrolyse ont été comparées.

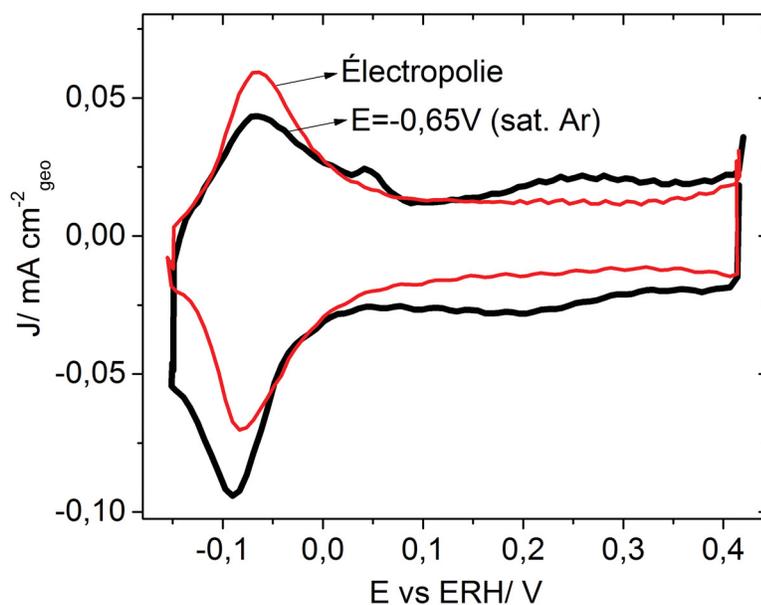


Figure 3.13 – Voltammétries cycliques à 100 mVs^{-1} dans 0.1 M KOH saturé en Ar après électropolissage (rouge) et après $\text{CA} = -0.65 \text{ V}$ dans 0.1 M KOH saturé en Ar (noir)

La VC faite après la REH (Figure 3.13) ne montre pas de décalage des pics associés aux ions hydroxyle mais simplement une légère augmentation de la capacitance de double-couche lié à une rugosification de la surface, due à la REH. Il peut donc être déduit que c'est l'adsorption du CO lors de la RRCO qui entraîne un changement au niveau de la structure de la surface.

Comme l'énergie d'adsorption d'une molécule en surface dépend du potentiel appliqué [17], les VCs à 100 mVs^{-1} d'un échantillon Cu_{mf} avant et après électrolyse à -0.50 V et -0.65 V dans une solution 0.1 M KOH saturé en CO pendant 30 min ont été comparées.

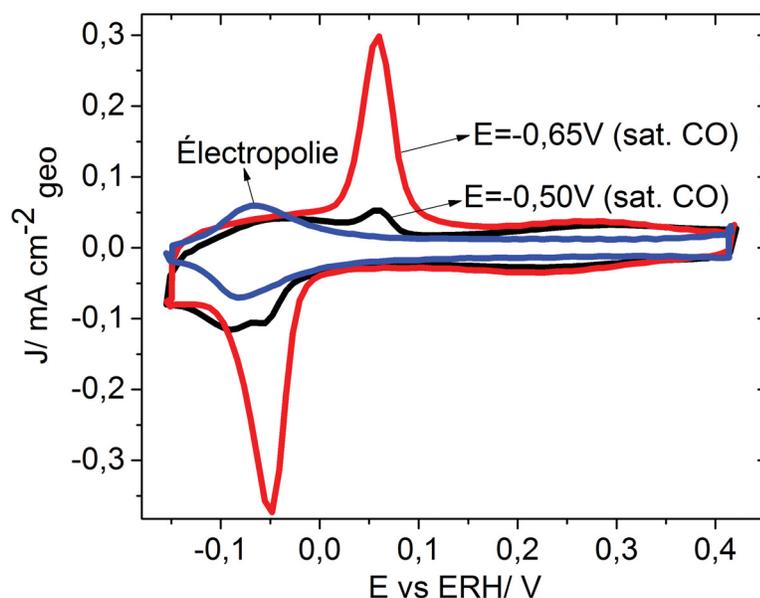


Figure 3.14 – Voltammétries cycliques à 100 mVs^{-1} dans 0.1 M KOH saturé en Ar après électropolissage (bleu) et après une CA de 30 min à $-0,50 \text{ V}$ (noir) et $-0,65 \text{ V}$ (rouge) dans 0.1 M KOH saturé en CO

La Figure 3.14 montre que l'électrolyse à -0.50 V engendre une faible modification de la surface, similaire à celle observée lorsque l'électrolyse en présence de CO est effectué à -0.65 V . L'adsorption du CO pour des potentiels moins cathodique que -0.50 V n'engendre pas de changements significatifs au niveau de l'orientation de surface. La reconstruction de surface observée sur Cu_{mf} suite à la RRCO complète une étude faite par Soriaga *et al.* [48] qui visait à déterminer l'impact de la RRCO_2 sur la réorganisation de surface du cuivre. Dans cette dernière étude, un potentiel de -1.3 V (vs ERH) a été appliqué dans une solution 0.1 M KOH saturé en CO_2 sur un cuivre polycristallin. La surface a été observée *in situ* par microscopie à effet tunnel après 0 et 30 min d'électrolyse. Après 30 min d'électrolyse, la surface analysée indique la formation d'îlots triangulaires correspondant à une orientation préférentielle (111). Suite aux résultats présentés à la Figure 3.14, la reconstruction de surface observée par Soriaga *et al.* est peut-être plutôt provoquée par l'adsorption du CO, un intermédiaire de réaction de la RRCO_2 . En plus du phénomène de reconstruction de surface qui augmente lorsque le potentiel est à des valeurs plus négatives,

une augmentation de la double-couche, qui se traduit par une rugosification de la surface, est aussi observée. La Figure 3.15 montre que la capacitance de Cu_{mf} après électrolyse est de $0.29 \text{ mF/cm}_{geo}^{-2}$. La capacitance après la CA à -0.65 V représente 20x la capacitance mesurée après électropolissage.

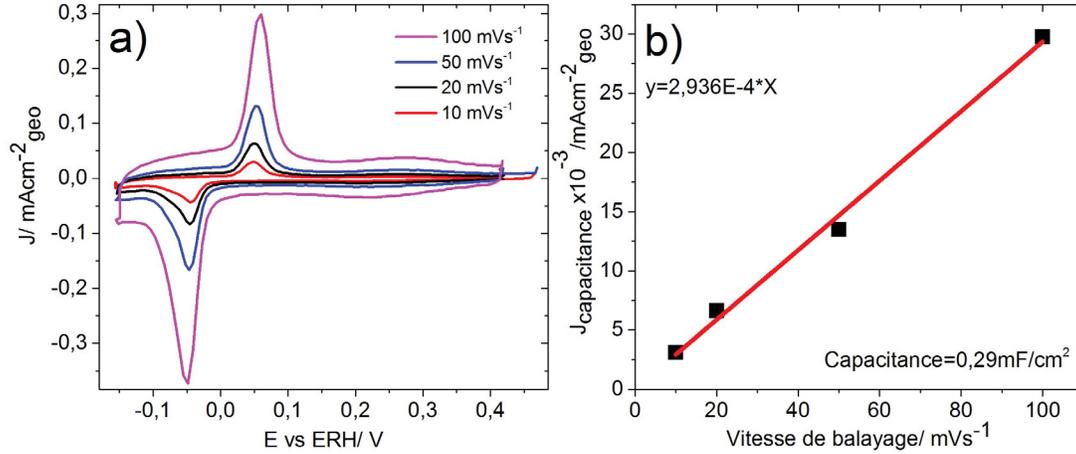


Figure 3.15 – Voltammétries cycliques faites dans 0.1 M KOH saturé en Ar après électropolissage à $10, 20, 50$ et 100 mVs^{-1} (a) et détermination de la capacitance à partir de la mesure de la densité de courant à 0.3 V en fonction de la vitesse de balayage (b) pour un échantillon Cu_{mf} après une CA de 30 min à -0.65 V saturé en CO

Voltammétrie cyclique

Des VC à 20 mVs^{-1} ont été faites pour Cu_{mf} , Cu_{mm} et Cu_{mr4} dans 0.1 M KOH saturé en Ar (Figure 3.16a) et en CO (Figure 3.16b) afin d'étudier l'activité de ces matériaux pour la REH et la RRCO.

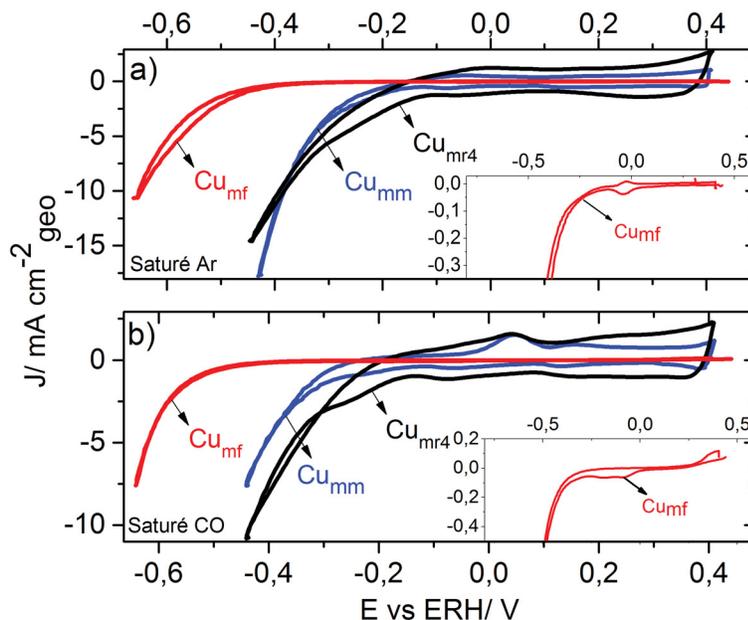


Figure 3.16 – Voltammétrie cyclique à 20 mVs^{-1} dans 0.1 M KOH saturé en a) Ar et en b) CO pour Cu_{mf} (rouge), Cu_{mm} (bleu) et Cu_{mr4} (noir)

Sur la Figure 3.16a, le courant cathodique est associé à la REH puisque les VC ont été faites dans 0.1 M KOH saturé en Ar. Si l'on compare le courant lue à -0.25 V : 4.16 , 2.20 et $0.07 \text{ mA/cm}_{geo}^2$ sont obtenus respectivement pour Cu_{mr4} , Cu_{mm} et Cu_{mf} . Le courant de Cu_{mm} est 1.9x plus petit que Cu_{mr4} , soit une valeur légèrement inférieure au ratio des capacitances qui est de 1.4x . Cela signifie que l'augmentation du courant pour la REH pour Cu_{mr4} est lié à l'augmentation de la rugosité, mais aussi à la création de sites plus actifs pour la REH. Lorsque le même type de comparaison est faite entre Cu_{mr4} et Cu_{mf} , un facteur 62 est trouvé alors que la capacitance des deux matériaux sont séparés par un facteur 166 . Cela indique qu'excepté la diminution associée à une plus petite rugosité de surface pour Cu_{mf} , Cu_{mf} est plus actif que Cu_{mr4} pour la réduction de l'eau.

Sur ces courbes, le potentiel E_{onset} du début de la REH semble être à des valeurs moins négatives pour Cu_{mr4} que pour Cu_{mm} , et à un potentiel bien plus cathodique pour Cu_{mf} . L'augmentation de la rugosité de Cu_{mr4} vs Cu_{mm} , et de Cu_{mm} vs Cu_{mf} pourrait être la cause de cet effet. Sur cette figure, il est aussi possible d'observer que les courants de double-couche des VC correspondent aux valeurs de capacitance mesurées précédemment,

c'est-à-dire que le courant de $\text{Cu}_{mr4} > \text{Cu}_{mm} \gg \text{Cu}_{mf}$.

Le courant pour un même potentiel, c'est-à-dire le courant lorsque $E = -0.25$ V, a été comparé sur les VCs faites dans 0.1 M KOH saturé en CO (Figure 3.16b) afin d'évaluer l'activité des matériaux pour la RRCO. Il est possible d'observer que le courant à -0.25 V pour $\text{Cu}_{mr4} > \text{Cu}_{mm} > \text{Cu}_{mf}$. En effet, le courant lu pour Cu_{mr4} est de $2.43 \text{ mA/cm}_{geo}^2$ alors qu'il est de $0.94 \text{ mA/cm}_{geo}^2$ pour Cu_{mm} et de $0.13 \text{ mA/cm}_{geo}^2$ pour Cu_{mf} . Le courant de Cu_{mr4} est 2.6x plus grand que Cu_{mm} et 19.3x plus grand que Cu_{mf} . Cela signifie qu'outre l'augmentation de la surface active, Cu_{mr4} a une plus grande activité pour la RRCO en milieu alcalin comme Cu_{mr4} n'est que 1.4x plus rugueux que Cu_{mm} . Les VCs montrent aussi les mêmes tendances en ce qui concerne le E_{onset} associé à la réduction du CO que ce qui a été observé sur les VCs de la Figure 3.16a, c'est-à-dire que le E_{onset} pour $\text{Cu}_{mr4} > \text{Cu}_{mm} > \text{Cu}_{mf}$.

En comparant les VCs dans 0.1 M KOH saturé en Ar et en CO, il est possible d'observer l'apparition d'un pic non-réversible en oxydation sur chacun des catalyseurs. Sur les VCs de Cu_{mm} et Cu_{mr4} (Figure 3.16b), ce pic d'oxydation est observé à 0.05 V alors qu'un pic d'oxydation à 0.39V est visible sur Cu_{mf} (voir inset Figure 3.16b). Comme ce pic n'apparaît pas sur les VCs dans 0.1 M saturé en Ar, il n'est pas possible qu'il soit associé à la formation d'un oxyde de cuivre [25] ou à la désorption d'un hydroxyde [8]. Ce pic étant obligatoirement lié à la présence de CO en solution, il est probable qu'il soit associé à l'oxydation du CO en CO_2 (voir Table 1.2). Afin de vérifier cette hypothèse, une électrolyse a été faite sur Cu_{mm} à 0.01 V et les résultats sont présentés à la section 3.4.

3.4 Performance pour la réduction du CO

Dans un premier temps, afin d'évaluer l'impact des différentes structures de cuivre sur la RRCO, des électrolyses dans 0.1 M KOH saturé en CO ont été faites avec les échantillons Cu_{mr} obtenus selon différentes étapes de recuit et la sélectivité et l'activité des échantillons Cu_{mr} ont été comparés entre eux et avec Cu_{mm} . Dans un deuxième temps, les performances d'une feuille de Cu électropoli, Cu_{mf} , à différents potentiels ont été évaluées en milieu alcalin puisqu'aucune donnée de la littérature ne quantifie les produits formés lors de la RRCO dans de telles conditions expérimentales. Les performances obtenues avec Cu_{mf} à différents potentiels ont, par la suite, été comparées à celles de Cu_{mm} et Cu_{mr4} .

3.4.1 Impact du recuit thermique sur l'hydrogénation du CO à la surface de catalyseurs de Cu mésoporeux

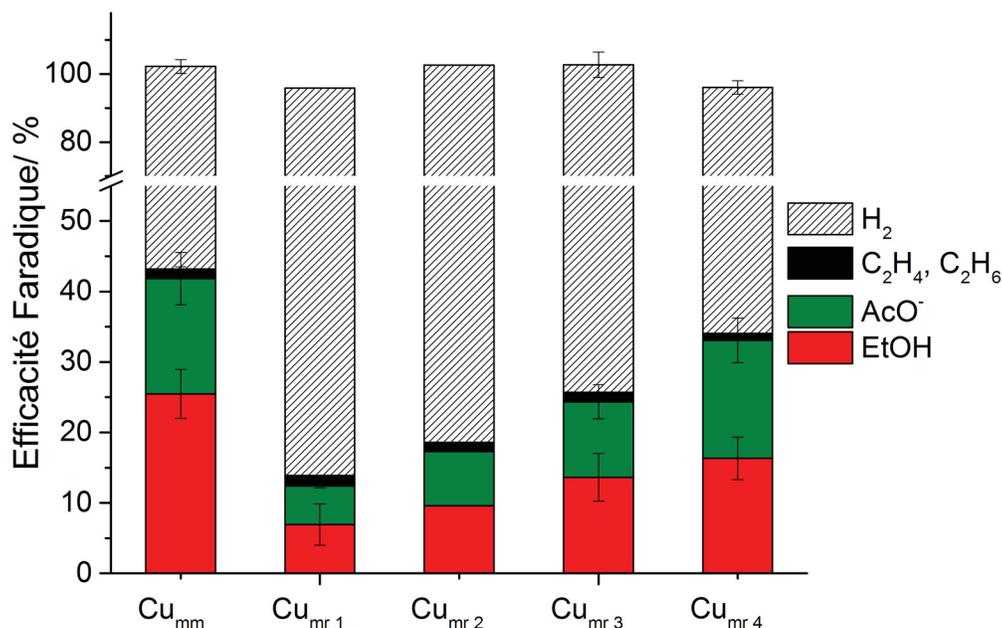


Figure 3.17 – Comparaison de l'efficacité faradique pour la formation de l'éthanol (rouge), l'acétate (vert), l'éthylène et l'éthane (noir) pour des électrolyses faites dans 0.1 M KOH saturé en CO à -0.25 V avec des dépôts de cuivre obtenues selon différents processus de recuit

La Figure 3.17 montre l'efficacité faradique pour la conversion du CO de 5 catalyseurs poreux. Cu_{mm} montre les meilleures performances avec 26% et 16% pour la production d'éthanol et d'acétate respectivement. Une quantité trace d'hydrocarbures tels que l'éthylène (1.5%) et l'éthane (1.3%) a aussi été détectée. Dans la littérature, une étude portant sur la RRCO dans 0.1 M KOH à température et pression ambiante avec une feuille de cuivre oxydé à 500°C puis réduite électrochimiquement (OD-Cu) a été faite par Kanan *et al.* [2]. La sélectivité pour la réduction du CO obtenue avec Cu_{mm} dans le cadre de la présente étude est comparable à ce qui a été rapportée par Kanan *et al.*. En effet, à -0.25

V, l'efficacité faradique totale pour la conversion du CO avec Cu_{mm} est de 43% vs 50% pour la feuille de cuivre issue de l'oxyde. Les résultats obtenus démontrent qu'un catalyseur de performance équivalente à ce qui a été rapporté dans la littérature peut être obtenue sans la formation préalable d'un oxyde mais simplement par l'électrodéposition de cuivre métallique mésoporeux.

En ce qui concerne les catalyseurs Cu_{mr} , leur efficacité faradique liée au CO est plus faible. L'efficacité de conversion augmente de 14% avec Cu_{mr1} à 32% avec Cu_{mr4} . Comme il peut être observé, la plus faible efficacité de conversion est obtenue avec Cu_{mr1} pour un total de conversion de 7% en éthanol et 6% en acétate, soit respectivement 50% et 33% de ce qui a été obtenue avec Cu_{mm} . La comparaison de l'efficacité de conversion avec le temps de recuit permet d'observer que plus le recuit est long, moins les performances pour la réduction du CO sont favorables, c'est-à-dire que l'efficacité de conversion de $\text{Cu}_{mr1} < \text{Cu}_{mr2} < \text{Cu}_{mr3} < \text{Cu}_{mr4}$. Cu_{mr4} est le catalyseur issu d'un oxyde qui présente les meilleurs taux de conversion pour le CO avec un total de 32% de conversion vs 43% obtenu avec Cu_{mm} . En comparant la sélectivité pour les produits formés, il est possible de remarquer que le ratio entre l'éthanol et l'acétate formé est de 1 :1 pour les catalyseurs de type Cu_{mr} alors que Cu_{mm} montre une plus grande sélectivité pour la formation d'éthanol (3 :2). Finalement, la quantité d'hydrocarbures produite avec Cu_{mm} et Cu_{mr} est similaire, soit de 1.3% et 1.4% respectivement.

La Figure 3.18 présente la densité de courant partielle associée à la production d'éthanol, d'acétate, d'éthylène, d'éthane et d'hydrogène formé à la surface des catalyseurs Cu_{mm} et Cu_{mr} .

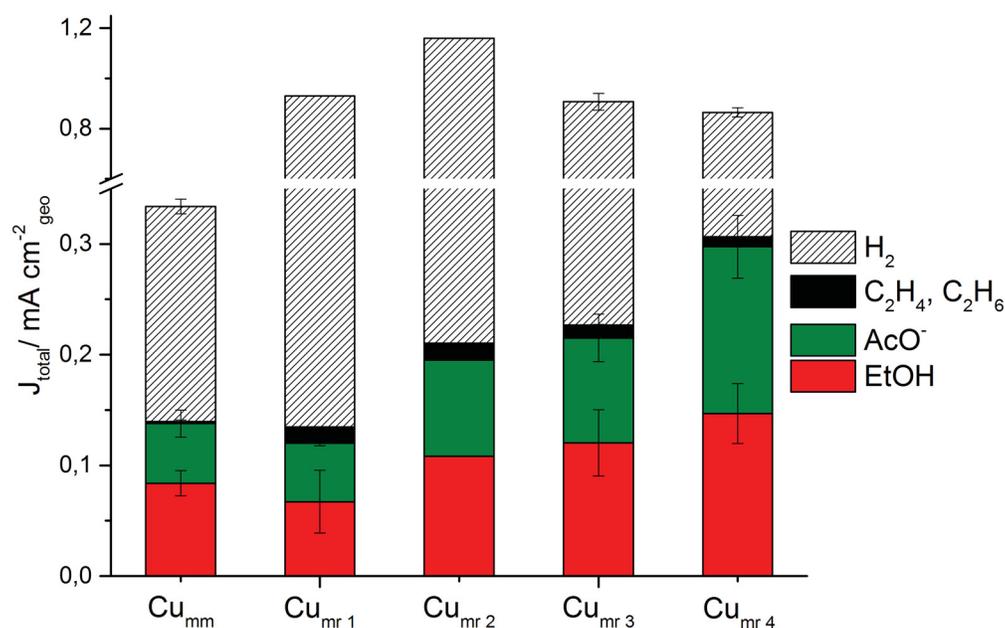


Figure 3.18 – Comparaison de la densité de courant pour la formation de l'éthanol (rouge), l'acétate (vert), l'éthylène et l'éthane (noir) pour des électrolyses faites dans 0.1 M KOH saturé en CO à -0.25 V vs ERH avec des dépôts de cuivre obtenus selon différents processus de recuit

La plus faible densité de courant totale est observée pour Cu_{mm} avec un total de 0.33 mA/cm²_{geo}. La densité de courant de Cu_{mm} lorsqu'il est oxydé et réduit augmente pour atteindre des valeurs variant entre 0.91 mA/cm²_{geo} (Cu_{mr3}) et 1.15 mA/cm²_{geo} (Cu_{mr2}). Les densités de courant pour les échantillons Cu_{mr} étant du même ordre de grandeur (0.97 ± 0.11 mA/cm²_{geo}), les étapes de recuit n'influencent pas de manière significative la densité de courant totale obtenue. Pour les catalyseurs Cu_{mr}, il peut aussi être observé qu'une grande partie du courant est associé à la REH. Cette grande activité pour la REH explique que les efficacités de courant pour la formation des produits dérivés du CO soient plus faibles. Toutefois, il est impossible de dire pour le moment si c'est le recuit qui induit une plus grande quantité de sites actifs pour la REH ou si la plus grande production d'hydrogène provient du fait d'une limitation du CO à diffuser dans la structure poreuse du cuivre.

En comparant la densité de courant associée à la conversion du CO, Cu_{mm} et Cu_{mr1} présentent des valeurs identiques, soit de $0.14 \text{ mA/cm}_{geo}^2$. J_{CO} augmente graduellement de $0.21 \text{ mA/cm}_{geo}^2$ pour Cu_{mr1} à $0.31 \text{ mA/cm}_{geo}^2$ pour Cu_{mr4} . La capacitance de Cu_{mm} étant de 24 mF/cm_{geo}^2 et celle de Cu_{mr4} étant de 39 mF/cm_{geo}^2 , l'augmentation de la densité de courant partielle de CO ne peut pas être expliquée exclusivement par la rugosification de la surface. En effet, une augmentation de 1.4x de la capacitance est observé de Cu_{mm} à Cu_{mr4} , alors que l'augmentation de la densité de courant totale est de 2.6x.

En résumé, il a été démontré que le Cu mésoporeux a une sélectivité fortement similaire à celle obtenue pour les métaux dérivés d'oxyde. De plus, il a été observé que la formation d'oxyde via un processus de recuit thermique multiplie la quantité de sites électroactifs présents. C'est la présence de ces sites électroactifs qui permet d'augmenter la densité de courant totale associée à la RRCO. À titre comparatif, les densités de courant obtenues pour la conversion de CO avec Cu_{mr4} sont un ordre de grandeur (x10) plus élevé que ce qui a été rapporté dans la littérature pour des conditions opératoires identiques [2].

3.4.2 Étude de la sélectivité et de l'activité en fonction du potentiel

La Figure 3.19 présente la variation de la densité de courant totale, J_{tot} , en fonction du potentiel pour Cu_{mf} , Cu_{mm} et Cu_{mr4} .

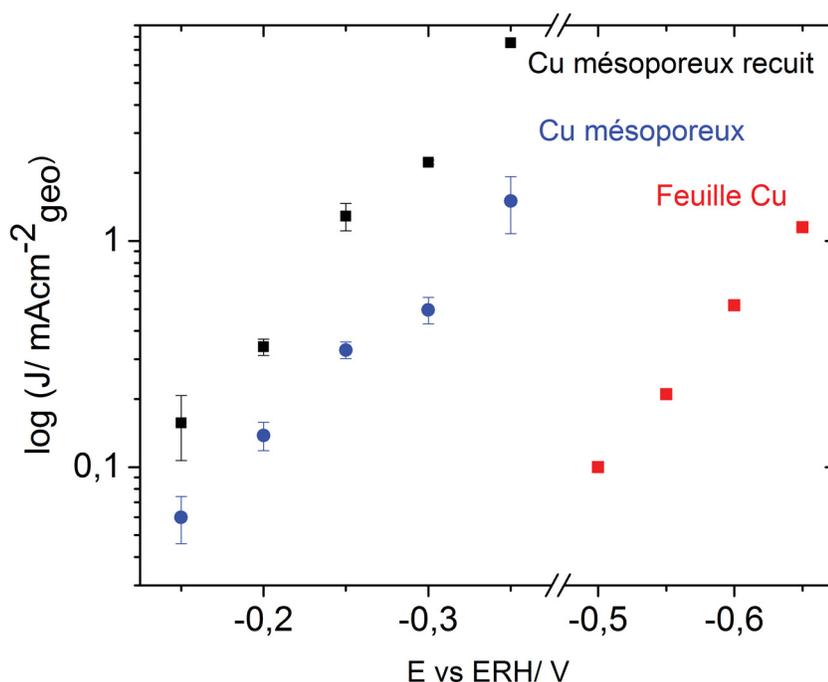


Figure 3.19 – Variation de la densité de courant total de Cu_{mf} (rouge), Cu_{mm} et Cu_{mr4} dans une solution 0.1 M KOH saturé en CO

Cette figure illustre l'impact de la rugosification de la surface sur la densité de courant totale obtenue puisque les plus grands courants sont obtenus pour Cu_{mr4} . Cu_{mf} étant relativement lisse, le courant associé à la RRCO est beaucoup plus faible et, pour cette raison, les électrolyses ont du être faites sur une plage de potentiel variant de -0.50 V à -0.65 V pour permettre une quantification des produits dans un délai de temps raisonnable. Sur ce domaine de potentiel, les densités de courant totales varient de 0.10 à 1.15 $\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$. Comme Cu_{mm} et Cu_{mr4} ont des facteurs de rugosité supérieurs, une étude à plus bas potentiel a pu être menée. Les densités de courant pour des électrolyses faites à des potentiels allant de -0.15 V à -0.35 V ont été mesurées. Les densités de courant du

Cu_{mr4} varie de 0.15 à 6.40 mA/cm²_{geo}, soit en moyenne 4x plus élevé que les densités de courants enregistrés pour Cu_{mm} qui varie de 0.14 à 1.50 mA/cm²_{geo}.

La Figure 3.20 illustre l'efficacité faradique des produits carbonés issus de la RRCO pour Cu_{mf} (a), Cu_{mm} (b) et Cu_{mm} (c). L'efficacité faradique associée à la production d'hydrogène, le seul autre produit formé, n'est pas présentée sur ce graphique.

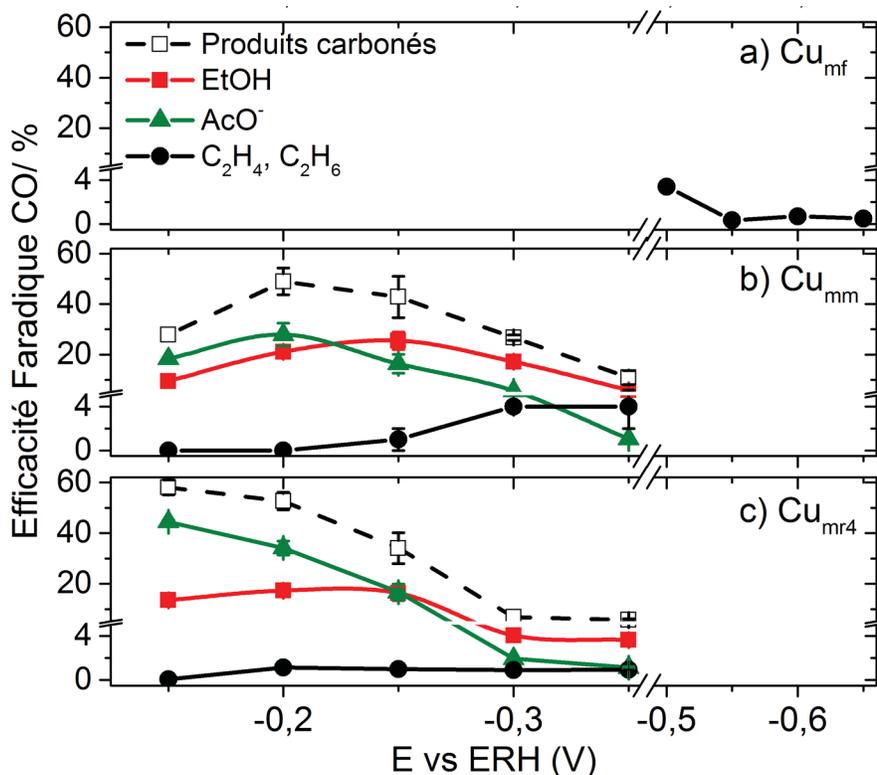


Figure 3.20 – Efficacité faradique pour la formation de l'éthanol (rouge), l'acétate (vert), l'éthylène et l'éthane (noir) pour des électrolyses faites dans 0.1 M KOH saturé en CO

Les produits quantifiés lors des électrolyses avec Cu_{mf} sont exclusivement des produits en phase gaz. L'efficacité de conversion du CO avec Cu_{mf} en C_2H_4 et C_2H_6 est très faible. L'efficacité faradique maximale des hydrocarbures est 3.4% à -0.50 V, et varie de 0.35% à 0.7% entre -0.55 et -0.65 V. L'hydrogène étant le seul autre produit détecté, cela signifie que le cuivre est plus actif pour la REH que la RRCO. Selon une étude menée par Koper *et al.* sur la réduction du CO à l'aide de monocristaux de Cu(100) et Cu(111) en milieu NaOH, il semble qu'à pH 13 la REH soit favorisée et que seule la formation de trace de

méthane (Cu(111)) et d'éthylène (Cu (111) et Cu (100)) soit observée [49]. Contrairement à cette étude, les produits détectés dans le cadre de ce travail avec Cu_{mf} ne sont que de type C_2 , soit C_2H_4 et C_2H_6 . Comme il a été montré que la RRCO à la surface du cuivre électropoli engendre une modification de la surface (voir Figure 3.14), et sachant que les produits de réaction sont dépendant de l'orientation de surface [49], il est fort probable que la sélectivité ait varié pendant l'électrolyse. Le fait que l'on détecte uniquement des produits C_2 avec Cu_{mf} pourrait indiquer que la reconstruction de surface a lieu tard dans la réaction et que l'efficacité de conversion du CO présenté en a) est plutôt associée à la surface analysée par VC avant électropolissage (voir Figure 3.7). En effet, avec le Cu(111), un mélange de produits C_1/C_2 a été détecté par Koper, alors qu'avec Cu(100), seuls des produits C_2 ont été détectés.

Comme Cu_{mm} présentait une efficacité de conversion élevée à -0.25 V, et dans le but d'évaluer l'impact positif de la morphologie de cet échantillon comparé à une surface de Cu lisse, une étude plus complète sur ce matériau a été effectuée. Ayant une grande surface électrochimiquement active, une étude à plus basse surtension a pu être effectuée, soit pour des potentiels variant de -0.15 V à -0.35 V. La quantification des produits en fonction du potentiel permet d'observer une variation de la sélectivité pour la production d'éthanol, d'acétate et d'éthylène et d'éthane (voir Figure 3.20b). La production maximale de EtOH est de 26% lorsque $E=-0.25$ V alors que l'acétate atteint une valeur maximale de 28% à -0.20 V. La production d'hydrocarbures requiert l'application de plus grandes surtension. En effet, aucun hydrocarbure n'est détecté avant -0.25 V et la production augmente légèrement de -0.25 V à -0.35 V, en passant de 1 à 4%. La meilleure efficacité de conversion est obtenue lorsque $E=-0.20$ V en atteignant un total de 49%, soit 28% AcO^- et 21% EtOH.

L'étude faite par Kanan *et al* [2] sur la RRCO présente une sélectivité en fonction du potentiel différente de ce qui est présenté dans le cadre de cette étude. Tel que mentionné ci-dessus, les produits formés à -0.25 V correspondent à ce qui a été répertorié. Cependant, la diminution de l'efficacité de conversion du CO pour des surtensions plus élevées est plus importante dans le cas de Cu_{mm} que de OD-Cu (Kanan) [2]. L'efficacité faradique totale avec Cu_{mm} passe de 43% à -0.25 V et diminue à 27% lorsque $E=-0.30$ V avant d'atteindre des valeurs de conversion de 11% à -0.35 V. Pour sa part, OD-Cu montre un taux de conversion total de 50% à -0.25 V, un optimal à -0.30 V (57%) et une légère diminution à 44% lorsque $E=-0.35$ V. Cu_{mm} est donc plus actifs pour la REH comparé à OD-Cu pour des valeurs de potentiel plus cathodique. Cependant, contrairement à cette étude, la grande rugosité du Cu mésoporeux permet d'analyser la conversion du CO à des surtensions 100

mV plus basses que ce qui a été rapporté jusqu'à maintenant.

Suite aux grandes densités de courant associées à la conversion de CO obtenus avec Cu_{mr4} pour la RRCO à -0.25 V (voir Figure 3.18), une analyse de la sélectivité pour la RRCO en fonction du potentiel a aussi été faite avec Cu_{mr4} . Le comportement, c'est-à-dire la sélectivité pour les différents produits C_2 , de Cu_{mr4} est différent comparé à Cu_{mm} puisque l'efficacité de conversion du CO augmente avec la diminution du potentiel appliqué pour Cu_{mr4} . L'efficacité faradique totale maximale de 58% est observée lorsque $E=-0.15$ V. Cette efficacité de conversion totale diminue plus le potentiel cathodique appliqué est grand, passant de 53% pour $E=-0.20$ V à 34% pour $E=-0.25$ V. Une chute drastique a lieu à -0.30 V et -0.35 V, où l'efficacité faradique passe alors respectivement à 7% et 6%. Alors que la production d'hydrocarbures reste relativement constante sur toute la plage de potentiel, un optimum est observé pour l'éthanol à -0.25 V. En ce qui concerne la production d'acétate, plus le potentiel appliqué est négatif, plus l'efficacité faradique de l'acétate formé sera importante.

Afin d'évaluer les propriétés catalytiques de Cu_{mm} et de Cu_{mr4} en fonction de la sélectivité, l'efficacité faradique de l'éthanol et de l'acétate présentée à la Figure 3.20 ont été converties en ratio EtOH/AcO^- et la tendance en fonction de la variation du potentiel d'électrolyse est illustrée à la Figure 3.22.

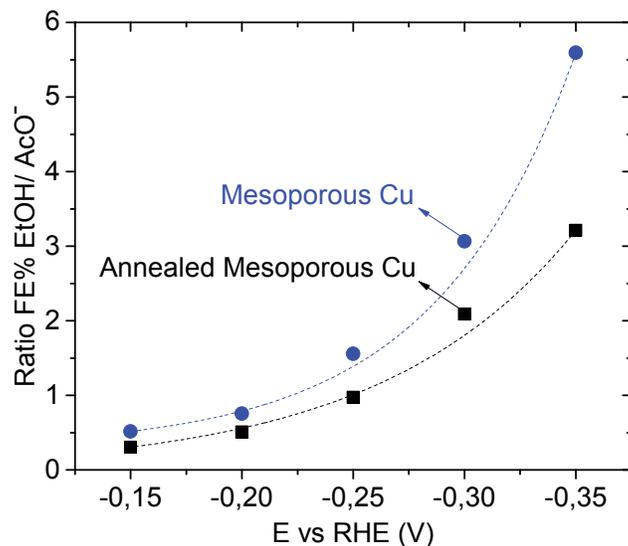


Figure 3.21 – Ratio de l’efficacité faradique de EtOH et AcO^- en fonction du potentiel pour Cu_{mm} (cercle bleu) et Cu_{mr4} (carré noir)

Comme le potentiel standard à l’équilibre de l’acétate est de $E^0=0.50\text{V}$ alors que celui de l’éthanol est de $E^0=0.18\text{V}$, la formation d’acétate requiert thermodynamiquement moins d’énergie pour être formé. De plus, seulement $4 e^-$ doivent être transférés pour former l’acétate à partir du CO alors que la formation de l’éthanol en requiert $8 e^-$. Pour ces raisons, l’analyse du ratio EtOH/AcO^- est un bon moyen d’évaluer les propriétés catalytiques des matériaux testés. Le ratio EtOH/AcO^- en fonction du potentiel suit une fonction exponentielle pour les deux catalyseurs, ce qui signifie que plus les potentiels cathodiques appliqués sont grands, plus une grande partie du courant va à la production d’éthanol au détriment de l’acétate. La Figure 3.21 montre qu’avec Cu_{mm} , la formation d’éthanol est plus importante que Cu_{mr4} . La variation de ce ratio pour Cu_{mm} passe de 0.5 (-0.15 V) à 5.6 (-0.35 V) alors que ce ratio pour Cu_{mr} , aux mêmes potentiels, passe de 0.3 à 3.2. Le ratio supérieur de Cu_{mm} indique que le matériau a de meilleures propriétés catalytiques. En d’autres mots, l’utilisation de Cu_{mm} comparé à Cu_{mr4} permet d’abaisser d’avantage la barrière énergétique menant à la formation d’espèce thermodynamiquement plus difficile à former tel que l’éthanol.

Afin de comparer les densités de courant partielles, l'efficacité faradique de chaque produit détecté à été multiplié par la densité de courant totale tel que décrit à la Section 2.3.3. Les valeurs obtenues pour les catalyseurs de cuivre ont été mises en graphique en fonction des potentiels d'électrolyse.

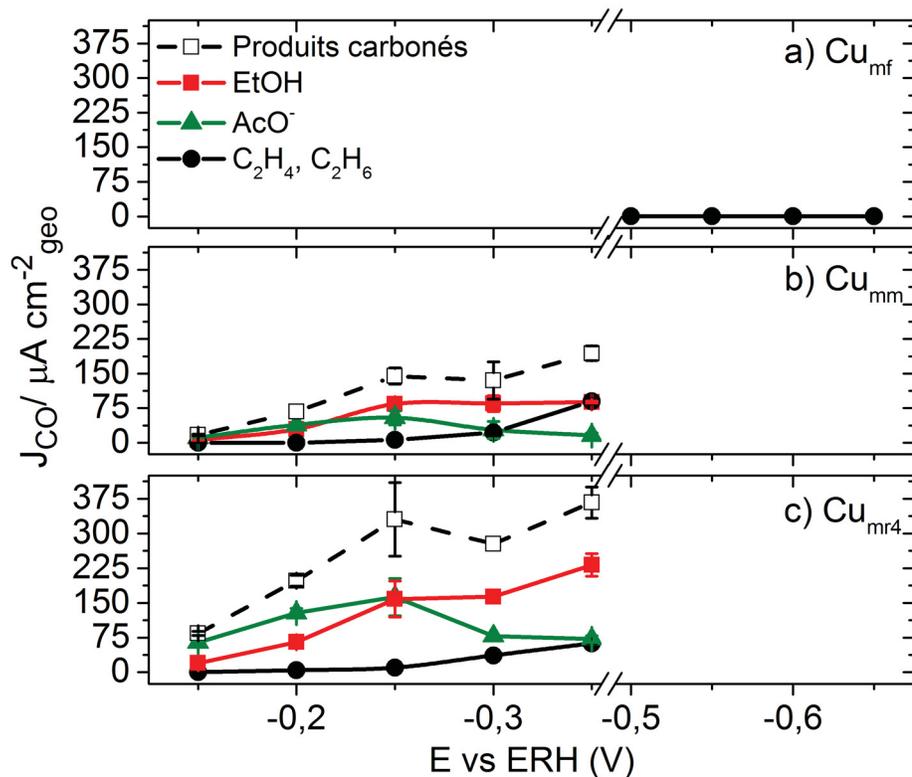


Figure 3.22 – Densité de courant pour la formation de l'éthanol (rouge), l'acétate (vert), l'éthylène et l'éthane (noir) pour des électrolyses faites dans 0.1 M KOH saturé en CO

La Figure 3.22a montre bien que la production de produits carbonés avec Cu_{mf} est négligeable. La densité de courant associée à C₂H₄ et C₂H₆ varie de 0.07 à 0.59 $\mu A/cm^2_{geo}$.

La Figure 3.22b montre la variation des densités de courant partielles de EtOH, AcO⁻ et C₂H₄ et C₂H₆ en fonction du potentiel pour Cu_{mm}. D'une part, il peut être noté que la densité de courant associée à C₂H₄ et C₂H₆ augmente de manière exponentielle avec l'augmentation cathodique du potentiel pour atteindre une valeur maximale de 90 $\mu A/cm^2_{geo}$ à -0.35 V. La production d'acétate augmente de -0.15 à -0.25 V pour atteindre 54 $\mu A/cm^2_{geo}$ puis diminue de -0.25 à -0.35 V. La quantité d'éthanol produite augmente avec la diminu-

tion du potentiel jusqu'à l'obtention d'un plateau à -0.25 V où $J_{EtOH}=86 \mu A/cm_{geo}^2$. Le potentiel auquel J_{CO} est maximale est -0.35 V avec $193.8 \mu A/cm_{geo}^2$. Le potentiel auquel la densité de courant des produits liquides, c'est-à-dire $J_{EtOH} + J_{AcO-}$, est maximale est à -0.25 V. À -0.25V, la somme des densités de courant associés à la production d'éthanol et d'acétate est de $137.9 \mu A/cm_{geo}^2$.

Finalement, en faisant le même type d'analyse avec Cu_{mr4} , de très grandes densités de courant partielles sont obtenues pour chacun des produits. En effet, malgré la plus faible efficacité de conversion de Cu_{mr4} pour le CO, il reste le catalyseur ayant la plus grande activité. La valeur optimale pour la production d'acétate est de $162.5 \mu A/cm_{geo}^2$ ($E=-0.25$ V), ce qui représente 3x ce qui est produit avec Cu_{mm} . En faisant la même comparaison pour la production de EtOH, il est possible de remarquer qu'à -0.35 V, $J_{EtOH}=232.0 \mu A/cm_{geo}^2$, ce qui représente 2.7x la valeur obtenue avec Cu_{mm} . La variation de $J_{C_2H_4/C_2H_6}$ en fonction du potentiel montre la même tendance que ce qui a été décrit avec le Cu mésoporeux, c'est-à-dire une augmentation exponentielle avec l'augmentation de la surtension. La conversion maximale de CO a lieu lorsque $E=-0.35$ V, où $J_{CO}=366.8 \mu A/cm_{geo}^2$. La conversion maximale de CO en produits carbonés liquides a lieu 100 mV plus cathodique où $J_{liquide}=320.7 \mu A/cm_{geo}^2$.

Afin de faciliter l'analyse des résultats entre eux, les densités de courant associés à la production de produits carbonés, d'éthanol, d'acétate et d'hydrocarbures ont été normalisées par les valeurs de capacitance mesurées. Les densités de courant présentés à la Figure 3.22 ont été divisé par $0.29 \text{ mF}/\text{cm}^2$ pour Cu_{mf} , $33.9 \text{ mF}/\text{cm}^2$ pour Cu_{mm} et $48.2 \text{ mF}/\text{cm}^2$ pour Cu_{mr4} . Les résultats sont présentés à la Figure 3.23.

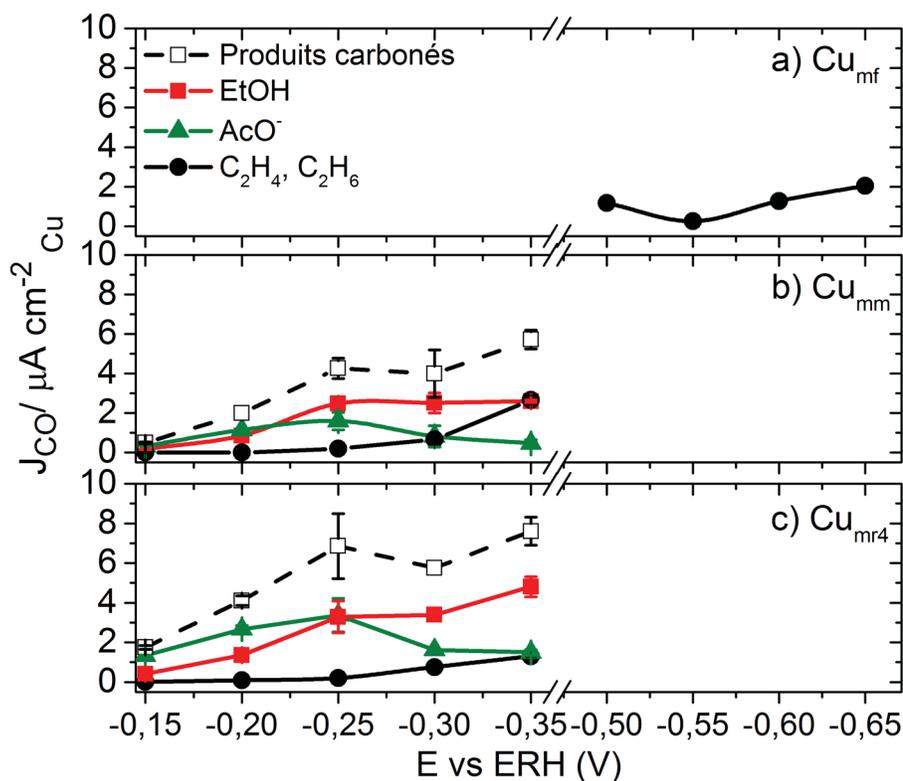


Figure 3.23 – Densité de courant normalisé par la capacitance pour la formation de l'éthanol (rouge), l'acétate (vert), l'éthylène et l'éthane (noir) pour des électrolyses faites dans 0.1 M KOH saturé en CO

La Figure 3.23 montre clairement que l'augmentation de la densité de courant associé à la RRCO ne provient pas exclusivement d'un effet géométrique. En effet, dans la Figure 3.23b et 3.23c, on note toujours une différence significative (un facteur ~ 2) entre les courants normalisés pour une même surface de cuivre entre Cu_{mm} et Cu_{mr4} .

En résumé, peu importe le catalyseur de cuivre utilisé, seul des produits de type C_2 ont été détectés. Selon une étude menée par Koper *et al.* [8], la formation de CHO_{ads} , précurseur du méthane, dépend du pH, et cet intermédiaire réactionnel ne peut être formé en milieu alcalin. Comme la formation de dimères de CO ne dépend pas du pH, une électrolyse à pH 12.6 (0.1 M KOH) favorise sa formation. La formation de cet intermédiaire permettrait d'expliquer la formation d'espèce de type C_2 exclusivement.

Lors des VC en milieu 0.1 M KOH saturé en CO, un pic en oxydation a été observé sur le Cu_{mm} et Cu_{mr4} à 0.05 V. Comme ce pic apparaît seulement en présence de CO, une hypothèse comme quoi il pouvait être associé à l'oxydation du CO en CO_2 a été émise. Afin de vérifier cette hypothèse, une électrolyse a été faite à $E=0.01$ V dans 0.1 M KOH saturé en CO avec Cu_{mm} comme c'est le catalyseur dont l'intensité de ce pic était la plus grande.

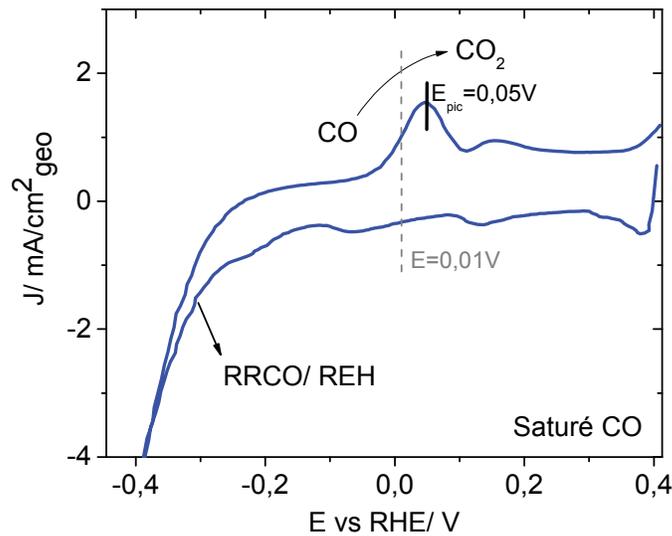


Figure 3.24 – VC à 20 mVs^{-1} dans 0.1 M KOH saturé en CO montrant l'oxydation du CO en CO_2 à la surface du catalyseur de Cu mésoporeux à 0.05 V

La Figure 3.24 illustre ce qui a été détecté à ce potentiel, soit le CO_2 . Une baisse de pH de 12.6 (0.1 M KOH) à 12.45 a aussi été observée suite à l'électrolyse. Comme la réduction du CO engendre une augmentation de pH via la formation d'ion OH^- , une baisse de pH ne peut être associée à la réduction du CO. Cependant, la formation de KHCO_3 (pH=6.8) via la réaction entre le CO_2 , généré par l'oxydation du CO, et l'électrolyte (0.1 M KOH) permet d'expliquer cette baisse de pH. Les résultats obtenus permettent de conclure que le pic à 0.05 V est bien lié à l'oxydation du CO.

Comme le pic à 0.05 V est fortement observé sur Cu_{mm} , peu sur Cu_{mr4} et observé à une plus grande valeur de potentiel avec Cu_{mf} , cela voudrait dire que l'énergie d'adsorption du CO à la surface de Cu est différente pour ces 3 matériaux. La reconstruction de surface et l'hydrogène détecté comme produit majoritaire pour l'électroréduction du CO avec le cuivre électropoli semble indiquer une forte énergie d'adsorption entre le CO et la surface. De plus, le pic probablement lié à l'oxydation du CO n'est observé qu'à 0.39 V, ce qui signifie que l'énergie d'adsorption du CO pour la surface est plus élevée. L'intensité du pic sur Cu_{mr4} , par rapport au courant de double-couche, est moins intense que celui observé sur Cu_{mm} , et une augmentation du courant après ce pic avec l'augmentation du potentiel est aussi observé. Le pic à 0.05 V pourrait indiquer que certains sites de Cu sur Cu_{mr4} , ont une énergie de liaison pour le CO équivalente aux sites présents sur Cu_{mm} . De plus, l'augmentation du courant avec le potentiel pourrait être liée à la désorption du CO sur d'autres sites liant plus fortement le CO. La désorption du CO sur Cu_{mr4} étant globalement plus difficile, cela se traduit par une énergie d'adsorption du CO qui est supérieure. En résumé, selon les résultats présentés, l'énergie d'adsorption du CO pour la surface de $\text{Cu}_{mf} > \text{Cu}_{mr4} > \text{Cu}_{mm}$.

La caractérisation physique des catalyseurs de cuivre par MEB et DRX n'ayant pas permis d'établir de différence claire, d'une part, entre l'environnement électronique et la structure des catalyseurs de cuivre, et, d'autre part, leur performance pour la RRCO, cela signifie que les différences entre Cu_{mf} , Cu_{mm} et Cu_{mr4} ne sont pas dues à une morphologie particulière ni à une orientation préférentielle. La caractérisation des échantillons de cuivre par voie électrochimique via VC dans 0.1 M KOH saturé en Ar et en CO a permis d'observer que l'oxydation du CO à la surface du Cu_{mm} était possible à de plus bas potentiels que sur Cu_{mr4} et Cu_{mf} , ce qui signifie que l'énergie de liaison du CO pour la surface varie selon le type de synthèse utilisé pour l'obtention des catalyseurs de cuivre. Tel que mentionné à la section 1.1.4, l'énergie d'adsorption du CO pour la surface influence grandement les produits qui seront formés. Par exemple, dans le cas du Pt où l'énergie d'adsorption du CO pour la surface est grande, le CO ne peut pas être réduit et l'hydrogène est le produit majoritaire formé. Comme la sélectivité maximale est obtenue avec Cu_{mm} , et comme Cu_{mm} est le catalyseur qui semble adsorber le CO le moins fortement (voir Fig 3.16), l'énergie d'adsorption plus faible du CO à la surface de ce catalyseur pourrait expliquer les meilleures propriétés catalytiques de ce matériau.

Chapitre 4 : Étude de l'impact de la composition et du degré d'oxydation de composés bimétalliques Au-Cu pour l'électroréduction du CO₂

Tel que présenté à la section 1.1.4 de ce mémoire de maîtrise, la sélectivité des produits est, entre autres, déterminé par la nature des électrodes métalliques. Le cuivre présente des propriétés spécifiques comme il est le seul catalyseur qui soit capable de réduire le CO₂ en hydrocarbures [1]. Plusieurs études portant sur l'utilisation de Au pour la réduction du CO₂ ont été rapportées dans la littérature [3],[29],[50], [51],[52],[53]. Selon ces études, Au active facilement le CO₂ et a une TOF élevée. En effet, selon les méthodes de synthèse des catalyseurs d'Au, une efficacité de conversion pouvant atteindre 98% à -0.35 V [29] peut être obtenue sur des nanoparticules d'Au dérivées d'oxyde. En contre-partie, l'électroréduction du CO₂ en utilisant un film d'Au ne permet d'atteindre qu'un taux de conversion de 75% à -0.46V [52].

Parmi les stratégies permettant de réduire le CO₂, allier le Cu avec d'autres métaux en fait parti. L'étude d'alliage à base de cuivre est grandement étudié dans la littérature. Parmi les alliages à base de cuivre étudiés pour la RRCO₂, on retrouve Cu-Ni, Cu-Sn, Cu-Pb [54],[55], Cu-In [56] qui permettent la synthèse de HCOOH, CO et CH₃OH en différentes proportions. Cependant, l'étude de catalyseurs Au-Cu est particulièrement intéressant due à la grande sélectivité et activité pour la RRCO₂.

Buess-Herman *et al.* [57] ont rapporté qu'un effet synergique entre Au et Cu permettait d'augmenter la production de CO pour un catalyseur Au₅₀Cu₅₀ lorsque $E \sim -1.22$ V vs ERH. Une autre étude portant sur la synthèse et l'étude de catalyseurs bimétalliques de nanoparticules Au-Cu a été menée [58]. Elle révèle l'impact de la structure électronique et de l'environnement chimique de Au-Cu sur les performances du catalyseur. Cette étude démontre la supériorité de Au₃Cu en terme d'activité pour la production de CO comparé à un catalyseur monométallique de Au.

Le mécanisme de réaction présenté à la Figure 1.2 montre les diverses voix réactionnelles qu'il est possible d'emprunter ainsi que les intermédiaires qui jouent un rôle clef dans la formation des produits carbonés issus du processus de réduction. L'activation du CO₂ est, selon plusieurs, [1],[3],[36], l'étape limitante, et la raison pour laquelle les surtensions

appliquées pour arriver à la conversion du dioxyde de carbone sont aussi importantes. L'énergie d'adsorption de plusieurs intermédiaires C_1 jouent un rôle crucial dans l'habileté des catalyseurs à synthétiser des produits à haute valeur énergétique. Norskov *et al.* [17] a présenté une étude DFT dans laquelle l'énergie de liaison des composés CO^* et $COOH^*$ en fonction de la nature du métal est corrélée avec l'énergie minimale nécessaire pour activer le CO_2 (E_{onset}). Pour résumer, il a été établi que $COOH^*$ devait lier la surface plus fortement que CO^* afin de maximiser la fréquence de conversion (*Turnover frequency*, TOF). Cependant, il a aussi été établi que pour un catalyseur monométallique, l'énergie de liaison de CO^* et $COOH^*$ variait proportionnellement [17]. Suivant cette observation, il est impossible de moduler l'énergie de liaison de $COOH^*$ sans affecter l'énergie de liaison pour CO^* en ayant recours à un catalyseur monométallique. Afin de pallier à ce problème, plusieurs alternatives ont été proposées dont l'utilisation d'alliage.

Suite aux résultats positifs publiés dans la littérature avec l'utilisation de matériaux bimétalliques Au-Cu pour la réduction du CO_2 , et dans le but d'en apprendre davantage sur les performances et l'impact de la structure électronique et géométrique du matériau utilisé, des films $Au_xCu_{(100-x)}$ ont été synthétisés par ALP sous différentes pressions d'oxygène. Ces catalyseurs ont ensuite été testés pour la réduction du dioxyde de carbone et comparés.

4.1 Préparation des échantillons

L'ALP a été utilisée comme technique de déposition physique. Une chambre à vide fait d'acier inoxydable (Pression : 2×10^{-5} mbar) a été utilisée lors des dépôts. Un rayon laser KrF (248 nm, durée d'impulsion 17 ns) a été concentré sur une cible d'or (Kurt J. Lesker, 99.99%, 1.00" Diameter, 0.125 Thick) partiellement recouverte d'une feuille de cuivre. La stoechiométrie des dépôts a été contrôlée en variant le ratio géométrique Au :Cu de la cible. Une fluence de 5 J/cm^2 a été utilisée puisque cette valeur est suffisante pour engendrer la création d'un plasma autant avec l'or [59] qu'avec le cuivre [60]. Afin de maximiser le taux de déposition, un taux de répétition de 30 coups s^{-1} a été utilisé. Le nombre de tirs pour chaque échantillon a été maintenu constant à 70 000 tirs, et les films $Au_xCu_{(100-x)}$ ont été obtenus en faisant varier la pression d'oxygène dans la chambre de dépôt pour des valeurs de 0, 2 et 220 mtorr O_2 . Lors de l'ALP, l'interaction du plasma avec l'oxygène engendre la dissociation de la molécule en atomes d'oxygène avant d'être déposé sur le substrat [61]. La composition du plasma lors de son arrivée sur le substrat est donc fortement dépendant des interactions qu'il y a eu pendant le parcours entre la cible et le substrat.

Selon le diagramme de phase du cuivre en présence d'oxygène [62], l'augmentation de la pression d'oxygène favorise d'abord la formation de Cu_2O



puis de CuO à de plus grandes pressions d'oxygène.



Contrairement au Cu qui s'oxyde naturellement à l'air, l'or est thermodynamiquement stable sous sa forme métallique. La formation d'un oxyde d'or ne peut se faire sous des conditions qui sont thermodynamiquement à l'équilibre. La formation d'un oxyde d'or est cependant possible lorsque la synthèse se fait sous un environnement chimique très réactif tel que par ALP [59]. La réaction d'oxydation de Au est la suivante :



Les pressions pour l'obtention d'oxyde de cuivre [63] et d'oxyde d'or [59] ont été déterminées à partir de données de la littérature et confirmées par l'analyse des patrons de spectroscopie photoélectronique X (SPX) (voir Section 4.2). Finalement, le papier carbone (Toray Industries, inc., TGP-H-090) a été utilisé comme substrat car il est inerte en milieu électrochimique pour les conditions expérimentales employées.

4.2 Caractérisation physique de la surface

4.2.1 Spectroscopie photoélectronique X

La spectroscopie photoélectronique X a été faite à l'aide d'un appareil VG Escalab 220I-XL. Une source polychromatique de Mg avec une source $\text{K}\alpha$ (1486.6 eV) a été utilisée avec une énergie de 20 eV pour les spectres à haute résolution.

La spectroscopie photoélectronique X a été utilisée afin d'analyser l'oxydation de surface des catalyseurs $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ qui ont été obtenus sous 0, 2 et 220 mtorr O_2 . Afin d'évaluer de manière rigoureuse les espèces formées en fonction de la position et de la forme des pics, des échantillons de Cu et de Au purs ont été déposés sur des substrats de $\text{Si}(100)$. Afin d'étudier les états d'oxydation générés pendant le processus de synthèse des échantillons de Cu obtenus sous différentes pressions d'oxygène, la région $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ (Figure 4.1 a, c, e)

et les spectres Auger du Cu (Figure 4.1 b, d, f) des échantillons ont été analysés.

La région Cu2p du spectre du Cu est la région la plus analysée afin de déterminer l'état d'oxydation du cuivre. Le pic Cu(0)/Cu(I) a été utilisée comme référence interne et tous les autres pics ont été fixés par rapport à la position de ce dernier. La présence de pics satellites à ca. 943.5 eV et ca. 941.05 eV, caractéristique de la présence de Cu(II), a été utilisée de manière quantitative afin de déterminer la quantité de CuO présent dans la structure. Les pics Cu2p ont été déconvolués selon M.C Biesenger et. *al* [64]. Les spectres ont été déconvolués avec des pics de type Gaussian/Laurentzian avec une ligne de base de type *Offset Shirley*. Comme Cu s'oxyde à l'air ambiant en Cu₂O, Cu(OH)₂ et CuO [65], la surface des échantillons de cuivre a été décapée pendant 10 min à un taux de 1 nm par minute avant l'enregistrement des spectres.

Le spectre du Cu déposé sous vide et sous 2 mtorr O₂ (Figure 1a, c) montre un pic principal à 934.5 eV associé à la présence de Cu(0) et Cu(I). Les pics de faible intensité à ca. 923.6 eV et ca. 943.9 eV sont associés à l'utilisation de la source polychromatique de Mg. En effet, ces pics sont issus des raies spectrales secondaires, et ne sont pas utiles dans l'analyse des données. L'absence de pics satellites indique qu'il n'y a pas de CuO présent à la surface, autant à 0 qu'à 2 mtorr O₂. Le pic principal sur la Figure 4.1b (Cu LMM) est associé à la présence de Cu(0) [66].

Pour le Cu obtenu sous 2 mtorr O₂, la région Cu2p_{3/2} (Figure 4.1b) montre un spectre identique à ce qui a été enregistré pour Cu, PO₂= 0 mtorr, ce qui signifie que les deux surfaces sont similaires. Cependant, les spectres Cu LMM des échantillons de Cu déposés à 0 et 2 mtorr O₂ (Figure 4.1b, d) indique que les états de surfaces significativement différentes. En effet, à la Figure 4.1d, deux pics distincts sont identifiés : un pic à 918.6 eV associé à Cu(0) et un autre à 917.7 eV. Comme aucun pic satellite n'a été enregistré pour Cu, PO₂= 2 mtorr, la présence du pic à 917.7 eV ne peut être lié qu'à un état d'oxydation Cu(I) [67].

Pour les films de Cu obtenus sous 220 mtorr O₂, une différence nette est observée dans la région Cu2p_{3/2} du spectre (Figure 4.1e) et Cu LMM (Figure 4.1f). L'augmentation de la pression d'oxygène pendant le dépôt de 0 et 2 mtorr O₂ à 220 mtorr O₂ engendre le décalage du pic observé à 932.5 eV, à 932.7 eV. La présence de pics supplémentaires à 940.4 eV, 941.6 eV et 943.6 eV est associée à la présence de CuO. Le spectre Cu LMM de l'échantillon correspondant (Figure 4.1f) montre un large pic à 917.0 eV, ce qui confirme la présence de CuO en surface. Il est important de noter que le pic à 921.4 eV présent sur le spectre Cu LMM de Cu déposé sous 0 et 2 mtorr O₂, associé à la présence de cuivre

métallique, ne se retrouve pas sur le spectre de Cu, $PO_2 = 220$ mtorr, ce qui confirme la formation de Cu(I) et Cu(II) uniquement sous 220 mtorr O_2 .

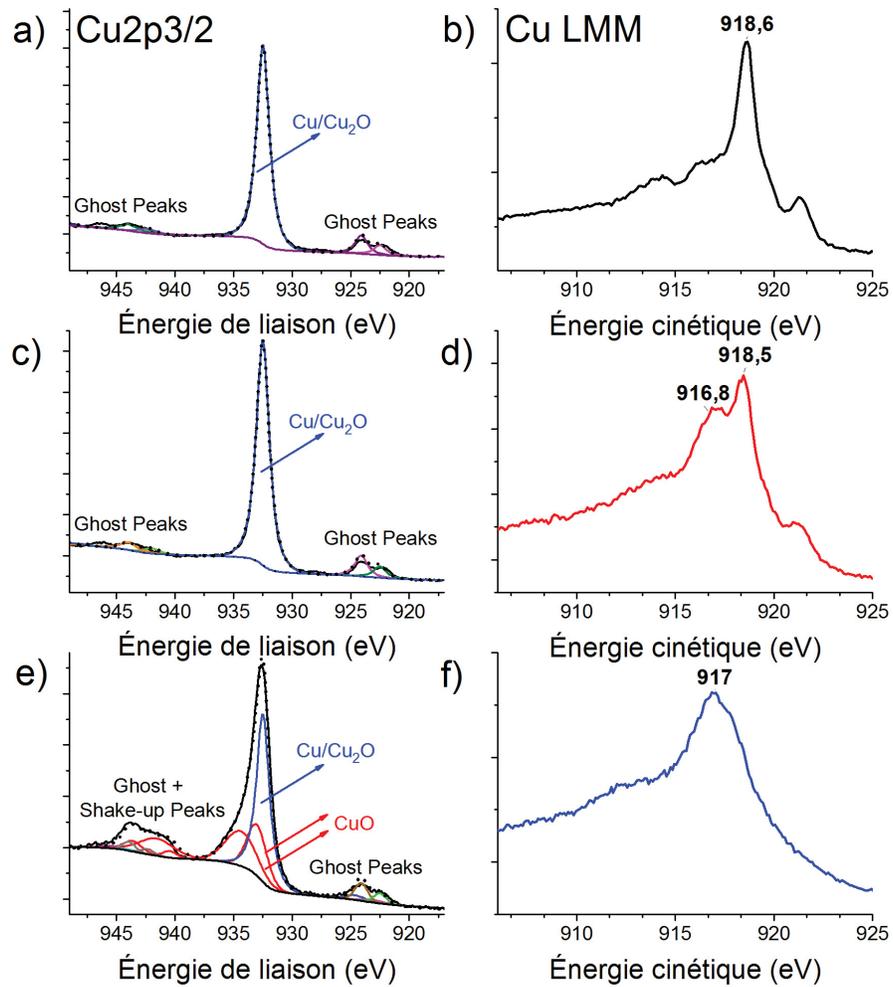


Figure 4.1 – Spectres SPX du Cu2p (a, c, d) et Cu LMM (b, d, f) issus de déposition par ALP à 0 (a-b), 2 (c-d) et 220 (e-f) mtorr O_2

Afin de confirmer les conclusions émises à partir des spectre $\text{Cu}2p_{3/2}$ et Cu LMM, les spectres C1S et O1S ont aussi été analysés. L'aire sous les courbes des pics est rapportée au Tableau 4.1.

Tableau 4.1 – Contribution de Cu(0)/Oxyde Cu(I), Oxyde Cu(II), de l'oxygène et du carbone pour des échantillons de Cu obtenus sous 0, 2 et 220 mtorr O_2

Pression O_2 (mtorr)	Contribution/%			
	Cu(0)/Oxyde Cu(I)	Oxyde Cu(II)	Oxygène	Carbone
0	87	—	10	3
2	81	—	19	—
220	38	16	46	—

Pour Cu, $\text{PO}_2 = 0$ mtorr, 80% Cu(0) et 20% Cu(I) sont quantifiés alors qu'à 2 mtorr O_2 , une augmentation de la proportion de Cu(I) est observée (50% Cu(0) et 50% Cu(I)). Finalement, à 220 mtorr O_2 , un mélange de 70% d'oxyde de Cu(I) et 30% d'oxyde de Cu(II) sont obtenus. Comme lors de la déconvolution un pic à 933.05 eV et un autre à 934.5 eV ont permis de déconvoluer le spectre Cu2p, la nature de l'oxyde Cu(I) est de type CuO. En effet, les pics associés à la présence de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se trouve à plus haute énergie, c'est-à-dire à 934.7 eV dans le cas du $\text{Cu}2p_{3/2}$.

La Figure 4.2 montre les spectres SPX de Au obtenue à $P_{O_2}=0$ et 220 mtorr.

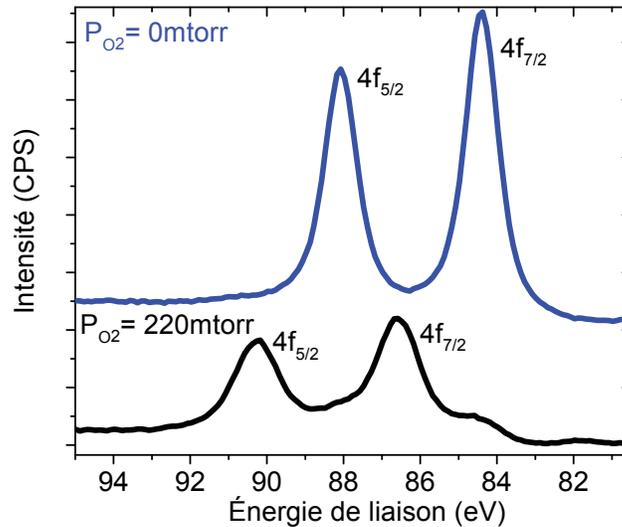


Figure 4.2 – spectre SPX du Au4f issue de déposition par ALP à 0 (bleu) et 220 (noir) mtorr O_2

Deux paires de doublets sont observées dans la zone Au4f, soit deux pics correspondant à $4f_{7/2}$ et deux à $4f_{5/2}$. La première paire de doublet se situe à des énergies de liaison de 84.1 eV et 88.1 eV pour les pics $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ respectivement. Cette paire de doublet est associée à la présence de Au(0), et confirme qu'aucun oxyde n'a été formé sous vide lors de l'ALP. L'autre paire de doublet est observée pour des énergies de liaison de 86.6 eV et 90.3 eV. Ces pics sont associés à la présence de Au(III) en surface. Pour chacune des paires de doublet, les pics $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ sont séparés par 3.7 eV, ce qui correspond à ce qui a été rapporté dans la littérature. De plus, la différence entre les deux pics $4f_{7/2}$ et les deux pics $4f_{5/2}$ correspond aussi à la valeur rapportée dans la littérature, soit de 1.9 eV [59]. Le spectre de Au obtenue à partir du dépôt fait sous 2 mtorr n'a pas été montré ici puisqu'il est identique à celui obtenu à 0 mtorr O_2 .

Il est possible, en déconvoluant le spectre SPX de Au4f, de quantifier la proportion d'oxyde d'or. La Figure 4.3 présente le spectre déconvolué de l'échantillon d'or déposé sous 220 mtorr O₂.

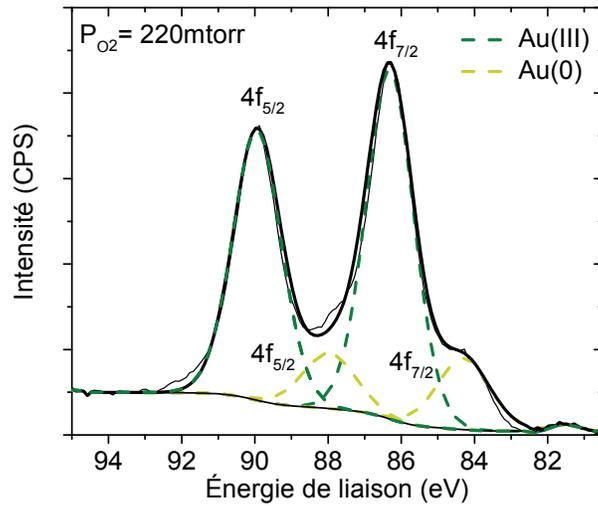


Figure 4.3 – Déconvolution du spectre SPX du Au4f issue de déposition par ALP à 220 mtorr O₂

En calculant l'aire sous les courbes associées à Au(III) (courbes vertes) et aux courbes associées à Au(0) (courbes jaunes), il est possible, selon la formule suivante 4.4, de déterminer le pourcentage de Au(III).

$$\%Au_2O_3 = \frac{Aire_{Au_2O_3}}{Aire_{Au_2O_3} + Aire_{Au}} \times 100 \quad (4.4)$$

À l'aide de cette équation, la concentration en Au₂O₃ calculée est de 82%, ce qui correspond à ce qui a été obtenue dans la littérature pour des conditions expérimentales similaires [59].

4.2.2 Diffraction des rayons X

Une analyse des échantillons $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ déposé sous 0 mtorr O_2 a été faite pour différentes compositions. L'analyse DRX a été fait pour un angle d'incidence de 1° sur une plage allant de 25 à 90° . Les échantillons ont été déposés sur substrat de $\text{Si}(100)$ afin de maximiser le rapport signal sur bruit. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 4.4.

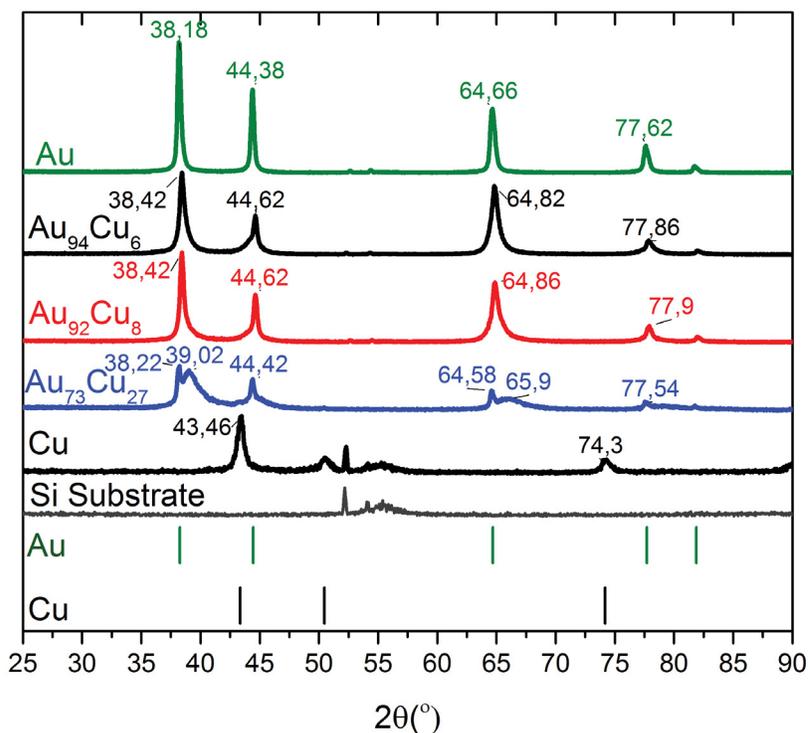


Figure 4.4 – Diffraction des rayons X à angle rasant pour des échantillons $\text{Au}_x\text{Cu}_{100-x}/\text{Si}$ obtenus par ablation laser pulsée. (réf. : JCPDS 01-070-3039 (Cu), JCPDS 03-065-8601 (Au))

Tel qu'il peut être observé, pour les échantillons Au (ligne verte), $\text{Au}_{94}\text{Cu}_6$ (ligne noir) et $\text{Au}_{92}\text{Cu}_8$ (ligne rouge), une seule série de pic est observée. Les pics observés sur ces patrons de diffraction sont associés à la présence de Au. Le léger décalage observé pour $\text{Au}_{94}\text{Cu}_6$ et $\text{Au}_{92}\text{Cu}_8$ comparé à Au est attribuable à la présence de Cu. Cependant, il est observé que pour des échantillons plus riches en Cu ($\text{Au}_{73}\text{Cu}_{27}$) (ligne bleue)), il y a

formation d'un composé biphasé. En effet, le patron de diffraction de $\text{Au}_{73}\text{Cu}_{27}$ présente deux séries de pics dont une associée à la présence de Au métal.

Afin de vérifier si la variation du paramètre de réseau des échantillons $\text{Au}_{94}\text{Cu}_6$ et $\text{Au}_{92}\text{Cu}_8$ respecte la loi de Vegard, la variation des paramètres de réseaux en fonction de la fraction molaire de Cu contenue dans l'échantillon est présenté à la Figure 4.5.

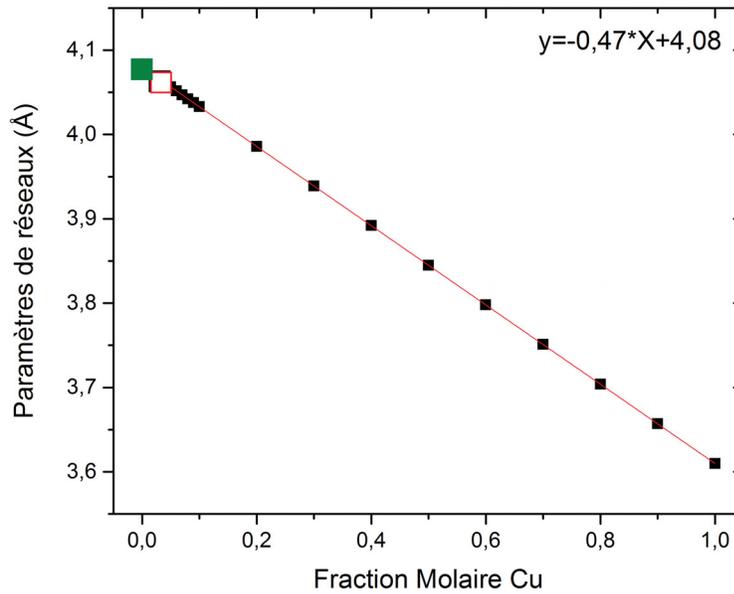


Figure 4.5 – Paramètres de réseaux de catalyseurs $\text{Au}_x\text{Cu}_{100-x}$ en fonction de la fraction molaire en Cu

Sachant que le paramètre de réseau de Au pure est de $4,08 \text{ \AA}$ [68], et que le paramètre de réseau de Cu est de $3,61 \text{ \AA}$ [68], une relation linéaire entre le paramètre de réseau de l'échantillon et la concentration en Cu peut être établie en supposant une solution solide. Les échantillons concentrés en Au se trouvant à l'extrémité gauche de la Figure 4.5 sont associés à Au (carré vert), $\text{Au}_{94}\text{Cu}_6$ (carré noir) et $\text{Au}_{92}\text{Cu}_8$ (carré rouge). Comme il respecte la loi de Vegard, on peut alors parler de solution solide pour les échantillons $\text{Au}_{94}\text{Cu}_6$ et $\text{Au}_{92}\text{Cu}_8$.

4.2.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de comparer l'aspect des films de $Au_xCu_{(100-x)}$ avant et après électrolyse. La Figure 4.6 montre un échantillon $Au_{87}Cu_{13}$ déposé sous vide sur un substrat de papier carbone.

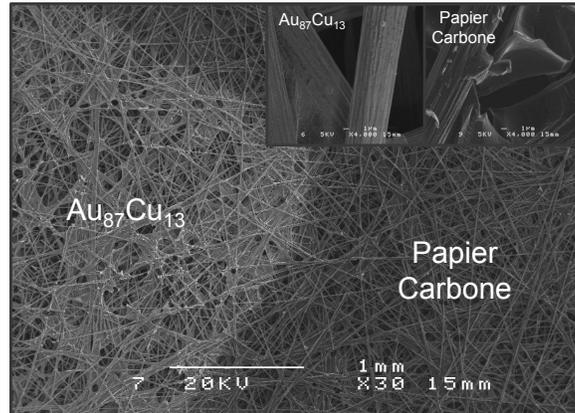


Figure 4.6 – Images MEB d'un échantillon $Au_{87}Cu_{13}$ déposé sur du papier carbone

Sur la Figure 4.6, il est possible d'observer une zone blanche associée au dépôt $Au_xCu_{(100-x)}$ et une zone foncée qui est le papier carbone. Un grossissement de l'image MEB dans le coin droit montre la délimitation net entre le dépôt et le papier carbone. Ces images MEB confirment qu'un dépôt uniforme a été formée.

La Figure 4.7 est un grossissement des échantillons $\text{Au}_{63}\text{Cu}_{37}$ ($P_{\text{O}_2}=0$ mtorr O_2), $\text{Au}_{65}\text{Cu}_{35}$ ($P_{\text{O}_2}=2$ mtorr O_2) et $\text{Au}_{62}\text{Cu}_{38}$ ($P_{\text{O}_2}=220$ mtorr O_2) :

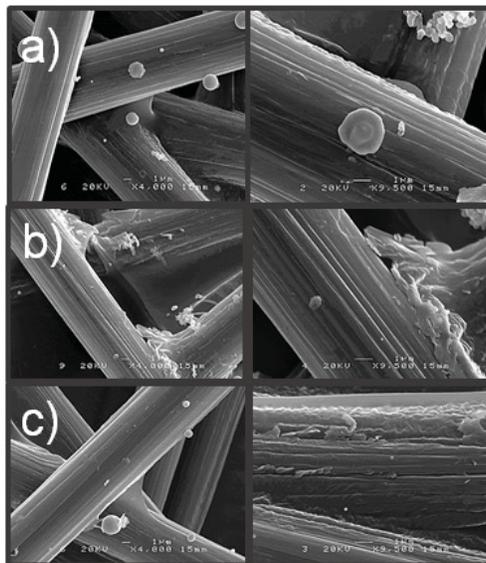


Figure 4.7 – Images MEB typiques d'échantillons $\text{Au}_{63}\text{Cu}_{37}$ ($P_{\text{O}_2}=0$ mtorr O_2) (a), $\text{Au}_{65}\text{Cu}_{35}$ ($P_{\text{O}_2}=2$ mtorr O_2) (b) et $\text{Au}_{62}\text{Cu}_{38}$ ($P_{\text{O}_2}=220$ mtorr O_2) (c)

Tel qu'il a été observé à la Figure 4.7, tous les échantillons synthétisés sont lisses et recouvrent les fibres de carbones. Les taches blanches sont des gouttelettes issues du processus de dépôt. Après électrolyse en milieu 0.1 M KHCO_3 , les mêmes échantillons ont été repassés au MEB afin de voir si un changement de morphologie pouvait être observé.

Les images MEB après électroréduction sont présentées à la Figure 4.8 :

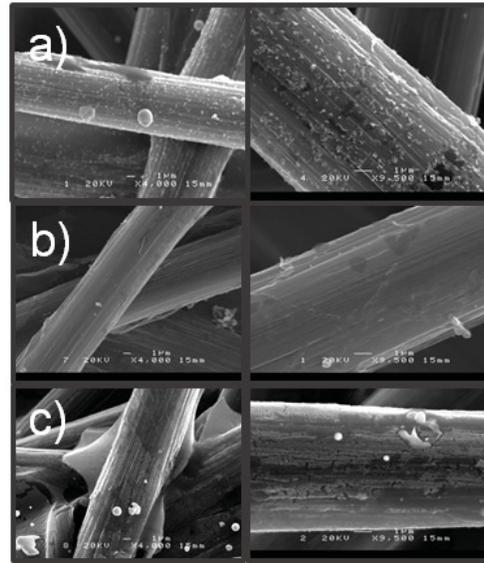


Figure 4.8 – Images MEB typiques d'échantillons $\text{Au}_{63}\text{Cu}_{37}$ ($P_{\text{O}_2}=0$ mtorr O_2) (a), $\text{Au}_{65}\text{Cu}_{35}$ ($P_{\text{O}_2}=2$ mtorr O_2) (b) et $\text{Au}_{62}\text{Cu}_{38}$ ($P_{\text{O}_2}=220$ mtorr O_2) (c) après électroréduction dans 0.1 M KHCO_3

En comparant les images MEB à celles présentées à la Figure 4.7, les surfaces semblent légèrement plus rugueuses après électroréduction. L'augmentation de la rugosité observée sur la Figure 4.8 peut être expliquée par le retrait des atomes d'oxygène de la surface, dévoilant plus d'atomes de nature métallique. Cette observation est consistante avec celle faite précédemment au chapitre 3 pour le cuivre électropoli, où une augmentation de rugosité a été observée en comparant les capacités de double-couche avant et après électroréduction du CO.

Une analyse dispersive en énergie (EDX) a aussi été faite avant et après réduction des oxydes et VCs dans 0.1M KOH saturé en Ar et en CO et les valeurs obtenues sont présentées au Tableau 4.1 :

Tableau 4.2 – Impact de l'électroréduction sur la composition des échantillons en Cu et en Au

P_{O_2} (mtorr)	Avant		Après	
	% Au	% Cu	% Au	% Cu
0	63	37	67	33
2	65	35	76	24
220	62	38	77	23

La réduction électrochimique semble engendrer un enrichissement en Au. En effet, on observe un enrichissement en Au de tous les échantillons. La perte en Cu est d'autant plus marquée pour les échantillons déposés sous 2 et 220 mtorr O_2 . Cette diminution plus importante peut être associée au processus de réduction de l'oxyde métallique. Il a été déterminé que Cu pouvait être dissous sous polarisation cathodique. La dissolution du Cu est d'autant plus importante lorsque la REH a lieu et lorsque le Cu est oxydé [43].

Bien que l'épaisseur des échantillons déposés sous 0, 2 et 220 mtorr O_2 soit similaire, elle peut varier avec l'augmentation de la pression. En effet, selon la littérature [6], le taux de déposition augmente avec la pression jusqu'à l'obtention d'un maximum après quoi, il redescend. L'épaisseur des dépôts sous 220 mtorr O_2 devrait, en théorie, être plus épais que ceux déposés sous 0 mtorr O_2 .

Afin d'évaluer la masse approximative déposée pour un échantillon Au_xCu_{100-x} , la tranche d'un échantillon $Au_{94}Cu_6$ a été analysé par microscopie électronique à balayage, et tel qu'il peut être observé, l'épaisseur mesurée est d'environ 150 nm.

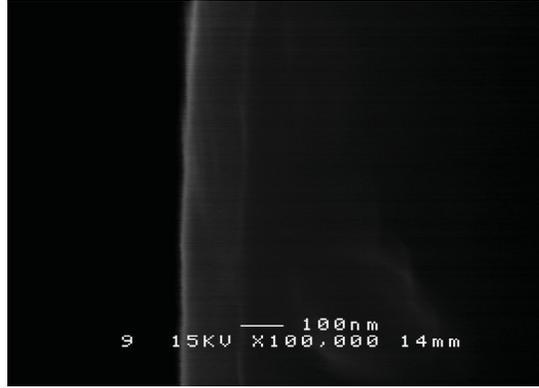


Figure 4.9 – Image MEB d’une tranche d’échantillon $Au_{94}Cu_6$ déposé sous 0 mtorr O_2 sur substrat de Si

À partir de cette épaisseur, la masse de Au et Cu déposée peut être calculée. Sachant qu’un échantillon a une aire géométrique de 1 cm^2 , et sachant que la masse volumique de Au et Cu est respectivement de 19.30 g/cm^3 et 8.96 g/cm^3 [68], il est possible de déterminer la masse associée à chacun des éléments.

Détermination de la masse de Au déposé dans l’échantillon $Au_{94}Cu_6$:

$$Masse_{Au} = 19.30\text{gcm}^{-3} \times \%Au \times Volume \quad (4.5)$$

$$Masse_{Au} = 19.30\text{gcm}^{-3} \times 0.94 \times 150 \times 10^{-7}\text{cm}^{-3} \quad (4.6)$$

$$Masse_{Au} = 272.13\mu\text{g} \quad (4.7)$$

Détermination de la masse de Cu déposé dans l’échantillon $Au_{94}Cu_6$:

$$Masse_{Cu} = 8.96\text{gcm}^{-3} \times \%Cu \times Volume \quad (4.8)$$

$$Masse_{Cu} = 8.96\text{gcm}^{-3} \times 0.06 \times 150 \times 10^{-7}\text{cm}^{-3} \quad (4.9)$$

$$Masse_{Cu} = 8.06\mu\text{g} \quad (4.10)$$

La masse total de l’échantillon est donc de $280.19\mu\text{g}$.

4.3 Caractérisation électrochimique de la surface

Plusieurs expériences électrochimiques ont été menées afin de caractériser la surface des échantillons. Dans le but de comparer l'influence du degré d'oxydation du Cu et de Au sur les propriétés des matériaux en milieu électrochimique, les comparaisons en électrochimie ont été faites pour des surfaces bimétalliques $Au_xCu_{(100-x)}$ de compositions similaires. Tout d'abord, la nature des oxydes a été comparée via CP. Une densité de courant de -1 mA/cm_{geo}^2 a été appliqué à chaque échantillon, et les courbes de réduction (Figure 4.10a) ainsi que la charge nécessaire pour réduire l'oxyde (Figure 4.10b) sont présentés ci-dessous :

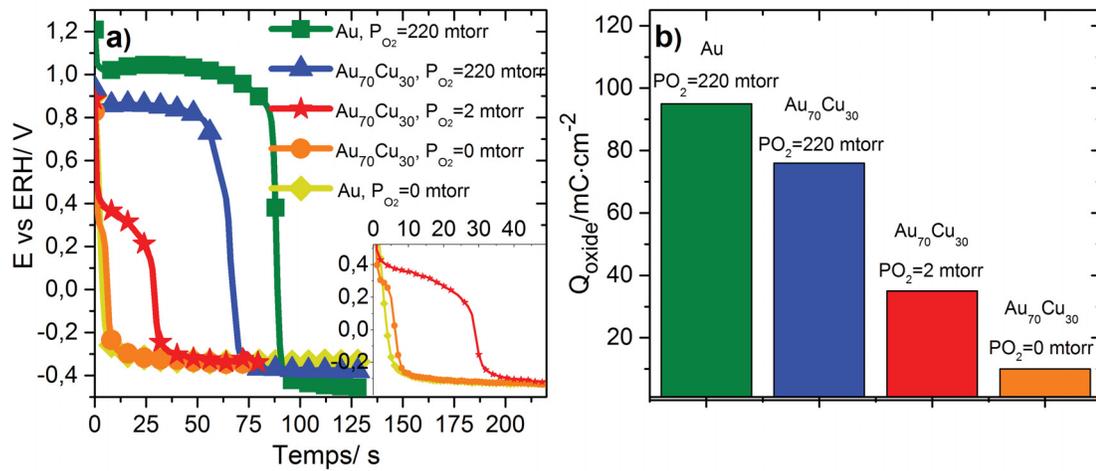


Figure 4.10 – Chronoampérométrie à -1 mA/cm^2 dans 0.1 M KOH pour des échantillons de cuivre et d'or obtenus à $P_{O_2}=0, 2$ et 220 mtorr (a). La charge nécessaire pour réduire les oxydes est montrés en (b).

Lorsqu'un courant est appliqué, soit -1 mA/cm^2 , il y a réduction de l'oxyde. La variation drastique de potentiel observé sur chacune des courbes de réduction de la Figure 4.10a est associée à la transition de la forme oxydé du métal vers la forme métallique. En effet, lorsque -1 mA/cm^2 , est appliqué, il y a d'abord réduction de l'oxyde métallique, et c'est une fois que tous les atomes d'oxygène ont été retirés de l'échantillon que la variation drastique de potentiel est observée. Une fois la variation de potentiel observée, c'est alors la REH qui a lieu. La charge de réduction peut être mesurée en multipliant le temps nécessaire pour observer la chute drastique de potentiel par le courant appliqué, soit -1 mA/cm_{geo}^2 . Plus la pression d'oxygène appliquée pendant le processus de déposition est élevée, plus la

charge passée permettant la réduction de l'oxyde est grande, c'est-à-dire que $Q_{P_{O_2}=220\text{mtorr}} > Q_{P_{O_2}=2\text{mtorr}} > Q_{P_{O_2}=0\text{mtorr}}$. Cette information signifie que plus la pression d'oxygène est élevée, plus le degré d'oxydation des éléments déposés l'est aussi. Cette observation confirme les conclusions émises à partir des spectres SPX. En effet, à une pression de dépôt de 220 mtorr O_2 , Au_2O_3 , CuO et Cu_2O sont formés. Il a aussi été observé par SPX que le Cu déposé sous 2 mtorr formait un oxyde alors que Au était sous forme métallique. Finalement, Au obtenue sous vide est de nature métallique alors que le Cu est légèrement oxydé, probablement due à l'exposition à l'air suite à la synthèse. En considérant que l'épaisseur de chaque dépôt est identique, il peut être observé que la plus grande charge est obtenue pour Au ($P_{O_2}=220$ mtorr) avec 95 mC/cm^2 , ce qui signifie que c'est dans ce composé qu'il y a le plus grand nombre d'atome d'oxygène par atome métallique (M :O) puisqu'il y a $3O : 2Au$. À cette même pression, une plus petite charge de réduction pour $Au_{70}Cu_{30}$ (76 mC) peut être expliquée par une diminution globale du nombre d'oxygène par atome métallique puisque le CuO a un ratio de $1Cu : 1O$. La même observation peut être faite pour $Au_{70}Cu_{30}$ obtenue sous 2 mtorr O_2 . À cette pression, Au est sous forme métallique et Cu, selon la SPX, est moins oxydé que pour Cu ($P_{O_2}=220$ mtorr), ce qui explique que seul 31 mC/cm^2 sont nécessaires pour réduire l'oxyde. Finalement, une très petite charge a été mesurée pour $Au_{71}Cu_{29}$ obtenue sous vide. La présence d'oxyde est sans doute engendré par l'exposition du Cu à l'air ambiant [69].

Le potentiel associé à la réduction de l'oxyde est le potentiel auquel le changement de pente est observé à la Figure 4.10. La réduction de Au ($P=220$ mtorr O_2) (vert) montre un changement de pente à $t=85\text{s}$, le potentiel de réduction de l'oxyde d'Au est 0.83 V vs ERH. Contrairement à l'échantillon d'Au, $Au_{71}Cu_{29}$ déposé sous 220 mtorr O_2 (bleu) montre la présence de deux pentes associées à la réduction. Le premier changement à $t=53 \text{ s}$ est associé au premier épaulement sur la courbe de réduction de la Figure 4.8a (bleu), c'est-à-dire la réduction ayant lieu à 0.79 V . Le deuxième pic à $t=64\text{s}$ correspond à un potentiel de 0.42 V . $Au_{70}Cu_{30}$ ($P_{O_2}=2$ mtorr) et $Au_{71}Cu_{29}$ déposé sous vide présente chacun un pic associé à la réduction d'un oxyde ayant lieu respectivement à 0.19 V et 0.20 V . Finalement, aucun pic n'est observé pour Au déposé sous vide, ce qui indique qu'aucun processus de réduction d'oxyde n'a eu lieu.

À partir de ces résultats, certaines hypothèses peuvent être émises quant à la nature des oxydes des métaux. À partir des mesures SPX, il a été déterminé qu'Au déposé sous 220 mtorr O_2 était de nature Au_2O_3 . Le potentiel de réduction déterminé, soit 0.66 V , correspond à la transition $Au_2O_3 \rightarrow Au$, ce qui correspond au diagramme de Pourbaix

de l'or [70]. La détermination de deux potentiels de réduction avec l'échantillon $\text{Au}_{70}\text{Cu}_{30}$ ($P_{\text{O}_2}=220$ mtorr) indique que la réduction de deux types d'oxyde a lieu. Deux raisons peuvent expliquer cette observation. D'une part, comme l'échantillon est composé de deux éléments métalliques oxydés, soit Au_2O_3 et CuO , déterminé par SPX, il est possible que la réduction d'au ait d'abord lieu suivi de la réduction de CuO [70]. Il est aussi possible que cette vague soit, premièrement, associée à la transition de $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ et, deuxièmement, à la réduction de $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$. Dans la littérature, la présence de deux courbes a été observé pour un échantillon de CuO [71] qui se réduisait d'abord en Cu_2O puis en Cu . Cependant, en comparant le potentiel du premier épaulement de la courbe bleu, soit 0.79 V au potentiel qui a été obtenu pour la réduction de Au_2O_3 (0.83 V), la nature de l'élément réduit à ce potentiel semble identique. En ajoutant à ces informations la courbe de réduction du composé $\text{Au}_{71}\text{Cu}_{29}$ déposé sous vide dont le potentiel de réduction débute à 0.20 V, et sachant que la nature de cet oxyde est de type Cu_2O , cela indiquerait que la nature de l'oxyde à la surface du composé bimétallique est principalement de nature Cu_2O . Cela pourrait aussi indiquer que la deuxième partie de la courbe de réduction observé (courbe bleu) est associée à la transition $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$. Finalement, comme le potentiel de réduction de $\text{Au}_{71}\text{Cu}_{29}$ déposé sous vide et $\text{Au}_{70}\text{Cu}_{30}$ déposé sous 2 mtorr O_2 sont respectivement de 0.20 V et 0.19 V, il est possible de croire que l'oxyde présent est de même nature, soit de type Cu_2O .

Une fois réduit, les matériaux ont été caractérisés par VC dans une solution 0.1 M KOH saturé en Ar (ligne pointillée) et 0.1 M KHCO₃ saturé en CO₂ (ligne pleine) à 20 mVs⁻¹ :

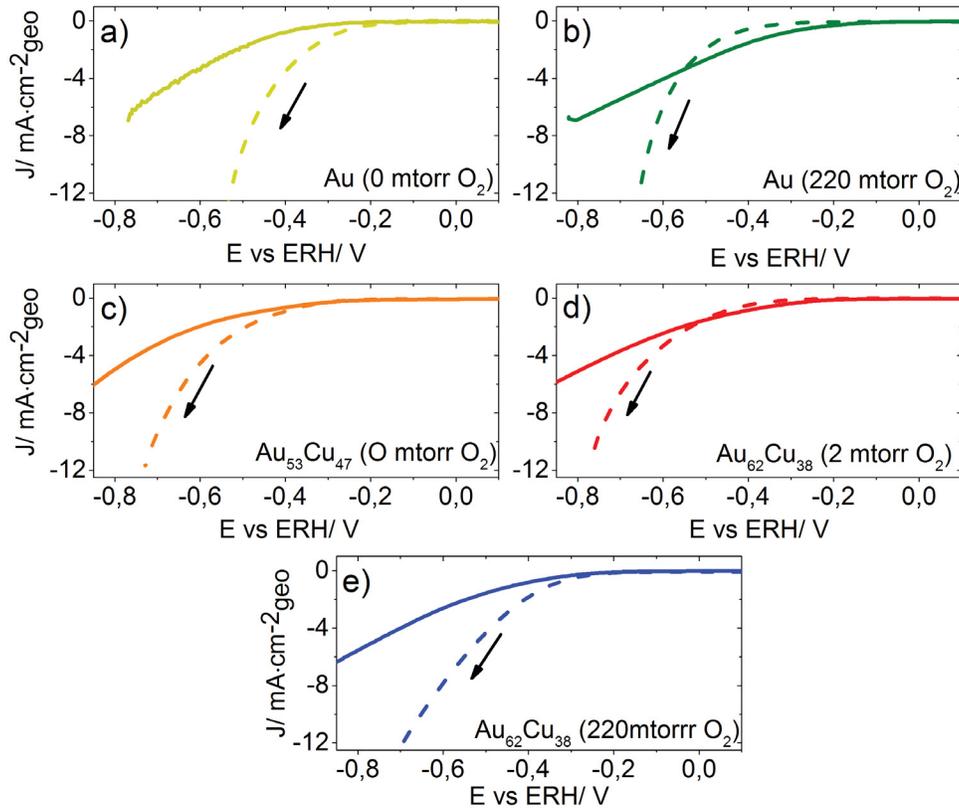


Figure 4.11 – Voltammétries à balayage linéaire à 20 mVs⁻¹ dans 0.1 M KOH saturé en Ar (ligne pointillée) et 0.1 M KHCO₃ saturé en CO₂ (ligne pleine) pour Au (0 mtorr O₂) (a), Au (220 mtorr O₂) (b), Au₅₃Cu₄₇ (0 mtorr O₂) (c), Au₆₂Cu₃₈ (2 mtorr O₂) (d), Au₆₂Cu₃₈ (220 mtorr O₂) (e)

Les densités de courant à -0.50 V ont été comparées et Au déposé sous vide présente la meilleure activité avec -8.85 mA/cm_{geo}² suivi par Au₇₀Cu₃₀ (P_{O₂}=220 mtorr) avec -6.54 mA/cm_{geo}². Au (P_{O₂}=220 mtorr), Au₅₃Cu₄₇ (P_{O₂}=0 mtorr) et Au₆₃Cu₃₈ (P_{O₂}=0 mtorr) ont une activité moins grande pour la REH avec respectivement -1.97, -2.09 et -1.49 mA/cm_{geo}². Le potentiel à -1 mA/cm² des VBLs a aussi été comparé. La tendance observée en comparant le potentiel auquel il y a -1 mA/cm² est la même que celle observée

à partir du courant lue à -0.50 V. C'est-à-dire que c'est avec Au que le potentiel lu pour -1 mA/cm^2 est le plus positif, soit de -0.29 V. Le potentiel lorsque $J=-1 \text{ mA/cm}^2$ pour $\text{Au}_{70}\text{Cu}_{30}$ ($P_{\text{O}_2}=220 \text{ mtorr}$) est de -0.36 V alors qu'il est respectivement de -0.71, -0.44 et -0.47 V respectivement pour $\text{Au}_{53}\text{Cu}_{47}$ (0 mtorr O_2), Au ($P_{\text{O}_2}=220 \text{ mtorr}$) et $\text{Au}_{62}\text{Cu}_{38}$ (2 mtorr O_2). Comme Au est plus actif pour l'évolution d'hydrogène [72] que Cu [25], il aurait été attendu que les catalyseurs bimétalliques soient moins actifs que Au. Hors, $\text{Au}_{70}\text{Cu}_{30}$ ($P_{\text{O}_2}=220 \text{ mtorr}$) semble très actif pour la REH et Au($P_{\text{O}_2}=220 \text{ mtorr}$) peu actif.

Le même type d'analyse a été faite pour les VCs obtenues en milieu 0.1 M KHCO_3 saturé en CO_2 . La densité de courant à -0.50 V pour les différents catalyseurs a aussi été comparée. La plus grande densité de courant est obtenue avec $-2.74 \text{ mA/cm}_{geo}^2$ pour Au($P_{\text{O}_2}=220 \text{ mtorr}$) suivi par Au déposé sous vide avec $-1.87 \text{ mA/cm}_{geo}^2$. Pour ce qui est des échantillons bimétalliques $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$, plus la charge utilisée pour réduire l'oxyde est élevée, plus la densité de courant lue l'est aussi. Les densités de courant pour $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ obtenue à $P=220, 2$ et 0 mtorr est respectivement de -1.58, -1.53 et $-1.25 \text{ mA/cm}_{geo}^2$. Le potentiel auquel $J=-1 \text{ mA/cm}^2$ a aussi été comparé pour les VBLs en milieu saturé en CO_2 . Au déposé sous 220 mtorr O_2 montre le potentiel le plus positif avec -0.34 V, suivi par Au (0 mtorr O_2), $\text{Au}_{62}\text{Cu}_{38}$ (2 mtorr O_2) et $\text{Au}_{70}\text{Cu}_{30}$ (220 mtorr O_2) qui ont tous une valeur de potentiel de -0.43 V à -1 mA/cm^2 . Finalement, l'échantillon $\text{Au}_{53}\text{Cu}_{47}$ ($P_{\text{O}_2}=0 \text{ mtorr}$) présente le potentiel le plus négatif avec -0.47 V.

Afin d'évaluer la rugosité des échantillons après réduction, des VCs en milieu 0.1 M KOH saturé en Ar ont été faites à différentes vitesses de balayage et la densité de courant de la capacitance de double-couche a été mesurée à 0.5 V vs ERH. La Figure 4.12a montre un exemple des VCs obtenues à différentes vitesses de balayage dans 0.1 M KOH saturé en Ar et la Figure 4.12b les droites servant à déterminer la capacitance et obtenues à partir de ces VCs faites dans 0.1 M KOH saturé en Ar pour les échantillons $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ obtenus à 0, 2 et 220 mtorr O_2 .

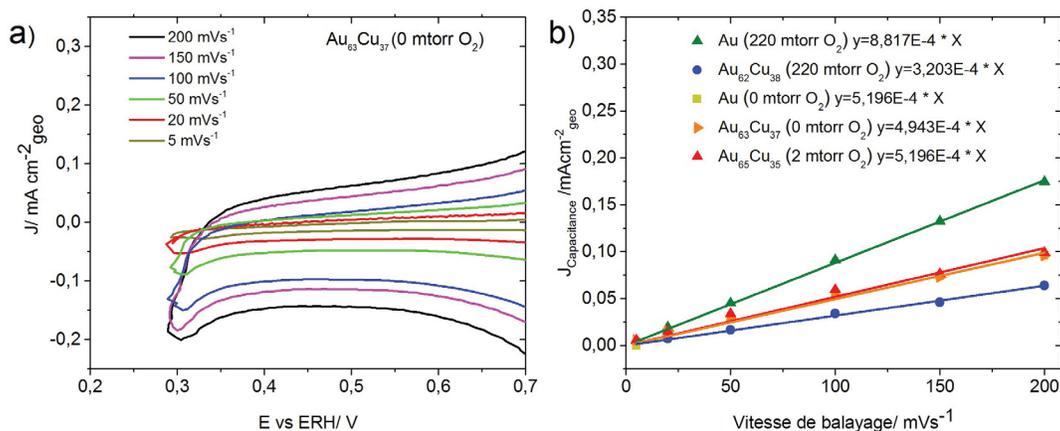


Figure 4.12 – Voltammétries cycliques dans 0.1 M KOH saturé en Ar à 5, 20, 50, 100, 150 et 200 mVs^{-1} pour des échantillons de cuivre et d’or obtenus à $P_{\text{O}_2}=0, 2$ et 220 mtorr (a) et Variation du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage

La pente des droites présentées à la Figure 4.12b a été déterminé. La pente de chaque échantillon a permis de mesurer la capacitance associé à 1cm^2 géométrique et la capacitance mesurée à partir de cette pente est rapporté pour les 5 différents échantillons à la Figure 4.13.

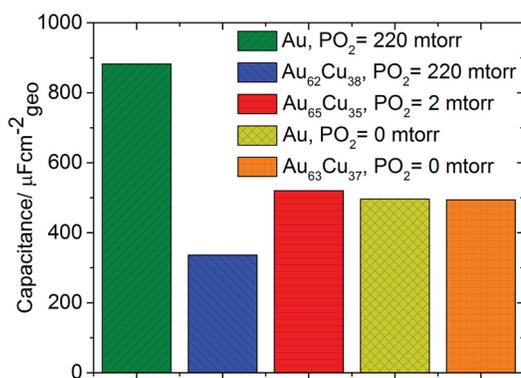


Figure 4.13 – Capacitance des échantillons de cuivre et d’or obtenus à $P_{\text{O}_2}=0, 2$ et 220 mtorr

Sur la Figure 4.13, il est indiqué qu'au (P_{O₂}=220 mtorr) (vert) est l'échantillon ayant la plus grande surface active avec 882 μF alors que Au_xCu_(100-x) (P_{O₂}=220 mtorr) (bleu) a la plus petite capacitance avec 336 μF. Au_xCu_(100-x) (P_{O₂}=2 mtorr), Au et Au_xCu_{100-x} (P_{O₂}=0 mtorr) ont des capacitances similaires qui sont respectivement de 520, 496 et 494 μF. En considérant que les conditions expérimentales permettant la déposition de composés Au_xCu_(100-x) sont toujours les mêmes, excepté pour la pression d'oxygène, la rugosité de surface avant la réduction de l'oxyde des échantillons devrait être fortement similaire. De plus, la variation de la composition entre les différents dépôts Au_xCu_(100-x) étant faible, cela ne devrait pas influencer de manière significative la capacitance mesurée. La différence des valeurs de capacitance entre les échantillons est donc fortement liée à la formation de pores suite à la réduction des échantillons. L'augmentation de la rugosité suite à la réduction des oxydes correspond à ce qui a été observé sur les images MEB après réduction (voir Figure 4.8).

4.4 Performance pour la réduction du CO₂

Les catalyseurs Au_xCu_(100-x) de différentes compositions déposés par ALP sous vide et atmosphère d'oxygène ont été comparés pour la RRCO₂ dans une solution 0.1 M KHCO₃ saturé en CO₂. La Figure 4.14 montre l'ensemble des résultats obtenues.

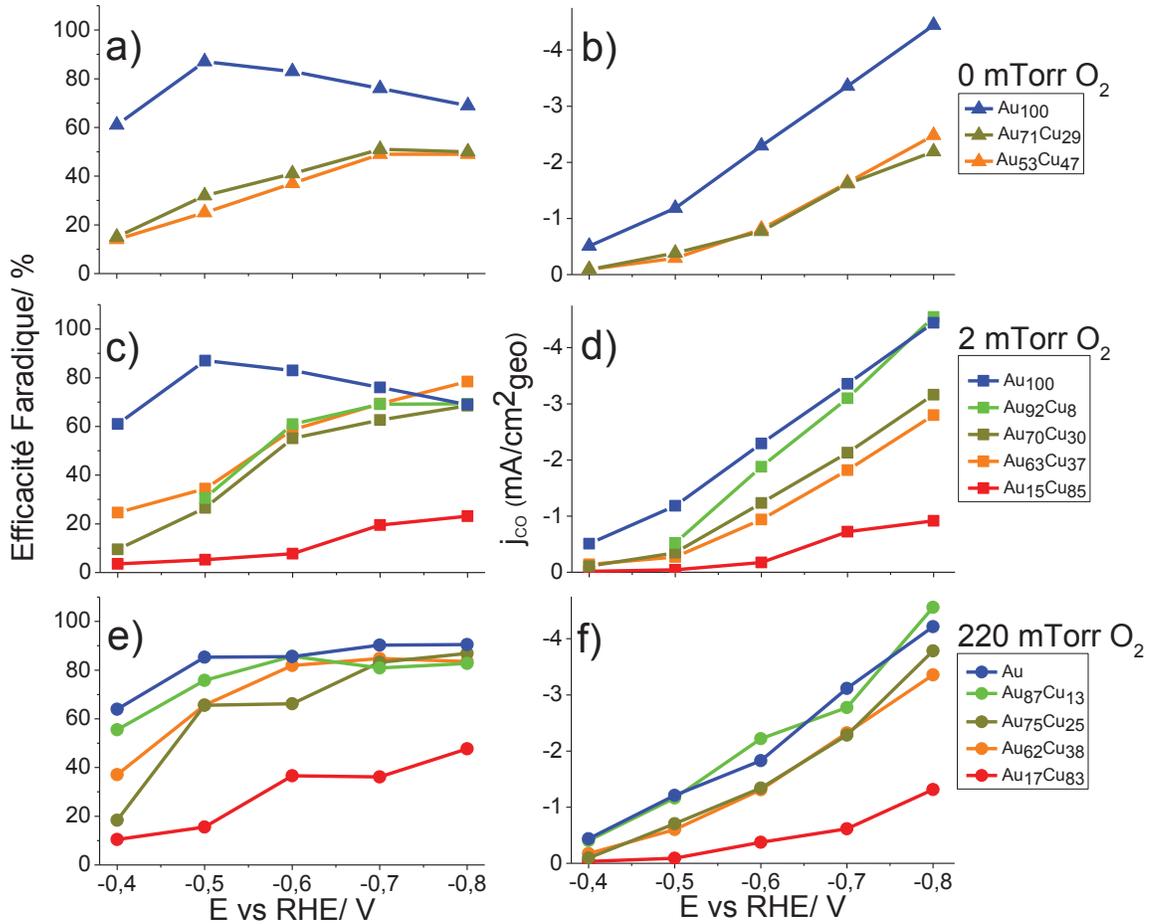


Figure 4.14 – Efficacité faradique (a,c,e) et densité de courant (b,d,f) pour la formation de CO pour des électrolyses faites dans 0.1 M KHCO₃ saturé en CO₂

Le CO est le seul produit détecté pour les échantillons Au et Au_xCu_(100-x), mis à part une quantité trace (<1%) d'acide formique. Le reste du courant est attribué à la formation d'hydrogène. Cette observation n'est pas surprenante sachant que la production significative d'hydrocarbures sur le cuivre début à -1.0V vs RHE [1]. De plus, seul la

production de CO est observé lors de la réduction du CO₂ sur Au.

La Figure 4.14 a, c et e montre la variation de l'efficacité faradique pour la production de CO en fonction du potentiel alors que la Figure 4.14 b, d et f présente la variation de J_{CO} en fonction du potentiel. Pour ce faire, plusieurs compositions Au_xCu_(100-x) ont été étudiées. Typiquement, la composition en Au varie de 15 à 100% pour les dépôts obtenus sous 0, 2 et 220 mtorr O₂. Le graphique a) de la Figure 4.15 montre les performances d'échantillons déposés sous vide. L'efficacité faradique du dépôt d'Au correspond aux valeurs rapportées dans la littérature pour les mêmes potentiels dans des conditions expérimentales similaires [1], [29]. Lorsque E=-0.5 V, la conversion du CO₂ en CO est optimale, et est de 87%, suite à quoi le taux de conversion diminue pour des potentiels plus négatifs jusqu'à l'obtention de 69% à E=-0.8 V. L'ajout de Cu a pour effet de diminuer la sélectivité pour la RRCO₂. L'écart entre Au et Au_xCu_(100-x) pour la conversion du CO₂ diminue avec l'augmentation négative du potentiel. À -0.5 V, les efficacités de conversion de Au₇₁Cu₂₉ et Au₅₃Cu₄₇ sont respectivement de 32% et 25%, soit 55% et 62% plus faibles. Ces valeurs montrent aussi que la production de CO n'est pas exclusivement liée à la quantité d'Au présent dans l'échantillon. Si la quantité de CO formé était proportionnelle à la quantité d'Au, Au₇₁Cu₂₉ devrait être à 62% de conversion et Au₅₃Cu₄₇ à 46%. Tel qu'observé, l'écart de conversion entre Au et Au_xCu_(100-x) à E=-0.8 V est plus faible, il est alors de 20% autant pour Au₇₁Cu₂₉ que Au₅₃Cu₄₇. La Figure 4.12b montre que J_{CO} pour l'échantillon Au (P_{O₂}=0 mtorr) est maximale pour la plage de potentiel allant de -0.4 V à -0.8 V alors qu'Au₇₁Cu₂₉ et Au₅₃Cu₄₇ montre une activité similaire entre eux mais inférieure à Au.

L'efficacité de conversion ainsi que J_{CO} en fonction du potentiel pour des échantillons Au_xCu_(100-x) obtenus sous 2 mtorr O₂ sont présentés à la Figure 4.14 c et d. Comme pour ce qui a été observé pour les catalyseurs Au_xCu_(100-x) déposés sous vide, l'ajout de Cu diminue l'efficacité de conversion et la densité de courant pour CO. Encore une fois, la variation de l'efficacité de conversion n'est pas directement lié à la quantité de Au présent. Les échantillons Au_xCu_(100-x) où $92 \leq x \leq 63$ montrent sensiblement la même sélectivité pour la RRCO₂, alors qu'une diminution marquée est observée pour Au₁₅Cu₈₅. La diminution de l'écart entre Au et Au_xCu_{1-x} diminue plus rapidement avec l'augmentation négative du potentiel jusqu'à ce qu'à -0.8 V, où plus aucun écart n'est observé. Au₆₃Cu₃₇ montre une efficacité de conversion légèrement supérieure à ce potentiel avec 78% de conversion comparé à 69% pour Au. Le graphique J_{CO} en fonction de la variation de potentiel présente, tout comme ce qui a été observé à la Figure 4.14b, une augmentation de J_{CO} avec %Au.

Finalement, le même type d'analyse a été faite sur les résultats rapportés à la Figure

4.14e et f pour des catalyseurs obtenus à des pressions d'oxygène de 220 mtorr. Le comportement de $\text{Au}(P_{O_2}=220 \text{ mtorr})$ est différent de ce qui a été rapporté sur les graphiques précédent pour $\text{Au}(P_{O_2}=0 \text{ et } 2 \text{ mtorr})$. La plage de potentiel sur laquelle le matériau présente une efficacité faradique élevée est plus large. À -0.5 V , l'efficacité faradique est de 85% puis augmente légèrement pour atteindre 91% à -0.8 V où $\text{Au}(P_{O_2}=0 \text{ et } 2 \text{ mtorr})$ a une efficacité de 69%. Une diminution de l'efficacité faradique pour CO avec une diminution du contenu en Au est aussi observée. Cependant, la diminution avec l'augmentation de %Cu est moins marquée que pour les résultats rapportés à la Figure 4.14 a et c. En effet, $\text{Au}_{87}\text{Cu}_{13}$ présente un comportement très similaire à $\text{Au}(P_{O_2}=220 \text{ mtorr})$ et une très légère baisse est enregistrée pour $\text{Au}_{75}\text{Cu}_{25}$ et $\text{Au}_{62}\text{Cu}_{38}$. Mis à part $\text{Au}_{17}\text{Cu}_{83}$ qui présente une faible densité de courant, la diminution de J_{CO} des composés Au_xCu_y ($P_{O_2}=220 \text{ mtorr}$) avec l'augmentation de la concentration en Cu comparé à Au est faible pour $87 \leq x \leq 62$.

Afin de mieux comparer l'impact de la nature de l'oxyde formé grâce aux différentes pressions d'oxygène utilisées lors du processus de déposition, la sélectivité et l'activité d'échantillons de même composition déposés sous vide et à 2 et 220 mtorr O_2 ont été comparées :

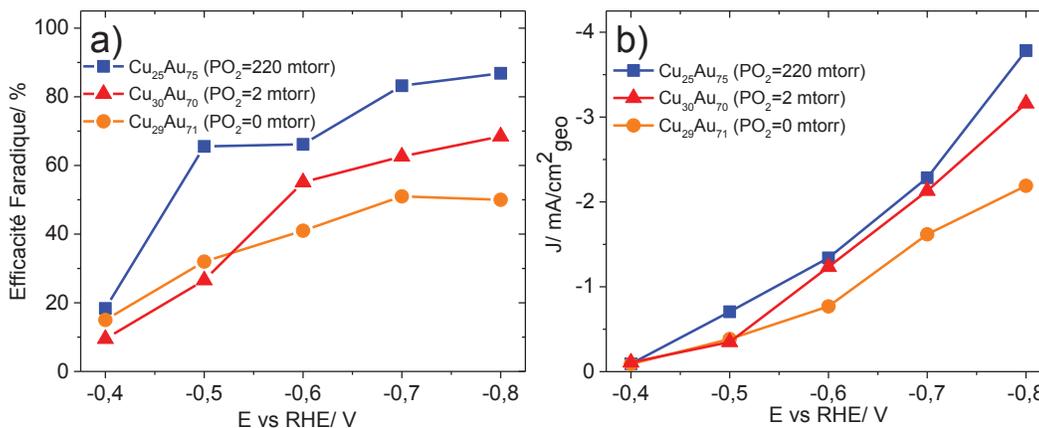


Figure 4.15 – Impact de la pression lors du dépôt sur l'efficacité faradique (a) et la densité de courant partielle (b) pour la formation de CO dans 0.1 M KHCO_3 saturé en CO_2 pour des échantillons CuAu de composition similaire

La Figure 4.15 montre des efficacités de conversion et des densités de courant pour la production du CO qui sont optimales avec $\text{Au}_{75}\text{Cu}_{25}$ ($P_{O_2}=220 \text{ mtorr}$). L'augmentation de la pression se traduisant par des composés possédant des degrés d'oxydation différents, la réduction de ces oxydes engendre une modification au niveau des propriétés catalytiques qui

dépend du degré d'oxydation. En effet, les films Au et $Au_xCu_{(100-x)}$ n'ont plus les mêmes propriétés catalytiques même si la nature du matériau est la même. Les variations de J_{CO} pour Au_xCu_{100-x} étant $P_{O_2}=220\text{ mtorr} > 2\text{ mtorr} > 0\text{ mtorr}$, elles ne peuvent être expliquées par une plus grande surface électrochimiquement active puisqu'il a été déterminé que la capacitance de Au_xCu_{100-x} ($P_{O_2}=2\text{ mtorr}$) était légèrement inférieure à celle déposée à 0 et 220 mtorr (voir Figure 4.13).

En comparant les graphiques a, c et d de la Figure 4.15, il a été déterminé que l'effet de l'augmentation de la concentration en Cu sur la sélectivité pour la réduction du CO_2 était différente selon les conditions de synthèse (atmosphère O_2). Afin d'analyser la variation de l'efficacité faradique pour CO en fonction du potentiel selon la nature de l'oxyde des catalyseurs, un graphique a été tracé pour les valeurs rapportées à -0.6 V :

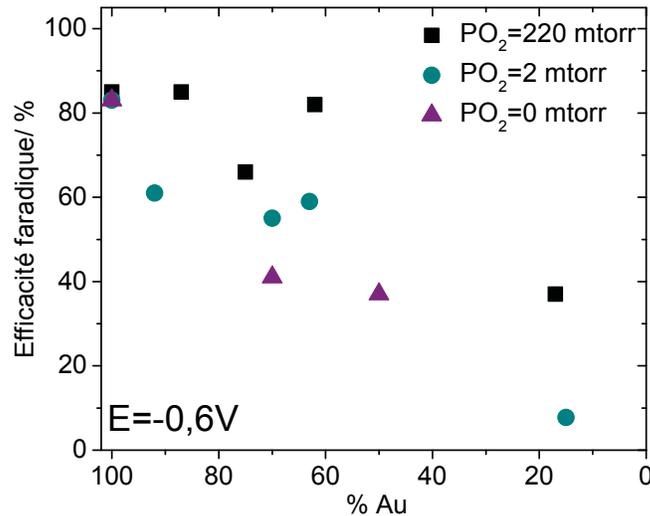


Figure 4.16 – Variation de l'efficacité faradique de CO pour $E=-0.6\text{ V}$ en fonction de la concentration en Au lorsque $P_{O_2}=0, 2$ et 220 mtorr dans 0.1 M KOH saturé en CO_2

La Figure 4.16 montre que plus le catalyseur utilisé est issu d'un processus de dépôt où la pression en O_2 est élevée, moins l'ajout de Cu a d'impact sur les performances pour la $RRCO_2$. Lorsque $P_{O_2}=220\text{ mtorr}$, l'efficacité faradique reste similaire pour des concentrations en Au allant de 100 à 82% avant de commencer à diminuer. L'efficacité faradique lorsque $P_{O_2}=2\text{ mtorr}$ est supérieure aux échantillons obtenus sous vide même si

l'ajout de Cu entraîne directement une diminution de la sélectivité pour CO.

En résumé, l'évaluation des performances pour la RRCO_2 en fonction du potentiel pour plusieurs compositions $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ obtenues sous 0, 2 et 220 mtorr O_2 a permis d'observer l'impact de la nature de l'oxyde formé sur la sélectivité et l'activité. La meilleure sélectivité et activité a été obtenue pour les compositions $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ déposées sous 220 mtorr O_2 .

Il a été montré dans la littérature que la formation de métaux dérivés d'oxyde favorise la formation de joints de grain [29]. Une étude récente a démontré la corrélation directe entre la présence de joints de grains et l'augmentation de l'activité catalytique pour la RRCO_2 [73]. Pour cette raison, il est probable que les meilleures performances des échantillons déposés sous 220 mtorr O_2 soit associée à une plus forte présence de joints de grains.

L'étude faite au Chapitre 3 sur la réduction du CO à l'aide de catalyseur de cuivre mésoporeux métallique et oxydé a permis d'observer que le cuivre dérivé d'oxyde avait une influence sur l'énergie de liaison du CO pour la surface de Cu. En analysant les résultats obtenus au Chapitre 4, et en sachant que les meilleures performances sont probablement dues à une plus grande quantité de joints de grains, il est probable que la présence de joints de grains influence l'énergie d'adsorption du CO à la surface. Les résultats montrant que les performances de $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ à 220 mtorr $\text{O}_2 > 2$ mtorr $\text{O}_2 > 0$ mtorr O_2 , indique que le CO est probablement plus fortement lié sur $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ déposé sous vide.

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus avec les autres résultats de la littérature portant sur la RRCO_2 avec des catalyseurs bimétalliques Au-Cu. Tout d'abord, tout comme ce qui a été rapporté dans la littérature, la catalyse de la réduction du CO_2 avec des catalyseurs Au-Cu forme majoritairement du CO comme produit de réaction [57], [58]. Le mélange Au-Cu semble inhiber la formation de produits hydrogénés tels que le méthane ou l'éthylène. Une étude faite par Buess-Herman *et al.* [57] montre un effet synergique entre Au et Cu avec $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{50}$ pour la RRCO_2 à -1.22 V vs ERH. Contrairement à ce qui a été rapporté dans cette étude, aucun effet synergique entre Au et Cu n'est observé dans le cadre de ce travail. En effet, la diminution de la concentration du catalyseur en Au entraîne directement une augmentation de la sélectivité pour la REH ainsi qu'une baisse de la densité de courant totale délivrée. Cependant, l'analyse des performances des catalyseurs $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ n'a pas été fait aux mêmes potentiels. Hors, il est possible que l'effet synergique entre Au et Cu ne soit observable que pour des valeurs de potentiels plus négatives, soit de -1.22 V vs ERH. Le CO en soit n'est pas un produit à haute valeur ajoutée, et n'est donc pas intéressant pour emmagasiner de l'énergie. Cependant, le CO peut être converti à nouveau selon plusieurs procédés afin de former des produits à grande valeur énergétique. Pour des taux de conversion en CO élevé, c'est à dire >50% d'efficacité faradique, le CO peut être utilisée dans un processus de conversion à deux étapes. C'est-à-dire qu'un catalyseur responsable de réduire le CO_2 en CO, tel que Au-Cu, et un autre catalyseur, tel que Cu_{mr4} (voir Section 3.4), est responsable de l'hydrogénation du CO en carburant.

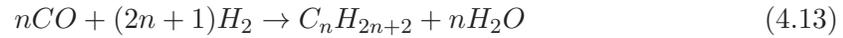
Pour des taux de conversion de CO_2 en CO faible, c'est-à-dire <50%, il est préférable d'opter pour un procédé de conversion utilisant autant l'hydrogène que le CO formé. En effet, dans la littérature, il a été rapporté que le monoxyde de carbone mélangé à l'hydrogène, selon le ratio H_2/CO , est le réactif de départ de plusieurs carburants [74],[18],[75]. Pour un ratio $\text{H}_2/\text{CO}\sim 1$, le gaz peut être utilisé pour la réaction d'hydroformylation [74] d'alcènes en aldéhyde selon la réaction :



Un ratio $\text{H}_2/\text{CO}\sim 2$ permet la transformation du mélange H_2 -CO en méthanol [18] :



Ou encore, peut être utilisé dans le procédé de Fischer-Tropsch [75] :



Finalement, un ratio $H_2/CO > 3$ est idéal pour la synthèse du méthane :



En résumé, la formation de CO à l'aide de catalyseurs $Au_xCu_{(100-x)}$ est avantageuse au sens où elle permet la réduction du CO_2 à de faibles valeurs de surtensions. Cependant, comme le CO n'est pas en soit un produit à haute valeur ajoutée, il doit être converti à nouveau soit via un processus électrochimique en utilisant un autre type d'électrode, soit en utilisant un procédé en catalyse hétérogène menant à la formation d'alcool, tel que le méthanol, ou d'hydrocarbures.

Chapitre 5 : Conclusion

Dans le but d'approfondir les connaissances de l'impact de la formation et la réduction d'oxyde métallique sur les performances pour la RRCO_2 et la RRCO , deux types de catalyseurs métallique ont été étudiés. Dans un premier temps, 3 différents catalyseurs de cuivre ont été testés pour la RRCO dans un électrolyte 0.1 M KOH saturé en CO. Parmi ces 3 catalyseurs de cuivre on retrouve une feuille de cuivre électropoli, un catalyseur de cuivre mésoporeux et un catalyseur de cuivre mésoporeux dérivé d'oxyde.

Les échantillons de cuivre mésoporeux ont été obtenus en appliquant une densité de courant de -0.8 A/cm^2 sur une feuille de cuivre électropoli dans un bain de dépôt contenant un mélange de $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M CuSO}_4$ pendant 90 s. Des images de la structure mésoporeuse ont été prises par microscopie électronique à balayage (MEB), et elles montrent la formation d'une structure en nid d'abeille et la formation d'une nanoporosité due à la réaction d'évolution d'hydrogène qui a eu lieu sur le cuivre lors du processus de dépôt. Des images MEB de l'échantillon de cuivre mésoporeux recuit sous air à 500°C , *quenché* à l'air, puis réduit électrochimiquement ont aussi été prises. Les images obtenues du Cu mésoporeux dérivé d'oxyde sont sensiblement les mêmes que celles obtenues avec le Cu mésoporeux fraîchement électrodéposé, à l'exception d'une nanoporosité plus fine dans le cas du cuivre mésoporeux oxydé puis réduit.

Les 3 différents types de catalyseurs de cuivre ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). Alors que le spectre DRX de la feuille de cuivre électropoli montre une structure cristalline préférentiellement orienté selon l'axe (100), les spectres DRX du cuivre mésoporeux avant et après oxydation ne montre pas de changement majeur. En effet, les spectres DRX des deux échantillons de Cu mésoporeux indiquent la présence d'une structure de Cu polycristalline autant avant qu'après oxydation puis réduction. Les 3 catalyseurs de cuivre ont été caractérisés électrochimiquement par voltammétrie cyclique à balayage (VCs). D'une part, des VCs ont été faites dans le but de déterminer la capacitance des échantillons. La capacitance mesurée pour la feuille de cuivre électropoli indique une surface très peu rugueuse (0.014 mF/cm^2) alors que lorsque le cuivre mésoporeux est déposé sur la feuille de cuivre, la capacitance augmente drastiquement pour atteindre une valeur de 33.9 mF/cm^2 . Lorsque l'échantillon de Cu mésoporeux est recuit puis réduit électrochimiquement, la capacitance mesurée est alors de 48.2 mF/cm^2 , ce qui représente

une augmentation de 1.4x versus la capacitance mesurée avant recuit. Aussi, des VCs des 3 types de catalyseurs de cuivre ont été faites dans 0.1 M KOH saturé en Ar et en CO afin d'analyser le comportement des matériaux en absence et en présence de CO. Les résultats obtenus montrent un pic distinct en présence de CO qui a été identifié comme le pic d'oxydation du CO. L'intensité de ce pic est d'autant plus importante sur l'échantillon de cuivre mésoporeux et présent à de plus petites valeurs de potentiel. Les résultats obtenus à partir de ces VCs laissent croire que la méthode de synthèse du cuivre influence l'énergie d'adsorption du CO à la surface.

Alors que la feuille de cuivre électropoli est très peu active, voir inactive pour la RRCO, l'échantillon de cuivre mésoporeux montre des rendements faradiques semblables à ce qui a été rapportés dans la littérature avec une feuille de cuivre oxydé à 500 °C puis réduit électrochimiquement [2]. En effet, à -0.25 V vs ERH dans 0.1 M KOH saturé en CO, le cuivre mésoporeux produit 25.5% d'éthanol, 16.4% d'acétate, 1.4% d'éthylène et d'éthane. Ce cuivre mésoporeux a été recuit à 500°C selon 4 différentes procédures de recuit et réduit électrochimiquement. La densité de courant à -0.25 V vs ERH issue du cuivre mésoporeux dérivé d'oxyde montre dans tous les cas un courant environ 3x plus grand que ce qui avait été obtenu avec le cuivre mésoporeux : La densité de courant totale passe de 0.33 mA/cm² à environ 0.97mA/cm². Bien que la densité de courant totale délivrée reste du même ordre de grandeur pour les 4 différents échantillons de cuivre mésoporeux dérivés d'oxyde, le rendement faradique des produits carbonés augmente avec la diminution du temps de recuit à 500°C. En effet, le rendement faradique total passe de 13.9% à 34.1% en diminuant le temps de recuit de 255 min. Afin de comparer plus en détails les performances pour la RRCO, le cuivre mésoporeux et le cuivre mésoporeux dérivé d'oxyde ont été caractérisés par chronoampérométrie sur une plage de potentiel allant de -0.15 à -0.35 V vs ERH. Les résultats obtenus montrent que le rendement optimal de produits carbonés est à -0.2 V vs ERH pour le cuivre mésoporeux avec 53% alors qu'il est à -0.15 V avec le cuivre mésoporeux dérivé d'oxyde avec 58%. Les résultats obtenus montrent aussi que le cuivre mésoporeux est plus sélectif pour la production d'éthanol comparé au cuivre mésoporeux dérivé d'oxyde, et que la sélectivité pour la production d'éthanol augmente avec l'application de potentiels plus négatifs. Finalement, lorsque l'on compare les densités de courant associés à la réduction du CO lorsque E=-0.35 V vs ERH, le catalyseur de cuivre mésoporeux dérivé d'oxyde produit presque deux fois plus de produits carbonés avec 366.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ comparé à 193.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ avec le cuivre mésoporeux.

Dans un deuxième temps, des échantillons $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ ont été synthétisés par ablation laser pulsée sous différente pression d'oxygène (0, 2, 220 mtorr O_2) menant ainsi à la formation de catalyseurs bimétalliques Au-Cu de différents degrés d'oxydation. Les surfaces des catalyseurs Au-Cu ont été analysées par spectroscopie photoélectronique X (SPX). L'analyse de la zone 2p du Cu pour les échantillons obtenus sous 0, 2 et 220 mtorr O_2 a été faite. Les spectres SPX du Cu déposé sous 0 et 2 mtorr O_2 ne montrent pas de différences majeures, c'est-à-dire qu'un pic associé à la présence de Cu_2O ainsi que des pics satellites de faible intensité sont observés dans les deux cas. Le spectre SPX obtenu pour le Cu déposé sous 220 mtorr montre un déplacement du pic Cu $2p_{3/2}$ vers des valeurs d'énergie de liaison plus grande, ce qui est caractéristique de la présence de CuO en surface. De plus, des pics satellites de grande intensité, aussi caractéristique de la présence de CuO en surface, sont observés dans le cas de l'échantillon obtenu sous 220 mtorr O_2 . La zone Au 4f a aussi été analysé par SPX afin de déterminer l'impact de la pression d'oxygène sur la nature de l'or déposé. L'analyse de la zone Au 4f montre que l'Au, lorsque les dépôts sont faits sous 0 et 2 mtorr O_2 , est de nature métallique alors que Au_2O_3 est observé lorsque la pression en oxygène lors du dépôt est de 220 mtorr.

Des images MEB des échantillons $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ obtenus sous 0, 2 et 220 mtorr O_2 ont été prises et elles montrent une uniformité du dépôt à la surface du papier carbone (le substrat). Des images MEB ont aussi été prises des mêmes échantillons après électroréduction et une augmentation de la rugosité est observée pour les 3 types d'échantillons. Afin d'en apprendre davantage sur la nature des oxydes déposés, des chronopotentiométries à -1 mA/cm^2 ont été faites sur des échantillons de compositions similaires. Les résultats confirment que Au obtenu sous 220 mtorr O_2 est bien sous forme oxyde. Les résultats montrent aussi que la nature de l'oxyde présent sur les échantillons déposés sous vide et sous 2 mtorr O_2 est de même nature, soit de type Cu_2O . Finalement, la courbe de CP de l'échantillon bimétallique Au-Cu déposé sous 220 mtorr O_2 montre deux courbes de réduction, une associée à la réduction de l'or et l'autre à la réduction de CuO.

Les échantillons $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ dont la composition en Au varie de $100\% \leq x \leq 15\%$ ont été caractérisés pour la RRCO_2 en milieu 0.1 M KHCO_3 sur une plage de potentiel allant de -0.4 à -0.8 V vs ERH. Les résultats obtenus ont démontré que le produit majoritaire issu de la réduction du CO_2 est le CO. Il a aussi été démontré que l'augmentation de la concentration en Cu dans l'échantillon engendrait une diminution de la sélectivité pour la RRCO_2 en plus de diminuer la densité de courant totale délivrée. Finalement, il a été observée que les échantillons $\text{Au}_x\text{Cu}_{(100-x)}$ déposés sous une plus grande pression d'oxygène

performe mieux pour la RRCO_2 , c'est-à-dire que l'efficacité faradique à $220 \text{ mtorr O}_2 > 2 \text{ mtorr O}_2 > 0 \text{ mtorr O}_2$. Par exemple, pour une composition $\text{Au}_{70}\text{Cu}_{30}$, le rendement faradique des échantillons obtenus sous 0 et 2 mtorr O_2 sont respectivement de 50.0% CO et 68.5% CO alors que l'efficacité faradique pour d'un échantillon synthétisé sous 220 mtorr O_2 est de 86.8% CO. De plus, pour les échantillons bimétalliques déposés sous 220 mtorr O_2 , l'augmentation de la concentration en cuivre engendre une diminution de la sélectivité pour la production de CO moins importante que lorsqu'il s'agit d'un échantillon déposé sous 2 mtorr O_2 ou encore déposé sous vide.

Les résultats obtenus, autant pour l'oxyde formé par méthode thermique (recuit) que par méthode physique (ablation laser pulsée), confirme ce qui a été observé dans la littérature, c'est-à-dire que les métaux dérivés d'oxyde ont de meilleures performances pour la réaction de réduction du CO et du CO_2 . La caractérisation des catalyseurs par méthode physique et électrochimique a permis d'en apprendre davantage sur la nature de ces matériaux. Les résultats obtenus ont démontré que la formation d'un oxyde ne vient pas modifier la structure cristalline au coeur de l'échantillon. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche ne permettent donc pas d'attribuer les meilleures performances des catalyseurs à un plan cristallin. Les images MEB et la caractérisation électrochimique montrent une augmentation de la rugosité après la formation et la réduction électrochimique de l'oxyde. Comme l'augmentation de la rugosité se traduit par l'augmentation des défauts au sein de la structure, il a été suggéré que la présence de joints de grain vient modifier les propriétés catalytiques du matériau en venant modifier l'énergie d'adsorption du CO pour la surface.

Une caractérisation physique plus poussée des catalyseurs dérivé d'oxyde pourrait permettre de vérifier cette hypothèse. En effet, avec une technique de désorption thermique, par exemple, il serait possible de vérifier l'énergie de désorption du CO en fonction de la température. Toujours dans le but de comprendre l'impact de la formation d'oxyde sur les performances pour la RRCO_2 et la RRCO , il serait possible de synthétiser des oxydes métalliques de même nature via une méthode thermique, physique et électrochimique et de tester ces catalyseurs pour une même réaction catalytique, puisque la méthode de synthèse de l'oxyde semble être déterminante dans les performances qu'ont le catalyseur.

Bibliographie

- [1] C.G. Vayenas, R.E. White, and M.E. Gamboa-Aldeco. *Modern Aspects of Electrochemistry* 42.
- [2] Ciston J. Li, C.W. and M.W. Kanan. Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper. *Nat Commun*, 508 :504–507, 2014.
- [3] K.P. Kuhl, T. Hatsukade, E.R. Cave, D.N. Abram, J. Kibsgaard, and T.F. Jaramillo. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 136(40) :14107–14113, 2014.
- [4] M. L. Burke and R. J. Madix. Hydrogenation and hydrogen-deuterium exchange reactions of C_3 - C_6 substituted alkenes on $Fe(100)$. *Journal of the American Chemical Society*, 113(11) :4151–4157, 1991.
- [5] A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000.
- [6] R. Eason. *Pulsed laser deposition of thin films : applications-led growth of functional materials*. Wiley-Interscience, Université du Michigan, 2007.
- [7] H.-C. Shin, J. Dong, and M. Liu. Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process. *Advanced Materials*, 15(19) :1610–1614, 2003.
- [8] Gallent E.P. Schouten, K.J.P. and M.T.M. Koper. The electrochemical characterization of copper single-crystal electrodes in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 699(0) :6 – 9, 2013.
- [9] Organisation des Nations Unies. La population mondiale devrait atteindre 9,6 milliards en 2050 @ONLINE, 2013.
- [10] C. Rühl, P. Appleby, J. Fennema, A. Naumov, and M. Schaffer. Economic development and the demand for energy : A historical perspective on the next 20 years. *Energy Policy*, 50(0) :109–116, 2012.
- [11] R.K. Pachauri and A. Reisinger. *Bilan 2007 des changements climatiques : rapport de synthèse*. GIEC, 2008.
- [12] International Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation, and Development. *World Energy Outlook 2012*. World Energy Outlook. Organization for Economic Cooperation & Devel, 2012.
- [13] A.S. Agarwal, Y. Zhai, D. Hill, and N. Sridhar. The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid : Engineering and economic feasibility. *ChemSusChem*, 4(9) :1301–1310, 2011.

- [14] Environnement Canada. Règlement sur les carburants renouvelables, 2014.
- [15] A.S. Varela, I.E.L. Stephens, and I. Chorkendorff. *The catalysis of carbon dioxide electroreduction and related processes*. Department of Physics, Technical University of Denmark, 2013.
- [16] W.M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition*. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Taylor & Francis Limited, 2013.
- [17] A.A. Peterson and J.K. Nørskov. Activity descriptors for CO_2 electroreduction to methane on transition-metal catalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(2) :251–258, 2012.
- [18] M. Mikkelsen, M. Jorgensen, and F.C. Krebs. The teraton challenge. a review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ. Sci.*, 3 :43–81, 2010.
- [19] C. Costentin, M. Robert, and J.M. Saveant. Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.*, 42 :2423–2436, 2013.
- [20] B.P. Sullivan, K. Krist, and H.E. Guard. *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*. Elsevier Science, 1992.
- [21] E.E. Benson, C.P. Kubiak, A.J. Sathrum, and J.M. Smieja. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO_2 to liquid fuels. *Chem. Soc. Rev.*, 38 :89–99, 2009.
- [22] Nagahiro Hoshi, Eicho Sato, and Yoshio Hori. Electrochemical reduction of carbon dioxide on kinked stepped surfaces of platinum inside the stereographic triangle. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540(0) :105 – 110, 2003.
- [23] D.R. Kauffman, D. Alfonso, C. Matranga, H. Qian, and R. Jin. Experimental and computational investigation of Au_{25} clusters and CO_2 : A unique interaction and enhanced electrocatalytic activity. *Journal of the American Chemical Society*, 134(24) :10237–10243, 2012.
- [24] M.R. Gonçalves, A. Gomes, J. Condeço, T.R.C. Fernandes, T. Pardal, C.A.C. Sequeira, and J.B. Branco. Electrochemical conversion of CO_2 to C_2 hydrocarbons using different ex situ copper electrodeposits. *Electrochimica Acta*, 102(0) :388 – 392, 2013.
- [25] W. Tang, A.A. Peterson, A.S. Varela, Z.P. Jovanov, L. Bech, W.J. Durand, S. Dahl, Jens K. Nørskov, and Ib Chorkendorff. The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO_2 electroreduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 :76–81, 2012.
- [26] Y. Hori and A. Murata. Electrochemical evidence of intermediate formation of adsorbed CO in cathodic reduction of CO_2 at a nickel electrode. *Electrochimica Acta*, 35(11–12) :1777–1780, 1990.
- [27] Li, H. *Development of a continuous reactor for the electro-chemical reduction of carbon dioxide*. PhD thesis, 2006.

- [28] Kotaro Ogura, Jack R. Ferrell III, Anthony V. Cugini, Eugene S. Smotkin, and Maria D. Salazar-Villalpando. CO_2 attraction by specifically adsorbed anions and subsequent accelerated electrochemical reduction. *Electrochimica Acta*, 56(1) :381 – 386, 2010.
- [29] Y. Chen, C.W. Li, and M.W. Kanan. Aqueous CO_2 reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 134(49) :19969–19972, 2012.
- [30] D. Chi, H. Yang, Y. Du, T. Lv, G. Sui, H. Wang, and J. Lu. Morphology-controlled CuO nanoparticles for electroreduction of CO_2 to ethanol. *RSC Adv.*, 4 :37329–37332, 2014.
- [31] S. Ohya, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, and K. Ohta. Electrochemical reduction of CO_2 in methanol with aid of CuO and Cu_2O . *Catalysis Today*, 148(3–4) :329 – 334, 2009.
- [32] C.H. Lee and M.W. Kanan. Controlling H^+ vs CO_2 reduction selectivity on Pb electrodes. *ACS Catalysis*, 5(1) :465–469, 2015.
- [33] Z.M. Detweiler, J.L. White, S.L. Bernasek, and A.B. Bocarsly. Anodized indium metal electrodes for enhanced carbon dioxide reduction in aqueous electrolyte. *Langmuir*, 30(25) :7593–7600, 2014.
- [34] Y. Chen and M.W. Kanan. Tin oxide dependence of the CO_2 reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 134(4) :1986–1989, 2012.
- [35] A.D. Skoog, Holler J.F., and T.A. Nieman. *Principles d’analyse instrumentale*. De Boeck, 2003.
- [36] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, and J. Zhang. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chem. Soc. Rev.*, 43 :631–675, 2014.
- [37] Y. Hori, R. Takahashi, Y. Yoshinami, and A. Murata. Electrochemical reduction of CO_2 at a copper electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(36) :7075–7081, 1997.
- [38] C.V. Federico and M.T.M. Koper. Theoretical considerations on the electroreduction of CO to C_2 species on $Cu(100)$ electrodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(28) :7282–7285, 2013.
- [39] Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, and N. Hoshi. Selective formation of C_2 compounds from electrochemical reduction of CO_2 at a series of copper single crystal electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(1) :15–17, 2002.
- [40] Jun Liu, Ling Cao, Wei Huang, and Zelin Li. Direct electrodeposition of ptpd alloy foams comprised of nanodendrites with high electrocatalytic activity for the oxidation of methanol and ethanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 686(0) :38 – 45, 2012.

- [41] S. Cherevko and C.-H. Chung. Impact of key deposition parameters on the morphology of silver foams prepared by dynamic hydrogen template deposition. *Electrochimica Acta*, 55(22) :6383 – 6390, 2010.
- [42] S. Cherevko, N. Kulyk, and C.-H. Chung. Nanoporous $Pt@Au_xCu_{100-x}$ by hydrogen evolution assisted electrodeposition of Au_xCu_{100-x} and galvanic replacement of Cu with Pt : Electrocatalytic properties. *Langmuir*, 28(6) :3306–3315, 2012.
- [43] I. Najdovski, P.R. Selvakannan, and A.P. O’Mullane. Cathodic corrosion of Cu substrates as a route to nanostructured Cu/M (M=Ag, Au, Pd) surfaces. *ChemElectroChem*, 2(1) :106–111, 2015.
- [44] Y. Li, W.-Z. Jia, Y.-Y. Song, and X.-H. Xia. Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template. *Chemistry of Materials*, 19(23) :5758–5764, 2007.
- [45] H. Matsushima, C. Haak, A. Taranovskyy, Y. Grunder, and O.M. Magnussen. In situ video *STM* studies of the hydrogen-induced reconstruction of $Cu(100)$: potential and *pH* dependence. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 :13992–13998, 2010.
- [46] A. Hellman, K. Svensson, and S. Andersson. Hydrogen-induced reconstruction of $Cu(100)$: Two-dimensional and one-dimensional structures of surface hydride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(29) :15773–15778, 2014.
- [47] H. Matsushima, A. Taranovskyy, C. Haak, Y. Gründer, and O.M. Magnussen. Reconstruction of $Cu(100)$ electrode surfaces during hydrogen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 131(30) :10362–10363, 2009.
- [48] Y.G. Kim, J.H. Baricuatro, A. Javier, J.M. Gregoire, and M.P. Soriaga. The evolution of the polycrystalline copper surface, first to $Cu(111)$ and then to $Cu(100)$, at a fixed CO_2RR potential : A study by operando EC-STM. *Langmuir*, 30(50) :15053–15056, 2014.
- [49] K.J.P. Schouten, Z. Qin, E.P. Gallent, and M.T.M. Koper. Two pathways for the formation of ethylene in CO reduction on single-crystal copper electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 134(24) :9864–9867, 2012.
- [50] W. Zhu, R. Michalsky, Ö. Metin, H. Lv, S. Guo, C.J. Wright, X. Sun, A.A. Peterson, and S. Sun. Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO_2 to CO. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45) :16833–16836, 2013.
- [51] H. Mistry, R. Reske, Z. Zeng, Z.-J. Zhao, J. Greeley, P. Strasser, and B.R. Cuenya. Exceptional size-dependent activity enhancement in the electroreduction of CO_2 over Au nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 136(47) :16473–16476, 2014.
- [52] B.S. Gregory, T. Reda, and B. Raguse. Energy storage by the electrochemical reduction of CO_2 to CO at a porous Au film. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 526(1–2) :125 – 133, 2002.

- [53] Y. Hori, K. Kikuchi, and S. Suzuki. Production of CO and CH_4 in electrochemical reduction of CO_2 at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chemistry Letters*, pages 1695–1698, 1985.
- [54] Masahiro Watanabe, Masami Shibata, Akihiro Katoh, Tadayoshi Sakata, and Masashi Azuma. Design of alloy electrocatalysts for CO_2 reduction : Improved energy efficiency, selectivity, and reaction rate for the CO_2 electroreduction on cu alloy electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 305(2) :319 – 328, 1991.
- [55] Design of alloy electrocatalysts for CO_2 reduction : Iii. the selective and reversible reduction of CO_2 on cu alloy electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, 138(11) :3382–3389, 1991.
- [56] Shahid Rasul, Dalaver H. Anjum, Abdesslem Jedidi, Yury Minenkov, Luigi Cavallo, and Kazuhiro Takanabe. A highly selective copper–indium bimetallic electrocatalyst for the electrochemical reduction of aqueous CO_2 to co. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(7) :2146–2150, 2015.
- [57] Doneux-Th. Christophe, J. and C. Buess-Herman. Electroreduction of carbon dioxide on copper-based electrodes : Activity of copper single crystals and copper–gold alloys. *Electrocatalysis*, 3(2) :139–146, 2012.
- [58] D. Kim, J. Resasco, Y. Yu, A.M. Asiri, and P. Yang. Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold–copper bimetallic nanoparticles. *Nat Commun*, 5 :1–8, 2014.
- [59] E. Irissou, M.-C. Denis, M. Chaker, and D. Guay. Gold oxide thin film grown by pulsed laser deposition in an O_2 atmosphere. *Thin Solid Films*, 472(1–2) :49 – 57, 2005.
- [60] R. Jordan, D. Cole, J.G. Lunney, K. Mackay, and D. Givord. Pulsed laser ablation of copper. *Applied Surface Science*, 86(1–4) :24 – 28, 1995.
- [61] A. Camposeo, F. Cervelli, F. Fuso, M. Allegrini, and E. Arimondo. Mechanisms for O_2 dissociation during pulsed-laser ablation and deposition. *Applied Physics Letters*, 78(16), 2001.
- [62] S. B. Ogale, P. G. Bilurkar, N. Mate, S. M. Kanetkar, Nalin Parikh, and Bijoy Patnaik. Deposition of copper oxide thin films on different substrates by pulsed excimer laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 72(8), 1992.
- [63] A. Chen, H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang, and P. Lu. Controlled growth and characteristics of single-phase Cu_2O and CuO films by pulsed laser deposition. *Vacuum*, 83(6) :927–930, 2009.
- [64] Mark C. Biesinger, Leo W.M. Lau, Andrea R. Gerson, and Roger St.C. Smart. Resolving surface chemical states in {XPS} analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides : Sc, ti, v, cu and zn. *Applied Surface Science*, 257(3) :887 – 898, 2010.

- [65] Ilia Platzman, Reuven Brenner, Hossam Haick, and Rina Tannenbaum. Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(4) :1101–1108, 2008.
- [66] Dahlang Tahir and Sven Tougaard. Electronic and optical properties of cu, cuo and cu₂o studied by electron spectroscopy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(17) :175002, 2012.
- [67] S. Poulston, P. M. Parlett, P. Stone, and M. Bowker. Surface oxidation and reduction of cuo and cu₂o studied using xps and xaes. *Surface and Interface Analysis*, 24(12) :811–820, 1996.
- [68] W.M. Haynes. *Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*. CRC Press, 2014.
- [69] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, and R.St.C Smart. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides : Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3) :887 – 898, 2010.
- [70] Marcel Pourbaix. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [71] S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya, and T. Osakai. Mechanistic study of the reduction of copper oxides in alkaline solutions by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 53(9) :3493 – 3499, 2008.
- [72] T. Ohmori and M. Enyo. Hydrogen evolution reaction on gold electrode in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 37(11) :2021 – 2028, 1992.
- [73] Xiaofeng Feng, Kaili Jiang, Shoushan Fan, and Matthew W. Kanan. Grain-boundary-dependent co₂ electroreduction activity. *Journal of the American Chemical Society*, 137(14) :4606–4609, 2015.
- [74] J. Pospech, I. Fleischer, R. Franke, S. Buchholz, and M. Beller. Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(10) :2852–2872, 2013.
- [75] M.E. Dry. The fischer–tropsch process : 1950–2000. *Catalysis Today*, 71(3–4) :227 – 241, 2002.

