

Université du Québec
INRS- Énergie, Matériaux et Télécommunications

**Caractérisation de l'activité intrinsèque de catalyseurs à base de platine
pour l'électro-oxydation de l'éthanol à l'aide des microélectrodes à
cavité et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.**

Par
Marie-Lise Tremblay
B.Sc., M.Sc.

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

| | |
|---|--|
| Président du jury et examinateur interne | Royston Paynter INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications |
| Examineurs externes | Sylvie Morin Département de chimie York University |
| | Barry MacDougall Institut de technologie des procédés chimiques et de l'environnement Conseil National de Recherches Canada |
| Directeur de recherche | Daniel Guay INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications |
| Codirecteur de recherche | Andrzej Lasia Département de chimie Université de Sherbrooke |

RÉSUMÉ

L'utilisation directe de l'éthanol pour alimenter les piles à combustible est de plus en plus étudiée car ce combustible possède une grande densité d'énergie, est disponible sous forme de liquide facile à stocker, est non-toxique et peut être produit par valorisation de la biomasse. Cependant, l'intérêt commercial de ces piles est conditionnel au développement d'électrocatalyseurs performants.

Dans ce contexte, le présent travail a pour but de mieux comprendre les catalyseurs à base de platine pour l'électro-oxydation de l'éthanol. Plus spécifiquement, l'effet de la microstructure et de la composition des catalyseurs sur l'activité catalytique a été étudié. Le broyage mécanique a été utilisé pour synthétiser des matériaux de Pt, PtRu et PtSn. Cette méthode permet d'obtenir des catalyseurs ayant différentes propriétés physico-chimiques. Ces propriétés ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopies à dispersion d'énergie (SDE) et photoélectronique X (SPX). Ensuite, les performances catalytiques ont été déterminées par voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans l'éthanol.

Les microélectrodes à cavité (MEC) ont été utilisées pour contenir les catalyseurs et en tester les propriétés électrocatalytiques sans avoir recours à des liants polymériques dont les contaminants peuvent affecter les résultats. Il est impératif de normaliser les courants obtenus par la surface réelle de chaque électrode (i.e. activité intrinsèque) puisque les catalyseurs étudiés ont une surface spécifique qui varie entre <1 et ~ 100 m²/g. Une méthode basée sur la SIE a été proposée à cette fin. Le principe consiste à mesurer la capacitance totale de l'électrode et de la convertir en valeur de surface réelle en utilisant une valeur de capacité spécifique convenablement choisie. La méthode basée sur la SIE a été contre-vérifiée par des méthodes courantes de détermination de surface active (intégration de la charge UPD d'hydrogène, redissolution anodique du cuivre). Cependant, ces méthodes ne s'appliquent pas à tous les matériaux de la présente étude

contrairement à la SIE. L'utilisation des MEC combinée à la détermination de la surface réelle par SIE constitue une des contributions scientifiques originales de ce travail.

Ce travail a permis de conclure que les catalyseurs sous forme d'alliage ($\text{PtRu}_{\text{alliage}}$) offrent de meilleures performances que leur équivalent composite (PtRu_{hss} - hss pour haute surface spécifique). En d'autres termes, le ruthénium doit être dispersé à l'échelle atomique avec le platine pour être actif à l'électro-oxydation de l'éthanol. Cette conclusion est un des points saillants de ce travail. Les densités maximales de courant obtenues lors des expériences de chronoampérométrie sur ces catalyseurs de proportion Pt:M 75:25 est la même indépendamment de la nature de M (Ru ou Sn). De plus, cette étude démontre que les catalyseurs de PtSn ont besoin de subir une procédure d'activation afin d'obtenir une densité de courant maximale. Les études SPX à différentes étapes de l'activation laissent croire qu'un phénomène d'oxydation et de lixiviation de l'étain de surface est en cause.

Marie-Lise Tremblay, étudiante

Professeur Daniel Guay
Directeur de recherche

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier les deux personnes exceptionnelles qui m'ont dirigées : Daniel Guay et Andrzej Lasia. J'ai eu la chance de recevoir une formation par deux scientifiques d'expérience dont la rigueur est contagieuse. Ils m'ont enseigné deux façons différentes et complémentaires d'aborder les problèmes scientifiques. Leurs apprentissages me seront utiles tout au long de ma carrière. Je veux tout particulièrement les remercier pour s'être montrés si compréhensifs à l'égard des contraintes intrinsèques à mon statut de mère. Je remercie aussi le CNRSG qui a supporté financièrement mon travail pendant 3 ans.

J'offre des remerciements sincères à toutes les personnes qui ont supporté mon travail expérimental. La première personne est Marie-Chantal Denis qui a été d'une grande aide au début de ma thèse. Ensuite, je dois omettre les noms car la liste est longue, mais que ces gens se sentent tous concernés. Ceci inclut tous les professionnels et professeurs du département de chimie de l'Université de Sherbrooke puisque c'est là que j'ai fait les travaux expérimentaux. Ils sont d'une grande générosité et d'une bonne humeur presque immuable. Un merci particulier aux professeurs Gessie Brisard et Hugues Ménard pour avoir fourni de l'équipement indispensable. Du côté de l'INRS-EMT, je dois des remerciements chaleureux à Julie Gaudet, Claudine Hamel, Christophe Chabanier, Louise Hudon et tous les membres de l'équipe de recherche de Daniel Guay pour leur grande aide. Ils ont beaucoup facilité mon travail lors de mes visites ponctuelles (et très chargées) à l'INRS. Je remercie aussi tous les stagiaires post-doc des groupes Guay et Lasia que je n'ai pas hésité à consulter, tout spécialement Pascale Bommersbach pour ses encouragements et conseils.

Ce fut un grand plaisir de travailler avec messieurs Hugues Duncan et Manuel Martin. L'atmosphère de camaraderie qui régnait au laboratoire restera un des bons souvenirs de ma thèse. À eux, merci de m'avoir aidé à concilier famille et travail et de m'avoir supportée dans des moments difficiles. J'adresse aussi de sincères remerciements à Anne Wittmeyer et Chrystelle Lebouin pour leur amitié, leur complicité et leur écoute. Je ne veux pas oublier tous les collègues qui ont rendu mon parcours sincèrement agréable dont Jean-Marc Chapuzet, Patrick Ayotte, Émilie St-Jean, Olivier Savary, Frédéric Brisach et Marie Bécher. Merci aussi à Jacques Huot et Jean-Yves Huot, mes mentors habituels. Puisqu'il faut être « de son temps », je remercie aussi mes amis Facebook pour leur soutien virtuel et constant durant ma rédaction.

Et finalement, un grand merci à mes parents, frères et sœur pour leur fierté et leur soutien. Mon plus grand merci s'adresse à Richard, mon troisième mentor, pour son énorme support affectif et moral. Il a été mon plus grand complice dans cette aventure. Sa dette éternelle (voir p. iv de sa thèse) est remboursée. Finalement, je remercie mes filles, Laura et Raphaëlle, pour leur amour inconditionnel. Elles comprendront peut-être un jour ce que leur mère a accompli alors qu'elles avaient tant besoin d'elle (et inversement).

« *Impédance, mon amour!* »
- Andrzej Lasia, 2006 à ...

« *Moi, l'impédance, ça ne m'intéresse pas.* »
- Marie-Lise Tremblay, 2006

« *Si l'impédance répond à une question, alors oui.* »
- Daniel Guay, 2006

AVANT-PROPOS

Mon projet de recherche mis en perspective

En janvier 2006, alors que je débutais mon doctorat et que je me faisais la main avec les expériences d'électrochimie en milieu ultrapropre, l'éthanol faisait la manchette des médias scientifiques et populaires en tant que combustible alternatif à l'hydrogène. L'avenir de l'éthanol comme source d'énergie verte était florissant. On voyait déjà le maïs régler les problèmes énergétiques de la planète. En 2005, le « défi d'une tonne » du gouvernement canadien nous incitait à opter pour l'essence à éthanol. La même année, le ministre de l'agriculture autorisait la construction de la première usine de fabrication d'éthanol à partir de grains de maïs : GreenField Ethanol à Varennes. C'est dans cet élan enthousiaste pour la recherche sur l'éthanol que mon directeur de recherche Daniel Guay a reçu du financement pour un projet s'échelonnant sur plusieurs années et touchant le développement de catalyseurs pour les piles à combustibles direct éthanol.

Un an plus tard, tout bascule pour l'éthanol. Les environmentalistes sonnent alors l'alarme à l'effet que les monocultures de maïs mettent non seulement en péril l'environnement, mais aussi le garde-manger de la planète. L'éthanol passe de vert éclatant à vert terne. L'usine de GreenField qui aura été la première du genre sur le territoire québécois sera aussi la dernière. Ce changement de cap se répercute jusqu'à la science. Si, en soi, les projets de recherche à l'échelle des électro-catalyseurs ne sont pas affectés, l'introduction et la mise en contexte de ces projets doivent se faire sous un autre angle. Alors qu'en 2006, juste la mention du mot éthanol justifiait les recherches sur les catalyseurs pour piles à combustible, à partir de 2007 le discours doit s'ajuster. L'éthanol cellulosique (fait à partir de cellulose, par opposition à celui fait à partir de sucre) devient le cheval de bataille.

En 2010, ceux qui croient encore à un avenir pour l'éthanol ont compris qu'il offre la possibilité de mettre en valeur des déchets industriels, tels ceux qui sont générés par la foresterie ou les pâtes et papiers. Et puisque tout porte à croire que le monde devra faire face à d'importants enjeux énergétiques dans les prochaines décennies, il est à notre

avantage de considérer toutes les sources d'énergies disponibles. La valorisation des déchets fait partie des solutions que l'on doit envisager. Je suis donc de ceux qui croient que l'on doive encourager la recherche dans plusieurs domaines différents des énergies renouvelables, même les projets plus marginaux comme les technologies photovoltaïques ou éoliennes. L'avenir est dans la diversification des solutions énergétiques.

Finalement, le doctorat est une source d'apprentissage d'horizons multiples pour qui se laisse infuser de ces leçons. Le constat que l'actualité mondiale puisse toucher mon travail m'enchanté puisqu'il réfute l'impression forte que nous avons de faire nos études doctorales en vase clos, enfermés dans un laboratoire, sans tenir compte des préoccupations sociales. Je crois fermement que la recherche doit servir les populations. Dans cet esprit, à ceux qui me demandent si un projet de recherche sur l'éthanol a encore sa raison d'être, je répondrai oui.

Le 10 septembre 2010

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| RÉSUMÉ..... | iii |
| REMERCIEMENTS | v |
| AVANT-PROPOS | ix |
| TABLE DES MATIÈRES..... | xi |
| LISTE DES ACCRONYMES..... | xiv |
| LISTE DES TABLEAUX..... | xv |
| LISTE DES FIGURES..... | xvii |
| CHAPITRE 1. Introduction et revue de la littérature..... | 1 |
| 1.1. Les piles à combustible et leurs électrocatalyseurs | 1 |
| 1.2. L'électrocatalyse de l'oxydation de l'éthanol par le platine..... | 3 |
| 1.3. Les composés bimétalliques pour l'électro-oxydation de l'éthanol. | 6 |
| 1.4. Les différents matériaux étudiés comme électrocatalyseurs pour l'oxydation de l'éthanol..... | 9 |
| 1.5. Travaux précédents de préparation de catalyseurs par broyage mécanique | 17 |
| 1.6. Questionnement et controverses..... | 18 |
| 1.7. Préparation d'électrodes de catalyseur non supportés : la microélectrode à cavité..... | 19 |
| 1.8. Détermination de la surface réelle des électrodes par voie électrochimique..... | 22 |
| 1.9. Projet de thèse..... | 25 |
| 1.10. Plan de thèse..... | 27 |
| 1.11. Références..... | 28 |
| CHAPITRE 2. Théorie et introduction aux méthodes..... | 39 |
| 2.1. Broyage mécanique | 39 |
| 2.2. Méthodes physico-chimiques et spectroscopiques | 41 |
| 2.3. Voltampérométrie cyclique | 46 |
| 2.4. Chronoampérométrie | 48 |
| 2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 49 |

| | | |
|--------------------|---|------------|
| 2.6. | Les microélectrodes à cavité | 63 |
| 2.7. | Références..... | 67 |
| CHAPITRE 3. | Partie expérimentale..... | 71 |
| 3.1. | Préparation des catalyseurs | 71 |
| 3.2. | Méthodes physico-chimiques et spectroscopiques | 75 |
| 3.3. | Méthodes électrochimiques | 76 |
| 3.4. | Les microélectrodes à cavité (MEC) | 86 |
| 3.5. | Références..... | 96 |
| CHAPITRE 4. | Détermination de la surface active des électrodes..... | 99 |
| 4.1. | Résultats de SIE sur les catalyseurs de Pt et PtRu | 100 |
| 4.2. | Capacitance spécifique de la double couche du platine et du ruthénium | 104 |
| 4.3. | Validation de la méthode pour les catalyseurs de Pt : SIE vs intégration des pics UPD de l'hydrogène | 107 |
| 4.4. | Validation de la méthode par redissolution anodique d'un dépôt de cuivre sous- nernstien..... | 111 |
| 4.5. | Validation de la méthode : SIE et calculs basés sur valeurs BET | 130 |
| 4.6. | Exemple d'application de la méthode pour catalyseurs de PtRu et Ru..... | 132 |
| 4.7. | Estimation de la porosité de l'électrode..... | 134 |
| 4.8. | Incertitude reliée à la méthode..... | 135 |
| 4.9. | Conclusion..... | 136 |
| 4.10. | Références..... | 138 |
| CHAPITRE 5. | Électro-oxydation de l'éthanol par le platine, le ruthénium et les catalyseurs de PtRu..... | 141 |
| 5.1. | Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs de PtRu préparés par broyage mécanique..... | 142 |
| 5.2. | Interprétation du voltampérogramme cyclique du platine dans l'éthanol | 148 |
| 5.3. | Interprétation de la chronoampérométrie à potentiels plus positifs que le potentiel seuil..... | 152 |
| 5.4. | Résultats de potentiel seuil E_s pour le platine et le ruthénium broyés..... | 153 |
| 5.5. | Résultats de potentiel seuil E_s pour les catalyseurs de PtRu | 156 |
| 5.6. | Résultats de densité de courant de chronoampérométrie..... | 163 |

| | | |
|----------------------|--|------------|
| 5.7. | Conclusion..... | 170 |
| 5.8. | Références..... | 172 |
| CHAPITRE 6. | Électro-oxydation de l'éthanol par les catalyseurs de PtSn..... | 75 |
| 6.1. | Caractérisation physico-chimique des catalyseurs de PtSn | 176 |
| 6.2. | Activation du catalyseur..... | 181 |
| 6.3. | Performance d'électro-oxydation de l'éthanol..... | 206 |
| 6.4. | Conclusions..... | 218 |
| 6.5. | Références..... | 220 |
| CHAPITRE 7. | Conclusion..... | 223 |
| ANNEXE I..... | | 229 |

LISTE DES ACRONYMES

| | |
|---------|--|
| BET | Brunauer, Emmett & Teller |
| CPE | Élément de phase constant (<i>constant phase element</i>) |
| CV | Voltampérogramme cyclique ou cyclovoltampérogramme |
| DEMS | <i>Differential electrochemical mass spectroscopy</i> |
| DFT | <i>Density functional theory</i> |
| DRX | Diffraction des rayons x (<i>x-ray diffraction, acronyme anglais XRD</i>) |
| FTIR | <i>Fourier transformed infrared spectroscopy</i> |
| hss | Haute surface spécifique |
| H UPD | Déposition sous-nerstienne d'hydrogène (<i>hydrogen underpotential deposition</i>) |
| ICP-AES | Spectroscopie d'émission atomique générée par plasma induit (<i>inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy</i>) |
| MEB | Microscope électronique à balayage |
| MEC | Microélectrode à cavité |
| SDE | Spectroscopie x à dispersion d'énergie (<i>energy dispersive x-ray spectroscopy, acronyme anglais: EDX</i>) |
| SIE | Spectroscopie d'impédance électrochimique |
| SPX | Spectroscopie photoélectronique X (<i>x-ray photoelectron spectroscopy, acronyme anglais XPS</i>) |
| TPD | <i>Temperature programmed desorption</i> |
| UPD | déposition sous-nerstienne (<i>underpotential deposition</i>) |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|-----|
| Tableau 1-1. Électrocatalyseurs pour l'électro-oxydation de l'éthanol ayant été rapportés dans la littérature..... | 11 |
| Tableau 2-1. Comparaison entre une expérience potentiostatique (chronoampérométrie, à gauche) et la SIE (à droite). U : amplitude du signal sinusoïdal d'entrée $E(t)$. Φ : déphasage entre signal d'entrée et de sortie. Y : amplitude du signal sinusoïdal de sortie, $I(t)$. L'exemple de signal récolté lors de l'expérience potentiostatique est tiré de la référence [6] alors que l'illustration de l'expérience de SIE est tiré de la référence [10] | 51 |
| Tableau 2-2. Formule pour calculer l'impédance des trois composantes électriques. R : résistance en Ω , ω : fréquence angulaire du signal alternatif, C : capacitance en F, L inductance en H..... | 57 |
| Tableau 2-3. Liste des avantages et des désavantages des microélectrodes à cavité..... | 66 |
| Tableau 3-1. Caractéristiques des réactifs utilisés dans les broyages..... | 72 |
| Tableau 3-2. Conditions de broyage des échantillons de PtRu à faible surface spécifique préparés par mécanosynthèse sans agent de broyage par Marie-Chantal Denis..... | 72 |
| Tableau 3-3. Conditions de broyage des échantillons de PtSn préparés par mécanosynthèse sans agent de broyage. | 73 |
| Tableau 3-4. Conditions de broyage des échantillons de Pt, Ru et PtRu à haute surface spécifique préparés par mécanosynthèse avec un agent de broyage par Marie-Chantal Denis [2]..... | 74 |
| Tableau 3-5. Liste des appareils composant le montage pour la fusion de verre..... | 89 |
| Tableau 3-6. Liste des consommables requis pour la fabrication des microélectrodes à cavité..... | 95 |
| Tableau 4-1. Comparaison entre les surfaces réelles déterminées par différentes méthodes pour des électrodes de Pt ayant différentes morphologies..... | 110 |
| Tableau 4-2. Paramètres de déposition utilisés lors de la détermination de la charge correspond à la dissolution d'une monocouche de cuivre. Les valeurs de surface actives déterminées par impédance (SIE), intégration de la charge des pics UPD de l'hydrogène (HUPD) et dissolution anodique d'une monocouche de cuivre (Cu UPD) sont également données..... | 128 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 4-3. Valeur de double couche moyenne et de surface active trouvées par impédance de différents catalyseurs contenant du Ru. La surface BET de ces mêmes composés est également indiquée..... | 133 |
| Tableau 5-1. Conditions de broyage et caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs de Pt, Ru et PtRu préparés par broyage mécanique. Ratio B/P est le ratio massique de bille/poudre. Tiré de [2,5,7]..... | 144 |
| Tableau 5-2. Microstructure des catalyseurs de Pt, Ru et PtRu préparés par broyage mécanique. Informations tirés des références [2,5,7]..... | 145 |
| Tableau 6-1. Résultats de l'analyse par SDE des catalyseurs de PtSn..... | 176 |
| Tableau 6-2. Évaluation qualitative de la présence d'hydrogène adsorbé UPD à la surface des catalyseurs de PtSn 75:25..... | 191 |
| Tableau 6-3. Résultats de l'analyse par SPX de PtSn 75:25 tel que broyé..... | 195 |
| Tableau 6-4. Résultats de l'analyse des niveaux de cœur 3d de l'étain de PtSn 75:25 à différentes étapes de son activation..... | 198 |
| Tableau 6-5. Résultats de l'analyse des niveaux de cœur 1s de l'oxygène de PtSn 75:25 à différentes étapes de son activation..... | 200 |
| Tableau 6-6. Concentration atomique surfacique de PtSn 75:25 à différentes étapes de son activation..... | 202 |

LISTE DES FIGURES

- Figure 1-1.** Schéma d'une pile à combustible à l'hydrogène [4].....2
- Figure 1-2.** Schéma du mécanisme de réaction d'électro-oxydation de l'éthanol. Figure adaptée de [15].....5
- Figure 1-3.** Description schématique des trois approches possibles pour la synthèse de catalyseurs à base de platine supportés sur substrat de carbone : par imprégnation (1), méthodes colloïdales (2) et microémulsion (3). Figure traduite de [86]..... 15
- Figure 2-1.** Représentation schématique des processus qui surviennent lors du broyage mécanique [1].....40
- Figure 2-2.** Représentation de la diffraction de rayons X sur un cristal selon un angle incident θ avec les plans de ce cristal. Diffraction sur les atomes O, P et R des plans du cristal dont la distance interplanaire est d. Tirée de [4].....42
- Figure 2-3.** Diffractogramme d'un catalyseur de Pt₃Sn préparé par broyage mécanique.43
- Figure 2-4.** Schéma du principe d'émission des photoélectrons. Tirée et traduite de [4]. E_k : énergie cinétique de l'électron émis, E_b : énergie de liaison des électrons de coeur, E_v : énergie de liaison des électrons de valence.....45
- Figure 2-5.** Exemple typique de voltampérométrie cyclique A : signal de potentiel imposé par le potentiostat. B : Signal de courant recueilli à l'électrode. C. Voltampérogramme cyclique (ou CV) résultant. Dans cet exemple, une électrode de platine polycristallin a été utilisée dans H₂SO₄ 0,5 M et $v = 50$ mV/s.....48
- Figure 2-6.** Représentation graphique des résultats d'impédance, 1er exemple : A) Diagramme de Nyquist pleine échelle B) Même diagramme de Nyquist mais avec un agrandissement vers les hautes fréquences C) Diagramme de Bode qui montre la variation du module de Z ($|Z|$) en fonction de la fréquence D) Diagramme de Bode qui montre la variation de l'argument de Z (φ) en fonction de la fréquence. Échantillon de platine broyé (à haute surface spécifique) dans une microélectrode, électrolyte de 0,5 M H₂SO₄. Mesure prise à 0,44 V entre 0,1 Hz et 5 kHz.....54
- Figure 2-7.** Représentation graphique des résultats d'impédance, 2e exemple : A) Diagramme de Nyquist pleine échelle B) Même diagramme de Nyquist mais avec un agrandissement vers les hautes fréquences C) Diagramme de Bode qui montre la variation du module de Z ($|Z|$) en fonction de la fréquence D) Diagramme de Bode qui montre la variation de l'argument de Z (φ) en fonction de la fréquence. Échantillon de platine broyé (à haute surface spécifique) dans une microélectrode, électrolyte de 0,5 M H₂SO₄+ 1 M éthanol. Mesure prise à 0,44 V entre 0,1 Hz et 5 kHz.....55

| | |
|--|----|
| Figure 2-8. Diagramme d'analyse des résultats d'impédance en passant par la modélisation. Tiré et traduite de [11], p.10..... | 56 |
| Figure 2 9. Diagramme de Nyquist d'une résistance en série avec un CPE ayant différentes valeurs de phi. Données simulées avec $R = 20 \Omega \text{ cm}^2$ et $T = 60 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. [12]..... | 59 |
| Figure 2-10. Images d'une microélectrode à cavité réalisées dans le cadre de cette thèse. | 65 |
| Figure 3-1. Photographies du creuset et des billes (à gauche) et du broyeur mécanique Spex 8000M (à droite) utilisés pour la mécanosynthèse des catalyseurs [1]..... | 72 |
| Figure 3-2. Cellule électrochimique à trois compartiments. A : vue complète. B : grossissement pour montrer le capillaire de Luggin..... | 77 |
| Figure 3-3 Schéma de l'électrode de référence au sulfate de mercure..... | 80 |
| Figure 3-4. Moule en acier utilisé pour préparer les électrodes sous forme de pastilles pressées [3]..... | 83 |
| Figure 3-5. Pastille de catalyseur pressé sur matrice de titane et soutenue par un fil d'or lors de son montage en électrode..... | 83 |
| Figure 3-6. Signal électrochimique obtenu avec la pastille de titane avec (pointillé) et sans catalyseurs (ligne pleine) dans H_2SO_4 0,5 M..... | 84 |
| Figure 3-7. Fenêtre de réglage des paramètres d'intégration du signal d'impédance dans le logiciel ZPlot..... | 86 |
| Figure 3-8. Schéma du bout de la microélectrode à cavité..... | 87 |
| Figure 3-9. Photographie du montage de fusion du verre..... | 88 |
| Figure 3-10. Schéma du montage pour la fusion du verre..... | 88 |
| Figure 3-11. Photographie prise au microscope optique d'un fil d'or fusionné au capillaire de verre. (Note : Avec cette procédure, le fil d'or ne devrait pas sortir du verre au bout de l'électrode comme le montre cette figure)..... | 90 |
| Figure 3-12. Graphique des conditions de durcissement de l'époxy d'argent Epotek H20E tracé à partir des spécifications du manufacturier..... | 91 |
| Figure 3-13. Photo au microscope optique du bout de la microélectrode avant de faire la cavité..... | 92 |

- Figure 3-14.** Graphique montrant la profondeur de la cavité en fonction de la charge appliquée lors de la dissolution de l'or.....94
- Figure 4-1.** Diagramme de Nyquist typique des échantillons hss. Points : résultats expérimentaux, ligne : résultats de l'approximation. Échantillon : Pthss, 0,5 M H₂SO₄, E = 0,69 V.....101
- Figure 4-2.** Variation des paramètres tirés de l'approximation des résultats d'impédance en fonction du potentiel : A) T_t, B) φ, C) R_{Ωp}. En D), valeur de phi. Échantillon : Pt_{hss} dans H₂SO₄ 0,5 M.....102
- Figure 4-3.** Variation des paramètres tirés de l'approximation des résultats d'impédance en fonction du potentiel : A) T_t, B) φ, C) R_{Ωp}. En D), valeur de phi calculée. Échantillon : PtRu_{hss} 50:50 dans H₂SO₄ 0,5 M.....104
- Figure 4-4.** Voltampérogrammes cycliques du platine sous différentes forme. Les valeurs de courant ont été normalisées par la vitesse de balayage et la surface réelle déterminée par SIE. A) plage de potentiel complète B) agrandissement dans la zone UPD de l'hydrogène.....109
- Figure 4-5.** Cyclovoltampérogramme d'un polycristal massif de platine dans H₂SO₄ 0,5 M (ligne pointillée) et dans CuSO₄ 2 mM + H₂SO₄ 0,5 M. Agrandissement : pleine échelle. v = 10 mV/s.....113
- Figure 4-6.** Cyclovoltampérogramme d'un polycristal massif de platine dans H₂SO₄ 0,5 M (ligne pointillée noire, 10 mV/s) et dans CuSO₄ 2 mM + H₂SO₄ 0,5 M à différentes vitesses de balayage (lignes bleues).....114
- Figure 4-7.** Cyclovoltampérogramme de Pthss dans H₂SO₄ 0,5 M (ligne pointillée noire) et dans CuSO₄ 2 mM + H₂SO₄ 0,5 M (ligne pleine). La vitesse de balayage est de 1 mV/s dans les deux cas.....115
- Figure 4-8.** Dissolution anodique du cuivre déposé sur Pt_{hss} dans CuSO₄ 2 mM + 0,5 M H₂SO₄. En A), le potentiel de déposition E_d a été fixé à 0,26 V. En B), le potentiel de déposition E_d a été fixé à 0,29 V. Le CV du Pt_{hss} dans H₂SO₄ 0,5 M est montré en bleu. v = 2 mV/s.....118
- Figure 4-9.** Évolution de la charge anodique correspondant à l'oxydation du Cu en fonction du temps de déposition pendant lequel l'électrode a été maintenue au potentiel E_d. Les valeurs de E_d ont été variées et sont indiquées sur la figure. Un échantillon de Pt_{hss} immobilisé dans une microélectrode à cavité a été utilisé. CuSO₄ 2 mM + 0,5 M H₂SO₄119
- Figure 4-10.** Courbes de dissolution anodique du cuivre déposé sur Ru_{hss} pour différents temps de déposition: A) E_d = 0,26 V B) E_d = 0,29 V. Une portion du CV de l'échantillon

dans H_2SO_4 0,5 M est montrée en bleu. La vitesse de balayage est de 2 mV/s. CuSO_4 2 mM + 0,5 M H_2SO_4122

Figure 4-11. Courbes de dissolution anodique du cuivre déposé sur PtRu_{hss} pour différents temps de déposition: A) $E_d = 0,26$ V B) $E_d = 0,29$ V. Une portion du CV de l'échantillon dans H_2SO_4 0,5 M est montrée en bleu. La vitesse de balayage est de 2 mV/s. CuSO_4 2 mM + 0,5 M H_2SO_4122

Figure 4-12. Courbes de dissolution anodique du cuivre déposé sur $\text{PtRu}_{\text{alliage}}$ pour différents temps de déposition: A) $E_d = 0,26$ V B) $E_d = 0,29$ V. Une portion du CV de l'échantillon dans H_2SO_4 0,5 M est montrée en bleu. La vitesse de balayage est de 2 mV/s. CuSO_4 2 mM + 0,5 M H_2SO_4122

Figure 4-13. Évolution de la charge anodique correspondant à l'oxydation du Cu en fonction du temps de déposition pendant lequel l'électrode a été maintenue au potentiel E_d . Les valeurs de E_d ont été variées et sont indiquées sur la figure. Un échantillon de Ru_{hss} immobilisé dans une microélectrode à cavité a été utilisé. CuSO_4 2 mM + 0,5 M H_2SO_4124

Figure 4-14. Évolution de la charge anodique correspondant à l'oxydation du Cu en fonction du temps de déposition pendant lequel l'électrode a été maintenue au potentiel E_d . Les valeurs de E_d ont été variées et sont indiquées sur la figure. Un échantillon de PtRu_{hss} 50:50 immobilisé dans une microélectrode à cavité a été utilisé. CuSO_4 2 mM + 0,5 M H_2SO_4124

Figure 4-15. Évolution de la charge anodique correspondant à l'oxydation du Cu en fonction du temps de déposition pendant lequel l'électrode a été maintenue au potentiel E_d . Les valeurs de E_d ont été variées et sont indiquées sur la figure. Un échantillon de $\text{PtRu}_{\text{alliages}}$ 50:50 immobilisé dans une microélectrode à cavité a été utilisé. CuSO_4 2 mM + 0,5 M H_2SO_4125

Figure 4-16. Variation de ΔQ_{Cu} en fonction du potentiel de déposition :A) Pt-200 ($t_1 = 1$ h , $t_2 = 1,4$ h) B) Pt_{hss} ($t_1 = 2,8$ h , $t_2 = 4$ h) C) $\text{PtRu}_{\text{alliage}}$ ($t_1 = 0,33$ h ; $t_2 = 0,83$ h) D) PtRu_{hss} ($t_1 = 2$ h ; $t_2 = 2,8$ h) E) Ru_{hss} ($t_1 = 4$ h ; $t_2 = 6$ h) Les zones grises représentent l'erreur estimée sur la valeur de ΔQ_{Cu}127

Figure 4-17. Surfaces réelles des microélectrodes à cavité remplies de différents catalyseurs obtenues par SIE et par calcul à partir des valeurs BET.....132

Figure 4-18. CV de différents matériaux de PtRu dont les courants ont été normalisés par la valeur de surface déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique, S_{SIE} . Le CV d'un échantillon de Ru_{hss} est également montré.....134

Figure 5-1. Diagramme de phases de PtRu [6].....143

- Figure 5-2.** Représentation idéalisée de la surface des catalyseurs de PtRu_{hss}. Cercles blancs : cristallites fcc de PtRu, cercles turquoises : cristallites Ru hcp, ligne rouge : oxyde de Ru.....147
- Figure 5-3.** CV du platine dans 0,5 M H₂SO₄ (A) et dans 0,5 M H₂SO₄ + 1M d'éthanol (B). Électrode massive de platine polycristalline, 50 mV/s. Les flèches sur la courbe indiquent le sens du balayage de potentiel.....149
- Figure 5-4.** CV d'un fil de platine avec (pointillé) et sans chute ohmique (ligne). La chute ohmique a été simulée en plaçant une résistance de 300 Ω en série avec l'électrode de travail. 0,5 M H₂SO₄ + 1 M d'éthanol à 50 mV/s.....152
- Figure 5-5.** Résistance de transfert de charge du platine dans 0,5 M H₂SO₄ + 1M d'éthanol obtenus lors de mesures d'impédance à l'état stationnaire à différents potentiels. Échantillon de Pt_{hss} dans une microélectrode à cavité.....155
- Figure 5-6.** CV du Ru_{hss} immobilisé dans une microélectrode à cavité 0,5 M H₂SO₄ avec et sans 1M d'éthanol, 50 mV/s.....156
- Figure 5-7.** Cyclovoltampérogramme typique du PtRu_{hss} dans 1M éthanol + 0,5 M H₂SO₄ (ligne pleine). CV de la même électrode dans 0,5 M H₂SO₄ en ligne pointillée. Échantillon PtRu_{hss} 50:50 #22.....158
- Figure 5-8.** Potentiel seuil des différents catalyseurs de PtRu_{hss}, PtRu_{alliage}, Pt_{hss}, Ru_{hss} et les mélanges de ces deux derniers en fonction de la concentration relative de Pt et de Ru en surface. Une ligne de tendance a été ajoutée en pointillé.....159
- Figure 5-9.** Potentiel seuil E_s pour l'électro-oxydation de l'éthanol en fonction de la répartition des atomes dans les trois phases qui composent les catalyseurs de PtRu_{hss}, soit Pt dans la phase fcc (A), Ru dans la phase fcc (B), Ru dans la phase hcp_{nano} (C) et Ru dans la phase hcp_{micro} (D). Des lignes de tendance ont été ajoutées en pointillé pour (A) et (C).....161
- Figure 5-10.** Potentiel seuil E_s pour l'électro-oxydation de l'éthanol en fonction de concentration de Pt et de Ru dans la phase fcc seulement : Pt (A), Ru (B). Des lignes de tendance ont été ajoutées en pointillé.....163
- Figure 5-11.** Densité de courant stationnaire à 0,44 V en fonction du ratio Pt/(Pt+Ru) de surface. Une enveloppe visuelle noire et une ligne médiane en pointillé court noirs ont été ajoutées pour les catalyseurs hss, de même que des lignes de tendance pour les alliages (bleu) et Pt_{hss}+Ru_{hss} (rouge).....165
- Figure 5-12.** Densité de courant stationnaire à 0,49 V en fonction du ratio Pt/(Pt+Ru) de surface. Une enveloppe visuelle noire a été ajoutée pour les catalyseurs hss, de même que des lignes de tendance pour les alliages (bleue) et Pt_{hss}+Ru_{hss} (rouge).....167

| | |
|--|-----|
| Figure 5-13. Densité de courant stationnaire mesurée à 0,49 V et normalisée pour la proportion d'atomes dans la phase fcc en fonction du ratio Pt/(Pt+Ru) de surface. Une enveloppe visuelle noire a été ajoutée pour les catalyseurs hss, de même que des lignes de tendance pour les alliages (bleue) et Pt _{hss} +Ru _{hss} (rouge) | 167 |
| Figure 5-14. Densité de courant stationnaire après 30 minutes à différents potentiels pour les trois catalyseurs de PtRu _{alliage} de différentes compositions et deux échantillons de Pt..... | 169 |
| Figure 6-1. Diffractogramme des rayons X des catalyseurs de PtSn de quatre compositions différentes: A) 50:50 B) 67:33 C) 75:25 D) 80:20..... | 177 |
| Figure 6-2. Variation du paramètre de maille de la phase fcc en fonction de la composition nominale des catalyseurs de PtSn. Résultats de ce travail (■), résultats de la références [2] (○), [6] (x), et [7] (Δ). Ligne rouge montre la variation du paramètre de réseau calculée selon la loi de Vegard..... | 180 |
| Figure 6-3. CV d'une électrode de PtSn 75:25 dans l'éthanol 1M et l'acide sulfurique 0,5 M. 50 mV/s, balayage aller seulement. CV dans l'acide sulfurique 0,5 M (ligne+cercles ouverts) a été pris après le cyclage dans éthanol..... | 182 |
| Figure 6-4. Cyclovoltampérogrammes de PtSn 75:25 dans acide sulfurique 0,5 M. L'électrode n'ayant jamais été en contact avec l'éthanol (pointillé rouge) est le 500e cycle d'un cyclage dans l'acide sulfurique. L'autre CV a été pris après un cyclage de 2000 cycles dans H ₂ SO ₄ 0,5 M + 1 M EtOH. v = 50 mV/s..... | 184 |
| Figure 6-5. Représentation schématique des différentes étapes d'activation du catalyseur de PtSn 75:25..... | 185 |
| Figure 6-6. CV de PtSn 75:25 à l'étape H2 de l'activation. Le CV a été mesuré à 50 mV/s dans 0,5 M H ₂ SO ₄ | 186 |
| Figure 6-7. CV de PtSn 75:25 à l'étape H4 de l'activation. Cyclovoltampérogrammes pris à 50 mV/s dans 0,5 M H ₂ SO ₄ | 187 |
| Figure 6-8. CV de PtSn 75:25 à l'étape OH1 de l'activation. Cyclovoltampérogrammes pris à 50 mV/s dans 1M éthanol + 0,5 M H ₂ SO ₄ | 188 |
| Figure 6-9. CV de PtSn 75:25 à l'étape H5 de l'activation. Le courbe en bleue montre le vingtième dans l'acide sulfurique suite à l'étape H5. Les CVs ont été mesurés à 50 mV/s dans 0,5 M H ₂ SO ₄ . Le CV du cycle 1 à l'étape H4 a été ajouté aux fins de comparaison..... | 189 |
| Figure 6-10. Capacitance totale de PtSn 75:25 en fonction du potentiel. La capacitance a été mesurée dans H ₂ SO ₄ après chacune des étapes d'activation..... | 190 |

- Figure 6-11.** Analyse de SPX de PtSn 75:25 tel que broyé. Niveaux de cœur de A) C 1s B) O 1s C) Pt 4f et D) Sn 3d. Les données expérimentales sont représentées par les points noirs. Les résultats de l'approximation sont représentés par les lignes continues. L'enveloppe totale est en bleue alors que les diverses composantes sont de couleur verte et rouge.....194
- Figure 6-12.** Spectres SPX du pic 4f du platine de PtSn 75:25 à différentes étapes de l'activation. Les données expérimentales sont représentées par les points noirs. Les résultats de l'approximation sont représentés par les lignes continues.....197
- Figure 6-13.** Spectres SPX du pic 3d de l'étain de PtSn 75:25 à différentes étapes de l'activation. Les données expérimentales sont représentées par les points noirs. Les résultats de l'approximation sont représentés par les lignes continues.....198
- Figure 6-14.** Spectres SPX du pic 1s de l'oxygène de PtSn 75:25 à différentes étapes de l'activation. Les données expérimentales sont représentées par les points noirs. Les résultats de l'approximation sont représentés par les lignes continues.....200
- Figure 6-15.** Variation de la composition de surface de PtSn 75:25 différentes étapes de l'activation.....202
- Figure 6-16.** Diagramme de Pourbaix de Sn en équilibre avec l'eau à 25°C pour A) les hydroxydes Sn(OH)₂ et Sn(OH)₄ et B) les oxydes anhydres SnO et SnO₂. Référence [17] p. 231-232.....204
- Figure 6-17.** Comparaison entre les voltampérogrammes dans 0,5 M H₂SO₄+ 1 M EtOH pour des électrodes de PtSn 75:25 activé de deux façons différentes : par la procédure de cyclage dans l'acide (ligne pleine) ou par un cyclage dans l'éthanol (ligne pointillée). Le courant du CV en pointillé a été multiplié par 1,7 pour corriger pour la surface d'électrode qui est différente pour les deux électrodes.....206
- Figure 6-18.** Voltampérogrammes cycliques d'un catalyseur de PtSn 75:25 dans l'acide sulfurique à la fin de l'étape H4 de l'activation (ligne pleine noire) et dans l'éthanol 1M + 0,5 M H₂SO₄ après activation dans l'acide sulfurique (ligne pointillée bleue). La vitesse de balayage est de 50 mV/s. Le potentiel seuil E_s est indiqué par la flèche.....207
- Figure 6-19.** Potentiel seuil E_s en fonction du rapport nominal (Pt/Pt+Sn) des catalyseurs de PtSn. Une courbe de tendance a été ajoutée.....208
- Figure 6-20.** Courbes de chronoampérométrie d'un catalyseur de PtSn 75:25 activé. Les mesures ont été réalisées l'éthanol 1M + 0,5 M H₂SO₄.....209
- Figure 6-21.** Densité de courant mesurée après 30 minutes de chronoampérométrie en fonction de la composition nominale de (Pt/Pt+Sn). Les mesures ont été réalisées l'éthanol 1M + 0,5 M H₂SO₄. Des courbes de tendances ont été ajoutées.....210

- Figure 6-22.** Diagramme de Nyquist obtenus pour PtSn 75:25 A) par sauts de potentiels vers les potentiels plus positifs B) par sauts de potentiels vers les potentiels plus négatifs.....212
- Figure 6-23.** Diagramme de Nyquist obtenus pour PtSn 50:50 A) par sauts de potentiels vers les potentiels plus positifs B) par sauts de potentiels vers les potentiels plus négatifs.....212
- Figure 6-24.** Variation de la résistance de transfert de charge tirées des approximations des données d'impédance pour les quatre compositions de PtSn A) sauts de potentiels vers les potentiels plus positifs B) par sauts de potentiels vers les potentiels plus négatifs. Les zones d'instabilité où $R_{ct} < 0$ sont représentées par ***.....214
- Figure 6-25.** Courbes de chronoampérométrie des catalyseurs de PtSn obtenues à 0,54 V. Les mesures ont été effectuées dans H_2SO_4 0,5 M + EtOH 1 M.....215
- Figure 6-26.** Ratio des densités de courant j/j_{max} obtenus lors de l'expérience d'électro-oxydation prolongée à 0,60 V durant laquelle l'impédance a été prise à toutes les heures. PtSn 50:50, 0,5 M H_2SO_4 + 1M éthanol.....216
- Figure 6-27.** Diagramme de Nyquist de l'électro-catalyse de l'éthanol pendant 10h à 0,60 V où l'impédance a été prise à toutes les heures. Échantillon de PtSn 50:50. Les mesures ont été effectuées dans H_2SO_4 0,5 M + EtOH 1 M.....217

CHAPITRE 1. INTRODUCTION ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

À la veille d'un profond changement quant à l'utilisation des ressources naturelles de la planète, notre société est à la recherche de solutions afin de diversifier les sources mondiales d'énergie. Le développement des piles à combustible fait partie des solutions envisagées et fait bonne figure puisque celles-ci permettent l'utilisation de différents combustibles. Parmi eux, on compte l'hydrogène, le méthanol ou encore l'éthanol. Ce dernier offre l'indéniable avantage de pouvoir être produit par la valorisation de la biomasse (voir les exemples dans les références [1,2]). De plus, l'éthanol se présente sous forme liquide, contrairement à l'hydrogène, ce qui le rend beaucoup plus facile à stocker et à distribuer. Il est aussi plus avantageux par rapport au méthanol puisqu'il n'est pas toxique et qu'il a une densité d'énergie théorique plus grande (6 kWh/kg pour le méthanol vs 8 kWh/kg pour l'éthanol [3])¹.

La recherche touchant les piles à combustible à l'éthanol est récente si l'on compare son historique à celle des piles à hydrogène ou au méthanol. Même si ces deux derniers types de pile sont les pionniers dans le domaine, il serait judicieux à long terme d'inclure l'éthanol à la liste des combustibles pour les piles. Le présent travail de thèse se penche sur l'étude de matériaux pour développer les piles à combustible à l'éthanol.

1.1. Les piles à combustible et leurs électrocatalyseurs

Les piles à combustible sont des dispositifs qui convertissent en énergie électrique l'énergie chimique d'un combustible et d'un comburant. Un schéma de la structure d'une pile à combustible conventionnelle se trouve à la figure 1-1. Le comburant, alimenté à la cathode, est en général l'oxygène de l'air. Le combustible, quant à lui, est alimenté à l'anode pour y être oxydé et ainsi libérer les électrons nécessaires à la production

¹ La densité d'énergie théorique est obtenue en divisant l'énergie libre de Gibbs de la réaction d'oxydation de l'éthanol en CO₂ (réaction 1.2) par la masse moléculaire de l'éthanol.

d'électricité. Sur la figure 1-1, le combustible est l'hydrogène. Tant que la pile est alimentée par le combustible et le comburant, il y a génération continue de courant. Puisque ce sont des gaz ou des liquides qui entrent de chaque côté de la pile, les deux électrodes doivent être poreuses pour les laisser diffuser vers l'électrolyte (*gas-diffusion backing*). Ensuite, l'électrolyte est un polymère (*polymer electrolyte membrane*) qui laisse voyager les ions H^+ générés par la réaction d'oxydation du combustible et consommés à la cathode pour réduire l'oxygène. Finalement, le circuit électrique est fermé en connectant les collecteurs de courant à un appareil électrique.

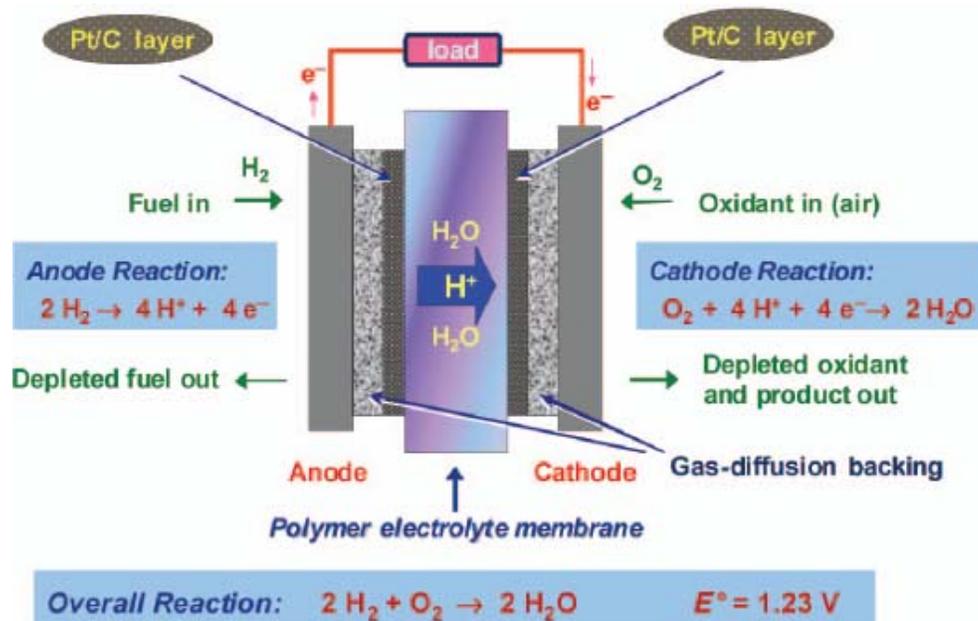
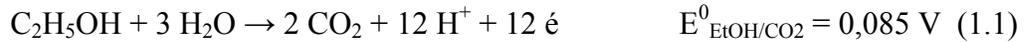


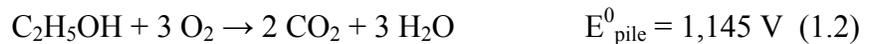
Figure 1-1. Schéma d'une pile à combustible à l'hydrogène [4].

Les deux électrodes de la pile sont le siège des réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. Cependant, ces réactions d'oxydation de l'hydrogène et de la réduction de l'oxygène sont des réactions dont la cinétique est lente, la seconde étant la plus lente des deux. Un catalyseur doit donc absolument être utilisé pour que ces réactions se produisent efficacement. Les catalyseurs développés à ce jour sont généralement à base de platine. Ils sont ajoutés aux électrodes sous la forme de fines particules dispersées sur du substrat de carbone pour maximiser la surface de contact avec les liquides et les gaz. Sur la figure 1-1, cette couche de substrat de carbone imprégnée de catalyseur est identifiée par *Pt/C layer* pour les deux électrodes.

Dans la pile à combustible à l'éthanol, l'alcool joue le rôle de combustible en remplacement de l'hydrogène, mais le fonctionnement de la pile reste le même. Par contre, la cinétique d'oxydation est beaucoup plus lente pour l'éthanol que pour l'hydrogène. La réaction à l'anode de cette pile « direct éthanol » est alors l'électro-oxydation de l'éthanol [3]:



L'équation à la cathode est la même que celle décrite à la figure 1-1. L'équation globale et le potentiel standard E^0_{pile} de la pile à l'éthanol est la suivante [3]:



L'énergie que fournit une pile à combustible est proportionnelle à son voltage V qui est donné par l'équation suivante [5]:

$$V = E^0_{\text{pile}} - \eta_a + \eta_c - IR \quad (1.3)$$

où η_a ($\eta_a > 0$) et η_c ($\eta_c < 0$) sont respectivement les surtensions anodique et cathodique et IR est la chute ohmique. Ces trois variables constituent les sources de pertes d'énergie. Les électrocatalyseurs ont pour rôle de minimiser les surtensions (ou pertes) aux électrodes, de façon à tirer le maximum d'énergie de la pile. Le rôle de l'électrocatalyseur dans une pile à combustible est donc crucial pour exploiter au maximum le potentiel énergétique offert par le combustible. Les matériaux qui ont été développés dans le cadre du présent travail sont des catalyseurs à base de platine pour l'anode d'une pile à combustible à l'éthanol. La réaction d'intérêt pour ce travail est donc l'électro-oxydation de l'éthanol (réaction (1.1)).

1.2. L'électrocatalyse de l'oxydation de l'éthanol par le platine

L'électro-oxydation de petites molécules organiques sur les métaux nobles est étudiée depuis les années 1960 et se poursuit depuis. Dans un chapitre de revue datant de 1992, Beden *et al.* rapportent un intérêt croissant pour ces réactions d'électrocatalyse qui s'expliquait alors par les efforts considérables qui étaient déployés pour le développement des piles à combustibles [6]. Ce même argument est toujours d'actualité presque vingt ans

plus tard, étant donné que les piles à combustibles sont encore considérées comme solutions envisageables pour faire face aux enjeux énergétiques mondiaux.

L'électro-oxydation de l'éthanol est une réaction multi-étape très complexe mettant en jeu douze électrons par molécule d'éthanol, ainsi que plusieurs intermédiaires de réaction. Même si les recherches touchant cette réaction s'échelonnent sur plus de trente ans, cette science n'est pas encore parfaitement maîtrisée, notamment en ce qui touche la question du mécanisme de la réaction. La présente section donne un aperçu du mécanisme qui régit l'électro-oxydation de l'éthanol comme le permet de le comprendre la littérature des dix à quinze dernières années. Dans ce créneau particulier, Pr. Behm et ses collaborateurs font figure de pionniers [7-14].

Plusieurs chemins réactionnels sont possibles pour oxyder l'éthanol, entre autre parce que cette molécule peut s'adsorber (électroadsorption où un lien C-Pt est créé) de différentes façons à la surface de l'électrode. Ces différentes possibilités sont représentées à la figure 1-2 et sont le point de départ des différents chemins réactionnels possibles conduisant à l'électro-oxydation de l'éthanol [15]. Il a été rapporté dans la littérature que les différents chemins réactionnels proposés à la figure 1-2 peuvent être pris en parallèle [16,17] lors d'une même expérience. Cette figure se lit verticalement, avec les chemins d'oxydation incomplète (ou partielle) à gauche et ceux d'oxydation complète à droite (formation de CO₂). Ce mécanisme a été proposé par Simoes *et al.* sur la base d'études de réflectance infra-rouge et chromatographique *in situ*.

On constate tout d'abord que l'éthanol peut s'adsorber de trois façons différentes sur le platine : par un ou par deux atomes d'hydrogène se trouvant sur l'atome de carbone en alfa du groupement alcool (respectivement montré à la première étape du chemin #1 et du chemin #2 (qui est répété au #3), puis par deux atomes d'hydrogène sur des atomes de carbone différents (première étape du chemin #6). Le chemin réactionnel #1 est court et mène à la formation d'acétaldéhyde (CH₃COH) qui est soluble dans l'électrolyte. Cette oxydation incomplète de l'éthanol peut se poursuivre, mais seulement si l'acétaldéhyde se ré-adsorbe à la surface du catalyseur, ce qui est schématisé par l'étape #3. À partir de cet

intermédiaire d'acétaldéhyde adsorbé, la réaction peut se terminer de façon incomplète en menant à l'acide acétique (flèche #4) ou bien à la scission du lien C-C (flèche #5, suivi de la flèche #7). Par contre, si l'éthanol est initialement adsorbé par deux atomes d'hydrogène liés au même atome de carbone (en alfa du groupe alcool), il y aura formation d'acide acétique (flèche #2) et la réaction sera incomplète. Le fait que l'acide acétique soit soluble et puisse migrer loin de l'électrode rend ce composé difficilement ré-adsorbable par le platine. De plus, on rapporte que l'acide acétique réagit avec l'éthanol pour former de l'acétate d'éthyle, ce qui limite ses chances de se ré-adsorber [7]. Enfin, le dernier chemin réactionnel proposé par la figure 1-2 débute avec une molécule d'éthanol adsorbée via ses deux atomes d'hydrogène liés à deux carbones différents (flèche #6), ce qui permet l'oxydation complète de l'éthanol en CO_2 (flèche #7).

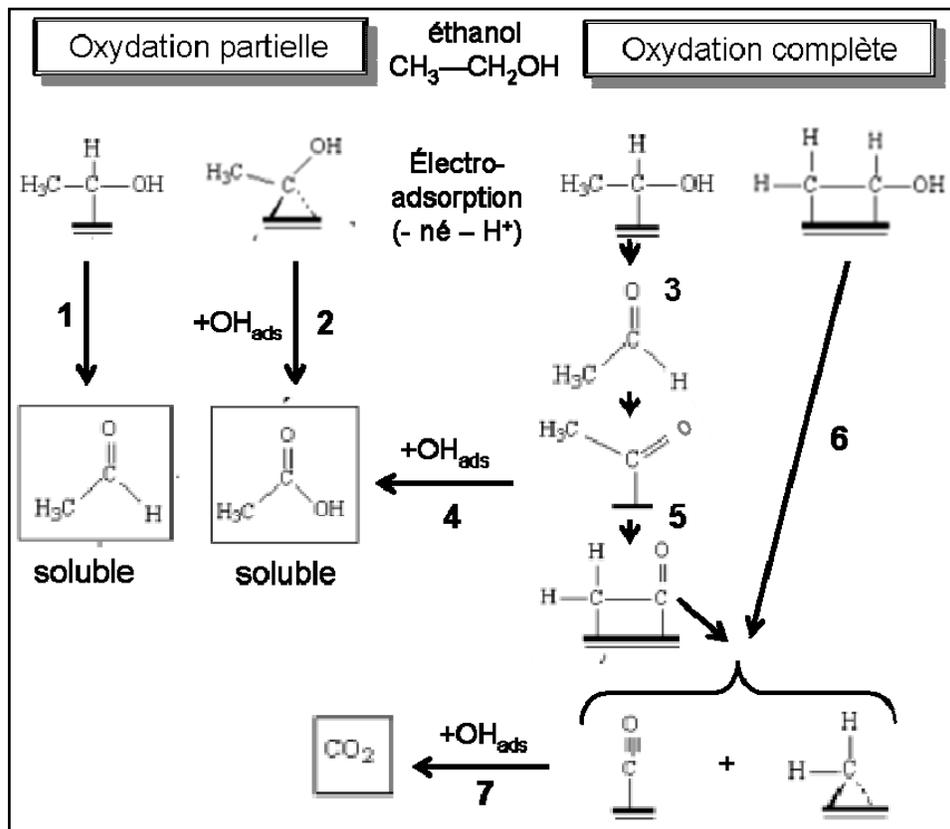


Figure 1-2. Schéma du mécanisme de réaction d'électro-oxydation de l'éthanol. Figure adaptée de [15].

Afin d'obtenir la densité d'énergie théorique mentionnée plus haut, il faut impérativement oxyder complètement l'éthanol jusqu'au CO_2 et ainsi récupérer les 12 électrons par molécule d'éthanol. La difficulté de cette oxydation totale s'explique en grande partie par le lien chimique C-C qui est difficile à briser. Ce lien covalent doit être rompu pour compléter la réaction. Le platine en est capable [18,19,20] et c'est pourquoi la recherche sur les catalyseurs se concentre sur des matériaux à base de platine. Cependant, la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol reste toujours majoritairement incomplète sur le platine et sur les autres types de catalyseurs [7,9]. Il s'agit là d'une preuve que cette réaction électrochimique est difficile à compléter et que les catalyseurs mis au point jusqu'à présent (pour l'électro-oxydation du méthanol par exemple) ne permettent pas d'exploiter tout le potentiel de l'éthanol. Ce constat justifie les efforts de recherche sur les catalyseurs de cette réaction.

Le défi du développement de nouveaux catalyseurs se fonde sur les conclusions issues de travaux antérieurs. Grâce à l'étude *in situ* des intermédiaires de réaction générés par différentes électrodes, ces travaux ont mis en lumière le fait que les conditions expérimentales et que la microstructure et la composition du catalyseur sont des facteurs qui affectent le chemin réactionnel et la proportion relative des intermédiaires réactionnels [7,9,17,19,21]. Le défi actuel de la recherche dans ce domaine consiste à moduler les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs afin que celles-ci favorisent le chemin réactionnel menant à l'oxydation complète de l'éthanol. L'utilisation de l'éthanol dans les piles à combustibles sera d'autant plus justifiée s'il est possible de lui soutirer la totalité de sa charge électrique (12 électrons).

1.3. Les composés bimétalliques pour l'électro-oxydation de l'éthanol.

L'électro-oxydation de l'éthanol engendre des produits de réaction qui prennent différentes forme selon le chemin réactionnel emprunté. Comme il a été vu à la figure 1-2, une oxydation partielle génère des fragments adsorbés qui sont composés d'un atome de carbone (notés C_1) ou de deux (notés C_2) ou encore, des molécules solubles ou volatiles comme l'acétaldéhyde, l'acide acétique ou le CO. Ce dernier se lie très

fortement au platine. Il est connu depuis longtemps que la performance du platine pour une réaction comme l'oxydation de l'hydrogène diminue dès que celui-ci contient quelques ppm de monoxyde de carbone (contaminant). L'adsorption du CO sur le platine est forte et se fait au détriment de l'adsorption de l'hydrogène. Avec le temps, la surface du platine se sature de CO, rendant éventuellement le catalyseur totalement inefficace [18,20,22]. Ce phénomène est connu sous le nom d'empoisonnement au CO et est aussi rencontré lors de l'électro-oxydation de l'éthanol. Une des avenues qui permet de contourner ce problème consiste à allier le Pt à un autre métal. Parmi les catalyseurs bimétalliques développés dans cette optique, l'alliage de PtRu s'est avéré un candidat de choix pour sa tolérance à l'empoisonnement au CO [23]. Les études se sont succédées durant les trente dernières années pour tenter d'expliquer ce phénomène. Deux mécanismes d'action des catalyseurs bimétalliques ont ainsi été proposés, soit le mécanisme bifonctionnel [23-25] et l'effet ligand [24-26].

Le mécanisme bifonctionnel proposé dans les années 70 par Watanabe et Motoo [23] pour expliquer la promotion de l'oxydation du CO sur les catalyseurs de PtRu. Selon ce mécanisme, le platine reste le matériau pour briser les liens chimiques de l'éthanol et que le ruthénium est un promoteur d'espèces oxydantes qui libèrent les sites d'adsorption du Pt occupés par CO. Plus spécifiquement, le ruthénium est connu pour former des espèces hydroxy adsorbées (OH_{ads}) à potentiel plus négatif que le platine. Ces OH_{ads} réagissent avec le CO adsorbé sur un atome de platine voisin pour l'oxyder. Le CO ainsi transformé en CO_2 a une énergie de liaison avec le platine nettement plus faible, ce qui favorise sa désorption et libère les sites d'adsorption du platine. Les sites ainsi libérés sont alors à nouveau disponibles pour l'adsorption de l'éthanol. Il en va de même pour toutes les étapes de la figure 1-2 où OH_{ads} apparaît qui sont facilitées en présence de Ru. Le mécanisme bifonctionnel, aussi appelé « effet promoteur », peut être résumé de la façon suivante :



L'effet ligand, l'autre théorie élaborée pour expliquer le mécanisme de fonctionnement des catalyseurs bimétalliques, fait plutôt référence à la modification des propriétés électroniques du platine par le ruthénium [24-26]. À l'image des ligands sur les métaux dans les complexes inorganiques, la proximité des deux métaux aurait pour effet de modifier la structure électronique du platine, engendrant une diminution de l'énergie de liaison du CO sur le Pt. Le recouvrement du Pt par le CO serait ainsi plus faible, ce qui entraînerait un effet d'empoisonnement amoindri lorsque Pt est à proximité du Ru.

Ces deux mécanismes sont généralement bien acceptés dans la communauté scientifique. Par contre, ils sont restés très longtemps difficiles à valider. Cependant, des travaux théoriques et expérimentaux récents ont attribué l'effet bénéfique du ruthénium sur l'oxydation du CO à une combinaison de ces deux mécanismes. Par exemple, Liu & Nørskov [25] ont utilisé la modélisation DFT (*density functional theory*) pour faire la distinction entre l'oxydation du CO seul et en présence d'hydrogène sur des surfaces de Pt (111) et de PtRu (1000). Leurs résultats suggèrent que l'effet bénéfique de l'ajout de Ru au Pt sur l'oxydation du CO fait intervenir les deux mécanismes (ligand et bifonctionnel). Par contre, l'effet ligand est dominant dans le mécanisme d'oxydation de l'hydrogène lorsqu'il y a du CO à la surface du platine, comme c'est le cas dans une pile à combustible. Il faut mentionner que dans ce genre de calculs DFT, la présence de la double-couche électrique est très difficile à simuler. Les auteurs de l'étude se sont donc limités à ajouter un champ magnétique aux surfaces étudiées. Les groupes de Masel et Wieckowski [24] ont pour leur part utilisé la méthode de désorption à température programmée (TPD pour *temperature programmed desorption*) pour étudier l'oxydation du CO sur PtRu. Leur conclusion est en accord avec les travaux de Liu & Nørskov, mais ils ajoutent que la contribution du mécanisme bifonctionnel est quatre fois plus importante que celle de l'effet ligand. Bien que ces deux études sont faites dans des conditions qui ne sont pas tout à fait représentatives d'une électrode plongée dans une solution, elles laissent croire que l'organisation physique des atomes pour créer une proximité des sites d'adsorption et des sites de formation d' OH_{ads} (mécanisme bifonctionnel) est aussi importante que l'effet électronique du Ru sur le Pt (effet ligand).

1.4. Les différents matériaux étudiés comme électrocatalyseurs pour l'oxydation de l'éthanol.

Le principal défi auquel font face les chercheurs est de développer un matériau qui soit capable d'adsorber l'éthanol, d'en affaiblir et de briser les différents liens chimiques qui constituent la molécule et d'empêcher l'adsorption irréversible des différents intermédiaires de réaction. En plus de toutes ces caractéristiques, les catalyseurs doivent impérativement répondre aux critères incontournables de l'utilisation en piles à combustible à électrolyte polymère, tels que d'avoir une grande surface spécifique et une excellente résistance aux milieux acides.

La recherche sur les électrocatalyseurs pour l'éthanol se penche depuis plusieurs années sur des matériaux bi et trimétalliques. Le platine seul reste très étudié, mais il sert principalement de matériau de référence afin de permettre la comparaison entre les différentes études. Puisqu'il est reconnu que le Pt parvient à briser le lien C-C contenu dans la molécule d'éthanol [18,19,20], son utilisation reste tout à fait justifiée à condition de l'associer aux bons éléments pour éviter l'empoisonnement par le CO. Un survol de la littérature sur les électrocatalyseurs pour les piles à combustible à l'éthanol révèle qu'une panoplie de matériaux a été étudiée. Les métaux ajoutés au platine sont par exemple Ru, Sn, W, Rh, Mo et Pd. (voir tableau 1.1). La grande majorité des catalyseurs se présentent sous forme de poudres dispersées sur un substrat de carbone puisque c'est sous cette forme qu'ils sont utilisés dans les piles à combustibles. Les matrices de dispersion à base de carbone restent les plus populaires en raison de leur stabilité chimique, leur grande surface spécifique et leur bonne conductivité électrique. Souvent, un liant de polymère est ajouté au substrat de carbone imprégné de catalyseurs afin d'assurer une bonne tenue mécanique et une bonne conductivité protonique au voisinage de ces derniers. Cependant, il arrive que les matériaux soient sous forme d'électrodes planes ou de catalyseurs non dispersés pour l'étude des catalyseurs en électrochimie classique (cellules de verre à trois compartiments). L'utilisation d'électrodes planes

facilite également l'élucidation des mécanismes réactionnels puisque le signal électrochimique ne subit pas d'interférence par le substrat de carbone et les contaminants.

Les électrocatalyseurs pour l'électro-oxydation de l'éthanol ont fait l'objet de quelques travaux de revue [27-29]. Les travaux cités dans la présente section sont ceux qui touchent uniquement l'électro-oxydation de l'éthanol. Même si plusieurs de ces catalyseurs ont d'abord été testés pour les piles au méthanol et que les deux domaines ont des aires de recherche communes, l'emphase a été mise sur les recherches qui concernent l'éthanol.

1.4.1. Les différentes compositions des catalyseurs à base de Pt

Le tableau 1-1 répertorie une liste assez exhaustive de composés bi et trimétalliques qui ont été étudiés pour les piles à combustible à l'éthanol. On voit que les méthodes de préparation peuvent être nombreuses pour un matériau donné. Il est important d'ajouter que les proportions des différents métaux présents dans les composés du tableau ainsi que leur microstructure (alliage ou pas) peuvent varier sensiblement d'une étude à l'autre. Le tableau 1-1 ne détaille pas ces informations. Outre le Pt qui sert de matériau de référence, les catalyseurs les plus étudiés depuis les dix dernières années sont sans contredit le PtRu et le PtSn. Comme le rapporte le tableau, ces deux composés ont été préparés par pratiquement toutes les méthodes connues.

La proportion de M dans les catalyseurs bimétalliques Pt:M est aussi un paramètre important influençant les performances en catalyse. Cependant, la proportion de Pt:M optimale apportée dans la littérature change d'une étude à l'autre. Par exemple, la composition optimale pour PtRu trouvée par Camara *et al.* est 60:40 [30] tandis qu'elle est de 25:75 selon l'étude de Spinacé *et al.* [31]. Cependant, les ratios Pt:Ru offrant les meilleurs performances dans la littérature sont en général plus riches en platine qu'en ruthénium. Ce ratio optimal pour PtSn ne fait pas non plus consensus dans la littérature [32], mais tend à être plus riche en platine [32,33,34].

| Composés | Méthode | Références |
|--------------------------|---|-------------------|
| composés binaires | | |
| Pt-W | co-sputtering | [35] |
| | décoration de Pt/C commercial par méthode colloïdale au polyéthylène glycol | [34,36] |
| Pt-Rh | co-électrodéposition | [37-39] |
| | imprégnation | [40,41] |
| PtRu | co-sputtering | [35,42] |
| | co-électrodéposition | [17,30,43-46] |
| | colloïdale, polyéthylène glycol | [47] |
| | décoration de Pt/C commercial par méthode colloïdale au polyéthylène glycol | [34,36,48] |
| | imprégnation | [40,49,50] |
| | Bönneman | [33,51-53] |
| | PtRu/C commercial | [7,54-57] |
| | sonochimie | [58] |
| | colloïdale, réduction d'alcools | [11,31,59,60] |
| | microémulsion | [53] |
| Pt-Sn | co-sputtering | [35,61] |
| | décoration de Pt/C commercial par méthode colloïdale au polyéthylène glycol | [34,36,48] |
| | colloïdale, polyéthylène glycol | [47] |
| | imprégnation | [32,41,62] |
| | décomposition thermique de précurseurs polymériques | [15] |
| | ablation laser | [63] |
| | Bönnemann | [33,52,64] |
| | PtSn/C commercial | [7,56] |
| | colloïdale, réduction d'alcools | [11,59,60,65] |
| | microémulsion | [53,66] |
| Pt-Pd | décoration de Pt/C commercial par méthode colloïdale au polyéthylène glycol | [34,36] |
| PtRe | imprégnation | [62] |
| PtCo | modification de Pt/C commercial par imprégnation | [67] |
| PtMo | fusion à arc | [68] |
| PtPb | décoration de Pt/C commercial par imprégnation | [69] |

| | | |
|--|---|---------|
| PtTe | imprégnation | [70] |
| Composés ternaires | | |
| Pt-Ru-W | co-sputtering sur substrat Au | [35] |
| | décoration de Pt/C commercial par méthode colloïdale au polyéthylène glycol | [34,36] |
| Pt-Ru-Rh | imprégnation | [40] |
| Pt-Ru-Mo | décoration de Pt/C commercial par méthode colloïdale au polyéthylène glycol | [34,36] |
| | Bönnemann | [51] |
| | impregnation | [50] |
| Pt-Sn-Rh | impregnation | [41] |
| Pt-Ru-Sn | décoration de Pt/C commercial par méthode colloïdale au polyéthylène glycol | [36] |
| | colloïdale, réduction d'alcools | [59] |
| | Bönnemann | [64] |
| | microémulsion | [53] |
| Pt-Ru-Ni | colloïdale, réduction d'alcools | [65] |
| | PtRu co-électrodéposés sur Ni | [71] |
| | impregnation | [49] |
| Pt-Ru-Pb | décoration de PtRu/C commercial par impregnation | [69] |
| Matériaux avec oxydes | | |
| métaux déposés sur CeO _x | imprégnation | [72] |
| Pt-Ce _x Zr _{1-x} O ₂ /C | imprégnation | [73] |
| Pt-CeO ₂ /C | imprégnation | [73] |
| Pt-ZrO ₂ /C | imprégnation | [74] |
| catalyseurs sur nanotube/TiO ₂ | sol-gel et colloïdale au polyéthylène glycol | [75] |
| Pt-RuO ₂ | surface modifiées de diamant dopé au bore | [76] |
| Pt-RuO ₂ -RhO ₂ | surface modifiées de diamant dopé au bore | [76] |
| Autres | | |
| nanofils de Pd | | [77] |
| nanofils de Pt | | [78] |
| or | | [79] |

Tableau 1-1. Électrocatalyseurs pour l'électro-oxydation de l'éthanol ayant été rapportés dans la littérature.

1.4.2. Les électrocatalyseurs sous forme d'électrodes planes

Plusieurs travaux utilisant des électrodes planes ou massives ont été rapportés afin de tenter de mieux comprendre le mécanisme de catalyse de l'oxydation de l'éthanol sur les composés bimétalliques. L'avantage des électrodes planes est qu'elles se portent bien aux méthodes de spectroscopie *in situ* comme le FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), qui peuvent répondre à plusieurs questions d'ordre mécanistique (voir par exemple les travaux réalisés sur des électrodes planes composées de plusieurs éléments [20,30,38,43,44,80,81]). Des méthodes comme l'ablation laser [63,82], la pulvérisation cathodique (*sputtering*) [35,61], la fusion à arc [68], la fusion conventionnelle [80] et la décomposition thermique [15] ont été rapportées pour la fabrication de catalyseurs de structures et compositions diverses. Des substrats lisses sont généralement utilisés pour ces méthodes. Les catalyseurs préparés par ces méthodes sont généralement assez propres puisqu'elles se font en environnement contrôlé et sans contact avec des produits chimiques. Ces méthodes permettent aussi de préparer des catalyseurs modèles sous la forme de films minces ou de surfaces modifiées (ex. dépôts de nanoparticules d'un métal B sur un cristal de métal A). Par contre, plusieurs de ces méthodes requièrent une étape de chauffage qui limite le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau.

Il est aussi possible de préparer des dépôts par co-électroréduction ou coréduction. Il s'agit d'une méthode électrochimique où les métaux sont déposés par réduction sur des électrodes planes comme l'or [30,38,43,44,83] ou encore sur un substrat poreux de carbone [84]. La déposition se fait à potentiel constant dans une solution d'acide chloroplatinique et d'un chlorure de l'autre métal (comme RuCl_3) [43,83]. Pour le platine pur, des méthodes de dépositions par pulses de potentiel [85] ou de courant [84] ont été rapportées. L'avantage de cette méthode est qu'elle engendre des catalyseurs très propres puisqu'elle ne requiert pas l'ajout de surfactant. De plus, aucun traitement thermique n'est nécessaire, donc les particules restent petites et isolées. Un de ses désavantages est qu'elle n'est pas forcément appropriée pour la préparation de grandes électrodes telles que celles utilisées dans les piles à combustible. En effet, il faut pouvoir préparer des catalyseurs supportés sur un substrat de carbone à haute surface spécifique pour tous les

travaux qui testent directement les catalyseurs dans une pile à combustible ou dans des conditions s'en approchant. Dans ce cas, ces méthodes peuvent difficilement y arriver.

1.4.3. Les électrocatalyseurs supportés sur substrat de carbone

Les méthodes usuelles de préparation des catalyseurs supportés se regroupent en trois approches : l'imprégnation, les méthodes colloïdales et les microémulsions. Ces méthodes sont issues en grande partie du développement des catalyseurs pour les piles à combustible au méthanol. Les références suivantes [27,86] revoient en profondeur les différentes méthodes de préparation d'électrocatalyseurs supportés sur substrat de carbone. Les trois approches sont schématisées à la figure 1-3. En voici un résumé.

La méthode par imprégnation est très utilisée dans la communauté scientifique. Son principal point faible est qu'elle conduit généralement à la préparation de poudres de carbone ayant des quantités de métal très faibles [27]. Le protocole qui donne l'imprégnation la plus abondante consiste en premier lieu à modifier chimiquement la surface du carbone. À l'étape d'imprégnation, on mélange les précurseurs de métaux au substrat de carbone dans une solution aqueuse. Un lien ionique est créé entre la surface du substrat de carbone et l'ion PtCl_6^{2-} . Cette étape est suivie d'une étape de réduction, soit par réduction chimique avec des réducteurs forts et solubles (acide formique, NaBH_4 , N_2H_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$ [86]), soit par calcination à 300°C sous atmosphère d'hydrogène durant plusieurs heures. Le principal inconvénient de cette méthode vient du traitement thermique à haute température qui engendre la coalescence des particules. Le recuit peut aussi entraîner des transformations dans l'alliage, par exemple une dégradation de l'alliage lorsque la température n'est pas assez élevée [87]. De plus, il est difficile de contrôler la taille et la dispersion des nanoparticules à la surface de l'électrode [86].

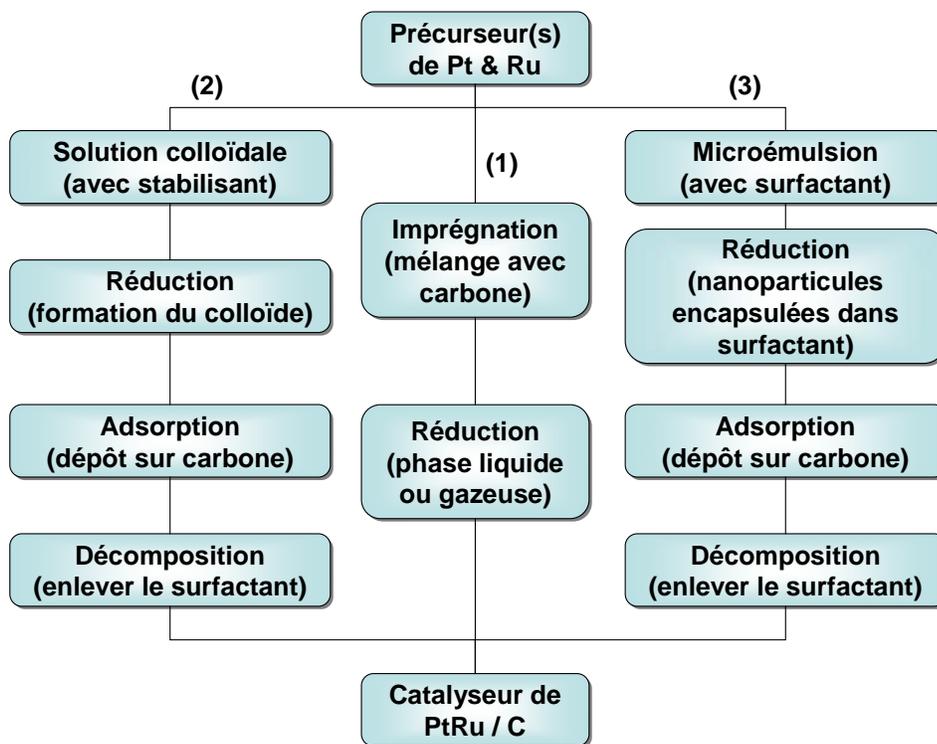


Figure 1-3. Description schématique des trois approches possibles pour la synthèse de catalyseurs à base de platine supportés sur substrat de carbone : par imprégnation (1), méthodes colloïdales (2) et microémulsion (3). Figure traduite de [86].

Les approches colloïdales regroupent une grande variété de méthodes qui se fondent toutes sur le même principe. Une solution colloïdale des précurseurs des métaux est préparée et absorbée sur le substrat de carbone. Dans cette approche, la présence d'un surfactant est requise pour éviter l'agglomération des particules [86]. Un traitement chimique ou thermique permet la réduction des métaux ainsi que la décomposition des surfactants. Parmi les approches colloïdales, on compte la méthode par réduction des alcools où le polyéthylène glycol sert de solvant et d'agent réducteur à la fois (voir entre autres [59,65,88]). Ensuite, il y a la méthode Bönemann qui utilise des colloïdes organométalliques [14,89,90]. Le désavantage de plusieurs méthodes colloïdales est que l'agglomération des particules et leur croissance durant les étapes de chauffage est difficile à contrôler. Par contre, cette limitation ne semble pas s'appliquer à la méthode Bönemann pour laquelle la composition, la forme et la taille des particules de catalyseur peuvent être contrôlées. En revanche, les surfactants utilisés sont coûteux et constituent

une source potentielle de contamination du catalyseur. En général, les approches colloïdales ne sont pas de bonnes candidates à la production de catalyseurs à grande échelle à cause de leurs nombreuses étapes.

La microémulsion d'eau dans de l'huile est la troisième approche pour préparer des catalyseurs supportés sur substrat de carbone [27]. Il s'agit de préparer une suspension de gouttelettes d'eau dans lesquelles sont dissouts des sels des métaux. L'ajout d'un réducteur chimique fait cristalliser des nanoparticules dans les microémulsions. Ensuite le tout est adsorbé sur un support de carbone, puis la microémulsion est décomposée. Quelques travaux sur les électrocatalyseurs pour l'oxydation de l'éthanol préparés par cette méthode ont été publiés [53,66,91]. Les avantages et inconvénients sont pratiquement les mêmes que pour les approches colloïdales.

Il existe aussi d'autres méthodes plus marginales comme la décomposition thermique [15], la sonochimie [58], l'irradiation micro-onde [92] et la décomposition thermique de précurseurs polymériques [15]. Encore une fois, ces méthodes requièrent un chauffage de l'échantillon, ce qui peut être un facteur limitant dans le contrôle de la microstructure et de la composition du matériau final.

1.4.4. Les électrocatalyseurs en poudre non-supportés

Puisqu'ils ne contiennent pas de substrat de carbone, les catalyseurs non supportés offrent l'avantage de donner un signal électrochimique net et qui se limite au procédé étudié. Ceci facilite de beaucoup les études plus fondamentales. À notre connaissance, les travaux se penchant sur des catalyseurs non supportés pour l'électro-oxydation de l'éthanol sont rares. En effet, peu de méthodes permettent la préparation de poudres bi et trimétalliques dont la surface spécifique est suffisante pour être utilisés dans les piles à combustible. De telles études ont été publiées dans le domaine des piles à combustible au méthanol [93-97] ou pour l'oxydation de l'acide formique (par exemple [98]). Ce sont souvent des catalyseurs commerciaux (Johnson Matthey, E-TEK).

Les quelques méthodes possibles pour préparer des catalyseurs non-supportés ont été revues dans [99]. Parmi elles, on compte le broyage mécanique [94-97] qui est devenue très populaire dans les années 1990 en raison de sa capacité à produire des poudres nanocristallines [100,101]. Des catalyseurs de PtRu ont été préparés par broyage mécanique pour les piles à combustible au méthanol [94-97,99,102]. Dans cette méthode, les produits de départ sont ajoutés à des billes dans un creuset. L'agitation de ce creuset entraîne la mise en mouvement des billes. L'énergie cinétique des billes en mouvement est transmise aux réactifs qui vont réagir ensemble. Grâce à cette méthode, il est possible de produire des catalyseurs non supportés qui peuvent avoir une très grande variété de propriétés physico-chimiques et différentes surfaces spécifiques selon les conditions de broyage. De plus, ce mode de préparation à basse température offre l'avantage de pouvoir former des alliages métastables, soit avec des compositions qui sortent des proportions prédites par les diagrammes de phase (*extended solid solutions*). L'utilisation de cette méthode pour les électrocatalyseurs à base de Pt est revue à la section 1.5.

1.5. Travaux précédents de préparation de catalyseurs par broyage mécanique

C'est en 1999 que paraissent les premières publications démontrant qu'il est possible de fabriquer des catalyseurs non supportés de PtRu en utilisant le broyage mécanique [94,102]. Les catalyseurs sont alors développés pour être utilisés dans une pile à combustible direct méthanol [94-97,99,102]. Différentes compositions du catalyseur y sont étudiées, soit Pt:Ru entre 75:25 et 15:85. Les travaux rapportent en détail la structure cristalline des catalyseurs qui change selon la proportion de Pt et de Ru, et aussi selon les conditions de broyage.

L'alliage PtRu monophasé est facile à obtenir par cette méthode. Cependant, sa surface spécifique est de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci est nettement insuffisant pour que ces matériaux puissent être comparés avec les PtRu supportés sur substrat de carbone utilisés couramment dans le domaine. Afin de palier à ce problème, le procédé a été amélioré en y ajoutant des agents de broyage (Al, Mg, NaF, MgH_2 [94,97,102]). En choisissant un agent de broyage approprié, le rendement du broyage est amélioré. L'agent de broyage sert

aussi de matrice de dispersion pour les réactifs de départ et les produits formés. La lixiviation de l'agent de broyage permet d'obtenir une poudre de PtRu très fine. L'agent de broyage offrant les meilleures performances est le MgH_2 . Dans ces travaux, les conditions de broyage ont été optimisées pour obtenir des poudres de PtRu de différentes compositions et ayant une très grande surface spécifique qui atteint $76 \text{ m}^2/\text{g}$ [96,99]. En contre partie, l'ajout d'une grande proportion de MgH_2 dans le mélange de poudre à broyer modifie considérablement la structure du composé. Les catalyseurs dont l'agent de broyage a été lixivié ne sont plus des alliages comme s'était le cas lors du broyage de Pt et Ru seuls: il s'agit de composites, c'est-à-dire d'un mélange de différentes phases cristallines.

Dans le présent travail, les avantages de la méthode de broyage mécanique seront utilisés pour produire rapidement une vaste gamme de catalyseurs ayant des propriétés très différentes.

1.6. Questionnement et controverses

Même si la recherche sur les piles à combustible à l'éthanol cumule plusieurs années de résultats, une foule de questions subsistent. Par exemple, on sait que le mécanisme de cette réaction complexe possède plusieurs chemins réactionnels. Par contre, les paramètres qui dictent le chemin emprunté ne sont pas encore clairs dans le cas du platine, et le sont encore moins sur les catalyseurs bimétalliques.

Quant à elle, les connaissances relatives aux catalyseurs multimétalliques comportent aussi plusieurs ambiguïtés. Par exemple, il existe une controverse quant au métal à ajouter au platine pour obtenir le meilleur catalyseur. Si on se limite uniquement aux catalyseurs bimétalliques, plusieurs groupes affirment que PtSn est le meilleur catalyseur [28,33,34,36,41,48,56,62]. Selon ces travaux, ce composé offre une meilleure tolérance au CO que le platine seul et que PtRu. S'il est clair qu'une majorité d'études favorise le Sn par rapport au Ru, la situation est plus complexe quand il s'agit d'autres métaux comme le W par exemple. Parmi les différents travaux, certains rapportent que PtW est

meilleur que PtSn [28,35] et d'autres rapportent l'inverse [36]. Les recherches pour trouver la proportion de Sn ou de Ru à ajouter au Pt ne font pas non plus consensus [28,30,31,33,44]. La difficulté de trancher vient de la grande dépendance de la performance du catalyseur sur sa structure, laquelle dépend de la méthode de fabrication utilisée [27]. Cette situation illustre l'importance que toute nouvelle étude soit bonifiée d'une caractérisation en profondeur des matériaux qu'elle présente.

Un autre questionnement touchant les composés multimétalliques se pose, à savoir si les métaux ajoutés au platine doivent être sous forme d'alliage, ou si une bonne dispersion des métaux est suffisante [103]. Malheureusement, toutes les méthodes de fabrications ne permettent pas d'avoir le même contrôle sur le degré d'alliage entre les métaux. Par conséquent, cette question demeure l'une des moins étudiée. De plus, pour Sn comme pour Ru, l'influence de leur état (métallique ou oxydée) sur leur comportement catalytique n'a pas été clairement déterminée [104,105,106].

D'autre part, des études DEMS (*differential electrochemical mass spectroscopy*) des produits issus de la réaction révèlent que le platine reste le catalyseur le plus sélectif à l'oxydation complète de l'éthanol [7,11]. Le platine pur offrirait le meilleur rendement faradique pour la formation de CO₂ (oxydation complète de l'éthanol). À la lumière de ces résultats, les composés de PtRu et PtSn n'encouragent pas la scission du lien C-C même s'ils offrent une meilleure tolérance à l'empoisonnement. Selon ces études, ni le Ru ni le Sn ne serait le métal idéal à ajouté au platine. Par contre, d'autres études ont identifié que le Rh serait un bon métal pour favoriser l'électro-oxydation complète de l'éthanol [38,39], mais une démonstration convaincante des performances de ce catalyseur reste à être établie.

1.7. Préparation d'électrodes de catalyseur non supportés : la microélectrode à cavité

Comme il a été mentionné précédemment, les catalyseurs non-supportés offrent l'indéniable avantage d'être plus propres que leur pendants supportés sur substrat de

carbone. Lorsque vient le temps de caractériser un catalyseur en électrochimie classique comme dans le présent travail, il est préférable d'éliminer toute source de contamination organique.

L'approche pour préparer ces catalyseurs sous forme d'électrode sans polymère ni substrat de carbone privilégiée dans le présent travail consiste à utiliser une microélectrode à cavité. Les quelques travaux rapportés dans la littérature et utilisant des catalyseurs dans des microélectrodes à cavité touchent des matériaux supportés sur substrat de carbone [54,55]. Ce type d'électrode est constitué d'une petite tige de verre dont le bout est percé d'une cavité cylindrique dont le fond est conducteur. Les catalyseurs sont simplement pressés contre une surface plane pour remplir la petite cavité, ce qui permet de tester le catalyseur directement dans un électrolyte.

Les microélectrodes à cavité offrent plusieurs avantages pour l'analyse de catalyseurs et permettent d'avoir recours à toute la panoplie des méthodes d'électrochimiques conventionnelles. D'abord, elles se remplissent facilement et rapidement ce qui peut être un avantage pour les catalyseurs sensibles aux impuretés. Ensuite, elles sont réutilisables plusieurs fois, ce qui facilite l'analyse de plusieurs catalyseurs en peu de temps. De plus, de très petites quantités de poudre sont requises pour remplir la cavité, ce qui permet de faire une grande quantité d'analyses avec, à chaque fois, un catalyseur n'ayant jamais été en contact avec l'électrolyte. Ceci est vrai même si la méthode de préparation génère une petite quantité de matériau de l'ordre de la dizaine de milligrammes. Ceci n'est qu'un aperçu de la liste des avantages des microélectrodes à cavité qui sont détaillés de manière plus explicite au chapitre 2.

Cependant, puisque les cavités sont si petites, il est difficile d'établir la valeur de la surface d'électrode afin de normaliser les courants et de pouvoir comparer les activités intrinsèques des divers matériaux. Une façon de contourner ce problème serait de connaître la masse de catalyseur dans la microélectrode. Or, la quantité de poudre contenue dans la cavité est trop petite pour être pesée (de l'ordre de quelques

microgrammes²). La masse pourrait aussi être déterminée par calcul. En effet, il est possible de calculer la quantité de poudre à partir du volume de la cavité, de la densité de l'alliage et de sa surface spécifique mesurée par BET³, mais cette valeur ne donne qu'un ordre de grandeur. En effet, les mesures BET sont basées sur des interactions gaz-solide qui ne sont pas équivalentes au mouillage des surfaces par un électrolyte. Ceci est spécialement vrai pour des matériaux poreux, où l'accessibilité des pores est différente pour un liquide et pour un gaz. De plus, les méthodes décrites précédemment présupposent que la masse de catalyseur contenue dans toute la cavité est constante d'une expérience à l'autre. Ceci n'est pas réaliste. Il est peu probable que la quantité de catalyseur reste constante d'un remplissage à l'autre. En effet, des tests de reproductibilité indiquent que les courants engendrés par un même matériau lors de remplissages multiples varient, allant parfois jusqu'à doubler pour des cas extrêmes. Par conséquent, une méthode qui mesure la quantité de catalyseur dans la cavité ou plutôt la surface de celui-ci qui est réellement en contact avec l'électrolyte doit impérativement être développée.

Une des solutions possibles est de dissoudre le contenu de la cavité et de l'analyser par spectroscopie d'émission atomique générée par plasma induit (*ICP-AES* pour *inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy*). Cette approche a été privilégiée par le groupe de Yu [108]. Cependant, l'électrode doit être détruite à chaque fois et le résultat de l'analyse ICP-AES ne donne pas d'information sur la surface accessible à l'électrolyte, mais bien sur la quantité totale de poudre que contenait la cavité. Il est donc crucial dans cette étude de trouver une méthode pour connaître la surface réelle des poudres étudiées en microélectrodes à cavité (MEC). Une méthode de caractérisation électrochimique (donc en milieu liquide) doit être privilégiée.

² 13,6 µg plus précisément, calculé pour du platine (densité 21,4 g cm⁻³) sans porosité remplissant complètement une cavité de 6,33x10⁻⁷ cm³ de volume qui sont les dimensions des cavités utilisées expérimentalement.

³ BET pour Brunauer, Emmett et Teller, les noms des inventeurs de la méthode de détermination de surface à partir des isothermes de physisorption d'un gaz sur la surface [107] BRUNAUER, S., P. H. EMMETT et E. TELLER. 1938. Journal of American Chemistry Society, vol. 60, p.309.

1.8. Détermination de la surface réelle des électrodes par voie électrochimique

Il est important de rappeler que, dans le domaine des catalyseurs pour les piles à combustible, un des traits communs à toutes les méthodes de préparation est la formation de matériaux à très grande surface spécifique. Or, lorsque vient le temps de comparer différents catalyseurs entre eux, il est difficile de discerner si l'activité vient du matériau lui-même (activité intrinsèque) ou bien d'une plus grande surface active. Cependant, d'un point de vue fondamental, il est impératif de faire la distinction entre les deux contributions afin de mieux comprendre quels sont les paramètres à contrôler pour développer de meilleurs catalyseurs. C'est pourquoi il est important de quantifier la surface réelle des électrodes.

Les méthodes usuelles de détermination de la surface active par des techniques électrochimiques sont surtout applicables au platine qui est sans contredit le métal le plus étudié en catalyse. Son comportement électrochimique unique ayant fait l'objet de décennies de recherche fait en sorte qu'il existe plusieurs méthodes pour connaître sa surface électrochimiquement active (ou surface réelle). Puisque chacune d'elles est basée sur des mesures empiriques ou qu'elles assument certains comportements idéaux, toutes sont sur le même pied d'égalité quant à leur précision.

La première méthode, qui est la plus utilisée, consiste à faire l'intégration de la charge des pics de déposition sous-nernstienne d'hydrogène (ou pics de déposition UPD pour *underpotential deposition*) qui se situent entre 0,05 et 0,3 V sur le voltampérogramme cyclique. La charge obtenue est divisée par la charge spécifique de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ pour donner la surface active [109]. Cependant, cette méthode est plus fiable pour des systèmes idéaux comme des électrodes planes ou des monocristaux. En effet, cette valeur change selon le plan cristallographique [110], en plus d'être influencée par les défauts [111] et les impuretés en surface [112]. Les catalyseurs à haute surface spécifique, qu'ils soient préparés par broyage mécanique ou toutes autres méthodes chimiques, ont typiquement une surface très irrégulière contenant plusieurs défauts et sont susceptibles

d'avoir des contaminants adsorbés qui peuvent interférer avec le processus de déposition UPD d'hydrogène.

Ensuite, la deuxième méthode est l'oxydation du CO adsorbé (appelée *CO stripping*, un raccourci pour *anodic stripping voltammetry of adsorbed CO*) [46,113,114]. Une monocouche de CO est adsorbée à la surface du platine en appliquant un potentiel constant ($\sim 0,3$ V) dans un électrolyte d'acide sulfurique saturé en CO. L'excédant de CO qui est dissout dans l'électrolyte est ensuite éliminé par dégazage à l'argon. Le CO adsorbé (CO_{ads}) à la surface du platine est ensuite oxydé en CO_2 par un balayage vers des potentiels positifs. La charge de l'oxydation du CO_{ads} est divisée par la charge spécifique ($420 \mu\text{C cm}^{-2}$) [115] pour donner la surface de l'électrode. Il faut savoir que cette valeur prend pour acquis que le recouvrement est unitaire (1 CO_{ads} pour 1 Pt, donc une liaison chimique linéaire).

La troisième méthode est la redissolution anodique du Cu UPD, ou *anodic stripping voltammetry of underpotential deposited Cu* en anglais [116-120]. Elle repose sur la propriété qu'a le cuivre à former une monocouche à des potentiels sous-nernstiens à la surface du Pt et du Ru. Dans cette méthode, la déposition potentiostatique de cuivre UPD est faite dans un électrolyte de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique. La redissolution anodique du cuivre (i.e. oxydation du cuivre ayant été déposé à la surface du Pt) se fait par une étape de balayage de potentiel. Le voltampérogramme ainsi obtenu est intégré pour obtenir la charge d'oxydation du Cu UPD. Celle-ci est reliée à la surface réelle de l'électrode par la valeur de $420 \mu\text{C cm}^{-2}$. Les conditions de déposition du cuivre doivent être déterminées avec soin, car elles affectent beaucoup la charge obtenue [121].

Enfin, une quatrième méthode a été proposée et utilise la catalyse de l'oxydation du $(\text{COOH})_2$ par le platine [122]. Pour cette méthode, un système à électrode tournante a été utilisée pour que la réaction d'électro-oxydation du $(\text{COOH})_2$ en CO_2 ne soit pas limitée par le transport de masse (< 2000 rpm selon les auteurs). Dans des conditions de potentiel et de concentrations fixes, le rapport $R_{\text{APt}} = i_a/A_{\text{Pt}}$ (i_a : courant d'oxydation de $(\text{COOH})_2$ et A_{Pt} : la surface réelle de l'électrode de platine) est constant. Ce rapport R_{APt} a été

déterminé expérimentalement pour Pt ($1,00 (\pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$) en utilisant la surface de Pt déterminée par la méthode de *CO stripping*. Pour mesurer la surface réelle d'une électrode, il suffit de mesurer i_a pour la réaction d'oxydation de $(\text{COOH})_2$ et de déterminer A_{Pt} à partir de $R_{\text{APt}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$.

Avant de tester les performances des catalyseurs pour l'électro-oxydation de l'éthanol, la procédure habituelle consiste à faire d'abord un nettoyage en cyclant l'électrode dans l'électrolyte sans éthanol (i.e. une solution de H_2SO_4). La méthode de détermination de surface par UPD d'hydrogène s'intègre très bien cette étape préparatoire. En d'autres termes, il n'est pas nécessaire de faire une étape supplémentaire pour caractériser la surface des électrodes par cette méthode puisque le CV est déjà disponible. On n'a plus qu'à intégrer la charge des pics d'UPD d'hydrogène. Par contre, si l'une des autres méthodes (*CO stripping*, redissolution anodique du Cu ou oxydation du $(\text{COOH})_2$) est choisie, alors la détermination de la surface réelle constitue une étape en soit. Cependant, ceci allonge considérablement la durée des expériences, spécialement lorsqu'une grande quantité d'électrodes doivent être testées.

Pour les catalyseurs bimétalliques de PtRu et PtSn, la quantification de la surface réelle est complexifiée par la présence de l'autre métal. Bien que les mêmes méthodes discutées précédemment pour le Pt puissent être utilisées, celles-ci ne sont pas nécessairement appropriées pour les catalyseurs bimétalliques. En effet, pour ce qui est de la première méthode, la fin de l'adsorption UPD des atomes d'hydrogène et le début de l'oxydation du ruthénium se chevauchent, rendant les deux phénomènes indiscernables en voltampérométrie. Conséquemment, la charge obtenue dans cette zone de potentiel provient de deux réactions différentes [123]. De plus, sur l'étain, il n'y a pas de déposition sous-nernstienne d'hydrogène. Quant à la méthode par *CO stripping*, elle est critiquée dans la littérature [117,121,122] en grande partie parce que la forme des pics d'oxydation du CO adsorbé change en fonction de l'activité catalytique du matériau, et donc de la quantité de ruthénium dans le catalyseur [14,113]. De plus, l'électrochimie du ruthénium est complexe et il peut être présent sous différentes formes (oxyde et hydroxyde) au potentiel où a lieu la déposition du CO [123]. Le ratio atomique du

nombre de CO adsorbés pour chaque atome de ruthénium de surface ne fait pas consensus non plus. Kinoshita et Ross [124] rapportent un ratio aussi grand que 2:1. À notre connaissance, la méthode de *CO stripping* ne s'applique pas à l'étain, ce qui est un problème pour certains de nos catalyseurs. La méthode basée sur l'oxydation du $(\text{COOH})_2$ n'est pas sensible à la présence de Ru [122] et les auteurs de l'étude n'ont pas étudié la réaction sur l'étain.

Pour contourner tous ces problèmes, nous proposons une méthode utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La méthode est basée sur la mesure de la valeur de capacitance de la double-couche électrique (\bar{C}_{dl}) à l'interface électrolyte-électrode. Cette méthode a été utilisée dans le domaine des supercondensateurs et sera appliquée aux microélectrodes à cavité [125]. Les mesures par impédance se font *in situ*, c'est-à-dire dans l'électrolyte d'acide sulfurique qui sert lors du nettoyage de l'électrode et qui se fait par cyclage électrochimique. Elle ne requiert donc pas d'ajouter une série d'expériences supplémentaires dans un électrolyte différent. Les mesures de SIE offrent aussi l'avantage de ne pas détruire l'électrode. De plus, la SIE est sensible à toutes les parties de l'électrode qui sont en contact avec la solution. *A priori*, la méthode proposée sonde exactement la même surface que celle qui est disponible pour les réactions électrochimiques. Ce dernier avantage est d'une importance cruciale dans la caractérisation de l'activité intrinsèque des catalyseurs, tel que discuté en début de section. Dans le cadre de ce travail, la détermination de la surface active des catalyseurs est d'autant plus importante que les matériaux étudiés ont des porosités (i.e. surface BET) très différentes.

1.9. Projet de thèse

Le sujet de cette thèse est l'étude des électrocatalyseurs bimétalliques à base de platine fabriqués par broyage mécanique pour la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol. Le procédé de mécanosynthèse a été choisi parce qu'il permet de préparer facilement plusieurs catalyseurs ayant une grande diversité de structure et de composition. Les conditions de broyage ainsi que la composition des matériaux seront changées pour

moduler les propriétés des catalyseurs (taux d'alliage, composition massive et surfacique, taille de cristallite, surface spécifique, etc.). Le but premier de cette thèse est de faire la corrélation entre différentes propriétés des matériaux obtenus par mécanosynthèse et leur activité électrocatalytique pour la réaction d'intérêt.

Les matériaux choisis pour l'étude sont aussi ceux qui sont les plus étudiés dans la littérature, soit PtRu et PtSn. Selon les données de la littérature, le système Pt-Sn est celui qui affiche les meilleures performances lors de l'électrocatalyse de l'oxydation de l'éthanol. Aussi, puisque la mécanosynthèse est nouvelle dans le domaine des piles à combustibles à l'éthanol, l'utilisation de matériaux largement étudiés tels que PtRu et PtSn facilite la comparaison avec d'autres méthodes de préparation et la compréhension des phénomènes. Le platine sera aussi étudié en tant que matériau de référence. Puisque le but est le rapprochement entre les performances de catalyse et la structure du matériau, une caractérisation exhaustive de la microstructure des catalyseurs et de l'état de la surface devra être accomplie. Ainsi, le présent travail tentera de répondre à une ou plusieurs questions subsistant dans la littérature, notamment sur le besoin de faire un alliage entre le platine et le second métal.

L'originalité de ce travail vient non seulement de l'exploration d'une vaste gamme de structures et de compositions des catalyseurs rendue possible par la mécanosynthèse, mais aussi de l'utilisation de la microélectrode à cavité et de la spectroscopie d'impédance électrochimique. En effet, la plupart des études d'électrocatalyse se font avec des matériaux supportés sur substrat de carbone et maintenus par un liant de polymère. La microélectrode permet d'étudier le catalyseur non supporté, c'est-à-dire sans interférence possible avec ces composés carbonés ou organiques. Ceci est un grand avantage pour obtenir un signal électrochimique propre et isoler les réponses électrochimiques spécifiques des catalyseurs de celles qui pourraient provenir des autres produits (polymère, substrat de carbone, contaminants). En revanche, l'utilisation des microélectrodes à cavité pour analyser les catalyseurs se frotte à un obstacle majeur qui est la difficulté de déterminer la surface de l'électrode. Dans le cas d'électrodes aussi poreuses, la surface géométrique n'est d'aucun recours pour normaliser les courants. Pour

surmonter cette difficulté, une méthode de quantification de la surface active basée sur la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est proposée. La combinaison de la SIE et des microélectrodes à cavité est une façon très efficace de caractériser l'activité **intrinsèque** des catalyseurs, ce qu'une minorité d'études est parvenue à faire.

1.10. Plan de thèse

Cette thèse se divise en 7 chapitres. Après cette introduction, le chapitre 2 présente les théories associées aux différentes méthodes expérimentales utilisées dans cette thèse. Ceci inclut les méthodes de préparation et de caractérisation physico-chimiques des catalyseurs, ainsi que les méthodes électrochimiques qui seront abordées de façon succincte et dans un souci de vulgarisation. Ensuite, le chapitre 3 passe en revue toutes les procédures de laboratoire et conditions expérimentales ayant servi à générer les résultats de cette thèse.

Le chapitre 4 est voué à la détermination de la surface réelle des électrodes de travail. Cette étape est cruciale puisqu'il est essentiel de connaître la surface des électrodes avant de pouvoir évaluer les performances des catalyseurs étudiés. D'abord, les fondements de la méthode seront abordés et les résultats de la méthode basée sur l'impédance seront comparés avec ceux obtenus avec d'autres méthodes reconnues. L'incertitude sur la mesure sera aussi discutée. Le contenu de ce chapitre a fait l'objet d'une publication récente dans *Electrochimica Acta* [126].

Les résultats pour les catalyseurs de Pt et de PtRu sont détaillés au chapitre 5. Le chapitre débute par établir les différences de structure entre les différents types de catalyseurs (PtRu_{alliage}, PtRu_{hss} et mélanges Pt_{hss}+Ru_{hss}) qui ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique poussée. Les performances électrocatalytiques de ces matériaux pour l'électro-oxydation de l'éthanol seront présentées et corrélées avec la microstructure et la composition des catalyseurs. Le chapitre 6 traite des catalyseurs de PtSn de différentes compositions. Cette fois, un seul type de catalyseur a été étudié, soit l'alliage PtSn dont la composition a été variée. Comme il a été remarqué en cours d'étude, une activation s'est avérée nécessaire afin d'obtenir une bonne performance électrocatalytique dans l'éthanol.

Une explication sera proposée sur la base d'une étude détaillée de la composition de la surface des catalyseurs à différents moments de l'activation. Finalement, le travail se termine par la conclusion au chapitre 7.

1.11. Références

- [1] DUFF, S. J. B. et W. D. MURRAY. 1996. «Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review», Bioresource Technology, vol. 55, p.1-33.
- [2] KIM, S. et B. E. DALE. 2004. «Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues», Biomass and Bioenergy, vol. 26, p.361-375.
- [3] LAMY, C. et E. M. BELGSIR, 2003, «Other direct-alcohol fuel cells» dans Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, technology and applications, VIELSTICH, W., *et al.*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, p. 324-334.
- [4] RAJENDRAN, R. G. 2005. «Polymer Electrolyte Membrane Technology for Fuel Cells», MRS Bulletin, vol. 30, p.587-595.
- [5] PLETCHER, D. 1984. «Electrocatalysis: present and future», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 14, p.403-415.
- [6] BEDEN, B., J.-M. LÉGER et C. LAMY, 1992, «Electrocatalytic Oxidation of Oxygenated Aliphatic Organic Compounds at Noble Metal Electrodes» dans Modern Aspects of Electrochemistry, AL., J. O. M. B. E., Vol. 22, Plenum Press, New York, p. 97-264.
- [7] WANG, H., Z. JUSYS et R. J. BEHM. 2006. «Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study», Journal of Power Sources, vol. 154, p.351-359.
- [8] WANG, H., Z. JUSYS et R. J. BEHM. 2004. «Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields», Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, p.19413-19424.
- [9] WANG, H., Z. JUSYS et R. J. BEHM. 2004. «Ethanol and Acetaldehyde Adsorption on a Carbon-Supported Pt Catalyst: A Comparative DEMS Study», Fuel Cells, vol. 4, p.113-125.

- [10] HEINEN, M., *et al.* 2007. «In situ ATR-FTIRS coupled with on-line DEMS under controlled mass transport conditions--A novel tool for electrocatalytic reaction studies», Electrochimica Acta, vol. 52, p.5634-5643.
- [11] WANG, Q., *et al.* 2007. «Adsorption and oxidation of ethanol on colloid-based Pt/C, PtRu/C and Pt₃Sn/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and on-line DEMS studies», Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 9, p.2686-2696.
- [12] SCHMIDT, T. J., *et al.* 1998. «Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration», Journal of the Electrochemical Society, vol. 145, p.2354-2358.
- [13] CHEN, Y. X., *et al.* 2006. «Bridge-Bonded Formate: Active Intermediate or Spectator Species in Formic Acid Oxidation on a Pt Film Electrode?», Langmuir, vol. 22, p.10399-10408.
- [14] SCHMIDT, T. J., *et al.* 1997. «Electrocatalytic Activity of PtRu Alloy Colloids for CO and CO/H₂ Electrooxidation: Stripping Voltammetry and Rotating Disk Measurements», Langmuir, vol. 13, p.2591-2595.
- [15] SIMOES, F. C., *et al.* 2007. «Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation», Journal of Power Sources, vol. 167, p.1-10.
- [16] RODRIGUEZ, J. L., *et al.* 2000. «Reaction Intermediates of Acetaldehyde Oxidation on Pt(111) and Pt(100). An in Situ FTIR Study», Langmuir, vol. 16, p.5479-5486.
- [17] SCHMIDT, V. M., *et al.* 1996. «Electrochemical Reactivity of Ethanol on Porous Pt and PtRu: Oxidation/Reduction Reactions in 1 M HClO₄», Journal of Physical Chemistry, vol. 100, p.17901-17908.
- [18] PEREZ, J. M., *et al.* 1989. «"In situ" infrared reflectance spectroscopic study of the early stages of ethanol adsorption at a platinum electrode in acid medium», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 262, p.251-261.
- [19] CASES, F., *et al.* 1990. «Dissociative adsorption of ethanol on Pt (h, k, l) basal surfaces», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 278, p.433-440.
- [20] IWASITA, T. et E. PASTOR. 1994. «A DemS and Ftir Spectroscopic Investigation of Adsorbed Ethanol on Polycrystalline Platinum», Electrochimica Acta, vol. 39, p.531-537.
- [21] COLMATI, F., *et al.* 2009. «The role of the steps in the cleavage of the C-C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes», Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 11, p.9114-9123.

- [22] HITMI, H., *et al.* 1994. «A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium», Electrochimica Acta, vol. 39, p.407-415.
- [23] WATANABE, M. et S. MOTOO. 1975. «Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 60, p.275-283.
- [24] LU, C., *et al.* 2002. «UHV, Electrochemical NMR, and Electrochemical Studies of Platinum/Ruthenium Fuel Cell Catalysts», Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, p.9581-9589.
- [25] LIU, P. et J. K. NØRSKOV. 2001. «Kinetics of the Anode Processes in PEM Fuel Cells - The Promoting Effect of Ru in PtRu Anodes», Fuel Cells, vol. 1, p.192-201.
- [26] BLIGAARD, T. et J. K. NORSKOV. 2007. «Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry», Electrochimica Acta, vol. 52, p.5512-5516.
- [27] COUTANCEAU, C., *et al.* 2008. «Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds», Electrochimica Acta, vol. 53, p.6865-6880.
- [28] ANTOLINI, E. 2007. «Catalysts for direct ethanol fuel cells», Journal of Power Sources, vol. 170, p.1-12.
- [29] PETRII, O. 2008. «Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review», Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 12, p.609-642.
- [30] CAMARA, G. A., R. B. DE LIMA et T. IWASITA. 2004. «Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition», Electrochemistry Communications, vol. 6, p.812-815.
- [31] SPINACÉ, E. V., *et al.* 2004. «Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process», Journal of Power Sources, vol. 137, p.17-23.
- [32] COLMATI, F., E. ANTOLINI et E. R. GONZALEZ. 2007. «Ethanol Oxidation on Carbon Supported Pt-Sn Electrocatalysts Prepared by Reduction with Formic Acid», Journal of the Electrochemical Society, vol. 154, p.B39-B47.
- [33] LAMY, C., *et al.* 2004. «Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts», Electrochimica Acta, vol. 49, p.3901-3908.
- [34] ZHOU, W., *et al.* 2003. «Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells», Applied Catalysis B: Environmental, vol. 46, p.273-285.

- [35] TANAKA, S., *et al.* 2005. «Preparation and evaluation of a multi-component catalyst by using a co-sputtering system for anodic oxidation of ethanol», Journal of Power Sources, vol. 152, p.34-39.
- [36] ZHOU, W. J., *et al.* 2004. «Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells», Journal of Power Sources, vol. 131, p.217-223.
- [37] BERGAMASKI, K., *et al.* 2003. «Effect of alcohol concentration and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation», Ecletica Quimica, vol. 28, p.87-92.
- [38] DE SOUZA, J. P. I., *et al.* 2002. «Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques», The Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, p.9825-9830.
- [39] SEN GUPTA, S. et J. DATTA. 2006. «A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 594, p.65-72.
- [40] LIMA, F. H. B. et E. R. GONZALEZ. 2008. «Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles», Electrochimica Acta, vol. 53, p.2963-2971.
- [41] COLMATI, F., E. ANTOLINI et E. R. GONZALEZ. 2008. «Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt-Sn-Rh catalysts», Journal of Alloys and Compounds, vol. 456, p.264-270.
- [42] LEE, C.-G., H. OJIMA et M. UMEDA. 2008. «Electrooxidation of C1 to C3 alcohols with Pt and Pt-Ru sputter deposited interdigitated array electrodes», Electrochimica Acta, vol. 53, p.3029-3035.
- [43] DE SOUZA, J. P. I., *et al.* 1997. «Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 420, p.17-20.
- [44] CAMARA, G. A., R. B. DE LIMA et T. IWASITA. 2005. «The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 585, p.128-131.
- [45] FUJIWARA, N., K. A. FRIEDRICH et U. STIMMING. 1999. «Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 472, p.120-125.

- [46] LEMOS, S. G., *et al.* 2007. «Electrocatalysis of methanol, ethanol and formic acid using a Ru/Pt metallic bilayer», Journal of Power Sources, vol. 163, p.695-701.
- [47] LI, H., *et al.* 2007. «Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation», Electrochimica Acta, vol. 52, p.6622-6629.
- [48] SONG, S. Q., *et al.* 2005. «Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30, p.995-1001.
- [49] WANG, Z.-B., *et al.* 2006. «Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt-Ru-Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell», Journal of Power Sources, vol. 160, p.37-43.
- [50] WANG, Z.-B., G.-P. YIN et Y.-G. LIN. 2007. «Synthesis and characterization of PtRuMo/C nanoparticle electrocatalyst for direct ethanol fuel cell», Journal of Power Sources, vol. 170, p.242-250.
- [51] OLIVEIRA NETO, A., *et al.* 2003. «Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method», Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, p.2987-2992.
- [52] LEGER, J. M., *et al.* 2005. «How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol», Electrochimica Acta, vol. 50, p.5118-5125.
- [53] SIÑ, G., *et al.* 2007. «Microemulsion synthesized Pt/Ru/Sn nanoparticles on BDD for alcohol electro-oxidation», Journal of the Electrochemical Society, vol. 154.
- [54] LEE, C.-G., M. UMEDA et I. UCHIDA. 2006. «Cyclic voltammetric analysis of C1-C4 alcohol electrooxidations with Pt/C and Pt-Ru/C microporous electrodes», Journal of Power Sources, vol. 160, p.78-89.
- [55] LEE, C.-G., *et al.* 2003. «Temperature Effect on Methanol and Ethanol Electrooxidation at Pt/C and Pt-Ru/C Microporous Electrodes», Electrochemistry, vol. 71, p.549-554.
- [56] COLMATI, F., E. ANTOLINI et E. R. GONZALEZ. 2006. «Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts», Journal of Power Sources, vol. 157, p.98-103.
- [57] FUJIWARA, N., *et al.* 2007. «Rapid evaluation of the electrooxidation of fuel compounds with a multiple-electrode setup for direct polymer electrolyte fuel cells», Journal of Power Sources, vol. 164, p.457-463.

- [58] ANGELUCCI, C. A., M. D'VILLA SILVA et F. C. NART. 2007. «Preparation of platinum-ruthenium alloys supported on carbon by a sonochemical method», Electrochimica Acta, vol. 52, p.7293-7299.
- [59] NETO, A. O., *et al.* 2007. «Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process», Journal of Power Sources, vol. 166, p.87-91.
- [60] NETO, A. O., *et al.* 2005. «Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 35, p.193-198.
- [61] BOMMERSBACH, P., M. MOHAMEDI et D. GUAY. 2007. «Electro-oxidation of Ethanol at Sputter-Deposited Platinum-Tin Catalysts», Journal of the Electrochemical Society, vol. 154, p.B876-B882.
- [62] VIGIER, F., *et al.* 2004. «Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 34, p.439-446.
- [63] BOMMERSBACH, P., M. MOHAMEDI et D. GUAY, 2008, «Ethanol Electrooxidation on Pt-Sn Catalysts Deposited by Pulsed Laser Ablation» dans Symposium on Electrochemistry of Novel Electrode Materials for Energy Conversion and Storage, ECS Transactions, WEIDNER, J., *et al.*, Vol. 6, p. 217-223.
- [64] ROUSSEAU, S., *et al.* 2006. «Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes», Journal of Power Sources, vol. 158, p.18-24.
- [65] SPINACÉ, E. V., M. LINARDI et A. O. NETO. 2005. «Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts», Electrochemistry Communications, vol. 7, p.365-369.
- [66] LI, L., *et al.* 2011. «Pt_xSn/C electrocatalysts synthesized by improved microemulsion method and their catalytic activity for ethanol oxidation», Journal of Power Sources, vol. 196, p.1090-1096.
- [67] ANTOLINI, E., J. R. C. SALGADO et E. R. GONZALEZ. 2006. «The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells: A literature review and tests on a Pt-Co catalyst», Journal of Power Sources, vol. 160, p.957-968.
- [68] DOS ANJOS, D., *et al.* 2006. «Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt-Mo bimetallic electrodes in acid medium», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 36, p.1391-1397.

- [69] LI, G. et P. G. PICKUP. 2006. «The promoting effect of Pb on carbon supported Pt and Pt/Ru catalysts for electro-oxidation of ethanol», Electrochimica Acta, vol. 52, p.1033-1037.
- [70] HUANG, M., *et al.* 2008. «A novel binary Pt₃Te_x/C nanocatalyst for ethanol electro-oxidation», Journal of Power Sources, vol. 178, p.48-52.
- [71] BAGCHI, J. et S. K. BHATTACHARYA. 2007. «The effect of composition of Ni-supported Pt-Ru binary anode catalysts on ethanol oxidation for fuel cells», Journal of Power Sources, vol. 163, p.661-670.
- [72] MATTOS, L. V. et F. B. NORONHA. 2005. «The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol», Journal of Power Sources, vol. 152, p.50-59.
- [73] BAI, Y., *et al.* 2007. «Electrochemical characterization of Pt-CeO₂/C and Pt-Ce_xZr_{1-x}O₂/C catalysts for ethanol electro-oxidation», Applied Catalysis B: Environmental, vol. 73, p.144-149.
- [74] BAI, Y., *et al.* 2005. «Electrochemical oxidation of ethanol on Pt-ZrO₂/C catalyst», Electrochemistry Communications, vol. 7, p.1087-1090.
- [75] SONG, H., *et al.* 2007. «Ethanol electro-oxidation on catalysts with TiO₂ coated carbon nanotubes as support», Electrochemistry Communications, vol. 9, p.1416-1421.
- [76] SUFFREDINI, H. B., *et al.* 2006. «Electro-oxidation of methanol and ethanol using a Pt-RuO₂/C composite prepared by the sol-gel technique and supported on boron-doped diamond», Journal of Power Sources, vol. 158, p.124-128.
- [77] XU, C. W., *et al.* 2007. «Highly Ordered Pd Nanowire Arrays as Effective Electrocatalysts for Ethanol Oxidation in Direct Alcohol Fuel Cells», Advanced Materials, vol. 19, p.4256-4259.
- [78] ZHANG, X., *et al.* 2009. «Porous platinum nanowire arrays for direct ethanol fuel cell applications», Chemical Communications, vol., p.195-197.
- [79] TREMILIOSI-FILHO, G., *et al.* 1998. «Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 444, p.31-39.
- [80] KABBABI, A., *et al.* 1998. «In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum-ruthenium bulk alloy electrodes», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 444, p.41-53.

- [81] STAMENKOVIC, V. R., *et al.* 2003. «Surface Chemistry on Bimetallic Alloy Surfaces: Adsorption of Anions and Oxidation of CO on Pt₃Sn(111)», Journal of the American Chemical Society, vol. 125, p.2736-2745.
- [82] BOMMERSBACH, P., M. MOHAMEDI et D. GUAY. 2008. «Physico-Chemical and Electrochemical Properties of Platinum-Tin Nanoparticles Synthesized by Pulsed Laser Ablation for Ethanol Oxidation», Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, p.14672-14681.
- [83] RICHARZ, F., *et al.* 1995. «Surface and electrochemical characterization of electrodeposited PtRu alloys», Surface Science, vol. 335, p.361-371.
- [84] CHOI, K. H., H. S. KIM et T. H. LEE. 1998. «Electrode fabrication for proton exchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition», Journal of Power Sources, vol. 75, p.230-235.
- [85] GLOAGUEN, F., *et al.* 1999. «Platinum electrodeposition on graphite: electrochemical study and STM imaging», Electrochimica Acta, vol. 44, p.1805-1816.
- [86] LIU, H., *et al.* 2006. «A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell», Journal of Power Sources, vol. 155, p.95-110.
- [87] BOCK, C., B. MACDOUGALL et Y. LEPAGE. 2004. «Dependence of CH₃OH Oxidation Activity for a Wide Range of PtRu Alloys», Journal of the Electrochemical Society, vol. 151, p.A1269-A1278.
- [88] LIU, Z., *et al.* 2007. «Synthesis and activation of Pt nanoparticles with controlled size for fuel cell electrocatalysts», Journal of Power Sources, vol. 164, p.472-480.
- [89] BÖNNEMANN, H., *et al.* 1991. «Formation of Colloidal Transition Metals in Organic Phases and Their Application in Catalysis», Angewandte Chemie International Edition in English, vol. 30, p.1312-1314.
- [90] LYCKE, D. R. et E. L. GYENGE. 2007. «Electrochemically assisted organosol method for Pt-Sn nanoparticle synthesis and in situ deposition on graphite felt support: Extended reaction zone anodes for direct ethanol fuel cells», Electrochimica Acta, vol. 52, p.4287-4298.
- [91] RAO, C. V. et B. VISWANATHAN. «Carbon supported Pd-Co-Mo alloy as an alternative to Pt for oxygen reduction in direct ethanol fuel cells», Electrochimica Acta, vol. 55, p.3002-3007.
- [92] SHEN, P. K. et C. XU. 2006. «Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts», Electrochemistry Communications, vol. 8, p.184-188.

- [93] DINH, H. N., *et al.* 2000. «Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 491, p.222-233.
- [94] DENIS, M. C., *et al.* 1999. «High energy ball-milled Pt and Pt–Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 29, p.951-960.
- [95] GOUEREC, P., *et al.* 2000. «High Energy Ballmilled Pt-Mo Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells and Their Tolerance to CO», Journal of the Electrochemical Society, vol. 147, p.3989-3996.
- [96] DENIS, M. C., *et al.* 2008. «Pt-Ru catalysts prepared by high energy ball-milling for PEMFC and DMFC: Influence of the synthesis conditions », Electrochimica Acta, vol. 53, p.5142-5154.
- [97] DENIS, M. C., *et al.* 2000. «Improvement of the high energy ball-milling preparation procedure of CO tolerant Pt and Ru containing catalysts for polymer electrolyte fuel cells», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 30, p.1243-1253.
- [98] BAUER, J. C., *et al.* 2008. «Converting nanocrystalline metals into alloys and intermetallic compounds for applications in catalysis», Journal of Materials Chemistry, vol. 18, p.275-282.
- [99] DENIS, M. C., Catalyseurs nanocristallins de Pt-Ru pour l'oxydation de l'hydrogène et du méthanol en pile à combustible, Vol. thèse de doctorat, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, 2007, p. 205.
- [100] SONI, P. R. 1999. Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications, Cambridge International Science Publishing, Cambridge.
- [101] SURYANARAYANA, C. 2001. «Mechanical alloying and milling », Progress in Materials Science, vol. 46, p.1.
- [102] LALANDE, G., *et al.* 1999. «Structural and surface characterizations of nanocrystalline Pt-Ru alloys prepared by high-energy ball-milling», Journal of Alloys and Compounds, vol. 292, p.301-310.
- [103] WANG, D., L. ZHUANG et J. LU. 2007. «An Alloying-Degree-Controlling Step in the Impregnation Synthesis of PtRu/C Catalysts», Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, p.16416-16422.
- [104] SIRK, A. H. C., *et al.* 2004. «Effect of Redox State of PtRu Electrocatalysts on Methanol Oxidation Activity», Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, p.689-695.

- [105] THOMAS, S. C., X. REN et S. GOTTESFELD. 1999. «Influence of Ionomer Content in Catalyst Layers on Direct Methanol Fuel Cell Performance», Journal of the Electrochemical Society, vol. 146, p.4354-4359.
- [106] LONG, J. W., *et al.* 2000. «How To Make Electrocatalysts More Active for Direct Methanol Oxidation-Avoid PtRu Bimetallic Alloys!», Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, p.9772-9776.
- [107] BRUNAUER, S., P. H. EMMETT et E. TELLER. 1938. Journal of American Chemistry Society, vol. 60, p.309.
- [108] CACHET-VIVIER, C., *et al.* 2001. «Electrochemistry of powder material studied by means of the cavity microelectrode (CME)», Electrochimica Acta, vol. 47, p.181-189.
- [109] TRASATTI, S. et O. A. PETRII. 1991. «Real surface area measurements in electrochemistry», Pure Applied Chemistry, vol. 63, p.711-734.
- [110] LASIA, A. 2004. «Modeling of hydrogen upd isotherms», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 562, p.23-31.
- [111] REINER, A., *et al.* 2006. «Influence of the morphology on the platinum electrode surface activity», Journal of Power Sources, vol. 156, p.28-32.
- [112] CONWAY, B. E., *et al.* 1973. «Ultrapurification of water for electrochemical and surface chemical work by catalytic pyrodistillation», Analytical Chemistry, vol. 45, p.1331-1336.
- [113] GASTEIGER, H. A., *et al.* 1994. «Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys», The Journal of Physical Chemistry, vol. 98, p.617-625.
- [114] JIANG, J. et A. KUCERNAK. 2009. «Electrocatalytic properties of nanoporous PtRu alloy towards the electrooxidation of formic acid», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 630, p.10-18.
- [115] TRASATTI, S. et O. A. PETRII. 1992. «Real surface area measurements in electrochemistry», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 327, p.353-376.
- [116] GREEN, C. L. et A. KUCERNAK. 2002. «Determination of the Platinum and Ruthenium Surface Areas in Platinum-Ruthenium Alloy Electrocatalysts by Underpotential Deposition of Copper. I. Unsupported Catalysts», Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, p.1036-1047.
- [117] GREEN, C. L. et A. KUCERNAK. 2002. «Determination of the Platinum and Ruthenium Surface Areas in Platinum-Ruthenium Electrocatalysts by

- Underpotential Deposition of Copper. 2. Effect of Surface Composition on Activity», Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, p.11446-11456.
- [118] MARKOVIC, N. M., H. A. GASTEIGER et P. N. ROSS, JR. 1995. «Copper Electrodeposition on Pt(111) in the Presence of Chloride and (Bi)sulfate: Rotating Ring-Pt(111) Disk Electrode Studies», Langmuir, vol. 11, p.4098-4108.
- [119] MACHADO, S. A. S., A. A. TANAKA et E. R. GONZALEZ. 1991. «Underpotential deposition of copper and its influence in the oxygen reduction on platinum», Electrochimica Acta, vol. 36, p.1325-1331.
- [120] JERKIEWICZ, G., F. PERREAULT et Z. RADOVIC-HRAPOVIC. 2009. «Effect of Temperature Variation on the Under-Potential Deposition of Copper on Pt(111) in Aqueous H₂SO₄», The Journal of Physical Chemistry C, vol. 113, p.12309-12316.
- [121] GAVRILOV, A. N., *et al.* 2007. «Pt-Ru electrodeposited on gold from chloride electrolytes», Electrochimica Acta, vol. 52, p.2775-2784.
- [122] BOCK, C. et B. MACDOUGALL. 2003. «Novel Method for the Estimation of the Electroactive Pt Area», Journal of the Electrochemical Society, vol. 150, p.E377-E383.
- [123] JUODKAZYTĖ, J., *et al.* 2007. «Difference between surface electrochemistry of ruthenium and RuO₂ electrodes», Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 85, p.194-201.
- [124] KINOSHITA, K. et P. N. ROSS. 1977. «Oxide stability and chemisorption properties of supported ruthenium electrocatalysts», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 78, p.313-318.
- [125] SIMPRAGA, R. P. et B. E. CONWAY. 1998. «The real-area scaling factor in electrocatalysis and in charge storage by supercapacitors», Electrochimica Acta, vol. 43, p.3045-3058.
- [126] TREMBLAY, M.-L., *et al.* 2010. «Determination of real surface area of powdered material contained in cavity microelectrode: application of EIS», Electrochimica Acta, vol. 55, p.6283-6391.

CHAPITRE 2. THÉORIE ET INTRODUCTION AUX MÉTHODES

2.1. Broyage mécanique

Les catalyseurs étudiés dans cette thèse ont été préparés par broyage mécanique, aussi appelé mécanosynthèse. Il s'agit d'une technique de préparation de poudres où l'on fait réagir les produits de départ en les soumettant à des chocs mécaniques répétitifs.

D'abord, les réactifs sont placés dans un creuset avec des billes. On agite le tout à l'aide d'un broyeur, de sorte que les billes, se déplaçant à grande vitesse, vont entrer en collision avec les réactifs et leur transmettre leur énergie cinétique. Trois phénomènes régissent le processus de broyage : la déformation, la coalescence (ou soudure) et la fragmentation. La figure 2-1 montre une représentation schématique des mécanismes qui surviennent lors du broyage. Dans un premier temps, l'énergie des billes transmise aux réactifs permet de déformer les particules (étape 2, figure 2-1) et de les aplanir. À ce stade, il y a peu de particules de composition mixte. C'est au stade suivant que les lamelles se soudent entre elles pour former des particules de composition mixte (étape 3, figure 2-1). Les deux prochaines étapes (étapes 4 et 5, figure 2-1) représentent l'évolution des particules subissant une série de fractures et de soudures. Au bout d'un moment, un équilibre se crée entre ces deux processus antagonistes (la fragmentation ayant pour effet de diminuer la taille des particules et la coalescence de l'augmenter) et il n'y a plus de changement dans la composition ni dans la structure des particules. En fonction des conditions de broyage (durée, atmosphère, rapport massique bille/poudre, taille des billes, type de broyeur, etc.) et des propriétés mécaniques des réactifs et des produits, les poudres obtenues par mécanosynthèse sont plus ou moins fines, alliées ou partiellement alliées. Dans certains cas, une structure métastable ou nanostructurée peut se former.

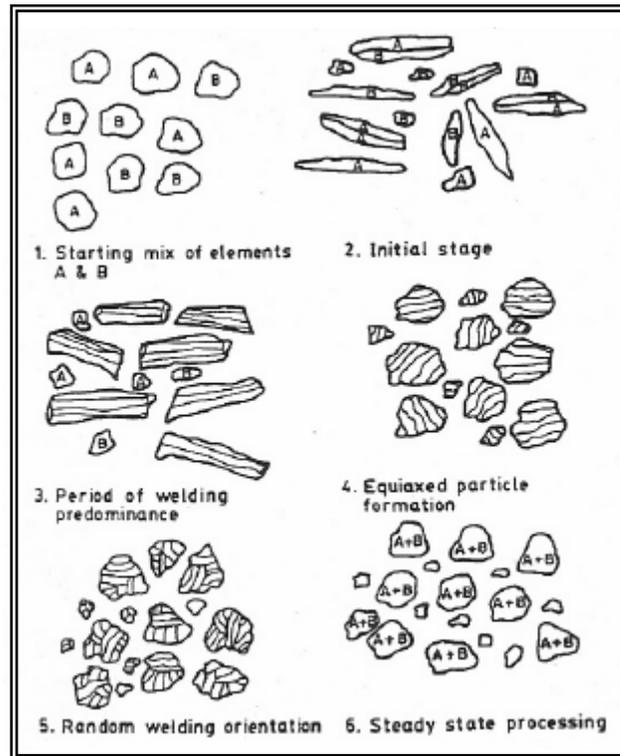


Figure 2-1. Représentation schématique des processus qui surviennent lors du broyage mécanique [1]. Reproduit avec l'accord de Cambridge International Science Publishing.

Du point de vue de l'expérimentateur, un des avantages de la mécanosynthèse est qu'elle est simple à exécuter. Sur le plan scientifique, l'intérêt de choisir cette méthode est qu'elle est une des rares permettant d'obtenir des matériaux hors-équilibre. Prenons l'exemple d'un atome A qui peut se dissoudre dans la maille de B pour former un alliage. Il est possible, par broyage mécanique, de former des alliages AB dont les proportions de A dissout dans la maille cristalline de B sont plus grandes que ce qui est prévu par le diagramme de phase. En anglais, on appelle ce phénomène *extended solid solution*.

De plus, le broyage mécanique est reconnu pour donner des poudres qui ont un stress mécanique interne, vu toutes les déformations que les particules ont subies durant le procédé. Cette caractéristique des poudres broyées n'est ni un avantage, ni un inconvénient. Par contre, le grand désavantage de la mécanosynthèse, c'est qu'elle n'est

pas une méthode « propre » de préparation. En effet, le produit final est très souvent contaminé par le matériau de fabrication des instruments de broyage (creuset et billes) qui s'érodent durant le procédé.

Pour en savoir plus sur la mécanosynthèse, une excellente revue de la méthode a été écrite par C. Suryanarayana et est disponible dans Progress in Materials Science [2]. Le livre de Soni constitue aussi une bonne référence [1].

2.2. Méthodes physico-chimiques et spectroscopiques

Le but de la présente section est d'énumérer toutes les méthodes autres qu'électrochimiques qui ont été utilisées pour caractériser nos catalyseurs. Chaque méthode est décrite succinctement. Comme il s'agit de méthodes couramment utilisées en science des matériaux, le but n'est pas d'en faire une revue détaillée. Le lecteur peut se référer à la référence suivante [3] pour une introduction plus en profondeur des méthodes abordées ici. D'autres références sont fournies dans les diverses sections décrivant chacune des méthodes.

2.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la méthode de choix pour étudier les phases cristallines des matériaux. En effet, ce n'est qu'en étudiant les propriétés cristallographiques de nos catalyseurs que nous avons pu savoir si le broyage résulte en un alliage (une phase) ou bien un composite (plusieurs phases). Dans le présent travail, nous l'avons aussi utilisée pour savoir si la durée du broyage était suffisante, en comparant les diffractogrammes d'un matériau à différents temps de broyage. En plus d'être non destructive, la diffraction des rayons X nous donne une information qui est représentative de la microstructure globale du matériau, puisqu'elle échantillonne une grande quantité de matériau qui va jusqu'au sein du matériau (bulk).

Le principe de la méthode est basé sur la propriété qu'ont les rayons X de diffracter sur les plans cristallographiques des solides. Si un faisceau de photons X monochromatiques

est envoyé en direction d'une organisation périodique d'atomes, les photons X diffusés dans certaines directions bien précises vont interagir ensemble pour conduire à une interférence constructive qui fera en sorte qu'une intensité non nulle sera vue par le détecteur. Ces interférences constructives ont seulement lieu lorsque la règle de Bragg est satisfaite, soit

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2-1)$$

où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde de la radiation incidente en Å, d est la distance interplanaire en Å de la famille de plans considérés, et θ est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. La figure 2-2 schématise la diffraction des rayons X dans un cristal lorsque les conditions de Bragg sont respectées.

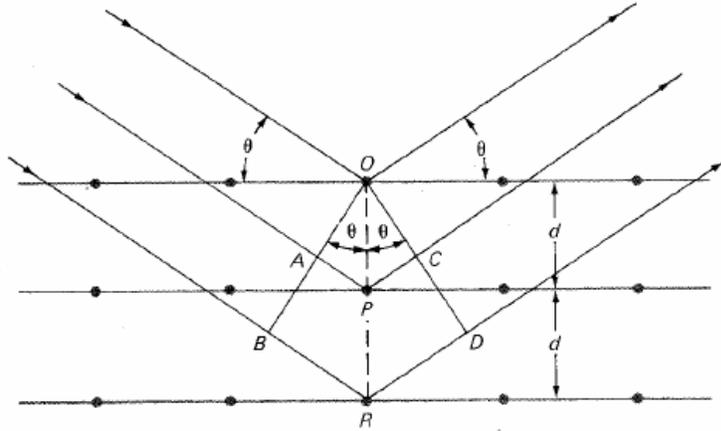


Figure 2-2. Représentation de la diffraction de rayons X sur un cristal selon un angle incident θ avec les plans de ce cristal. Diffraction sur les atomes O, P et R des plans du cristal dont la distance interplanaire est d . Tirée de [4].

En pratique, la mesure consiste à faire varier l'angle des rayons X incidents. En collectant les rayons X sur un détecteur sensible au nombre de photons, on obtient une intensité pour chaque valeur d'angle θ où la règle de Bragg s'applique. La figure 2-3 présente un exemple de diffractogramme pour un catalyseur de Pt_3Sn préparé par broyage mécanique. La présence de carbure de tungstène est due à la contamination du catalyseur durant le broyage (érosion des outils de broyage en WC).

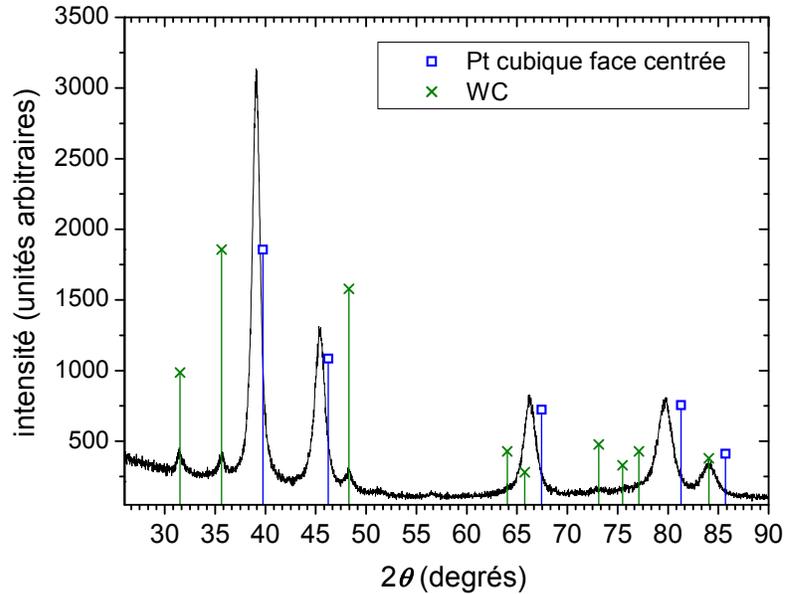


Figure 2-3. Diffractogramme d'un catalyseur de Pt₃Sn préparé par broyage mécanique

La position des pics et leur intensité contiennent de l'information sur la géométrie du cristal, ainsi que sur le type d'atome et la position de ceux-ci dans le cristal [3]. Les phases cristallines peuvent être identifiées grâce à une banque de diffractogrammes de référence (banque JCPDS : *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* publiée par *International Center for Diffraction Data*). Sur la figure 2-3, les diffractogrammes de référence JCPDS des phases présentes sont indiqués par des lignes de couleur surmontées de symboles. Les pics sont décalés par rapport au diffractogramme du platine en raison des atomes d'étain qui remplacent certains atomes de platine dans la maille fcc, ce qui modifie le paramètre de maille. La forme des pics, quant à elle, est indicatrice de la taille des cristallites et du stress mécanique accumulé dans ceux-ci. En général, plus le pic est fin, plus les cristallites sont grandes. En l'absence de stress résiduel, la règle de Scherrer nous permet d'évaluer la taille des cristallites [5]:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2-2)$$

où t est la taille des cristallites en Å, λ est la longueur d'onde de la radiation incidente en Å, B est la largeur à mi-hauteur du pic en radians sur l'axe des x du diffractogramme (2θ), et θ est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. Le stress fait aussi augmenter la largeur des pics et il est possible de différencier l'apport de ces deux contributions

dans l'élargissement des pics de diffraction. Dans le cadre de ce travail, cette évaluation n'a cependant pas été accomplie.

2.2.2. Spectroscopie photoélectronique X

La spectroscopie photoélectronique X (SPX) est une méthode d'analyse de surface très utilisée. Même si elle requiert un équipement complexe (plusieurs chambres à haut vide, source rayons X, etc.), la rapidité avec laquelle on obtient une analyse élémentaire de notre surface explique sa popularité. Parmi les autres avantages de la méthode, on compte le fait qu'il n'y a presque pas de préparation d'échantillon à faire et que l'échantillon sort intact de l'analyse. La SPX nous a permis de caractériser la composition chimique de la surface des catalyseurs, et aussi de connaître l'état d'oxydation des éléments qui y sont présents.

Pour résumer le principe, il s'agit d'irradier un échantillon avec une source de rayons X dont l'énergie ($h\nu$) est suffisante pour ioniser les atomes ou molécules de surface. On mesure l'énergie cinétique des électrons (E_k) émis, avec laquelle on peut calculer l'énergie de liaison (E_b) que ceux-ci avaient avec l'atome selon la formule suivante :

$$E_k = h\nu - E_b + \phi \quad (2-3)$$

où ϕ est le travail d'extraction (*work function*) du spectromètre utilisé. Cette énergie cinétique E_k est caractéristique d'une certaine orbitale dans un atome et de l'état d'oxydation de celui-ci (donc, de son environnement chimique). Seuls les photoélectrons de l'extrême surface (quelques couches atomiques) se rendent au détecteur, puisque les photoélectrons émis plus profondément dans le matériau perdent rapidement leur énergie par collisions inélastiques avec les atomes et les électrons environnants. La figure 2-4 schématise l'émission des photoélectrons émis suite à une irradiation par photons X.

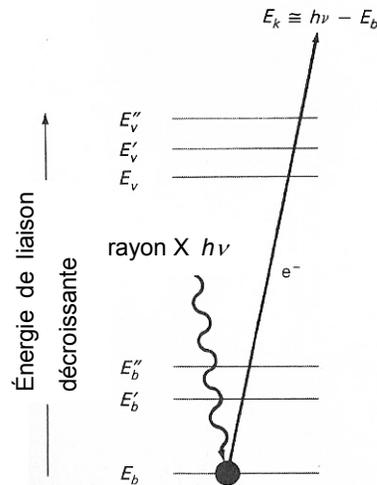


Figure 2-4. Schéma du principe d'émission des photoélectrons. Tirée et traduite de [4]. E_k : énergie cinétique de l'électron émis, E_b : énergie de liaison des électrons de coeur, E_v : énergie de liaison des électrons de valence.

2.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie X à dispersion d'énergie (spectroscopie SDE)

La microstructure des catalyseurs étudiés a été observée au microscope électronique à balayage. Cependant, notre véritable intérêt est la spectroscopie X à dispersion d'énergie (*energy dispersive x-ray spectroscopy*, acronyme anglais EDX), aussi appelée microanalyse par électron (*electron probe microanalysis*). Cette technique de spectroscopie a été utilisée pour déterminer la composition chimique de nos catalyseurs. Il est aussi possible d'avoir une image de la répartition des éléments dans l'échantillon (*mapping*). Cette méthode diffère de la SPX par le fait qu'elle sonde beaucoup plus profondément le matériau, de l'ordre de 1 micron. On la considère donc comme une méthode d'analyse de volume (*bulk*).

L'échantillon illuminé par le canon à électrons du MEB émet simultanément des électrons secondaires et rétrodiffusés, ainsi que des rayons X. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour produire les images de microscopie. Les photons X, dont l'énergie est caractéristique de l'élément qui l'émet, sont utilisés pour la

spectroscopie X à dispersion d'énergie. Techniquement, on enregistre une grande plage d'énergie de rayons X en même temps (ce qui lui vaut son nom « à dispersion d'énergie »), ce qui en fait une méthode très rapide d'analyse élémentaire. La quantification de chacun des éléments présents est aussi possible à partir de l'intensité du rayon X.

2.3. Voltampérométrie cyclique

Cette technique est sans doute la plus utilisée en électrochimie. M. Miomandre et ses co-auteurs la décrivent ainsi : « Cette méthode consiste à appliquer une rampe de potentiel à une vitesse de balayage ν constante, partant d'un potentiel auquel aucune réaction n'a lieu, pour ensuite traverser le potentiel redox d'un système présent dans la solution, et atteindre un potentiel où une réaction a lieu à l'électrode. » [6].

Pour des réactions rédox réversibles en solution, le courant du pic I_p dans le cas d'espèces diffusant dans la solution est donné par la formule Randles-Sevcik [7] :

$$I_p = 0,4463 A C_0^* \left(\frac{n^3 F^3 D_0 \nu}{RT} \right)^{1/2} \quad (2-4)$$

où A est la surface de l'électrode, C_0^* la concentration de l'espèce réduite, n le nombre d'électrons en jeu dans la réaction rédox d'intérêt, D_0 le coefficient de diffusion de l'espèce réduite, ν la vitesse de balayage, T la température, et F et R les constantes de Faraday et des gaz parfaits respectivement. Cette équation prédit que le courant du pic pour des espèces en solutions sera directement proportionnel à la concentration de l'espèce réduite en solution, ainsi qu'à la racine carrée de la vitesse de balayage. Aussi, les pics anodique et cathodique pour une réaction parfaitement réversible en solution sont décalés par $59/n$ mV indépendamment de la vitesse de balayage.

Cependant, la dépendance du courant du pic sur la vitesse de balayage sera différente pour les réactions hétérogènes ayant lieu à la surface de l'électrode. Pour une molécule adsorbée à la surface de l'électrode, l'équation du courant du pic prend la forme suivante [7]:

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} \nu A \Gamma_O^* \quad (2-5)$$

où Γ_O^* est la concentration de l'espèce oxydée à la surface de l'électrode (Γ_O^* est maximale lorsque la monocouche est complète). La dépendance du courant est directement proportionnelle à la vitesse de balayage (tout comme le courant capacitif). De plus, les pics anodiques et cathodiques pour une réaction d'une espèce adsorbée sont vis-à-vis, comme dans le cas des UPD de l'hydrogène sur le platine. De telles équations pour le courant et le potentiel existent aussi pour les réactions quasi-réversibles et irréversibles. Pour plus de détails, la référence suivante peut être consultée [7].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes plutôt intéressés aux phénomènes électrochimiques qui surviennent à la surface d'une électrode. La figure 2-5 montre la construction d'un cyclovoltampérogramme (CV) pour une électrode de platine. Le balayage de potentiel montré en A est imposé à l'électrode par le potentiostat. Le courant qui passe par l'électrode est tracé en B en fonction du temps. La même échelle de temps en x a été utilisée à la figure A et B pour permettre une comparaison aisée entre les signaux imposé et collecté ensemble. Le CV reconstitué se trouve à la figure 2-5 C, exprimé comme il se doit en courant vs potentiel.

Puisque la voltampérométrie cyclique est une méthode d'analyse transitoire (i.e. non stationnaire), les théories qui permettent d'en tirer des valeurs quantitatives et cinétiques sont complexes. Bien souvent, comme dans le cas de cette thèse, on l'utilisera de façon qualitative. En somme, le CV est en quelque sorte une empreinte caractéristique de l'électrode dans un électrolyte en particulier. Par exemple, la figure 2-5 C est typique du platine dans l'acide sulfurique. Dans le présent travail, le nettoyage des électrodes a été fait par voltampérométrie cyclique. En effet, le fait d'alterner fréquemment le potentiel de l'électrode entre les zones où se produisent l'oxydation et la réduction de l'électrolyte permet de se débarrasser des impuretés présentes à la surface de l'électrode. La voltampérométrie cyclique est également une méthode qui permet de poser un diagnostic sur un système électrolyte-électrode. Par exemple, un voltampérogramme bien droit (et non pas incliné) dénote un système électrochimique propre et non résistif. Dans l'éthanol,

cette méthode a aussi été utile pour déterminer si le catalyseur s'empoisonnait ou s'activait lors des différents cycles de voltampérométrie.

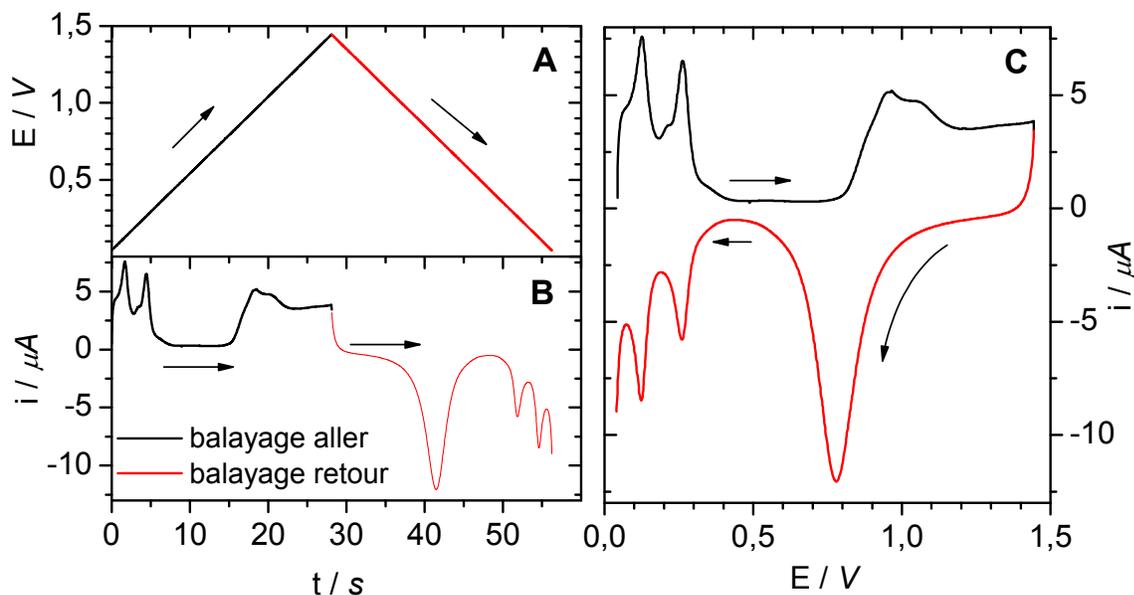


Figure 2-5. Exemple typique de voltampérométrie cyclique A : signal de potentiel imposé par le potentiostat. B : Signal de courant recueilli à l'électrode. C. Voltampérogramme cyclique (ou CV) résultant. Dans cet exemple, une électrode de platine polycristallin a été utilisée dans H_2SO_4 0,5 M et $v = 50$ mV/s.

2.4. Chronoampérométrie

Aussi appelée « expérience potentiostatique », la chronoampérométrie consiste à appliquer un saut de potentiel par rapport à un potentiel initial et à mesurer le courant obtenu en fonction du temps (t).

En électrocatalyse, cette méthode est utilisée pour caractériser le pouvoir catalytique et la tolérance à l'empoisonnement. Le meilleur catalyseur sera celui qui donnera la meilleure densité de courant (noté « j » en A/cm^2 , c'est le courant divisé par la surface réelle de l'électrode) à un certain potentiel de comparaison et après un temps d'électrolyse fixe. Le potentiel de comparaison est choisi dans la plage où le catalyseur est actif (dans notre cas, lorsqu'il y a électro-oxydation de l'éthanol). Le catalyseur le plus tolérant à

l'empoisonnement sera celui dont le courant sera le plus stable après une certaine période de temps. Autrement dit, la vitesse de diminution du courant est plus grande lorsqu'un catalyseur s'empoisonne. Étant donné la multitude d'espèces adsorbées à la surface des électrodes et à proximité de celles-ci lors de l'électro-oxydation de l'éthanol, les résultats de chronoampérométrie doivent être interprétés par comparaison des échantillons entre eux et non pas en valeur absolue comme il est enseigné dans les livres (par exemple en utilisant des équations comme celle de Cottrell).

2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

2.5.1. Introduction

Il est de coutume de débiter l'explication de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en parlant de composantes de circuits électriques (comme la résistance, le condensateur ou la bobine d'induction) ou bien de sa définition mathématique. Cette fois, nous l'aborderons en tout premier lieu avec un outil du langage – le dictionnaire – pour essayer d'en dresser un portrait:

Spectroscopie : « Étude de l'interaction entre une radiation électromagnétique (lumière, ondes radio, rayons x, etc.) avec la matière » (Traduction libre de [8], p 1). En SIE, on applique plutôt une perturbation sinusoïdale au potentiel (ou au courant) déjà appliqué à l'électrode et on en change la fréquence, d'où l'analogie avec la radiation électromagnétique.

Impédance : « Obstacle, opposition que rencontre un courant alternatif pour circuler dans un circuit » [9]. L'impédance englobe donc plusieurs éléments. La résistance est la forme la plus connue d'opposition au courant, mais il en existe d'autres comme l'inductance et la capacitance.

Électrochimie : « Domaine de la science et de la technique qui s'occupe des transformations réciproques de l'énergie chimique et de l'énergie électrique » [9].

En combinant les trois mots, on peut formuler une définition globale. La SIE est une méthode électrochimique (donc pour un système d'électrodes dans un électrolyte) dans laquelle on superpose une perturbation sinusoïdale aux conditions déjà appliquées à l'électrode pour en mesurer l'impédance. Concrètement, pour la SIE traditionnelle, l'électrode doit être dans un état stationnaire sur l'échelle de temps de la mesure d'SIE (typiquement entre 2 et 15 minutes dépendamment du domaine de fréquence choisi). Au laboratoire, ceci se traduit par l'application d'un potentiel suffisamment longtemps pour obtenir une stabilisation du courant, puis un appareil spécialement conçu (analyseur de fréquence) applique une faible ondulation de potentiel¹ et en change la fréquence. La réponse de l'électrode à cette perturbation sera un courant qui, lui aussi, sera ondulatoire. L'amplitude et le déphasage de cette réponse en courant par rapport à la perturbation en potentiel dépendent des phénomènes qui ont cours à l'électrode. Le tableau 2-1 compare le signal d'entrée et la réponse de l'électrode pour une expérience potentiostatique et une expérience de SIE.

L'intérêt de faire une analyse à différentes fréquences vient du fait que les différents phénomènes qui ont lieu à l'électrode (adsorption, charge et décharge de la double-couche, résistance de transfert de charge ou de masse, etc.) sont détectables à différentes fréquences. Par exemple, les limitations en transfert de masse sont visibles à plus basses fréquences que les résistances de transfert de charge.

¹ La technique d'SIE permet d'appliquer soit une perturbation en potentiel ou en courant. Pour alléger le texte et éviter les confusions, on parlera seulement de perturbation en potentiel. Aussi, entre les deux méthodes, c'est la perturbation en potentiel qui est la plus couramment rencontrée.

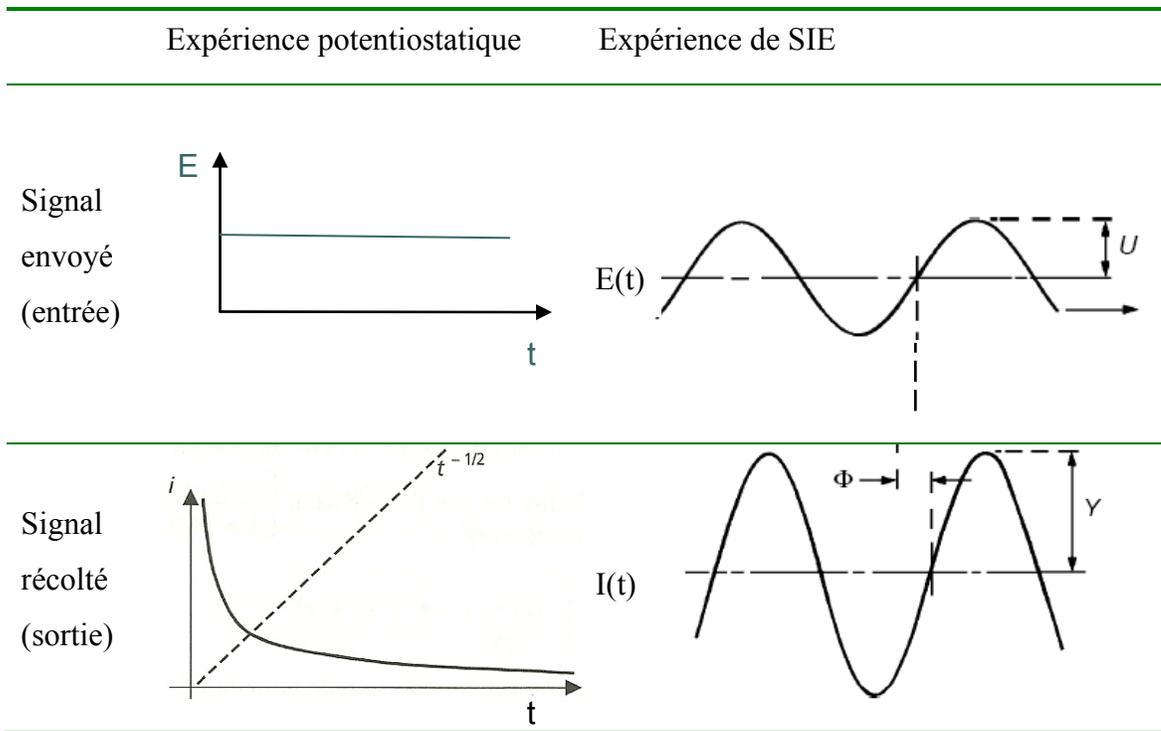


Tableau 2-1. Comparaison entre une expérience potentiostatique (chronoampérométrie, à gauche) et la SIE (à droite). U : amplitude du signal sinusoïdal d'entrée $E(t)$. Φ : déphasage entre signal d'entrée et de sortie. Y : amplitude du signal sinusoïdal de sortie, $I(t)$. L'exemple de signal récolté lors de l'expérience potentiostatique est tiré de la référence [6] alors que l'illustration de l'expérience de SIE est tiré de la référence [10].

2.5.2. Description mathématique et représentation graphique

Au laboratoire, on n'a pas à calculer l'impédance. Tout le traitement mathématique est invisible à l'expérimentateur. Le logiciel d'acquisition s'occupe de transformer la fonction sinusoïdale du potentiel d'entrée (notée $E(t)$) et la fonction sinusoïdale du courant de sortie (notée $I(t)$) en valeur d'impédance. Nos résultats sont directement portés en graphique selon l'une ou l'autre des représentations usuelles de la SIE (Nyquist et Bode). Voici brièvement comment le logiciel opère.

La définition mathématique de l'impédance est le rapport des transformées de Laplace² du potentiel (signal d'entrée $E(t)$ devient $E(s)$ après la transformée : $\mathcal{L}[E(t)] = E(s)$) et du courant ($\mathcal{L}[I(t)] = I(s)$):

$$\hat{Z}(s) = \frac{E(s)}{I(s)} \quad (2-6)$$

où $s = j\omega$ et $j = \sqrt{-1}$ par définition et ω est la fréquence angulaire. L'impédance est un nombre complexe³. Pour aborder les représentations graphiques de l'impédance, il faut ré-écrire la formule 2-6 en fonction de sa composante réelle Z' et imaginaire Z'' et selon la fréquence angulaire ω :

$$\hat{Z}(j\omega) = Z' + jZ'' \quad (2-7)$$

C'est sur cette formule que se base le diagramme de Nyquist (Z'' vs Z') souvent utilisé pour présenter les résultats d'impédance. Deux exemples sont présentés aux figures 2-6 et 2-7, A et B). Ensuite, on peut représenter l'impédance \hat{Z} comme un vecteur fixe dont les deux composantes, Z' et Z'' , tournent à une fréquence angulaire de ω au cours du déroulement de l'expérience. À une fréquence donnée, le module $|Z|$ et son angle de phase (ou son argument, φ) peuvent être calculés à partir des équations suivantes:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2-8)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2-9)$$

La formule 2-7 peut donc être ré-écrite de la façon suivante:

$$\hat{Z}(j\omega) = |Z| \exp(j\varphi) = |Z| \cos \varphi + j|Z| \sin \varphi \quad (2-10)$$

Cette façon d'écrire l'impédance renvoie à sa représentation par les graphiques de Bode, où l'on trace $\log |Z|$ vs \log de la fréquence et φ vs \log de la fréquence (figures 2-7 et 2-7, B et C). Ces graphiques de Bode offrent l'avantage de bien montrer les résultats

² Rappel : La transformée de Laplace permet de prendre une fonction dont la variable est le temps et de la transformer en une nouvelle fonction dont la variable est la fréquence. Cette transformation se base sur une méthode d'intégration (\int).

³ Rappel : on utilise un accent circonflexe pour identifier les nombres complexes, comme Z à la formule 2-6.

sur toute la gamme de fréquence. Cependant, les électrochimistes utilisent surtout le diagramme de Nyquist. Il est important de noter que dans les diagrammes de Nyquist, les hautes fréquences se trouve d'habitude près de l'origine du graphique et que les basses fréquences sont localisées aux plus grandes valeurs de Z' et que, par convention, le graphique doit être orthonormé. Dans cette représentation, il est parfois difficile de bien distinguer les valeurs de Z mesurées à haute fréquence. Cette limitation est visible aux figures 2-6 et 2-7 A, où l'on est obligé de faire un agrandissement autour de l'origine du graphique — comme montré en B des figures 2-6 et 2-7— pour voir les points aux plus hautes fréquences. Par contre, la représentation de Nyquist offre l'avantage d'être plus informative au premier coup d'œil. Ces diagrammes présentent des formes typiques facilement reconnaissables comme des arcs de cercle ou des lignes inclinées qui sont plus intuitives pour l'expérimentateur et qui peuvent être facilement attribués à un élément du circuit équivalent. Pour cette raison, ce sont les diagrammes de Nyquist qui sont le plus fréquemment utilisés en électrochimie. C'est cette représentation graphique de l'impédance qui sera utilisée dans cette thèse.

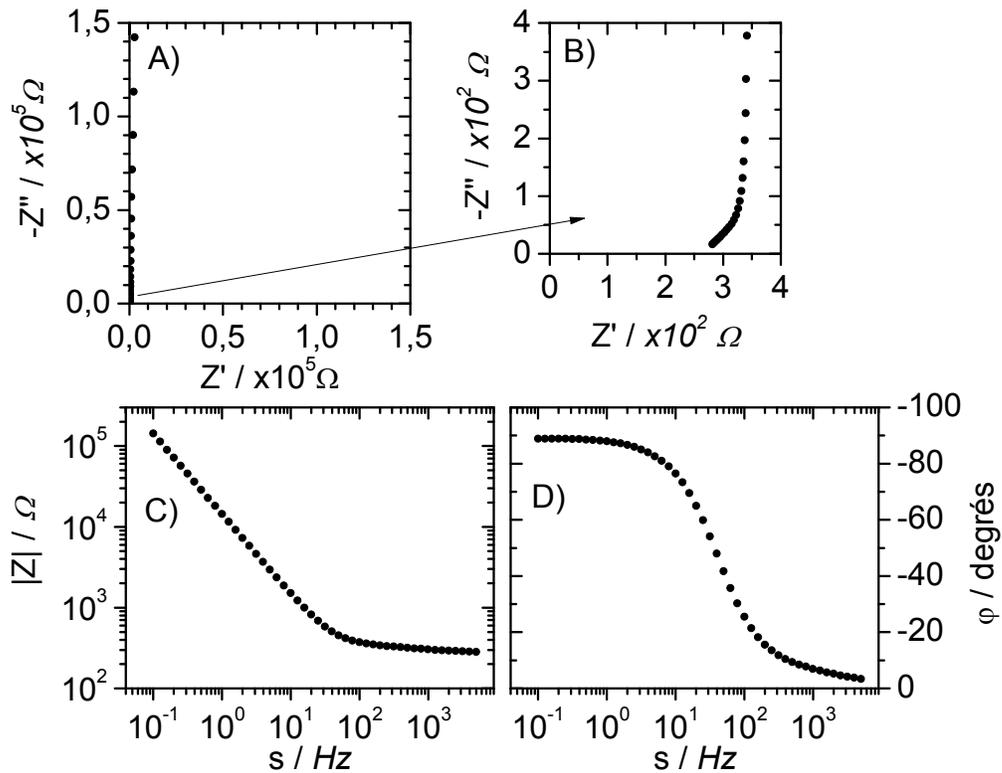


Figure 2-6. Représentation graphique des résultats d'impédance, 1er exemple : A) Diagramme de Nyquist pleine échelle B) Même diagramme de Nyquist mais avec un agrandissement vers les hautes fréquences C) Diagramme de Bode qui montre la variation du module de Z ($|Z|$) en fonction de la fréquence D) Diagramme de Bode qui montre la variation de l'argument de Z (φ) en fonction de la fréquence. Échantillon de platine broyé (à haute surface spécifique) dans une microélectrode, électrolyte de $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Mesure prise à $0,44 \text{ V}$ entre $0,1 \text{ Hz}$ et 5 kHz .

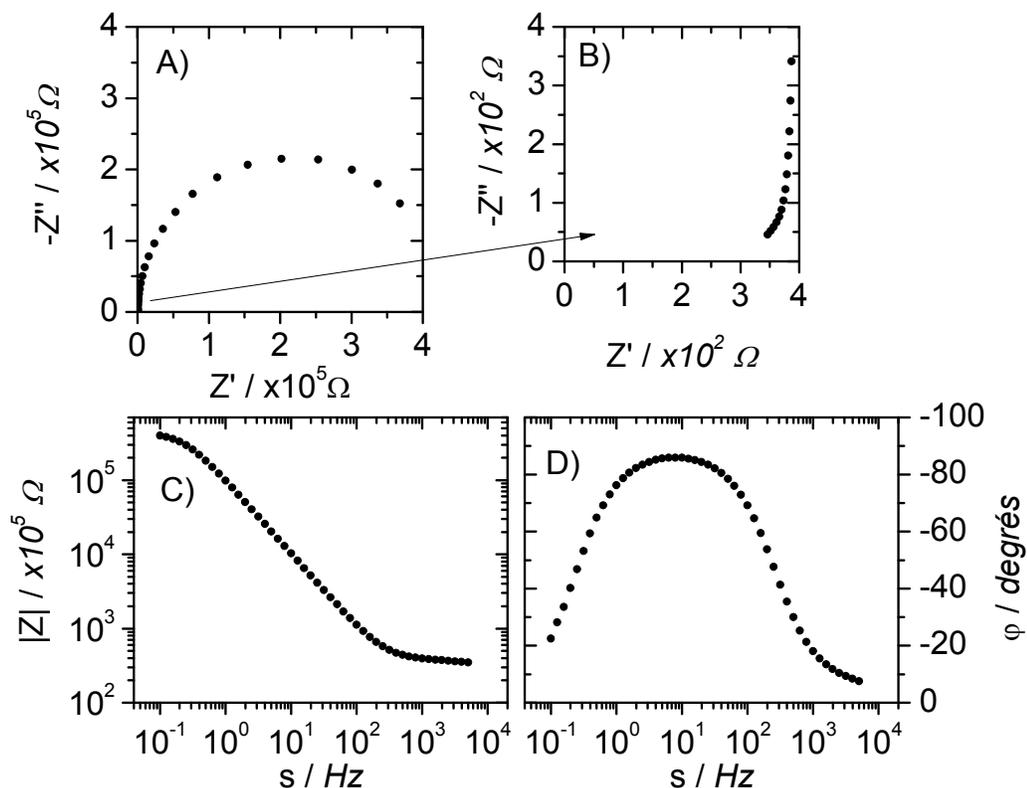


Figure 2-7. Représentation graphique des résultats d'impédance, 2e exemple : A) Diagramme de Nyquist pleine échelle B) Même diagramme de Nyquist mais avec un agrandissement vers les hautes fréquences C) Diagramme de Bode qui montre la variation du module de Z ($|Z|$) en fonction de la fréquence D) Diagramme de Bode qui montre la variation de l'argument de Z (φ) en fonction de la fréquence. Échantillon de platine broyé (à haute surface spécifique) dans une microélectrode, électrolyte de 0,5 M H_2SO_4 + 1 M éthanol. Mesure prise à 0,44 V entre 0,1 Hz et 5 kHz.

2.5.3. Traitement des résultats par approximation de circuits électriques

Par opposition à des valeurs de courant et de potentiel qui sont informatives pour l'électrochimiste, les valeurs d'impédance Z à différentes fréquences ne sont pas directement utiles : il faut les interpréter. La SIE est une des seules méthodes électrochimiques qui requiert un modèle et un calcul d'approximation pour l'interprétation des données. L'expérimentateur doit avoir une idée des phénomènes ayant lieu dans son système électrochimique (oxydation de la surface, adsorption, réduction d'espèces en solution, limitation en transport de masse, etc.) au potentiel où est faite l'analyse pour pouvoir choisir un modèle. Le schéma de la figure 2-8 provenant du

livre de Barsoukov & MacDonald [11] représente bien les étapes qui séparent les résultats d'impédance (*IS experiment* $Z_e(\omega)$) de la compréhension du système (*system characterization*), ainsi que l'interdépendance qui existe entre l'expérience, le modèle physique, la théorie et les circuits équivalents.

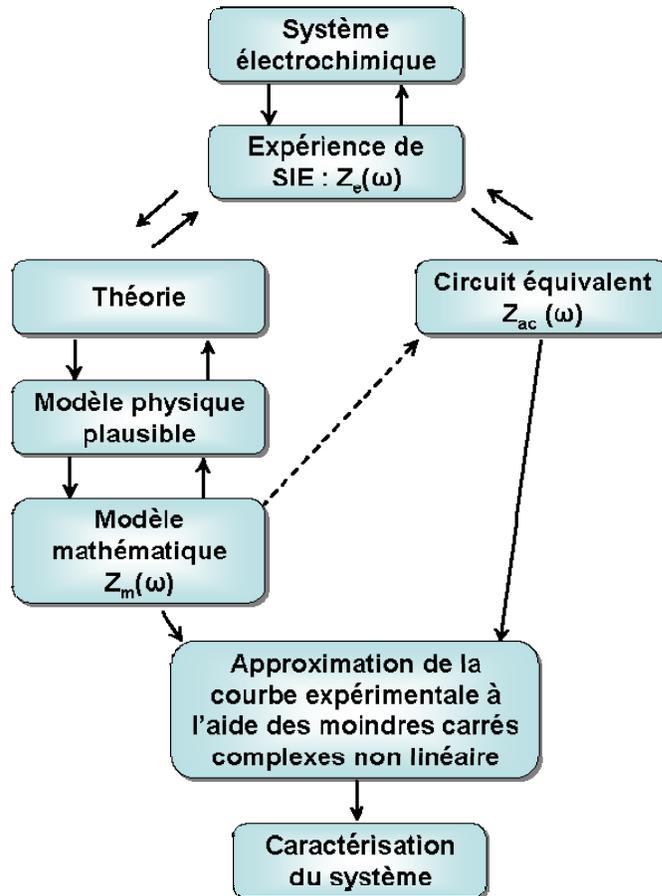


Figure 2-8. Diagramme d'analyse des résultats d'impédance en passant par la modélisation. Figure tirée et traduite de [11], p.10.

Les modèles de SIE puisent leurs racines dans les circuits électriques. En effet, les phénomènes électrochimiques peuvent être interprétés des composantes de circuits électriques : un transfert lent d'électron entre un adsorbat et une électrode se comporte comme une résistance, la double couche électrique se comporte comme un condensateur, etc. L'impédance de chacune des composantes électriques pour le passage d'un courant alternatif est connue, voir tableau 2-2.

| Composante électrique | Symbole | Impédance |
|-----------------------|--|----------------|
| résistance |  | R |
| condensateur |  | $1/j \omega C$ |
| inductance |  | $j\omega L$ |

Tableau 2-2. Formule pour calculer l'impédance des trois composantes électriques. R : résistance en Ω , $j = \sqrt{-1}$, ω : fréquence angulaire du signal alternatif, C : capacitance en F, L inductance en H.

Pour modéliser les résultats expérimentaux d'impédance, il faut construire un circuit électrique modèle (appelé circuit équivalent) qui représente bien les résultats d'impédance. Il faut donc avoir une idée des phénomènes ayant cours dans le système électrochimique afin de choisir un modèle approprié. Ensuite, des valeurs numériques approximatives (ou de départ) sont attribuées aux composantes du circuit équivalent. Le logiciel calcule l'impédance du modèle choisi en connaissant l'impédance de chacune des composantes (voir tableau) et en suivant les lois d'Ohm et de Kirchoff⁴. Il utilise ensuite la méthode des moindres carrés complexes pour minimiser l'écart entre les valeurs du modèle et les valeurs expérimentales. Le résultat final de l'approximation donne les valeurs numériques des différentes composantes du circuit – résistance, capacitance des condensateurs, selon ce qui a été introduit dans le circuit – qui conviennent aux valeurs expérimentales, ainsi que l'erreur sur celles-ci. Les circuits utilisés pour le présent travail seront présentés à la section 2.5.4, mais il nous faut d'abord introduire la notion d'élément à phase constante.

Comme il l'a été mentionné plus haut, les circuits électriques seront bâtis à partir des composantes électriques de base, soit la résistance, l'inductance et la capacitance. Or, dans les faits, les systèmes électrochimiques utilisant des électrodes solides requièrent

⁴ Lois de physique électrique permettant de calculer l'impédance totale d'un circuit, constitué de plusieurs éléments électriques connectés ensemble en série et ou/en parallèle.

l'utilisation de composantes spécifiques qui tiennent compte des réalités d'une électrode solide en contact avec une solution, où peuvent être observés des phénomènes de diffusion, d'inhomogénéités de surface, etc. Même naïvement, il est facile de concevoir que des comportements électrochimiques complexes ne peuvent pas être modélisés uniquement avec les trois composantes purement électriques du tableau 2-2, qui représente des comportements idéaux. La figure de proue des composantes électriques spécifiques à l'électrochimie (ou « distribuées » dans le jargon de l'impédance) est sans doute le CPE (pour constant phase element), qui est une déviation du condensateur. La mesure d'impédance est une mesure macroscopique, c'est-à-dire qu'elle sonde toute la surface de l'électrode en même temps, et cette mesure globale représente une moyenne pour toute la surface de l'électrode. Cependant, les électrodes sont en réalité inhomogènes. Elles sont composées d'une multitude de défauts et d'irrégularités qui, prises à l'unité, ont un comportement qui diffèrent les uns des autres et qui vont répondre de manière spécifique à la perturbation sinusoïdale. Lors des mesures d'impédance, ces écarts par rapport à la moyenne sont pris en compte en utilisant un CPE au lieu d'un condensateur. La formule permettant de calculer l'impédance d'un CPE est la suivante :

$$\hat{Z}_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\phi T} = \frac{1}{T\omega^\phi} \left[\cos\left(\phi\frac{\pi}{2}\right) - j \sin\left(\phi\frac{\pi}{2}\right) \right] \quad (2-11)$$

où T est le paramètre de capacitance de la double couche en $F s^{\phi-1}$ et ϕ est l'exposant du CPE. En pratique, le diagramme de Nyquist d'un condensateur idéal fait une ligne droite parfaitement parallèle à l'axe Z'' . Dans ce cas, $\phi = 1$ et l'équation 2-11 est identique à celle de l'impédance d'un condensateur classique. Pour une électrode solide, ϕ peut prendre différentes valeurs proches mais plus petites que 1 et, dans ce cas, la ligne droite fait un angle non-nul avec l'axe Z'' , comme le montre la figure 2-9.

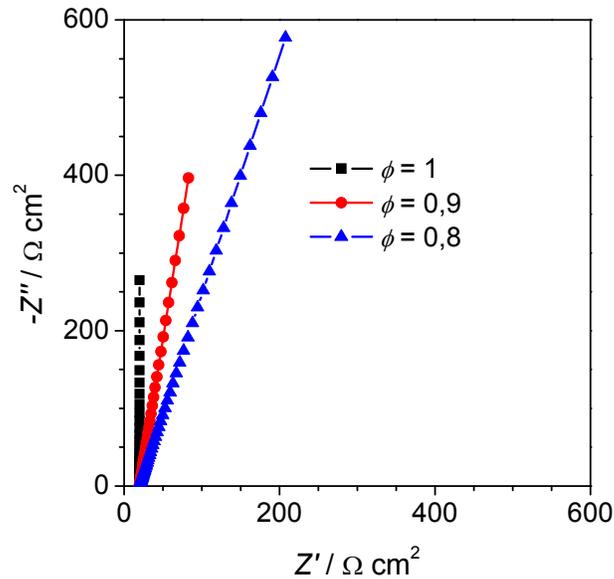
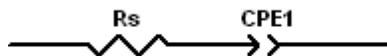


Figure 2-9 Diagramme de Nyquist d'une résistance en série avec un CPE ayant différentes valeurs de ϕ . Données simulées avec $R = 20 \Omega \text{ cm}^2$ et $T = 60 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\phi-1}$. [12]. Figure reproduite avec la permission de M. Martin.

2.5.4. Circuits équivalents utilisés

Pour approximer les données expérimentales du présent travail, les circuits modèles suivants ont été utilisés. Les deux premiers circuits serviront à déterminer la capacitance des électrodes lors des mesures dans un électrolyte d'acide sulfurique. C'est à l'aide de cette valeur de \bar{C}_{dl} que la surface active sera déterminée au chapitre 3. Les deux derniers modèles sont utilisés pour les mesures en présence d'éthanol.

2.5.4.1. Circuit « électrode idéalement polarisable »



Ce circuit est utilisé lorsque les électrodes sont « idéalement polarisable », c'est-à-dire qu'elles sont dans des conditions où il n'y a pas de transfert d'électrons à l'interface électrode-électrolyte sur une certaine plage de potentiel. C'est le cas pour des électrodes massives de platine (fil et disque poly ou monocristallin) ou encore des poudres de Pt-

200, Pt_{hss}, PtRu_{hss}, PtRu_{alliage} et PtSn dans l'acide sulfurique entre ~0,3 et ~0,6 V. L'impédance totale, Z_t , de ce circuit se calcule de la façon suivante :

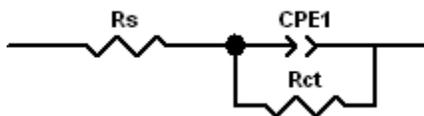
$$Z_t = R_s + 1 / (j\omega)^\phi T_t \quad (2-12)$$

où R_s est la résistance de la solution, ω la fréquence angulaire du signal ac, ϕ est l'exposant du CPE et T_t est le paramètre de capacitance de la double couche totale⁵ en $F s^{\phi-1}$. Le diagramme de Nyquist associé à ce circuit est une ligne droite présentant un angle presque perpendiculaire avec l'axe des ordonnées, comme montré dans l'exemple de la figure 2-6 si l'on ne tient pas compte des données mesurées aux hautes fréquences. La valeur de la capacitance de double couche moyenne \bar{C}_{dl} (en F) pour la surface totale de l'électrode est calculée à partir des paramètres T , ϕ et R_s obtenus par approximation dans le logiciel Zplot en utilisant l'équation proposée par Brug et al. [13]:

$$\bar{C}_{dl} = \frac{T^{1/\phi}}{R_s^{1-\frac{1}{\phi}}} \quad (2-13)$$

Le terme « capacitance de double couche moyenne » est utilisé dans la nomenclature habituelle pour éviter la confusion avec la valeur de capacitance C_{dl} pour condensateur parfait, où $\phi = 1$. Dans ce cas, \bar{C}_{dl} représente la valeur totale de la double couche pour l'électrode analysée. Tout au cours de la présente thèse, ce sera toujours à \bar{C}_{dl} que nous ferons référence quand la capacitance de la double couche sera abordée.

2.5.4.2. Circuit « électrode en présence de réaction faradique » ou circuit R-C en parallèle



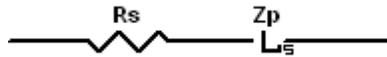
Ce circuit est utilisé lorsque le diagramme de Nyquist décrit un demi-cercle. Il y a alors réaction faradique à la surface de l'électrode. Par exemple, le fil de platine utilisé dans l'éthanol aux potentiels où il y a électro-oxydation de cet alcool requiert ce circuit. L'approximation permet de déterminer un paramètre supplémentaire par rapport au circuit « électrode idéalement polarisable » : c'est la résistance de transfert de charge R_{ct} . La formule pour calculer l'impédance du circuit est la suivante :

$$Z_t = R_s + \frac{1}{(j\omega)^\phi T_t + \frac{1}{R_{ct}}} \quad (2-14)$$

Et alors, la capacitance de la double couche se calcule comme suit [13] :

$$\bar{C}_{dl} = T_t^{\frac{1}{\phi}} \left(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1} \right)^{\frac{\phi}{1-\phi}} \quad (2-15)$$

2.5.4.3. Circuit « électrode poreuse »



Le modèle « électrode poreuse » permet d'approximer les résultats d'impédance qui présentent une ligne qui fait un angle de 45° avec l'axe des ordonnées aux hautes fréquences, comme c'est le cas pour les exemples des figures 2-6 et 2-7 B. Cette caractéristique des électrodes poreuses vient du couplage entre la résistance de la solution et l'impédance de la double couche dans les pores de l'électrode où la profondeur de pénétration du signal ac est plus faible que la longueur des pores. Ce circuit permet d'approximer les électrodes poreuses en présence et en absence de réaction faradique. Les références [14-17] contiennent le traitement détaillé de ce modèle. Ce modèle a déjà été utilisé pour la détermination de la surface d'électrodes poreuses [15,18,19]. Ce modèle a été spécifiquement conçu pour les cas où il y a suffisamment de pores à la surface de l'électrode pour négliger la surface de l'électrode qui ne se trouve

⁵ Si l'électrode se comporte comme un condensateur parfait, alors $\phi = 1$ et $T_t = C_{dl}$, soit la capacitance de la double couche. C'est le cas, par exemple d'électrodes de platine plane dans un électrolyte très propre où on obtient des valeurs de $\phi > 0,99$.

pas à l'intérieur des pores (surface externe). Nous nous limiterons ici à un aperçu du cheminement menant à l'équation de la ligne à 45° aux hautes fréquences.

L'impédance totale Z_t de ce modèle est calculée à partir de l'équation générale suivante :

$$Z_t = R_s + Z_p \quad (2-16)$$

où Z_p est l'impédance des pores. Pour arriver à la relation entre Z_p et les paramètres T , j et ϕ , voici le cheminement. D'abord, le modèle représente l'électrode comme une surface traversée de n pores cylindriques. On a alors que

$$Z_p = \left(\frac{R_{\Omega,p}}{\Lambda^{1/2}} \right) \coth(\Lambda^{1/2}) \quad (2-17)$$

où $R_{\Omega,p}$, est la résistance totale de l'électrolyte contenu dans n pores (en Ω) en parallèle. $R_{\Omega,p}$ est un facteur géométrique calculé avec la relation suivante :

$$R_{\Omega,p} = \frac{\rho l}{n\pi r_p^2} \quad (2-18)$$

où ρ est la résistivité spécifique de l'électrolyte (Ω cm), l la longueur des pores (cm), r_p le rayon des pores (cm) et n le nombre de pores. Λ est l'admittance non dimensionnelle de l'électrode idéalement polarisée :

$$\Lambda = \frac{j\omega C_{dl}^0}{a} \quad (2-19)$$

où C_{dl}^0 est la capacitance spécifique de la double couche électrique le long des parois des pores (F cm⁻²) et $a = r_p/2\rho l^2$ en Ω^{-1} cm⁻².

Pour tenir compte du fait que nous utilisons des électrodes solides, l'élément de phase constante doit être utilisé à la place de la capacitance de la double couche. Dans le calcul, l'équation 2-19 doit être remplacée par $\Lambda = (j\omega)^\phi T^0/a$, formule dans laquelle le paramètre C_{dl}^0 est remplacé par le paramètre de capacitance spécifique T^0 en F cm⁻² s ^{ϕ -1}. Donc, l'équation 2.17 devient

$$Z_p = \frac{R_{\Omega,p}}{\left[(j\omega)^\phi \frac{T^0}{a} \right]^{1/2}} \coth \left[(j\omega)^\phi \frac{T^0}{a} \right]^{1/2} = \frac{R_{\Omega,p}}{\left[(j\omega)^\phi B_p \right]^{1/2}} \coth \left[(j\omega)^\phi B_p \right]^{1/2} \quad (2-20)$$

où $B_p = T^0 / a$. À basses fréquences, cette équation se réduit à une connexion de résistance et de CPE en série, ce qui donne la relation finale :

$$Z_p = \frac{R_{\Omega,p}}{3} + \frac{1}{(j\omega)^\phi T_t} \quad (2-21)$$

avec

$$T_t = B_p / R_{\Omega,p} \quad (2-22)$$

L'approximation de ce modèle par la méthode de moindre carrés non-linéaire complexe donne les valeurs expérimentales de R_s , $R_{\Omega,p}$, B_p et ϕ . à partir desquels on calcule T_t (formule 2-22) ainsi que la valeur capacitance de la double couche moyenne, C_{dl}^0 (formule 2-13). Ce modèle est utilisé pour les catalyseurs à haute surface spécifique dans une microélectrode à cavité.

2.6. Les microélectrodes à cavité

2.6.1. Problématique

Dans le domaine des piles à combustibles, la façon la plus courante de tester les catalyseurs sous forme de poudre est de préparer des électrodes composites. Il s'agit alors de mélanger ou de disperser les catalyseurs dans une poudre de graphite, d'ajouter un liant polymérique comme le Nafion pour obtenir une meilleure tenue mécanique et de déposer le tout sur un collecteur de courant (carbone vitreux, grille de carbone, etc.). Cependant, pour obtenir un signal électrochimique précis et très propre, l'électrochimiste préfère éviter le graphite et le polymère. En effet, le graphite montre un grand courant capacitif sur toute la plage de potentiel. Le polymère, quant à lui, est une source de contamination organique qui peut perturber la surface des catalyseurs, notamment ceux qui contiennent du platine.

Il est possible de préparer des électrodes à partir de poudres sans ajouter de carbone ou de polymère en utilisant les microélectrodes à cavité (MEC) [20-28]. Ces dernières sont ni plus ni moins qu'un porte-échantillon pour les catalyseurs sous forme de poudre qui vont permettre de réaliser des tests électrochimiques en utilisant seulement la poudre d'intérêt. La figure 2-10 montre différentes photographies d'une MEC. Il s'agit d'un tube de verre dans lequel on insère un fil d'or, lequel est relié à un fil de cuivre qui sert de connexion électrique. Le bout du tube de verre est fondu autour du fil d'or, de sorte que l'interface or-verre est étanche. Le bout de l'électrode est poli jusqu'à l'obtention d'un disque d'or plat entouré de verre. Ensuite, une cavité cylindrique est formée par électrodissolution d'une partie du fil d'or. Le diamètre de la cavité est donc celui du fil. Le fond de la cavité est formé d'or qui nous sert de collecteur de courant lorsque la cavité est remplie de poudre. Une liste des avantages et des désavantages des MEC est donné dans le tableau 2-3.

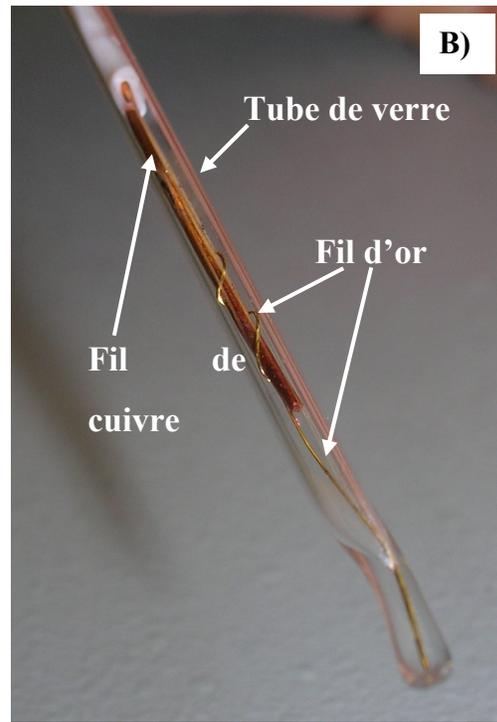
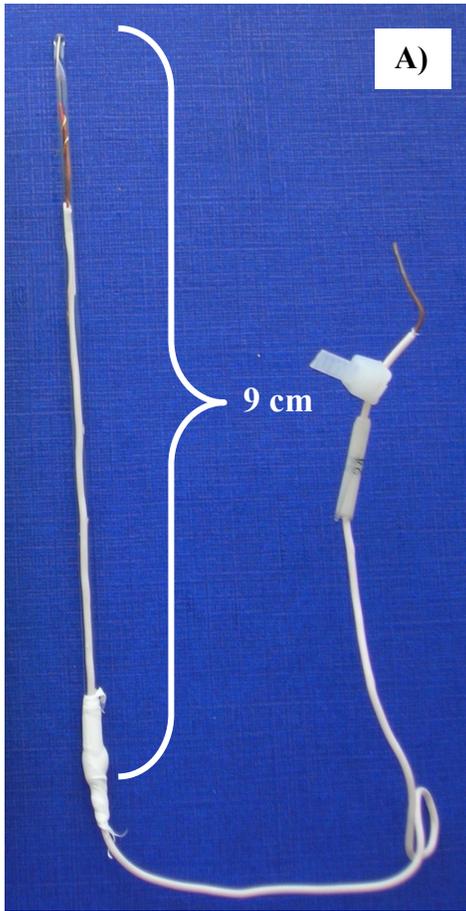


Figure 2-10. Images d'une microélectrode à cavité réalisées dans le cadre de cette thèse.

| Avantages | Désavantages |
|---|--|
| Permet de faire de l'électrochimie sur des poudres sans ajouter de liant ou de graphite : signal plus propre. | Étude de dégagement gazeux impossible (la cavité se vide) |
| Réutilisable | Assez fragile |
| Permet le bullage de gaz dans l'électrolyte pendant la mesure électrochimique | La préparation des microélectrodes à cavité est longue |
| Une toute petite quantité de catalyseur est requise (quelques dizaines μg de métal) | Analyse spectroscopique de surface difficile (petite surface = signal faible) |
| Chute ohmique faible, donc ne requiert pas d'être aussi proche de l'électrode de référence (souplesse accrue dans la géométrie du montage électrochimique) | Quantité de matériau contenu dans la cavité trop faible pour être pesé. La masse de produit inséré dans la cavité est difficile à déterminer sans détruire l'électrode (dissolution + analyse) |
| Catalyseur dans une MEC est « protégé » : reste plus propre qu'une électrode plane en période d'inactivité (stockage à l'air) | Nettoyage du catalyseur sans vider la microélectrode plus difficile (ex. dans le cas de changement d'électrolyte) |
| Remplissage rapide : peut être utile pour échantillon qui se dégrade avec le temps. | Matériau trop ductile (ex. Sn) se déforme au remplissage et forme une surface plane (on perd la porosité). |
| Le catalyseur ne subit ni chauffage, ni pressage, il n'entre pas en contact avec d'autres produits chimiques lors de la préparation de l'électrode (par opposition aux électrodes composites) | Lors d'études par spectroscopie d'impédance électrochimique, possible interférence entre les phénomènes à hautes fréquences et le signal provenant des pores |
| Changement du contenu de la cavité rapide, i.e. analyse rapide de plusieurs matériaux | Possibilité de perdre de la poudre durant l'analyse électrochimique (rarement observé) |

Tableau 2-3. Liste des avantages et des désavantages des microélectrodes à cavité

Pour la microcavité, une profondeur de 50 microns a été choisie suivant les recommandations d'une publication qui stipule que la profondeur de la cavité doit se situer entre 0,4 et 1 fois le diamètre de la cavité [20]. Une cavité moins profonde risque de se vider de son contenu en cours d'expérience alors qu'une cavité plus profonde rend difficile le remplissage et l'établissement d'un bon contact entre le contenu et le fond de la cavité. La profondeur utilisée (50 microns) se situe à la limite minimale de la profondeur recommandée.

Il est important de préciser que, avec un diamètre de 127 microns, nos microélectrodes à cavité ne rencontrent pas les critères pour être considérées comme des ultramicroélectrodes. Ces dernières sont des électrodes suffisamment petites pour que la diffusion vers l'électrode des espèces en solution soit considérée comme une diffusion sphérique (en négligeant la portion linéaire de la diffusion). Ce n'est pas le cas pour nos microélectrodes à cavité.

2.7. Références

- [1] SONI, P. R. 1999. Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications, Cambridge International Science Publishing, Cambridge.
- [2] SURYANARAYANA, C. 2001. «Mechanical alloying and milling », Progress in Materials Science, vol. 46, p.1.
- [3] WHAN, R. E. V. C. 1986. Material Characterization, ASM International, Materials Park, OH.
- [4] SKOOG, D. A. et J. J. LEARY. 1992. Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishers, Orlando, Florida.
- [5] CULLITY, B. C. 1956. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co Inc., Reading, Massachusset.
- [6] MIOMANDRE, F., *et al.* 2005. Électrochimie: Des concepts aux applications, Dunod, Paris.

- [7] BARD, A. J. et L. R. FAULKNER. 2001. Electrochemical Methods: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [8] HARRIS, D. C. et M. D. BERTOLUCCI. 1978. Symmetry and Spectroscopy: an Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy, Dover Publications Inc., New York.
- [9] Grand dictionnaire terminologique, Office québécois de la langue française, Gouvernement du Québec, 2002, www.granddictionnaire.com
- [10] COGGER, N. D. et R. V. WEBB. 1997. «Frequency Response Analysis, Technical Report 10», Solartron Instruments, www.solatronanalytical.com.
- [11] MACDONALD, J. R. 2005. Impedance Spectroscopy, Wiley-Interscience Inc.
- [12] MARTIN, M. H., Étude de l'adsorption et de l'absorption de l'hydrogène dans le palladium en milieu alcalin, Chimie, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 2010, p. 173.
- [13] BRUG, G. J., *et al.* 1984. «The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element », Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, vol. 176, p.275-295.
- [14] LASIA, A., 1999, «Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications» dans Modern Aspects of Electrochemistry, CONWAY, B. E., *et al.*, Vol. 32, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, p. 143-248.
- [15] JURCZAKOWSKI, R., C. HITZ et A. LASIA. 2005. «Impedance of porous gold electrodes in the presence of electroactive species», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 582, p.85-96.
- [16] DE LEVIE, R., 1967, dans Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, DELAHAY, P., Vol. 6, Interscience, New York, p. 329.
- [17] LASIA, A., 2008, in print, «Modeling of impedance of porous electrode» dans Modern Aspects of Electrochemistry, SCHLESINGER, M., Vol. 43, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [18] CANDY, J.-P., *et al.* 1981. «The characterization of porous electrodes by impedance measurements», Electrochimica Acta, vol. 26, p.1029-1034.
- [19] CANDY, J. P., *et al.* 1982. «The pore texture of raney-nickel determined by impedance measurements», Electrochimica Acta, vol. 27, p.1585-1593.

- [20] CACHET-VIVIER, C., *et al.* 2001. «Electrochemistry of powder material studied by means of the cavity microelectrode (CME)», Electrochimica Acta, vol. 47, p.181-189.
- [21] VIVIER, V., *et al.* 1999. «Cavity microelectrode for studying powder materials at a high potential scan rate», Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 2, p.385-387.
- [22] VIVIER, V., *et al.* 2000. «Cavity microelectrode for studying battery materials: application to polyaniline powder», Electrochemistry Communications, vol. 2, p.180-185.
- [23] VIVIER, V., *et al.* 2001. «A rapid evaluation of vanadium oxide and manganese oxide as battery materials with a micro-electrochemistry technique», Journal of Power Sources, vol. 103, p.61-66.
- [24] VIVIER, V., *et al.* 2002. «Voltamperometric study of chemically made polyaniline powder with cavity microelectrode technique», Synthetic Metals, vol. 126, p.253-262.
- [25] UMEDA, M., *et al.* 2003. «Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation», Electrochimica Acta, vol. 48, p.1367-1374.
- [26] GUILMINOT, E., *et al.* 2007. «Comparing the thin-film rotating disk electrode and the ultramicroelectrode with cavity techniques to study carbon-supported platinum for proton exchange membrane fuel cell applications», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 599, p.111-120.
- [27] LEE, C.-G., M. UMEDA et I. UCHIDA. 2006. «Cyclic voltammetric analysis of C1-C4 alcohol electrooxidations with Pt/C and Pt-Ru/C microporous electrodes», Journal of Power Sources, vol. 160, p.78-89.
- [28] LEE, C.-G., H. OJIMA et M. UMEDA. 2008. «Electrooxidation of C1 to C3 alcohols with Pt and Pt-Ru sputter deposited interdigitated array electrodes», Electrochimica Acta, vol. 53, p.3029-3035.

CHAPITRE 3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1. Préparation des catalyseurs

3.1.1. Préparation des catalyseurs broyés sans agent de broyage

Les catalyseurs préparés sans l'ajout d'un agent de broyage engendrent des poudres de faible surface spécifique. Dans ce cas, on incorpore simplement dans un creuset avec des billes les poudres des métaux que l'on veut faire réagir. Le tout est fermé de façon étanche dans une boîte à gants pour que le broyage s'opère sous argon. Les poudres obtenues de cette façon ont une surface BET d'environ $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

L'appareil utilisé pour agiter les creusets est un broyeur 8000M de Spex. Dans cet appareil, le creuset est agité dans toutes les directions par un mouvement complexe en forme de « 8 » à une vitesse d'environ 1200 rotations par minute. Le creuset et les billes de broyage utilisés sont en carbure de tungstène. Le matériel utilisé pour effectuer le broyage est présenté à la figure 3-1. Le creuset a un volume d'environ 50 ml. Son couvercle est muni d'un joint torique qui assure l'étanchéité du creuset. Les billes utilisées sont de différentes tailles et en nombre variable pour pouvoir ajuster le ratio masse des billes / masse de poudre (B/P), un paramètre important du broyage. Pour les broyages de PtRu, les billes utilisées ont un diamètre de 10 mm et le poids total des poudres est de 5 g. Le rapport B/P est donné au tableau 3-1. Pour les broyages de PtSn, on a utilisé 2 billes de 6,8 mm de diamètre (7,2 g total) et la quantité de poudre a été variée. Le tableau 3-1 contient toutes les informations sur les réactifs de départ. Les tableaux 3-2 et 3-3 résument respectivement les conditions de broyage des échantillons de PtRu et PtSn. Tous les broyages ont été faits sous atmosphère d'argon.



Figure 3-1. Photographies du creuset et des billes (à gauche) et du broyeur mécanique Spex 8000M (à droite) utilisés pour la mécanosynthèse des catalyseurs [1].

| Composé | Pureté | Granulométrie | Fournisseur |
|------------------|---------|----------------|-------------------------------|
| Pt | 99,98 % | < 200 mesh | Laboratoire MAT ou Alfa Aesar |
| Ru | 99,95 % | < 325 mesh | Alfa Aesar |
| Sn | 99,8 % | < 325 mesh | Alfa Aesar |
| MgH ₂ | 98 % | non disponible | ABCR GmbH & Co. KG |

Tableau 3-1. Caractéristiques des réactifs utilisés dans les broyages.

| Notation | ratio atomique | | durée broyage h | ratio B/P | masse bille g | masse poudre g |
|-------------------------------|----------------|----|--------------------|-----------|------------------|-------------------|
| | Pt | Ru | | | | |
| PtRu _{alliage} 20:80 | 1 | 4 | 40 | 4/1 | 24 | 6 |
| PtRu _{alliage} 50:50 | 1 | 1 | 40 | 4/1 | 24 | 6 |
| PtRu _{alliage} 75:25 | 3 | 1 | 20 | 4/1 | 24 | 6 |

Tableau 3-2. Conditions de broyage des échantillons de PtRu à faible surface spécifique préparés par mécanosynthèse sans agent de broyage par Marie-Chantal Denis [2].

| Notation | ratio atomique | | durée broyage | ratio B/P | masse bille | masse poudre |
|------------|----------------|----|---------------|-----------|-------------|--------------|
| | Pt | Sn | h | | g | g |
| PtSn 80:20 | 4 | 1 | 20 | 4/1 | 7,2 | 1,8 |
| PtSn 75:25 | 3 | 1 | 20 | 8/1 | 7,2 | 0,9 |
| PtSn 66:33 | 2 | 1 | 20 | 4/1 | 7,2 | 1,8 |
| PtSn 50:50 | 1 | 1 | 20 | 4/1 | 7,2 | 1,8 |

Tableau 3-3. Conditions de broyage des échantillons de PtSn préparés par mécanosynthèse sans agent de broyage.

3.1.2. Préparation des catalyseurs à haute surface spécifique (hss)

Qui dit « catalyseurs pour pile à combustible » dit « haute surface spécifique ». Nous avons donc étudié certains catalyseurs de Pt, Ru et PtRu, ayant une surface spécifique se situant entre 28 et 111 m²/g. La préparation de ces catalyseurs requiert l'ajout d'un agent de broyage (MgH₂) incorporé et mélangé en quantité non négligeable aux réactifs (entre 3 et 5 molécules de MgH₂ pour chaque atome de métal). L'agent de broyage devient alors une matrice pour disperser les réactifs et les produits de la réaction. À la fin du broyage, on dissout l'hydruure de magnésium avec de l'acide chlorhydrique (lixiviation) et on obtient une poudre très fine. Le choix de l'agent de broyage (MgH₂) et l'optimisation des conditions de broyage et des conditions de lixiviation sont tirés du travail de doctorat de Marie-Chantal Denis [2].

Tous les catalyseurs à haute surface spécifique ont été préparés avec les mêmes outils (creuset, billes, broyeur) que ceux utilisés pour les catalyseurs à faible surface spécifique (section 3.1.1.). Le MgH₂ a été ajouté dans le creuset en même temps que les autres réactifs (Pt et/ou Ru). Par la suite, le creuset a été scellé sous argon dans une boîte à gants. Pour les informations sur les réactifs, on consultera les tableaux 3-1 et 3-4 pour connaître le détail des conditions de broyage de chaque échantillon.

La procédure de lixiviation va comme suit. Il faut laisser tremper la poudre broyée dans une solution de 1 M HCl (réactif ACS, Fisher Scientific) durant 4 heures sous agitation magnétique. Ensuite, on rince la poudre en remplaçant la solution acide par de l'eau désionisée et on poursuit l'agitation magnétique pendant 20 heures. La poudre est récupérée par filtration sous vide (entonnoir Büchner, filtre Whatman no.5) et est séchée dans une étuve sous vide (75°C, 1 h).

| Notation | Pt | Ru | durée broyage | ratio B/P | ratio molaire Pt:Ru:MgH ₂ | masse poudre |
|-------------------------------|-----|-----|---------------|-----------|---|--------------|
| Pt _{hss} | 100 | 0 | 40h | 10/1 | 1 : 3 | 5 g |
| Ru _{hss} | 0 | 100 | 40h | 10/1 | 1 : 3 | 5 g |
| PtRu _{hss} 50:50 #4 | 50 | 50 | 40h | 4/1 | 1 : 1 : 6 | 5 g |
| PtRu _{hss} 50:50 #3 | 50 | 50 | 40h | 4/1 | 1 : 1 : 8 | 5 g |
| PtRu _{hss} 50:50 #17 | 50 | 50 | 40h | 10/1 | 1 : 1 : 8 | 5 g |
| PtRu _{hss} 50:50 #18 | 50 | 50 | 40h | 12/1 | 1 : 1 : 8 | 5 g |
| PtRu _{hss} 50:50 #14 | 50 | 50 | 40h | 10/1 | 1 : 1 : 6 | 5 g |
| PtRu _{hss} 50:50 #22 | 50 | 50 | 40h | 10/1 | 1 : 1 : 6 | 5 g |
| PtRu _{hss} 80:20 #20 | 80 | 20 | 40h | 10/1 | 1,6 : 0,4 : 6 | 5 g |
| PtRu _{hss} 60:40 #21 | 60 | 40 | 40h | 10/1 | 1,2 : 0,8 : 6 | 5 g |
| PtRu _{hss} 40:60 #23 | 40 | 60 | 40h | 10/1 | 0,8 : 1,2 : 6 | 5 g |
| PtRu _{hss} 20:80 #24 | 20 | 80 | 40h | 10/1 | 0,4 : 1,6 : 6 | 5 g |

Tableau 3.4 Conditions de broyage des échantillons de Pt, Ru et PtRu à haute surface spécifique préparés par mécanosynthèse avec un agent de broyage par Marie-Chantal Denis [2].

3.2. Méthodes physico-chimiques et spectroscopiques

3.2.1. Diffraction des rayons X

Le diffractomètre à rayons X utilisé pour déterminer la structure des échantillons est le modèle AXS D8 Advance de Bruker. Il a été utilisé en configuration Bragg-Brentano $\theta/2\theta$. La source de rayons X est en cuivre ($\lambda = 0,154$ nm). Les angles balayés sont généralement entre 18 et 90°, par sauts de 0,02° et avec un temps d'acquisition entre 4 et 6 secondes par saut. L'échantillon tourne sur lui-même durant la mesure.

La préparation des échantillons se fait comme suit. Les poudres sont d'abord broyées au pilon et mortier pour défaire les plus grosses particules. Une mince couche de vaseline est étendue sur une lamelle de verre dont les dimensions sont de 1,5 cm par 1,5 cm. Cette lamelle est installée sur un porte échantillon circulaire à l'aide de pâte à modeler, de façon à ce que la lamelle de verre soit plus haute que le haut du porte-échantillon. Le catalyseur est saupoudré sur la lamelle de verre couverte de vaseline pour faire une couche uniforme de poudre sur une zone d'environ 1 cm x 1 cm. À l'aide d'une lame de verre propre plus grande que le porte-échantillon, on presse la poudre contre la petite lamelle de verre, pour écraser le tout jusqu'à ce que la poudre soit à même égalité que le haut du porte-échantillon.

L'identification des phases en présence se fait à l'aide d'une base de données regroupant les fiches de références gérée par le *Joint Committee for Powder Diffraction Studies* (JCPDS), un organisme relevant de l'*International Center for Diffraction Data* responsable de cette base de données.

3.2.2. Spectroscopie photoélectronique X

L'appareil utilisé est un VG ESCALAB 220i-XL munie d'une source de rayons X monochromatique K_{α} de l'aluminium (1486,6 eV). Les catalyseurs sont simplement saupoudrés sur une pastille de carbone autoadhésive. Les échantillons sont laissés

pendant plusieurs heures, voire même une nuit, sous vide dans le sas d'introduction ou la chambre de préparation afin de leur permettre de dégazer.

En premier lieu, on prend un spectre à faible résolution qui couvre une grande plage d'énergie de liaison. À partir de ce survol, on identifie les éléments présents et on fait une acquisition plus longue sur les pics d'intérêt. Dans le cas présent, nous nous sommes concentrés sur les éléments présents dans le catalyseur, soit Pt, Ru, Sn, O et C (ce dernier pour le calibrage). La quantification ne tient compte que de ces éléments. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel CasaXPS version 2.3.15. Pour tous les échantillons, l'énergie des pics a été calibrée en utilisant le pic de carbone comme référence et en le plaçant à 284,6 eV (correction de 0,2 eV au maximum).

3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie X à dispersion d'énergie (spectroscopie SDE)

Le microscope électronique utilisé est un Jeol 6300. Les catalyseurs sont simplement saupoudrés sur une pastille de carbone autoadhésive. Il a été opéré à 20 kV. La quantification en spectroscopie SDE a été faite sans standard interne. Elle a été faite en considérant seulement les métaux contenus dans les catalyseurs, soit Pt, Ru, Sn et W (ce dernier élément provient de la contamination introduite par les outils de broyage).

3.3. Méthodes électrochimiques

3.3.1. Cellule et électrolyte

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule à trois compartiments comme celle présentée à la figure 3-2. Toutes les pièces des cellules électrochimiques sont stockées dans de l'acide sulfochromique concentré, de sorte que le nettoyage journalier de la verrerie se fait en les laissant tremper durant toute une nuit, voire même plusieurs jours dans cette solution. Avant chaque expérience, les cellules sont sorties de l'acide sulfochromique concentré et rincées abondamment à l'eau désionisée, purifiée par l'appareil Milli-Q de Millipore (résistivité $\geq 18,3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ à 25°C). À défaut de pouvoir les laisser une nuit, un trempage de 1 à 3 heures pouvait être suffisant à

nettoyer les cellules qui n'avaient pas été utilisées longtemps. Beaucoup de précautions doivent être prises durant la manipulation des cellules afin de ne pas les contaminer. Parmi celles-ci, en voici quelques exemples : les cellules doivent être utilisées dès qu'elles ont été rincées, toute la verrerie doit être manipulée avec des gants de latex neufs et sans talc (pour salle blanche), la cellule est fermée le plus rapidement possible.

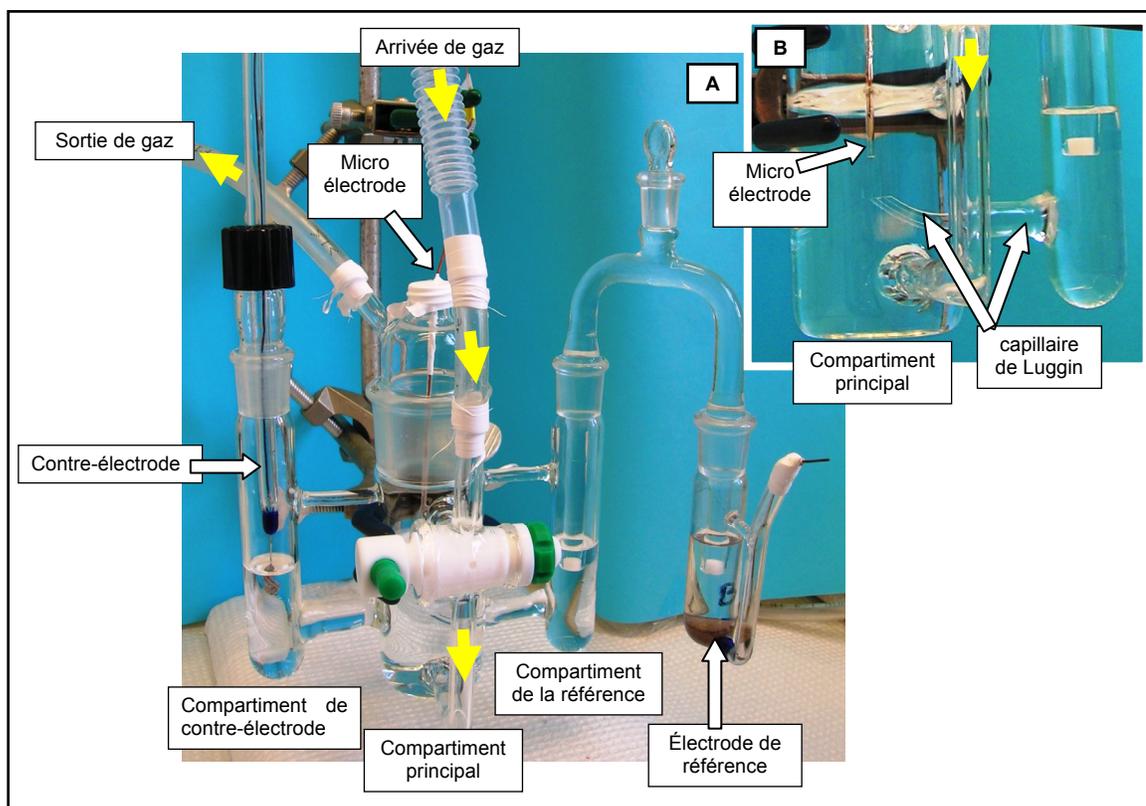


Figure 3-2. Cellule électrochimique à trois compartiments. A : vue complète. B : grossissement pour montrer le capillaire de Luggin.

L'électrolyte support utilisé est 0,5 M H_2SO_4 . L'eau utilisée pour préparer toutes les solutions est purifiée par l'appareil Milli-Q de Millipore jusqu'à une résistivité d'au moins 18,3 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ à 25°C. L'acide concentré (99,999 %, Sigma-Aldrich) est pesé directement dans une fiole jaugée lavée à l'acide sulfochromique, puis remplie d'eau jusqu'au trait. Les mesures en présence d'éthanol sont faites à une concentration de 1 M d'éthanol (alcool éthylique anhydre 99,99 %, Les Alcools de Commerce Inc.), toujours dans l'électrolyte support de 0,5 M H_2SO_4 . Les mesures de déposition sous-nerstienne de

cuivre sont faites à une concentration de 2 mM ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 99,999 %, Sigma-Aldrich) dans l'électrolyte support de 0,5 M H_2SO_4 . Toutes les mesures ont été faites à température ambiante.

Tous les électrolytes sont dégazés au moins 15 minutes avec de l'argon (UHP 5.0, Praxair) humidifié par barbotage dans de l'eau avant de lancer une mesure. La cellule est étanche et est toujours en surpression d'argon lors des mesures électrochimiques. Durant les mesures électrochimiques sur le fil de platine, l'électrode plane de platine polycristallin et les pastilles pressées, un jet d'argon est dirigé au-dessus de la surface de l'électrolyte. Pour les mesures impliquant les microélectrodes, l'argon est injecté directement dans l'électrolyte et sert à agiter la solution, surtout dans le cas où l'éthanol est utilisé. La réponse électrochimique des poudres insérées dans les microélectrodes n'est pas affectée par les mouvements de solution causés par le barbotage. La poudre étant totalement immergée dans la solution, sa surface en contact avec l'électrolyte ne change pas avec les mouvements de l'électrolyte, contrairement à un fil de platine dont une partie seulement serait immergée dans la solution.

3.3.2. Appareillage, logiciels et réglages

Deux types de potentiostats ont été utilisés pour les mesures électrochimiques. Celui utilisé le plus fréquemment est le modèle 273A de la compagnie Princeton Applied Research. Il est généralement utilisé avec échelle de courant fixe et un filtre de 590 Hz. Pour des vitesses de balayage de moins de 10 mV/s, il est arrivé de devoir utiliser le filtre de 5,3 Hz. L'autre potentiostat est un Solartron modèle 1287A utilisé avec filtre de 8 Hz. Le logiciel Corrware (Scribner Associates Inc.) a été utilisé pour communiquer avec ces deux appareils. Pour la spectroscopie d'impédance électrochimique, voir section 3.3.4.

3.3.3. Électrodes

3.3.3.1. Contre-électrode

La contre-électrode utilisée est un grillage de platine (99,9 %, Alfa Aesar). Elle est visible sur la figure 3-2 A. Le grillage de platine est régulièrement lavé par trempage dans l'acide sulfochromique. L'électrode est gardée dans de l'eau désionisée entre les expériences. La surface des contre-électrodes est toujours supérieure (facteur dix fois plus grand) à la surface de l'électrode de travail.

3.3.3.2. Électrode de référence

L'électrode au sulfate de mercure a été utilisée comme référence ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}$). En milieux sulfatés, c'est une électrode de choix, car elle est stable sur de longues périodes de temps, compacte, facile à réajuster et facile à manipuler (ne requiert pas l'utilisation d'hydrogène). On peut la voir à la figure 3-2 A et elle est schématisée à la figure 3-3. Il s'agit d'un tube au fond duquel est placé un fil de platine qui servira de contact électrique (représenté en rouge, figure 3-3). On met successivement du mercure, un précipité de Hg_2SO_4 et une solution de H_2SO_4 0,5 M. L'équilibre entre ces trois composés nous donne un potentiel de -0,690 V. Le pont salin est inséré par le haut de l'électrode pour que le bout du pont en verre frité soit en contact avec la solution de H_2SO_4 . Dans un souci d'universalité, tous les potentiels du présent travail sont reportés versus la RHE.

a) Préparation du précipité de sulfate de mercure

On dissout du nitrate de mercure $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, *reagent grade* $\geq 97\%$) dans de l'eau, environ 1 g pour 20 ml d'eau. Puisque le nitrate de mercure est soluble en milieu acide, il faut ajouter quelques gouttes d'acide nitrique concentré pour le dissoudre. Ensuite on prépare un bécher contenant environ 100 ml de H_2SO_4 0,1 M qu'on place dans un bain de glace. Il faut dès lors ajouter la solution de nitrate de mercure goutte à goutte dans l'acide sulfurique tout en agitant constamment. Par la suite, il faut rincer le précipité avec la solution de H_2SO_4 de la concentration désirée. Le Hg_2SO_4 ainsi

préparé peut être utilisé très longtemps : plusieurs mois, voire même plus d'une année. Pour de plus amples détails, référez-vous à la page 91 de la référence suivante [3].

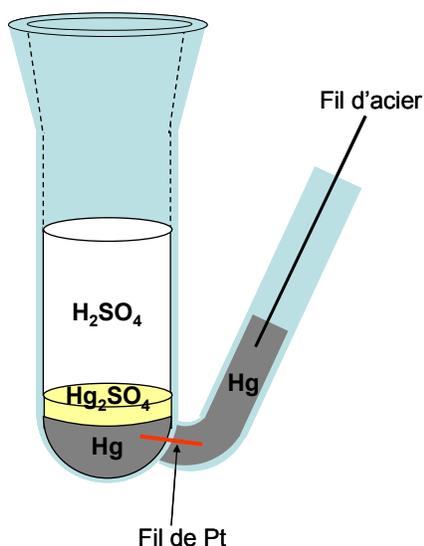


Figure 3-3 Schéma de l'électrode de référence au sulfate de mercure.

b) Entretien et calibrage de l'électrode de référence

L'électrode doit toujours être fermée avec un bouchon étanche lorsqu'elle n'est pas utilisée pour que la concentration de la solution ne change pas. Il faut vérifier souvent son potentiel, environ à tous les mois, pour que sa variation soit moins de 5 mV.

Le calibrage de l'électrode de référence au sulfate de mercure s'effectue en ayant recours à une électrode réversible à l'hydrogène (RHE). La plupart du temps, l'électrode de platine platinisée utilisée pour faire une RHE n'avait pas besoin d'être activée avant la mesure du potentiel. Dans ce cas, le calibrage est fait dans une cellule à deux compartiments remplie de 0,5 M de H₂SO₄. L'hydrogène est barboté directement sous l'électrode de platine platinisé pendant quelques minutes pour bien saturer la solution. La différence de potentiel entre l'électrode à calibrer et l'électrode RHE est alors mesurée. Si le potentiel n'est pas stable ou s'il s'éloigne de la valeur attendue (-0,690 V), on procède alors à l'activation de l'électrode de platine platinisée pour être certain que l'électrode réversible à hydrogène n'est pas en cause. Dans ce cas, on utilise une contre-électrode de

platine (système à 3 électrodes, avec le platine platinisé comme électrode de travail). Toujours sous atmosphère d'hydrogène, des courants d'oxydation et de réduction (+0,02 A, -0,02 A) sont appliqués alternativement à l'électrode de travail (le platine platinisé) pendant des durées de 30 secondes. Cette procédure est répétée de 5 à 7 fois et la procédure d'activation est interrompue à l'étape de réduction (-0,02 A). L'électrode de platine platinisée est alors considérée comme active et toute déviation de plus de 5 mV du potentiel de l'électrode de sulfate de mercure par rapport à la valeur attendue (-0,690 V) est portée au compte du changement de concentration de la solution dans l'électrode de sulfate de mercure. Dans ce cas, il faut changer la solution de H₂SO₄. On retire simplement la solution à l'aide d'une pipette pasteur et on ajoute de la nouvelle solution une première fois pour rincer le précipité. On répète l'exercice et on laisse l'électrode remplie.

d) Platinisation de l'électrode de platine pour la RHE

L'électrode de platine platinisée est un grillage de platine sur lequel on fait une électrodéposition de platine poreux. Il faut d'abord nettoyer le grillage de platine (~3 x 6 mm) dans l'eau régale (1:3 acide nitrique + acide chlorhydrique concentrés). Il est préférable de tremper ensuite le grillage dans l'acide nitrique concentré quelques minutes avant de procéder à la platinisation et de la nettoyer en la portant à des potentiels suffisamment négatifs pour dégager de l'hydrogène. L'électrodéposition de platine est effectuée dans un bécher rempli d'une solution 1 % H₂PtCl₄ avec 0,02 % d'acétate de plomb (additif favorisant l'adhésion du dépôt au substrat et la formation d'un dépôt plus noir) en faisant circuler un courant constant de -50 mA durant environ 10 minutes. Après un rinçage abondant à l'eau désionisée, l'entreposage de l'électrode de platine platinisée se fait dans de l'eau désionisée changée régulièrement.

3.3.3.3. *Électrodes de travail*

Plusieurs types d'électrode de travail ont été utilisés. C'est la microélectrode à cavité remplie de catalyseur qui nous a le plus souvent servi. Ce type d'électrode fera d'ailleurs l'objet d'une description détaillée dans la prochaine section (3.4).

Pour des travaux plus fondamentaux, un fil de platine a été utilisé (0,5 mm de diamètre, ~ 0,5 cm longueur, 99,997 % Alfa Aesar). Avant utilisation, il faut le nettoyer en le chauffant à l'aide d'une torche hydrogène-air jusqu'à ce qu'il prenne une teinte rouge-orangée. Pour le refroidir, on le trempe dans de l'eau désionisée. Le fil reste immergé jusqu'à ce qu'il soit mis dans la cellule électrochimique. Avant de faire une mesure, le fil de platine doit être cyclé à 50 mV/s entre 0,05 et 1,5 V dans H₂SO₄ 0,5 M durant toute une nuit, ou bien jusqu'à stabilisation du voltampérogramme cyclique. Au cours de cette procédure, on fera attention au dégazage de la solution et à l'étanchéité de la cellule qui sont des paramètres cruciaux afin d'obtenir une bonne reproductibilité. L'électrolyte sera remplacé au besoin si le voltampérogramme a beaucoup évolué entre le début et la fin du cyclage ou si son allure générale n'est toujours pas satisfaisante.

Pour les mesures SPX des catalyseurs de PtSn à différents moments de leur activation (c.f. chapitre 6), il a fallu préparer des électrodes plus grandes pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. Dans ce cas, les électrodes de travail prennent la forme de pastilles pressées dans un moule d'acier d'un diamètre de 0,8 cm, comme montré à la figure 3-4. Pour ce faire, 0,25 g de poudre de titane (< 100 mesh, 99,4 %, Alfa Aesar) est mis pour recouvrir le fond du moule et servir de support mécanique de la pastille. Ensuite, 30 mg de catalyseur sont répartis uniformément sur le titane. Une pression de 7500 livres est appliquée pendant 20 à 30 minutes.

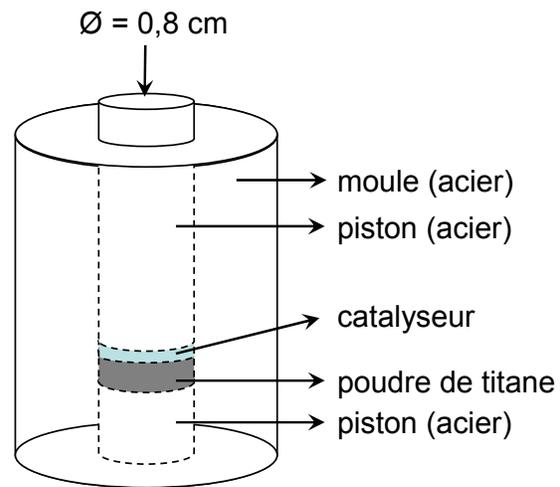


Figure 3-4. Moule en acier utilisé pour préparer les électrodes sous forme de pastilles pressées.



Figure 3-5. Pastille de catalyseur pressé sur matrice de titane et soutenue par un fil d'or lors de son montage en électrode.

Pour faire le contact électrique et pouvoir l'insérer dans la cellule électrochimique, la pastille est assemblée en électrode via un fil d'or replié sur lui-même pour former un panier (figure 3-5). Le fil d'or est accroché à un court fil de platine soudé à un corps de verre. Seules la pastille et une partie du fil d'or sont en contact avec la solution lors des mesures électrochimiques.

Le signal d'une pastille de titane seule (sans catalyseur) dans un électrolyte d'acide sulfurique a été enregistré et comparé au signal d'une électrode avec un catalyseur. La figure 3-6 présente les cyclovoltampérogrammes. Le courant obtenu avec une pastille de titane à 50 mV/s (qui inclut une partie du fil d'or) est de l'ordre de 0,3 mA sur toute la plage de potentiel du CV, tandis qu'il est plus du double en présence d'un catalyseur dans la zone du CV où le courant est le plus faible. Le courant obtenu par le titane ne semble donc pas interférer avec le signal du catalyseur.

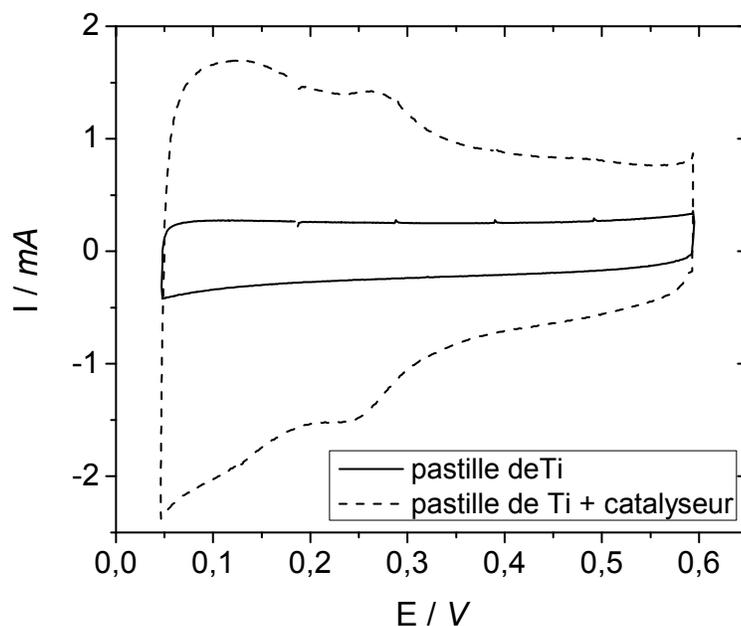


Figure 3-6. Signal électrochimique obtenu avec la pastille de titane avec (pointillé) et sans catalyseurs (ligne pleine) dans H_2SO_4 0,5 M.

De plus, le fil d'or seul a été testé dans un électrolyte contenant de l'éthanol pour voir si un courant d'oxydation significatif était obtenu (CV non montré). Le courant maximal obtenu avec le fil d'or seul est environ 100 fois moins que les courants obtenus avec une pastille de titane recouverte d'un catalyseur de PtSn.

3.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour la spectroscopie d'impédance électrochimique stationnaire, l'analyseur de fréquence (FRA SI 1260 ou SI 1255B de Solartron) est couplé au potentiostat et contrôlé par le logiciel ZPlot (Scribner Associates Inc.). On a balayé les fréquences entre 0,5 Hz et 5 kHz pour les mesures dites « en double couche » (électrode idéalement polarisable) et entre 0,1 Hz et 5 kHz pour les autres mesures. Dans tous les cas, l'amplitude de l'excitation était de 5 mV et l'acquisition réglée à 10 points par décade de fréquence.

À titre de référence, il faut mentionner que le mode d'intégration du signal réglé dans les paramètres de ZPlot a souvent été en mode temps fixe de 0,2 s (dans ZPlot : *Setup* → *Instruments* → onglet « *Analyzer* » → section « *Integration* » → *Auto Integration* à « *off* »). Cependant, dans ce cas, il y avait souvent du bruit aux points à basses fréquences, puisque le temps d'intégration était trop court par rapport à la durée d'un cycle sinusoïdal (à 0,5 Hz, la durée du cycle est de 2 secondes et de 10 secondes à 0,1 Hz). Pour des données aux basses fréquences de meilleure qualité, il est préférable d'utiliser les paramètres suivants : *Auto Integration* à « *V1, Short* » et inscrire *20 seconds* dans *Integration Time*, comme le montre la figure 3-7. Ceci signifie que le courant (signal V1 sur l'appareil) sera intégré aussi longtemps que la déviation standard est inférieure à 10 % de la valeur du signal et cela jusqu'à une durée maximale 20 secondes (2 cycles complets dans le cas de notre fréquence la plus faible). Ce réglage a été utilisé pour les mesures sur les catalyseurs de PtSn.

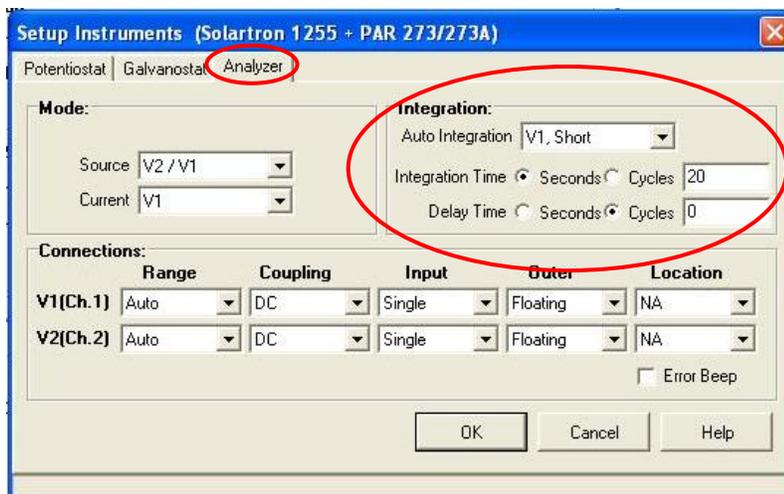


Figure 3-7. Fenêtre de réglage des paramètres d'intégration du signal d'impédance dans le logiciel ZPlot.

Pour l'approximation des données d'impédance à l'aide de circuits électriques modèles, le logiciel ZView (Scribner Associates Inc.) a été utilisé (mode « fitting »). La méthode mathématique utilisée dans ce logiciel est celle des moindres carrés complexes non-linéaire (CNLS) proposée par James Ross Macdonald [4]. Pour l'approximation de certaines données d'électrodes poreuses, le logiciel créé par Macdonald lui-même a été utilisé (*Complex Nonlinear Least Squares Immittance Data Fitting Program*, LEVM version 5.0, 1991).

3.4. Les microélectrodes à cavité (MEC)

Pour préparer les microélectrodes à cavité, il s'agit de sceller un tube de verre autour d'un fil d'or et de creuser une cavité comme schématisé à la figure 3-8. Le diamètre du fil d'or (donc de la cavité) est de 127 μm de diamètre, et la profondeur de la cavité est de 50 μm . La procédure de fabrication se divise en plusieurs étapes, et est détaillée dans la section suivante.

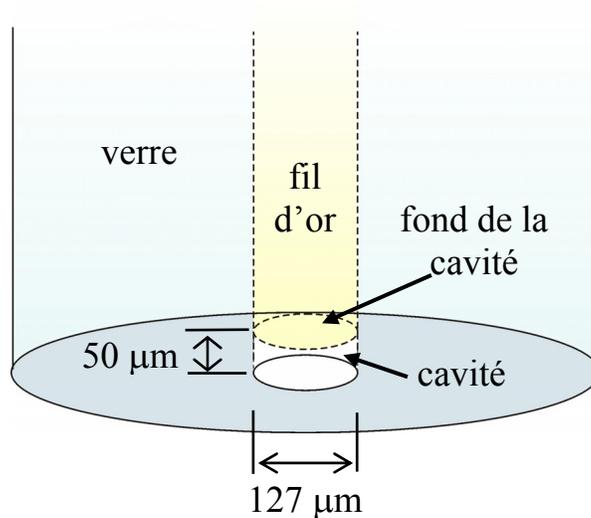


Figure 3-8. Schéma du bout de la microélectrode à cavité.

3.4.1. Procédure de fabrication

La fabrication des microélectrodes à cavité (MEC) se divise en 4 grandes étapes, soit la fusion or-verre, l'établissement de la connexion électrique, le polissage et la formation de la cavité. Une liste des consommables requis se trouve au tableau 3-6 à la fin de la présente section.

a) Fusion or-verre

D'abord, des fils d'or (longueur de 1,5 à 2 cm, diamètre 127 µm) sont lavés au bain à ultrasons durant une dizaine de minutes dans de l'isopropanol, et ensuite dans de l'acétone. Les fils d'or sont ensuite séchés soit à l'air, soit à l'étuve.

Pour la fusion du verre, un montage a été fabriqué à l'INRS-EMT. La photographie de ce montage se trouve à la figure 3-9. Le schéma de montage se trouve à la figure 3-10 et les détails de l'appareillage se trouvent au tableau 3-5. L'extrémité du capillaire est insérée dans l'élément chauffant entre la 2^e et la 3^e spire (environ 7 mm de profondeur). En actionnant le rhéostat à la 4^e graduation (environ 6 V), le bout du capillaire est fondu et se referme. Pour vérifier que la fermeture est totale, on utilise un microscope optique.

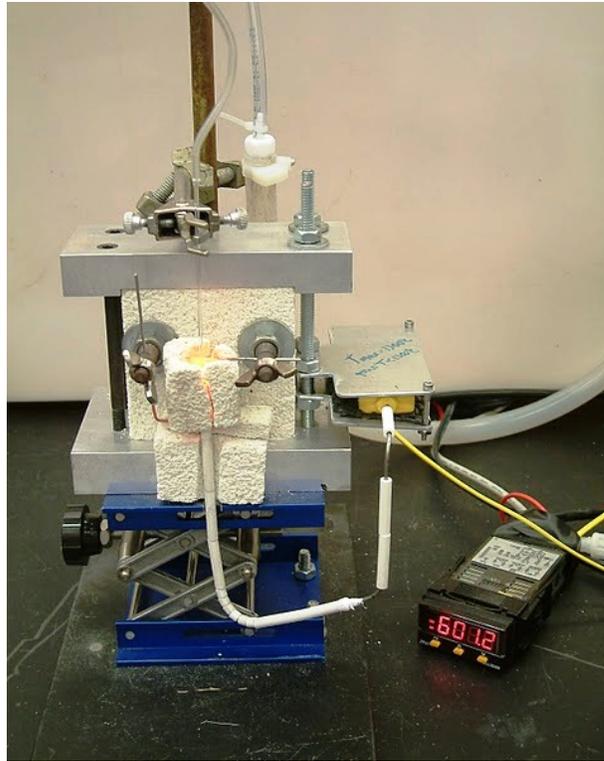


Figure 3-9. Photographie du montage de fusion du verre.

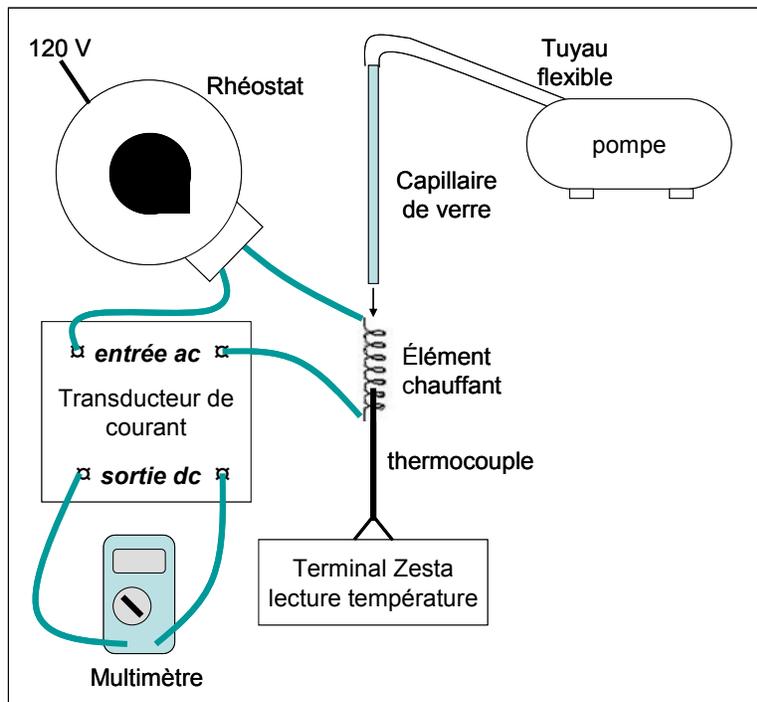


Figure 3-10. Schéma du montage pour la fusion du verre

| Composante | Manufacturier | Modèle | Notes |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| rhéostat | Powerstat | 3PN136B | entrée: 120 V ac 50/60 Hz, sortie: 0 à 140 V |
| transducteur de courant | Wodex Technology inc. | A348 | |
| multimètre | Fluke | 77 series II | utilisé en mode lecteur de potentiel dc |
| élément chauffant | Pyradia | alliage de Kanthal A1 | diamètre gauge 16 mis en forme en spirale |
| lecteur de température | Zesta | ZEL-2500 | |
| thermocouple | Zesta | KQXL-116U-12 | Type K |
| Pompe | Edwards | D-Lab 20-8 | à diaphragme |

Tableau 3-5. Liste des appareils composant le montage pour la fusion de verre

Ensuite, un fil d'or est inséré tout au fond du capillaire, au bout du « V » formé par le verre fusionné. Ceci est beaucoup plus facile si le fil d'or n'est pas plié ou tordu. Pour fondre le verre autour de l'or, le capillaire est positionné dans l'élément chauffant du montage pour la fusion du verre, toujours entre la 2^e et la 3^e spire. Le bout ouvert du capillaire est ensuite connecté à une pompe à vide, sans toutefois que le vide ne soit fait à cette étape. La température est augmenté à environ 540°C pour ramollir le verre (lecture du voltage : ~ 4,70 V, environ à la 3^e graduation sur le rhéostat) durant une dizaine de minutes. Le verre ne devrait pas fondre à cette étape. Ensuite la température est augmenté entre 575 et 600°C (lecture du voltage : ~ 5,05 V, entre la 3^e et la 4^e graduation sur le rhéostat). Après 2-3 minutes, on fait le vide dans le capillaire pour voir le verre se déformer pour épouser la forme du fil d'or. Laisser fusionner 5 à 10 minutes. Il arrive que le capillaire s'écrase et devienne plat : il faut alors refermer la valve de la pompe une fois que le verre s'est rétracté contre le fil d'or. Au microscope optique, l'interface entre le verre et l'or doit être exempt de bulle dans un cas idéal. Cependant, il est souvent arrivé que la présence de bulle ne nuise pas à la performance de l'électrode.

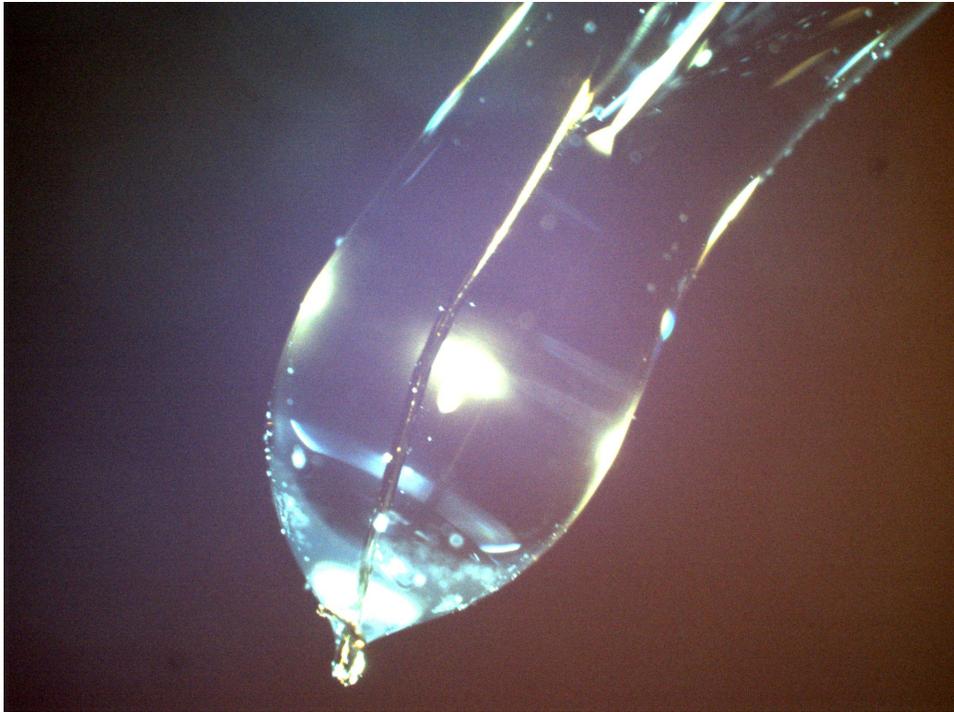


Figure 3-11. Photographie prise au microscope optique d'un fil d'or fusionné au capillaire de verre. (Note : Avec cette procédure, le fil d'or ne devrait pas sortir du verre au bout de l'électrode comme le montre cette figure)

b) Connexion électrique

L'époxy d'argent servira de connecteur entre les fils d'or et de cuivre. Elle est injectée à l'aide d'une seringue tout au fond de la microélectrode. Dans le capillaire, il faut mettre suffisamment d'époxy pour remplir le capillaire sur environ 5 mm de long. Insérer le fil de cuivre (dégainé) jusqu'au fond de la microélectrode, en prenant soin que les fils d'or et de cuivre baignent tous deux dans l'époxy d'argent. Par la suite, la microélectrode est mise à l'étuve pour cuire l'époxy (voir figure 3-12 pour les conditions). Le reste du mélange d'époxy qui est encore dans la seringue peut être conservé au congélateur.

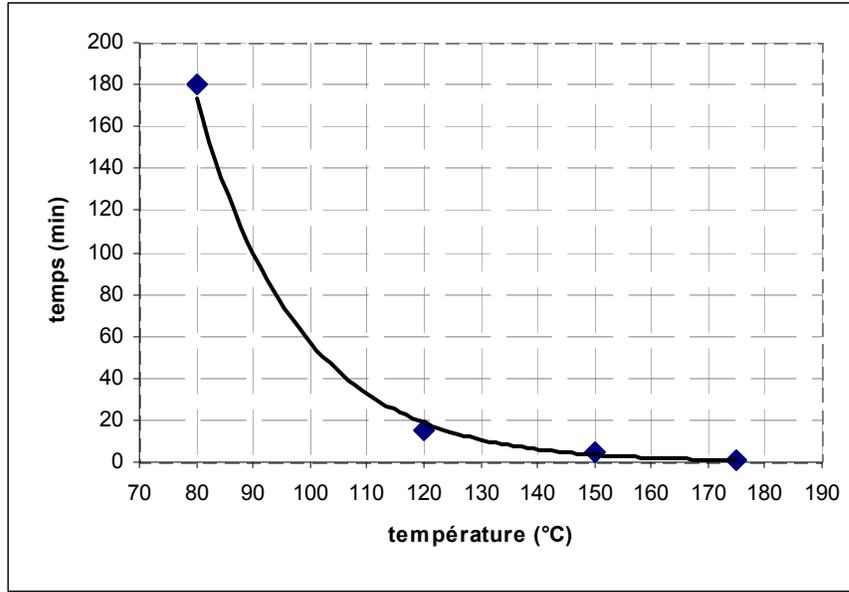


Figure 3-12. Graphique des conditions de durcissement de l'époxy d'argent Epotek H20E tracé à partir des spécifications du manufacturier.

c) Polissage et formation de la cavité

La microélectrode est polie sur la polisseuse rotative pour obtenir un bout plat au papier P600. Il faut qu'un disque d'or (bien circulaire) soit visible au bout de l'électrode (figure 3-13). Ensuite, le polissage est complété pour obtenir une surface de verre au fini miroir à l'aide successivement des papiers P1200, P2400 et P4000.

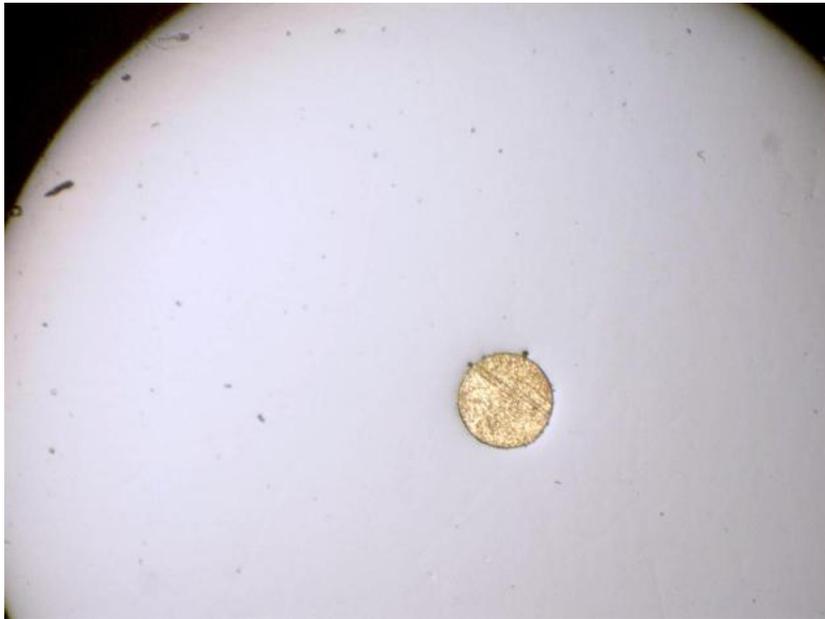


Figure 3-13. Photo au microscope optique du bout de la microélectrode avant de faire la cavité

d) Formation de la cavité

La cavité est faite par électrodissolution dans de l'acide chlorhydrique 1M. Cette étape est effectuée dans un bécher contenant toutes les électrodes. La contre-électrode utilisée était un grillage de platine et une électrode au calomel saturée est utilisée comme électrode de référence.

Pour une cavité d'environ 50 μm de profondeur dans un fil d'or de 127 μm , il faut imposer 1,1 V en mode potentiostatique. En utilisant le logiciel CorrWare, on utilise

l'option où l'appareil cesse l'imposition du potentiel selon un critère de charge (*Experiment Termination : use C*) que l'on fixe à 18 mC. La dissolution dure environ 500 secondes, donc il faut s'assurer d'avoir mis suffisamment de temps dans les paramètres de l'expérience pour atteindre les 18 mC. Cette valeur de 18 mC est strictement empirique et la figure 3-14 montre la relation qui existe entre la profondeur de la cavité et la charge appliquée lors de la dissolution de l'or. Ensuite, les cavités sont rincées abondamment avec de l'eau désionisée à l'aide d'un flacon laveur en dirigeant le jet dans la cavité. Elles sont aussi agitées dans de l'eau pendant une dizaine de minutes dans au bain ultrason.

La profondeur des cavités a été évaluée à l'aide d'un microscope optique inversé, en s'assurant d'avoir les ajustements requis pour que la profondeur de champ soit la plus faible possible afin d'avoir la meilleure précision possible sur la mesure.. D'abord la mise au point est faite pour que le bord de la cavité soit net (au point focal). On note alors le positionnement de l'échantillon sur la roulette de focalisation graduée. Ensuite, la mise au point est ajustée pour que le fond de la cavité d'or soit visible et on note à nouveau le positionnement sur la roulette de focalisation graduée. La profondeur de la cavité en microns est calculée par déplacement de l'échantillon entre les deux mises au point. Cette mesure est indépendante du grossissement utilisé lors de l'observation. Deux à trois mesures de profondeur ont été prises à différents endroits de la cavité pour vérifier l'uniformité de celle-ci. La précision des mesures de profondeur de cavité est d'environ $\pm 5 \mu\text{m}$, ce qui explique en partie la dispersion des points de la figure 3-14 pour une même charge.

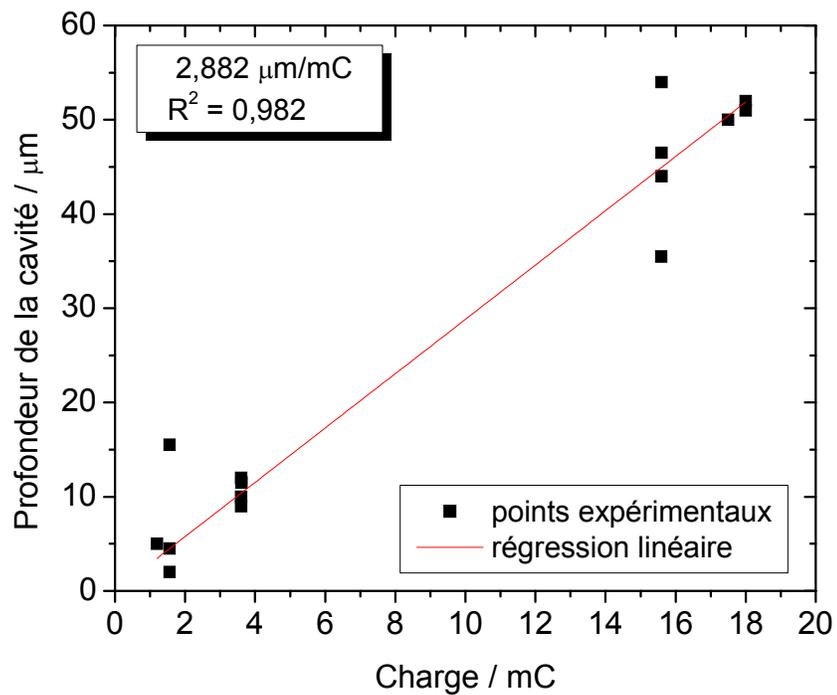


Figure 3-14. Graphique montrant la profondeur de la cavité en fonction de la charge appliquée lors de la dissolution de l'or.

| Description | Détails | Fournisseur | No. de produit |
|-------------------------|---|---|--|
| Fil d'or | 0,127 mm Ø ; 99,99% | Alfa Aesar | 00130 |
| Fil de cuivre | Fil réseau à 8 brins, dégainé. 1 brins/électrode | - | - |
| Capillaires | Verre mou avec PbO 22% (ramoli à 625°C). Deux choix (Øint / Øext. en mm): Paroi mince → (1,65 / 1,1) Paroi épaisse → (1,5 / 0,75) | World Precision Instruments Inc. | PG10165-4 PG10150-4 |
| Colle époxy d'argent | Résine et durcisseur séparés | Paisley Products | EPO-TEK H20E |
| Isopropanol | Grade laboratoire | Fisher Scientific | - |
| Acétone | Grade laboratoire | ou autre | - |
| Papiers à polissage | Dimension 7,3 cm P600 (400 GRIT) P1200 (600 GRIT) P2400 (800 GRIT) P4000 (1200 GRIT) | Buehler | 30-5170-400-100 30-5170-600-100 30-5170-800-100 30-5170-012-100 |
| Ruban de téflon | 1,1 cm large | Fisher Scientific | 14-610-120 |
| Acide chlorhydrique | 1 N | Fisher Scientific | SA48-1 |
| Acide sulfochromique | Composé de : Acide sulfurique concentré, réactif ACS, 2,5 l Chromerge ©, 25 ml | Anachemia Fisher Sci. | 88366-466 23-480616 |

Tableau 3-6. Liste des consommables requis pour la fabrication des microélectrodes à cavité.

3.4.2. Manipulation des microélectrodes à cavité

Pour remplir une MEC, il suffit de mettre un petit amas de catalyseur sur une lamelle de verre propre. Si la poudre comporte des particules trop grosses, il faut d'abord la broyer au pilon et mortier. En prenant la microélectrode avec des gants propres le plus près possible du bas de l'électrode (vers la cavité), on l'appuie contre l'amas de poudre en faisant des mouvements rotatifs. Le bout de la microélectrode est ensuite essuyé en la tournant contre un essuie-tout de laboratoire (« kimwipe ») qui est posé sur une surface

de dure et plane. On vérifie que la cavité est bien remplie jusqu'au bord en la regardant avec une loupe de grossissement 20x. Il suffit simplement de répéter l'opération s'il manque de la poudre. Quand la cavité est bien remplie et essuyée, il faut rincer le bout de la MEC avec de l'eau désionisée. Avant de mettre la MEC dans la cellule électrochimique, une précaution s'impose puisque la cavité sera dirigée vers le bas dans la solution. En tournant l'électrode pour que la cavité soit dirigée vers le haut, il suffit de mettre une goutte d'électrolyte dessus avant de la mettre dans la solution (tournée vers le bas).

L'entreposage des MEC remplies de catalyseur se fait à l'horizontal, à l'air libre. L'expérience a démontré que le fait que les catalyseurs soient contenus dans une cavité fait en sorte qu'ils restent plus propres que les électrodes planes. En effet, une MEC de platine ayant été nettoyée par voltampérométrie cyclique et stockée à l'air a besoin de quelques cycles tout au plus pour montrer un CV typique d'une électrode propre. Ce n'est pas le cas des électrodes planes où on a besoin d'une multitude de cycle, voir un recuit thermique. Il faut éviter l'entreposage des MEC dans de l'eau ou un liquide, car il arrive que l'étanchéité de l'interface or-verre ne soit pas parfaite.

Les microélectrodes sont réutilisables. Pour les vider, la chute de la poudre doit d'abord être amorcée en insérant le bout d'une aiguille à coudre dans la cavité. Ensuite, une dizaine de minutes au bain ultrasons est suffisante pour vider totalement la cavité (dans l'eau, MEC immergée pas plus de la moitié de sa longueur). Avant de remplir la MEC, il faut s'assurer que les bords de la cavité sont encore intacts. Si les bords sont brisés ou si la surface de verre présente des rayures profondes près de la cavité, la cavité doit être refaite. L'électrode est polie avec du papier émeri P600 pour faire disparaître la cavité, puis on reprend la procédure aux étapes c et d de la section 3.4.1. Si la cavité est intacte une fois vidée, l'électrode est simplement remplie à nouveau de catalyseur.

3.5. Références

- [1] GROUP, S. C., Sample Preparation and Handling, <http://www.spexcsp.com/sampleprep/>, 2003-2010.

- [2] DENIS, M. C., Catalyseurs nanocristallins de Pt-Ru pour l'oxydation de l'hydrogène et du méthanol en pile à combustible, Thèse de doctorat, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, 2007, 205 p.
- [3] ZOSKI, C. G. 2007. Handbook of Electrochemistry, Elsevier, Amsterdam.
- [4] MACDONALD, J. R. 2005. Impedance Spectroscopy, Wiley-Interscience Inc.

CHAPITRE 4. DÉTERMINATION DE LA SURFACE ACTIVE DES ÉLECTRODES

Le premier chapitre de résultats traite de la méthode utilisée pour déterminer la surface active des électrodes en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La quantification de la surface active des matériaux dont l'activité électrocatalytique est déterminée au moyen de la microélectrode à cavité est une d'une importance capitale si l'on désire comparer les différents électrocatalyseurs. En effet, le courant électrocatalytique mesuré expérimentalement doit être normalisé par la surface réelle de l'électrode et devient alors une mesure de l'activité intrinsèque du matériau pour la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol. Cette valeur de surface active est donc cruciale pour notre étude où on analyse des matériaux de différentes surfaces spécifiques (entre <1 et 100 m²/g).

Le chapitre débute en expliquant les résultats de SIE dans l'acide sulfurique que nous avons obtenu pour des électrodes poreuses de Pt et PtRu dans des microélectrodes. Ces mesures permettent de déterminer une valeur de capacitance totale de la double couche des électrodes, \bar{C}_{dl} . Ensuite, il faut déterminer la valeur de capacitance spécifique qui va permettre de transformer la valeur de capacitance d'une électrode en valeur de surface réelle. La valeur de capacitance spécifique pour le Pt et le Ru sera déterminée à la section 4.2. Par la suite, la méthode est validée en comparant les résultats de surface trouvés par SIE avec d'autres méthodes comme celles basées sur l'intégration des pics UPD de l'hydrogène, la redissolution anodique du cuivre et la mesure de la surface par technique d'adsorption de gaz (surface BET). Finalement, la méthode par SIE sera appliquée à différents catalyseurs de PtRu et Ru.

4.1. Résultats de SIE sur les catalyseurs de Pt et PtRu

Pour mesurer la capacitance de la double couche d'une électrode, \bar{C}_{dl} , des mesures de SIE sont faites en régime stationnaire dans l'acide sulfurique à des potentiels où les matériaux se comportent comme une électrode idéalement polarisable¹. Un potentiel où il n'y a pas de réaction faradique est donc appliqué à l'électrode jusqu'à ce que le courant se stabilise et la mesure de SIE est lancée. Les mesures de SIE ont été faites par sauts de 50 mV sur la gamme de potentiels variant entre 0,40 et 0,75 V. Le diagramme de Nyquist typiquement obtenu dans cette zone de potentiel pour les catalyseurs de Pt_{hss} et PtRu_{hss} se trouve à la Figure 4-1. Une ligne droite est obtenue, formant un angle non nul mais faible avec l'axe Z''. Ce résultat est typique d'une électrode dans la zone de potentiel où elle se comporte comme une électrode idéalement polarisable. Dans l'agrandissement aux hautes fréquences, il est possible de distinguer une zone où les données expérimentales font une ligne droite inclinée à 45° par rapport aux deux axes, ce qui indique que les pores de l'électrode contribuent au signal d'impédance. Cette contribution apparaît pour tous les catalyseurs ayant une haute surface spécifique (hss), mais ce phénomène est absent des diagrammes de Nyquist des matériaux de plus faibles surfaces spécifiques (alliages). Pour les catalyseurs hss, le modèle d'électrode poreuse sera utilisé pour l'approximation des données expérimentales. Dans ce cas, la capacitance de la double couche doit être calculée à l'aide des quatre paramètres issus de l'approximation. Puisque l'interprétation des données de SIE est plus complexe que pour le modèle d'électrode idéalement polarisable, ce traitement sera fait en détail.

Les catalyseurs broyés sans MgH₂ ont une porosité moins importantes (par exemple PtRu_{alliage}) et il arrive que la ligne à 45° aux hautes fréquences comporte beaucoup moins de points et rend difficile l'approximation avec le modèle « électrode poreuse ». Dans ce cas, le modèle de l'électrode idéalement polarisable est utilisé pour l'approximation des données. La valeur de capacitance totale de l'électrode, \bar{C}_{dl} , est alors directement obtenue dans les résultats d'approximation.

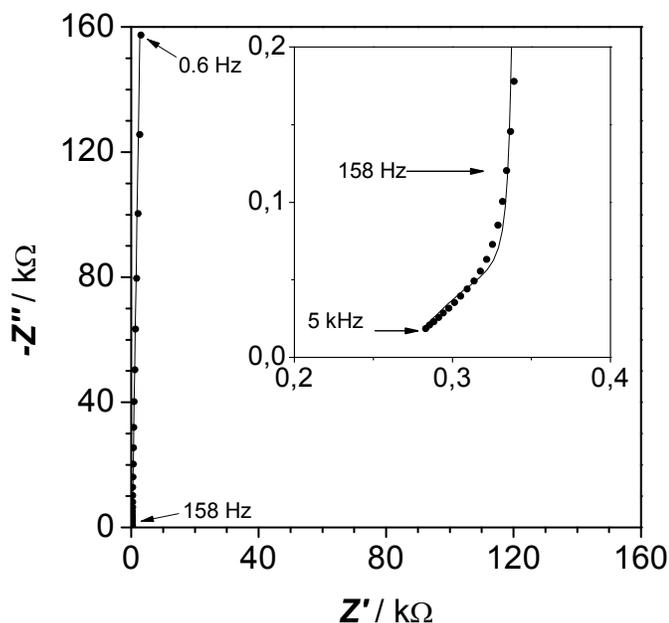


Figure 4-1. Diagramme de Nyquist typique des échantillons hss. Points : résultats expérimentaux, ligne : résultats de l'approximation. Échantillon : Pt_{hss}, 0,5 M H₂SO₄, E = 0,69 V.

Les résultats expérimentaux aux différents potentiels obtenus avec les catalyseurs présentant la ligne caractéristique à 45° aux hautes fréquences (comme à la Figure 4-1) sont traités par approximations à l'aide de Zview. L'utilisation du circuit équivalent de l'électrode poreuse (section 2.5.4.3), donne une évaluation des paramètres T_t , ϕ , et $R_{\Omega,p}$ qui sont ensuite tracés en fonction du potentiel de l'électrode. Ces paramètres sont présentés à la Figure 4-2 pour Pt_{hss} (respectivement A, B et C), ainsi que la valeur de la capacitance moyenne de la double couche (Figure 4-2 D). Cette valeur est calculée à l'aide de l'équation 13 du chapitre 2. Le paramètre de double couche T_t (Figure 4-2 A), calculé à partir des paramètres B et $R_{\Omega,p}$, est stable entre 0,35 et 0,8 V et augmente de façon significative aux potentiels plus négatifs. Cette augmentation est due à la déposition UPD de l'hydrogène qui affecte la double couche électrique [2,3]. L'exposant du CPE, ϕ , est stable à 0,992 entre 0,2 et 0,7 V. Ceci est très proche de la valeur pour un condensateur idéal ($\phi = 1$) et ce, en dépit du fait que l'électrode soit poreuse et donc que

¹. Voir p.22 dans BARD, A. J. et L. R. FAULKNER. 2001. Electrochemical Methods: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Inc., New York.

la surface ne soit pas parfaite. Bien que nous nous expliquions encore mal des valeurs de ϕ aussi élevées pour des électrodes ayant tant de défauts à leur surface, cette valeur est interprétée comme un signe que le système électrochimique est propre. Pour ce qui est de la résistance de la solution dans les pores $R_{\Omega,p}$, elle est d'environ 211 Ω et varie de moins de 5 % sur la plage de potentiel étudiée. Cette faible variation n'est pas surprenante compte tenu du fait qu'il s'agisse d'un paramètre géométrique. Quant à elle, la valeur de la capacitance de double couche est presque indépendante du potentiel de l'électrode (écart relatif de 9,7 % par rapport à la moyenne) lorsque celui-ci est plus positif que 0,4 V, c'est à dire plus positif que la zone où l'adsorption de l'hydrogène débute. Pour déterminer la surface électrochimiquement active, la valeur minimale de \bar{C}_{dl} qui, indépendamment de la nature du matériau, se situe entre 0,6 et 0,8 V, a été utilisée.

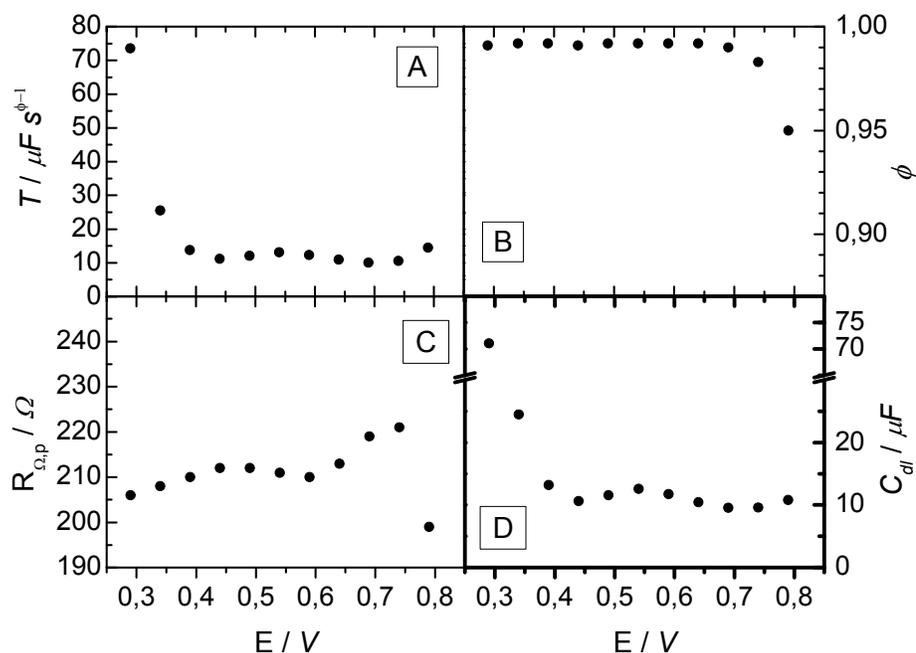


Figure 4-2. Variation des paramètres tirés de l'approximation des résultats d'impédance en fonction du potentiel : A) T_t , B) ϕ C) $R_{\Omega,p}$. En D), valeur de \bar{C}_{dl} . Échantillon : Pt_{hss} dans H_2SO_4 0,5 M.

Les valeurs des paramètres T_t , ϕ , $R_{\Omega,p}$ et de \bar{C}_{dl} pour le PtRu_{hss} sont tracés en fonction du potentiel à la Figure 4-3. En A, le paramètre de double couche, T_t , qui était stable entre 0,35 et 0,8 V pour Pt_{hss}, diminue de 140 à 90 μF lorsque le potentiel de l'électrode augmente de 0,29 V à 0,8 V. Le paramètre ϕ (Figure 4-3 B) varie entre 0,88 et 0,95. Le minimum de 0,88 est atteint à un potentiel de 0,33 V. Ces valeurs sont plus faibles pour celles observées sur Pt_{hss} (voir Figure 4-2), donc le catalyseur de PtRu est plus loin du condensateur parfait que le platine. Quant à elle, la résistance de la solution dans les pores $R_{\Omega,p}$ (Figure 4-3 C) oscille autour de 237 Ω . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle notée pour Pt_{hss} (voir Figure 4-2). Il en va de même pour la valeur de $R_{\Omega,p}$ de tous les alliages à haute surface spécifique testés. Finalement, la capacitance de la double couche \bar{C}_{dl} (Figure 4-3 D), calculée à partir des trois autres paramètres, atteint une valeur minimale entre 0,6 et 0,8 V, tout comme le platine. C'est la valeur minimale qui sera utilisée pour déterminer la surface active. Toujours à la Figure 4-3 D, on note que la valeur moyenne de la double couche augmente beaucoup aux potentiels plus négatifs que 0,25 V. Ceci est dû à l'adsorption des atomes d'hydrogène à la surface de l'électrode. Le potentiel du début de l'UPD de l'hydrogène pour PtRu (0,26 V) se situe entre celui pour le Pt (0,35 V) et celui observé sur le ruthénium ($\sim 0,2$ V [4,5]). Ceci indique que des atomes de Ru sont effectivement présents à la surface de l'électrocatalyseur.

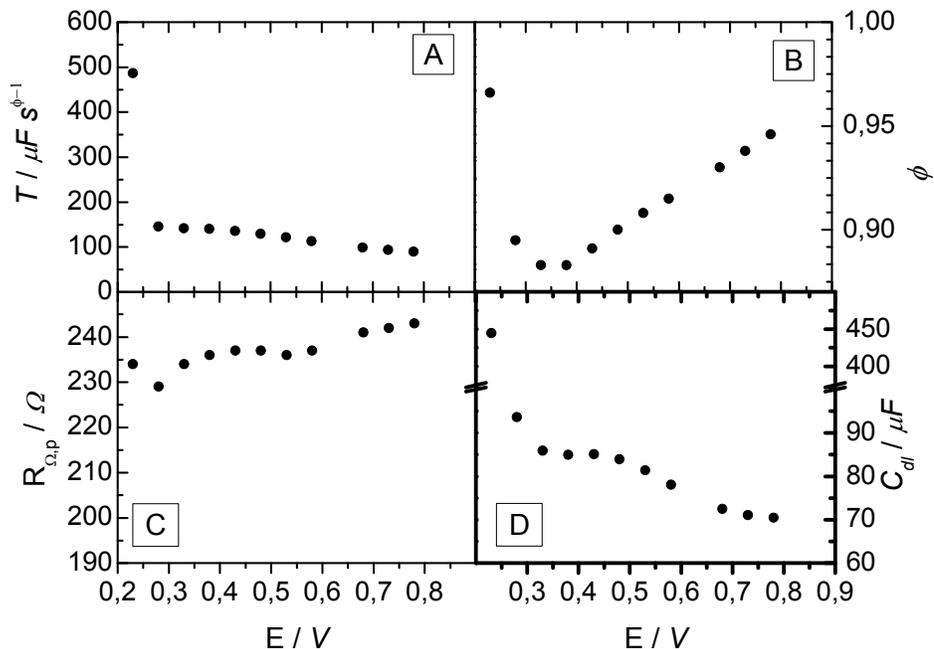


Figure 4-3. Variation des paramètres tirés de l'approximation des résultats d'impédance en fonction du potentiel : A) T_t , B) ϕ , C) $R_{\Omega,p}$. En D), valeur de \bar{C}_{dl} calculée. Échantillon : PtRu_{hss} 50:50 dans H₂SO₄ 0,5 M.

4.2. Capacitance spécifique de la double couche du platine et du ruthénium

La valeur généralement utilisée pour la capacitance spécifique de la double couche, C_{dl}^0 , du platine en milieu acide est de 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [6-9]. Or, dans cette thèse, comme on le verra plus loin, une valeur de 60 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ a été utilisée. Une justification appropriée s'impose donc. C'est dans le cadre des travaux de thèse de Manuel Martin que cette valeur a été mise à jour. Bien que toute la discussion se trouve dans sa thèse [10] ainsi que dans la publication issue du présent travail de thèse [11], en voici un résumé.

Pour déterminer la valeur de la capacitance de double couche par unité de surface (*i.e.* la capacitance spécifique de la double couche), M. Martin a utilisé une électrode plane de platine polycristallin. Dans un premier temps, la surface de l'électrode a été déterminée par la méthode d'intégration des pics UPD d'hydrogène en voltampérométrie cyclique. La charge sous les pics UPD de l'hydrogène, corrigée pour ne pas inclure la charge de la double couche électrique, est divisée par la valeur de référence de 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Cette

valeur, qui est celle généralement utilisée pour cette méthode [9,12-14], correspond à la charge théorique d'un recouvrement d'une monocouche d'hydrogène à la surface d'une électrode de platine parfaitement plane. Cette méthode permet donc de déterminer la surface réelle de l'électrode.

Dans un deuxième temps, la surface de l'électrode a également été déterminée en mesurant la capacitance de l'électrode de deux façons différentes : par SIE et par voltampérométrie cyclique. La mesure de capacitance par SIE a été faite de la même façon qu'à la section précédente, soit en prenant la valeur minimal de \bar{C}_{dl} sur le graphique \bar{C}_{dl} vs E. Par voltampérométrie cyclique, la capacitance a été calculée en divisant le courant obtenu dans la zone où l'électrode est idéalement polarisée par la vitesse de balayage. Pour ces deux méthodes, la même valeur est utilisée pour convertir la capacitance en valeur surface, soit habituellement de $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Celle-ci correspond à la capacitance spécifique généralement utilisée pour une électrode de platine parfaitement plane en milieu acide [6-9,15,16].

Bien entendu, la surface d'électrode calculée par la méthode d'intégration des pics UPD de l'hydrogène devrait être identique à celle déterminée par les méthodes qui reposent sur le calcul de la capacitance totale de l'électrode. Or, même dans des conditions expérimentales extrêmement propres, cette correspondance n'était possible que si la valeur de la double couche spécifique utilisée était de $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ et non pas de $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. La mesure du courant de double couche des CV sur d'autres publications allait dans le même sens : elle devait être de $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour correspondre à la valeur de surface trouvée par intégration des pics UPD de l'hydrogène [17,18].

La différence entre la valeur de $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ et celle de $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ est attribuable à l'adsorption de contaminants et aussi d'ions sulfate [19]. En effet, il est connu que les sulfates s'adsorbent sélectivement à la surface de l'électrode, ce qui modifie la valeur de capacitance spécifique de la double couche. Par conséquent, la valeur de $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ serait plus appropriée pour un électrolyte où il n'y a pas d'adsorption spécifique des ions,

comme dans l'acide perchlorique. En revanche, dans un électrolyte comme le H_2SO_4 , où l'adsorption spécifique des ions sulfate est non-négligeable, une valeur moyenne² de $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ semble plus appropriée. Les travaux de Morin *et al.* vont aussi dans ce sens : ils trouvent une valeur de capacitance spécifique plus grande que $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ sur du platine monocristallin en milieu H_2SO_4 [20]. Dans la suite de ce travail, une valeur de capacitance spécifique de la double couche de $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ sera utilisée pour le Pt en milieu H_2SO_4 .

Finalement, la même procédure a été appliquée au ruthénium polycristallin par Mme Chrystelle Lebouin, stagiaire postdoctorale au laboratoire Lasia. Dans ce cas cependant, il n'y a pas de pics UPD de l'hydrogène bien définis sur le ruthénium. Par conséquent, la surface de l'électrode a été déterminée par la méthode de redissolution anodique de dépôt sous-nernstien de cuivre. Cette méthode sera abordée en détail à la section 4.4. Brièvement, il s'agit de faire un dépôt UPD de cuivre en appliquant un potentiel de réduction dans une solution de $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ (étape potentiostatique). Ensuite, ce dépôt est oxydé en balayant le potentiel vers des potentiels positif (étape de redissolution anodique). La voltampérométrie obtenue à cette dernière étape sert à déterminer la charge de la monocouche de cuivre ayant été déposée durant l'étape potentiostatique. On convertit la charge en surface en utilisant une valeur de $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, qui correspond à la charge requise pour retirer une monocouche de Cu sur une surface parfaitement plane de Pt [21-23].

Lors de cette série de mesures sur le ruthénium, Chrystelle Lebouin a utilisé différentes électrodes de Ru, chacune ayant différents facteurs de rugosité. La surface réelle des différentes électrodes a d'abord été caractérisée par la méthode de redissolution anodique du cuivre UPD. Ensuite, la capacitance de double couche totale pour chacune des électrodes a été mesurée par impédance dans H_2SO_4 sans cuivre. En divisant la capacitance par la valeur de l'aire de surface déterminée précédemment par la méthode

² Puisque la capacitance varie légèrement en fonction du potentiel dans la zone de potentiel où l'électrode est « idéalement polarisée », on parle ici de valeur moyenne

UPD du cuivre, Lebouin a trouvé que la capacitance spécifique du Ru est de $66 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, avec une erreur relative de 20 % pour les sept expériences différentes [11]. Cette valeur de capacitance spécifique \bar{C}_{dl}^0 pour le ruthénium est proche de celle déterminée pour le platine dans le même milieu. Dans ces conditions, il semble donc justifié d'utiliser une valeur de capacitance spécifique de $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour les catalyseurs de Pt, Ru et PtRu. Par extension, cette même valeur sera utilisée pour les catalyseurs de PtSn.

Finalement, nous savons que des oxydes de ruthénium et d'étain sont présents à la surface de nos catalyseurs. Au cours de ce travail, la valeur de \bar{C}_{dl}^0 de l'oxyde de ruthénium et de l'oxyde d'étain n'a pas été déterminée expérimentalement. Cependant, dans la littérature, la capacitance spécifique de double couche pour les oxydes de métaux en général est reconnue comme étant de $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [24,25]. Cette valeur est identique à celles déterminées précédemment dans H_2SO_4 pour le Pt et le Ru. Il semble donc que la même valeur de $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ peut être utilisée pour tous les catalyseurs, indépendamment de leur composition de surface.

4.3. Validation de la méthode pour les catalyseurs de Pt : SIE vs intégration des pics UPD de l'hydrogène

La Figure 4-4 montre les CV dans l'acide sulfurique du Pt sous différentes formes. Les courants ont été divisés par la vitesse de balayage et par la surface active déterminée par SIE. Souvent, en électrochimie, c'est la surface géométrique de l'électrode qui est utilisée pour déterminer les densités de courants. Dans ce travail, les unités de surface qui ont été déterminées par SIE seront notées cm^2_{sr} (« sr » pour surface réelle). Cette notation permet de différencier la surface trouvée par impédance de la surface géométrique qui est habituellement utilisée en électrochimie, mais qui ne sera pas utilisée dans ce travail.

La courbe en traits et points montre le CV d'un échantillon de platine polycristallin massif dont la surface géométrique est de 0.1 cm^2 . En pointillé, on trouve le CV d'une

poudre de platine commercial de granulométrie inférieure à 200 mesh (Pt₂₀₀). Ces mesures ont été effectuées dans une microélectrode à cavité. Finalement, les lignes rouge et verte montrent les CVs d'un échantillon de Pt_{hss} ayant été mesurés en utilisant deux microélectrodes différentes. La surface BET déterminée par adsorption de gaz est de moins de 1 m²/g pour Pt₂₀₀ et de 27 m²/g pour Pt_{hss}. Il existe donc une grande différence entre les valeurs BET de ces deux échantillons. Cependant, en dépit de cette différence importante de la surface spécifique, de près d'un facteur 30, on constate que les CV de ces deux échantillons ne diffèrent que très peu. On notera également que les CVs du Pt₂₀₀ et du Pt_{hss} sont presque identiques à celui de l'échantillon massif de Pt. Cette similitude entre les CVs des divers échantillons de platine indique que la procédure de normalisation développée plus haut est très efficace.

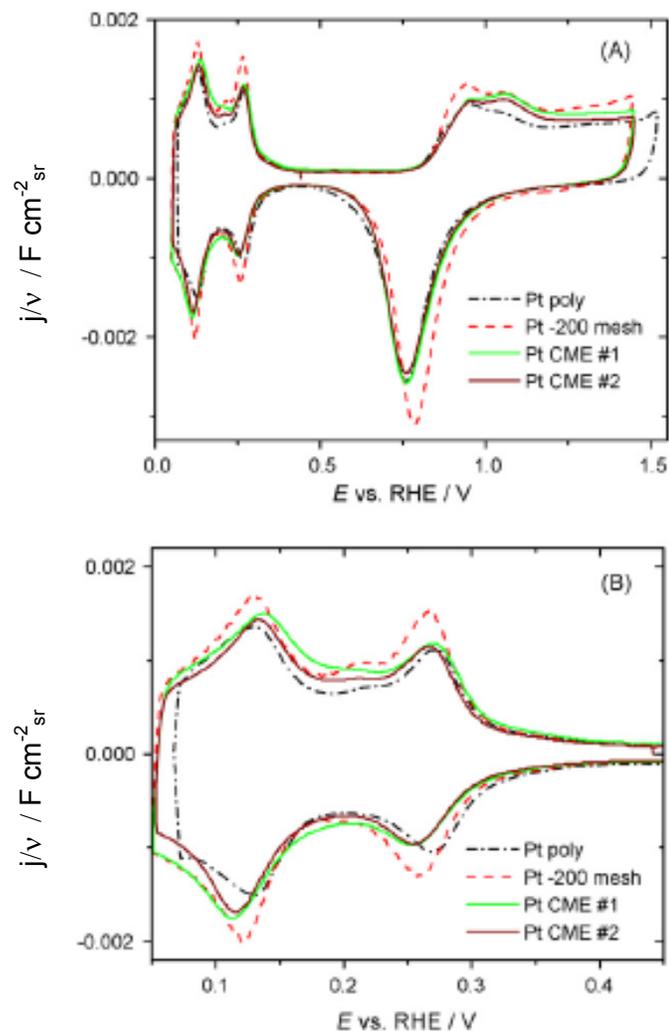


Figure 4-4. Voltampérogrammes cycliques du platine sous différentes formes. Les valeurs de courant ont été normalisées par la vitesse de balayage et la surface réelle déterminée par SIE. A) plage de potentiel complète B) agrandissement dans la zone UPD de l'hydrogène.

Le Tableau 4-1 résume les résultats qui permettent de comparer les méthodes utilisées pour déterminer la surface active des électrodes. Dans un cas idéal, la surface trouvée par intégration de la charge des pics UPD de l'hydrogène devrait être identique de celle déterminée par impédance et le ratio $S_{\text{EIS}}/S_{\text{HUPD}}$ devrait être de 1. Pour l'électrode massive de Pt polycristallin, ce ratio est de 0,99, ce qui est conforme avec ce qui est attendu. Pour les autres formes de platine, les valeurs de $S_{\text{EIS}}/S_{\text{HUPD}}$ sont toutes inférieures à 1, ce qui indique que la valeur de S_{HUPD} est systématiquement trop grande ou bien que la valeur de S_{EIS} est systématiquement trop faible.

| électrode | UPD de l'hydrogène | | | SIE | | BET | S_{EIS}/S_{HUPD} |
|----------------------------------|--------------------|-----------------|----------------------|----------------|-------------|-----------------|--------------------|
| | Charge cathodique | Charge anodique | surface ² | \bar{C}_{dl} | surface | | |
| | μC | μC | cm^2 | μF | cm^2_{sr} | $m^{-2} g^{-1}$ | |
| Pt polycristal plat ¹ | 25,8 | 26,5 | 0,124 | 7,41 | 0,123 | -- | 0,99 |
| Pt ₂₀₀ | 1,95 | 1,93 | 0,0093 | 0,45 | 0,0075 | -- | 0,81 |
| Pt _{hss} MEC #1 | 46,6 | 48,1 | 0,22 | 12 | 0,19 | 27 | 0,87 |
| Pt _{hss} MEC #2 | 34,8 | 35,6 | 0,17 | 9,5 | 0,16 | 27 | 0,95 |
| Pt _{hss} , MEC #3 | 105 | 110 | 0,50 | 23 | 0,38 | 27 | 0,76 |

¹ surface géométrique : 0,1 cm²

² à partir de la charge anodique

Tableau 4-1. Comparaison entre les surfaces réelles déterminées par différentes méthodes pour des électrodes de Pt ayant différentes morphologies.

Il est difficile de rationaliser pourquoi S_{HUPD} serait systématiquement plus grande. Comme nous l'avons mentionné dans la première partie de ce chapitre, les pics UPD de l'hydrogène sont sensibles aux défauts de surface. Les matériaux préparés par broyage mécanique ne sont pas exempts de stress et comportent des surfaces irrégulières qui peuvent contenir des impuretés. D'ailleurs, le grossissement du CV dans la zone UPD de l'hydrogène (Figure 4-4 B) montre bien que les pics arborent des formes différentes pour les différentes formes de platine. Cependant, on comprend mal comment ces particularités devraient augmenter la charge sous les pics UPD de l'hydrogène. En revanche, il est plus facile d'expliquer une valeur de S_{EIS} trop faible. En effet, il est connu que la valeur de C_{dl} diminue si des impuretés s'adsorbent à la surface de l'électrode [10]. Bien que plusieurs précautions aient été prises pour avoir des conditions aussi propres que possible, la présence d'impuretés ne peut pas être exclue. Dans le cas des poudres broyées, il est possible que la lixiviation du MgH_2 par l'acide chlorhydrique ait laissé des traces de

chlorure en surface. Dans le cas de la poudre de platine commerciale, la nature des impuretés est inconnue.

4.4. Validation de la méthode par redissolution anodique d'un dépôt de cuivre sous-nernstien

Pour le platine, la méthode de détermination de surface par SIE a été comparée à celle basée sur l'intégration des pics UPD d'hydrogène. Cependant, les pics UPD d'hydrogène sur le Ru sont moins bien définis et l'approche retenue pour le Pt ne peut pas être utilisée pour les échantillons qui contiennent du Ru. Afin de comparer les valeurs de surface déterminées par SIE, il faut donc identifier une méthode de détermination de la surface active qui soit approprié pour le ruthénium. La méthode de redissolution anodique de dépôts de cuivre sous-nernstiens (appelée « méthode Cu UPD », un raccourci pour *anodic stripping voltammetry of underpotential deposited Cu*) est sensible au Pt et au Ru. Elle a donc été utilisée pour déterminer la surface électrochimiquement active de certains des matériaux contenant du Pt et du Ru.

Ce sont Green et Kucernak qui ont popularisé la méthode de redissolution anodique de dépôt de cuivre sous-nernstien [22,23]. Dans un premier temps, la méthode consiste à faire une déposition potentiostatique d'une monocouche de cuivre à des potentiels sous-nernstiens et, ensuite, à retirer cette couche en l'oxydant par balayage vers des potentiels plus positifs (*anodic stripping*). Cette méthode nécessite une optimisation poussée des conditions de déposition et Green & Kucernak ont procédé à une étude détaillée des paramètres qui influencent les résultats obtenus. Cependant, nous avons observé que les conditions de déposition UPD du cuivre sur les matériaux qui font l'objet de cette étude ne sont pas les mêmes que celles rapportées par Green & Kucernak. Cette constatation va dans le même sens que les travaux de Gavrilov *et al.* [26] qui ont rapporté que la charge mesurée (et donc la surface électrochimiquement active déterminée à partir de celle-ci) varie beaucoup en fonction des conditions de déposition du cuivre [26]. L'étape importante de cette étude a donc consistée à optimiser les conditions de déposition du Cu à des potentiels sous-nernstiens de manière à ce que les résultats obtenus soient

représentatifs de la surface électrochimiquement accessible de l'échantillon. Mais d'abord, les voltampérogrammes cycliques en présence de cuivre seront étudiés pour présenter et comprendre le phénomène de déposition UPD du Cu sur les catalyseurs de Pt et PtRu.

4.4.1. Voltampérométrie cyclique du platine en présence de cuivre

Pour donner un aperçu général de la déposition du cuivre sur le platine, la Figure 4-5 montre le voltampérogramme d'une électrode massive de platine dans une solution de CuSO_4 2 mM et H_2SO_4 0,5 M à 10 mV/s. Pour comparaison, le voltampérogramme de la même électrode dans une solution H_2SO_4 0,5 M à 10 mV/s est également montré. Les voltampérogrammes obtenus pour les électrodes massives de platine sont identiques à ce qui est publié dans la littérature. Les pics I_A et I_C sont respectivement les pics d'oxydation et de réduction du cuivre massif (multicouche). Les pics II_A sont dus à l'oxydation du cuivre UPD. Il y en a quatre sur le platine. Ils sont situés à 0,44 V, 0,57 V (épaulement), 0,63 et 0,69 V. La déposition du cuivre UPD (zone II_C) a une toute autre allure que son oxydation: le courant est réparti sur toute la gamme de potentiel allant de 0,26 à 0,72 V et on note la présence de deux pics de courant visibles vers 0,28 V et 0,67 V (épaulement). À un potentiel juste un peu plus négatif que 0,25 V, il y a un fort courant négatif qui est dû à la déposition massive de Cu. Le début de la déposition massive et la fin de la déposition UPD du cuivre sont donc très proches en potentiel. Par conséquent, il faut être très précis dans le choix du potentiel de déposition sans quoi il pourrait y avoir déposition d'un multicouche de cuivre, ce qui va entraîner la surestimation de la valeur de la surface déduite de la charge de ré-oxydation du Cu.

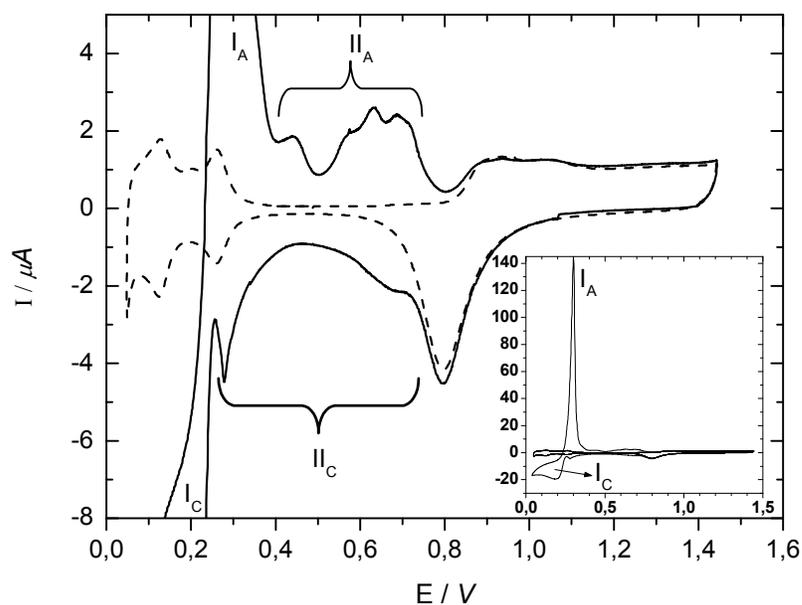


Figure 4-5. Cyclovoltampérogramme d'un polycristal massif de platine dans H_2SO_4 0,5 M (ligne pointillée) et dans CuSO_4 2 mM + H_2SO_4 0,5 M. Agrandissement : pleine échelle. $v = 10$ mV/s.

Il faut souligner que la cinétique de déposition sous-nernstienne du cuivre est lente. Cette constatation tire son origine des résultats de la Figure 4-6 qui montrent les CVs d'un polycristal massif de platine dans $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ à différentes vitesses de balayage. Les courants ont été divisés par la vitesse de balayage pour pouvoir les comparer plus aisément. La courbe prise à 1 mV/s montre une meilleure définition des pics UPD du cuivre. Cette constatation est tout particulièrement flagrante lorsque l'on compare la forme des pics cathodiques où l'on distingue très nettement au moins 5 pics de réduction dans une zone de potentiel où les CVs obtenus à plus grande vitesse de balayage ne montrent que deux pics superposés à un courant cathodique qui ne varie pas avec le potentiel.

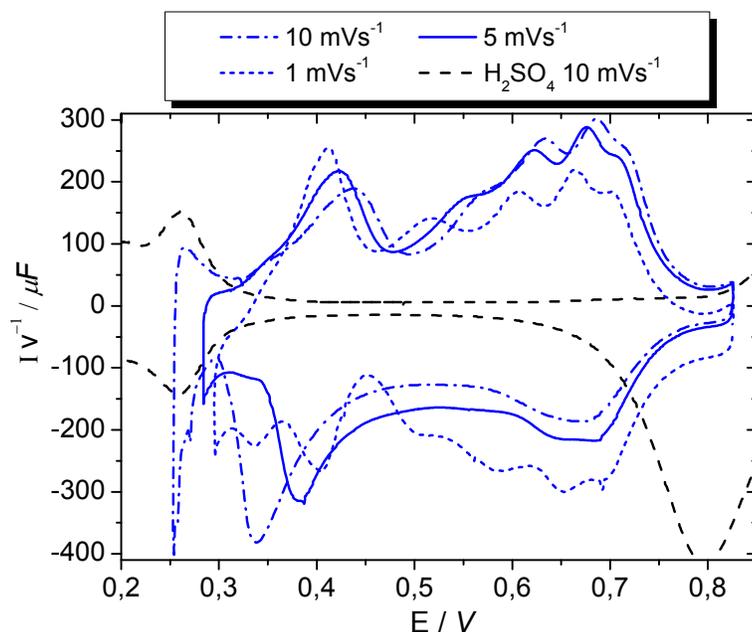


Figure 4-6. Cyclovoltampérométrie d'un polycristal massif de platine dans H_2SO_4 0,5 M (ligne pointillée noire, 10 mV/s) et dans CuSO_4 2 mM + H_2SO_4 0,5 M à différentes vitesses de balayage (lignes bleues).

Dans une solution CuSO_4 2 mM + H_2SO_4 0,5 M, les CVs de Pt_{hss} immobilisé dans une microélectrode et mesurés à une vitesse de balayage de 10 mV/s ne montrent aucun courant qui pourrait être associée à la déposition et à l'oxydation du Cu sous-nernstien et massif (courbe non montrée). Il semble donc que la déposition du Cu sur des catalyseurs broyés et immobilisés dans une microélectrode à cavité soit encore plus lente que sur une électrode plane. Ceci pourrait être dû à la grande surface spécifique du matériau et aux contraintes diffusionnelles qui surviennent à cause de la géométrie particulière de la microélectrode à cavité (porosité). En revanche, dans une microélectrode, comme le montre la Figure 4-7 la présence du Cu^{2+} dans la solution commence à faire sentir sa présence sur le CV de Pt_{hss} à une vitesse de balayage de 1 mV/s. Cependant, la déposition massive de cuivre demeure faible et aucun pic de déposition du Cu UPD n'est visible. Il semble donc que la déposition de cuivre sur nos catalyseurs broyés soit encore plus lente que sur une électrode plane. Ces études préliminaires de voltampérométrie cycliques démontrent qu'il est crucial de procéder à une optimisation des conditions de déposition du Cu UPD sur le Pt avant d'aller plus avant dans ce travail.

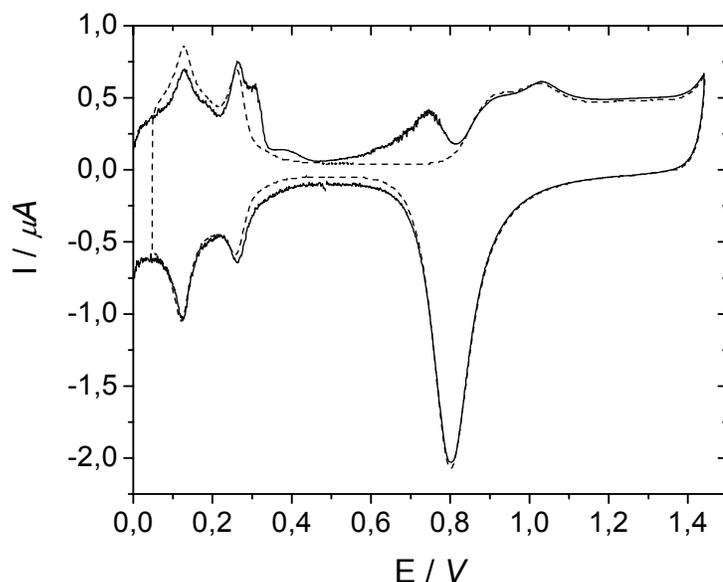


Figure 4-7. Cyclovoltampérométrie de Pt_{hss} dans H_2SO_4 0,5 M (ligne pointillée noire) et dans $CuSO_4$ 2 mM + H_2SO_4 0,5 M (ligne pleine). La vitesse de balayage est de 1 mV/s dans les deux cas.

4.4.2. Voltampérométrie cyclique du ruthénium en présence de cuivre

Dans la littérature, on rapporte que l'oxydation d'une couche sous-nernstienne de cuivre sur le ruthénium massif montre un pic de courant à environ 0,47 V [22]. La voltampérométrie cyclique du Ru_{hss} immobilisé dans une microélectrode a été faite en présence de $CuSO_4$ pour déceler la présence des pics UPD du cuivre. À 1 mV/s, aucun pic de déposition ou d'oxydation du cuivre n'est observable sur le CV du Ru_{hss} (CV non montré). La cinétique des dépôts de cuivre est donc plus lente pour le ruthénium que pour le platine.

Tout comme pour le Pt, les tests de voltampérométrie cyclique sur Ru_{hss} montrent que la cinétique de déposition du cuivre UPD et du cuivre massif est plus lente que sur le Ru massif. Les conditions d'obtention d'un dépôt de cuivre UPD que l'on trouve dans la littérature ne sont donc pas appropriées à nos matériaux. Il faut donc absolument faire une étude pour fixer les paramètres de déposition, soit le potentiel E_d et le temps t_d , afin de nous assurer que la charge qui sera déterminée lors de balayage vers les potentiels positif correspond bien à celle requise pour oxyder une monocouche complète de Cu. Ce n'est

qu'à ces conditions que les résultats issus de la méthode de redissolution anodique de dépôts de cuivre sous-nernstiens pourront être utilisés pour déterminer la surface active des matériaux.

4.4.3. Détermination des conditions de déposition du Cu UPD pour les catalyseurs de Pt, Ru et PtRu

Plusieurs dépôts de cuivre ont été effectués afin de déterminer les conditions de déposition optimales pour obtenir une monocouche de cuivre (cuivre UPD) à la surface de nos catalyseurs. Dans un premier temps, toutes les électrodes sont caractérisées dans l'acide sulfurique pour obtenir un CV de référence à 2 mV/s. Ensuite, les expériences de déposition/redissolution du cuivre se font dans un électrolyte contenant 2 mM de CuSO_4 (dans 0,5 M H_2SO_4). Une expérience de redissolution anodique comporte deux étapes. D'abord, la déposition du cuivre se fait par une étape potentiostatique en réduction. Elle est suivie sans délai d'une étape de balayage oxydatif (redissolution anodique). Le potentiel de déposition, E_d , et le temps de déposition, t_d , ont été variés systématiquement pour l'étape potentiostatique. La redissolution a été effectuée en balayant le potentiel à partir du potentiel de déposition, E_d , jusqu'à 0,85 V. Par précaution, le potentiel final (0,85 V) a été maintenu durant une minute supplémentaire après le balayage pour s'assurer que tout le cuivre a été enlevé de la surface. La vitesse de balayage utilisée pour toutes les expériences est de 2 mV/s.

La séquence des expériences sur un matériau se fait comme suit. La première expérience potentiostatique se fait à un potentiel où l'on sait qu'il y aura déposition massive de cuivre. La loi de Nernst permet d'estimer le potentiel où l'on s'attend à voir le dépôt massif de cuivre est 0,26 V ($[\text{Cu}^{2+}] = 2 \text{ mM}$ et en assumant que la valeur de l'activité des ions Cu^{2+} est égale à 1). La première série de mesures a été effectuée en fixant $E_d = 0,26 \text{ V}$ et en variant le temps de déposition. Dans ces conditions, le dépôt de Cu massif est possible. Les courbes montrant les voltampérogrammes obtenus lorsque le temps de déposition, t_d , augmente de 0,33 à 4,00 h sont montrées à la Figure 4-8 A. Les traces de voltampérométrie linéaire montrent une série de pics d'oxydation qui évoluent avec le

temps de déposition. Ensuite, une deuxième série de mesures est faite à un potentiel 100 mV plus positif, toujours en variant t_d et en récoltant la voltampérogramme de redissolution anodique qui y est associé. Plusieurs séquences de mesures entre $\sim 0,26$ V et $\sim 0,40$ V sont ainsi faite en variant t_d sur l'électrode étudiée. Tous ces voltampérogrammes de redissolution anodique du cuivre devront ensuite être traités.

Pour aider à la compréhension de ces données, la série de mesures effectuées à $E_d = 0,29$ V est présentée à la Figure 4-8 B. Dans ce cas, les traces de voltampérométrie linéaire montrent une série de pics d'oxydation qui évoluent avec le temps de déposition, comme c'est le cas pour la série de mesure prise à 0,26 V (Figure 4-8 A). Cependant, la déposition à $E_d = 0,29$ V étant plus positif que le potentiel thermodynamique du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$, il ne devrait pas y avoir de déposition massive de cuivre dans ces conditions. Effectivement, une comparaison entre les traces des deux figures montre que ces deux séries de courbes se différencient par la présence d'un pic d'oxydation à 0,35 V. Ce pic visible pour $E_d = 0,26$ V, augmente d'intensité avec t_d . La présence de ce pic d'oxydation supplémentaire et le fait que son intensité ne cesse de croître avec le temps de déposition suggère qu'il est associé à la dissolution du Cu massif. En revanche, pour $E_d = 0,29$ V, on ne note aucun pic d'oxydation 0,35 V et les différentes traces de voltampérométrie linéaire se superposent pour $t_d \geq 2,7$ h. Ce comportement suggère que la formation d'une monocouche de Cu est complété pour $t_d \geq 2,7$ h.

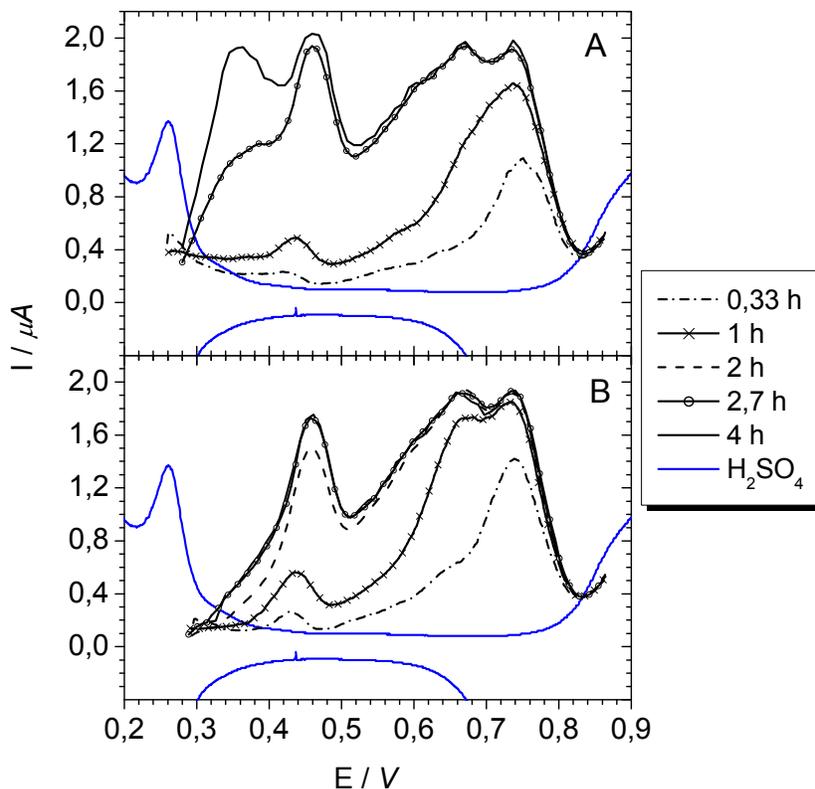


Figure 4-8. Dissolution anodique du cuivre déposé sur Pt_{hss} dans CuSO_4 2 mM + 0,5 M H_2SO_4 . En A), le potentiel de dépôt E_d a été fixé à 0,26 V. En B), le potentiel de dépôt E_d a été fixé à 0,29 V. Le CV du Pt_{hss} dans H_2SO_4 0,5 M est montré en bleu. $v = 2$ mV/s.

Toutes les courbes de redissolution anodique sur Pt_{hss} ont été intégrées pour obtenir la charge de Cu UPD ayant été déposée lors de l'étape potentiostatique. Le CV dans H_2SO_4 (sans cuivre, courbe bleue à la Figure 4-8) pris à la même vitesse de balayage a servi de ligne de base. La Figure 4-9 montre l'évolution de la charge anodique correspondant à la dissolution du cuivre, Q_{Cu} , en fonction du temps de dépôt. Dans cette figure, le potentiel de dépôt a été varié de 0,26 V à 0,43 V et le temps de dépôt t_d entre 6 minutes et 4 heures. Pour les potentiels de dépôt les plus négatifs, soit $E_d = 0,26$, 0,27 et 0,28 V, la valeur de Q_{Cu} augmente constamment avec le temps de dépôt. À l'opposé, pour les potentiels de dépôt supérieurs à $\sim 0,29$ V, la valeur de Q_{Cu} augmente pour les temps de dépôt inférieurs à 2,7 h mais se stabilise pour les temps de dépôt plus longs. En revanche, dans cette gamme de potentiel, c'est-à-dire $E_d \geq 0,29$ V, la valeur maximale de Q_{Cu} augmente lorsque E_d diminue.

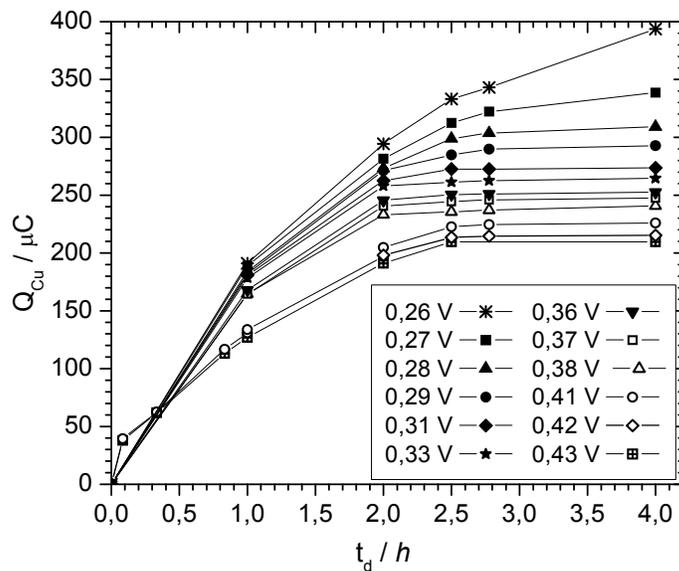


Figure 4-9. Évolution de la charge anodique correspondant à l'oxydation du Cu en fonction du temps de déposition pendant lequel l'électrode a été maintenue au potentiel E_d . Les valeurs de E_d ont été variées et sont indiquées sur la figure. Un échantillon de Pt_{hss} immobilisé dans une microélectrode à cavité a été utilisé. $CuSO_4$ 2 mM + 0,5 M H_2SO_4 .

La formation d'un dépôt de Cu UPD sur le platine est un phénomène régit par la thermodynamique. La déposition UPD s'arrête lorsque le recouvrement de l'électrode de Pt par le Cu atteint une monocouche. En revanche, la déposition de cuivre massique est un phénomène qui se poursuit tant que le voltage est appliqué. Ce type de déposition peut être limité par la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode, spécialement à de faibles concentrations de cuivre comme celle qui a été utilisée (2 mM). En d'autres termes, pour des temps de déposition suffisamment longs, la quantité de cuivre déposée dans la zone de potentiel sous-nernstien dépend uniquement du potentiel de l'électrode et non pas du temps de déposition. En revanche, la quantité de cuivre déposée à des potentiels plus négatifs que le potentiel réversible Cu^{2+}/Cu^0 va dépendre du potentiel et du temps de déposition. Il est possible de séparer ses deux zones en analysant le comportement des courbes montrant la variation de Q_{Cu} en fonction de E_d et de t_d .

Comme le montre la figure précédente, il existe une plage de potentiel pour laquelle la charge obtenue lors de la dissolution anodique du cuivre (Q_{Cu}) est stable et n'augmente

pas avec le temps de déposition. Pour des potentiels plus négatifs, Q_{Cu} augmente avec le temps de déposition. La valeur de $E_{d \text{ min}}$ est définie comme la valeur de potentiel minimale (la plus négative) qu'il faut appliquer avant que le dépôt d'une couche massive de Cu ne débute. Compte tenu de la discussion qui précède, $E_{d \text{ min}}$ est le potentiel qui se situe à la frontière entre la déposition UPD et la déposition massive de Cu. En revanche, $t_{d \text{ min}}$ correspond au temps de déposition minimum qu'il est nécessaire pour que la formation de la couche Cu UPD soit complète. Une inspection visuelle de la Figure 4-9 permet de déterminer que $E_{d \text{ min}} \sim 0,29 \text{ V}$ et que $t_{d \text{ min}} \sim 2,7 \text{ h}$. On verra plus loin comment on peut procéder à la détermination de $E_{d \text{ min}}$ et de $t_{d \text{ min}}$ de manière plus rigoureuse à partir des données de la Figure 4-9.

Les différentes courbes de dissolution anodique du cuivre pour les échantillons de Ru_{hss} , $PtRu_{hss} 50:50$ et $PtRu_{alliage} 50:50$ se trouvent respectivement aux Figures 4-10, 4-11 et 4-12. Dans ces figures, le potentiel de déposition, E_d est de 0,26 en A et de 0,29 V en B. À la 4-10 B, les traces de voltampérométrie linéaire du Ru_{hss} montre un pic d'oxydation unique situé à 0,42V. La forme de ce pic ne change pas lorsque $t_d \geq 2h$. Ce pic est similaire à celui observé dans la littérature lors de la dissolution anodique du cuivre UPD déposé sur un substrat de ruthénium sur graphite [22]. Les traces de voltampérométrie linéaire obtenues lorsque le potentiel de déposition est plus négatif ($E_d = 0,26 \text{ V}$ à la 4-10 A) montrent un épaulement supplémentaire à $\sim 0,30 \text{ V}$ qui, par analogie avec le cas précédent, est attribué à la dissolution du Cu massif.

La courbe de dissolution anodique du cuivre déposé sur $PtRu_{hss}$ (Figure 4-11) est similaire à celle obtenue sur Ru_{hss} . En effet, à la 4-11 B, les traces de voltampérométrie linéaire du $PtRu_{hss}$ montre un pic d'oxydation unique situé à 0,42 V pour les temps de déposition plus grands que 0,3 h. De plus, la forme de ce pic ne change pas lorsque $t_d \geq 2h$. Pour des temps de déposition plus courts que 0,3 h, la trace de voltampérométrie linéaire du $PtRu_{hss}$ montre deux pics d'oxydation bien distincts alors que celle du Ru_{hss} n'en montrait qu'un seul. Les traces de voltampérométrie linéaire obtenues lorsque le potentiel de déposition est plus négatif ($E_d = 0,26 \text{ V}$ à la Figure 4-11 A) montre un

épaulement supplémentaire à $\sim 0,30$ V, similaire à ce qui a été observé précédemment sur Ru_{hss} . Ce pic est attribué à la dissolution du Cu massif à la surface du PtRu_{hss} . Le comportement du PtRu_{hss} ressemble à celui du Ru_{hss} .

En dépit de leur composition nominale identique (ratio Pt:Ru 50:50 dans les deux cas), les catalyseurs PtRu_{hss} et $\text{PtRu}_{\text{alliage}}$ ne réagissent pas de la même façon lors de la déposition du cuivre. En effet, les traces de voltampérométrie linéaire du $\text{PtRu}_{\text{alliage}}$ pour $E_d = 0,29$ V (Figure 4-12 B), comporte plusieurs pics (vers 0,40 et 0,51 V et épaulements (vers 0,62 V) répartis sur une large plage de potentiel. En fait, les traces de voltampérométrie linéaire de $\text{PtRu}_{\text{alliage}}$ s'apparentent à celles observées précédemment pour le Pt_{hss} et sont radicalement différentes de celles de PtRu_{hss} . Cette observation permet de conclure que la composition de la surface du PtRu_{hss} est différente de celle de $\text{PtRu}_{\text{alliage}}$ et que la première a plus en commun avec celle du ruthénium, alors que la seconde s'apparente plus à celle du platine. On verra au chapitre suivant que cette affirmation est corroborée par d'autres analyses.

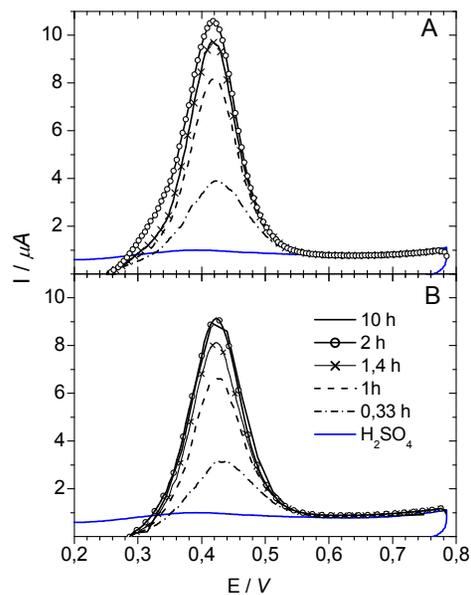


Figure 4-10. Courbes de dissolution anodique du cuivre déposé sur Ru_{hss} pour différents temps de déposition: A) $E_d = 0,26 \text{ V}$ B) $E_d = 0,29 \text{ V}$. Une portion du CV de l'échantillon dans H_2SO_4 0,5 M est montrée en bleu. La vitesse de balayage est de 2 mV/s. CuSO_4 2 mM + 0,5 M H_2SO_4 .

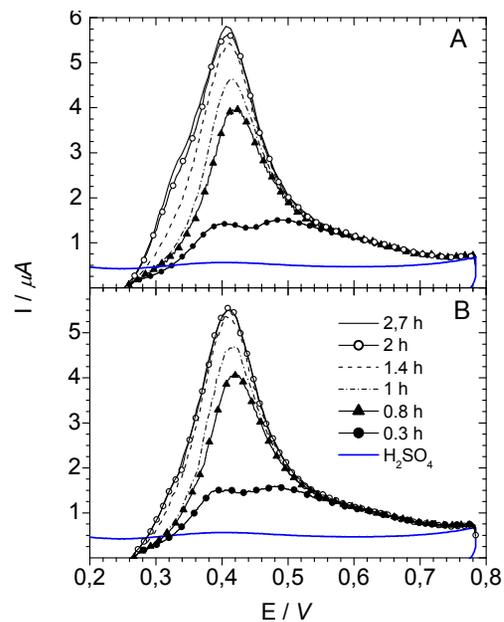


Figure 4-11. Courbes de dissolution anodique du cuivre déposé sur PtRu_{hss} pour différents temps de déposition: A) $E_d = 0,26 \text{ V}$ B) $E_d = 0,29 \text{ V}$. Une portion du CV de l'échantillon dans H_2SO_4 0,5 M est montrée en bleu. La vitesse de balayage est de 2 mV/s. CuSO_4 2 mM + 0,5 M H_2SO_4 .

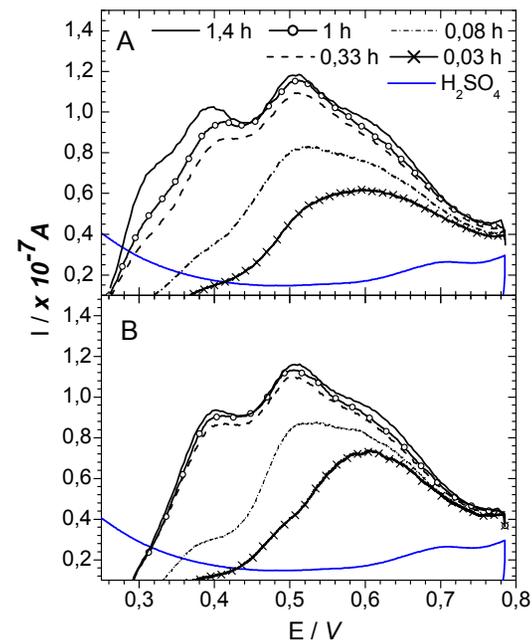


Figure 4-12. Courbes de dissolution anodique du cuivre déposé sur $\text{PtRu}_{\text{alliage}}$ pour différents temps de déposition: A) $E_d = 0,26 \text{ V}$ B) $E_d = 0,29 \text{ V}$. Une portion du CV de l'échantillon dans H_2SO_4 0,5 M est montrée en bleu. La vitesse de balayage est de 2 mV/s. CuSO_4 2 mM + 0,5 M H_2SO_4 .

Au début de la présente section une analyse détaillée des courbes de dissolution du cuivre déposé sur Pt_{hss} en fonction de E_d et de t_d nous a permis de définir $E_{d\ min}$ et $t_{d\ min}$, qui sont respectivement les valeurs de potentiel et de temps qu'il faut appliquer pour s'assurer que la formation de la monocouche de cuivre est complète. Dans le cas du Pt_{hss}, cette détermination est relativement aisée dans la mesure où le pic de courant lié à l'oxydation du cuivre massif est facile à identifier. Cependant, il en est autrement pour le Ru_{hss} et les catalyseurs de PtRu_{hss} et de PtRu_{alliage}, pour lesquels le pic de courant lié à l'oxydation du cuivre massif n'apparaît pas aussi nettement que sur le Pt_{hss}. Pour ces matériaux, il est donc plus difficile de déterminer la valeur de $E_{d\ min}$ par simple inspection visuelle des traces de voltampérométrie linéaire de dissolution du cuivre.

Pour déterminer $E_{d\ min}$, on a donc procédé comme il a été montré précédemment pour Pt_{hss}. La charge Q_{Cu} liée à l'oxydation du Cu à la surface des électrodes a été déterminée en fonction du temps de déposition pour les différents potentiels de déposition. Le CV de la même électrode dans l'électrolyte support ayant été récolté au préalable a servi de ligne de base pour l'intégration de Q_{Cu} . Les résultats de Q_{Cu} versus t_d à différents E_d sont respectivement présentés aux Figures 4-13, 4-14 et 4-15 pour le Ru_{hss}, le PtRu_{hss} 50:50, et PtRu_{alliage} 50:50. Dans le cas de Ru_{hss} et de PtRu_{hss} on distingue assez bien une plage de potentiel pour laquelle la charge obtenue lors de la dissolution anodique du cuivre (Q_{Cu}) est stable et n'augmente pas avec le temps de déposition (plateau). À des potentiels plus négatifs, la valeur de Q_{Cu} augmente constamment avec le temps de déposition. En revanche, dans le cas de PtRu_{alliage}, il est plus difficile de déterminer $E_{d\ min}$ par simple observation visuelle.

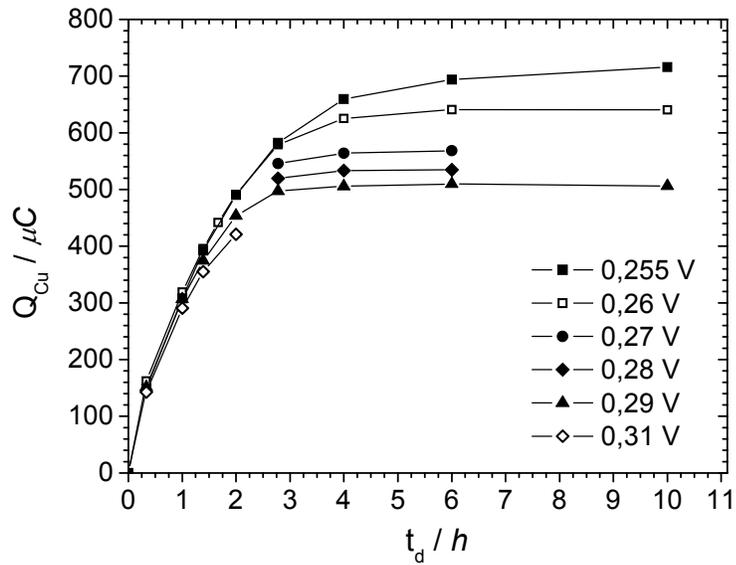


Figure 4-13. Évolution de la charge anodique correspondant à l'oxydation du Cu en fonction du temps de déposition pendant lequel l'électrode a été maintenue au potentiel E_d . Les valeurs de E_d ont été variées et sont indiquées sur la figure. Un échantillon de Ru_{hss} immobilisé dans une microélectrode à cavité a été utilisé. $CuSO_4$ 2 mM + 0,5 M H_2SO_4 .

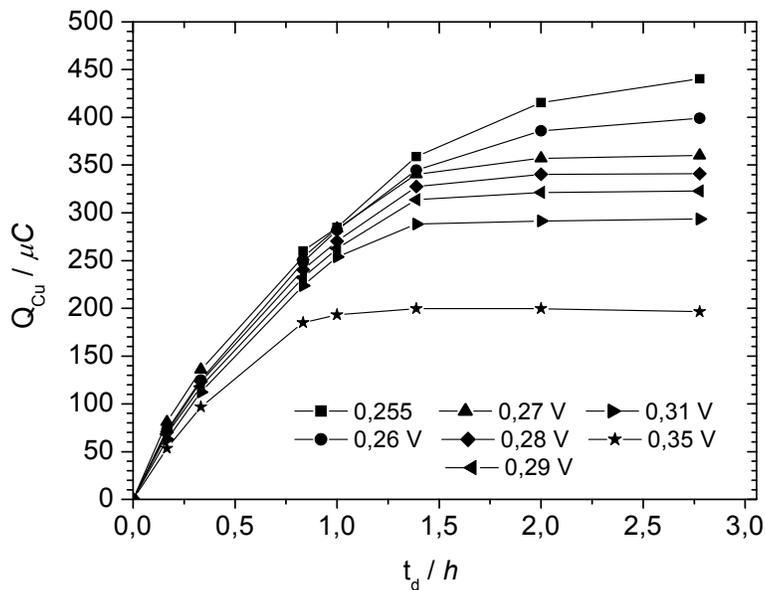


Figure 4-14. Évolution de la charge anodique correspondant à l'oxydation du Cu en fonction du temps de déposition pendant lequel l'électrode a été maintenue au potentiel E_d . Les valeurs de E_d ont été variées et sont indiquées sur la figure. Un échantillon de $PtRu_{hss}$ 50:50 immobilisé dans une microélectrode à cavité a été utilisé. $CuSO_4$ 2 mM + 0,5 M H_2SO_4 .

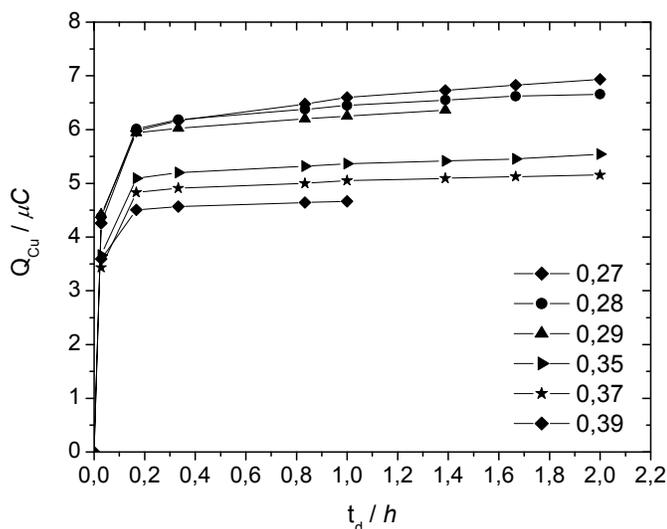
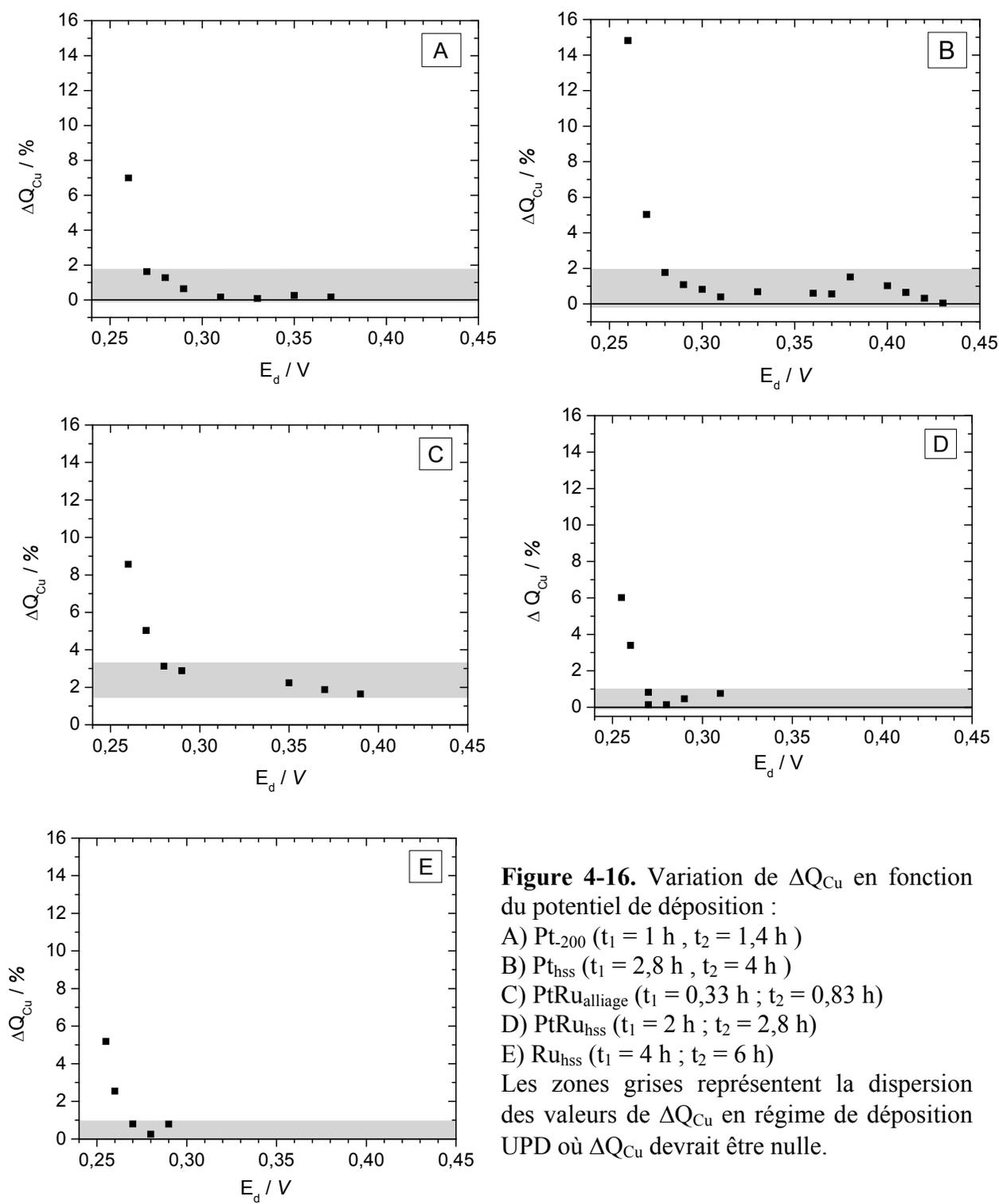


Figure 4-15. Évolution de la charge anodique correspondant à l'oxydation du Cu en fonction du temps de déposition pendant lequel l'électrode a été maintenue au potentiel E_d . Les valeurs de E_d ont été variées et sont indiquées sur la figure. Un échantillon de PtRu_{alliage} 50:50 immobilisé dans une microélectrode à cavité a été utilisé. CuSO₄ 2 mM + 0,5 M H₂SO₄.

Les données des graphiques Q_{Cu} vs t_d de chaque échantillon ont donc été retravaillées afin de mettre une détermination plus aisée de $E_{d\ min}$. Pour ce faire, le pourcentage de variation de la charge, ΔQ_{Cu} , qui est donnée par $\Delta Q_{Cu} = (Q_{Cu}(t_2) - Q_{Cu}(t_1)) * 100 / Q_{Cu}(t_1)$, a été calculé et tracée en fonction du potentiel de déposition. Les paramètres t_1 et t_2 représentent respectivement les temps en début et fin de plateau sur les graphiques de Q_{Cu} vs t . Les résultats sont présentés à la Figure 4-16 pour les cinq types de matériaux. Les valeurs de t_1 et de t_2 de chaque échantillon sont indiquées dans la légende de la Figure 4-16. Toutes les courbes montrent un comportement similaire. Lorsque le potentiel de déposition diminue à partir de sa valeur la plus positive, la valeur de ΔQ_{Cu} demeure stable et inférieure à 2-3%. C'est donc dire que, à ces potentiels de déposition, la charge liée à la dissolution du Cu varie peu avec le temps de déposition (plateau sur les graphiques Q_{Cu} vs t). Dans cette plage de potentiel, le cuivre se dépose sous la forme d'une monocouche (complète ou partielle) à la surface de l'échantillon. En revanche,

lorsque le potentiel de déposition diminue encore, la valeur de ΔQ_{Cu} augmente très rapidement, ce qui indique que la charge de dissolution du Cu augmente avec t_d . Dans cette plage de potentiel, du cuivre massif se dépose à la surface de l'échantillon. La valeur de $E_{d\ min}$ correspond au potentiel en deçà duquel la valeur de ΔQ_{Cu} augmente rapidement. Pour chaque échantillon, la valeur de $E_{d\ min}$ est visible à la Figure 4-16 : c'est le potentiel le plus positif dont ΔQ_{Cu} reste à l'intérieur de l'erreur sur cette mesure, cette dernière étant représentée graphiquement par la zone grise. À titre de rappel, ΔQ_{Cu} devrait être nul (plateau) aux potentiels plus positifs que $\sim 0,28\ V$, mais les données expérimentales sont dispersées de 2-3 % (zone grise, Figure 4-16), ce qui correspond à l'erreur sur ΔQ_{Cu} .

Les valeurs de $E_{d\ min}$ et de $t_{d\ min}$ pour chacun des catalyseurs sont résumées au Tableau 4-2. On observe que $E_{d\ min}$ est pratiquement le même pour tous les catalyseurs, soit $0,27\ V$. Il y a de petites variations pour Pt_{hss} et pour $PtRu_{alliage}$, pour lesquels $E_{d\ min}$ est de $0,28\ V$. Comme les mesures ont été faites par sauts de $10\ mV$, il est impossible d'être plus précis. Puisque le potentiel de déposition du cuivre (massif) est une valeur thermodynamique, il est normal d'observer la même valeur de $E_{d\ min}$ pour tous les substrats. Par contre, le temps de déposition varie beaucoup d'un échantillon à l'autre, ce qui est consistant avec les observations tirées de l'inspection visuelle des courbes de dissolution anodique des divers échantillons. On remarque que $t_{d\ min}$ est plus grand pour les catalyseurs à haute surface spécifique comme Pt_{hss} que pour le Pt à plus faible surface spécifique (Pt_{200}). Cette observation est également vérifiée si l'on compare la valeur de $t_{d\ min}$ pour les alliages de PtRu non-lixivie ($PtRu_{alliage}$) et ceux qui sont lixiviés ($PtRu_{hss}$). Également, pour le Ru_{hss} , $t_{d\ min}$ est très grand (4 h), ce qui est consistant avec les données de voltampérométrie cyclique obtenue précédemment (voir Figures 4-5 et 4-7). La déposition du cuivre semble être ralentie pour les électrodes de très grande porosité.



| catalyseur | $E_{d \text{ min}}$ | $t_{d \text{ min}}$ | $S_{\text{Cu UPD}}$ | S_{SIE} | $\Delta S_{\text{Cu-SIE}}$ | S_{HUPD} | $\Delta S_{\text{Cu-HUPD}}$ | Q_{Cu} |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------|
| | V | h | cm^2 | cm_{sr}^2 | % | cm^2 | % | C |
| Pt ₂₀₀ | 0,27 | 1 | 0,031 | 0,016 | 49% | 0,027 | 12% | 1,31E-05 |
| Pt _{hss} | 0,28 | 2,8 | 0,72 | 0,52 | 28% | 0,77 | -6% | 3,04E-04 |
| PtRu _{alliage} 50:50 | 0,28 | 0,33 | 0,015 | 0,018 | -23% | | | 6,17E-06 |
| | 0,27 | 0,33 | 0,025 | 0,026 | -5% | | | 1,04E-05 |
| PtRu _{hss} 50:50 | 0,27 | 2 | 0,85 | 0,31 | 63% | | | 3,55E-04 |
| Ru _{hss} | 0,27 | 4 | 1,35 | 1,17 | 14% | | | 5,69E-04 |

Tableau 4-2. Paramètres de déposition utilisés lors de la détermination de la charge qui correspond à la dissolution d'une monocouche de cuivre. Les valeurs de surface actives déterminées par impédance (SIE), intégration de la charge des pics UPD de l'hydrogène (HUPD) et dissolution anodique d'une monocouche de cuivre (Cu UPD) sont également données.

Cette conclusion pourrait s'expliquer par le temps qu'il faut aux ions cupriques pour diffuser dans les pores des matériaux, surtout dans le cas des catalyseurs à haute surface spécifique. Un calcul permet d'estimer le temps de diffusion requis pour traverser d'un bout à l'autre un pore de longueur égale à la profondeur de la cavité (50 μm). La longueur de diffusion $\delta = 5 \times 10^{-3} \text{ cm} = 2\sqrt{Dt}$, où D est le coefficient de diffusion et t le temps [1]. Les ions cuprates ont un coefficient de diffusion de $7,14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [27]. Le temps de diffusion calculé est de moins d'une seconde. Or, les temps requis pour la stabilisation du dépôt UPD sont nettement plus élevés, de l'ordre de 1 à 4 heures. Ces longs temps de formation de la monocouche de cuivre ne peuvent pas être imputés uniquement aux limitations diffusionnelles. La cinétique de déposition elle-même doit être en cause. L'exemple du platine broyé ayant une cinétique de déposition du cuivre très lente par rapport au platine massive nous montre que la nature chimique n'est pas en cause, puisque la surface du platine broyé est composée de platine métallique (voir chapitre suivant). La morphologie très irrégulière des catalyseurs broyés mécaniquement est fort probablement un facteur non négligeable de ralentissement de la déposition du cuivre.

L'analyse précédente a permis de définir la valeur de $E_{d \text{ min}}$ et de $t_{d \text{ min}}$ qu'il faut appliquer à chacun des catalyseurs pour parvenir à déposer une monocouche complète de Cu. Dans ces conditions, la valeur de Q_{Cu} correspond donc à la charge nécessaire pour oxyder une monocouche de Cu déposée à la surface du catalyseur. Les valeurs de Q_{Cu} déterminée pour chacun des catalyseurs sont données Tableau 4-2. De plus, il est connu que la charge spécifique associée à l'oxydation d'une monocouche de Cu sur le Pt est de $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. En utilisant cette valeur, on peut donc déterminer la surface active de chacun des catalyseurs. Les valeurs de surface active déterminée par dissolution d'une monocouche de Cu, $S_{\text{Cu UPD}}$ sont données au Tableau 4-2. Dans un cas idéal, la mesure de la surface active d'un catalyseur ne devrait pas dépendre de la méthode utilisée pour la déterminer. Les valeurs de surface active déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique, S_{SIE} , et par mesure de la charge d'adsorption des pics UPD de l'hydrogène, S_{HUPD} , sont données au Tableau 4-2. Pour le platine, la surface active déterminée par dissolution anodique du cuivre et par intégration des pics UPD de l'hydrogène est la même. La méthode par impédance donne une surface plus faible que les deux autres. Cette différence serait possiblement due au fait que l'impédance soit particulièrement sensible à l'adsorption d'impuretés à la surface de l'échantillon et cette particularité de la méthode a déjà été discutée à la section 4.3.

Comme il a été mentionné précédemment, la détermination de la surface active par intégration des pics UPD de l'hydrogène n'est pas possible sur les matériaux qui contiennent du ruthénium. En revanche, la comparaison entre les valeurs de surface active déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique, S_{SIE} , et par dissolution anodique d'une monocouche de cuivre ($S_{\text{Cu UPD}}$) est possible pour l'ensemble des matériaux. On note au Tableau 4-2, que le rapport $S_{\text{SIE}}/S_{\text{Cu UPD}}$ est parfois plus grand que 1 et parfois plus petit que 1. C'est donc que l'une des deux méthodes ne surévalue ni ne sous-évalue systématiquement la surface réelle. Il ne nous est pas possible de rationaliser ce comportement qui va dans les deux sens. Par contre, nous avons noté précédemment que, dans le cas du platine pur, la surface active déterminée par SIE est systématiquement plus petite que celle déterminée par les deux autres méthodes. De plus, on sait sur la base des traces de voltampérométrie linéaire lors de la dissolution du Cu que

les échantillons de PtRu_{alliage} ont possiblement plus d'atomes de platine à la surface que les échantillons de PtRu_{hss} (voir section 4.4.3). On aurait dès lors pu s'attendre à ce que le rapport $S_{SIE}/S_{Cu\text{ UPD}}$ des échantillons de PtRu_{alliage} soit inférieur à 1, ce qui n'est pas le cas.

En l'absence d'autres raisons, l'écart entre les surfaces obtenues par les deux méthodes est attribué aux erreurs inhérentes à ces mesures. Pour la méthode par Cu UPD, on compte en outre la sensibilité aux paramètres de déposition, l'erreur sur l'intégration de la charge, et l'erreur sur la valeur acceptée de $420\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Pour la méthode basée sur la SIE, l'erreur peut provenir de l'adsorption d'impuretés qui fait varier la valeur de capacitance mesurée et de l'erreur sur la valeur de référence $60\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Il faut souligner que les surfaces réelles des électrodes présentées dans le Tableau 4-2 varient d'un facteur 100. Même si l'écart entre les valeurs semble grand à première vue, les deux méthodes donnent des surfaces réelles du même ordre de grandeur et, en ce sens, la méthode de dissolution anodique du cuivre et celle par SIE donnent des résultats cohérents.

4.5. Validation de la méthode : SIE et calculs basés sur valeurs BET

Il est possible de déterminer la surface de catalyseur que peut contenir une microélectrode à cavité en utilisant la surface spécifique BET du matériau et le volume de la cavité. Pour valider les résultats obtenus avec la méthode basée sur la SIE, les valeurs de surface obtenues par mesures SIE et celles déterminées à partir de la valeur BET seront comparés. Cependant, cette comparaison restera limitée étant donné que les deux méthodes se fondent sur des principes très différents. Le principe de la mesure BET se fonde sur des interactions solide-gaz, tandis que la mesure de surface par SIE mesure la capacitance de la double couche électrique formée à l'interface solide-liquide.

Le cheminement est le suivant. À partir du volume de la cavité de $127\ \mu\text{m}$ de diamètre par $50\ \mu\text{m}$ de profondeur et de la densité du platine ($21,45\ \text{g}/\text{cm}^3$), la masse de platine maximale qui remplira totalement la cavité est calculée, ce qui donne $13,6\ \mu\text{g}$. Tel qu'il est effectué, ce calcul ne tient pas compte de la porosité du matériau, comme si la cavité

était remplacée par une rondelle massive de platine. Cette masse est ensuite convertie en surface en utilisant la valeur de surface BET du platine broyé mécaniquement soit $27 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui donne une surface de Pt_{hss} de $3,7 \text{ cm}^2$. Cette valeur sera dénotée $S_{\text{calc, BET}}$.

Le même calcul a été fait pour tous les catalyseurs dont la valeur BET a été mesurée. Dans le cas des catalyseurs de PtRu, une densité moyenne $16,95 \text{ g/cm}^3$ a été utilisée. Le graphique de la Figure 4-17 présente ces valeurs de surface calculées à partir des mesures de surface spécifique BET ($S_{\text{calc, BET}}$) en fonction des valeurs de surface trouvées par SIE (S_{SIE}). Comme on peut le constater sur cette figure, la méthode par calcul basée sur les valeurs BET surestime la surface de l'électrode. Ceci s'explique par deux raisons. Premièrement, la masse de platine mise dans la cavité est surestimée par le calcul. La raison est qu'en pratique, la masse de poudre insérée dans la cavité sera moindre que celle calculée sur la base de la densité du matériau puisque cette dernière ne tient pas compte de la porosité de l'échantillon. Deuxièmement, dans la mesure BET, le gaz a accès à des pores plus petits que la solution, donc la porosité des poudres mesurée par BET pourrait être supérieure à la porosité mesurée par une méthode électrochimique en milieu liquide. On note cependant que les valeurs de $S_{\text{calc, BET}}$ augmentent lorsque les valeurs de S_{SIE} croissent, bien que les données soient passablement dispersées. Ceci s'explique notamment par le fait que la méthode par calcul ne tient pas compte des variations de quantité de poudre insérées dans la cavité lors de son remplissage.

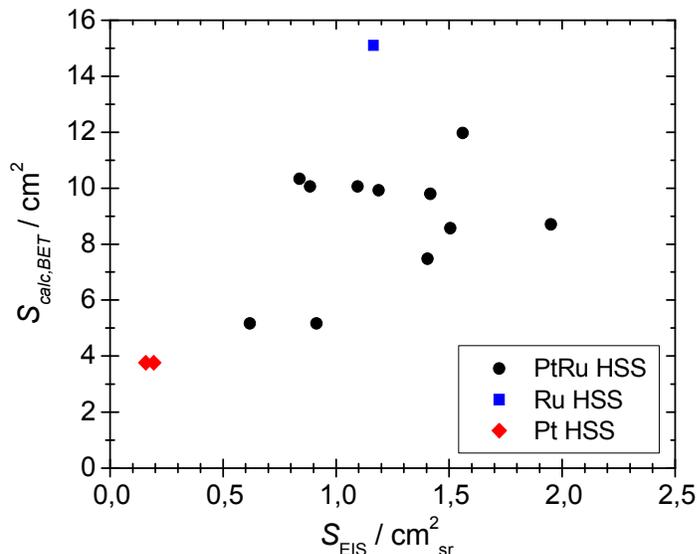


Figure 4-17. Surfaces réelles des microélectrodes à cavité remplies de différents catalyseurs obtenues par SIE et par calcul à partir des valeurs BET.

4.6. Exemple d'application de la méthode pour catalyseurs de PtRu et Ru

La dernière étape de la validation de la méthode de détermination de la surface réelle trouvée par SIE sera la suivante. Les voltampérogrammes de différents catalyseurs dont le courant a été normalisé par S_{SIE} (notation cm^2_{sr}) seront superposés. Des catalyseurs de différentes granulométries et de différentes compositions seront utilisés. Le Tableau 4-3 présente les valeurs de \bar{C}_{dl} et de S_{SIE} , ainsi que la surface BET des catalyseurs pour fin de comparaison. La Figure 4-18 montre les voltampérogrammes cycliques de différents échantillons de PtRu et d'un échantillon de Ru. Ces CVs ont été normalisés en utilisant les valeurs de surface réelle présentées dans le Tableau 4-3. On note que tous les CVs sont superposables, notamment dans la zone de potentiel qui s'étend de 0,3 à 0,8 V. La concordance entre les CV des catalyseurs PtRu à grande et petite surface spécifique est excellente même s'ils ont des surfaces BET très différentes. On note cependant certaines différences entre PtRu_{alliage} et PtRu_{hss}, notamment dans la zone UPD de l'hydrogène. Cependant, il est normal de voir une telle différence, car PtRu_{alliage} est un alliage et PtRu_{hss} est un composite multiphasé. De plus, comme il a été noté précédemment, les traces de voltampérométrie linéaire lors de la dissolution du Cu des échantillons de

PtRu_{alliage} semblent indiquer une concentration de surface en atomes de Pt plus importante que pour les échantillons de PtRu_{hss} (voir section 4.1.3), ce qui est en accord avec le fait que le CV de ces échantillons montrent des courants plus importants dans la zone de potentiel où l'hydrogène s'adsorbe à la surface du composé. Le Ru_{hss} est le matériau le plus différent des autres parce qu'il ne contient pas de platine et qu'il a la surface BET la plus élevée. Malgré cela, le CV du Ru_{hss} montre une excellente concordance avec ceux des autres matériaux.

| Électrode | SIE | | BET |
|--------------------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | \bar{C}_{dl} | S _{SIE} | m ² g ⁻¹ |
| | μF | cm ² _{sr} | |
| Ru _{hss} | 69,6 | 1,16 | 111 |
| PtRu _{alliage} 50:50 | 0,799 | 0,0133 | <1 |
| PtRu _{hss} 50:50 # 17 | 47,9 | 0,799 | 76 |
| PtRu _{hss} 50:50 # 18 | 70,5 | 1,17 | 73 |
| PtRu _{hss} 50:50 # 22 | 86,5 | 1,44 | 63 |

Tableau 4-3. Valeur de double couche moyenne et de surface active trouvées par impédance de différents catalyseurs contenant du Ru. La surface BET de ces mêmes composés est également indiquée.

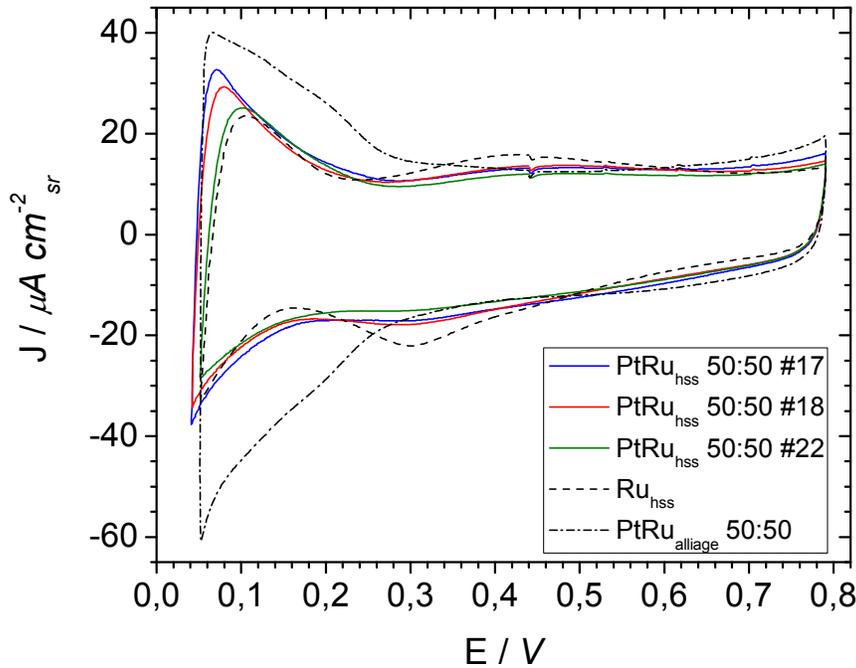


Figure 4-18. CV de différents matériaux de PtRu dont les courants ont été normalisés par la valeur de surface déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique, S_{SIE} . Le CV d'un échantillon de Ru_{hss} est également montré.

4.7. Estimation de la porosité de l'électrode

Des informations supplémentaires peuvent être déterminées à partir de la valeur de $R_{\Omega,p}$. Cette approche a été utilisée par le Candy *et al.* [28,29] pour obtenir des informations sur la structure des pores d'une électrode. Les résultats SIE des catalyseurs dans les microélectrodes à cavité seront exploités de façon similaire. Le volume total de la cavité occupé par les pores, $V_{tot,p}$, peut être évalué en considérant que les pores sont cylindriques :

$$R_{\Omega,p} = \frac{\rho l}{n\pi r_p^2} \times \frac{l}{l} = \frac{\rho l^2}{V_{tot,p}} \Rightarrow V_{tot,p} = \frac{\rho l^2}{R_{\Omega,p}} \quad (4-1)$$

Où le volume total des pores est $V_{tot,p} = n\pi r_p^2 l$. Par exemple, si les pores sont de longueur $l = 50 \mu\text{m}$ (profondeur de la cavité) pour une électrode dont la résistance des

pores $R_{\Omega,p}$ est 212 Ω et la résistivité spécifique³ $\rho = 4,46 \Omega\text{cm}$, le volume total occupé par les pores est de $5,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$. Par conséquent, la proportion de la cavité qui est occupée par des pores (remplis de solution) est :

$$\% = \frac{V_{\text{tot,p}}}{V_c} \quad (4-2)$$

Où V_c est le volume de la cavité ($6,33 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$). Pour cette électrode en particulier, la porosité est de 83 %. Il est aussi possible d'estimer le volume de poudre contenu dans la cavité, V_{poudre} , à partir des données de SIE.

$$V_{\text{poudre}} = V_c - V_{\text{tot,p}} \quad (4-3)$$

Toujours pour le même exemple, la poudre platine occupe un volume de $1,07 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$. Ce volume peut être converti en masse en utilisant la densité du platine ($d_{\text{Pt}} = 21,45 \text{ g cm}^{-3}$) :

$$M = V_{\text{poudre}} \times d_{\text{Pt}} \quad M = 2,3 \mu\text{g} \quad (4-4)$$

L'évaluation de la masse de platine obtenu de cette façon est plus réaliste que la masse calculée à l'aide du volume de cavité et de la densité du platine (13,6 μg). Le calcul qui vient d'être fait tient compte de la porosité de l'électrode. Par contre, la précision de cette approximation est limitée par le fait qu'elle est basée sur un modèle de pores cylindriques.

4.8. Incertitude reliée à la méthode

Comme il a été mentionné plus haut, la SIE offre l'avantage d'évaluer *in situ* la surface d'électrodes poreuses qui est accessible à l'électrolyte et ce, sans les détruire. L'écart type des valeurs des paramètres T_t , ϕ , et $R_{\Omega,p}$ obtenus par l'approximation des données expérimentales d'impédance est généralement de moins de 2 %. Cette valeur est faible, mais n'est pas représentative de l'incertitude sur la surface réelle obtenue par cette

³ La résistivité spécifique est l'inverse de la conductivité spécifique, soit $0,224 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Valeur tirée de LOBO, V. M. M. 1984. Electrolyte Solutions: Literature Data on Thermodynamic and Transport Properties Coimbra, Portugal.

méthode. En fait, l'incertitude provient de deux principaux facteurs. D'abord, la conversion de la capacitance de la double couche \bar{C}_{dl} en valeur de surface S_{SIE} est valide si et seulement si la valeur de capacitance spécifique C_{dl}^0 l'est aussi. Or, la valeur utilisée de $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ est aussi une valeur expérimentale et comporte sa propre incertitude. Ensuite, la forme de la relation de Brug (voir chapitre 2) qui permet la conversion de T_l en \bar{C}_{dl} implique qu'une petite variation de ϕ entraîne une grande variation de la valeur de \bar{C}_{dl} . Lorsque ϕ est près de 1, ceci est indicateur d'une expérience très bien réussie, où la surface du catalyseur est extrêmement propre ainsi que l'électrolyte. C'est le cas pour les catalyseurs de Pt_{hss} (Figure 4-2 B). Cependant, les catalyseurs de PtRu mesurés dans les mêmes conditions ont une valeur de ϕ plus faible (Figure 4-3 B). Il est donc difficile d'expliquer les valeurs de ϕ plus faibles par la présence d'impuretés. Par contre, le fait d'être en présence de matériaux si complexes avec des surfaces aussi irrégulières peut être une raison suffisante pour expliquer que la valeur de ϕ soit plus faible. Toutefois, les valeurs sont d'au moins de 0,85 et nous croyons que c'est plus qu'acceptable pour ce type de matériau. Donc, même si l'impédance donne une mesure précise de la capacitance de la double couche, l'incertitude sur la surface réelle S_{SIE} est beaucoup plus grande. Nous l'évaluons à environ 50 % au maximum, ce qui inclut toutes les sources d'incertitudes dont celles qui ne sont pas quantifiables, comme l'influence des impuretés. Toutefois, cette valeur est relativement faible compte tenu de la très grande surface spécifique des catalyseurs et des limitations intrinsèques à la détermination de la surface des catalyseurs par les autres méthodes.

4.9. Conclusion

Le présent travail de thèse se penche sur l'étude électrochimique de catalyseurs de granulométries différentes qui sont testés dans des microélectrodes à cavité. La détermination de la surface des électrodes est cruciale afin de déterminer l'activité intrinsèque des catalyseurs et de s'affranchir des différences de surface spécifique qui existent entre eux. La méthode proposée pour y arriver est basée sur la mesure par SIE de la capacitance de la double couche dans une solution d'acide sulfurique. Cette méthode est *in situ* puisqu'il s'agit d'une méthode électrochimique qui se fait simultanément au

nettoyage des électrodes. Dans cet électrolyte, une valeur de capacitance spécifique de $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ a été utilisée pour convertir la capacitance de la double couche en surface active. Cette valeur correspond à celle trouvée pour le Pt, le Ru et certains oxydes métalliques dans le même électrolyte.

En dépit de son incertitude assez élevée (50 %), la méthode par impédance reste la plus appropriée pour déterminer la surface active des catalyseurs préparés par broyage mécanique. Les autres méthodes connues pour mesurer la surface réelle se font en une étape supplémentaire et indépendante, requérant la plupart du temps un nouvel électrolyte. D'autres méthodes alternatives de détermination de surface réelle ont été testées sur les catalyseurs préparés par broyage mécanique. D'abord, l'intégration des pics UPD de l'hydrogène se limite uniquement aux catalyseurs de platine. Ensuite, la redissolution anodique du Cu demande de très longs temps de déposition, spécialement sur nos catalyseurs de haute surface spécifique ($t_{d \text{ min}}$ entre 0,33 et 4 heures). Le calcul de la quantité de poudre à partir des valeurs BET, quant à lui, ne tient pas compte de la variation de la quantité de catalyseur d'une cavité à l'autre et surévalue systématiquement la surface de l'électrode.

Cependant, ces méthodes alternatives ont été utilisées pour valider celle proposée dans la présente thèse. La méthode d'intégration des pics d'UPD de l'hydrogène montre une bonne concordance avec les valeurs de surface obtenue SIE. En effet, le ratio $S_{\text{EIS}}/S_{\text{HUPD}}$ demeure plus grand que 0,75 pour les différents types de platine (Tableau 4-1). Ensuite, la méthode de redissolution anodique du cuivre donne des surfaces qui sont toujours du même ordre de grandeur de celles obtenues par SIE. Il y a un écart entre S_{CuUPD} et S_{IE} qui est inférieur à 50 % dans la plupart des cas. Finalement, les valeurs de surface calculées à partir de la valeur BET confirment que l'ordre de grandeur des surfaces trouvées par SIE est bon. Toutefois, cette dernière méthode de calcul surestime systématiquement la surface des catalyseurs.

En conclusion, c'est par des mesures de SIE dans l'acide sulfurique que la surface réelle de nos électrodes sera déterminée. De cette façon, nous serons à même de caractériser

l'activité intrinsèque de nos catalyseurs pour l'électro-oxydation de l'éthanol, malgré le fait que leur surface spécifique et leur composition soient très différentes.

4.10. Références

- [1] BARD, A. J. et L. R. FAULKNER. 2001. Electrochemical Methods: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [2] LASIA, A. 2006. «On the mechanism of the hydrogen absorption reaction», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 593, p.159-166.
- [3] LASIA, A., 2002, «Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Hydrogen Adsorption, Evolution and Absorption into Metals» dans Modern Aspects of Electrochemistry, CONWAY, B. E. et R. E. WHITE, Vol. 35, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, p. 1-49.
- [4] BIRSS, V., *et al.* 1984. «Electron Microscopy Study of Formation of Thick Oxide Films on Ir and Ru Electrodes», Journal of the Electrochemical Society, vol. 131, p.1502-1510.
- [5] JUODKAZYTĖ, J., *et al.* 2007. «Difference between surface electrochemistry of ruthenium and RuO₂ electrodes», Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 85, p.194-201.
- [6] EL-AZIZ, A. M., L. A. KIBLER et D. M. KOLB. 2002. «The potentials of zero charge of Pd(1 1 1) and thin Pd overlayers on Au(1 1 1)», Electrochemistry Communications, vol. 4, p.535-539.
- [7] PAJKOSSY, T. et D. M. KOLB. 2001. «Double layer capacitance of Pt(111) single crystal electrodes», Electrochimica Acta, vol. 46, p.3063-3071.
- [8] EL-AZIZ, A. M., *et al.* 2006. «Potential of zero free charge of Pd overlayers on Pt(1 1 1)», Electrochimica Acta, vol. 51, p.2518-2522.
- [9] TRASATTI, S. et O. A. PETRII. 1991. «Real surface area measurements in electrochemistry», Pure Applied Chemistry, vol. 63, p.711-734.
- [10] MARTIN, M. H., Étude de l'adsorption et de l'absorption de l'hydrogène dans le palladium en milieu alcalin, Chimie, Vol. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 2010, p. 173.
- [11] TREMBLAY, M.-L., *et al.* 2010. «Determination of real surface area of powdered material contained in cavity microelectrode: application of EIS», Electrochimica Acta, vol. 55, p.6283-6391.

- [12] CLAVILIER, J., *et al.* 1996. «Comparison of electrosorption at activated polycrystalline and Pt(531) kinked platinum electrodes: surface voltammetry and charge displacement on potentiostatic CO adsorption», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 404, p.281-289.
- [13] PELL, W. G., A. ZOLFAGHARI et B. E. CONWAY. 2002. «Capacitance of the double-layer at polycrystalline Pt electrodes bearing a surface-oxide film», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 532, p.13-23.
- [14] HARRINGTON, D. A. et B. E. CONWAY. 1987. «Kinetic theory of the open-circuit potential decay method for evaluation of behaviour of adsorbed intermediates: Analysis for the case of the H₂ evolution reaction», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 221, p.1-21.
- [15] HAMELIN, A. et L. STOICOVICIU. 1987. «Study of gold low index faces in KPF₆ solutions : Part I. Experimental behaviour and determination of the points of zero charge», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 234, p.93-105.
- [16] VALETTE, G. 1989. «Double layer on silver single crystal electrodes in contact with electrolytes having anions which are slightly specifically adsorbed : Part III. The (111) face», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 269, p.191-203.
- [17] PAJKOSSY, T. et D. M. KOLB. 2008. «Anion-adsorption-related frequency-dependent double layer capacitance of the platinum-group metals in the double layer region», Electrochimica Acta, vol. 53, p.7403-7409.
- [18] CONWAY, B. E., *et al.* 1973. «Ultrapurification of water for electrochemical and surface chemical work by catalytic pyrodistillation», Analytical Chemistry, vol. 45, p.1331-1336.
- [19] FELIU, J. M., *et al.* 1994. «New information on the unusual adsorption states of Pt(111) in sulphuric acid solutions from potentiostatic adsorbate replacement by CO», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 372, p.265-268.
- [20] MORIN, S., H. DUMONT et B. E. CONWAY. 1996. «Evaluation of the effect of two-dimensional geometry of pt single-crystal faces on the kinetics of upd of h using impedance spectroscopy», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 412, p.39-52.
- [21] NAGEL, T., N. BOGOLOWSKI et H. BALTRUSCHAT. 2006. «Towards a determination of the active surface area of polycrystalline and nanoparticle electrodes by Cu upd and CO oxidation», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 36, p.1297-1306.

- [22] GREEN, C. L. et A. KUCERNAK. 2002. «Determination of the Platinum and Ruthenium Surface Areas in Platinum-Ruthenium Alloy Electrocatalysts by Underpotential Deposition of Copper. I. Unsupported Catalysts», Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, p.1036-1047.
- [23] GREEN, C. L. et A. KUCERNAK. 2002. «Determination of the Platinum and Ruthenium Surface Areas in Platinum-Ruthenium Electrocatalysts by Underpotential Deposition of Copper. 2. Effect of Surface Composition on Activity», Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, p.11446-11456.
- [24] TRASATTI, S. et O. A. PETRII. 1992. «Real surface area measurements in electrochemistry», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 327, p.353-376.
- [25] BOCKRIS, J. O. M. et T. OTAGAWA. 1984. «The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites», Journal of the Electrochemical Society, vol. 131, p.290-302.
- [26] GAVRILOV, A. N., *et al.* 2007. «Pt-Ru electrodeposited on gold from chloride electrolytes», Electrochimica Acta, vol. 52, p.2775-2784.
- [27] LIDE, D. R. et H. P. R. FREDERIKSE. 1993-1994. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, London.
- [28] CANDY, J.-P., *et al.* 1981. «The characterization of porous electrodes by impedance measurements», Electrochimica Acta, vol. 26, p.1029-1034.
- [29] CANDY, J. P., *et al.* 1982. «The pore texture of raney-nickel determined by impedance measurements», Electrochimica Acta, vol. 27, p.1585-1593.

CHAPITRE 5. ÉLECTRO-OXYDATION DE L'ÉTHANOL PAR LE PLATINE, LE RUTHÉNIUM ET LES CATALYSEURS DE PtRu

Le présent chapitre traite des catalyseurs de Pt, Ru et PtRu préparés par broyage mécanique. Le Pt et le Ru, qui servent de matériaux de référence, ont été préparés avec un agent de broyage (MgH_2) pour en faire des catalyseurs à haute surface spécifique (respectivement noté Pt_{hss} et Ru_{hss}). Trois types de catalyseurs de PtRu ont été synthétisés. Le premier type regroupe les matériaux de PtRu qui ont été préparés avec MgH_2 pour en faire des catalyseurs à haute surface spécifique ($PtRu_{hss}$). Il y a cinq compositions nominales pour ce type de catalyseur, soit $PtRu_{hss}$ 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80. Le deuxième type de catalyseurs est constitué par les PtRu broyés sans agent de broyage. Ces alliages monophasés seront notés $PtRu_{alliage}$ ¹. Ceux-ci ont les compositions nominales suivantes : $PtRu_{alliage}$ 75:25, 50:50, 20:80. Enfin, le dernier groupe de catalyseurs sont des mélanges des deux catalyseurs de référence (Pt_{hss} et Ru_{hss}) qui ont été mélangés dans un mortier. Ce dernier type de catalyseur sera noté $Pt_{hss}+Ru_{hss}$ et a été préparé selon les proportions nominales suivantes : 50:50, 75:25.

Le chapitre débute par la revue de la caractérisation physico-chimique exhaustive des matériaux. Ensuite, les sections 5.2 et 5.3 font l'interprétation du voltampérogramme cyclique ainsi que de la courbe de chronoampérométrie obtenus avec une électrode de platine dans l'éthanol². Cette étape est nécessaire à la compréhension des résultats d'électrocatalyse de l'oxydation de l'éthanol qui sont traités ensuite. L'activité électrocatalytique des différents matériaux de PtRu pour l'oxydation de l'éthanol sera évaluée en ayant recours à deux paramètres, soit le potentiel seuil de la réaction (E_s , section 5.4) et la densité de courant mesurée à potentiel constant (J , section 5.5). Finalement, ces deux paramètres électrochimiques seront mis en relation avec les

¹ Les catalyseurs $PtRu_{hss}$ sont aussi des alliages et ils sont composés de plusieurs phases cristallographiques. Pour les distinguer des alliages monophasés préparés sans agent de broyage, la terminologie « haute surface spécifique » ou « composite » sera utilisée dans le présent ouvrage.

² Les mesures dites « dans l'éthanol » sont toujours faites à une concentration de 1 M dans 0,5 M H_2SO_4

caractéristiques physico-chimiques de chacun des trois types de matériaux pour en dégager des conclusions.

5.1. Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs de PtRu préparés par broyage mécanique

La procédure de préparation des catalyseurs de PtRu par mécanosynthèse a été développée par Marie-Chantal Denis dans le cadre de ses travaux de maîtrise et de doctorat. La caractérisation complète de ces catalyseurs est disponible dans sa thèse ainsi que dans les publications qui en ont découlées [1-5]. Cependant, puisqu'il est important de bien comprendre la microstructure de ces catalyseurs afin d'expliquer leur comportement en catalyse, un résumé de la caractérisation est exposé dans la présente section. Les tableaux 5-1 et 5-2 résument les conditions de broyage ainsi que les caractéristiques physico-chimiques provenant des analyses BET, SPX et DRX effectuées sur ces divers matériaux.

D'abord, les composés de PtRu qui ont été préparés sans l'ajout d'un agent de broyage [3,5] (ayant pour rôle d'augmenter la porosité) ont effectivement une surface spécifique assez faible. La surface BET a été mesurée et est de moins de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ (tableau 5-1). La diffraction des rayons X (tableau 5-2) de ces catalyseurs révèlent qu'il s'agit de composés monophasés, donc des alliages (d'où leur notation PtRu_{alliage}). L'analyse Rietveld des patrons de diffraction des rayons X des échantillons Pt:Ru 50:50 et 75:25 indiquent qu'ils sont majoritairement composés d'une phase fcc. La composition en platine de cette phase est respectivement de 48 et de 70 % at., ce qui est très proche de la composition nominale. Pour ce qui est de l'échantillon Pt:Ru 20:80, il est composé principalement d'une structure hcp contenant 18 % at. de Pt et d'une petite quantité de phase amorphe.

À 1000°C , le diagramme de phase du système binaire Pt-Ru (figure 5-1) montre une zone de solubilité où le Ru est soluble dans la maille fcc du Pt. Cette zone s'étend de 38 à 100 at.% de Pt. Pour des concentrations plus faibles en platine, il y a une zone d'immiscibilité où les phases fcc et hcp coexistent. Selon le diagramme de phase, les échantillons Pt:Ru

50:50 et 75:25 devraient être composés uniquement d'une phase fcc, et c'est ce qui est observé par analyse DRX. Il existe également une zone de solubilité de Pt dans la maille hexagonale compacte (hcp) du Ru qui s'étend de 0 à ~20 % at. de Pt. Le catalyseur de Pt:Ru 20:80 devrait se situer au début de la zone de coexistence entre les phases hcp et fcc. Ce qui est trouvé par diffraction des rayons X est conforme à la prédiction du diagramme de phase. De plus, l'analyse Rietveld de ces composés révèle que la taille des cristallites de ces trois catalyseurs est inférieure à 15 nm.

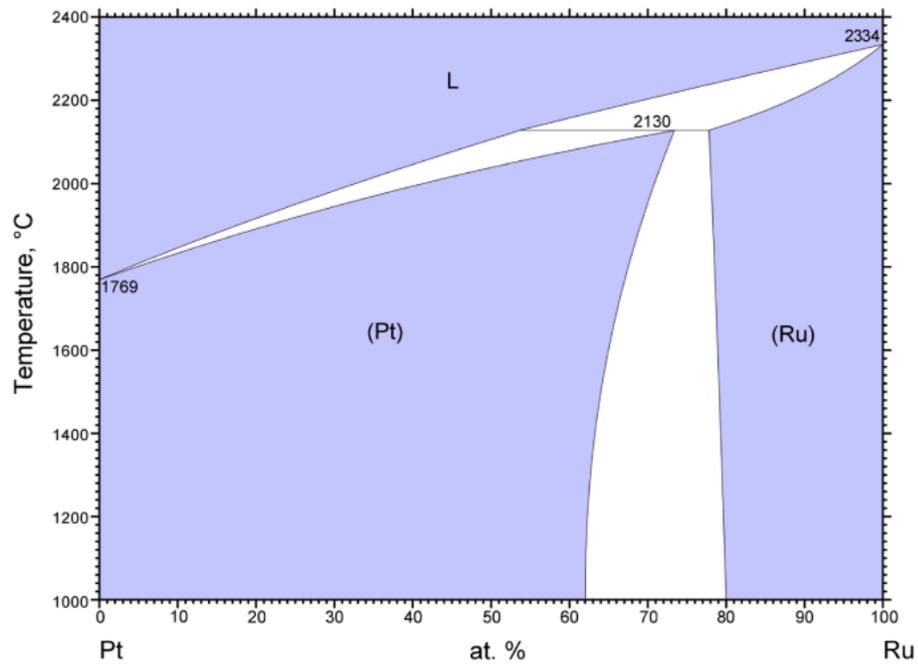


Figure 5-1. Diagramme de phase de PtRu [6].

| Composition nominale | | Conditions de broyage | | BET | Analyse de surface |
|----------------------|-----|-----------------------|------------------------|-------------------|--------------------|
| Pt | Ru | ratio B/P | Ratio molaire | m ² /g | ratio Pt / Pt+ Ru |
| | | | Pt:Ru:MgH ₂ | | |
| 100 | 0 | 10/1 | 1 : 3 | 28 | n.a. |
| 0 | 100 | 10/1 | 1 : 3 | 111 | n.a. |
| 50 | 50 | 4/1 | 1 : 1 : 6 | 64 | 0,52 |
| 50 | 50 | 4/1 | 1 : 1 : 8 | 74 | 0,58 |
| 50 | 50 | 10/1 | 1 : 1 : 8 | 76 | 0,52 |
| 50 | 50 | 12/1 | 1 : 1 : 8 | 73 | 0,47 |
| 50 | 50 | 10/1 | 1 : 1 : 6 | 62 | 0,50 |
| 50 | 50 | 10/1 | 1 : 1 : 6 | 63 | 0,50 |
| 80 | 20 | 10/1 | 1,6 : 0,4 : 6 | 38 | 0,81 |
| 60 | 40 | 10/1 | 1,2 : 0,8 : 6 | 55 | 0,60 |
| 40 | 60 | 10/1 | 0,8 : 1,2 : 6 | 72 | 0,44 |
| 20 | 80 | 10/1 | 0,4 : 1,6 : 6 | 88 | 0,20 |
| 20 | 80 | 4/1 | sans MgH ₂ | 0,56 | 0,18 |
| 50 | 50 | 4/1 | sans MgH ₂ | 0,45 | 0,48 |
| 75 | 25 | 4/1 | sans MgH ₂ | 0,46 | 0,70 |

Tableau 5-1. Conditions de broyage et caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs de Pt, Ru et PtRu préparés par broyage mécanique. Ratio B/P est le ratio massique de bille/poudre. Tiré de [2,5,7]

| Composition nominale | | | Données cristallographiques provenant de l'analyse DRX | | | | | | | | | | |
|----------------------|-----|---------------------------|--|-----|-------------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|------------------------|
| Conc. % at. | | ajout MgH ₂ | Conc. % at. | | paramètres de maille (Å) (a ou a/c) | | | taille des cristallites (nm) | | | % at. de la phase** | | |
| Pt | Ru | | Pt | Ru | PtRu fcc | Ru hcp _{micro} | Ru hcp _{nano} | PtRu fcc | hcp _{micro} | hcp _{nano} | PtRu fcc | Ru hcp _{micro} | Ru hcp _{nano} |
| 100 | 0 | oui | 100 | 0 | 3,92 | n.a. | n.a. | 5 | n.a. | n.a. | 100 | 0 | 0 |
| 0 | 100 | oui | 0 | 100 | n.a. | 2,71/4,28 | 2,71/4,30 | n.a. | 43 | 3 | 0 | 7 | 93 |
| 50 | 50 | oui | 47 | 53 | 3,89 | 2,71/4,28 | 2,71/4,30 | 3 | 43 | 3 | 62 | 12 | 26 |
| 50 | 50 | oui | 44 | 56 | 3,90 | 2,71/4,28 | 2,71/4,30 | 3 | 44 | 3 | 57 | 19 | 24 |
| 50 | 50 | oui | 47 | 53 | 3,90 | 2,71/4,28 | 2,71/4,30 | 3 | 40 | 3 | 58 | 3 | 39 |
| 50 | 50 | oui | 44 | 56 | 3,90 | 2,71/4,28 | 2,71/4,30 | 3 | 40 | 3 | 57 | 1 | 42 |
| 50 | 50 | oui | 47 | 53 | 3,89 | 2,71/4,28 | 2,71/4,30 | 3 | 40 | 3 | 63 | <1 | 36 |
| 50 | 50 | oui | 46 | 54 | 3,89 | n.a. | 2,71/4,30 | 3 | n.a. | 3 | 63 | 0 | 37 |
| 80 | 20 | oui | 77 | 23 | 3,91 | n.a. | 2,71/4,30 | 4 | n.a. | 3 | 90 | 0 | 10 |
| 60 | 40 | oui | 55 | 45 | 3,90 | n.a. | 2,71/4,30 | 3 | n.a. | 3 | 69 | 0 | 31 |
| 40 | 60 | oui | 38 | 62 | 3,89 | n.a. | 2,71/4,30 | 3 | n.a. | 3 | 55 | 0 | 45 |
| 20 | 80 | oui | 18 | 82 | 3,88 | 2,72/4,35* | 2,71/4,30 | 3 | 3 | 3 | 22 | 53 | 25 |
| 20 | 80 | non | 18 | 82 | n.a. | n.a. | 2,72/4,36* | n.a. | n.a. | 12 | 0 | 0 | 100 |
| 50 | 50 | non | 48 | 52 | 3,87 | n.a. | n.a. | 13 | n.a. | n.a. | 100 | 0 | 0 |
| 75 | 25 | non | 70 | 30 | 3,89 | n.a. | n.a. | 14 | n.a. | n.a. | 100 | 0 | 0 |

* phase Ru hcp contenant du Pt

** Pt et Ru confondus

n.a. = non applicable

Tableau 5-2. Microstructure des catalyseurs de Pt, Ru et PtRu préparés par broyage mécanique. Informations tirés des références [2,5,7].

Le deuxième type de catalyseur est le composite de PtRu ayant une haute surface spécifique (noté PtRu_{hss}). Ceux-ci ont été préparés en ajoutant un agent de broyage (MgH₂) aux éléments de départ. Cet agent de broyage a par la suite été lixivié une fois le broyage complété. Il a pour effet d'augmenter la surface spécifique des catalyseurs jusqu'à des valeurs typiques de 70 m²/g [2]. Toutefois, comme le montre les données du Tableau 5-1, la surface spécifique dépend de la composition Pt:Ru et des conditions de broyage, si bien que la surface BET des échantillons étudiés dans la présente thèse varie entre 38 et 88 m²/g. Dans les travaux précédents, il a été démontré qu'une quantité minimale de MgH₂ est requise pour augmenter la surface spécifique de façon significative, soit 1:1:6 Pt:Ru:MgH₂. Cependant, la proportion relative de MgH₂ ne doit pas être trop augmentée car, si la surface BET est augmentée de façon notable par l'agent de broyage, le taux d'alliage est par contre diminué. En effet, il n'est pas possible de faire un alliage de PtRu pur (monophasé) lorsque le MgH₂ est ajouté au broyage. Les catalyseurs de PtRu_{hss} sont donc des composites (par opposition aux alliages monophasés). Il a été déterminée en DRX que les PtRu_{hss} contiennent trois phases : une phase fcc de Pt:Ru, une phase hcp de Ru avec des cristallites nanométriques (< 4 nm, ci-après identifiée Ru hcp_{nano}) et une autre phase hcp de Ru ayant des cristallites un peu plus gros (>30 nm, ci après identifiée Ru hcp_{micro} bien qu'il s'agisse encore de cristallites nanométriques). En variant la quantité de Pt, Ru et MgH₂, ainsi que le ratio massique bille/poudre, il est possible de varier la proportion de ces trois phases, ainsi que la composition de la phase fcc [2,7]. La proportion de chacune de ces trois phases (fcc, Ru hcp_{micro}, Ru hcp_{nano}) pour chaque catalyseur est présenté au tableau 5-2.

Pour faire un lien entre la microstructure des catalyseurs et leur comportement électrochimique, la surface des catalyseurs doit aussi être caractérisée. Ceci a été fait par des mesures SPX qui sont résumées dans le tableau 5-1. Ces travaux ont permis de mettre en évidence un léger enrichissement de la surface en platine par rapport au cœur du matériau. Ceci est visible au tableau 5-1 par le ratio Pt/(Pt + Ru) qui représente la proportion de Pt et de Ru à la surface des catalyseurs. Ce dernier est, le plus souvent, un peu plus élevé que le ratio nominal. De plus, dans tous les cas, le platine est sous forme métallique tandis que le ruthénium se trouve dans l'un ou l'autre des trois

états d'oxydation suivants: Ru(0), Ru(IV) et Ru(VI) [1]. Finalement, une corrélation directe a été trouvée entre la quantité d'atomes dans la phase Ru hcp_{nano} et le taux d'oxygène trouvé en surface par SPX.

La figure 5-2 montre un schéma de la surface idéalisée des catalyseurs de PtRu_{hss}, telle qu'elle a pu être construite suite aux travaux cités plus haut. Les cristallites sont représentées par des cercles, les petits évoquant les phases de PtRu fcc et de Ru hcp_{nano} (dont les cristallites sont plus petits que 4 nm), tandis que le plus grand cercle évoque la phase de Ru hcp_{micro} (dont les cristallites sont plus grands, de l'ordre de 30 nm). La présence d'oxyde à la surface des deux phases de Ru hcp est suggérée par le trait rouge épais. Il est important de comprendre que le SPX sonde environ 3 à 6 nm de profondeur, soit une distance 1 à 1,5 fois plus grande que le diamètre des plus petites cristallites, mais reste tout de même inférieure au diamètre des plus grosses cristallites de Ru hcp_{micro}. Ceci est d'ailleurs à l'origine de la différence trouvée entre le ratio Pt/Pt+Ru de surface et la proportion de Pt et de Ru qu'on trouve par DRX [7]. À l'aide de ce schéma, il est facile de comprendre qu'en augmentant la proportion de la phase Ru hcp_{nano}, on augmente la proportion d'oxyde mesurée en surface par le SPX.

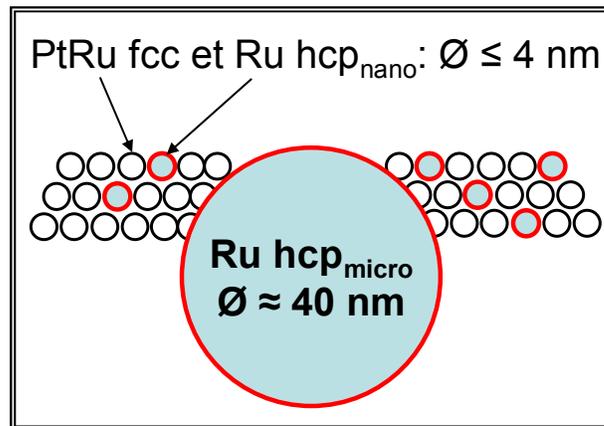


Figure 5-2. Représentation idéalisée de la surface des catalyseurs de PtRu_{hss}. Cercles blancs : cristallites fcc de PtRu, cercles turquoise : cristallites Ru hcp, ligne rouge : oxyde de Ru.

Finalement, le dernier type de catalyseur étudié consiste en des mélanges de Pt et Ru, tous deux ayant été broyés séparément en présence de MgH_2 . Les mélanges (notés $Pt_{hss}+Ru_{hss}$ afin de suggérer que ce sont des mélanges de poudres préalablement broyées) ont été préparés en les mélangeant au pilon et mortier dans des proportions de 50:50 et 75:25 Pt:Ru. Pt_{hss} est composé d'une seule phase fcc dont les nanocristallites font 5 nm et sa surface BET est $27m^2/g$. Ru_{hss} , quant à lui, est composé de 93 % massique de la phase Ru hcp_{nano} et de 7 % de Ru hcp_{micro} [7]. Sa surface BET est $111 m^2/g$. Comme il s'agit d'une méthode de mélange peu énergétique, les caractéristiques physico-chimiques des mélanges n'ont pas fait l'objet d'une détermination indépendante. Dans ce cas, il a été supposé que les caractéristiques physico-chimiques des mélanges $Pt_{hss}+Ru_{hss}$ étaient données par une combinaison linéaire des caractéristiques physico-chimiques des éléments constitutifs du mélange (soit Pt_{hss} et Ru_{hss}).

5.2. Interprétation du voltampérogramme cyclique du platine dans l'éthanol

Le voltampérogramme de l'électro-oxydation de l'éthanol sur le platine est comparé avec celui du platine en absence d'éthanol (acide sulfurique 0,5 M) à la figure 5-3. Habituellement, le balayage vers des potentiels négatifs donne des courants de réduction (négatifs) en voltampérométrie cyclique, comme sur le CV du platine dans l'acide sulfurique montré à la figure 5-3 A. De la même façon, des courants d'oxydation (positifs) sont obtenus en balayage vers les potentiels plus positifs. Cependant, le CV de la même électrode dans l'éthanol donne des courants d'oxydation (positifs) dans les deux sens de balayage (figure 5-3 B). L'interprétation de ce CV doit être effectuée en observant en parallèle le CV du Pt dans l'acide sulfurique [8], ce CV étant indicatif de l'état de surface du Pt aux différents potentiels. À titre de rappel, les trois zones de potentiel d'importance pour le platine dans l'acide sulfurique sont identifiées à la figure 5-3 A : la zone où la déposition de l'hydrogène UPD survient (H UPD), la zone de la double couche et finalement la zone de formation et de réduction de l'oxyde de platine.

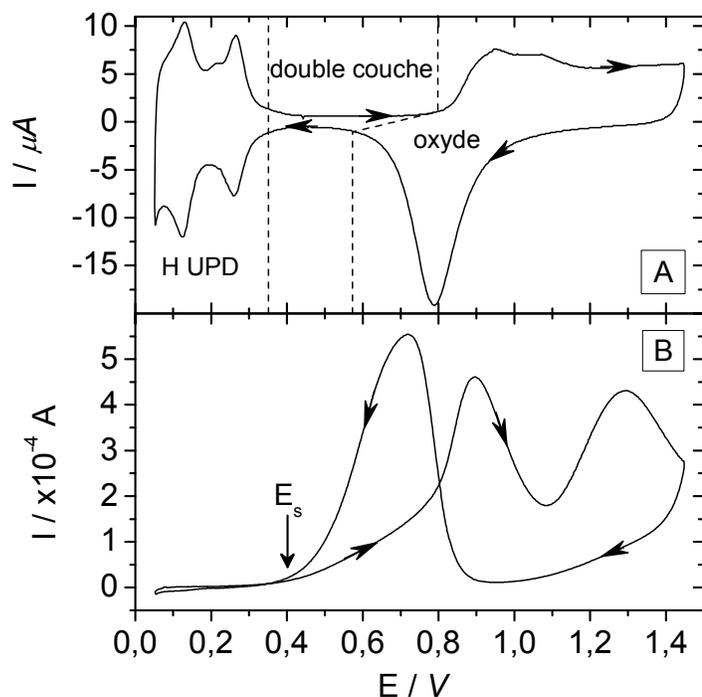


Figure 5-3. CV du platine dans 0,5 M H₂SO₄ (A) et dans 0,5 M H₂SO₄ + 1M d'éthanol (B). Électrode massive de platine polycristalline, 50 mV/s. Les flèches sur la courbe indiquent le sens du balayage de potentiel.

Dans l'explication qui suit, l'interprétation du CV dans l'éthanol (figure 5-3 B) suivra le sens d'un balayage de potentiel de 0,05 V jusqu'à 1,45 V (balayage « aller »), suivi du balayage de retour où le potentiel diminue jusqu'à 0,05 V. Aux potentiels plus négatifs, soit dans la zone de potentiels où les H UPD sont observés sur Pt, il y a compétition entre l'adsorption de l'éthanol et de l'hydrogène. Lorsqu'il y a adsorption de molécules d'éthanol, celle-ci est dissociative [9,10], si bien que la surface est contaminée par des produits de décomposition de l'éthanol (CO, C₁H_x et C₂H_y) fortement adsorbés à des potentiels inférieurs à ~0,35 V, [8,11-16]. Toutefois, à ces potentiels, il n'y a pas d'oxydation massive de l'éthanol (et donc il n'y a pas de génération d'un courant important) puisque les sites d'adsorption sont bloqués par les produits de décomposition. La surface restera ainsi empoisonnée jusqu'à ce que le potentiel atteigne une valeur seuil où l'énergie est suffisante pour les oxyder (*onset potential* en anglais, sera noté E_s pour potentiel seuil de réaction). Ce potentiel se trouve dans la zone où le platine ne subit aucune réaction faradique dans l'électrolyte support (zone « double couche », figure 5-3

A). À partir de ce potentiel E_s , le CV du Pt en présence d'éthanol montre une augmentation de courant et celui-ci augmente avec le potentiel pour former un pic dont le maximum est à $\sim 0,9$ V. La diminution du courant suite au maximum du pic est due à la formation de PtO qui est un mauvais catalyseur pour l'oxydation de l'éthanol [8]. Vers 1,1 V, l'oxydation de l'éthanol reprend pour former un 2^e pic, puis diminue une seconde fois qui est attribuable au fait que la catalyse est inhibée lorsque l'oxyde de platine recouvre la surface [17]. Dans ce cas, il n'y a plus de site de platine disponibles pour l'adsorption de l'éthanol.

Lors du balayage en sens inverse, le platine est sous forme de PtO et ne catalyse pas la réaction d'oxydation de l'éthanol jusqu'à ce que le potentiel atteigne 0,9 V. La réduction des oxydes de platine débute à ce potentiel comme on peut le distinguer sur le CV du Pt en milieu H_2SO_4 . Le courant d'oxydation de l'éthanol augmente à partir de ce potentiel. En balayage retour, le maximum du pic d'oxydation de l'éthanol est à un potentiel plus négatif que 0,9 V et les deux pics d'oxydation sont donc décalés l'un par rapport à l'autre.

Comme le font valoir Flavio Colmati et ses collaborateurs [18], les courants obtenus sur les CV de catalyseurs dans l'éthanol sont des courants transitoires toujours issus d'une surface partiellement ou totalement empoisonnée par des fragments d'éthanol. Puisque l'oxydation du CO sur le platine se fait à partir de 0,6 V, les courants mesurés avant ce potentiel sont faibles. À des potentiels plus positifs, l'interprétation des courants obtenus est difficile, puisque la quantité de CO adsorbé et la proportion des différents fragments adsorbés dépend non seulement du potentiel, mais aussi du sens et de la vitesse de balayage (facteur temps).

5.2.1. Particularité des conditions expérimentales de voltampérométrie cyclique dans l'éthanol

Il faut être vigilant lors des mesures de voltampérométrie cyclique pour appliquer une compensation (appelée compensation iR) lorsque la chute ohmique est importante. Dans un système électrochimique, cette chute ohmique est due au passage d'un courant à travers

une phase l'électrolyte. Elle peut être non négligeable pour les CV de catalyseurs en présence d'éthanol. Les effets d'une chute ohmique importante sont présentés à la figure 5-4 où sont comparés un CV de référence (sans chute ohmique) en ligne pleine et un CV avec une chute ohmique non compensée en ligne pointillée. La chute ohmique se traduit concrètement par un déplacement de tout le CV sur l'axe de potentiel (la courbe en pointillée est déplacée vers les potentiels plus positifs). Dans le cas particulier des mesures dans l'éthanol, il est possible de voir apparaître un pic aigu lors du balayage de retour ($\sim 0,82$ V, figure 5-4). L'effet de la chute ohmique présenté à la figure 5-4 (ligne pointillée) a été simulé en plaçant une résistance de 300Ω en série avec l'électrode de travail. Cependant, ces phénomènes sont observés (sans ajout de résistance en série avec l'électrode de travail) si de trop grandes électrodes sont utilisées. L'apparition de ce pic aigu a été rapportée par Harrington [19] sur des CV du platine en présence d'acide oxalique. Ce pic aigu est en fait une oscillation du système qui survient ponctuellement sur le CV quand un ensemble de conditions sont réunies. Une de ces conditions a été trouvée par voltampérométrie AC (impédance dynamique, i.e. durant le balayage du potentiel) et vient du fait que pour ce système, on observe le passage de l'impédance d'une valeur positive à une valeur négative (passant par une valeur nulle). Lorsque l'impédance est nulle à $\omega=0$ (pour la voltampérométrie cyclique, $\omega=0$), le courant tend vers l'infini et il y a apparition d'un pic aigu sur le CV dans ces conditions. Au balayage de retour du CV de l'électro-oxydation de l'éthanol sur le platine, ces conditions peuvent aussi être réunies comme le montre la figure 5-4. Ce passage d'impédance positives à négatives sont aussi rencontrées sur les catalyseurs de PtSn (voir chapitre 6).

L'utilisation des microélectrodes à cavité permet de faire l'acquisition des CV sans avoir recours à la compensation iR . C'est que les courants sont assez faibles pour engendrer des chutes ohmiques négligeables. Ceci est suffisant pour qu'aucune oscillation ne soit rencontrée sur les CV du platine dans l'éthanol lorsque des microélectrodes sont utilisées.

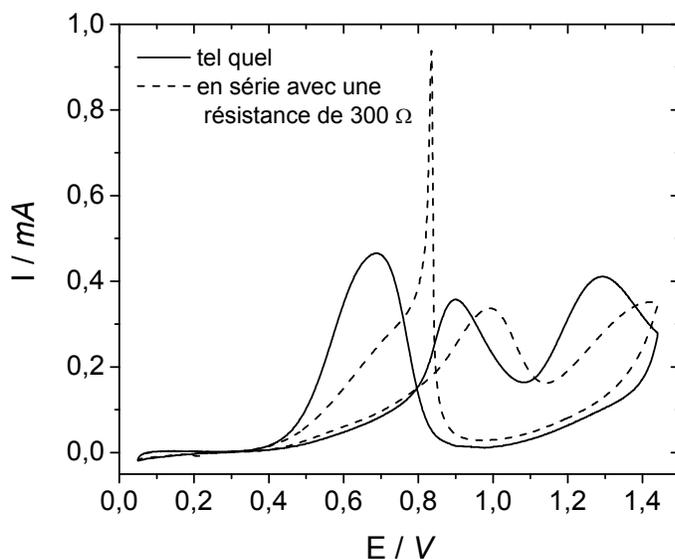


Figure 5-4. CV d'un fil de platine avec (pointillé) et sans chute ohmique (ligne). La chute ohmique a été simulée en plaçant une résistance de 300Ω en série avec l'électrode de travail. $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M}$ d'éthanol à 50 mV/s .

5.3. Interprétation de la chronoampérométrie à potentiels plus positifs que le potentiel seuil

L'expérience qui reproduit encore mieux les conditions d'utilisation d'une pile à combustible est sans aucun doute la chronoampérométrie. Il y a dans une pile à combustible une circulation de l'électrolyte à travers l'anode, contrairement à nos expériences qui se produisent dans un très grand volume (fixe) d'électrolyte. Néanmoins, c'est cette expérience qui évalue le mieux un aspect crucial de la catalyse : la tolérance du catalyseur à l'empoisonnement.

À la lumière de l'interprétation du CV, il est facile de concevoir que les processus ayant lieu lors d'une mesure à potentiel constant (mesure chronoampérométrique) dépendront tout d'abord grandement du potentiel de l'électrode. Par exemple, dans le cas du platine pur, des mesures effectuées à un potentiel plus négatif que le potentiel d'oxydation du CO en CO_2 (autour de $0,5 - 0,6 \text{ V}$) montrent un courant qui tend vers zéro avec le temps puisque la surface est de plus en plus contaminée par le CO. Par contre, tous les fragments d'éthanol ne requièrent pas la même énergie pour s'oxyder. Ceci se traduit

concrètement par certains fragments qui s'accumuleront et d'autres pas selon le potentiel. Le temps modifie aussi le recouvrement de la surface et, par conséquent, les processus en cours à l'électrode. Par exemple, un recouvrement important des sites d'adsorption avec le temps rend difficile de nouvelles scissions de liens C-C car il y a de moins en moins de sites libres pour adsorber les grosses molécules contenant C₂ [9].

En somme, les expériences de chronoampérométrie sont une mesure de la capacité du catalyseur à maintenir un certain courant durant la prise de mesure (30 minutes dans ce cas-ci). La chute de courant au cours de cette période est une conséquence de l'empoisonnement de la surface. Évidemment, la source de l'empoisonnement ne peut pas être attribuée à un fragment en particulier, comme le CO ou le C₁H_x.

5.4. Résultats de potentiel seuil E_s pour le platine et le ruthénium broyés

Le CV de l'électro-oxydation de l'éthanol sur le platine massif a été présenté à la figure 5-3 B en guise de CV modèle de cette réaction. Comme il été démontré au chapitre 3, le CV du platine broyé (Pt_{hss}) dans l'acide sulfurique est semblable au CV du platine polycristallin. La seule différence se voit dans les pics d'UPD d'hydrogène qui sont plus arrondis, ce qui s'explique par la présence de plusieurs défauts de surface sur les poudres broyées. Le CV du platine broyé (non présenté) dans un électrolyte contenant de l'éthanol est aussi similaire au CV présenté à la figure 5-3 B. Cependant, avec le platine broyé, il faut limiter le CV à une borne supérieure de potentiel autour de 0,8 V (comme pour les catalyseurs de PtRu), sans quoi il y a formation de bulles dans les pores du matériau à cause de la formation d'espèces gazeuses comme le CO₂. Il en résulte alors un CV présentant un bruit de fond anormalement élevé.

Le premier paramètre utilisé pour caractériser l'activité catalytique des matériaux est le potentiel seuil E_s. Il s'agit du potentiel où la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol débute (identifié par une flèche sur le CV du platine massif la figure 5-3 B). La valeur de potentiel seuil E_s est déterminée sur les voltampérogrammes cycliques de la façon suivante. D'abord, le courant d'oxydation (positif) au minimum du CV est lu sur un

agrandissement du CV. À ce minimum, soit autour de 0,3 V sur la figure 5-3, il n'y a pas encore de réaction faradique. Dans la suite de cette section, la valeur de E_s a été déterminé comme étant la valeur de potentiel de l'électrode lorsque le courant correspond à 110% de la valeur minimale de courant. La même procédure a été appliquée à tous les échantillons de platine.

La valeur de E_s pour différents échantillons de platine broyé varie entre 0,40 et 0,45 V. La valeur de E_s a été mesurée sur des CV à 1 et à 10 mV/s et ne change pas en fonction de la vitesse de balayage. Cependant, la variation de E_s mesuré pour un même matériau est assez grand, soit ~ 50 mV, ce qui permet d'apprécier l'incertitude sur la mesure. Ceci s'explique par le fait que la pente avec laquelle le courant augmente à partir de E_s est faible. D'autre part, différentes valeurs de E_s sont rapportés dans la littérature pour différentes microstructures de platine [14,18]. Par exemple, Colmati et ses collaborateurs rapportent des valeurs de E_s différant de plus de 100 mV selon le plan cristallographique du platine. Cette étude rapporte que la plus faible valeur de E_s est de 0,40 V, et a été mesurée pour Pt (111). Dans d'autres études, on rapporte que E_s est de 0,5 V pour du platine dispersé sur graphite [8] et de 0,42 V pour des dépôts poreux sur de l'or [20]. Ces études confirment que nos valeurs de E_s sur le platine broyé dans une microélectrode à cavité sont valables, mais que cette valeur doit être prise avec une erreur de ± 25 mV environ.

La valeur de E_s obtenue par la méthode expliquée ci-haut peut être corroborée par SIE. L'impédance de l'électrode de platine dans l'éthanol a été mesurée à des intervalles de 50 mV en stabilisant le courant durant 30 minutes à chaque étape. Contrairement à la valeur de E_s obtenue par cyclovoltampérométrie, cette valeur obtenue par SIE est prise à l'état stationnaire (ou plutôt « pseudo-stationnaire » puisque le courant ne stabilise jamais parfaitement sur l'échelle de temps des mesures dans l'éthanol). Pour l'approximation des données, il faut utiliser le circuit d'électrode poreuse qui donne une valeur de résistance de transfert de charge R_{ct} pour chaque potentiel étudié (voir section 2.5.4.3). La figure 5-5 présente les valeurs de R_{ct} en fonction du potentiel. À des potentiels plus négatifs que 0,19 V, il est évident que la résistance de transfert de charge est très importante, ce qui

signifie qu'il n'y a pas de réaction faradique. Entre 0,19 V et 0,44 V, la valeur de R_{ct} oscille autour de $5 \times 10^5 \Omega$ (voir la ligne 1 tracée sur la figure 5-5). Dans cette zone de potentiel, les valeurs de R_{ct} sont si grandes que seule une partie de l'arc de cercle est visible sur le diagramme de Nyquist. Dans de tel cas, la valeur de R_{ct} mesurée d'un échantillon à l'autre dans ces conditions peut varier beaucoup sans que ce changement soit significatif: une valeur de 5×10^5 ou 1×10^6 reste une valeur très grande. On considère donc que les valeurs de R_{ct} entre 0,19 V et 0,44 V sont constantes (voir la ligne 1 tracée sur la figure 5-5). Ensuite, aux potentiels plus positifs que 0,40 V, la valeur de R_{ct} diminue constamment au fur et à mesure que le potentiel de l'électrode augmente (voir la ligne 2 tracée sur la figure 5-5). La valeur de E_s a été déterminée à partir du point d'intersection entre ces deux courbes et elle correspond au potentiel minimum qu'il faut imposer à l'électrode pour que la résistance de transfert de charge commence à diminuer. Dans le cas de l'échantillon de la figure 5-5, la valeur de E_s est de 0,41 V). Cette valeur est semblable à celle trouvée par voltampérométrie cyclique ($0,43 \pm 0,03$ V).

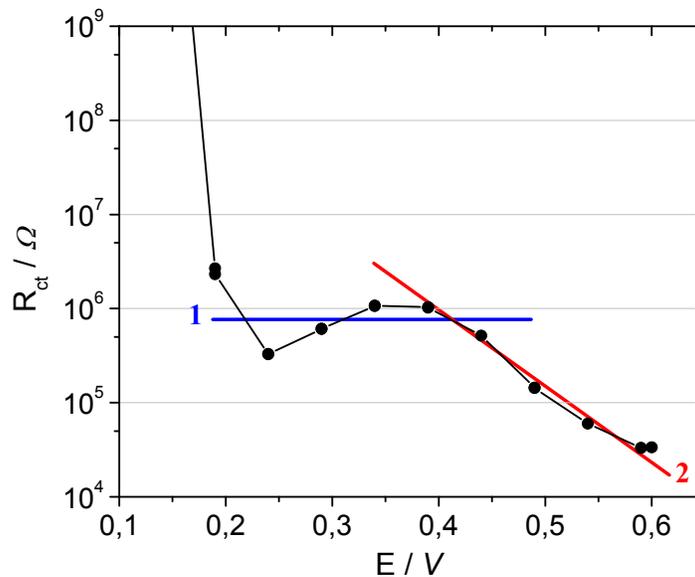


Figure 5-5. Résistance de transfert de charge du platine dans 0,5 M H_2SO_4 + 1 M d'éthanol obtenus lors de mesures d'impédance à l'état stationnaire à différents potentiels. Échantillon de Pt_{hss} dans une microélectrode à cavité.

Pour la poudre de ruthénium broyé, les CV mesuré à 50 mV/s dans acide sulfurique et dans une solution acide sulfurique et éthanol sont présentés à la figure 5-6 Ils sont superposables, ce qui indique que le Ru ne présente pas d'activité électrocatalytique pour l'oxydation de l'éthanol. Cette constatation est consistante avec les données de la littérature qui montre que le ruthénium n'est pas actif pour l'électro-oxydation de l'éthanol [20,21]. Cependant, afin de pouvoir inclure les données concernant le Ru sur les graphiques qui seront tracés ultérieurement, le E_s du ruthénium sera chiffré à 0,9 V, soit la borne supérieure de potentiel sur les CV, puisqu'il ne montre aucune activité dans la zone de potentiel étudiée.

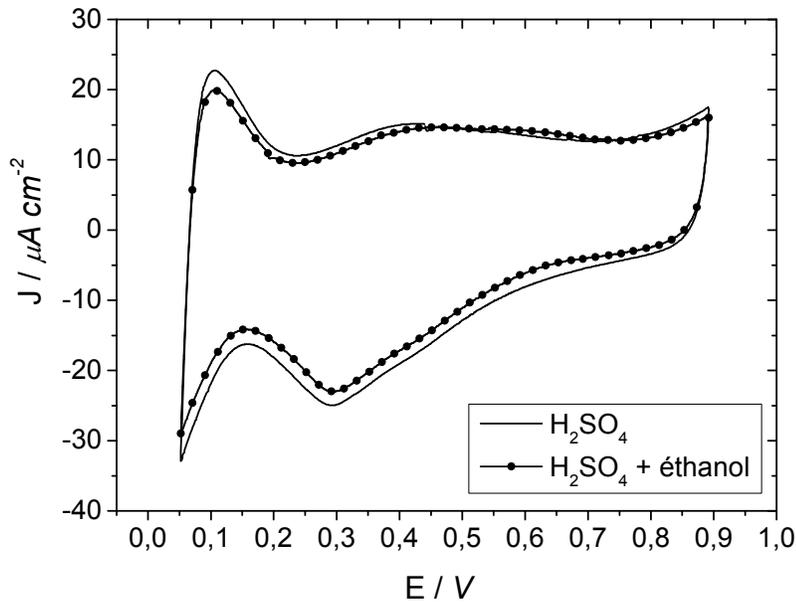


Figure 5-6. CV du Ru_{hss} immobilisé dans une microélectrode à cavité 0,5 M H_2SO_4 avec et sans 1M d'éthanol, 50 mV/s

5.5. Résultats de potentiel seuil E_s pour les catalyseurs de PtRu

D'abord, le cyclovoltampérogramme d'un échantillon typique de $PtRu_{hss}$ dans l'éthanol et l'acide sulfurique est présenté à la figure 5-6. Les valeurs de E_s seront tirées des CV obtenus dans un électrolyte avec éthanol. Tous les catalyseurs sont cyclés dans l'acide sulfurique (ligne pointillée) pour les nettoyer et caractériser leur surface par SIE avant de les mettre dans l'éthanol. Lorsque les catalyseurs contiennent du ruthénium, la borne supérieure de potentiel du CV doit être limitée à 0,9 V sans quoi il y a dissolution du

ruthénium [22]. Les CV des catalyseurs de PtRu_{hss} (ligne pointillée, figure 5-6) obtenus dans l'acide sulfurique sont comparables entre eux et à ceux publiés dans la littérature pour des PtRu électrodéposés sur des substrats d'or plat [23], préparés par réduction chimique sur du graphite Vulcan [24] et des produits commerciaux de PtRu supportés sur graphite Vulcan [8].

Après leur passage dans un électrolyte d'acide sulfurique, les catalyseurs sont étudiés dans un électrolyte contenant de l'éthanol et les CV typiquement obtenus (ligne pleine, figure 5-6) ont des traits communs avec le CV du platine, à savoir une disparition des pics d'UPD d'hydrogène aux potentiels plus négatifs que E_s et un courant d'oxydation de l'éthanol à potentiels plus positifs que E_s tant au balayage aller que retour. La différence majeure vient du fait que E_s (identifié par une flèche sur la figure 5-7) se trouve autour de 0,28 V pour cet échantillon, soit 120 mV plus négatif que pour le platine. Même si l'incertitude sur cette valeur est de quelques 25 mV (tel que discuté à la section 5.4), la différence entre les valeurs de E_s du Pt et du PtRu est bien plus grande que cette incertitude. Des résultats semblables sont trouvés pour PtRu 50:50 supporté sur du carbone Vulcan [8]. Cette diminution du potentiel (et donc de l'énergie puisque $\Delta G = -nFE$, où n est le nombre d'électrons, F la constante de Faraday et E le potentiel) requis pour démarrer la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol est la preuve que la synergie entre les deux métaux s'opère, en accord avec le mécanisme bifonctionnel et l'effet ligand. Des CV similaires à ceux de PtRu_{hss} ont été obtenus pour le PtRu_{alliage}.

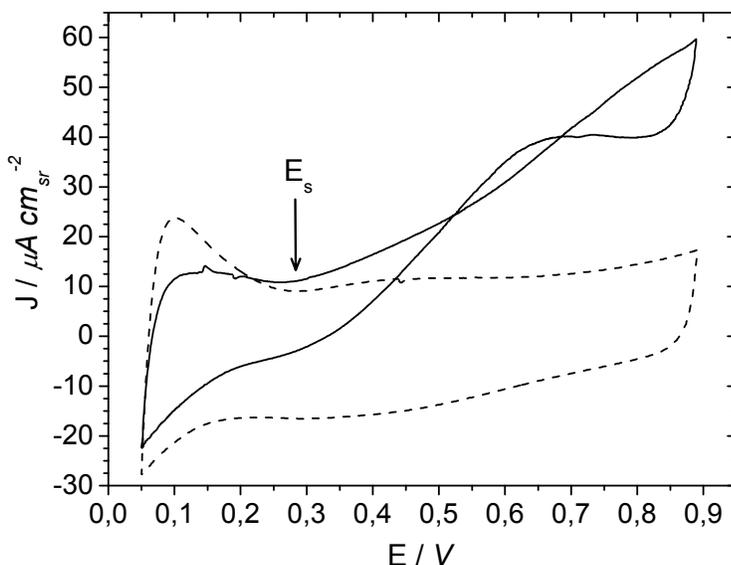


Figure 5-7. Cyclovoltampérogramme typique du PtRu_{hss} dans 1M éthanol + 0,5 M H₂SO₄ (ligne pleine). CV de la même électrode dans 0,5 M H₂SO₄ en ligne pointillée. Échantillon PtRu_{hss} 50:50 #22.

Les trois types de catalyseurs de PtRu préparés par broyage mécanique ont été étudiés de cette façon. La figure 5-8 rapporte les E_s de chacun des catalyseurs en fonction du ratio Pt/(Pt+Ru) de surface tel que déterminé par SPX. Les trois types de catalyseurs suivent la même tendance, c'est-à-dire que l'ajout de ruthénium au platine diminue E_s dans toutes les proportions étudiées. Plus spécifiquement, E_s passe de $\sim 0,40$ V à $\sim 0,27$ V à mesure qu'on augmente la quantité de Ru de 0 à ~ 40 % (i.e. Pt/(Pt+Ru) = 0,6). La valeur de E_s ne change pas de façon significative entre $0,2 < \text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Ru}) < 0,6$. Lorsque le matériau est enrichi en ruthénium au-delà de $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Ru}) \approx 0,2$, la valeur de E_s augmente drastiquement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'activité catalytique pour le ruthénium pur (représenté par $E_s = 0,9$, soit le potentiel le plus positif des CV). La valeur minimale de E_s qui est donc trouvée est autour de 0,27 V pour des catalyseurs entre $0,2 < \text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Ru}) < 0,6$.

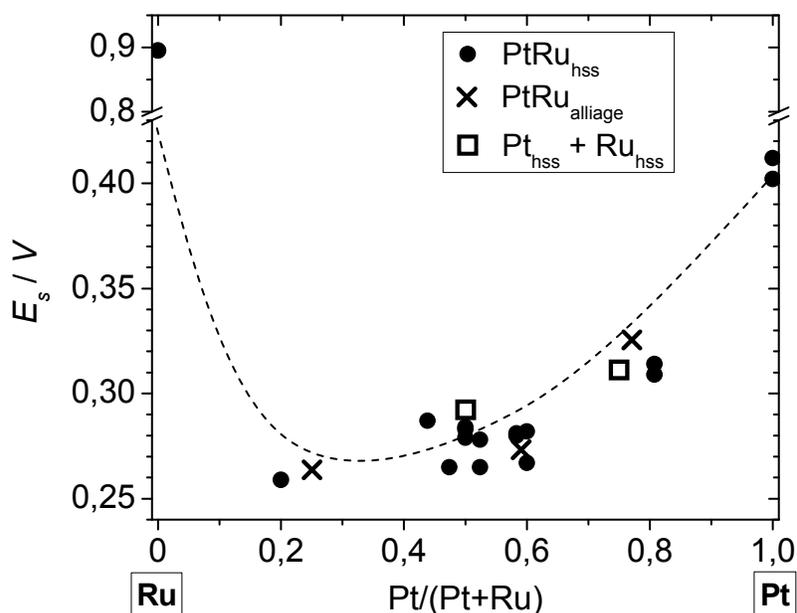


Figure 5-8. Potentiel seuil des différents catalyseurs de PtRu_{hss}, PtRu_{alliage}, Pt_{hss}, Ru_{hss} et les mélanges de ces deux derniers en fonction de la concentration relative de Pt et de Ru en surface. Une ligne de tendance a été ajoutée en pointillé.

Il est très intéressant de constater que le potentiel seuil de catalyseurs de PtRu de concentration similaire ne change pas pour les trois différents types, soit les PtRu_{hss}, PtRu_{alliage} et Pt_{hss}+Ru_{hss}, même si ceux-ci ont des structures différentes. Le fait que E_s soit semblable pour PtRu_{hss} et pour PtRu_{alliage} s'explique bien par le fait que les catalyseurs composites PtRu_{hss} contiennent une grande proportion de la phase fcc dans laquelle les atomes de platine et de ruthénium sont dissous. Cependant, ce qui est plus surprenant est qu'un alliage dont les atomes sont intimement liés (PtRu_{alliage}) ait le même potentiel seuil que les mélanges de poudres de Pt_{hss}+Ru_{hss} qui, aussi fines soient-elles, ne permettent pas aux métaux d'être bien dispersés à l'échelle atomique. En dépit de cela, il semble que les mélanges de Pt_{hss}+Ru_{hss} offrent une proximité suffisante aux sites d'adsorption de l'éthanol (Pt) et aux sites de production de OH_{ads} (Ru) pour démarrer la réaction au même potentiel que les autres catalyseurs. Cependant, il sera montré plus loin que ces catalyseurs sont peu performants lorsqu'on considère leur densité de courant.

Comme il a été mentionné à la section 5.1, l'ajout de MgH₂ comme agent de broyage pour augmenter la surface spécifique des catalyseurs fait en sorte que ces matériaux

contiennent une fraction non-négligeable de ruthénium qui n'est pas allié avec le platine. L'influence de ces phases de ruthénium sur l'électro-oxydation de l'éthanol dans les catalyseurs composites PtRu_{hss} reste donc à être déterminée. Un élément de réponse peut être trouvé en observant la variation de E_s séparément pour chacune des trois phases. C'est ce qui est présenté à la figure 5-9. Les résultats d'analyse Rietveld des données de diffraction des rayons X ont été exploités pour tracer ces courbes. Cette figure présente les valeurs de E_s en fonction de la concentration atomique de Pt et de Ru dans chacune des phases (fcc, hcp_{nano} et hcp_{micro}) du composite. Comme il a été vu dans le tableau 5-2, les atomes de platine se retrouvent uniquement dans la phase fcc (figure 5-9 A). Le ruthénium, quant à lui, est réparti dans les phases fcc, hcp_{nano} et hcp_{micro} (respectivement figure 5-9 B, C et D). Pour chaque échantillon, la somme des concentrations de Pt et de Ru dans les diverses phases est de 100%. Par exemple, l'échantillon à $E_s = 0,32$ V (composition nominale 75:25) est composé de 77 % de Pt dans la phase fcc, 13 % de Ru dans la phase fcc et 10 % de Ru dans la phase hcp_{nano}. Cet échantillon ne comporte aucun atome de Ru dans la phase hcp_{micro}.

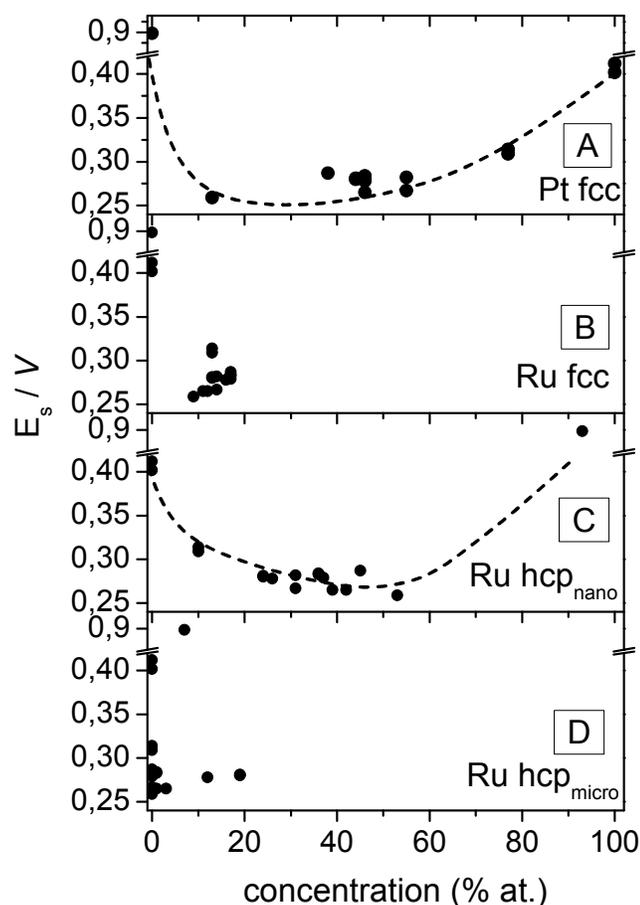


Figure 5-9. Potentiel seuil E_s pour l'électro-oxydation de l'éthanol en fonction de la répartition des atomes dans les trois phases qui composent les catalyseurs de PtRu_{hss} , soit Pt dans la phase fcc (A), Ru dans la phase fcc (B), Ru dans la phase hcp_{nano} (C) et Ru dans la phase $\text{hcp}_{\text{micro}}$ (D). Des lignes de tendance ont été ajoutées en pointillé pour (A) et (C).

Comme il a été démontré précédemment, la proportion des diverses phases et la composition de celles-ci ne varient pas indépendamment l'une de l'autre. Conséquemment, il est difficile d'identifier précisément si l'une ou l'autre des caractéristiques physico-chimiques du PtRu_{hss} a un effet particulier sur la variation du potentiel seuil. On peut peut-être parvenir à une conclusion partielle en comparant les quatre courbes de la figure 5-9. En effet, on note que la variation du potentiel seuil avec la concentration atomique est similaire pour trois d'entre elles (A, B et C). Dans ces trois cas, la valeur de E_s diminue lorsque la concentration de Pt dans la phase fcc diminue et lorsque la concentration de Ru dans la phase fcc ou dans la phase hcp_{nano} augmente. En

revanche, il ne semble pas y avoir de corrélation entre la quantité d'atomes de Ru dans la phase hcp_{micro} et la valeur du potentiel seuil, ce qui signifierait que cette phase n'est pas déterminante pour l'électro-oxydation de l'éthanol. Cependant, on note une très forte corrélation entre la forme de la courbe C et celle de la figure 5-8, ce qui laisserait suggérer que la présence de la phase Ru hcp_{nano} a une influence marquée sur la valeur de E_s . On doit cependant garder en tête que, pour les $PtRu_{hss}$, il est impossible de varier indépendamment l'une de l'autre la composition de la phase fcc et de la phase hcp_{nano} et que la corrélation noté précédemment entre E_s et la concentration de Ru dans la phase hcp_{nano} pourrait en fait être due à la variation simultanée de la composition de la phase fcc. Cependant, on se remémorera que le potentiel seuil des mélanges $Pt_{hss} + Ru_{hss}$ varie avec la proportion de Ru_{hss} mélangée au Pt_{hss} , ce qui indique une réelle influence de la présence de la phase Ru_{nano} sur l'activité du Pt.

En ce qui a trait à l'effet de la quantité de Ru fcc sur le E_s , l'échelle de la figure 5-9 B est trompeuse parce que tous les points sont comprimés entre 0 et 20 %. Toutefois, si on retrace ces données en fonction de la phase fcc uniquement (donc en éliminant la proportion des atomes de Ru non alliés) un tout autre portrait est obtenu. En fait, la figure 5-9 B est aussi une image miroir de la figure 5-9 A, comme il est possible de le voir quand on exprime les résultats comme à la figure 5-10. Dans cette figure, la concentration des atomes de Pt et de Ru dans la phase fcc a été normalisée à 100%. À la lumière de ces résultats, il est difficile dans ce cas de distinguer l'importance relative sur la diminution de E_s des atomes de Ru qui sont dans la phase fcc de ceux qui sont dans la phase hcp_{nano} .

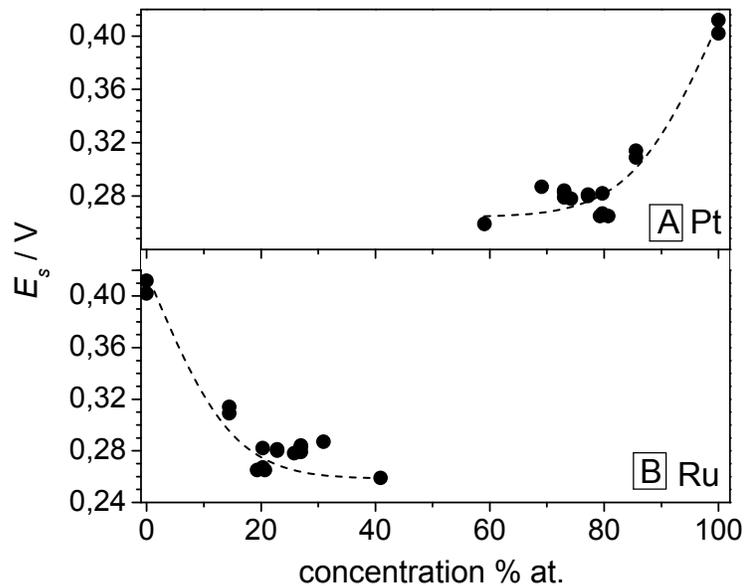


Figure 5-10. Potentiel seuil E_s pour l'électro-oxydation de l'éthanol en fonction de concentration de Pt et de Ru dans la phase fcc seulement : Pt (A), Ru (B). Des lignes de tendance ont été ajoutées en pointillé.

5.6. Résultats de densité de courant de chronoampérométrie

La mesure de performance électrocatalytique la plus représentative d'une pile à combustible est celle de la mesure de la densité de courant à l'état stationnaire. Selon Spinacé *et al.*, l'intervalle de potentiel d'intérêt des piles à combustibles se situe entre 0,2 et 0,6 V [25]. Or, à des potentiels plus négatifs que le potentiel seuil (0,4 V), le platine n'aura pas commencé à catalyser de façon significative. Il est donc très important de choisir un potentiel un peu plus positif dans les études comparatives pour pouvoir inclure le platine. Deux potentiels où le platine devrait être actif ont été choisis pour réaliser les mesures de chronoampérométrie : 0,44 V, qui représente un potentiel le plus faible (négatif) qui sera testé, et 0,49 V, pour s'approcher des conditions utilisées dans d'autres études [26,27]. Dans chaque cas, le potentiel de l'électrode a été maintenu constant pendant 30 minutes et le courant a été enregistré. Comme pour les valeurs de E_s , les densités de courant après 30 minutes seront comparées à la composition de surface des catalyseurs, représentée encore une fois par le ratio Pt/(Pt+Ru). Il est important de rappeler que la surface active de tous ces catalyseurs a été mesurée par la spectroscopie d'impédance électrochimique (voir chapitre 3). Sans cette approche, il aurait été très

difficile de comparer des catalyseurs de faible surface spécifique ($\text{PtRu}_{\text{alliage}}$) avec d'autres de très haute surface spécifique (PtRu_{hss}) et de les faire apparaître sur le même graphique de densité de courant de manière cohérente.

Les résultats de chronoampérométrie à 0,44 V sont présentés à la figure 5-11. Ce potentiel est à peine plus positif que le potentiel seuil observé sur le platine. Les catalyseurs $\text{PtRu}_{\text{alliage}}$ se démarquent par une densité de courant de plus du double des catalyseurs PtRu_{hss} soit entre 5,1 et 6 $\mu\text{A cm}_{\text{sr}}^{-2}$. Cette observation peut s'expliquer à l'aide de la théorie du mécanisme bifonctionnel. Celui-ci prévoit que le ruthénium doit fournir au platine des espèces OH adsorbées, ce qui peut se faire de façon efficace seulement s'il y a une quantité importante de sites de Ru voisinant des atomes de Pt. La disposition de Pt et Ru dans les alliages de PtRu permet cette proximité requise, et c'est effectivement ceux qui présentent la densité de courant la plus élevée.

Les mélanges $\text{Pt}_{\text{hss}}+\text{Ru}_{\text{hss}}$ ont les densités de courant les plus faibles, soit moins de 0,8 $\mu\text{A cm}_{\text{sr}}^{-2}$. La mauvaise performance de ces catalyseurs qui sont préparés en mélangeant (au mortier) des proportions diverses de Pt_{hss} et de Ru_{hss} n'est pas surprenante puisque le platine et le ruthénium ne sont pas dispersés à l'échelle atomique. Le passage des espèces OH adsorbées des sites de Ru aux sites de Pt est vraisemblablement très rare, à cause du faible nombre des sites de Pt qui sont voisins des sites de Ru. À la section précédente, la mesure du potentiel seuil E_s ne faisait aucune différence entre d'une part les catalyseurs $\text{Pt}_{\text{hss}}+\text{Ru}_{\text{hss}}$ et d'autre part les catalyseurs $\text{PtRu}_{\text{alliage}}$ et PtRu_{hss} . L'explication qui découle de cette observation est que le E_s donnerait une indication de la présence de sites de Pt et de Ru voisins, tandis que la densité de courant serait proportionnelle à leur nombre. Une bonne interaction entre sites d'adsorption (Pt) et les sites de production des groupements OH adsorbés (Ru) est un gage de tolérance à l'empoisonnement du catalyseur, comme le montre la densité de courant élevée des $\text{PtRu}_{\text{alliage}}$.

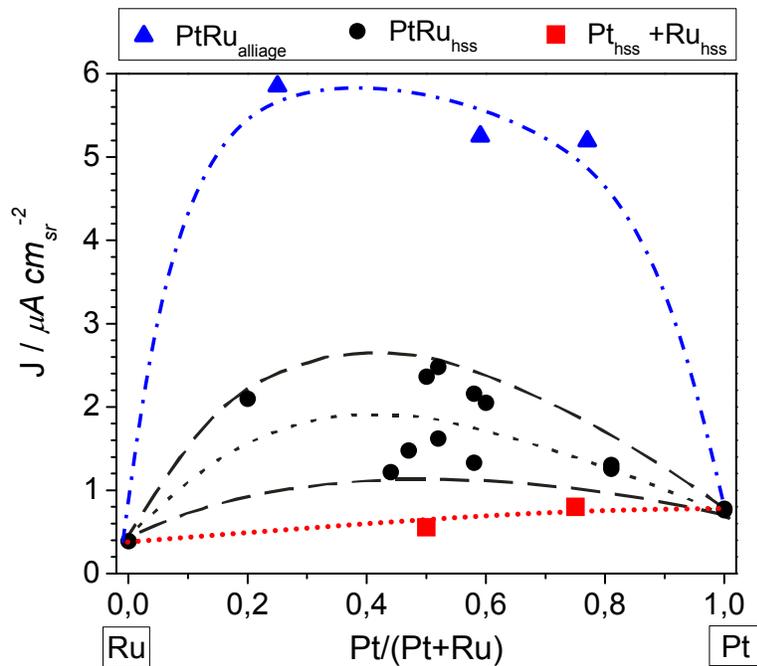


Figure 5-11. Densité de courant stationnaire à 0,44 V en fonction du ratio Pt/(Pt+Ru) de surface. Une enveloppe visuelle noire et une ligne médiane en pointillé court noirs ont été ajoutées pour les catalyseurs hss, de même que des lignes de tendance pour les alliages (bleu) et Pt_{hss}+Ru_{hss} (rouge).

Les densités de courant présentées à la figure 5-11 pour les différents catalyseurs de PtRu_{hss} montre une grande dispersion et varie du simple au double (entre 1,2 et 2,4 $\mu\text{A cm}_{\text{sr}}^{-2}$) pour Pt / (Pt + Ru) = 0,5. Sur la figure, ces points ont été regroupés à l'aide d'une enveloppe visuelle en trait pointillé, avec un trait pointillé court en guise de ligne médiane. Ces catalyseurs sont composés de la même phase fcc que les PtRu_{alliage}, avec en plus du ruthénium non allié sous deux formes (hcp_{nano} et $\text{hcp}_{\text{micro}}$). Tout ce ruthénium qui n'est pas dans l'alliage risque de diminuer le nombre de site Pt-Ru voisins. En contrepartie, les composés de PtRu_{hss} contiennent probablement plus de sites Pt-Ru voisins que les mélanges Pt_{hss}+Ru_{hss}. Ceci devrait avoir pour conséquence une tolérance à l'empoisonnement qui se situe entre celle observée pour les PtRu_{alliage} et les mélanges Pt_{hss}+Ru_{hss}. C'est ce qui est confirmé par les densités de courant obtenues à la figure 5-11.

Ces catalyseurs ont aussi été soumis aux tests de chronoampérométrie à 0,49 V. La figure 5-12 présente les densités de courant à un potentiel 50 mV plus positif qu'à la figure

précédente. La réaction d'électro-oxydation à ce potentiel est donc en cours sur les catalyseurs de Pt comme sur ceux de PtRu. Alors qu'à 0,44 V le platine avait une densité de courant plus faible que les PtRu_{hss}, il montre une meilleure densité de courant à 0,49 V. Ceci est pour le moins étonnant puisque la présence de ruthénium devrait favoriser des composés de PtRu_{hss} par rapport au Pt_{hss}. Une explication possible peut être avancée en supposant que toute la surface mesurée par SIE n'est pas active pour l'électro-oxydation de l'éthanol. En d'autres termes, s'il y a des atomes inactifs que la SIE a considérés, la densité de courant s'en trouverait sous-estimée. C'est notamment le cas si le Ru non allié des PtRu_{hss} ne participent pas à l'électro-oxydation de l'éthanol. Ainsi, pour une même surface active mesurée par SIE, l'électrode de Pt_{hss} compte 100 % de ces atomes qui contribuent au courant mais celle de PtRu_{hss} en compte moins de 100 %. Il a déjà été déterminé par l'étude du paramètre E_s que la phase Ru hcp_{micro} ne participe probablement pas à la catalyse. Cette phase serait donc comme une surface morte comptabilisée par la SIE mais ne participant pas au courant d'oxydation. Cependant, la différence de densité de courant vue à la figure 5-11 ne peut pas s'expliquer uniquement par les grosses cristallites de Ru non alliés (hcp_{micro}) puisqu'elle ne représente que ~5 % des atomes du composite. Toutefois, si l'on considère tout le Ru non allié (i.e. dans les deux phases hcp) le total varie entre 37 et 43 % du total des atomes. À la lumière de ces résultats, l'hypothèse est faite qu'à 0,49 V, les deux phases de Ru hcp ne participent pas à l'oxydation de l'éthanol et que les catalyseurs de PtRu_{hss} contiennent une fraction non-négligeable de matière morte.

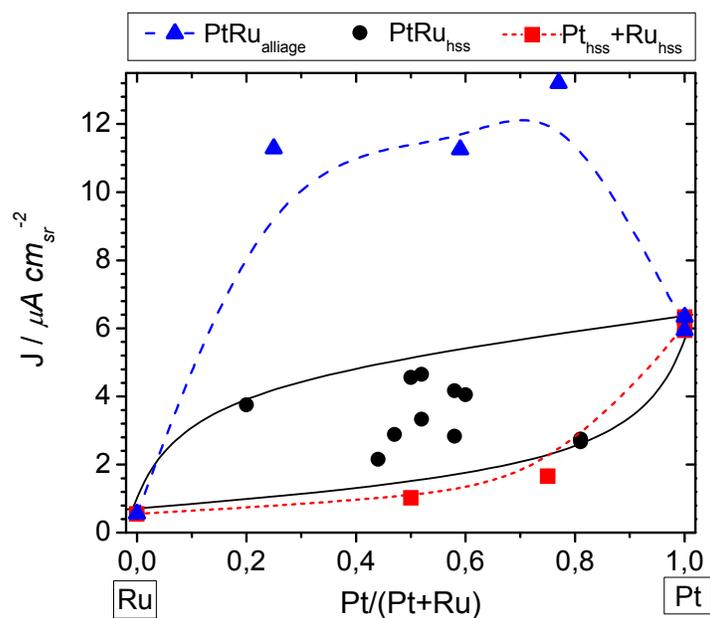


Figure 5-12. Densité de courant stationnaire à 0,49 V en fonction du ratio Pt/(Pt+Ru) de surface. Une enveloppe visuelle noire a été ajoutée pour les catalyseurs hss, de même que des lignes de tendance pour les alliages (bleue) et Pt_{hss}+Ru_{hss} (rouge).

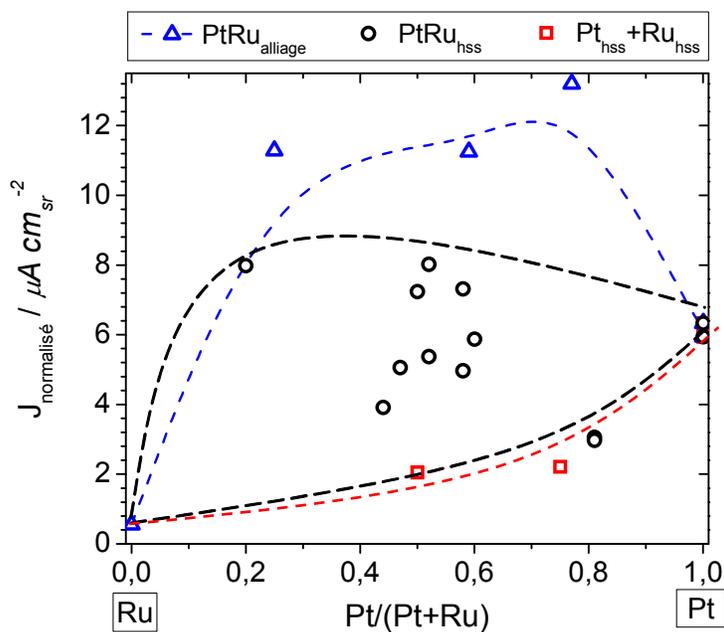


Figure 5-13. Densité de courant stationnaire mesurée à 0,49 V et normalisée pour la proportion d'atomes dans la phase fcc en fonction du ratio Pt/(Pt+Ru) de surface. Une enveloppe visuelle noire a été ajoutée pour les catalyseurs hss, de même que des lignes de tendance pour les alliages (bleue) et Pt_{hss}+Ru_{hss} (rouge).

Une autre façon de comparer les densités de courants pour les catalyseurs de PtRu_{alliage} et de PtRu_{hss} est de normaliser la densité de courant afin de prendre en compte le fait que ces deux types de catalyseurs contiennent des fractions différentes de phase fcc. Le graphique de la figure 5-13 montre donc comment varie la densité de courant normalisé ($J_{normalisé}$) pour la proportion de phase fcc (a_{fcc}) en fonction du contenu en Pt de cette phase.

$$J_{normalisé} = \frac{J \times 100}{a_{fcc}} \quad (5-1)$$

Où a_{fcc} est en %. Sur cette figure on voit qu'en éliminant la contribution de la masse morte des PtRu_{hss}, les densités de courants se rapprochent de celles mesurées sur les PtRu_{alliage}. Avant cette normalisation (figure 5-12), les densités de courant de PtRu_{alliage} sont environ 3 fois plus importantes que celles des PtRu_{hss}. Une fois que les densités de courant de PtRu_{hss} ont été normalisées (figure 5-12), il existe approximativement un facteur deux de différence entre les densités de courant de ces deux types de catalyseurs.

L'étude de chronoampérométrie à deux potentiels différents montre que les meilleurs catalyseurs à 0,44 V sont les mêmes qu'à 0,49 V. En effet, les densités de courant des PtRu_{alliage} sont toujours plus du double que les meilleurs PtRu_{hss} et les mélanges de Pt_{hss}+Ru_{hss} restent encore les pires catalyseurs. Cependant, alors que le PtRu_{alliage} riche en ruthénium montrait une plus grande densité de courant à 0,44 V, la tendance s'inverse pour 0,49 V où c'est le catalyseur PtRu_{alliage} le plus riche en platine qui a la densité de courant la plus élevée. Pour différencier lequel des trois catalyseurs de PtRu_{alliage} est le meilleur, leur densité de courant respective a été mesurée à divers potentiels. L'expérience potentiostatique dure 30 minutes et est faite entre 0,44 et 0,59 V. Les résultats sont présentés à la figure 5-14. Au potentiel le plus négatif mesuré (0,44 V), il n'y a pas beaucoup de différence entre les performances des trois catalyseurs. À mesure qu'on augmente le potentiel, le catalyseur de composition PtRu 75:25 se démarque et montre la plus grande densité de courant. Il s'avère donc que parmi les catalyseurs offrant la plus grande densité de courant après 30 minutes d'électro-oxydation, ce catalyseur est le meilleur puisque sa densité de courant excède celle des deux autres aux potentiels plus

positifs que 0,5 V. La composition de l'alliage ne semble pas avoir d'effet très marqué entre 0,4 et 0,5 V.

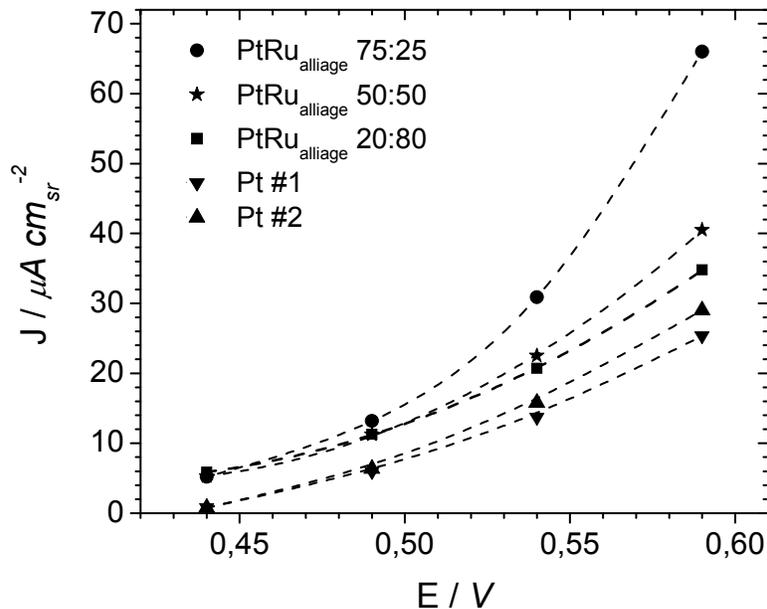


Figure 5-14. Densité de courant stationnaire après 30 minutes à différents potentiels pour les trois catalyseurs de PtRu_{alliage} de différentes compositions et deux échantillons de Pt.

Les résultats présentés ici sont basés sur des courants pris après 30 minutes d'expérience potentiostatique. Les courants de chronoampérométrie varient beaucoup durant les cinq premières minutes, puis sont pratiquement stables ensuite. Ils adoptent une pente très douce due à l'empoisonnement graduel du catalyseur. Les résultats après 30 minutes sont probablement représentatifs de la performance des catalyseurs à plus long terme. Une pile à combustible fonctionnera vraisemblablement plus longtemps, mais il s'agit tout de même d'une période de temps acceptable pour des fins de recherche. Dans la littérature, des temps de mesure similaires sont utilisés. Cependant, il sera montré au chapitre 6 que ce temps est insuffisant pour certains catalyseurs, mais que ceci peut être détecté par des mesures SIE dans l'éthanol. De tels signes n'ont pas été décelés sur les trois types de catalyseurs de PtRu, ce qui montre que les chronoampérométries d'une durée de 30 minutes sont probablement représentatives du comportement global du catalyseur.

5.7. Conclusion

Dans le présent chapitre, la caractérisation électrochimique pour la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol de catalyseurs de Pt, Ru et PtRu de différentes compositions a été effectuée. Les caractéristiques physico-chimiques des trois types de catalyseurs ont d'abord été résumées afin de bien comprendre comment varie leur microstructure et leur composition. Les deux premiers types sont les catalyseurs de PtRu_{alliage}, qui sont composés d'une seule phase, et les PtRu_{hss}, qui sont des composites contenant trois phases cristallines différentes. Le dernier type de catalyseurs est une série de mélanges Pt_{hss}+Ru_{hss}. La relation entre la microstructure de ces catalyseurs et leur performance d'électrocatalyse a été établie.

L'électro-oxydation de l'éthanol sur des catalyseurs à base de platine est une réaction complexe dont le mécanisme offre plusieurs chemins réactionnels possibles. Le voltampérogramme cyclique est tout aussi complexe, mais a été sommairement expliqué. Les expériences de voltampérométrie cyclique permettent de déterminer la valeur du potentiel seuil de la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol, E_s , pour chacun des matériaux. C'est le premier paramètre électrochimique analysé pour évaluer les performances catalytiques de matériaux préparés par mécanosynthèse. La valeur obtenue pour Pt_{hss} est comparable à celle obtenue dans la littérature avec d'autres formes de Pt, ce qui démontre la validité de la méthode de préparation par broyage mécanique et des mesures électrochimiques qui ont toutes été réalisées en utilisant des microélectrodes à cavité. Cette valeur de E_s est corroboré par des mesures d'impédance qui, en se basant sur l'évolution de la résistance de transfert de charge avec le potentiel de l'électrode, permettent une détermination indépendante de cette valeur. A notre connaissance, c'est la première fois que les mesures de SIE sont utilisées dans la littérature pour déterminer le potentiel seuil de la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol. Pour les catalyseurs de PtRu, E_s est plus négatif d'environ 120 mV que pour le Pt comme on s'y attend pour ces matériaux bimétalliques. Cependant, il a été surprenant de constater que la même valeur de E_s est trouvée indépendamment du type de catalyseur (de composition égale) dont la microstructure diffère pourtant grandement d'un type de catalyseur à l'autre. Une analyse

plus détaillée du comportement de E_s en fonction des différentes phases contenues dans les PtRu_{hss} a permis de déterminer que la phase $\text{Ru hcp}_{\text{micro}}$ ne participe probablement pas (ou très peu) à la catalyse. De plus, cette étude tend à montrer que le ruthénium contenu dans les phases fcc et hcp_{nano} peut participer à l'électro-oxydation de l'éthanol. Cependant, la valeur de E_s n'est pas le meilleur indicateur pour classer les catalyseurs selon leur performance catalytique. En effet, E_s semble seulement dépendre d'une présence minimale de Ru dans le catalyseur. De plus, la valeur de E_s n'est pas sensible à la microstructure qui, dans d'autres domaines, est reconnue pour affecter les performances électrocatalytiques.

Dans un deuxième temps, les performances d'électrocatalyse ont été évaluées par la densité de courant J obtenue après 30 minutes d'expérience potentiostatique. Il est important de rappeler que les surfaces spécifiques des catalyseurs de cette étude varient entre 1 et $111 \text{ m}^2/\text{g}$, et qu'il n'aurait pas été possible de comparer les courants de matériaux aussi différents sans l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. C'est par cette méthode discutée au chapitre 3 qu'il a été possible de mesurer la surface active de chaque électrode. En divisant les courants obtenus par cette surface électrochimiquement active, il est possible de normaliser les courants de chronoampérométrie et ainsi comparer les catalyseurs entre eux. Ceci est d'une importance capitale pour discuter de l'activité intrinsèque. Les densités de courant en chronoampérométrie ainsi obtenues ont permis de conclure que les alliages sont de meilleurs catalyseurs que les composites de PtRu_{hss} et que les mélanges $\text{Pt}_{\text{hss}}+\text{Ru}_{\text{hss}}$ ont les plus faibles densités de courant. Les deux paramètres électrochimiques E_s et J ne sondent visiblement pas la même chose. Alors que E_s détecte la présence de sites Pt – Ru voisins, J en reflète la quantité.

Une étude de chronoampérométrie plus approfondie pour déterminer le meilleur type de catalyseur a été faite à différents potentiels dans la gamme 0,44 à 0,59 V. Dans ce cas, le catalyseur de $\text{PtRu}_{\text{alliage}} 75:25$ se détache du lot à mesure que le potentiel devient plus positifs (de 0,44 à 0,59 V). C'est le catalyseur le plus performant de tous les catalyseurs de PtRu préparés en termes de densité de courant obtenue.

En conclusion, rappelons qu'un débat a lieu dans la communauté scientifique à savoir quelle est la proportion de ruthénium à ajouter au platine, et s'il doit être sous forme d'alliage ou simplement bien dispersé pour optimiser son activité pour l'électroxydation de l'éthanol. Le broyage mécanique a permis d'obtenir différents types de dispersion du ruthénium dans le platine: à l'échelle atomique ($\text{PtRu}_{\text{alliage}}$), finement dispersé à l'échelle des cristallites³ (PtRu_{hss}) et macroscopiquement dispersé ($\text{Pt}_{\text{hss}}+\text{Ru}_{\text{hss}}$). Nos résultats indiquent que le PtRu sous forme d'alliage offre la meilleure activité intrinsèque, et que le Ru hcp ne participe probablement pas à la réaction. La présence de cette dernière phase est inévitable lors de la préparation des matériaux de haute surface spécifique à l'aide de MgH_2 comme agent de broyage. Parmi les trois compositions de $\text{PtRu}_{\text{alliage}}$ étudiés, on constate que le ratio PtRu 75:25 offre la plus grande densité de courant aux potentiels plus positifs que 0,5 V.

5.8. Références

- [1] DENIS, M. C., *et al.* 2000. «Improvement of the high energy ball-milling preparation procedure of CO tolerant Pt and Ru containing catalysts for polymer electrolyte fuel cells», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 30, p.1243-1253.
- [2] DENIS, M. C., *et al.* 2008. «Pt-Ru catalysts prepared by high energy ball-milling for PEMFC and DMFC: Influence of the synthesis conditions », Electrochimica Acta, vol. 53, p.5142-5154.
- [3] DENIS, M. C., *et al.* 1999. «High energy ball-milled Pt and Pt–Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 29, p.951-960.
- [4] GOUEREC, P., *et al.* 2000. «High Energy Ballmilled Pt-Mo Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells and Their Tolerance to CO», Journal of the Electrochemical Society, vol. 147, p.3989-3996.
- [5] LALANDE, G., *et al.* 1999. «Structural and surface characterizations of nanocrystalline Pt-Ru alloys prepared by high-energy ball-milling», Journal of Alloys and Compounds, vol. 292, p.301-310.

³ La plus grande proportion des atomes est finement dispersée à l'échelle de la cristallite, mais PtRu_{hss} contient aussi du Ru dispersé à l'échelle atomique, c'est-à-dire dans la phase fcc.

- [6] MASSALSKI, T. B., ED. et H. OKAMOTO, ED. 1990. Binary Alloys Phase Diagrams, <http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>, ASM International, Materials Park, OH.
- [7] DENIS, M. C., Catalyseurs nanocristallins de Pt-Ru pour l'oxydation de l'hydrogène et du méthanol en pile à combustible, Vol. thèse de doctorat, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, 2007, p. 205.
- [8] WANG, H., Z. JUSYS et R. J. BEHM. 2006. «Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study», Journal of Power Sources, vol. 154, p.351-359.
- [9] WANG, H., Z. JUSYS et R. J. BEHM. 2004. «Ethanol and Acetaldehyde Adsorption on a Carbon-Supported Pt Catalyst: A Comparative DEMS Study», Fuel Cells, vol. 4, p.113-125.
- [10] BEDEN, B., *et al.* 1987. «"In situ" analysis by infrared reflectance spectroscopy of the adsorbed species resulting from the electrosorption of ethanol on platinum in acid medium», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 229, p.353-366.
- [11] IWASITA, T. et E. PASTOR. 1994. «A Dems and Ftir Spectroscopic Investigation of Adsorbed Ethanol on Polycrystalline Platinum», Electrochimica Acta, vol. 39, p.531-537.
- [12] WANG, H., Z. JUSYS et R. J. BEHM. 2004. «Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields», Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, p.19413-19424.
- [13] HITMI, H., *et al.* 1994. «A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium», Electrochimica Acta, vol. 39, p.407-415.
- [14] CASES, F., *et al.* 1990. «Dissociative adsorption of ethanol on Pt (h, k, l) basal surfaces», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 278, p.433-440.
- [15] LEGER, J. M., *et al.* 2005. «How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol», Electrochimica Acta, vol. 50, p.5118-5125.
- [16] PEREZ, J. M., *et al.* 1989. «"In situ" infrared reflectance spectroscopic study of the early stages of ethanol adsorption at a platinum electrode in acid medium», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 262, p.251-261.
- [17] SNELL, K. D. et A. G. KEENAN. 1981. «Chloride inhibition of ethanol electrooxidation at a platinum electrode in aqueous acid solution», Electrochimica Acta, vol. 26, p.1339-1344.

- [18] COLMATI, F., *et al.* 2009. «The role of the steps in the cleavage of the C-C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes», Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 11, p.9114-9123.
- [19] SELAND, F., R. TUNOLD et D. A. HARRINGTON. 2008. «Impedance study of formic acid oxidation on platinum electrodes», Electrochimica Acta, vol. 53, p.6851-6864.
- [20] SCHMIDT, V. M., *et al.* 1996. «Electrochemical Reactivity of Ethanol on Porous Pt and PtRu: Oxidation/Reduction Reactions in 1 M HClO₄», Journal of Physical Chemistry, vol. 100, p.17901-17908.
- [21] FUJIWARA, N., K. A. FRIEDRICH et U. STIMMING. 1999. «Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 472, p.120-125.
- [22] TICANELLI, E., *et al.* 1989. «An electrochemical, ellipsometric, and surface science investigation of the PtRu bulk alloy surface», Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 258, p.61-77.
- [23] RICHARZ, F., *et al.* 1995. «Surface and electrochemical characterization of electrodeposited PtRu alloys», Surface Science, vol. 335, p.361-371.
- [24] NETO, A. O., *et al.* 2005. «Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 35, p.193-198.
- [25] SPINACÉ, E. V., M. LINARDI et A. O. NETO. 2005. «Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts», Electrochemistry Communications, vol. 7, p.365-369.
- [26] LIMA, F. H. B. et E. R. GONZALEZ. 2008. «Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles», Electrochimica Acta, vol. 53, p.2963-2971.
- [27] SIMOES, F. C., *et al.* 2007. «Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation», Journal of Power Sources, vol. 167, p.1-10.

CHAPITRE 6. ÉLECTRO-OXYDATION DE L'ÉTHANOL PAR LES CATALYSEURS DE PtSn

Le point de départ des travaux sur les catalyseurs de PtSn découle de l'étude sur PtRu qui montre que l'alliage offre une meilleure activité intrinsèque que son équivalent biphasé. Conséquemment, les catalyseurs de PtSn étudiés dans le présent chapitre ont été préparés par broyage mécanique sans ajout d'un agent de lixiviation (MgH_2). Quatre catalyseurs de PtSn ont été synthétisés avec les compositions suivantes : 80:20, 75:25, 67:33, 50:50. Des compositions plus riches en platine ont été privilégiées puisque plusieurs travaux rapportés dans la littérature montrent que ceux-ci sont plus performants pour l'électro-oxydation de l'éthanol [1-3].

En premier lieu, la caractérisation physico-chimique des catalyseurs est présentée dans la première section de ce chapitre. Le taux d'alliage qu'il est possible d'atteindre ainsi que les phases cristallines en présence sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX). L'ampleur de la contamination intrinsèque à la méthode de préparation ainsi que le ratio atomique Pt/Sn seront aussi déterminés par la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (SDE). La caractérisation électrochimique débute par une description détaillée de la procédure d'activation des catalyseurs. Sur les catalyseurs de PtSn, cette étape s'est révélée nécessaire afin d'obtenir la pleine activité électrocatalytique pour l'oxydation de l'éthanol, ce qui n'a pas été observé pour les matériaux à base de ruthénium. La présentation de ce phénomène et de son explication, basée notamment sur des mesures de spectroscopie photoélectronique X (SPX), est traitée à la section 6.2. La caractérisation des performances électrocatalytiques des matériaux activés se poursuit de la même façon que ce qui a été fait pour les catalyseurs de PtRu, soit via la détermination des valeurs de potentiel seuil, E_s , de densité de courant pour l'oxydation de l'éthanol obtenue par des mesures de chronoampérométrie et de résistance de transfert de charge mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique. La SIE met en lumière une instabilité de surface pour certains catalyseurs.

6.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs de PtSn

6.1.1. Composition au sein du matériau par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie

La proportion atomique de Pt et de Sn au sein de nos catalyseurs a été analysée par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (SDE). Les résultats sont rapportés au tableau 6-1. On détecte la présence de W dans les catalyseurs de PtSn, qui provient de la contamination du matériau broyé par les outils de broyage (WC). Cette contamination au carbure de tungstène est plus importante pour les catalyseurs les plus riches en platine. La contamination en W atteint 14,5 at.% pour PtSn 75:25 et elle ne dépasse pas 2,0 at.% pour les catalyseurs les moins riches en platine. Pour les matériaux riches en platine, l'importante érosion des billes et du creuset s'explique par le fait que le platine est plus dur que l'étain. L'étain étant très mou, il est moins abrasif que le platine pendant le processus de broyage. Cette contamination est aussi rapportée pour les catalyseurs de PtRu préparés de la même façon [4]. On note finalement que les valeurs des ratios Pt/Pt+Sn, qui représentent la fraction de platine se trouvant dans le matériau par rapport à l'ensemble des atomes de métal (excluant le métal de contamination), sont très proches des valeurs nominales. Ceci indique qu'il n'y a pas de collage préférentiel sur les parois des accessoires de broyage de l'un ou l'autre élément et que la composition du catalyseur est identique à la composition nominale.

| composition nominale | | composition par SDE (% at.) | | | ratio |
|----------------------|----|-----------------------------|------|------|----------|
| Pt | Sn | Pt | Sn | W | Pt/Pt+Sn |
| 80 | 20 | 73,0 | 17,9 | 9,12 | 0,80 |
| 75 | 25 | 66,8 | 18,7 | 14,5 | 0,78 |
| 67 | 33 | 66,4 | 31,9 | 1,73 | 0,68 |
| 50 | 50 | 50,3 | 47,8 | 1,90 | 0,51 |

Tableau 6-1. Résultats de l'analyse par SDE des catalyseurs de PtSn.

6.1.2. Structure cristalline et taux d'alliage

Les diffractogrammes des rayons X pour les quatre catalyseurs sont présentés à la figure 6-1. À titre de référence, la position des pics du WC, de la phase cubique face centrée (fcc) de Pt et hexagonale compacte (hcp) de PtSn et de Sn (selon les fiches JCPDS respectives #04-0802, #03-065-0959, #51-0939 et #04-0673) est représentée par les lignes colorées surmontées de symboles. D'abord, la DRX a détecté une phase hexagonale de carbure de tungstène sur tous les échantillons. En effet, de petits pics sont présents vers 32° , 36° et 48° . Ces pics proviennent de la contamination par l'érosion des outils de broyage mécanique en carbure de tungstène. Les pics de WC sont plus discernables sur les diffractogrammes des échantillons riches en platine, ce qui indique que la contamination en WC est plus importante pour les deux catalyseurs les plus riches en platine. Cette constatation est en accord avec ce qui a été noté à la section précédente.

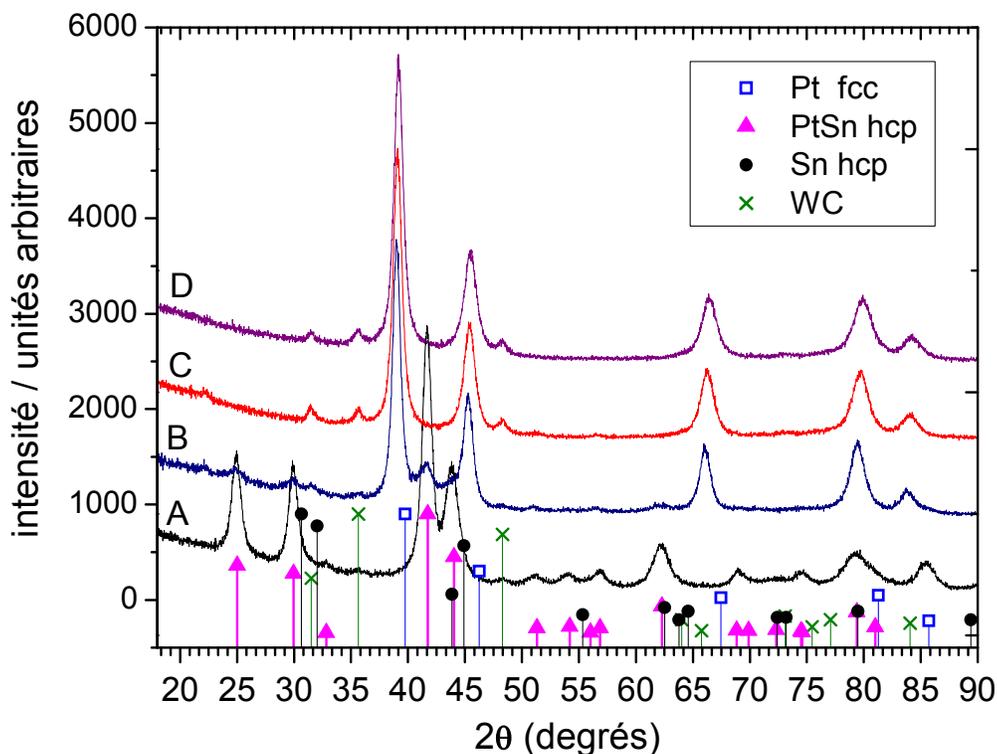


Figure 6-1. Diffractogramme des rayons X des catalyseurs de PtSn de quatre compositions différentes: A) 50:50 B) 67:33 C) 75:25 D) 80:20.

L'alliage le plus riche en étain, PtSn 50:50, présente une structure hexagonale dont les pics principaux sont les suivants : $2\theta = 24,9^\circ$, $29,9^\circ$, $32,8^\circ$, $41,7^\circ$, $43,8^\circ$. La position des

pics de cet échantillon correspond bien avec ceux de la fiche JCPDS du PtSn hexagonal (lignes roses surmontées de triangles, figure 6-1A), dont les pics sont situés aux positions suivantes : $2\theta = 25,0^\circ, 30,0^\circ, 32,8^\circ, 41,7^\circ, 44,1^\circ$. Ces réflexions correspondent respectivement aux plans (100), (101), (002), (102) et (110) du PtSn. Cette phase se différencie facilement de l'étain pur qui se trouveraient à des angles différents, soit à $2\theta = 30,6^\circ, 32,0^\circ, 43,9^\circ, 44,9^\circ$ et $55,3^\circ$ pour les plans (200), (101), (220), (211) et (301) (lignes noires surmontées de cercles). Cet échantillon est donc un alliage de PtSn maille hexagonale dont la composition est près de 50:50.

L'échantillon de PtSn 67:33, quant à lui, montre deux phases distinctes, soit une phase fcc plus importante et une phase hexagonale PtSn. Il s'agit donc d'un composite biphasé. Les principaux pics de la phase fcc sont les suivants: le plan (111) vers 39° et le plan (200) vers 45° . Ces pics sont déplacés vers des angles plus petits par rapport au platine pur, ce qui indique que des atomes d'étain sont dissous dans la maille élémentaire. Les pics de la phase hexagonale de ce catalyseur sont aux mêmes positions que dans l'échantillon PtSn 50:50. En revanche, les patrons de diffraction des catalyseurs de PtSn 75:25 et 80:20 ne montrent aucun pic pouvant être associé à la phase hexagonale PtSn. Seuls les pics associés à la présence d'une phase fcc sont visibles. Pour ces deux alliages, les pics de diffraction de la phase fcc sont déplacés par rapport à la phase fcc de platine pur, ce qui indique que des atomes d'étain sont dissous dans la maille cubique. Dans tous les cas, on ne peut pas exclure la présence possible de phases amorphes.

Le paramètre de maille, a , de la phase fcc des trois catalyseurs qui en contiennent a été calculé à partir de la position du plan (200) sur le diffractogramme. Les résultats sont présentés à la figure 6-2 en fonction de la composition nominale du matériau, qui est identique à la composition actuelle. Comme le rapportent Colmati *et al.* [3,5] et Kuznetsov *et al.* [3,5], le platine et l'étain peuvent former toute une gamme d'alliages de composition différente. On répertorie cinq compositions qui donnent des composés intermétalliques, chacun ayant une structure cristallographique particulière. Les alliages PtSn de structure fcc suivent la loi de Vegard qui stipule que, pour une solution solide, le paramètre de maille varie linéairement avec la composition de l'alliage. Il est donc

possible de déterminer la concentration z d'un alliage A_zB_{1-z} en connaissant son paramètre de maille et ceux des composés purs A et B.. Quelques groupes [5-7] ont utilisé la loi de Vegard pour relier la composition de l'alliage PtSn et son paramètre de maille par l'équation suivante :

$$x = x_s \left[\frac{a - a_0}{a_s - a_0} \right] \quad (6-1)$$

Dans cette formule, x représente la fraction atomique de Sn dans la phase fcc et a est son paramètre de maille, a_0 est le paramètre de réseau du platine pur ($a_0 = 3,9231 \text{ \AA}$, fiche JCPDS du platine #04-0802) et a_s est le paramètre de réseau de Pt_3Sn ($a_s = 4,0015 \text{ \AA}$, fiche JCPDS du Pt_3Sn #35-1360). Pour le Pt_3Sn , $x_s = 0,25$. Les paramètres de maille de la phase fcc en fonction de la composition nominale sont comparés à la règle de Vegard à la figure 6-2. Les données expérimentales sont les carrés noirs et les résultats du calcul avec la formule de Vegard ont été tracés en rouge. Les résultats se comparent bien avec ce qui est prédit par la loi de Vegard seulement pour le catalyseur le plus riche en platine. Cette correspondance confirme que tout l'étain ayant été broyé avec le platine se retrouve allié à celui-ci pour les catalyseurs de composition PtSn 80:20.

Les paramètres de réseau des deux autres échantillons s'éloignent un peu de ce qui est attendu selon la loi de Vegard. Cet écart reflète le fait que les catalyseurs de PtSn 75:25 et 67:33 contiennent une proportion non-négligeable d'une phase hexagonale compacte de PtSn. En fait, sur la base de la loi de Vegard, les paramètres de réseau de la phase fcc des catalyseurs de PtSn 75:25 et 67:33, qui sont respectivement de $a = 3,988 \text{ \AA}$ et $a = 4,004 \text{ \AA}$, correspondent à des structures fcc de composition respective 78,7:21,3 et 73,5:26,5. Dans ces deux composés, la phase fcc est moins riche en étain que celle attendue sur la base de la loi de Vegard et de la composition nominale de l'échantillon. Ceci est dû à la présence d'une proportion non-négligeable d'une phase hexagonale compacte (hcp) de PtSn. Un calcul détaillé à partir des données précédentes montre que la proportion de PtSn hcp doit respectivement atteindre 6,5 et 13,8 % mol. pour expliquer les différences de paramètres de réseau notées plus haut.

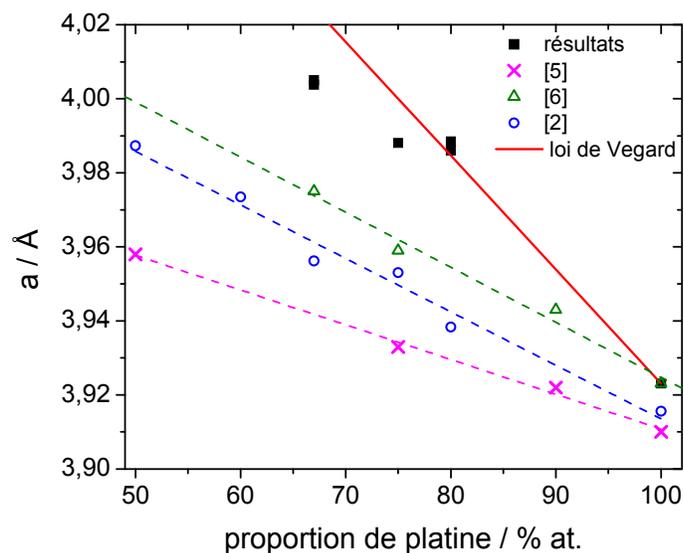


Figure 6-2. Variation du paramètre de maille de la phase fcc en fonction de la composition nominale des catalyseurs de PtSn. Résultats de ce travail (■), résultats des références [2] (○), [6] (x), et [7] (Δ). Ligne rouge montre la variation du paramètre de réseau calculée selon la loi de Vegard.

Les paramètres de réseau de quelques études où des catalyseurs de PtSn ont été préparés par diverses méthodes (ablation laser [6], imprégnation-acide formique [7], colloïdale-éthylène glycol [2]) apparaissent aussi à la figure 6-2. Pour ces méthodes, on note que le paramètre de réseau dévie largement de la valeur attendue selon la loi de Vegard, ce qui indique qu'une fraction importante des atomes d'étain n'a pas réussi à s'allier au platine. Dans certains cas [6], les atomes d'étain sont présents sous la forme d'étain massif (non allié). En revanche, cet écart entre la valeur du paramètre de réseau et celui attendu sur la base de la loi de Vegard est beaucoup moins important dans le cas du broyage mécanique. Dans le cas des catalyseurs de PtSn préparés par broyage mécanique, les deux catalyseurs ayant une composition riche en platine sont des alliages fcc dont la composition est la même que la composition nominale. Le catalyseur de composition 67:33 est biphasé, mais chacune des phases contient du Pt et du Sn. Le catalyseur le plus riche en étain (Pt:Sn 50:50), quant à lui, est un alliage, mais cette fois de structure hcp. Dans tous les cas, le broyage mécanique a réussi à dissoudre les deux métaux ensemble.

6.2. Activation du catalyseur

Les toutes premières expériences avec les catalyseurs de PtSn ont révélé que le matériau tel que broyé avait besoin d'être activé. En effet, les catalyseurs qui ont été directement testés en électrochimie dans l'éthanol montraient un courant d'oxydation qui croissait avec le nombre de cycles. Les résultats d'un cyclage prolongé de PtSn 75:25 à 50 mV/s dans l'éthanol sont présentés à la figure 6-3. Seul le balayage vers les potentiels positifs (aller) est présenté pour chacun des cycles. Les balayages retours ont été omis afin de ne pas encombrer la figure. À mesure que le nombre de cycles augmente, le courant d'oxydation de l'éthanol, mesuré à 0,45 V, augmente progressivement et un pic d'oxydation devient rapidement apparent. En même temps, on note une diminution progressive du courant dans la zone de potentiel (0,10 V) associé à l'adsorption de l'hydrogène. Après 1000 cycles, la forme du CV ne change plus et le courant demeure stable pour les 1000 cycles suivants. Le catalyseur a donc besoin d'un cyclage substantiel pour révéler son activité électrocatalytique.

Les observations précédentes pourraient s'apparenter à un cas où l'éthanol prendrait du temps à diffuser jusqu'au fond des pores de l'électrode. Ceci pourrait avoir lieu si le mouillage des pores est incomplet au moment de lancer le cyclage. Des précautions sont prises lors de l'expérimentation pour éviter que cette situation survienne. D'abord, une goutte d'électrolyte est mise sur l'électrode retournée face vers le haut pour mouiller le bout de l'électrode avant de l'immerger dans l'électrolyte. Ensuite, l'électrode reste immergée pendant vingt minutes au moins avant d'imposer un potentiel à celle-ci. Ces vingt minutes d'attente permettent également de dégazer la solution. Cette période d'attente se fait sous agitation de la solution à cause du gaz qui y barbotte.

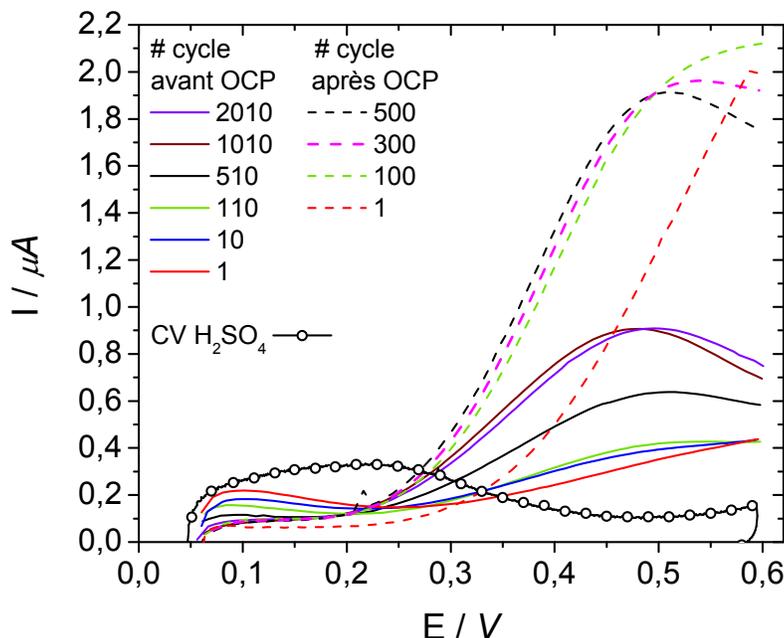


Figure 6-3. CV d'une électrode de PtSn 75:25 dans l'éthanol 1M et l'acide sulfurique 0,5 M., 50 mV/s, balayage aller seulement. CV dans l'acide sulfurique 0,5 M (ligne+cercles ouverts) a été pris après le cyclage dans éthanol.

Il a été noté précédemment lors des expériences de redissolution anodique du cuivre présentées au chapitre 4 que le temps requis pour compléter la déposition d'une monocouche de Cu est passablement long pour les catalyseurs de PtRu immobilisés dans des microélectrodes à cavité. Cette constatation est tout particulièrement vraie pour les catalyseurs ayant une grande surface spécifique, c'est-à-dire les catalyseurs préparés en ayant recours à un agent de lixiviation. Cependant, les catalyseurs de PtSn ont été préparés sans agent de lixiviation et ils ont donc une porosité équivalente aux catalyseurs PtRu_{alliage}. Or, le temps de déposition, $t_{d\ min}$ retenu pour ces catalyseurs PtRu_{alliage} est de 20 minutes. Durant ce laps de temps, tous les ions cupriques ont eu le temps de migrer jusqu'au fond des pores et la charge de dissolution anodique associée à la monocouche de Cu ne dépend plus du temps d'attente. La porosité des catalyseurs préparés sans agent de lixiviation ne semble pas poser de problème d'ordre diffusionnel sur l'échelle de temps de 20 minutes, soit le temps durant lequel l'électrode repose dans la solution d'éthanol avant de lancer le cyclage. Les changements observés dans les CV de la figure 6-3 ne sont donc

pas reliés à la diffusion de l'éthanol dans la microélectrode à cavité. L'affirmation précédente est également appuyée par le fait que, pour une électrode ayant été activée au préalable, le premier cycle dans l'éthanol est toujours celui qui présente le plus fort courant (ces CV seront présentés plus loin dans la section suivante).

On a vu à la figure 6-3 que l'activité électrocatalytique de Pt:Sn 75:25 augmente régulièrement au cours des cyclages dans l'éthanol. Lorsque cette électrode reste immergée dans l'électrolyte pendant près de 10 heures et que les balayages de potentiel sont repris, on note une augmentation sensible des courbes d'oxydation (courbes en traits pointillées à la figure 6-3). Cette période où l'électrode est laissée en potentiel de circuit ouvert dans l'électrolyte participe également à l'activation de l'électrode.

En somme, le catalyseur de PtSn 75:25 traverse véritablement une étape d'activation lorsqu'il est cyclé dans l'éthanol (figure 6-3). Pour s'en convaincre, le CV d'une électrode de PtSn 75:25 ayant été directement cyclée dans l'éthanol pendant plus de 2000 cycles a été plongée dans un électrolyte H_2SO_4 pour voir la forme du voltampérogramme cyclique. À la figure 6-4, il est comparé au CV d'une électrode de PtSn 75:25 n'ayant eu aucun contact avec l'éthanol. Le cinquième CV de l'électrode n'ayant pas été cyclé dans l'éthanol (pointillé rouge) ne présente pas de pic dans la zone 0,05 à 0,35 V, là où les pics UPD de l'hydrogène sont attendus. Par contre, le CV d'un catalyseur de même composition ayant subi 2000 cycles dans l'éthanol présente un pic bien distinct dans la zone UPD de l'hydrogène. La comparaison entre ces deux CV laisse croire qu'il y a eu modification de l'état de surface de l'électrode durant le cyclage dans l'éthanol.

Le processus d'activation qui a lieu dans l'éthanol est particulier et doit être étudié plus en profondeur pour comprendre ce processus et la modification de surface qui en découle. Afin de mieux comprendre la nature des modifications qui surviennent lors de ces différents traitements, le comportement d'une électrode de PtSn 75:25 a été étudié en détail.

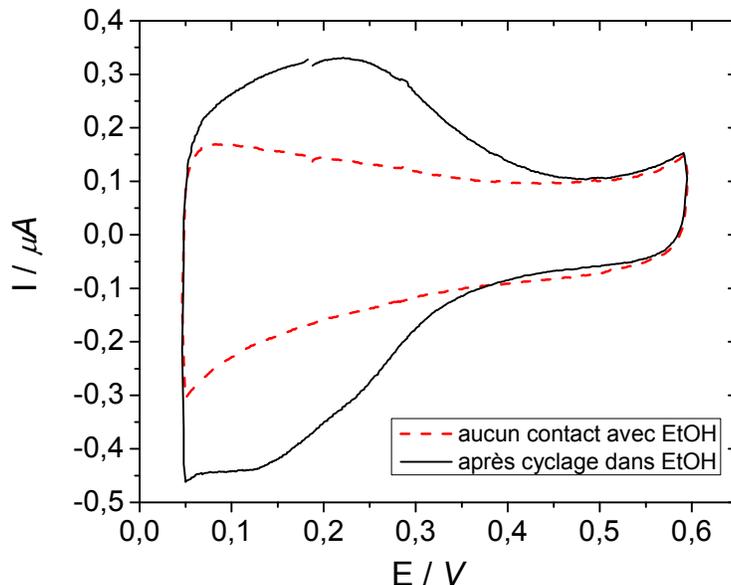


Figure 6-4. Cyclovoltampéromogrammes de PtSn 75:25 dans acide sulfurique 0,5 M. L'électrode n'ayant jamais été en contact avec l'éthanol (pointillé rouge) est le 500e cycle d'un cyclage dans l'acide sulfurique. L'autre CV a été pris après un cyclage de 2000 cycles dans H₂SO₄ 0,5 M + 1 M EtOH. $v = 50$ mV/s.

6.2.1. Étude de l'activation par voltampérométrie cyclique et SIE dans l'acide sulfurique

Pour tenter de comprendre ce phénomène d'activation, un suivi de l'état de l'électrode a été fait en cyclant le PtSn 75:25 dans diverses conditions. Une série d'étapes a donc été établie pour étudier l'électrode à différents moments de l'activation en ayant recours à la voltampérométrie cyclique et la SIE. Ces étapes sont représentées à la figure 6-5. Les étapes en noir se font dans l'acide sulfurique et sont numérotées H1 à H5. L'étape représentée par un carré bleu se déroule dans l'électrolyte avec éthanol et porte le code OH1. La toute première étape représente le moment où l'électrode est en contact avec la solution avant de lancer les expériences électrochimiques. Elle dure environ 20 minutes, le temps que le dégazage de l'électrolyte soit effectué. Ensuite se succèdent deux étapes où l'électrode est cyclé (500 cycles à 50 mV/s) dans l'acide sulfurique. Ces deux étapes sont séparées par une période de 12 heures où l'électrode est laissée en circuit ouvert (symbolisé par $\Gamma \cdot \Gamma$) dans l'acide sulfurique. Puis, l'activité catalytique du PtSn 75:25

dans l'éthanol est évaluée à l'étape OH1 (bleu). L'étape en trait pointillé noir est une mesure dans l'acide sulfurique après le passage dans l'éthanol, pour vérifier si l'électrode a changé par rapport à l'étape H4.

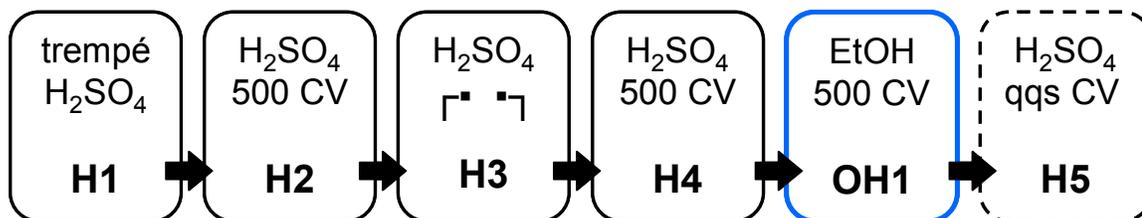


Figure 6-5. Représentation schématique des différentes étapes d'activation du catalyseur de PtSn 75:25.

Les premiers CVs du PtSn 75:25 dans l'acide sulfurique (étape H2) sont présentés à la figure 6-6. La modification de la forme de la courbe laisse entrevoir que l'état de surface de l'électrode ne change pas de façon significative (sauf peut-être un effet de nettoyage). Comme il a été mentionné plus tôt, les pics caractéristiques associés à l'adsorption UPD de l'hydrogène sur le platine et qui normalement apparaissent dans la zone 0,05 à 0,35 V ne sont pas visibles et ce, en dépit du fait que le catalyseur contient 75 at.% d'atomes de platine. Cette constatation pourrait indiquer que la surface du catalyseur contient une quantité de platine bien inférieure à sa composition nominal et un simple balayage du potentiel de l'électrode dans l'acide sulfurique et dans la zone comprise entre 0,05 à 0,60 V ne parvient pas à modifier l'état de surface de ce matériau.

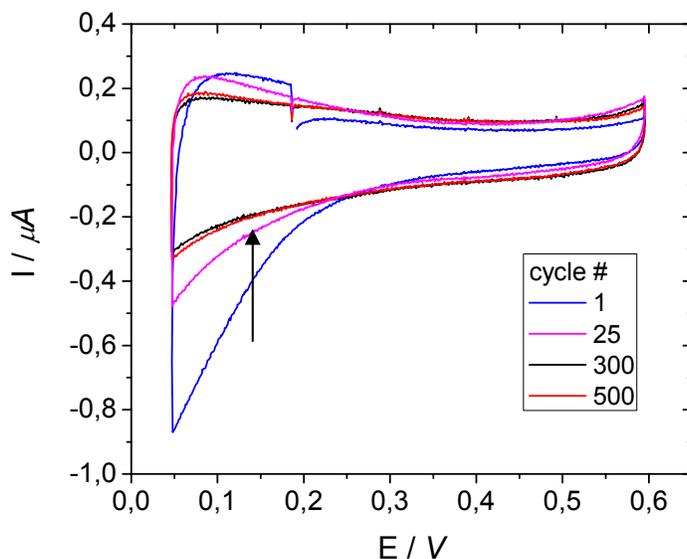


Figure 6-6. CV de PtSn 75:25 à l'étape H2 de l'activation. Le CV a été mesuré à 50 mV/s dans 0,5 M H₂SO₄.

Le potentiel de l'électrode de PtSn 75:25 lors de l'étape d'activation par immersion dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M a été mesuré en fonction du temps. La stabilisation du potentiel de circuit ouvert a lieu après environ 4-5 heures d'immersion. Les valeurs d'OCP des divers essais réalisés varient entre 0,68 et 0,79 V. Cette valeur de potentiel est supérieure à celle de la limite supérieure de potentiel imposé lors des mesures de CV de l'étape H2. Ensuite, la 2^e étape de cyclage dans l'acide sulfurique (H4, figure 6-7) montre qu'à l'issue de l'étape de circuit ouvert (courbe rouge), l'électrode montre un pic de courant dans la zone de potentiel comprise entre 0,05 et 0,30 V. Ce pic est associé à l'adsorption d'atomes d'hydrogène à la surface du catalyseur. Ce CV est différent de celui trouvé à la fin de l'étape H2 (figure 6-6, courbe rouge) et trahit une modification de la surface de l'électrode durant l'étape de circuit ouvert. L'apparition des pics UPD de l'hydrogène laisse entrevoir que l'on retrouve une plus grande quantité de platine à la surface de l'électrode suite à l'immersion de l'électrode (potentiel de circuit ouvert) dans l'acide sulfurique.

Lors des balayages successifs, on note une lente modification de la forme des CV qui conduit à une diminution du courant associé à l'adsorption de l'hydrogène. Cette modification du courant dans la zone de potentiel comprise entre 0,05 et 0,30 V survient

sans que le courant associé à la double couche de l'électrode (mesuré à 0,60 V) ne s'estompe. Néanmoins, en comparant le dernier CV de l'étape H4 (courbe noire, figure 6-7) avec le dernier CV de l'étape H2 (figure 6-6, courbe rouge), il est évident que la surface du catalyseur PtSn 75:25 après immersion prolongée dans l'acide sulfurique est toujours différente de celle du même matériau après balayage prolongé dans l'acide sulfurique.

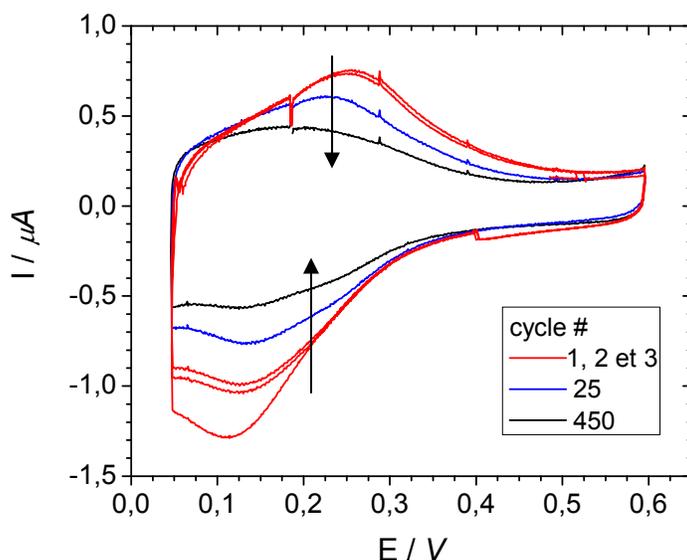


Figure 6-7. CV de PtSn 75:25 à l'étape H4 de l'activation. Cyclovoltampérogrammes pris à 50 mV/s dans 0,5 M H₂SO₄.

Après les étapes H1 à H4, l'électrode est testée dans un électrolyte contenant de l'éthanol et les voltampérogrammes cycliques sont montrés à la figure 6-8 (étape OH1). Dès le premier cycle, l'électrode est active et montre son plus fort courant d'oxydation, qui diminue un peu aux cycles suivants. La stabilisation du CV a lieu après ~250 cycles. La série d'étape de nettoyage dans l'acide sulfurique est donc efficace pour activer le catalyseur et lui permettre d'afficher rapidement son activité électrocatalytique maximale. Dans l'éthanol, la diminution du courant d'oxydation durant les 250 premiers cycles est probablement due au fait que l'électrode s'empoisonne partiellement à force de cycliser entre 0,05 et 0,6 V. Dans nos conditions expérimentales, l'équilibre entre l'empoisonnement des sites d'adsorption et l'oxydation des molécules qui s'y adsorbent s'établit après ~250 cycles.

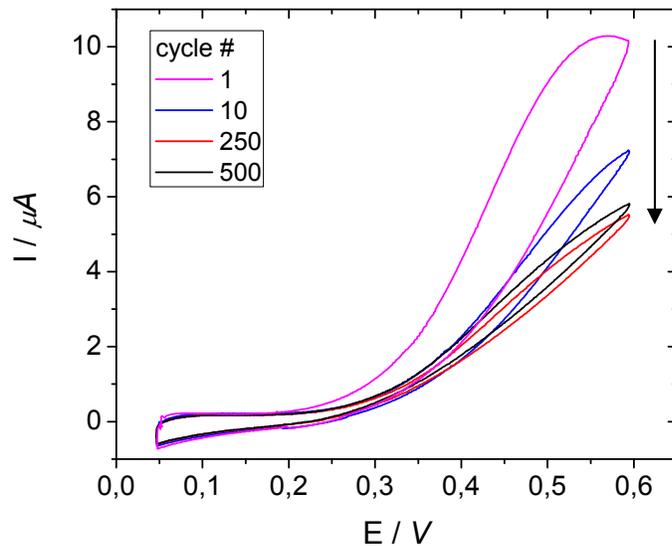


Figure 6-8. CV de PtSn 75:25 à l'étape OH1 de l'activation. Cyclovoltampérogrammes pris à 50 mV/s dans 1M éthanol + 0,5 M H₂SO₄.

Après son passage dans l'éthanol, l'électrode est remise dans l'acide sulfurique pour l'étape H5 (figure 6-9, ligne bleue). Sur ce CV, les pics d'adsorption UPD de l'hydrogène sont très nettement visibles. En fait, ce CV diffère relativement peu du premier CV de la même électrode mesuré immédiatement après l'étape d'immersion en OCP dans l'acide sulfurique. Il semble donc y avoir une similitude entre l'état de la surface de l'électrode à ces deux étapes.

La présence des pics UPD de l'hydrogène dans le CV de l'électrode à l'étape H5 laisse supposer que l'on retrouve une grande quantité d'atomes de platine à la surface du matériau et que le passage dans l'éthanol ne modifie pas cet état de fait. L'apparition des pics UPD de l'hydrogène après l'étape H3 peut être expliquée par la lixiviation de l'étain. Afin d'explorer plus avant cette hypothèse, des mesures SIE ont été réalisées. Ces mesures ont donc été effectuées dans l'acide sulfurique après chacune des étapes d'activation décrites schématiquement à la figure 6-5.

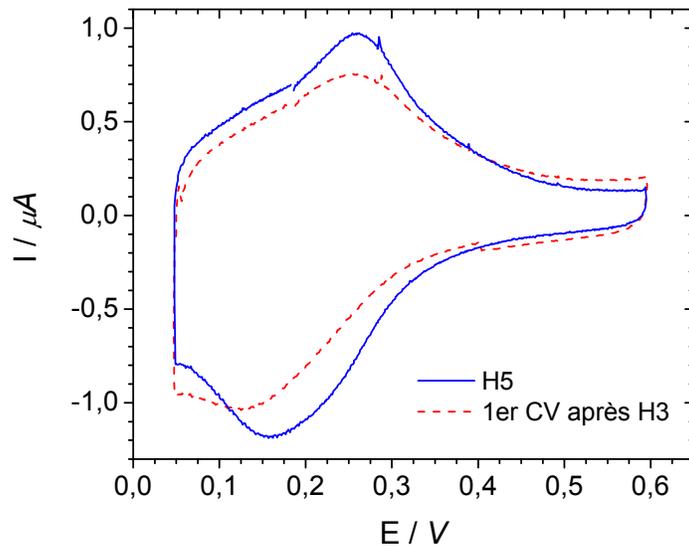


Figure 6-9. CV de PtSn 75:25 à l'étape H5 de l'activation. Le courbe en bleue montre le vingtième dans l'acide sulfurique suite à l'étape H5. Les CVs ont été mesurés à 50 mV/s dans 0,5 M H₂SO₄. Le CV du cycle 1 à l'étape H4 a été ajouté aux fins de comparaison.

Les résultats de capacitance totale de l'électrode sont présentés à la figure 6-10 en fonction du potentiel. Comme il a été discuté auparavant, la valeur de C_{dl} qui permet de déterminer la surface active de l'électrode doit être évaluée aux potentiels où la valeur de capacitance totale est minimale, soit à des potentiels d'électrode plus positifs que 0,45 V. Dans cette zone, on note que la valeur de capacitance la plus faible survient à l'étape H1, c'est-à-dire avant qu'elle ne soit cyclée dans l'acide. Après le cyclage dans l'acide (H2), la surface a augmenté un peu, passant d'une capacitance de 0,8 à 1,3 μF . Ensuite, les résultats de SIE après les étapes H2 et H3 montrent une capacitance qui varie peu entre les diverses étapes d'activation. La SIE ne permet pas de noter une augmentation significative de surface active de l'électrode entre les étapes H2 et H5, ce qui est consistant avec le fait que le courant à 0,6 V dans les CVs mesurés dans l'acide sulfurique varie peu au cours des diverses étapes d'activation. À la lumière de ces résultats, s'il y a lixiviation de l'étain au point d'en augmenter la surface réelle de l'électrode, ce phénomène se produit durant le trempage de l'électrode (H1), avant même qu'un potentiel soit imposé à l'électrode.

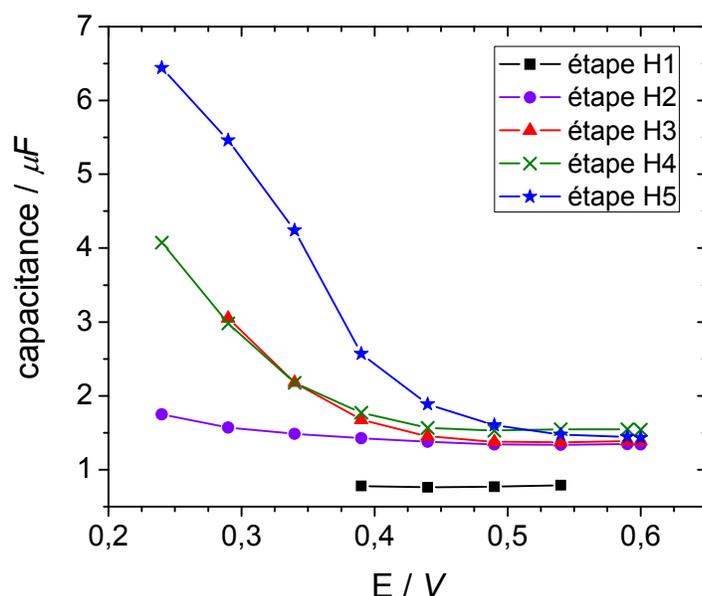


Figure 6-10. Capacitance totale de PtSn 75:25 en fonction du potentiel. La capacitance a été mesurée dans H_2SO_4 après chacune des étapes d'activation.

Une autre information peut être tirée des profils de capacitance totale en fonction du potentiel de l'électrode de la figure 6-10. Aux potentiels plus négatifs que 0,40 V, une grande différence existe entre les valeurs de capacitance mesurées aux différentes étapes du processus d'activation. À ces potentiels, la SIE mesure la capacitance totale de l'électrode dont une partie est associée à la pseudocapacitance engendrée par la déposition UPD de l'hydrogène à la surface de l'électrode. On voit très nettement à la figure 6-10 que la capacitance totale aux potentiels $\leq 0,40$ V croît selon l'ordre suivant : $H2 < H3 = H4 < H5$. Étant donné que les atomes d'hydrogène s'adsorbent uniquement sur les atomes de platine, ce comportement suggère que la surface de la composition de la surface de l'électrode se modifie sensiblement au cours des différentes étapes d'activation et ce, en dépit du fait que la surface active de l'électrode, dont la valeur de la capacitance à 0,60 V donne une mesure, reste sensiblement la même.

Il est donc possible de corroborer l'apparition des pics UPD de l'hydrogène observée en voltampérométrie cyclique avec les données de SIE. Les observations de variation de la

pseudo-capacitance (adsorption d'hydrogène) à $E < 0,4$ V (figure 6-10) aux différentes étapes de l'activation sont résumées au tableau 6-2 (colonne 2). Les observations issues de la voltampérométrie cyclique y figurent aussi (colonne 3).

| 1 | 2 | 3 |
|----------------------------|---|--------------------------------------|
| Étape | Présence des H UPD vue par SIE | Présence des H UPD vue par CV |
| | Infos prises à la figure 6-10 selon l'allure de C_{total} à $E < 0,4$ V | Infos prises aux figures 6-6 et 6-7 |
| H1 | État de référence | |
| H2 | Faible augmentation | Pas de pic apparent |
| H3 \uparrow \downarrow | Forte augmentation | Pics H UPD * |
| H4 | Forte augmentation | Pics H UPD |
| H5 | Très forte augmentation | Pics H UPD |

* Évalué à partir du premier cycle de l'étape H4

Tableau 6-2. Évaluation qualitative de la présence d'hydrogène adsorbé UPD à la surface des catalyseurs de PtSn 75:25.

On note une assez bonne correspondance entre les informations déduites sur la base des CV et des mesures de capacitance totale. En effet, on note une augmentation de la capacitance totale à $E < 0,40$ V dans tous les cas où la forme des CVs dans la zone de potentiel qui s'étend de 0,05 à 0,40 V laisse entrevoir des pics qui peuvent être associés à la présence d'hydrogène UPD. Inversement, dans les CVs, on note la présence de pics de courant pouvant être associé à la présence d'hydrogène UPD dans tous les cas où la capacitance totale à $E < 0,40$ V augmente par rapport à sa valeur à $E = 0,60$ V. Dans le détail cependant, les observations qui peuvent être faites à partir des deux méthodes ne correspondent pas parfaitement. Par exemple, pour l'étape H4, les pics UPD de

l'hydrogène s'estompent au fur et à mesure du cyclage (figure 6-7) alors que le signal SIE ne varie pas entre le début et la fin de H4. C'est comme si la modification de la surface au cours du cyclage H4 et visible par CV était invisible à la SIE.

En résumé, l'allure des voltampérogrammes et les mesures de capacitance aux différentes étapes du processus d'activation permettent de soupçonner un changement dans l'état de surface du catalyseur de PtSn 75:25. À la lumière de la discussion précédente, cette modification de surface serait de deux ordres. Tout d'abord une augmentation de la surface active du matériau d'un facteur 1.6, qui surviendrait au tout début du processus d'activation (H1). Cette augmentation de la surface active du matériau surviendrait sans toutefois que la composition de surface de l'électrode ne soit modifiée. Par la suite, la composition de la surface de l'électrode serait modifiée et résulterait en une augmentation de la composition de surface de Pt. Cette augmentation serait notamment observée après une étape d'immersion prolongée de l'électrode (potentiel de circuit ouvert) dans l'acide sulfurique. Le cyclage dans l'éthanol résulterait également en un changement notable de la composition de surface de l'électrode.

Dans la suite de ce travail, la spectroscopie photoélectronique X sera utilisée pour comprendre le phénomène d'activation et tenter de jeter un éclairage nouveau sur les processus mis en cause.

6.2.2. Études SPX aux différentes étapes de l'activation

La compréhension des phénomènes qui sont en jeu lors de l'activation dans l'acide et dans l'éthanol requiert une analyse chimique de la surface qui sera accomplie par SPX. Les catalyseurs seront analysés à différentes étapes du processus d'activation décrit précédemment. Toutefois, la surface des microélectrodes est très faible et ne permet pas d'avoir un bon signal en SPX. Par conséquent, des électrodes sous forme de pastilles pressées ont été utilisées pour cette étude. Elles sont préparées en pressant une fine couche de catalyseur sur une matrice de titane en poudre. La façon dont cette électrode a été utilisée pour réaliser les mesures électrochimiques a été détaillée au chapitre 2. Cinq

électrodes de PtSn 75:25 identiques ont été préparées et ont été traitées de la manière suivante :

- La première électrode a été trempée pendant 6 heures dans l'acide sulfurique 0,5 M (étape H1). Même si cette étape dure habituellement 20 minutes, l'électrode sous forme de pastille a été laissée délibérément plus longtemps pour que les changements soient plus flagrants.
- La seconde électrode a été cyclée 500 fois dans l'acide sulfurique 0,5 M (étape H2)
- La troisième électrode a été cyclée 500 fois dans l'acide sulfurique 0,5 M et immergée par la suite pendant 12 h dans l'acide sulfurique 0,5 M (étape H3)
- La quatrième électrode a été activée dans l'acide, puis cyclée dans l'éthanol (activation dans l'acide jusqu'à l'étape OH1 inclusivement)
- La dernière électrode a été activée dans l'éthanol par 3000 cycles à 50 mV/s, sans passer dans l'acide sulfurique 0,5 M avant.

Tout d'abord, la poudre telle que broyée a été analysée. Les spectres SPX sont montrés à la figure 6-11 pour les éléments suivants : C, O, Pt et Sn. Les points expérimentaux sont en noir, tandis que les résultats de leur traitement dans CasaXPS sont en traits continus. Le pic de carbone 1s (figure 6-11 A) a servi pour le calibrage de l'énergie (284,6 eV). La déconvolution des pics d'étain ainsi que l'approximation des pics de platine et de l'oxygène a été faite en soustrayant d'abord une ligne de base de type Shirley [8]. Pour le platine comme pour l'étain, une fonction gaussienne-laurenzienne asymétrique a été utilisée pour approximer chacune des composantes, conformément à ce qui est rencontré dans la littérature [9]. Pour le pic d'oxygène, la fonction utilisée est une gaussienne-laurenzienne symétrique. Le tableau 6-3 rapporte les résultats de la quantification de la poudre PtSn 75:25 telle que broyée.

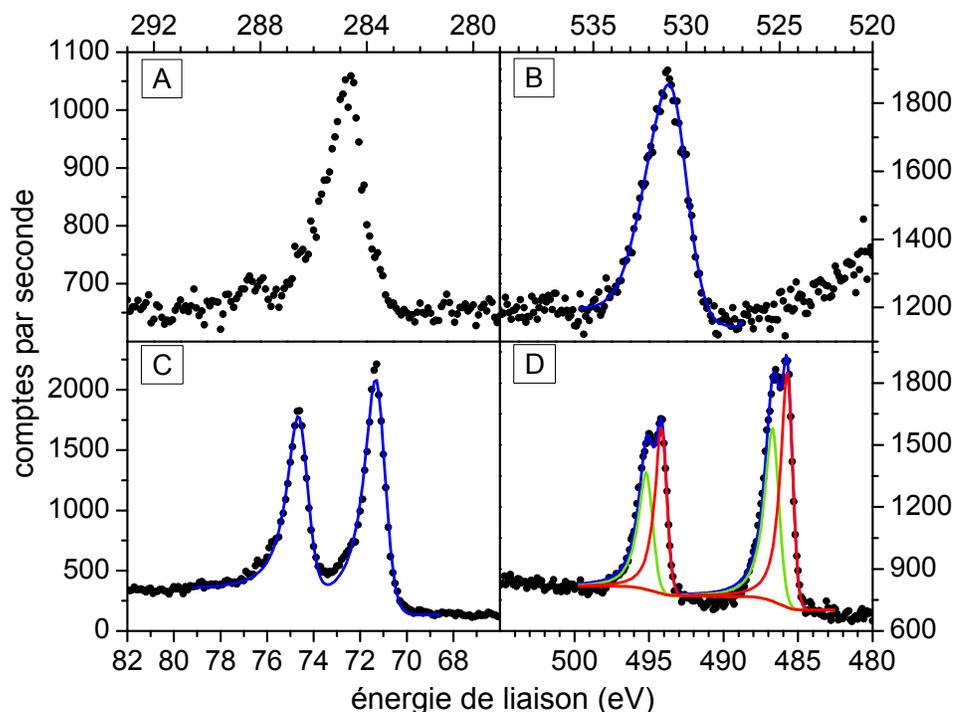


Figure 6-11. Analyse de SPX de PtSn 75:25 tel que broyé. Niveaux de cœur de A) C 1s B) O 1s C) Pt 4f et D) Sn 3d. Les données expérimentales sont représentées par les points noirs. Les résultats de l'approximation sont représentés par les lignes continues. L'enveloppe totale est en bleue alors que les diverses composantes sont de couleur verte et rouge.

Le pic d'oxygène (figure 6-11 B) est centré à 531,1 eV et a une largeur à mi-hauteur de 2,6 eV. Les pics du doublet 4f du Pt se trouvent à 71,3 eV et 74,7 eV respectivement pour les niveaux $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ (figure 6-11 C). Ce pic devrait se trouver à 71,0 eV pour le pic $4f_{7/2}$ du platine métallique pur [10,11]. Il y a donc un petit déplacement vers les hautes énergies qui peut s'expliquer par l'interaction du platine avec l'étain qui sont alliés ensemble. En effet, des déplacements vers les plus grandes énergies ont été rapportés pour des alliages de PtRu (0,39 eV [10], PtCo (0,19 eV [11]), PtTi (0,8 eV [12]) et PtCr (0,6 eV [13]). Cependant, l'énergie de ce pic de platine, même s'il est un peu déplacé à cause de la présence d'un alliage, correspond à la forme métallique du platine.

L'étain comporte deux composantes, S1 et S2 tracées en vert et en rouge à la figure 6-11 D dont le pic de $3d_{5/2}$ se trouve respectivement à 485,7 et 486,7 eV. L'étain métallique devrait apparaître vers 484,5 eV [6,14]. Les énergies du pic Sn 3d du catalyseur de PtSn

75:25 montrent donc un déplacement vers les plus grandes énergies de liaison. À première vue, ces deux énergies pourraient correspondre aux deux états oxydés de l'étain, soit 2+ et 4+. Cependant, les pics d'oxyde d'étain sont reconnus pour être très proches en énergie (~ 0,3 eV [14]). La résolution de l'appareil étant 0,6 eV, il est peu probable que nos résultats fassent la distinction entre Sn²⁺ et Sn⁴⁺. D'autre part, il n'y a pas de phase d'oxyde d'étain détectable par DRX (même s'il doit y avoir une couche mince d'oxyde en surface du matériau due à l'oxydation spontanée de l'étain au contact de l'air). La conclusion est que la composante S1 est probablement attribuable à l'étain métallique. Son déplacement aux hautes énergies par rapport à la valeur rapportée de 484,5 eV est probablement dû à son interaction avec le platine avec lequel il forme un alliage. Ceci est appuyé par le fait que le platine subit cette influence et montre un déplacement vers les hautes énergies lorsqu'il est allié à un autre métal (voir paragraphe précédent). De façon similaire, pour des alliages de PtTi, les pics 3p du titane montre un déplacement vers les hautes énergies par rapport au titane pur. Nos résultats sont cohérents avec d'autres travaux sur des nanoparticules de PtSn déposé par ablation laser. Dans cette étude, les analyses DRX ne révèlent pas la présence de phase SnO₂ dans la masse du matériau et des pics Sn 3d_{5/2} vus en SPX sont à 485,8 eV et à 486,7 eV [6]. Quant à elle, la composante S2 est attribuée à un oxyde d'étain, mais il est impossible de statuer s'il s'agit de SnO ou SnO₂.

| élément | concentration totale (% at.) | composante | niveau | position (eV) | l _{1/2h} (eV) | concentration % at. |
|---------|------------------------------|------------|--------|---------------|------------------------|---------------------|
| Pt | 12,5 | Pt | 4f 7/2 | 71,3 | 0,9 | 12,5 |
| | | | 4f 5/2 | 74,7 | 0,9 | |
| Sn | 9,3 | Sn 2 | 3d 5/2 | 486,7 | 1,0 | 4,3 |
| | | | 3d 3/2 | 495,2 | 1,0 | |
| | | Sn 1 | 3d 5/2 | 485,7 | 0,8 | 5,0 |
| | | | 3d 3/2 | 494,2 | 0,8 | |
| O | 33,8 | O 1 | 1s | 531,1 | 2,6 | 33,8 |
| C | 44,4 | C | 1s | 284,6 | 1,6 | 44,4 |

Tableau 6-3. Résultats de l'analyse par SPX de PtSn 75:25 tel que broyé.

Il est intéressant de constater que les proportions de carbone et d'oxygène représentent plus des $\frac{3}{4}$ des atomes présents à la surface de PtSn 75:25. Le catalyseur serait donc contaminé, ce qui explique en partie qu'une procédure d'activation soit requise pour ces matériaux. Cependant, tout l'oxygène présent à la surface de l'échantillon ne serait pas uniquement lié à la présence de contaminants. En effet, la présence de 4,3 % de la composante S2 de l'étain associé à un oxyde (SnO et SnO₂, dans des proportions que l'on ne peut définir) permettrait de prendre en compte plus une certaine fraction (entre 4,3 et 8,6 % at.) de la concentration surfacique des atomes d'oxygène. Le reste, serait lié à la contamination, à l'humidité résiduelle dans les pores.

On note également que le rapport $\text{Pt}/(\text{Sn}_{\text{total}} + \text{Pt})$ est de 57, ce qui indique qu'il y a ségrégation de l'étain à la surface du catalyseur. On se rappellera que le rapport $\text{Pt}/(\text{Sn}_{\text{total}} + \text{Pt})$ mesuré par SDE est de 78 % (voir tableau 6-1), très proche de la valeur nominale de ce composé, qui est de 75 %. Cette ségrégation est bel et bien attendue si on observe les valeurs d'énergies de surface de ces deux éléments : 2,34 J/cm² pour Pt et 0,57 J/cm² pour Sn [6]. La règle du minimum d'énergie de surface favorise un enrichissement de l'étain à la surface, ce qui est observé dans notre cas. La spectroscopie SPX a aussi détecté une teneur de 2,5 % en contamination de tungstène (spectre non montré), ce qui est beaucoup plus faible que ce qui a été trouvé au sein du matériau par SDE (14,50 %). Le fait que la proportion de tungstène soit beaucoup plus faible en surface que dans la masse est une confirmation que les compositions de surface et de la masse sont différentes.

Les résultats SPX de PtSn 75:25 tel que broyé et des cinq échantillons ayant été activés selon les différents protocoles décrits précédemment ont été analysés. Les spectres montrent que, dans tous les cas, la contamination du au tungstène est très faible (spectres non montrés). Elle n'excède jamais 4,5 at. % et est même nulle pour deux des échantillons (après les étapes H3 et OH1). Les pics 4f du platine de tous les échantillons (figure 6-12) sont identiques aux pics de l'échantillon tel que broyé (représenté à la figure 6-12 C). La position moyenne du niveau 4f_{7/2} est de $71,3 \pm 0,1$ eV et la largeur à mi-hauteur est de $0,8 \pm 0,1$ eV. Le platine serait donc dans l'état métallique pour tous les

échantillons et les différents traitements ne changeraient pas l'état d'oxydation du platine à la surface des échantillons.

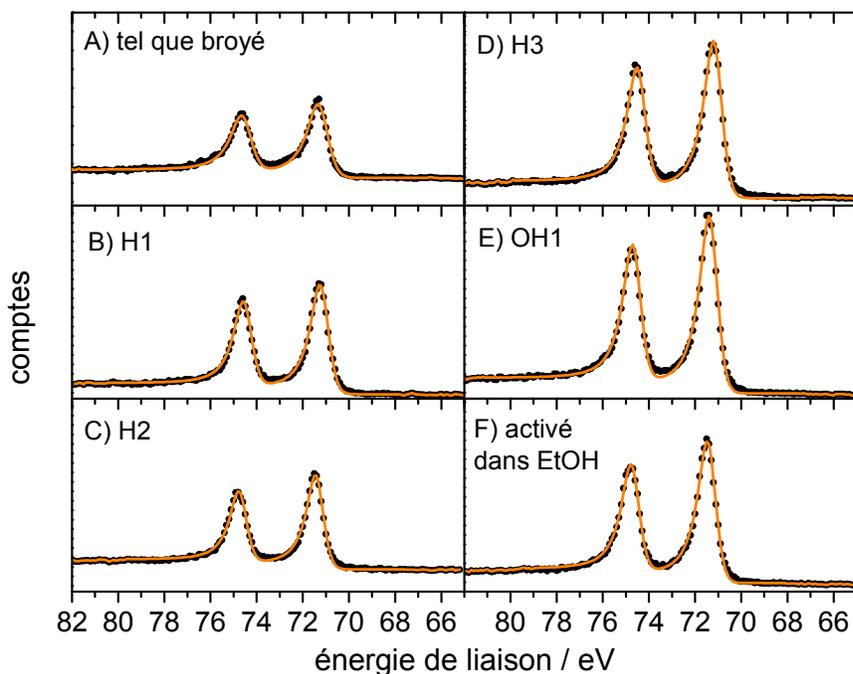


Figure 6-12. Spectres SPX du pic 4f du platine de PtSn 75:25 à différentes étapes de l'activation. Les données expérimentales sont représentées par les points noirs. Les résultats de l'approximation sont représentés par les lignes continues. L'échelle des comptes est la même pour tous les graphiques.

La figure 6-13 montre les spectres du niveau 3d de l'étain. Les paramètres issus de la déconvolution de ces spectres sont présentés au tableau 6-3. Outre l'échantillon tel que broyé, l'électrode ayant été trempée (H1) présente aussi deux composantes d'étain (Sn1 et Sn2). Dans l'échantillon tel que broyé, les deux composantes d'étain sont présentes en proportion presque égale (Sn1 = 53,7 % de Sn_{total} et Sn2 = 46,3 %, voir tableau 6-3). La composante Sn1 devient à pleine plus importante (60,04 % du Sn_{total}) après l'étape H1. Conséquemment, le simple fait de tremper l'électrode dans H_2SO_4 ne modifie que très légèrement les proportions des deux composantes d'étain à la surface de l'échantillon de PtSn 75:25.

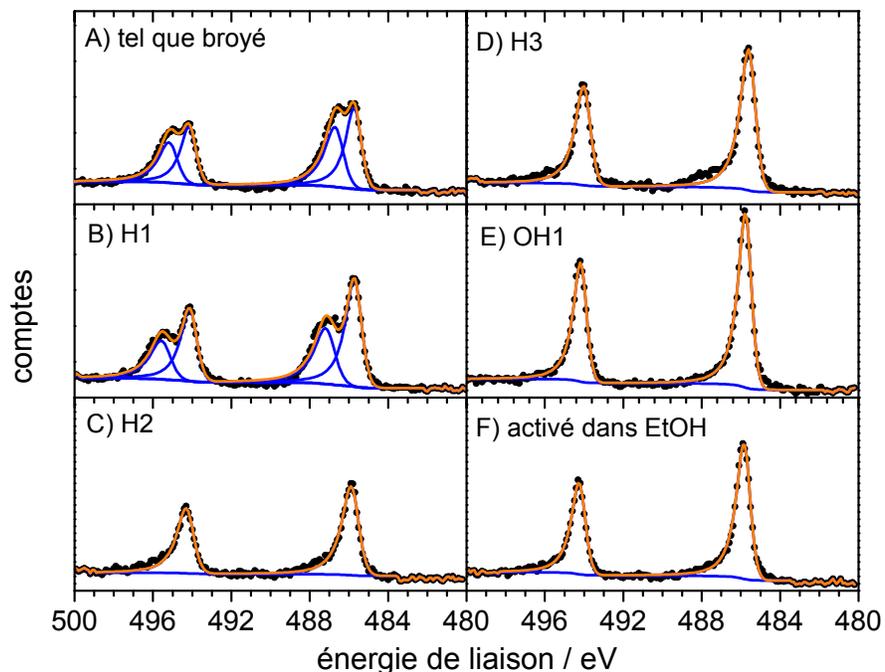


Figure 6-13. Spectres SPX du pic 3d de l'étain de PtSn 75:25 à différentes étapes de l'activation. Les données expérimentales sont représentées par les points noirs. Les résultats de l'approximation sont représentés par les lignes continues.

| | | Tel que broyé | après H1 | après H2 | après H3 | après OH1 | activé dans EtOH | |
|-----------------|-------------------|-----------------|----------|----------|----------|-----------|------------------|-------|
| Sn2 | % at. du Sn total | 46,3 | 40,0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | Sn 3d 5/2 | position (eV) | 486,7 | 487,2 | -- | -- | -- | -- |
| | | $I_{1/2h}$ (eV) | 1,0 | 1,1 | -- | -- | -- | -- |
| | Sn 3d 3/2 | position (eV) | 495,2 | 495,6 | -- | -- | -- | -- |
| $I_{1/2h}$ (eV) | | 1,0 | 1,1 | -- | -- | -- | -- | |
| Sn1 | % at. du Sn total | 53,7 | 60,0 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| | Sn 3d 5/2 | position (eV) | 485,7 | 485,7 | 485,9 | 485,6 | 485,8 | 485,8 |
| | | $I_{1/2h}$ (eV) | 0,8 | 0,9 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,8 |
| | Sn 3d 3/2 | position (eV) | 494,2 | 494,1 | 494,3 | 494,0 | 494,12 | 494,3 |
| $I_{1/2h}$ (eV) | | 0,8 | 0,9 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,8 | |

Tableau 6-4. Résultats de l'analyse des niveaux de cœur 3d de l'étain de PtSn 75:25 à différentes étapes de son activation.

La courbe C de la figure 6-13 montre le spectre du niveau 3d de l'étain après l'étape H2 (cyclage entre 0,05 et 0,60 V de l'échantillon dans l'acide sulfurique). On note une profonde modification du spectre comparativement au précédent. En effet, alors que la courbe B montre deux composantes bien distinctes, le spectre de la courbe C n'en montre qu'une seule. En H2, l'étain de surface est uniquement sous la forme de Sn⁰. Par la suite, tous les spectres du niveau 3d de l'étain ne montrent qu'une seule composante. Il en va de même pour l'électrode ayant été directement activée dans l'éthanol.

La figure 6-14 montre les spectres du niveau 1s de l'oxygène de PtSn 75:25 à différentes étapes de son activation. Les paramètres tirés de la déconvolution de ces spectres sont présentés au tableau 6-5. Le pic d'oxygène du PtSn 75:25 tel que broyé et après les étapes H1 et H2 montre un maximum à ~ 532 eV (composante O2) et un épaulement autour de 531 eV (composante O1). Le signal vers 531 eV (O2) provient de l'oxygène sous forme d'hydroxyde [14]. L'épaulement vers 530 eV (O1) est dû à l'oxygène lié à un métal. Dans la littérature, l'énergie typique de l'oxygène dans l'oxyde d'étain SnO₂ est rapporté à 530,4 eV selon [15] et à 530,7 eV pour SnO₂ déposé par ablation laser [16]. Cependant, à partir du moment où le catalyseur a subi une période prolongée d'immersion dans l'électrolyte (étape H3 de l'activation), seule la composante à plus haute énergie (composante O2) demeure. L'immersion dans l'acide sulfurique est donc responsable de la disparition de la composante à plus basse énergie (composante O1). Pour toutes les autres étapes d'activation, cette composante n'est plus discernable sur le spectre.

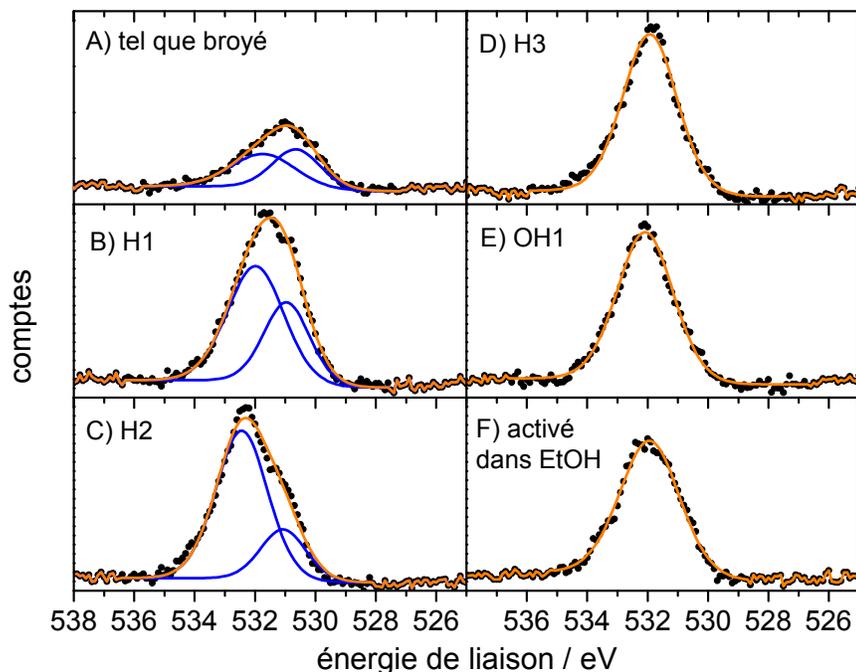


Figure 6-14. Spectres SPX du pic 1s de l'oxygène de PtSn 75:25 à différentes étapes de l'activation. Les données expérimentales sont représentées par les points noirs. Les résultats de l'approximation sont représentés par les lignes continues. L'échelle des comptes est la même pour tous les graphiques.

| | | Tel que broyé | après H1 | après H2 | après H3 | après OH1 | activé dans EtOH | |
|-----|------------------|------------------------|----------|----------|----------|-----------|------------------|-------|
| O 1 | % at. du O total | 46,6 | 36,8 | 23,8 | 0 | 0 | 0 | |
| | O 1 1s | position (eV) | 530,6 | 531,0 | 531,1 | -- | -- | -- |
| | | L _{1/2h} (eV) | 1,9 | 1,8 | 1,8 | -- | -- | -- |
| O 2 | % at. du O total | 53,4 | 63,3 | 76,2 | 100 | 100 | 100 | |
| | O 2 1s | position (eV) | 531,7 | 532,0 | 532,4 | 531,9 | 532,1 | 531,9 |
| | | L _{1/2h} (eV) | 2,5 | 2,2 | 2,0 | 2,1 | 2,2 | 2,3 |

Tableau 6-5. Résultats de l'analyse des niveaux de cœur 1s de l'oxygène de PtSn 75:25 à différentes étapes de son activation.

Il faut préciser que du titane a aussi été détecté lors des survols SPX, mais sa proportion n'a pas été déterminée. Le signal de titane provient de la pastille qui est faite de poudre de titane pressée. La méthode de fabrication de ces électrodes ne permet probablement pas de recouvrir entièrement le titane avec le catalyseur. Il est donc normal d'observer du titane en analyse SPX. Le titane s'oxyde très facilement et il est probablement responsable d'une partie de l'oxygène détecté. Ceci permet d'expliquer que quantité d'oxygène observée sur les électrodes de PtSn soit si grande. Par contre, ceci n'est pas valable pour l'échantillon « tel que broyé », puisque ce catalyseur n'a pas été mis sous forme d'électrode pressée sur du titane. Il s'agissait d'une poudre libre. Cet échantillon a une concentration d'oxygène totale de 33,8 % at., ce qui semble donc être représentatif de l'échantillon.

La concentration relative des divers éléments a été évaluée à partir de l'aire sous chacun des pics XPS et les résultats de cette analyse sont résumés dans le tableau 6-6. Ces mêmes données sont représentées en graphique à la figure 6-19. Des changements importants de la concentration de divers éléments sont décelables aux étapes suivantes:

- après H2, la composante Sn2 disparaît
- le cyclage dans H₂SO₄ (H2) cause une augmentation de la quantité d'atomes d'oxygène (composante O2)
- après H3 $\Gamma^* \Gamma$, la composante O1 de l'oxygène disparaît
- on note une augmentation constante du ratio atomique Pt/(Sn_{total} +Pt), qui passe de 57,3 à ~ 77,0 au fur et à mesure des différentes étapes du processus d'activation.

| | | Tel que broyé | après H1 | après H2 | après H3 | après OH1 | activé dans EtOH |
|--------------------------------|-------|---------------|----------|----------|----------|-----------|------------------|
| % Pt | % at. | 12,5 | 8,8 | 9,5 | 13,8 | 18,6 | 16,8 |
| % Sn total | | 9,3 | 5,6 | 4,7 | 5,6 | 5,5 | 5,1 |
| % Sn 1 | | 5,0 | 3,4 | 4,7 | 5,6 | 5,5 | 5,1 |
| % Sn 2 | | 4,3 | 2,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| % O total | | 33,8 | 48,2 | 64,4 | 45,5 | 42,4 | 31,9 |
| % O 1 | | 15,8 | 17,7 | 15,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| % O 2 | | 18,0 | 30,5 | 49,1 | 45,5 | 42,4 | 31,9 |
| % C | | 44,4 | 37,5 | 21,5 | 35,1 | 33,5 | 46,3 |
| Pt/ (Sn _{total} + Pt) | | 57,3 | 61,1 | 66,9 | 71,1 | 77,2 | 76,7 |
| C/O | | 1,3 | 0,8 | 0,3 | 0,8 | 0,8 | 1,5 |

Tableau 6-6. Concentration atomique surfacique de PtSn 75:25 à différentes étapes de son activation.

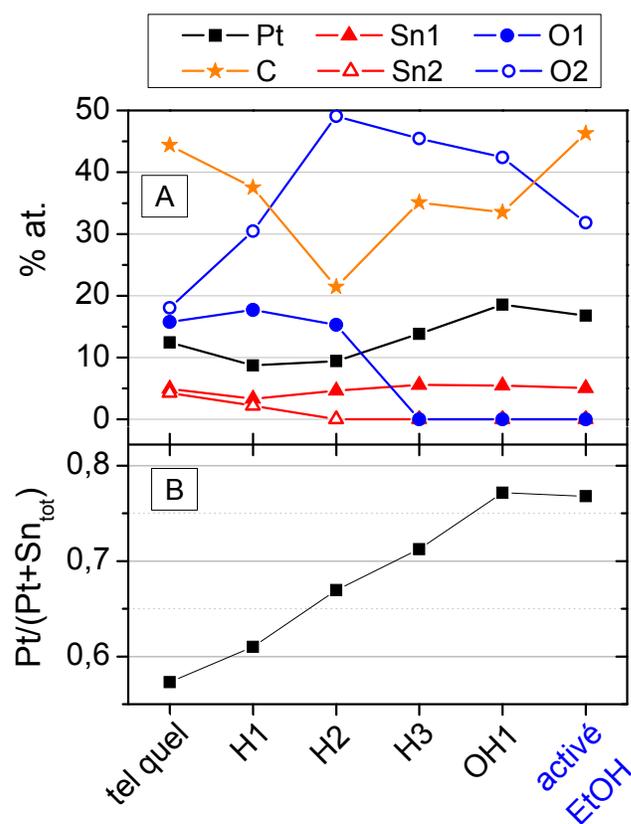


Figure 6-15. Variation de la composition de surface de PtSn 75:25 à différentes étapes de l'activation.

En somme, il est difficile de comprendre les phénomènes qui entrent en jeu lors de l'activation de PtSn 75:25. Les étapes où des changements notables sont observés en XPS sont H2 et H3. Le premier cyclage dans l'acide sulfurique (H2) a pour effet de faire disparaître la composante Sn2 (oxyde) et d'augmenter de la composante O2 (hydroxyde) de l'oxygène. Cette perte de Sn2 pourrait s'expliquer par sa dissolution. En effet, le diagramme de Pourbaix (figure 6-16) prédit que le cyclage entre 0,05 et 0,6 V, dont les conditions sont identifiées par un carré bleu pointillé sur la figure, offre deux possibilités selon que des oxydes ou des hydroxydes se forment. Dans un premier cas, les conditions de cyclage se trouvent en zone d'équilibre entre $\text{Sn}(\text{OH})_4$ et une espèce soluble de Sn^{4+} (figure 6-16 A). En revanche, si SnO_2 se forme, on devrait se trouver dans une zone où l'étain ne se dissout pas (figure 6-16 B). La dissolution d'une partie de l'étain serait corroborée par les mesures d'impédance qui voient une petite augmentation de la surface active de l'électrode après H2. En revanche, toujours après l'étape H2, il est difficile d'attribuer l'augmentation de la proportion d'O attribué aux hydroxydes à un phénomène en particulier. Dans un tel cas, il est toujours possible de soupçonner que ce signal provienne d'un oxyde de titane formé à la surface du support sur lequel la poudre est déposée. La présence de Ti a été détectée en SPX, mais son analyse a été involontairement omise. Une autre possibilité à la présence élevée d'oxygène est la présence d'eau dans les pores des matériaux.

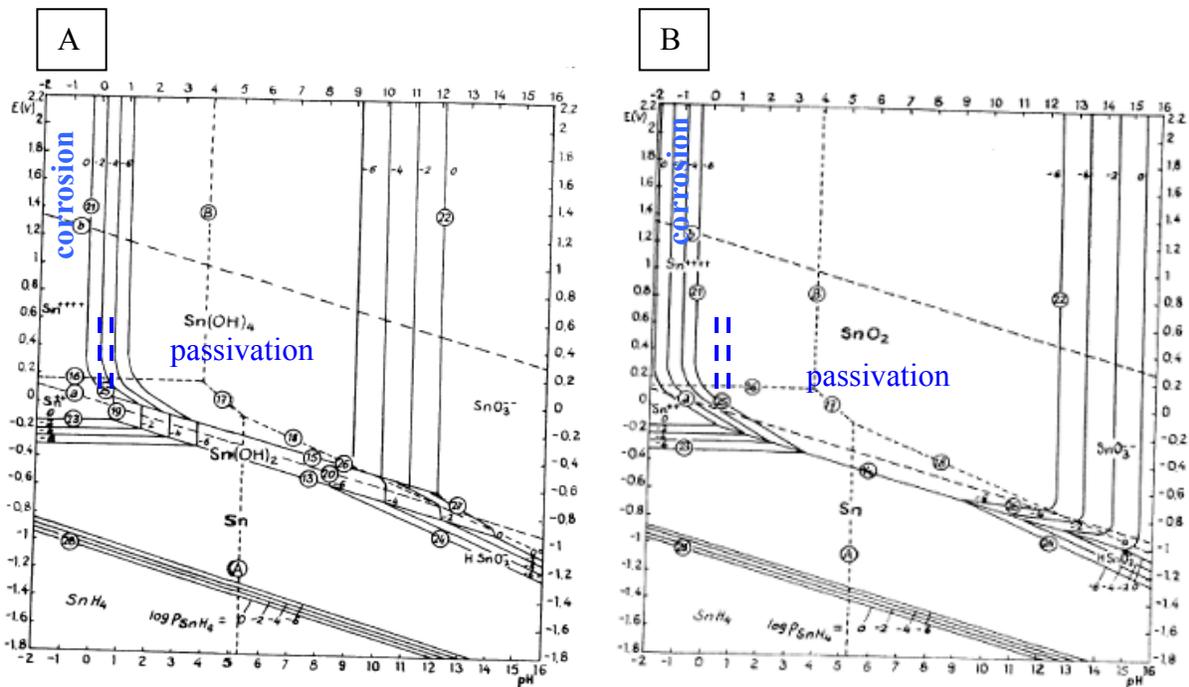


Figure 6-16. Diagramme de Pourbaix de Sn en équilibre avec l'eau à 25°C pour A) les hydroxydes Sn(OH)_2 et Sn(OH)_4 et B) les oxydes anhydres SnO et SnO_2 . Référence [17] p. 231-232.

Ensuite, après l'étape H3, les analyses SPX décèlent la disparition de la composante O1 de l'oxygène. Cette étape de circuit ouvert s'est révélée essentielle à l'activation de l'électrode. Seulement, il est difficile d'expliquer pourquoi ce phénomène n'a pas été détecté en même temps que la disparition que Sn_2 (SnO_x). Cependant, c'est à cette étape de la voltampérométrie cyclique qu'apparaissent les pics UPD d'hydrogène, laissant entrevoir beaucoup de platine en surface. En SPX, il y a une petite augmentation de la proportion de platine en surface entre H2 et H3 (9,5 vs 13,8 % at.). Cette augmentation semble faible pour expliquer une apparition flagrante des pics H UPD en voltampérométrie. Cependant, la très grande proportion de carbone et d'oxygène en surface des électrodes amenuise les variations dans les pourcentages atomiques de platine. Encore une fois, l'analyse de la proportion et de l'état d'oxydation du titane n'a pas été faite et aurait pu fournir les informations manquantes pour comprendre les données SPX.

6.2.3. Comparaison entre les deux méthodes d'activation

Afin de savoir quelle méthode doit être privilégiée entre l'activation dans l'acide sulfurique et celle dans l'éthanol, les CV sont comparés. La figure 6-17 montre le voltampérogramme d'une électrode ayant été activée via un cyclage dans l'éthanol (ligne pointillée). L'électrode ayant été activée dans l'éthanol a subi 2000 cycles dans l'éthanol, une période de circuit ouvert d'environ 10h et quelques autres cycles dans l'éthanol. Le CV présenté est le 100^e. L'autre CV de la figure 6-17 (ligne pleine) est celui d'une électrode ayant été activée dans l'acide selon la même procédure qu'à la figure 6-5. Le CV présenté est le premier de l'étape OH1.

Cependant, ces deux électrodes n'avaient pas la même surface réelle et la surface active des deux électrodes est requise pour comparer les CV. Or, l'électrode ayant subi une procédure d'activation dans l'éthanol n'a pas été caractérisée dans l'acide sulfurique ni avant ni après son activation. Sa surface réelle n'a pas pu être établie. Le facteur de normalisation qui a été utilisé dans ce cas particulier est le courant de la double couche du CV dans l'éthanol à 0,155 V. Celui-ci était deux fois plus élevé sur le CV de l'électrode activé dans l'acide que sur l'autre. Le CV de l'électrode activée dans l'éthanol a été multiplié par un facteur 1,7. Les courants dans la zone de double couche sont semblables. Cette comparaison des CV montre qu'un courant du même ordre est obtenu pour l'électrode activée dans l'acide sulfurique. Les deux procédures semblent tout aussi efficaces pour activer les électrodes de PtSn. Ceci est cohérent avec les mesures SPX qui montrent que le catalyseur après l'étape OH1 et celui ayant été activé dans l'éthanol ont une composition similaire.

Cependant, la méthode d'activation dans l'acide sulfurique offre un avantage supplémentaire. La mesure de la surface réelle des électrodes qui est faite par des mesures de SIE dans l'électrolyte support peut être intégrée au protocole d'activation. La caractérisation des performances des catalyseurs dans l'éthanol présentée à la prochaine section a donc été faite sur des catalyseurs ayant tous été activés dans l'acide sulfurique au préalable.

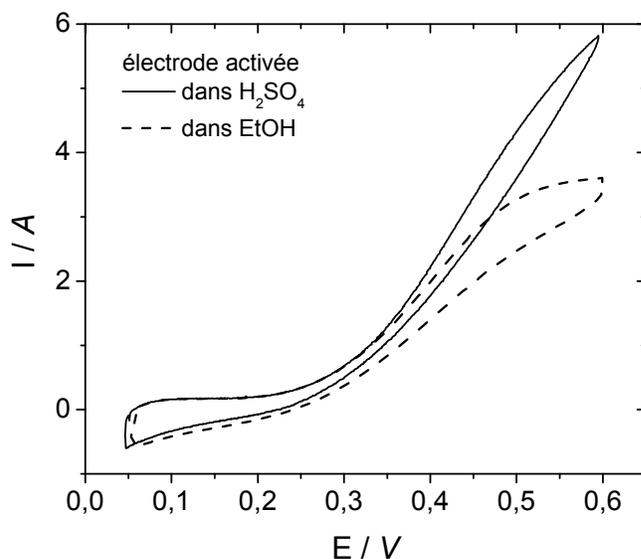


Figure 6-17. Comparaison entre les voltampérogrammes dans 0,5 M H_2SO_4 + 1 M EtOH pour des électrodes de PtSn 75:25 activé de deux façons différentes : par la procédure de cyclage dans l'acide (ligne pleine) ou par un cyclage dans l'éthanol (ligne pointillée). Le courant du CV en pointillé a été multiplié par 1,7 pour corriger pour la surface d'électrode qui est différente pour les deux électrodes.

6.3. Performance d'électro-oxydation de l'éthanol

6.3.1. Potentiel seuil

Le potentiel seuil de la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol a été déterminé sur le voltampérogramme cyclique dans l'éthanol une fois que le catalyseur ait été soumis à toutes les étapes d'activation dans l'acide sulfurique (H1 à H4). Le CV typiquement obtenu dans l'éthanol avec les catalyseurs de PtSn est présenté à la figure 6-18 en ligne pointillée bleue. Dans cette figure, le CV de la même électrode obtenu à la dernière étape de nettoyage dans l'acide sulfurique (étape H4) est montré en ligne pleine noire. Pour tous les catalyseurs de PtSn, la borne supérieure de cyclage doit être limitée à 0,6 V afin d'éviter la dissolution de l'étain [18]. Les CV présentés à la figure 6-18 ont été obtenus avec une composition de PtSn 75:25. Le potentiel seuil se situe à la valeur de potentiel pour laquelle le courant atteint 110% de la valeur minimale. Cette valeur de courant minimum se trouve entre 0,20 à 0,30 V. La valeur de E_s pour cet échantillon est montrée à l'aide d'une flèche à la figure 6-18.

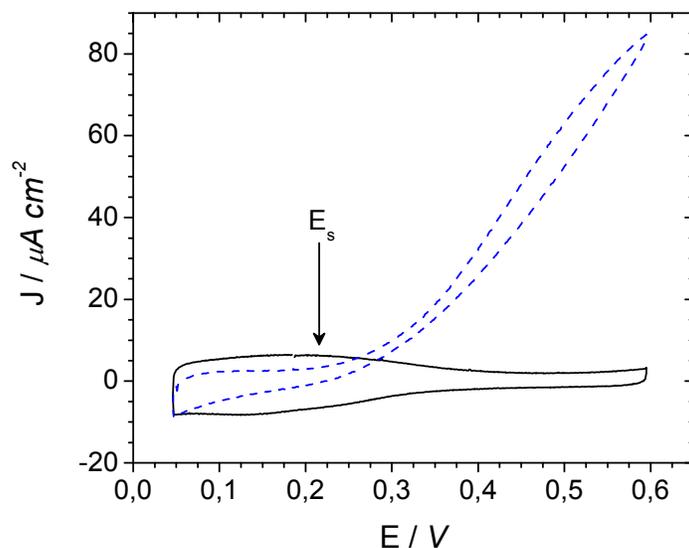


Figure 6-18. Voltampérogrammes cycliques d'un catalyseur de PtSn 75:25 dans l'acide sulfurique à la fin de l'étape H4 de l'activation (ligne pleine noire) et dans l'éthanol 1 M + 0,5 M H₂SO₄ après activation dans l'acide sulfurique (ligne pointillée bleue). La vitesse de balayage est de 50 mV/s. Le potentiel seuil E_s est indiqué par la flèche.

Le profil du potentiel seuil en fonction de la composition des catalyseurs de PtSn est présenté à la figure 6-19. L'ajout d'étain au platine permet d'abaisser le potentiel seuil de la réaction : de 0,40 V pour le platine on passe en moyenne à 0,21 V pour les catalyseurs de PtSn. Cependant, les résultats de E_s montrent une certaine dispersion, notamment dans la zone autour de $Pt/(Pt + Sn) = 0,75$. La figure 6-19 montre que E_s n'est pas beaucoup affecté par la quantité d'étain entre $0,5 < Pt/(Pt+Sn) < 0,75$. En effet, ces catalyseurs ont des valeurs de E_s semblables, soit entre 0,17 et 0,24. Pour l'échantillon $Pt/(Pt+Sn)$ de 0,8, la valeur de E_s montre la plus grande dispersion mais la moyenne des deux points indique que E_s est un peu plus positif (0,26 V) que pour les autres catalyseurs plus riches en étain, soit $0,5 < Pt/(Pt+Sn) < 0,75$ (0,20 V). Cette valeur est en accord avec les travaux de Wang *et al.* [18] qui rapportent une valeur de 0,2 V pour un catalyseur de Pt₃Sn et avec ceux de Colmati *et al.* [7] pour lesquels des valeurs de E_s varient entre 0,2 et 0,3 V pour Pt_xS où $x = 9; 3; 2$.

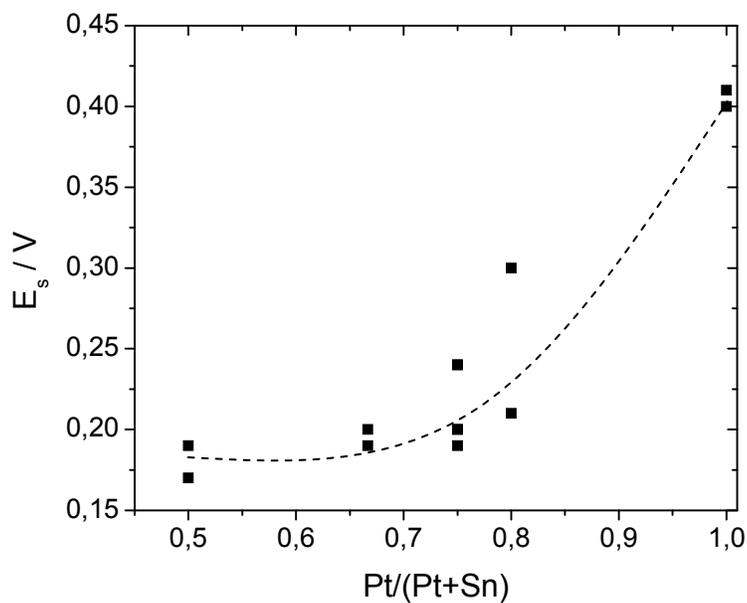


Figure 6-19 Potentiel seuil E_s en fonction du rapport nominal (Pt/Pt+Sn) des catalyseurs de PtSn. Une courbe de tendance a été ajoutée.

Les résultats de E_s en fonction de la composition nominale pour PtSn sont très semblables à ceux rapportés au chapitre précédant pour les catalyseurs de PtRu. Dans les deux cas, l'échantillon le plus pauvre en étain/ruthénium (Pt/(Pt+M) = 0,8) contient suffisamment du métal M (Ru ou Sn) pour que le potentiel seuil devienne plus négatif que celui du platine. À partir de Pt/(Pt+Ru) = 0,6 ou Pt/(Pt+Sn) = 0,75, le potentiel seuil ne varie pas de façon significative même si on augmente la concentration en M. À ces concentrations, $E_s = 0,27$ V en moyenne pour les catalyseurs de PtRu et $E_s = 0,21$ V pour ceux de PtSn. Cette différence dans la valeur de E_s indique que la réaction débute sur PtSn à un potentiel un peu plus négatif que sur PtRu et qu'il serait donc un meilleur catalyseur en regard de ce paramètre.

6.3.2. Densité de courant en chronoampérométrie

La tolérance à l'empoisonnement des catalyseurs de PtSn a été caractérisée en effectuant des expériences de chronoampérométrie d'une durée de 30 minutes à 4 potentiels différents situés entre 0,44 et 0,59 V. Ce sont les mêmes potentiels que ceux qui ont été utilisés en chronoampérométrie sur les catalyseurs de PtRu. La figure 6-20 montre ces

courbes pour PtSn 75:25 ayant été préalablement activé dans l'acide sulfurique. Tous les courants expérimentaux ont été divisés par la surface réelle (noté cm_{sr}^2) obtenue préalablement par SIE dans l'acide sulfurique.

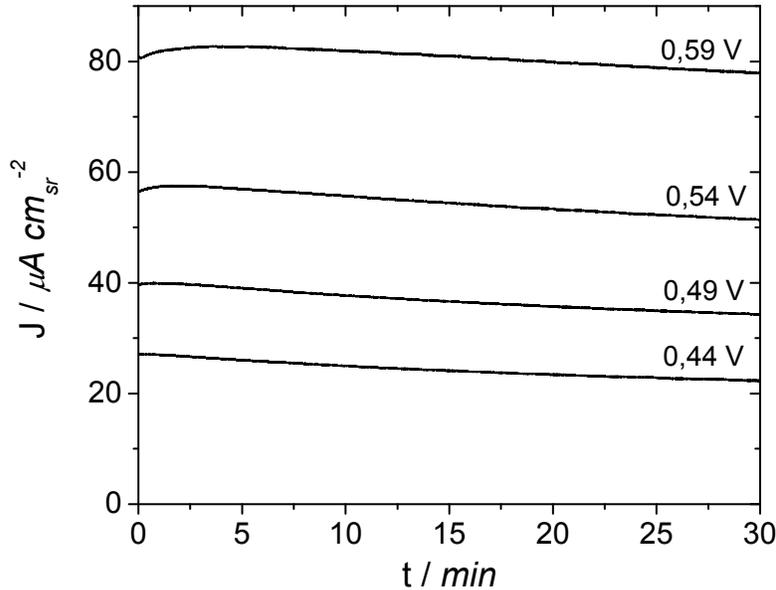


Figure 6-20. Courbes de chronoampérométrie d'un catalyseur de PtSn 75:25 activé. Les mesures ont été réalisées l'éthanol 1 M + 0,5 M H_2SO_4 .

La figure 6-20 montre que le courant d'électro-oxydation se stabilise rapidement indépendamment du potentiel appliqué, soit en moins de 2 minutes. La densité de courant après 30 minutes d'expérience potentiostatique augmente en allant vers des potentiels plus positifs. Cependant, la densité de courant diminue avec le temps sur chacune des courbes. C'est que la surface du catalyseur s'empoisonne par des produits d'oxydation de l'éthanol. Ces courbes sont représentatives des expériences de chronoampérométrie de tous des catalyseurs de PtSn de différentes compositions. Afin de voir l'effet de la composition du catalyseur sur le courant d'électro-oxydation de l'éthanol, les densités de courant après 30 minutes d'oxydation seront comparées entre elles.

Les valeurs de densité de courant en fonction de la composition nominale des catalyseurs de PtSn sont présentées à la figure 6-21. Pour tous les potentiels, la tendance est la même : les valeurs de densité de courant sont maximales pour les rapports atomiques Pt / (Pt + Sn) qui sont près de 0,75. Pour les rapports atomiques plus grands (1,0) ou plus

petits (0,5), les valeurs de densité de courant diminuent. Les catalyseurs de composition 50:50, ce qui correspond à les rapports atomiques Pt / (Pt + Sn) de 0,50, les densités de courant sont uniquement la moitié, voire même le tiers de la densité de courant maximale. La même constatation s'impose pour le Pt pur.

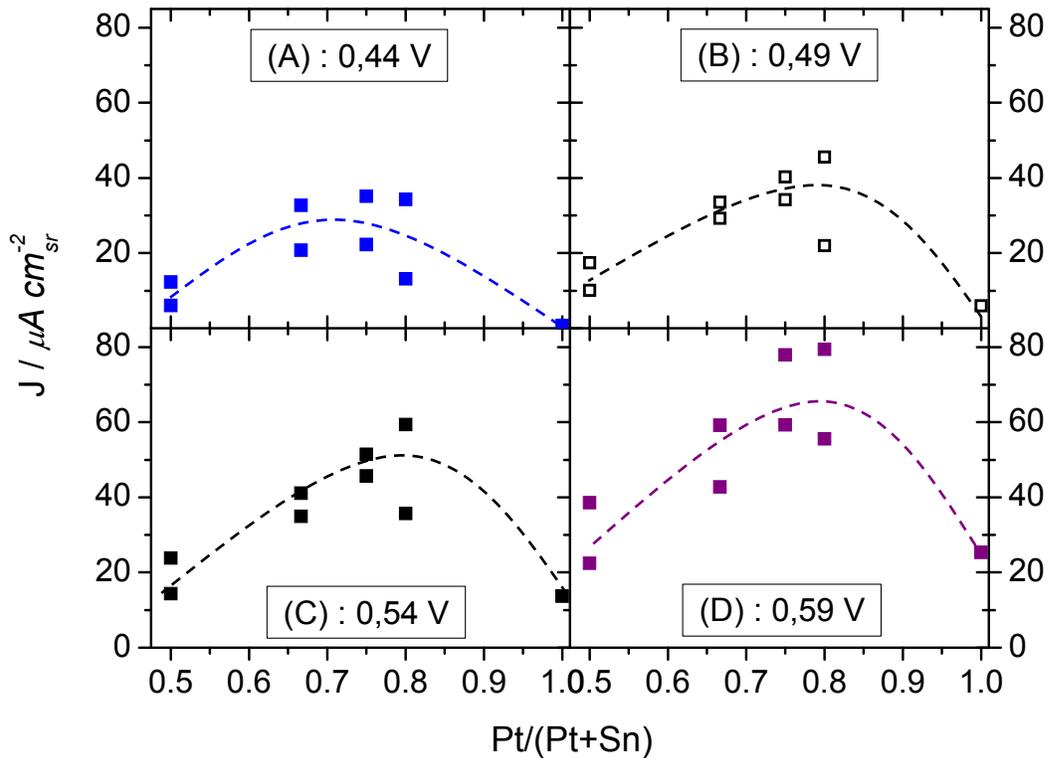


Figure 6-21. Densité de courant mesurée après 30 minutes de chronoampérométrie en fonction de la composition nominale de (Pt/Pt+Sn). Les mesures ont été réalisées l'éthanol 1 M + 0,5 M H₂SO₄. Des courbes de tendances ont été ajoutées.

Le maximum de densité de courant est trouvé à 0,59 V pour les catalyseurs de PtSn 80:20 et 75:25, et est en moyenne de 68 μA/cm_{sr}². Dans les mêmes conditions, le meilleur catalyseur de PtRu (composition 75:25) montre une densité de courant de 22 μA/cm_{sr}². En valeur absolue, PtSn est un meilleur catalyseur que PtRu puisqu'il a une densité de courant plus de trois fois plus élevée. Dans la littérature, plusieurs études mettent l'étain au premier rang des métaux à ajouter au platine pour obtenir un catalyseur performant pour l'électro-oxydation de l'éthanol [2,19-24].

6.3.3. Mesures d'impédance après 30 minutes de chronoampérométrie

La spectroscopie d'impédance électrochimique peut fournir une mesure alternative de la qualité d'un catalyseur via la résistance de transfert de charge R_{ct} . Plus R_{ct} est faible, plus l'échange d'électrons est facile et meilleur est le catalyseur. Pour ce faire, les chronoampérométries de 30 minutes ont été suivies de deux mesures d'impédance successives. Les chronoampérométries ont été faites par sauts de 50 mV entre 0,29 V et 0,6 V (aller) puis entre 0,59 V et 0,29 V (retour). Des exemples de résultats d'impédance sont donnés pour deux compositions différentes aux figures 6-22 (PtSn 75:25) et 6-23 (PtSn 50:50).

D'abord, les diagrammes de Nyquist obtenus pour PtSn 75:25 se comportent comme l'échantillon de composition 80:20 (diagrammes de Nyquist non présentés). La résistance de transfert de charge reste positive pour tous les potentiels et a une valeur de plus en plus faible à mesure que le potentiel augmente vers des valeurs plus positives. Pour approximer ces données d'impédance, le modèle « électrode en présence de réaction faradique » a été utilisé (voir section 2.5.4.3). Par contre, aux potentiels plus négatifs que 0,24 V, la valeur de R_{ct} devient trop importante et, conséquemment, l'approximation des données par ce modèle entraîne une trop grande erreur sur la valeur de ce paramètre. Le modèle de l'« électrode idéalement polarisable » est alors utilisé (R_{ct} infinie) pour ces potentiels (voir explication de ce modèle à la section 2.5.4.1). Cependant, ces résultats présentent une particularité qui sera discutée plus loin. Pour l'instant, ces comportements seront identifiés comme ayant une R_{ct} infinie.

La figure 6-23 présente les diagrammes de Nyquist pour PtSn 50:50. La valeur de résistance de transfert de charge est négative aux potentiels les plus positifs, soit à partir d'environ 0,54 V. Ce phénomène est visible uniquement lors des sauts vers des potentiels plus positifs (figure 6-23 A), puisque les valeurs de R_{ct} sont toujours positives lors des sauts vers des potentiels plus négatifs (figure 6-23 B). Ce comportement visible sur le catalyseur PtSn 50:50 est aussi visible sur celui de composition 67:33 (diagrammes de Nyquist non présentés pour l'échantillon 67:33).

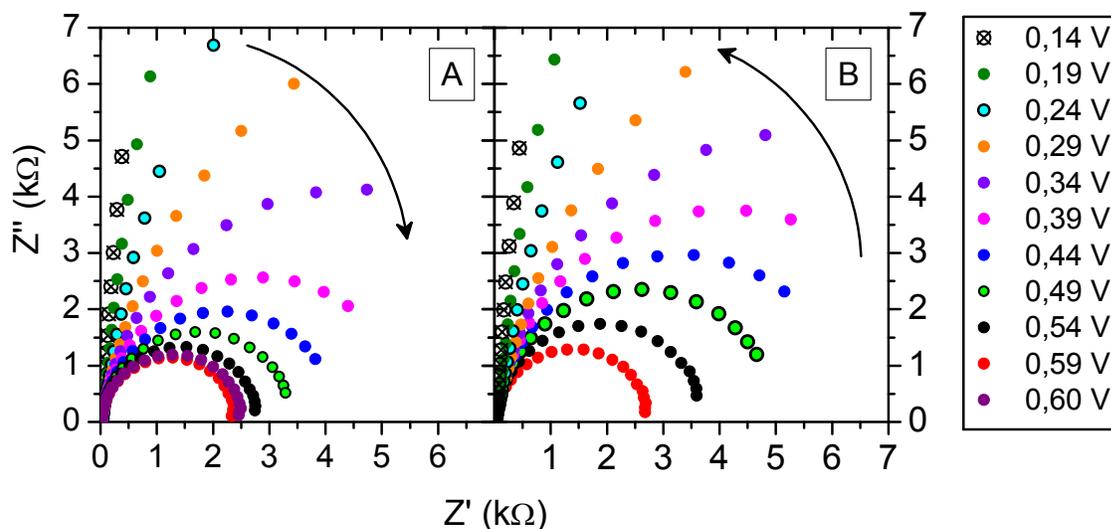


Figure 6-22. Diagramme de Nyquist obtenus pour PtSn 75:25 dans une microélectrode à cavité. A) par sauts de potentiels vers les potentiels plus positifs B) par sauts de potentiels vers les potentiels plus négatifs. Les mesures ont été réalisées l'éthanol 1M + 0,5 M H₂SO₄.

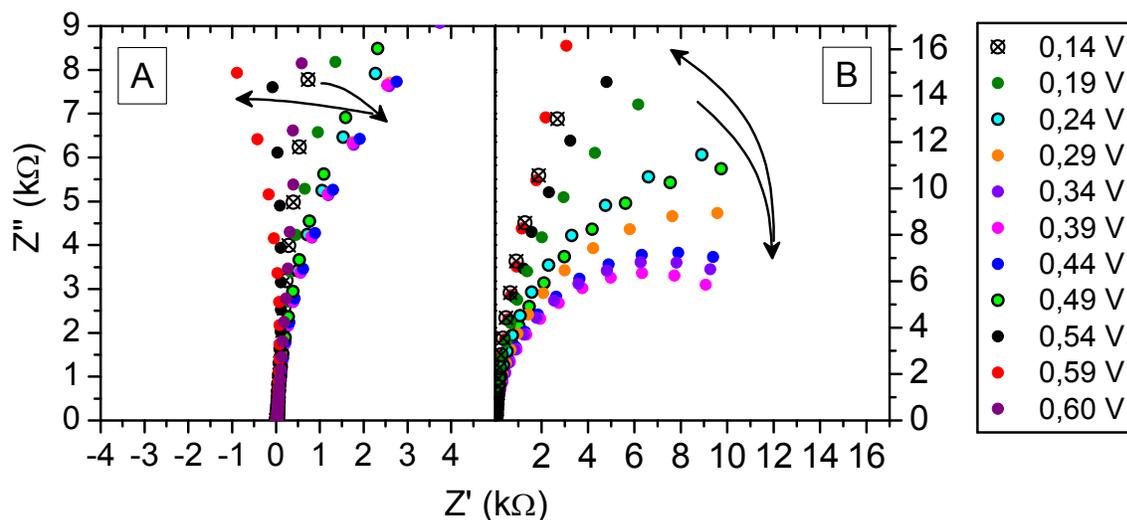


Figure 6-23. Diagramme de Nyquist obtenus pour PtSn 50:50 dans une microélectrode à cavité. A) par sauts de potentiels vers les potentiels plus positifs B) par sauts de potentiels vers les potentiels plus négatifs. Les mesures ont été réalisées l'éthanol 1M + 0,5 M H₂SO₄.

La variation du paramètre R_{ct} en fonction du potentiel pour les PtSn de quatre compositions différentes se trouve à la figure 6-24. Le graphique A présente les résultats obtenus pour des mesures d'impédance prises après 30 minutes de chronoampérométrie, et en changeant le potentiel de 50 mV vers les E positifs (balayage aller). Le graphique B présente les résultats issus du même protocole mais, cette fois, lorsque le potentiel est balayé vers les potentiels négatifs (balayage retour). Les valeurs de R_{ct} dans les zones de potentiels où elle devient très importante et où l'erreur sur R_{ct} est trop grandes ne sont pas indiquées. Les zones de potentiel où une valeur de R_{ct} négative est observée sont identifiées par le symbole suivant : ***.

Les deux catalyseurs les plus riches en platine montrent une valeur de R_{ct} infinie à partir des potentiels plus négatifs que 0,35 V sur la figure 6-24 A à l'aller. Pour ces deux catalyseurs, R_{ct} est à sa valeur minimale entre 0,35 et 0,60 V à l'aller, ce qui signifie que la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol procède mieux à ces potentiels. Les analyses dans le sens opposé des sauts de potentiel (soit au retour, figure 6-24 B) sont cohérentes avec l'aller.

Le profil de R_{ct} est très différent pour les deux catalyseurs les plus riches en étain (PtSn 67:33 et 50:50, figure 6-24). Pour ceux-là, une R_{ct} négative est mesurée. La zone de potentiels où ce phénomène est observé est la même pour ces deux échantillons, soit entre 0,49 et 0,59 V, et se voit à l'aller seulement. À ces mêmes potentiels lors du retour (0,49 – 0,59 V), R_{ct} est infinie ou grande, mais jamais négative. Rappelons que cette zone de potentiel où R_{ct} est infinie ou négative pour PtSn 67:33 et 50:50 se trouve à des potentiels où la valeur de R_{ct} reste minimale pour les deux catalyseurs riches en platine. Pour PtSn 67:33 et 50:50, cette zone où R_{ct} est minimale se limite entre 0,25 et 0,45 V tant à l'aller qu'au retour.

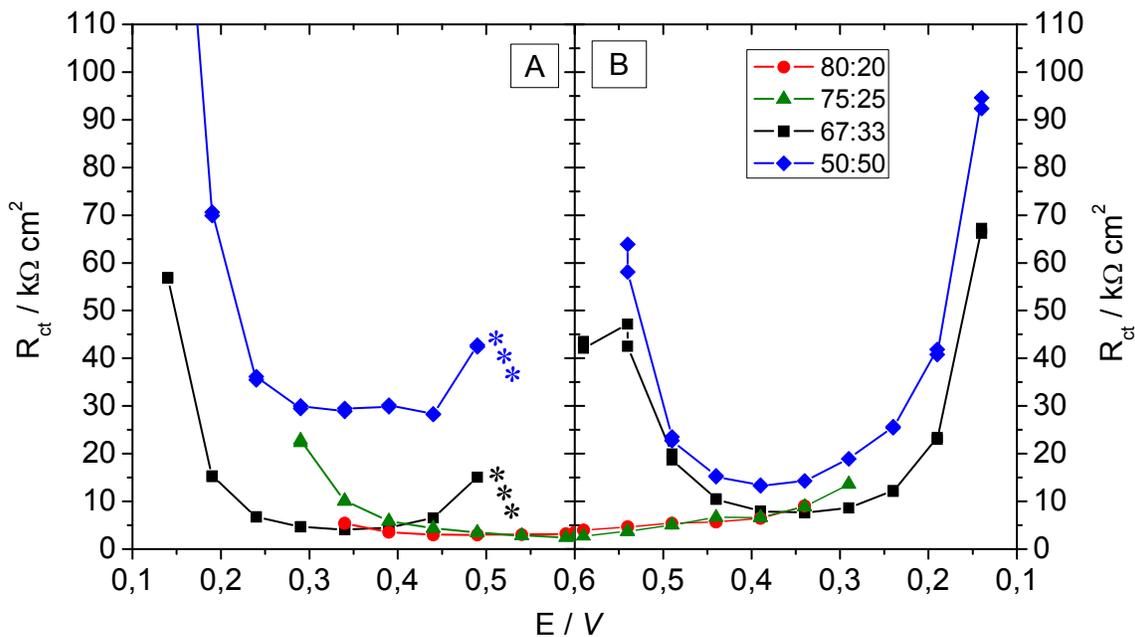


Figure 6-24. Variation de la résistance de transfert de charge tirées des approximations des données d'impédance pour les quatre compositions de PtSn immobilisés dans une microélectrode à cavité. A) sauts de potentiels vers les potentiels plus positifs B) par sauts de potentiels vers les potentiels plus négatifs. Les zones d'instabilité où $R_{ct} < 0$ sont représentées par ***. Les mesures ont été réalisées l'éthanol 1M + 0,5 M H_2SO_4 .

L'interprétation physique d'une résistance de transfert de charge négative n'a pas de sens pour un système électrochimique dans l'état stationnaire. Cela signifierait qu'il est plus facile pour les électrons de s'échanger entre l'adsorbat et la surface de l'électrode que de traverser une résistance nulle. Bien que la mesure d'impédance soit bonne, il faut plutôt voir une R_{ct} négative comme une instabilité de la surface : le recouvrement à la surface change avec le temps et c'est de cette façon que la SIE le mesure. Cette instabilité à l'interface n'est pas détectable par les courbes chronoampérométrie qui, dans le cas de PtSn 50:50, semblaient même plus stables que celles des catalyseurs riches en platine (voir figure 6-25 pour 0,54 V).

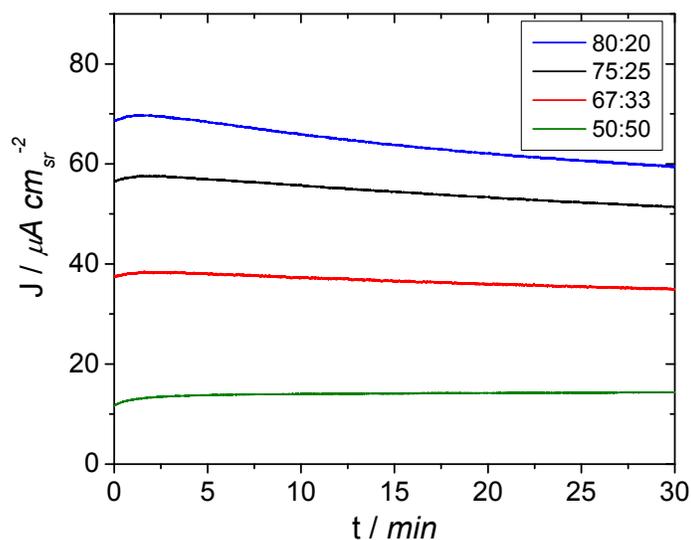


Figure 6-25. Courbes de chronoampérométrie des catalyseurs de PtSn obtenues à 0,54 V. Les mesures ont été effectuées dans H₂SO₄ 0,5 M + EtOH 1 M.

Afin de démontrer que cet état transitoire devrait disparaître en augmentant le temps de stabilisation, une expérience de catalyse potentiostatique aux potentiels où une $R_{ct} < 0$ est observé a été répétée pour le catalyseur PtSn 50:50. Durant 10 h, des mesures de chronoampérométrie suivies de mesures d'impédance ont été prises régulièrement. Les résultats sont présentés à la figure 6-26. Les densités de courant obtenues à la fin de chaque étape de chronoampérométrie ont été normalisées par la densité de courant maximale obtenue (100% à 4,5 h). Sur cette figure, il apparaît que la stabilisation de courant se fait après 4 heures d'électrolyse. Dans ce cas, pour les deux catalyseurs montrant une instabilité en SIE, il est possible que les courants obtenus après 30 minutes de chronoampérométrie n'aient pas atteint leur valeur maximale. L'allure de la Figure 6-21 pourrait changer si les chronoampérométries avaient été faites sur un temps plus long, ainsi que les conclusions qui en découlent.

Au bout de ce temps, à la figure 6-26, il y a apparition de bulles de gaz dans les pores du matériau puisque les valeurs de courant montrent une dispersion en régime stationnaire d'un peu moins de 10 % de la densité maximale obtenue pour cette expérience (voir la

bande grise, figure 6-26). En effet, l'apparition de bulles fait varier la surface du matériau qui est en contact avec l'électrolyte. Ces bulles proviennent de l'accumulation de produits gazeux de la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol (comme du CO_2), mais il est impossible de statuer sur sa nature. Cette expérience potentiostatique de 10 heures est très longue par rapport à notre utilisation habituelle des microélectrodes. De plus, elle est faite au potentiel le plus positif permis par ce matériau. L'apparition de bulles après 4 heures n'est pas surprenante. Cette expérience se situe donc dans les conditions limites de l'utilisation des microélectrodes.

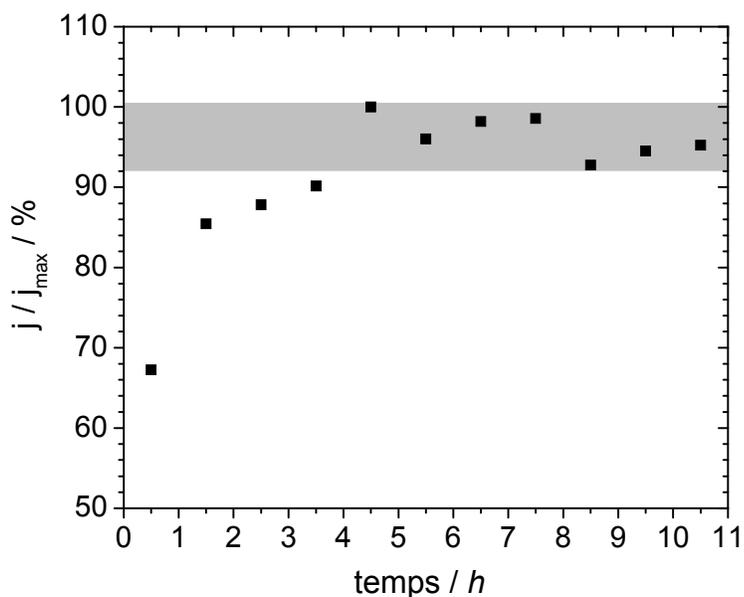


Figure 6-26. Ratio des densités de courant j/j_{max} obtenus lors de l'expérience d'électro-oxydation prolongée à 0,60 V durant laquelle l'impédance a été prise à toutes les heures. PtSn 50:50, 0,5 M H_2SO_4 + 1M éthanol.

Sur le diagramme de Nyquist des résultats d'impédance de cette expérience (figure 6-27) on peut voir qu'après 30 minutes, soit le temps utilisé pour stabiliser l'électrode lors des mesures habituelle d'impédance, il y a effectivement une R_{ct} négative. Deux mesures successives d'impédance ont été prises (#1 : points ouverts, #2 : points noirs), d'une durée approximative de 3-4 minutes chacune. À ce potentiel, la valeur de R_{ct} sur l'échelle de temps d'une mesure d'impédance change légèrement (ce qui n'est pas le cas des autres potentiels, voir figure 6-24 où il y a 2 points pour chaque potentiel dont les valeurs de R_{ct} sont superposables). À mesure que le temps augmente, R_{ct} devient positif et diminue, en

passant par un stade intermédiaire où la valeur est infinie (électrode idéalement polarisable, environ vers 1h30). Donc, autour de 0,5-0,6 V le résultat d'une R_{ct} négative ou infinie s'explique par le fait que la surface n'est pas à l'état stationnaire même si elle est dans des conditions de courant stationnaire.

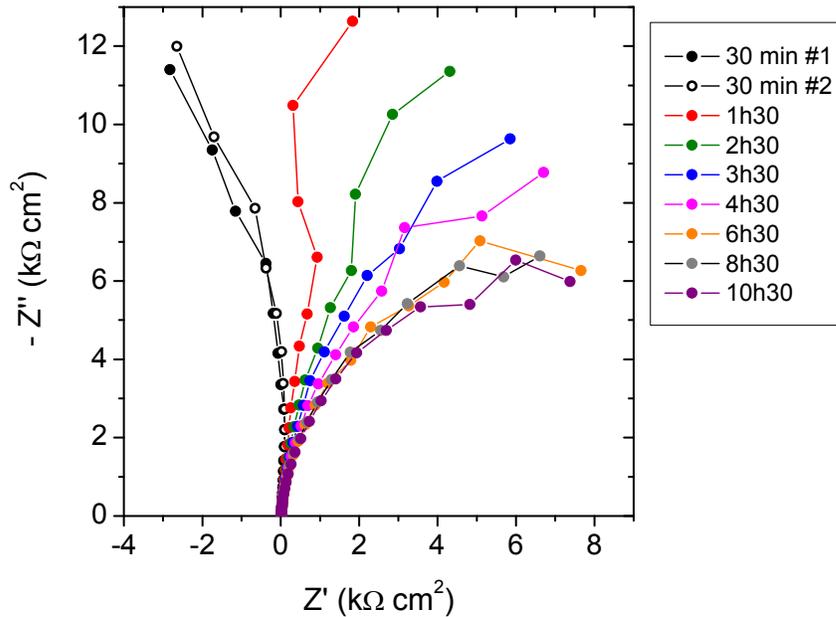


Figure 6-27 Diagramme de Nyquist de l'électro-catalyse de l'éthanol pendant 10h à 0,60 V où l'impédance a été prise à toutes les heures. Échantillon de PtSn 50:50. Les mesures ont été effectuées dans H_2SO_4 0,5 M + EtOH 1 M.

La conclusion de cette expérience potentiostatique de longue durée est que la réorganisation de la surface de PtSn 67:33 et 50:50 entre 0,5 et 0,6 V est extrêmement lente. Les 30 minutes de chronoampérométrie habituelles sont insuffisantes pour ces catalyseurs pour atteindre l'état stationnaire. D'ailleurs, ceci est corroboré par le courant mesuré tout au long des 10 heures de cette expérience qui se stabilise au bout de 5 heures (voir figure 6-26). Il serait intéressant de comprendre pourquoi ce phénomène a lieu sur les catalyseurs dont la proportion d'étain se situe entre 33 et 50 % at. et non pas sur les autres. Les méthodes utilisées dans le présent travail ne permettent pas de déterminer quel est le rôle de l'étain (ou du surplus d'étain) dans cette lente réorganisation de surface, ni même la source de cette instabilité. Il faudrait avoir recours à des méthodes spectroscopiques *in situ*.

Dans un autre ordre d'idée, les mesures d'impédance permettent aussi d'appuyer les résultats obtenus en chronoampérométrie. À la figure 6-21, il est clair que le catalyseur de PtSn 50:50 montre une densité de courant plus faible que les autres catalyseurs à tous les potentiels. Parallèlement, le catalyseur de PtSn 50:50 arbore toujours une plus grande R_{ct} que les autres catalyseurs, ce qui est cohérent avec les résultats de densités de courants. Pour ce qui est des trois autres catalyseurs, les densités de courants sont très proches entre 0,44 et 0,54 V, ce qui est aussi vrai pour les valeurs de R_{ct} . Cependant, au potentiel le plus positif de 0,59 V, la densité de courant est plus faible pour le catalyseur de PtSn 67:33 tandis qu'elle est pratiquement la même pour PtSn 75:25 et PtSn 80:20. De la même façon, le comportement de R_{ct} de la figure 6-24 montre bien qu'à ce potentiel, PtSn 67:33 est un moins bon catalyseur que PtSn 75:25 et PtSn 80:20 qui ont des valeurs de R_{ct} semblables.

6.4. Conclusions

Quatre catalyseurs de PtSn (80:20, 75:25, 67:33, 50:50) ont été préparés par broyage mécanique sans agent de broyage. La proportion de platine et d'étain (Pt/Pt+Sn) massive trouvée par analyse SDE est très proche de la composition nominale. La diffraction des rayons X révèle que les deux catalyseurs les plus riches en platine sont des alliages dont la maille fcc suit la loi de Vegard. À l'opposé, le catalyseur de PtSn 50:50 est uniquement composé d'une phase hcp. Le PtSn 67:33 est un composite comportant deux phases : une fcc et une hcp. Ces deux phases sont mixtes et contiennent des atomes de Pt et de Sn. La contamination des catalyseurs par le matériau des outils de broyage (carbure de tungstène) a été détectée par les deux méthodes. Les deux catalyseurs les plus riches en platine ne contiennent plus que les deux autres, soit environ 10 % at. selon la SDE.

Ces catalyseurs ont été testés en électrochimie dans des microélectrodes à cavité, tout comme les PtRu au chapitre précédent. Seulement, nos travaux ont révélé que les matériaux de PtSn doivent être activés par un cyclage afin d'atteindre leur pleine activité pour l'électro-oxydation de l'éthanol. Ce cyclage peut se faire dans l'acide sulfurique ou dans une solution d'éthanol et d'acide sulfurique et doit inclure une période de circuit

ouvert (H3) de plusieurs heures dans les deux cas. La comparaison de deux électrodes ayant été activées par les deux méthodes montre qu'elles sont toutes les deux tout aussi efficaces pour activer le catalyseur.

L'investigation du processus d'activation a été faite par des mesures d'impédance, de la voltampérométrie cyclique ainsi que des analyses SPX à différentes étapes de l'activation. La voltampérométrie cyclique laisse entrevoir une augmentation du platine en surface de l'électrode après l'étape de circuit ouvert grâce à l'apparition des pics UPD de l'hydrogène. Cependant, les analyses SPX n'ont pas corroboré cette hypothèse. Des analyses supplémentaires sont requises pour comprendre le phénomène d'activation, mais la thèse de la dissolution d'un oxyde d'étain n'a pas été écartée. D'ailleurs la SIE détecte une faible augmentation de la surface active de l'électrode après le premier cyclage dans l'acide sulfurique. Cette lixiviation de l'étain ne serait pas massive puisque la SPX en détecte dans tous les échantillons. L'activation des catalyseurs de PtSn dans l'acide sulfurique a été privilégiée, en grande partie parce qu'elle peut intégrer une étape d'impédance permettant la caractérisation de la surface active des électrodes par la même occasion.

Les propriétés catalytiques des PtSn préparés par mécanosynthèse ont été déterminées après que ces matériaux aient été activés et caractérisés dans l'acide sulfurique. Le catalyseur montrant la plus forte densité de courant après 30 minutes d'oxydation de l'éthanol est le PtSn 80:20 qui est équivalent au PtSn 75:25. À 0,59 V, la densité de courant moyenne pour ces deux catalyseurs est de $68 \mu\text{A}/\text{cm}_{\text{sr}}^2$, ce qui est équivalent à ce qui a été trouvé pour PtRu dans les mêmes conditions. Cependant, la SIE a démontré que les catalyseurs de PtSn 67:33 et 50:50 n'étaient pas véritablement à l'état stationnaire après 30 minutes de stabilisation du courant aux potentiels plus positifs que 0,49 V. En effet, une valeur de R_{ct} négative peut être rencontrée dans ces conditions, valeur qui n'a pas de signification physique mais qui peut être interprétée par un recouvrement instable. L'expérience potentiostatique sur 10 heures révèle qu'une électrode de PtSn 50:50 peut prendre environ 4 h pour se stabiliser. Après ce temps, la densité de courant est stable à l'intérieur d'un intervalle où des variations sont dues à l'apparition de bulles de gaz à

l'électrode. Ce moment correspond où la valeur de R_{ct} mesurée par SIE se stabilise aussi à une valeur positive. Il serait intéressant de répéter cet expérience d'électro-oxydation de 10 h sur tous les catalyseurs pour s'assurer que le catalyseur de PtSn 80:20 est toujours le meilleur catalyseur pour des expériences à long terme.

6.5. Références

- [1] VIGIER, F., *et al.* 2004. «Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 34, p.439-446.
- [2] ZHOU, W., *et al.* 2003. «Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells», Applied Catalysis B: Environmental, vol. 46, p.273-285.
- [3] COLMATI, F., E. ANTOLINI et E. R. GONZALEZ. 2007. «Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment», Applied Catalysis B: Environmental, vol. 73, p.106-115.
- [4] DENIS, M. C., *et al.* 1999. «High energy ball-milled Pt and Pt–Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO», Journal of Applied Electrochemistry, vol. 29, p.951-960.
- [5] KUZNETSOV, V. I., *et al.* 1986. «Mössbauer spectroscopic and chemical analysis of the composition of Sn-containing components of Pt–Sn/Al₂O₃(Cl) reforming catalyst», Journal of Catalysis, vol. 99, p.159-170.
- [6] BOMMERSBACH, P., M. MOHAMEDI et D. GUAY. 2008. «Physico-Chemical and Electrochemical Properties of Platinum-Tin Nanoparticles Synthesized by Pulsed Laser Ablation for Ethanol Oxidation», Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, p.14672-14681.
- [7] COLMATI, F., E. ANTOLINI et E. R. GONZALEZ. 2007. «Ethanol Oxidation on Carbon Supported Pt-Sn Electrocatalysts Prepared by Reduction with Formic Acid», Journal of the Electrochemical Society, vol. 154, p.B39-B47.
- [8] SHIRLEY, D. A. 1972. «High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold», Physical Review B, vol. 5, p.4709.
- [9] DENIS, M. C., Catalyseurs nanocristallins de Pt-Ru pour l'oxydation de l'hydrogène et du méthanol en pile à combustible, Thèse de doctorat, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes, 2007, 205 p.

- [10] WAKISAKA, M., *et al.* 2006. «Electronic Structures of Pt-Co and Pt-Ru Alloys for CO-Tolerant Anode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Studied by EC-XPS», The Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, p.23489-23496.
- [11] LIU, R., *et al.* 2000. «Potential-Dependent Infrared Absorption Spectroscopy of Adsorbed CO and X-ray Photoelectron Spectroscopy of Arc-Melted Single-Phase Pt, PtRu, PtOs, PtRuOs, and Ru Electrodes», The Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, p.3518-3531.
- [12] DERRY, G. N. et P. N. ROSS. 1984. «Valence and core state modifications in Pt₃Ti», Solid State Communications, vol. 52, p.151-154.
- [13] DAUBE, K. A., *et al.* 1986. «Combined electrochemical/surface science investigations of Pt/Cr alloy electrodes», Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 4, p.1617-1620.
- [14] WAGNER, C. D., *et al.* 1993. Handbook of X-ray Photoelectronic Spectroscopy, Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota.
- [15] BRIGGS, D. et M. P. SEAH. 1993. Practical Surface Analysis, John WILLEY & SONS.
- [16] DOLBEC, R., *et al.* 2004. «Growth dynamics of pulsed laser deposited Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite substrates», Physical Review B, vol. 70, p.201406.
- [17] GALUS, Z., 1975, «Tin» dans Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, BARD, A. J., Vol. 4, Marcel Dekker, inc., New York, p. 223-271.
- [18] WANG, H., Z. JUSYS et R. J. BEHM. 2006. «Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study», Journal of Power Sources, vol. 154, p.351-359.
- [19] ANTOLINI, E. 2007. «Catalysts for direct ethanol fuel cells», Journal of Power Sources, vol. 170, p.1-12.
- [20] SONG, S. Q., *et al.* 2005. «Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30, p.995-1001.
- [21] LAMY, C., *et al.* 2004. «Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts», Electrochimica Acta, vol. 49, p.3901-3908.
- [22] ZHOU, W. J., *et al.* 2004. «Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells», Journal of Power Sources, vol. 131, p.217-223.

- [23] FUJIWARA, N., *et al.* 2007. «Rapid evaluation of the electrooxidation of fuel compounds with a multiple-electrode setup for direct polymer electrolyte fuel cells», Journal of Power Sources, vol. 164, p.457-463.
- [24] COLMATI, F., E. ANTOLINI et E. R. GONZALEZ. 2006. «Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts», Journal of Power Sources, vol. 157, p.98-103.

CHAPITRE 7. CONCLUSION

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement de catalyseurs pour la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol en milieu acide. Le développement de tels catalyseurs est crucial pour l'essor des piles à combustible à l'éthanol (appelée *direct ethanol fuel cells* en anglais). Le but principal de cette thèse consistait à mieux comprendre l'effet de la structure des catalyseurs (dispersion des métaux à l'échelle micrométrique ou nanométrique) sur leurs performances catalytiques. La versatilité qu'offre le broyage mécanique pour la préparation de matériaux en poudre a été exploitée pour préparer des catalyseurs de microstructures et de compositions différentes. La caractérisation de ces matériaux par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopies à dispersion d'énergie (SDE) et photoélectronique X (SPX) a permis d'établir des relations entre les caractéristiques de ces poudres et leurs performances électrocatalytiques pour l'oxydation de l'éthanol. Ce premier objectif spécifique n'aurait pas pu être accompli sans l'atteinte d'un second objectif, qui était de trouver une méthode de détermination de la surface réelle des électrodes qui conviennent à tous les matériaux préparés. En effet, étant donné que les surfaces spécifiques de ces matériaux étaient très différentes, la volonté de caractériser l'activité intrinsèque de ces matériaux a forcé la recherche d'une solution pour normaliser les courants par la surface réelle des électrodes. Ceci a été rendu possible par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La lecture de cette dissertation montre que les objectifs ayant été fixés au début du travail ont été atteints. Les paragraphes suivants résument les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse en soulignant les contributions originales au domaine.

Dans un premier temps, les expériences électrochimiques ont été effectuées en immobilisant les catalyseurs dans des microélectrodes à cavité. Ce type d'électrode permet l'analyse de catalyseurs sous forme de poudre sans l'ajout de liant polymérique qui est habituellement utilisé dans la mise en forme des électrodes (source de contaminants organiques). La méthode de détermination des surfaces réelles proposée dans ce travail a permis de surmonter l'une des principales limitations de l'utilisation des

microélectrodes à cavité, c'est-à-dire la difficulté de connaître la quantité de matière contenue dans la cavité. Brièvement, le principe de la méthode repose sur la mesure de la capacitance totale de la double couche de l'électrode dans l'électrolyte support (acide sulfurique). La valeur de capacitance spécifique utilisée pour transformer la valeur de capacitance totale en valeur de surface réelle d'électrode a été justifiée dans le contexte de ce travail. L'approche retenue (SIE) pour déterminer la surface réelle a été validée par des méthodes connues comme l'intégration des pics UPD d'hydrogène et la redissolution anodique du cuivre UPD. En somme, l'utilisation combinée de la microélectrode à cavité et de la méthode de détermination de surface par SIE fait en sorte qu'il est possible de caractériser l'activité intrinsèque des catalyseurs. Ces deux méthodes expérimentales qui ont été perfectionnées ou développées dans le cadre de ce travail répondent aux objectifs de la thèse et contribuent en grande partie à son originalité.

Les catalyseurs de Pt, PtRu et PtSn ont été étudiés à l'aide de ces deux outils. Des travaux précédents ont montré que la méthode de broyage mécanique permet la préparation d'alliages bimétalliques monophasés (PtRu_{alliage}, PtSn) et de composites nanocristallins (PtRu_{hss}). La méthode de mécanosynthèse offre le grand avantage de pouvoir moduler les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs en changeant les conditions de broyage. Cet avantage a été utilisé pour synthétiser des catalyseurs de composition et microstructure très différentes. L'étude de catalyseurs de même composition mais ayant des caractéristiques structurales très différentes constitue un autre aspect original de cette thèse. L'étude électrochimique de ces différents catalyseurs a permis d'obtenir les conclusions détaillées ci-bas.

D'abord, les études sur les différents matériaux de PtRu ont permis d'aborder la question du taux d'alliage du deuxième métal (Ru) avec le platine. Les alliages de PtRu ont une dispersion de Pt et Ru à l'échelle atomique. Les composites PtRu_{hss} offrent une dispersion à l'échelle des cristallites et les mélanges Pt_{hss}+Ru_{hss} ont une dispersion à l'échelle des particules. Les résultats électrochimiques de ces trois types de catalyseurs ont été comparés entre eux. Il faut rappeler que la comparaison des densités de courant en chronoampérométrie (J) des matériaux ayant des surfaces spécifiques qui varient d'un

facteur 100 a été rendue possible par la méthode de détermination de surface réelle basée sur la SIE. Ainsi, il a été déterminé que les PtRu qui offrent la meilleure activité intrinsèque à l'électro-oxydation de l'éthanol sont les alliages. En d'autres termes, le ruthénium qui participe à la catalyse est celui qui est allié au platine. Le ruthénium non allié (Ru hcp) des matériaux PtRu_{hss} constitue de la « masse morte » même s'il est présent sous une forme nanométrique et qu'il est bien dispersé dans le matériau. Une dispersion à l'échelle atomique (alliage) semble offrir les conditions optimales de catalyse. Cette conclusion est un apport original à la recherche dans le domaine où cette question se pose toujours. De plus, cette étude sur les matériaux PtRu suggère que la composition des catalyseurs de PtRu_{alliage}, qui offre la meilleure densité de courant est la 75:25. D'autre part, ces travaux ont révélé que le potentiel seuil, E_s , ne permet pas de discriminer entre les catalyseurs performants et ceux qui ne le sont pas. En revanche, la mesure de la densité de courant permet de mesurer la tolérance à l'empoisonnement et constitue un meilleur indicateur.

Suite aux conclusions issues de l'étude sur les PtRu, des alliages de PtSn (dont la popularité ne cesse de croître en raison de leurs propriétés catalytiques prometteuses) ont été préparés par broyage mécanique. L'étude sur les catalyseurs de PtSn a permis de conclure que les compositions PtSn 75:25 et 80:20 offrent les meilleures densités de courant parmi les catalyseurs préparés. À composition équivalente (75:25), les densités de courants maximales obtenues sont équivalentes pour PtSn que pour PtRu ($65-70 \mu\text{A}/\text{cm}_{\text{sr}}^2$ à après 30 minutes à 0,59 V). Cependant, les catalyseurs de PtSn ont besoin d'une procédure d'activation pour offrir le maximum courant d'oxydation de l'éthanol. Cette activation a été faite dans l'acide sulfurique par deux étapes de cyclage entrecoupée d'une étape de circuit ouvert. L'étude des phénomènes ayant cours durant l'activation a été faite par voltampérométrie cyclique, SIE et SPX. L'étude révèle que l'étain en surface de l'électrode s'oxyde et subit probablement une lixiviation durant le processus d'activation. Cependant, d'autres études sont requises pour valider cette hypothèse comme d'autres mesures SPX sur des électrodes sans substrat de titane qui permettrait une analyse du pic d'oxygène. Finalement, la SIE a démontré que l'état de la surface des catalyseurs de PtSn 50:50 et 67:33 était instable ($R_{\text{ct}} < 0$) après trente minutes de chronoampérométrie. La

stabilisation survient après environ 4 heures d'application d'un potentiel constant. La raison de cette instabilité n'a pas pu être déterminée avec les techniques utilisées dans ce travail.

Enfin, des questions subsistent ou émergent de ce travail et pourraient faire l'objet d'études subséquentes. D'abord, il serait pertinent de faire des mesures de spectroscopie de masse couplée aux mesures électrochimiques (DEMS pour *differential electrochemical mass spectroscopy*) afin de connaître les proportions des différents intermédiaires de réaction générés lors de la catalyse. Ce bilan massique donne une information importante, à savoir si la structure des matériaux étudiés favorise l'oxydation complète de l'éthanol. Ensuite, il serait intéressant d'étudier le phénomène d'activation des catalyseurs PtSn à l'aide de méthodes comme la voltampérométrie AC FFT (impédance dynamique) ou le SPX *in situ*. De cette façon, l'hypothèse de la lixiviation de l'étain pourrait être confirmée ou, à tout le moins, précisée. De plus, le moment où survient cette lixiviation (durant le cyclage ou durant l'étape de circuit ouvert) pourrait être déterminé. Ensuite, l'étude IES des catalyseurs de PtSn a révélé une instabilité pour deux compositions de PtSn après 30 minutes de chronoampérométrie, mais seul le catalyseur PtSn 50:50 a été étudié sur 10 heures. Il serait intéressant de reproduire cette expérience pour tous les catalyseurs afin d'étudier la tolérance à l'empoisonnement à plus long terme et ainsi déterminer si les meilleurs catalyseurs restent les mêmes lors d'oxydation prolongées. À la lumière de la présente étude, les catalyseurs sous forme d'alliage auraient une activité intrinsèque plus grande que les composites. Par conséquent, les futures études sur les catalyseurs pour l'électro-oxydation de l'éthanol devraient privilégier les alliages. La mécanosynthèse, qui permet de préparer des alliages, pourrait être étendue à d'autres composés binaires, mais surtout aux composés ternaires qui sont de plus en plus étudiés dans la littérature pour l'électro-oxydation de l'éthanol. Cette approche par mécanosynthèse, combinée à l'utilisation de microélectrodes à cavité et à la détermination de la surface par SIE, peut s'avérer une façon rapide et efficace d'évaluer l'activité intrinsèque d'une vaste gamme de catalyseurs. Cette approche permettrait de sélectionner quelques candidats qui présentent les meilleures activités intrinsèques. Cependant, ces catalyseurs deviendront intéressants pour les applications dans les piles à combustibles à la condition qu'ils aient

une surface spécifique élevée. L'augmentation de la surface spécifique et la dispersion de ces catalyseurs sur des substrats poreux de carbone devra impérativement faire partie de tels travaux

ANNEXE I PUBLICATION

Cet article a dû être retiré en raison de restrictions liées au droit d'auteur.

Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :

DOI : [10.1016/j.electacta.2009.11.006](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.006)