

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie théorique, physique analytique

Présentée par :
Thomas Audichon

Synthèse et caractérisation de matériaux électrocatalytiques : activation anodique de l'eau dans un électrolyseur PEM

Directeur(s) de Thèse :
Kouakou Boniface Kokoh, Têko Wilhelmin Napporn, Claudia Gomes de Morais

Soutenue le 13 novembre 2014 devant le jury

Jury :

Président	Laurent Ruhlmann	Professeur des Universités, Université de Strasbourg
Rapporteur	Pierre Millet	Professeur des Universités, Université Paris Sud Orsay
Rapporteur	Christophe Turpin	Chargé de recherche CNRS, Université de Toulouse
Membre	Kouakou Boniface Kokoh	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Claudia Gomes de Morais	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Florence Epron	Chargé de recherche CNRS, Université de Poitiers
Membre	Frédéric Gloaguen	Directeur de recherche CNRS, Université de Bretagne Occidentale
Membre	Éric Mayousse	Ingénieur, CEA de Grenoble

Pour citer cette thèse :

Thomas Audichon. *Synthèse et caractérisation de matériaux électrocatalytiques : activation anodique de l'eau dans un électrolyseur PEM* [En ligne]. Thèse Chimie théorique, physique analytique. Poitiers : Université de Poitiers, 2014. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THESE

Pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS
(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac.

Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

Présentée par :

Thomas AUDICHON

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MATERIAUX ELECTROCATALYTIQUES : ACTIVATION ANODIQUE DE L'EAU DANS UN ELECTROLYSEUR PEM

Directeur de Thèse : K. Boniface KOKOH
Co-directeurs de thèse : Cláudia GOMES DE MORAIS et Teko W. NAPPORN

Soutenue le 13 Novembre 2014 devant la Commission d'Examen

JURY

Pierre MILLET, Professeur (Université Paris Sud 11, Orsay)	Rapporteur
Christophe TURPIN, Chargé de recherche-HDR au CNRS (Université de Toulouse)	Rapporteur
Laurent RUHLMANN, Professeur (Université de Strasbourg)	Examineur
Frédéric GLOAGUEN, Directeur de recherche au CNRS (Université de Bretagne Occidentale)	Examineur
Éric MAYOUSSE, Ingénieur CEA (CEA-LITEN-LCPME, Grenoble)	Examineur
Florence EPRON, Chargée de recherche-HDR au CNRS (Université de Poitiers)	Examineur
Cláudia GOMES DE MORAIS, Maître de Conférences (Université de Poitiers)	Examineur
K. Boniface KOKOH, Professeur (Université de Poitiers)	Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP - UMR CNRS 7285) de l'Université de Poitiers. Il a été réalisé avec l'appui financier de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du programme Assemblages membrane électrodes InnovanTs pour l'électrolyse PEM de l'eau couplée aux énergies renouvelables (AITOILES).

Je remercie Monsieur Pierre MILLET, Professeur de l'Université Paris Sud 11, Orsay et Monsieur Christophe TURPIN, Chargé de recherche-HDR au CNRS de l'Université de Toulouse d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs.

Je remercie Monsieur Laurent RUHLMANN, Professeur de l'Université de Strasbourg, Monsieur Frédéric GLOAGUEN, Directeur de recherche au CNRS de l'Université de Bretagne Occidentale, Monsieur Éric MAYOUSSE, Ingénieur du CEALITEN de Grenoble, Madame Florence EPRON, Chargée de recherche-HDR au CNRS de l'Université de Poitiers d'avoir accepté d'être des examinateurs de ce travail.

Je remercie également Monsieur Boniface KOKOH, Professeur au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, de m'avoir offert la chance d'effectuer cette thèse au sein de son équipe. J'adresse mes sincères remerciements à Madame Cláudia GOMES DE MORAIS, Maître de Conférences et Monsieur Teko NAPPORN, Chargé de recherche-HDR au CNRS, pour tous leurs conseils, leurs disponibilités, leurs aides et leur patience durant toute la durée de cette thèse. Ces trois années de doctorat ne se seraient pas aussi bien déroulées sans cet encadrement.

Je remercie également Monsieur Svein SUNDE, Professeur de l'université NTNU de Trondheim en Norvège de m'avoir accueilli au sein de son équipe lors de mon stage.

Je remercie également les partenaires du projet ANR, Monsieur Éric MAYOUSSE, Monsieur Fabien AUPRETRE, Monsieur Pierre MILLET, Monsieur Pierrick BUVAT, Monsieur Janick BIGARRE, Monsieur Florent BEILLE, Monsieur Nicolas QUEROMES, Monsieur André RAKOTONDRAINIBE pour les nombreuses discussions lors des réunions semestrielles qui m'ont permis d'approfondir mes connaissances, de synthétiser et valoriser mes résultats ainsi que de m'affirmer en tant que chercheur.

Je tiens également à remercier toutes les personnes de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, et je pense tout particulièrement à Monsieur Clément COMMINGES, Madame Karine SERVAT, Monsieur Jean-Christophe GUILLON, Madame Sophie MORISSET, Madame Sandrine ARRII-CLACENS, Madame Julie ROUSSEAU, Monsieur Michel CHAUVEAU, Monsieur Jean-Dominique COMPAROT, Madame Christine CANAFF, Monsieur Claude ROUVIER, Monsieur Anthony LEVALANT, Monsieur Christophe COUTANCEAU, Monsieur Steve BARANTON pour leurs disponibilités, leurs aides et leurs contributions au travers de discussions qui ont contribué à l'avancement de mes travaux.

Je ne saurais oublier mes collègues de travail, Patrick, Pradel, Seydou, Jiwey, Anna, Déborah, Guillaume, Clément, Yaovi, Samuel, Kavita, Rodrigo, Vanessa, Roberta, Manuel, Ismaël, Juao, Nuno, Marine, Irène mais également les stagiaires et anciens thésards que je remercie pour leur gentillesse et leur bonne humeur. Ces trois années passées ont été d'une grande richesse à vos côtés.

Je remercie chaleureusement deux grands amis pictaviens l'un pour m'avoir fait découvrir cette ville, Benoit et le second pour m'avoir supporté en coloc, Anthony.

Je remercie également la "Copain Team" et les amis du CEP Poitiers Gymnastique, de m'avoir accueilli et d'avoir passé de nombreuses heures à la salle ou en soirée ensemble. Cela m'a permis de décompresser dans des moments clefs de mon doctorat.

Je remercie les amis Tourangeaux Rom, Alex, Denis, Léa, Marina, Seb, Laurence, Kaïs, Simon avec qui j'ai fait mes débuts dans la chimie et une partie de mes études, les retrouvailles aux quatre coins de la France à discuter chacun de nos histoires de labo étaient souvent magiques, car c'est autour d'un bon verre aussi que la chimie avance. Un merci tout particulier à mon binôme de toujours Fred, celui-ci m'a dit, je cite « que notre duo était une rampe de lancement pour éclabousser le monde de notre génie et le début d'une longue aventure », il semble que les pages qui suivent soient le premier chapitre de cette aventure, pour une fois qu'il ne disait pas complètement n'importe quoi.

Et je remercie ma famille, mes amis de longue date Sophia, Tiss, Nino, Mélanie, Hugo et plus particulièrement mes parents et mes sœurs pour leur soutien et leur attention.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Étude bibliographique	7
1. Un nouveau vecteur énergétique	9
1.1. La filière hydrogène	9
1.2. Moyens de production du dihydrogène	9
<i>1.2.1. A partir de gaz naturel et d'hydrocarbure</i>	9
1.2.2. A partir de la biomasse	10
<i>1.2.3. A partir de l'électrolyse</i>	11
2. L'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène	11
2.1. L'électrolyse en milieu alcalin	13
2.2. L'électrolyse haute température	14
2.3. L'électrolyse en milieu acide	15
2.4. Technologie Proton Exchange Membrane	16
<i>2.4.1. L'électrolyte solide polymère</i>	17
2.4.2. Assemblage membrane électrodes (AME)	18
2.4.3. Les électrodes	19
3. L'électrolyse de l'eau en milieu acide	19
3.1. Aspect Thermodynamique	20
3.2. Aspect électrochimique	22
<i>3.2.1. Cinétique de la réaction d'électrolyse de l'eau</i>	24
3.2.2. Surtensions anodique et cathodique	25
3.3. Mécanismes de réaction	27
4. Matériaux anodiques	28
4.1. Matériaux d'électrode	28
4.2. L'oxyde de ruthénium	32
4.2.1. Structure	32
4.2.2. Propriétés électrocatalytiques	35
4.3. Catalyseurs bimétalliques	39

4.3.1. Études structurales des matériaux	39
4.3.2. Propriétés électrocatalytiques	40
4.4. Catalyseurs pluri-métalliques	42
5. Conclusion et objectifs des travaux de thèse	43

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses **45**

1. Procédures de caractérisations physico-chimiques	47
1.1. Diffraction des rayons-X (DRX)	47
1.2. Mesure de surfaces spécifiques par analyses BET	49
1.3. Microscopie électronique en transmission (MET)	50
1.4. Spectroscopie de fluorescence X (FX)	51
2. Nettoyage de la verrerie	52
3. Caractérisations électrochimiques	52
3.1. Procédures électrochimiques	52
3.1.1. Voltammétrie cyclique	53
3.1.2. Polarisation linéaire	54
3.1.3. <i>Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)</i>	56
3.1.4. Mesure galvanostatique ou galvanodynamique	58
3.2. Matériel électrochimique	59
3.2.1. Cellule électrochimique	59
3.2.2. <i>Préparation de l'électrode de travail</i>	61
3.2.3. Préparation des assemblages membrane électrodes (AME)	62
4. Méthodes de synthèse des catalyseurs	64
4.1. Synthèse Pechini	64
4.2. Synthèse polyol	65
4.3. Synthèse par co-précipitation	67
4.4. Conclusion	68

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium 73

1. Élaboration de l'oxyde de Ruthénium	75
2. Caractérisations physico-chimiques	76
2.1. Structure de l'oxyde de ruthénium	76
2.2. Morphologie de l'oxyde de ruthénium	78
3. Caractérisation électrochimique en cellule trois électrodes	79
3.1. Voltammétrie cyclique	79
3.1.1. <i>Évaluation des capacités de l'oxyde de ruthénium</i>	82
3.1.2. <i>Évaluation des charges de l'oxyde de ruthénium</i>	84
3.2. Polarisation linéaire	88
3.2.1. Courbes de Tafel	90
3.2.2. <i>Paramètres cinétiques de la réaction de dégagement d'oxygène</i>	92
3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	95
4. Caractérisation électrochimique en cellule d'électrolyse PEM	101
4.1. Mesure de polarisation en cellule d'électrolyse PEM	102
4.2. Test de durabilité en cellule d'électrolyse PEM	105
5. Conclusion	108

Chapitre IV : Élaboration et caractérisations des oxydes mixtes à base de ruthénium et d'iridium 111

1. Élaboration des oxydes mixtes	113
2. Caractérisations physico-chimiques	114
2.1. Structures cristallographiques des oxydes mixtes	114
2.2. Morphologies des oxydes mixtes	117
2.3. Composition chimique des oxydes mixtes	121
3. Caractérisation électrochimique en cellule à trois électrodes	122
3.1. Voltammétrie cyclique	122

3.1.1. Évaluation des capacités	123
3.1.2. Évaluation des charges	126
3.2. Polarisation linéaire	129
3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	133
3.4. Cinétique de la réaction	138
4. Étude des oxydes mixtes en système d'électrolyseur PEM	143
4.1. Mesure de polarisation linéaire	143
4.2. Test de durabilité	145
5. Conclusion	148

Chapitre V : Élaboration et caractérisations des oxydes tri-métalliques à base de Ruthénium-Iridium, Cérium ou Niobium

1. Élaboration des oxydes tri-métalliques	153
2. Caractérisations physico-chimiques	154
2.1. Structures cristallographiques des oxydes tri-métalliques	154
2.1.1. Les oxydes substitués par le Niobium	155
2.1.2. Les oxydes substitués par le Cérium	157
2.2. Morphologies des oxydes tri-métalliques	161
2.2.1. Les oxydes substitués par le Niobium	161
2.2.2. Les oxydes substitués par le Cérium	162
2.3. Analyse de surface des oxydes tri-métalliques	164
2.4. Compositions des oxydes tri-métalliques	165
2.4.1. Les oxydes substitués par le Niobium	165
2.4.2. Les oxydes substitués par le Cérium	166
3. Caractérisations électrochimiques	167
3.1. Voltammétrie cyclique	168
3.1.1. Voltammogrammes caractéristiques des oxydes tri-métalliques	168
3.1.2. Évaluation des capacités	171
3.1.3. Évaluation des charges	175
3.2. Polarisation linéaire	178

3.2.1. Les oxydes substitués par le Niobium	178
3.2.2. Les oxydes substitués par le Cérium	182
3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	185
3.3.1. Les oxydes substitués par le Niobium	186
3.3.2. Les oxydes substitués par le Cérium	188
3.3.3. Évaluation des pentes de Tafel	191
4. Étude des oxydes mixtes en système d'électrolyseur PEM	196
4.1. Mesure de polarisation linéaire des oxydes substitués par le Niobium	197
4.2. Mesure de polarisation linéaire des oxydes substitués par le Cérium	199
5. Conclusion	202
Conclusion générale et perspectives	205
Annexe : Spectroscopie d'impédance électrochimique	211
Références bibliographiques	219

Introduction générale

Introduction générale

Depuis toujours l'humanité cherche à améliorer ses conditions de vie. Ce besoin perpétuel a conduit à développer de nouvelles technologies ainsi que de nombreux moyens de production d'énergie. Depuis la révolution industrielle au début du XVIII^{ème} siècle, une dépendance inévitable en énergie s'est créée. L'industrialisation et la modernisation rapide mondiale n'ont cessé de faire croître la consommation énergétique globale et cette demande est depuis toujours plus accrue. Comme le montre la **Figure 1**, les besoins énergétiques mondiaux sont fortement liés à l'accroissement de la population mondiale depuis les années 1940. L'ensemble des avancées technologiques confèrent de meilleures conditions de vie, qui conduisent à une augmentation de l'espérance de vie sur terre. Les évaluations pour les années à venir prédisent une demande toujours plus importante du fait de l'émergence de nombreux pays.

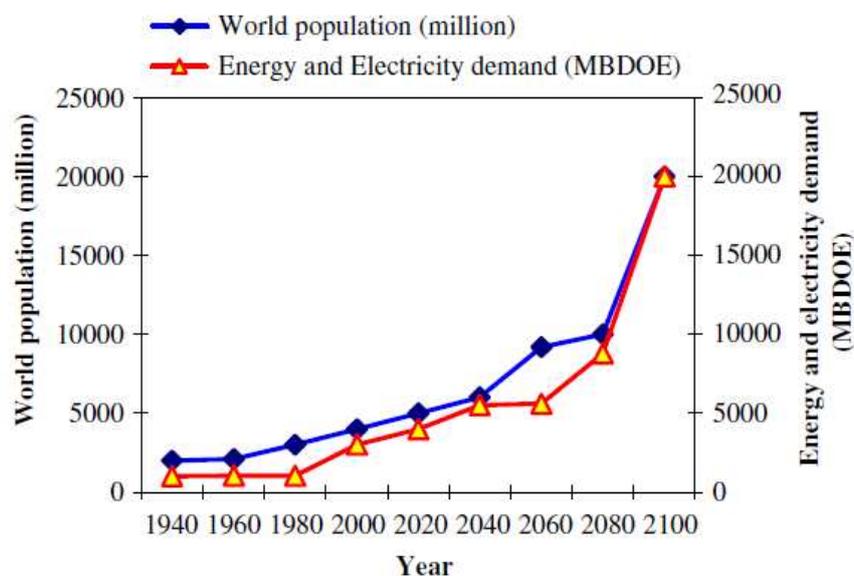


Figure 1 : Évolutions de la demande mondiale en énergie et de la population mondiale depuis les années 1940 jusqu'aux estimations pour les années 2100 [1]

De nos jours, les principales sources énergétiques utilisées sont issues de l'utilisation et de la transformation de ressources naturelles fossiles telles que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Ces matières premières sont appelées sources d'énergies primaires et comme le montre la **Figure 2**, elles constituent plus de 80 % des sources de production d'énergie en 2007.

Introduction générale

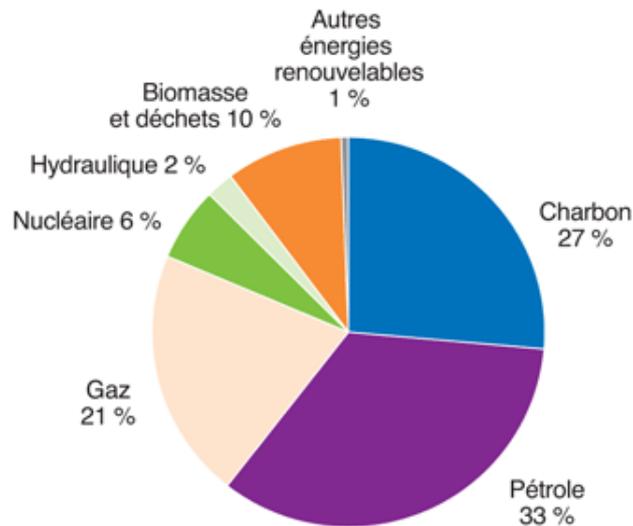


Figure 2 : Camembert représentant les demandes mondiales en énergies primaires en 2007 [2]

Les énergies primaires permettent l'apport énergétique nécessaire aux besoins actuels. Toutefois, leurs utilisations massives ont engendré des effets néfastes. Ces sources d'énergies ne sont pas renouvelables à l'échelle temporelle humaine. Leurs stocks sont limités et bien que les recherches dans le domaine d'extraction et du raffinage évoluent, la surconsommation conduit à l'appauvrissement de leurs réserves. De plus, la combustion de ces matières premières conduit entre autres à la formation massive de dioxyde de carbone [3]. Ces rejets contribuent à l'augmentation de la concentration du CO₂ atmosphérique. Bien que de nombreux gaz composent la couche atmosphérique, il semble que l'accroissement rapide du CO₂ depuis les années 1950 contribue fortement à l'augmentation des gaz à effet de serre et serait une des principales causes du réchauffement climatique. Comme les demandes énergétiques mondiales ne cessent de croître, les conséquences de ces rejets nocifs pourraient s'aggraver et avoir des conséquences irréversibles [4]. Un effort considérable doit être réalisé afin de minimiser l'utilisation des énergies fossiles. Cela permettrait de préserver les stocks pour les années à venir et limiterait les perturbations de l'écosystème.

La raréfaction des ressources en pétrole et charbon ainsi que les problématiques environnementales associées à leur exploitation conduisent à trouver de nouvelles sources d'énergie. La part de production énergétique via les sources primaires renouvelables (**Figure 2**) doit augmenter afin de prendre le relais et minimiser l'utilisation des ressources fossiles [5]. Un effort économique d'investissement est réalisé par l'ensemble des gouvernements

Introduction générale

mondiaux afin de mobiliser la communauté scientifique sur le développement de nouvelles technologies pour la diversification énergétique et/ou le développement d'un nouveau vecteur énergétique. Une grande part des travaux de recherche réalisés ces dernières décennies se dirige vers l'utilisation d'un mix énergétique grâce à l'émergence de nouvelles technologies [3].

Les différentes sources d'énergies renouvelables présentes sur terre sont : l'énergie hydraulique, l'énergie solaire, l'énergie éolienne, et la géothermie. Ces dernières années, l'attrait pour les énergies renouvelables et le mix énergétique ont conduit à d'importants efforts en recherche et développement afin de mettre au point les technologies nécessaires. Toutefois celles-ci dépendent de phénomènes intermittents (mouvement d'eau, vent, ensoleillement) qui ne permettent pas une utilisation continue. C'est pourquoi des études portent également sur les moyens de stockage de ces énergies. Le stockage à grande échelle de l'électricité fournie est une solution envisagée par le couplage de systèmes tels que les batteries ou par des conversions énergétiques. Une autre possibilité consiste à convertir l'énergie électrique en un nouveau vecteur énergétique. Pour cela, l'énergie électrique est convertie en énergie chimique, ce qui permet un stockage plus aisé. L'hydrogène est le vecteur énergétique le plus prometteur.

Cette thèse s'inscrit dans le contexte du développement de technologies pour diversifier les productions énergétiques. Le sujet de cette thèse est orienté sur la conception d'un cycle énergétique basé sur le couplage des énergies renouvelables avec un électrolyseur PEM (Proton exchange membrane) pour la production du dihydrogène. Dans ce manuscrit de thèse, seront présentés les résultats obtenus pour la conception des matériaux catalytiques constituant les matériaux d'électrodes de l'électrolyseur.

Chapitre I : Étude bibliographique

1. Un nouveau vecteur énergétique

1.1. La filière hydrogène

Les études portant sur l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique datent des années 1970. La première publication mentionnant une économie autour de l'hydrogène a été éditée en 1972 et le premier congrès sur cette thématique a eu lieu en 1973 à l'université de Cornell [6]. L'élément hydrogène est l'élément chimique ayant la plus petite masse atomique. Il présente de nombreuses qualités : son pouvoir énergétique est grand et son abondance sur terre est importante. Toutefois sa présence en tant que corps pur (le dihydrogène) sur la planète est très faible. On parle de vecteur énergétique car il est nécessaire de le produire.

Actuellement, plusieurs techniques de production de dihydrogène existent, les sources nécessaires à cette production sont présentées **Figure 1.1**. D'autre part, les nouvelles politiques de développement du mix énergétique ont conduit à l'émergence de la commercialisation de la pile à combustible. Ce moyen de production énergétique nécessite de l'hydrogène d'une grande pureté. La demande en hydrogène pour cette technologie va croître dans les années à venir.

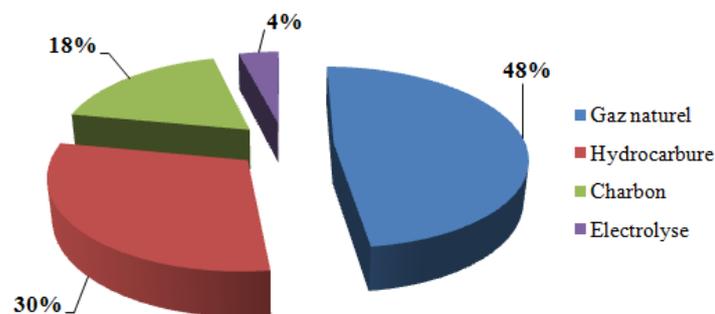


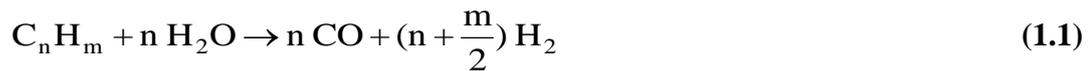
Figure 1.1: Répartition des matières premières et sources d'énergie pour la production de l'hydrogène [7]

1.2. Moyens de production du dihydrogène

1.2.1. A partir de gaz naturel et d'hydrocarbure

Un grand nombre de procédés existent pour la production d'hydrogène à partir de gaz naturel et d'hydrocarbures. Des études récentes se sont focalisées tout particulièrement sur la

transformation du méthane [8]. Le reformage par voie gazeuse (vaporeformage) est la technique la plus répandue. C'est une technique de raffinage qui consiste à mettre en contact des carburants gazeux et de l'eau. Pour ce procédé, le nickel est utilisé comme catalyseur. La réaction a lieu entre 970 et 1100 K et la pression est maintenue à 3.5 MPa [7]. La réaction se décompose en deux étapes, la première est la décomposition de molécules carbonées en présence d'eau :



La seconde étape aussi appelée "**Water Gas Shift**", est effectuée immédiatement après la première. Lors de celle-ci a lieu l'oxydation du monoxyde de carbone qui est un sous-produit de la première étape [9], comme le montre l'équation de réaction suivante :



Les produits de la réaction de vapo-reformage sont le dihydrogène et le dioxyde de carbone. Une étape supplémentaire de séparation et purification des gaz doit avoir lieu. Le CO₂ est déversé dans l'atmosphère et contribue à l'augmentation des concentrations en gaz à effet de serre. Ce procédé ne répond donc pas à la demande de diminution d'émissions de ces gaz et de consommation des énergies primaires fossiles.

1.2.2. A partir de la biomasse

De la même manière que pour la formation d'hydrogène à partir de gaz naturel et hydrocarbures, de nombreux procédés existent avec l'utilisation de la biomasse [10]. L'hydrogène peut être obtenu par gazéification ou bien hydrolyse de différentes sources de biomasse [11]. Ces conversions peuvent être effectuées à partir de deux différentes classes de biomasse qui sont :

- La biomasse sèche ou lignocellulosique, celle-ci provient principalement du bois, des sous-produits de bois et des résidus agricoles (pailles).
- La biomasse humide, quant à elle, provient des produits de l'agriculture traditionnelle (betteraves, canne à sucre, céréales), des sous-produits de l'industrie et déchets organiques.

La production d'hydrogène à partir de la biomasse est très attractive de par l'abondance sur terre de cette ressource renouvelable. Cependant dans le procédé de gazéification, l'obtention du dihydrogène s'accompagne de celle du monoxyde de carbone. Et bien qu'une étape supplémentaire de "Water Gas Shift" soit nécessaire, le cycle fermé du CO₂ rend ce procédé plus éco-responsable que celui de vaporeformage.

1.2.3. A partir de l'électrolyse

Le dihydrogène peut être produit par électrolyse d'une solution aqueuse. Pour cela un système électrochimique comprenant deux électrodes et un électrolyte est utilisé. En fonction de la solution électrolytique, différentes réactions électrochimiques ont lieu aux électrodes. Le dihydrogène est toujours produit à la cathode [12]. Bien que cette méthode ne présente que quelques pourcents de la production mondiale en hydrogène, elle permet la production de dihydrogène de grande pureté sans sous-produits. Jusqu'à maintenant l'électrolyse chlorure de sodium est la plus répandue. La solution électrolytique contenant du chlorure de sodium permet d'obtenir de l'hydrogène, du dichlore et de la soude [13, 14]. D'ailleurs l'électrolyse de l'eau conduit à la production de deux gaz, le dihydrogène et le dioxygène, avec une pureté élevée et en l'absence de sous-produit carboné [15]. Cette technologie est au cœur du sujet de cette thèse, son principe et ses caractéristiques seront par conséquent plus amplement développés dans la suite de ce manuscrit.

2. L'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène

Le principe de la réaction de l'électrolyse de l'eau est simple : les atomes composants les molécules d'eau sont dissociés pour former deux corps simples gazeux qui sont le dihydrogène (H₂) et le dioxygène (O₂). La réaction globale de décomposition est la suivante :



L'enthalpie de dissociation des molécules d'eau à 25 °C est de 285,84 kJ mol⁻¹. La réaction n'étant pas spontanée, un apport énergétique est nécessaire pour qu'elle ait lieu. Dans le cas de l'électrolyse de l'eau les sources d'énergie sont l'électricité et la chaleur. Le prix de l'électricité a longtemps été un frein au développement de cette technologie. Toutefois,

l'émergence du développement des sources d'énergies renouvelables offre une possibilité de couplage entre deux systèmes électrochimiques pour promouvoir la filière production d'hydrogène [16]. Comme le montre la **Figure 1.2**, l'énergie électrique fournie par les sources d'énergie renouvelables (éolienne, photovoltaïque) permet de convertir l'eau en hydrogène et oxygène. Puis ces deux gaz sont stockés et transportés afin d'être utilisés dans les piles à combustible pour délivrer de l'électricité et de l'eau [17, 18] ou bien fournir une énergie calorifique par combustion de l'hydrogène [16]. Ce cycle énergétique éco-responsable pourrait devenir le premier moyen de production d'hydrogène.

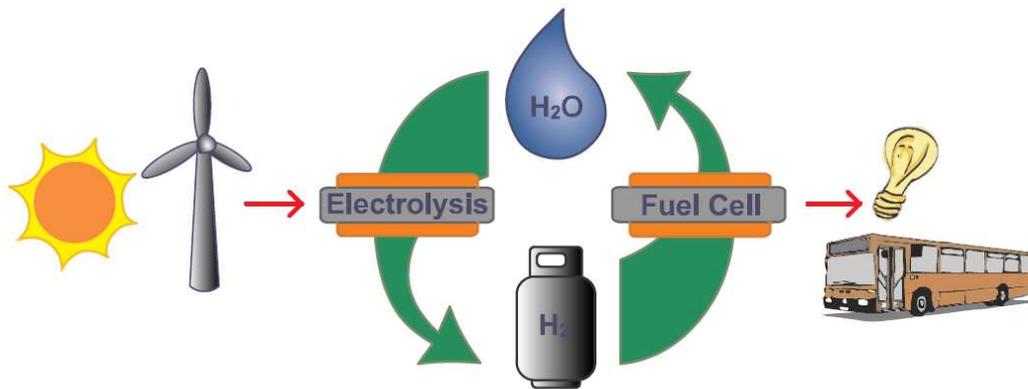


Figure 1.2: Cycle de l'hydrogène comme vecteur énergétique [19].

L'électrolyse de l'eau s'effectue dans un système électrochimique appelé cellule d'électrolyse. La cellule est constituée de deux électrodes, une anode et une cathode, placées de part et d'autre d'un conducteur ionique qui est l'électrolyte. Les deux électrodes sont connectées à un générateur de courant, qui à terme devrait être une source d'énergies renouvelables.

Comme indiquée **Figure 1.3**, la réaction globale d'électrolyse de l'eau peut avoir lieu dans différents systèmes. Le milieu électrolytique peut être alcalin ou acide et la réaction peut également avoir lieu à haute température. En fonction des conditions opératoires, les réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu aux électrodes ne sont pas les mêmes. Par ailleurs, quelles qu'elles soient, elles mènent aux mêmes produits de réaction. Toutefois, pour que ces réactions aient lieu, les matériaux composant les systèmes électrochimiques doivent être adéquats.

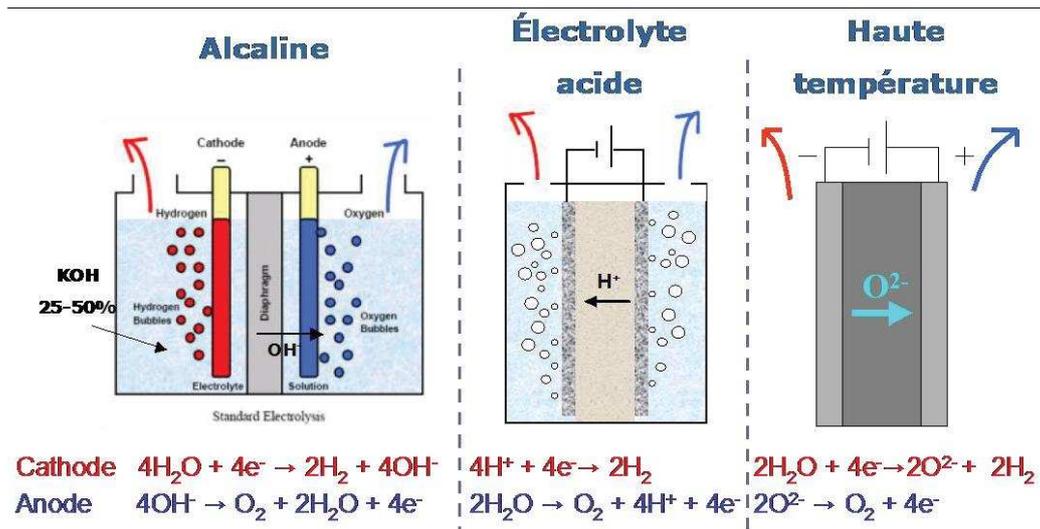


Figure 1.3: Schémas de différents systèmes électrochimiques pour la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau [20].

2.1. L'électrolyse en milieu alcalin

Actuellement, l'électrolyse alcaline est le procédé le plus employé par l'industrie. La taille des modules d'électrolyse varie en fonction des besoins de production d'hydrogène. (0,5-800 Nm³/h d'hydrogène) [21]. Cette technologie utilise comme milieu électrolytique une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de concentration variable en fonction des températures de fonctionnement, classiquement 25 % en masse de KOH pour une température de 80 °C. Lors de son fonctionnement les ions hydroxydes (OH⁻) sont oxydés à l'anode pour produire de l'oxygène et de l'eau. L'eau va transiter à travers l'électrolyte et le diaphragme afin d'être réduite à la cathode pour donner de l'hydrogène et également des ions hydroxydes. Les matériaux les plus couramment utilisés sont des anodes composées de Nickel, Cobalt et Fer, des cathodes à base de Nickel et Platine supportés sur carbone et le diaphragme est constitué de monoxyde de Nickel [22]. De par l'utilisation de l'électrolyte alcalin, les matériaux d'électrodes doivent être résistants à la corrosion et garder leurs propriétés catalytiques dans le temps. Le diaphragme, quant à lui, doit permettre uniquement la perméation de l'eau, tout en ayant une faible résistance électrique [23]. Tous ces phénomènes sont des limites à l'utilisation de cette technologie. Si les diaphragmes ne sont pas complètement imperméables aux gaz formés, cela peut engendrer des conditions dangereuses d'explosion ou d'inflammabilité de par la présence de l'hydrogène et l'oxygène dans le même

compartiment de l'électrolyseur. De plus la chute ohmique globale de la cellule induite en partie par la présence du diaphragme ne permet pas d'appliquer de grandes densités de courant [24], en comparaison à l'électrolyseur PEM.

2.2. L'électrolyse haute température

Ces dernières années l'électrolyse de l'eau haute température a connu un grand essor. En effet l'augmentation de la température a pour conséquence la diminution de la demande en énergie électrique puisque l'apport de chaleur est présent [25]. Les réactions ayant lieu lors de l'électrolyse de l'eau haute température sont différentes. L'eau est introduite dans le système à la cathode sous forme vapeur et est réduite afin de produire l'hydrogène et les ions oxydes (O^{2-}). Ces derniers vont transiter à travers une "membrane" céramique conductrice ionique pour être oxydés à l'anode et ainsi former l'oxygène [26]. Les éléments composant le système d'électrolyse haute température aussi appelé SOEC (solid oxide electrolysis cell) sont très similaires à ceux utilisés dans les piles à combustible haute température (solid oxide fuel cell : SOFC). Cette technologie a donc bénéficié des nombreuses recherches effectuées sur les SOFC. Les matériaux d'électrodes doivent être des céramiques poreuses. À l'anode et à la cathode les matériaux utilisés sont des oxydes mixtes conducteurs de type pérovskite (ABO_3). Pour les deux électrodes, les matériaux céramiques sont des mélanges de plusieurs métaux, de nombreuses substitutions ont été effectuées afin d'améliorer les performances catalytiques [27, 28]. Les éléments les plus couramment utilisés sont le lanthane, le strontium, le manganèse à l'anode, et à la cathode le nickel et le zirconium [29]. L'électrolyte est aussi un oxyde mixte souvent constitué d'oxyde d'yttrium stabilisé par l'oxyde de zirconium [25]. Les principales dégradations lors du fonctionnement de ce système proviennent des conditions opératoires. La température et la pression de vapeur d'eau influent sur la dégradation des céramiques. De plus l'assemblage de la cellule d'électrolyse est complexe de par l'utilisation de céramiques fragiles et de la rigidité du système. De nombreuses recherches se font afin d'optimiser le système et les matériaux le composant. Toutefois, cette nouvelle technologie est destinée à être couplée à un système solaire à concentration ou à un réacteur nucléaire afin d'atteindre des températures de fonctionnement de l'ordre de 800 °C, permettant ainsi de valoriser l'excès de chaleur de ces systèmes de production énergétique et le développement de mix énergétique.

2.3. L'électrolyse en milieu acide

L'électrolyse en milieu acide diffère des deux précédents systèmes. Ainsi la réaction de dissociation de l'eau s'opère à température ambiante, et l'électrolyte est solide : c'est une membrane conductrice de protons. La cellule est composée de deux électrodes constituées de matériaux catalytiques déposés directement de part et d'autre de la membrane [30]. Avec ce système, l'eau est injectée dans le compartiment anodique afin d'être oxydée et ainsi produire l'oxygène et des protons H^+ . Ces protons transiteront à travers la membrane conductrice de protons jusqu'à la cathode afin d'être réduits et ainsi produire le dihydrogène. L'architecture de la cellule d'électrolyse en milieu acide aussi appelé PEMWE (Proton exchange membrane water electrolyzer) est similaire à celle des piles à combustible PEMFC (Proton exchange membrane fuel cells) [31]. L'électrolyse en milieu acide est considérée comme une technologie d'avenir. Les récents développements et les nombreuses recherches pour le développement de la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons ont pu être transférés à l'électrolyse de l'eau [32]. La membrane "électrolyte" la plus souvent utilisée dans ces deux technologies PEM est le Nafion[®] (DuPont de Nemours Co.). Cet électrolyte solide permet de faire fonctionner la cellule d'électrolyse de l'eau à des pressions et des densités de courant plus importantes qu'en milieu alcalin [33]. C'est un matériau polymère perfluorosulfoné à travers lequel la diffusion du dihydrogène est faible [34]. Les risques d'inflammation due à la présence d'hydrogène dans l'oxygène sont donc faibles dans des conditions opératoires non extrêmes. Les groupements sulfonés permettent la conduction protonique dans le réseau polymère [35]. Ces groupements sont aussi responsables de l'acidité de l'eau dans la cellule d'électrolyse (équivalent à $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$). Les matériaux d'électrodes utilisés sont constitués d'électrocatalyseurs spécifiques aux réactions ayant lieu à leurs interfaces. Ainsi, des métaux nobles tels que le platine ou le palladium sont utilisés à la cathode [36, 37], et le plus souvent le ruthénium ou l'iridium à l'anode [38, 39]. Les coûts d'élaboration de ces matériaux et de la membrane à conduction protonique sont élevés. Toutefois, l'utilisation de l'électrolyte solide conduit à une mise en œuvre facile lors du montage de la cellule. Cette technologie est déjà utilisée pour des applications très spécifiques telles que des utilisations sous-marines et spatiales, pour lesquelles elle constitue le moyen de génération d'oxygène dans les compartiments de vie. Cette technologie profite de la maturité des recherches faites pour les PEMFC. De plus en raison de la structure de la cellule d'électrolyse en milieu acide et de l'utilisation d'un électrolyte solide fin (membrane polymère), cette technologie présente de nombreux avantages pour le couplage avec des

sources intermittentes de production électrique. En effet, les fortes densités de courant ainsi que les ruptures marche/arrêt ne détériorent pas les propriétés des différents matériaux composant le système électrochimique.

Ces trois technologies d'électrolyse de l'eau ont chacune ses avantages et ses inconvénients (**Tableau 1.1**). Elles semblent avoir chacune des potentialités d'utilisation. Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit se sont focalisés sur l'électrolyse de l'eau en milieu acide en raison des compétences de l'équipe d'électrocatalyse de l'IC2MP sur les systèmes PEM et du potentiel de cette technologie pour le couplage avec les énergies renouvelables.

Tableau 1.1 : Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de l'eau [40].

	Électrolyse en milieu alcalin	Électrolyse haute température	Électrolyse en milieu acide
Avantages	Catalyseur non noble Technologie opérationnelle	Coût électrique minimisé Fonctionnement à haute pression Catalyseur non noble Compacité du système	Grande densités de courant Système compact Haute pureté des gaz produits Fonctionnement à haute pression
Inconvénients	Faibles densités de courant Utilisation d'un diaphragme Utilisation d'un électrolyte liquide Régime stationnaire	Fragilité matériaux Durabilité Source de chaleur	Coût catalyseurs Nobles Coût de l'électrolyte solide

2.4. Technologie Proton Exchange Membrane

L'électrolyse de l'eau en milieu acide a lieu au sein d'un système électrochimique : la cellule électrochimique. Les différents éléments constituant cette cellule sont présentés sur le schéma **Figure 1.4**.

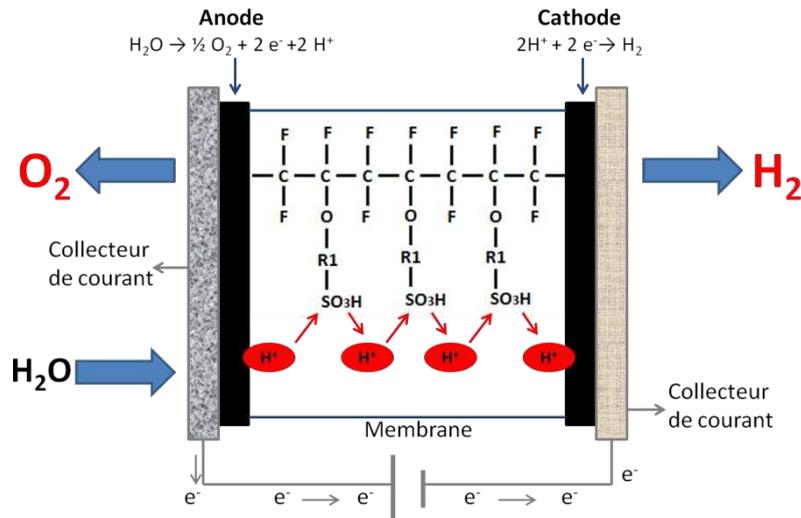


Figure 1.4 : Schéma de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse PEM.

Cette cellule est plus communément appelé cellule d'électrolyse PEM (Proton Exchange Membrane) mais peut aussi être désignée par le terme de cellule SPE (Solid Polymer Electrolyte). La cellule est composée de deux électrodes (l'anode et la cathode), d'une membrane et de deux collecteurs de courant. Les différents éléments composant la cellule vont être détaillés succinctement.

2.4.1. L'électrolyte solide polymère

La membrane solide utilisée dans les cellules d'électrolyse de l'eau doit inévitablement posséder des propriétés physiques, chimiques et électriques appropriées afin de remplir sa fonction lors de la dissociation de l'eau.

Ainsi elle doit être:

- très bonne conductrice protonique afin de permettre le transport des protons formés de l'anode à la cathode
- stable chimiquement et thermiquement afin de ne pas polluer le milieu ou les gaz formés
- stable sous potentiel électrique (dû au contact direct avec les électrodes)
- non conducteur électrique afin de ne pas créer de court-circuit dans le système
- hydrophile (du fait de la présence de l'eau comme réactif)
- imperméable au gaz pour ne pas avoir de pollution et de risque d'inflammation

La membrane Nafion[®] (DuPont de Nemours Co.) est actuellement le matériau polymère commercial possédant ces caractéristiques, ce qui fait de lui le matériau le plus utilisé dans les cellules d'électrolyse PEM. La formule chimique du monomère est détaillée **Figure 1.5**, sa température de transition vitreuse est de 117 °C, ce qui s'avère être une limitation pour l'utilisation de ce matériau à haute température. La conduction protonique de ce matériau provient de la présence des groupements sulfonés SO₃H lorsqu'il est hydraté [40]. Ce type de matériau membranaire est très coûteux : c'est pourquoi de nombreuses recherches sont réalisées afin de créer de nouveaux matériaux polymères moins onéreux ayant des températures d'utilisation plus élevées pour remplacer le Nafion[®] [41].

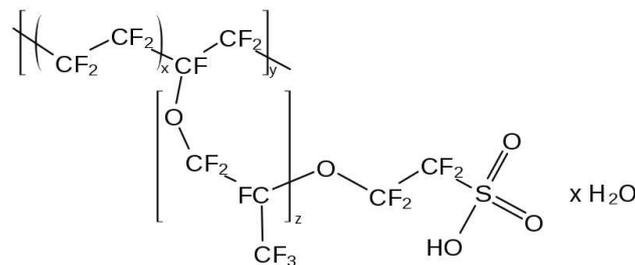


Figure 1.5 : Formule chimique du Nafion[®].

2.4.2. Assemblage membrane électrodes (AME)

L'assemblage membrane électrodes (AME) est le cœur de la cellule d'électrolyse de l'eau. En son centre est située la membrane qui sert d'électrolyte conducteur de protons mais aussi de séparateur physique entre l'anode et la cathode. Pour la confection d'un AME, les matériaux d'électrodes préalablement choisis sont déposés sur la membrane. De nombreuses contraintes doivent être prises en compte lors de cette confection. Les matériaux catalytiques doivent permettre l'évacuation des gaz formés. Les électrodes doivent donc être poreuses tout en gardant une conductivité électronique suffisante afin de permettre les transferts électroniques. Chaque électrode est directement connectée à un collecteur de courant. Ils permettent le transport électronique entre les matériaux composant l'électrode et l'extérieur de la cellule PEM. En générale, des supports en titane poreux (TiO₂) sont utilisés à l'anode alors que des couches de carbone (gaz diffusion layer (GDL)) servent à la cathode. Lors du fonctionnement de la cellule, trois réactions de transport/transfert ont lieu simultanément :

- le transfert électronique
- le transport du réactif (H₂O) jusqu'aux sites catalytiques
- le transport des gaz formés

Pour optimiser ces différents phénomènes de transport/transfert électronique et fluïdique, la structuration géométrique de l'AME (chemins de percolation, et porosité) et la connexion physique des électrodes aux collecteurs de courants doivent être optimales. Des monomères de Nafion[®] sont souvent ajoutés dans la composition des matériaux d'électrodes pour favoriser les chemins de percolation et conférer une meilleure tenue mécanique aux interfaces électrodes/membrane et électrodes/collecteurs de courant.

2.4.3. Les électrodes

Les électrodes sont chacune le siège d'une réaction électrochimique. A l'anode a lieu l'oxydation de l'eau, et à la cathode la réduction de l'eau. Du fait que les réactions qui ont lieu ne soient pas les mêmes, les matériaux composant les électrodes seront différents. Toutefois, les deux électrodes seront composées d'un matériau électrocatalytique. Le choix des électrocatalyseurs dépend de nombreux paramètres tels que [19, 42]:

- leurs activités électrocatalytiques vis-à-vis des réactions concernées
- la sélectivité pour une réaction donnée
- la stabilité chimique vis-à-vis du milieu électrolytique
- la stabilité électrochimique vis-à-vis du potentiel de fonctionnement de la cellule
- le coût d'élaboration et de mise en forme dans la cellule
- la conductivité électronique
- la stabilité mécanique
- la morphologie (taille des cristaux, cristallinité, réseaux...)

De nombreuses études ont été réalisées afin de corréler les propriétés physiques et chimiques des électrocatalyseurs avec leurs propriétés catalytiques. Les études portant sur les matériaux anodiques seront plus amplement détaillés par la suite puisque ceux-ci constituent le cœur du travail présenté dans ce manuscrit.

3. L'électrolyse de l'eau en milieu acide

L'électrolyse de l'eau en milieu acide aussi appelé électrolyse à membrane polymère échangeuse de protons (PEM) présente le plus grand potentiel pour le couplage avec les sources d'énergie renouvelable. Cette technologie est très prometteuse pour la production

d'hydrogène et la diversification des sources d'énergies. Les performances de production sont élevées de par les densités de courants applicables (1 à 2 A cm⁻²), et l'hydrogène produit est très pur [43]. Ce système nécessite peu de maintenance et a une durée de vie très prometteuse [40]. La réaction de dissociation de l'eau ayant lieu est décrite dans **l'Équation 1.3** (cf **2. L'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène**) et est ré-exprimée ci-dessous :



3.1. Aspect Thermodynamique

L'enthalpie de dissociation d'une mole d'eau (l'inverse de l'enthalpie de formation) correspond à l'énergie nécessaire pour dissocier une mole d'eau en hydrogène et oxygène [44]. En accord avec les principes de la thermodynamique, une partie de cette énergie peut être attribuée à l'énergie thermique nécessaire à la réaction. La relation est la suivante :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (1.4)$$

$\Delta_r H$ est l'enthalpie de la réaction de décomposition de l'eau ; $\Delta_r G$ la variation d'enthalpie libre de la réaction (variation d'énergie libre de Gibbs) qui correspond à l'énergie minimale pour que la réaction ait lieu et $\Delta_r S$ l'entropie de la réaction. Pour que la réaction de dissociation de l'eau ait lieu ($\Delta_r H$), cela nécessite un apport énergétique extérieur ($\Delta_r G$) provenant d'un générateur électrique ainsi qu'une énergie thermique ($T\Delta_r S$).

Deux tensions d'électrolyse de l'eau peuvent être définies à partir de **l'Équation 1.4**. La première est obtenue à partir de $\Delta_r G$, et correspond uniquement à la demande en énergie électrique nécessaire à la réaction d'électrolyse de l'eau (tension minimale thermodynamique). Cela représente la tension réversible pour la réaction de dissociation de l'eau [44]. La seconde est la tension enthalpique aussi appelée tension thermoneutre de la réaction. Elle est obtenue à partir de $\Delta_r H$ et représente la totalité de l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu. Ces deux tensions caractéristiques de la réaction de dissociation de l'eau peuvent être calculées à partir des **Équations 1.5 et 1.6** suivantes :

$$V_{\text{Réversible}} = V_{\text{Thermodynamique}} = \frac{|\Delta_r G|}{nF} \quad (1.5)$$

$$V_{\text{Enthalpique}} = V_{\text{Thermoneutre}} = \frac{|\Delta_r H|}{nF} \quad (1.6)$$

Les valeurs $\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ sont dépendantes de la pression et la température du système. Dans les conditions standard (T fixée à 298 K, a = 1 et P = 1 bar), l'eau est sous forme liquide et l'oxygène et le dihydrogène sont sous formes gaz. Les valeurs des deux tensions d'électrolyse de l'eau seront donc :

$$\Delta_r H_{(\text{H}_2\text{O})} = 285,84 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow V_{\text{Thermoneutre}} = \frac{\Delta_r H_{(\text{H}_2\text{O})}}{2F} \approx 1,48 \text{ V} \quad (1.7)$$

$$\Delta_r G_{(\text{H}_2\text{O})} = 237,22 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow V_{\text{Thermodynamique}} = \frac{\Delta_r G_{(\text{H}_2\text{O})}}{2F} \approx 1,23 \text{ V} \quad (1.8)$$

Une tension supplémentaire correspondant à $T\Delta_r S/2F$ (0,25 V) doit être appliquée en plus de la tension thermodynamique afin que la réaction de dissociation de l'eau ait lieu. Cela représente un apport énergétique $\Delta_r S$ de $163,15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. A partir de ces données, trois cas de figure peuvent être distingués pour la tension de cellule d'électrolyse de l'eau (U_{Cellule}) :

- si $U_{\text{Cellule}} < V_{\text{Thermodynamique}}$; la réaction n'a pas lieu
- si $V_{\text{Thermodynamique}} < U_{\text{Cellule}} < V_{\text{Thermoneutre}}$; un apport d'énergie est nécessaire
- si $V_{\text{Thermoneutre}} < U_{\text{Cellule}}$; la réaction crée de la chaleur

Les évolutions de l'ensemble des données thermodynamiques ($\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $V_{\text{Thermoneutre}}$, et $V_{\text{Thermodynamique}}$) en fonction de la température sont montrées sur la **Figure 1.6**. Les variations de l'enthalpie $\Delta_r H$ et d'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction de décomposition de l'eau sont calculées à partir des enthalpies libres et enthalpies de chaque espèce chimique à une pression de 1 atm pour chaque température, à l'aide des équations suivantes.

$$\Delta_r H(T) = H_{\text{H}_2\text{O}}(T) - H_{\text{H}_2}(T) - \frac{1}{2} H_{\text{O}_2}(T) \quad (1.9)$$

$$\Delta_r G(T) = G_{\text{H}_2\text{O}}(T) - G_{\text{H}_2}(T) - \frac{1}{2} G_{\text{O}_2}(T) \quad (1.10)$$

Sur la **Figure 1.6**, une chute soudaine est observable à 100 °C pour l'ensemble des valeurs thermodynamiques. Cette variation brutale est due au changement d'état de l'eau. Globalement sur la gamme de température étudiée, l'énergie totale nécessaire à la dissociation

de l'eau $\Delta_r H$ ainsi que la tension thermoneutre restent constantes (avant et après 100 °C). Par contre l'énergie électrique nécessaire à la réaction $\Delta_r G$ ainsi que la tension thermodynamique diminue avec l'augmentation de la température. Cela est dû à l'augmentation de l'apport énergétique calorifique $\Delta_r S$.

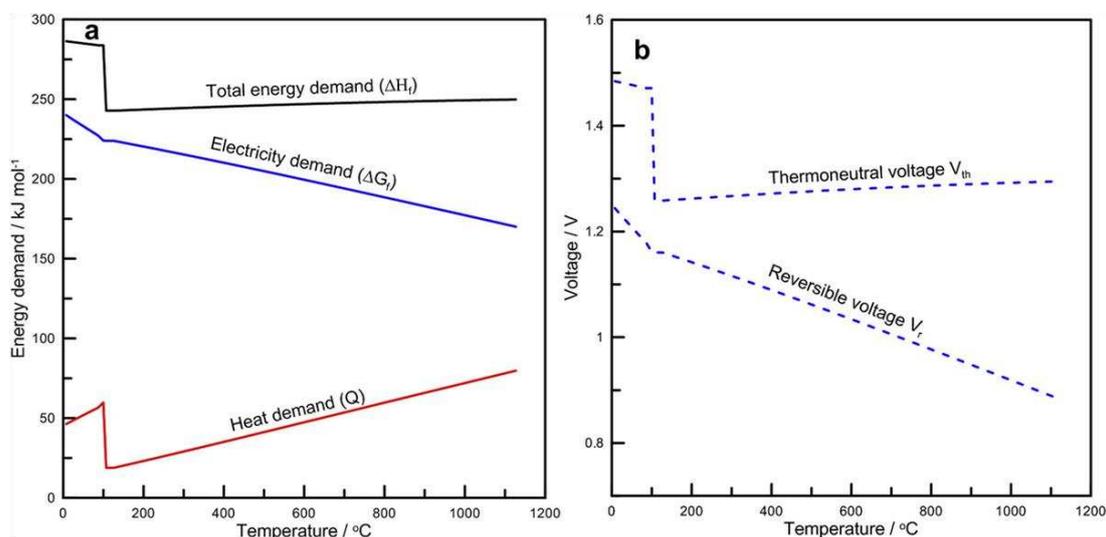
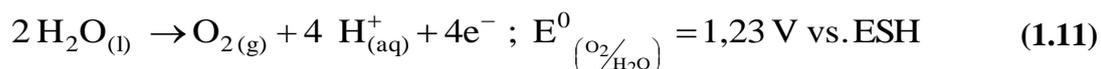


Figure 1.6 : Évolution des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ ($= Q$) (a) et évolution des tensions thermoneutre et thermodynamique (b) en fonction de la température à une pression de 1 bar [44].

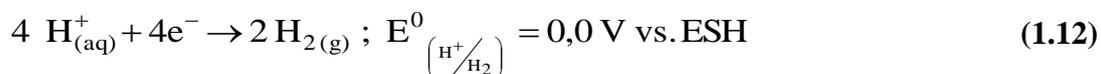
L'augmentation de la température favorise la réaction de dissociation de l'eau. À température ambiante, la tension thermodynamique pour la réaction représente 85 % de l'apport énergétique alors qu'à 500 °C, elle ne représente plus que 75 %.

3.2. Aspect électrochimique

Dans les électrolyseurs en milieu acide, le réactif (l'eau) est le plus souvent injecté du côté anodique puisque c'est à cette électrode que la réaction de décomposition a lieu. La dissociation de la molécule d'eau en dihydrogène et dioxygène se fait selon deux demi-réactions (**Equation 1.11 et 1.12**). A l'anode, a lieu la réaction d'oxydation de l'eau, la demi-réaction et le potentiel standard thermodynamique de celle-ci sont les suivants :



Les protons traversent la membrane sous l'effet du champ électrique. A la cathode, ils sont réduits pour former le dihydrogène, selon la demi-équation suivante :



La réaction globale ayant lieu est donc la réaction de dissociation de l'eau:



Les potentiels théoriques thermodynamiques des deux électrodes (anode et cathode) sont déterminés par la relation de Nernst en fonction des composés chimiques intervenant dans les deux demi-équations.

A l'anode la relation est donc:

$$E_{\text{anodique}} = E_{\left(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}\right)} = E_{\left(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}\right)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^4 (a_{\text{O}_2})}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (1.13)$$

avec, R: la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ; T: la température en Kelvin ; F: la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), a_x : l'activité de l'espèce chimique x et n: le nombre d'électrons impliqués dans la demi-réaction d'oxydation ou réduction. Pour ces deux demi-équations, n est égal à 4, puisque la réaction de deux molécules d'eau est considérée.

Et à la cathode :

$$E_{\text{cathodique}} = E_{\left(\text{H}^+/\text{H}_2\right)} = E_{\left(\text{H}^+/\text{H}_2\right)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^4}{(a_{\text{H}_2})^2} \quad (1.14)$$

La tension thermodynamique à appliquer pour que la réaction globale d'électrolyse de l'eau ait lieu est déterminée par la différence de potentiel ΔE , exprimée en Volt, entre l'anode et la cathode.

$$\Delta E = E_{\left(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}\right)} - E_{\left(\text{H}^+/\text{H}_2\right)} = E_{\left(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}\right)}^0 - E_{\left(\text{H}^+/\text{H}_2\right)}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{\text{H}_2})^2 (a_{\text{O}_2})}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (1.15)$$

Si les activités des espèces présentes sont égales à 1, la tension théorique de la cellule sera égale à la différence entre les potentiels thermodynamiques standard des deux demi-réactions. Cela représente la tension thermodynamique minimale nécessaire pour la réaction d'électrolyse de l'eau.

$$E_{\text{Cellule Thermodynamique}}^0 = E_{\left(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}\right)}^0 - E_{\left(\text{H}^+/\text{H}_2\right)}^0 = 1,23 \text{ V} \quad (1.16)$$

3.2.1. Cinétique de la réaction d'électrolyse de l'eau

Les valeurs thermodynamiques ont permis de déterminer le potentiel minimum requis pour la réaction de dissociation de l'eau ($V_{\text{Thermodynamique}}$). Toutefois, les paramètres cinétiques de la réaction n'ont pas été pris en compte lors de ce calcul. En réalité la tension de cellule (U_{Cellule}) à appliquer doit être supérieure à $V_{\text{Thermodynamique}}$. Des phénomènes de surtension sont présents et sont responsables des diminutions de performances électriques, toutefois ils contribuent partiellement à l'apport de chaleur nécessaire à la réaction. Une surtension représente la différence entre la tension appliquée à une électrode lors de son fonctionnement pour une réaction d'oxydation ou réduction et la valeur du potentiel thermodynamique pour cette même réaction. De plus, des résistances ohmiques pour chaque élément composant la cellule sont à prendre en compte lors de la mise sous tension. La tension globale de la cellule s'exprime de la façon suivante :

$$U_{\text{Cellule}} = V_{\text{Thermodynamique}} + \eta_{\text{Anodique}} + \eta_{\text{Cathodique}} + I R_{\text{Cellule}} \quad (1.17)$$

avec $V_{\text{Thermodynamique}}$ la tension réversible d'électrolyse (V), η_{Anodique} et $\eta_{\text{Cathodique}}$ les surtensions anodique et cathodique respectivement (V). R_{Cellule} représente la résistance globale de la cellule d'électrolyse (résistance des collecteurs de courant, des connections, de l'électrolyte polymère et des couches catalytiques anodique et cathodique). Donc $I R_{\text{Cellule}}$ représente la chute ohmique provoquée par la présence des résistances. Les deux surtensions ainsi que la chute ohmique varient en fonction des densités de courant appliquées à la cellule d'électrolyse. L'ensemble de ces données thermodynamiques et cinétiques sont exprimées sur le schéma présenté **Figure 1.7**.

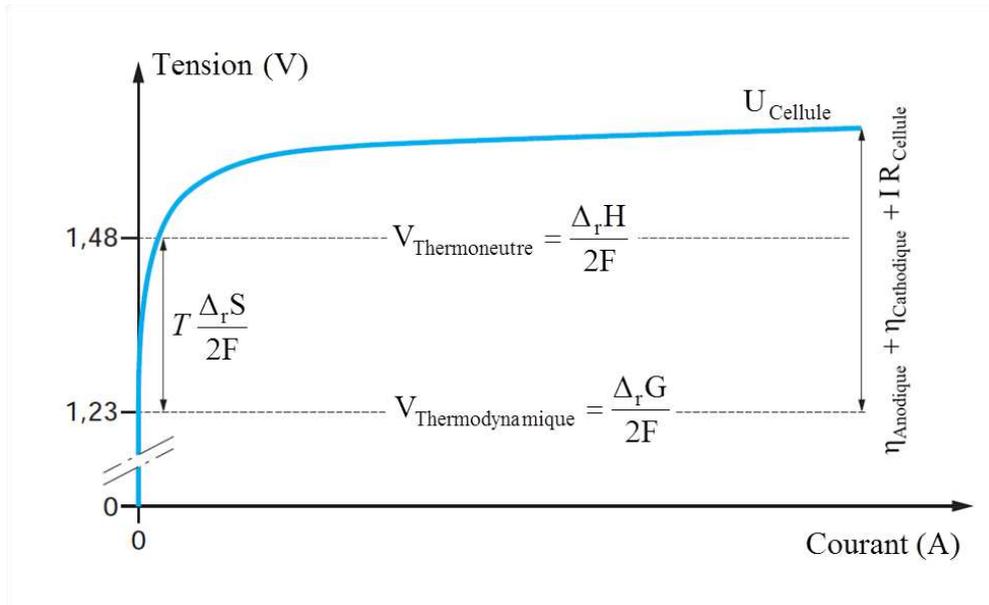
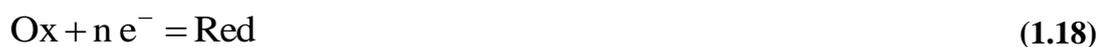


Figure 1.7 : Schéma d'une courbe caractéristique tension en fonction du courant pour la réaction d'électrolyse de l'eau (adaptée à partir de la référence [45]).

3.2.2. Surtensions anodique et cathodique

La vitesse d'une réaction électrochimique est contrôlée par le processus de transfert d'électrons. Généralement, les réactions d'oxydo-réduction s'expriment de la façon suivante et les surtensions dépendent de la vitesse de transfert d'électrons :



avec Ox l'espèce oxydante de la réaction, Red l'espèce réductrice, e^- les électrons et n le nombre d'électrons transférés lors de la réaction d'oxydation ou de réduction.

Pour les réactions d'oxydo-réduction, la relation de Butler-Volmer permet de déterminer les courants théoriques d'une réaction donnée (j) et s'écrit de la façon suivante :

$$j = j^0 \left(\frac{[\text{Red}]_{\text{El}}}{[\text{Red}]_{\text{Sol}}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{Anodique}}\right) - \frac{[\text{Ox}]_{\text{El}}}{[\text{Ox}]_{\text{Sol}}} \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta_{\text{Cathodique}}\right) \right) \quad (1.19)$$

avec, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, n le nombre d'électrons transférés, $[\text{Red}]_{\text{El}}$ et $[\text{Ox}]_{\text{El}}$; $[\text{Red}]_{\text{Sol}}$ et $[\text{Ox}]_{\text{Sol}}$ les concentrations des espèces réductrice et oxydante au voisinage de l'électrode et au sein de la solution respectivement, j^0 la densité de courant d'échange, α et β les coefficients de transfert anodique et cathodique, respectivement. La somme des deux ($\alpha + \beta$) est égale à 1.

Dans la relation de Butler-Volmer il y a deux composantes, une anodique et une cathodique. Si l'on considère que les espèces chimiques en présence sont égales en toute place au sein de la cellule électrochimique (non présence de gradient de concentration), la relation peut se simplifier et devient:

$$j = j^0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{Anodique}}\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta_{\text{Cathodique}}\right) \right) \quad (1.20)$$

Lors de l'étude d'un processus électrochimique d'oxydation, si la surtension anodique est grande, la composante cathodique est négligeable. La relation devient:

$$j = j_{\text{Anodique}} = j^0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{Anodique}}\right) \quad (1.21)$$

Tandis que pour l'étude d'un processus cathodique, si $\eta_{\text{Cathodique}}$ est grande alors la composante anodique est négligeable. La relation est donc :

$$j = j_{\text{Cathodique}} = -j^0 \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta_{\text{Cathodique}}\right) \quad (1.22)$$

Ces deux dernières équations peuvent s'écrire sous les formes suivantes:

$$\eta_{\text{Anodique}} = \frac{-2,3RT}{\alpha n F} \log(j^0) + \frac{2,3RT}{\alpha n F} \log(j) \quad (1.23)$$

et :

$$\eta_{\text{Cathodique}} = \frac{2,3RT}{\beta n F} \log(j^0) + \frac{-2,3RT}{\beta n F} \log(j) \quad (1.24)$$

Les **Equations 1.24 et 1.25** sont plus couramment appelées les équations de Tafel et généralement exprimées par les équations simplifiées suivantes :

$$\eta_{\text{Anodique}} = a + b \log(j) ; a = \frac{-2,3RT}{\alpha n F} \log(j^0) \text{ et } b = \frac{2,3RT}{\alpha n F} \quad (1.25)$$

et :

$$\eta_{\text{Cathodique}} = a' + b' \log(j) ; a' = \frac{2,3RT}{\beta n F} \log(j^0) \text{ et } \frac{-2,3RT}{\beta n F} \quad (1.26)$$

Ces équations relient la surtension à la densité de courant d'une réaction d'oxydation ou de réduction. Elles permettent de déterminer différents paramètres cinétiques tels que les

densités de courant d'échanges (j^0), les coefficients de transferts (α et β) et les pentes de Tafel (a et a'). Les densités de courant d'échange permettent de déterminer le type de cinétique, lente ou rapide, d'une réaction. Les pentes de Tafel peuvent permettre de définir l'étape limitante du mécanisme de la réaction électrochimique. Ces valeurs sont dépendantes des matériaux d'électrode utilisés et permettent de déterminer les activités et les performances électrocatalytiques de ceux-ci pour une réaction électrochimique donnée.

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau les surtensions anodiques sont les plus importantes du fait que la réaction d'oxydation de l'eau est une réaction cinétiquement lente. De nombreux facteurs peuvent influencer les différents processus évoluant lors de la réaction (transfert électronique, transport de matière). Ces facteurs ont un effet sur la cinétique d'une réaction et doivent donc être pris en considération lors de la préparation et la mise en forme des matériaux anodiques.

3.3. Mécanismes de réaction

De nombreux mécanismes réactionnels pour la réaction de dégagement d'oxygène ont été proposés par différents auteurs depuis les années 1950. A. Damjanovic et O.M Bockris, [46], Riddiford et al. [47], Conway et al. [48], Krasil'shchikov et al. [49], ont proposé différents mécanismes impliquant plusieurs étapes pour la réaction de dégagement d'oxygène. Ils ont défini les paramètres cinétiques des différentes étapes de la réaction impliquant la formation de diverses espèces chimiques intermédiaires. Pour chacune des étapes, des calculs théoriques ont été effectués en prenant en compte les phénomènes d'adsorption suivant les isothermes de Temkin ou de Langmuir [48]. Les valeurs obtenues permettent de déterminer l'étape limitante lors de la réaction d'oxydation de l'eau par l'analyse des pentes de Tafel définies auparavant (III.3.1 Surtensions anodique et cathodique). Les trois mécanismes les plus communs et les plus étudiés ont été répertoriés par Matsumoto et al. [50] et sont présentés **Tableau 1.2**. Dans ces différents mécanismes, la première et la dernière étape sont toujours l'adsorption de l'eau et la désorption de l'oxygène, respectivement.

Tableau 1.2 : Mécanismes réactionnels pour la réaction de dégagement d'oxygène les plus communs (adaptés à partir de la référence [50]).

Par voie électrochimique sur des oxydes
$S + H_2O \rightarrow S-OH + H^+ + e^-$
$S-OH \rightarrow S-O + H^+ + e^-$
$2 S-O \rightarrow 2 S + O_2$
Par voie oxyde
$S + H_2O \rightarrow S-OH + H^+ + e^-$
$2 S-OH \rightarrow S-O + S + H_2O$
$2 S-O \rightarrow 2 S + O_2$
Par voie Krasil'shchikov
$S + H_2O \rightarrow S-OH + H^+ + e^-$
$S-OH \rightarrow S-O^- + H^+$
$S-O^- \rightarrow S-O + e^-$
$2 S-O \rightarrow 2 S + O_2$

Le choix des catalyseurs anodiques dépend donc de nombreux paramètres. Afin de diminuer les surtensions et améliorer les paramètres cinétiques de la réaction, les propriétés intrinsèques des matériaux doivent être modifiées de façon à produire des effets bénéfiques sur le processus catalytique de la réaction de dégagement d'oxygène.

4. Matériaux anodiques

4.1. Matériaux d'électrode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation de l'eau, elle est aussi appelée réaction de dégagement d'oxygène ou OER : oxygen evolution reaction. Cette réaction est un des procédés électrochimiques les plus étudiés. Malgré cela, le mécanisme réactionnel ayant lieu n'est pas encore entièrement élucidé. Cela provient de la complexité de la réaction, qui a lieu en plusieurs étapes lors desquelles ont lieu plusieurs échanges électroniques. Par conséquent, les résultats expérimentaux sont souvent difficiles à interpréter. Trasatti et al. [42, 51, 52] ont

beaucoup œuvré à ce sujet et de leurs travaux ressortent trois principales raisons à cette difficulté de compréhension mécanistique :

- les énergies des intermédiaires formés au cours de la réaction sont élevées et de ce fait leurs hautes énergies d'activation impliquent des voies de réaction complexes qui sont très sensibles aux propriétés de surface d'électrode.
- les gammes de potentiel nécessaires à la réaction sont élevées, et peuvent conduire à des changements de structure de la surface de l'électrode.
- les changements de surface de l'électrode conduisent à des modifications de contact électrode/électrolyte et de ce fait la cinétique de réaction peut également évoluer au cours du temps de fonctionnement.

Ces différents éléments montrent que les paramètres structuraux de l'électrode expliqués auparavant (II.4.3 Les électrodes) ont une grande importance lors de la réaction. Leur prise en considération devrait permettre une meilleure compréhension du mécanisme qui a lieu.

Dans les conditions standard, la réaction d'oxydation de l'eau s'effectue au potentiel thermodynamique de 1,23 V vs. ESH (cf. **3.1 Aspect Thermodynamique**). Afin que la réaction ait lieu avec un rendement raisonnable, il est nécessaire d'appliquer un potentiel d'électrode élevé puisque la réaction n'est pas spontanée. Les potentiels anodiques appliqués sont souvent supérieurs à 1,6 V vs. ESH en mode électrolyseur, ce qui implique que les matériaux utilisés soient stables pour de telles valeurs. La gamme de matériaux est donc restreinte, et les matériaux carbonés sont exclus du fait de l'oxydation du carbone à des potentiels voisins de 1 V vs. ESH [53].

Les études réalisées par Miles et al. [54, 55] ont permis de déterminer les propriétés catalytiques de différents métaux purs non supportés pour les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau. Trente-et-un métaux et alliages métalliques ont ainsi été testés au travers de manipulations en voltammétrie cyclique. Cela a permis de définir les surtensions pour chacun des matériaux pour les réactions de dégagement d'oxygène et d'hydrogène. Ces études électrochimiques ont été effectuées directement sur des fils métalliques ou des dépôts métalliques obtenus par électrochimie lorsqu'ils sont plongés dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4). Les surtensions ont été exprimées en fonction du numéro atomique des éléments métalliques sur la **Figure 1.8**.

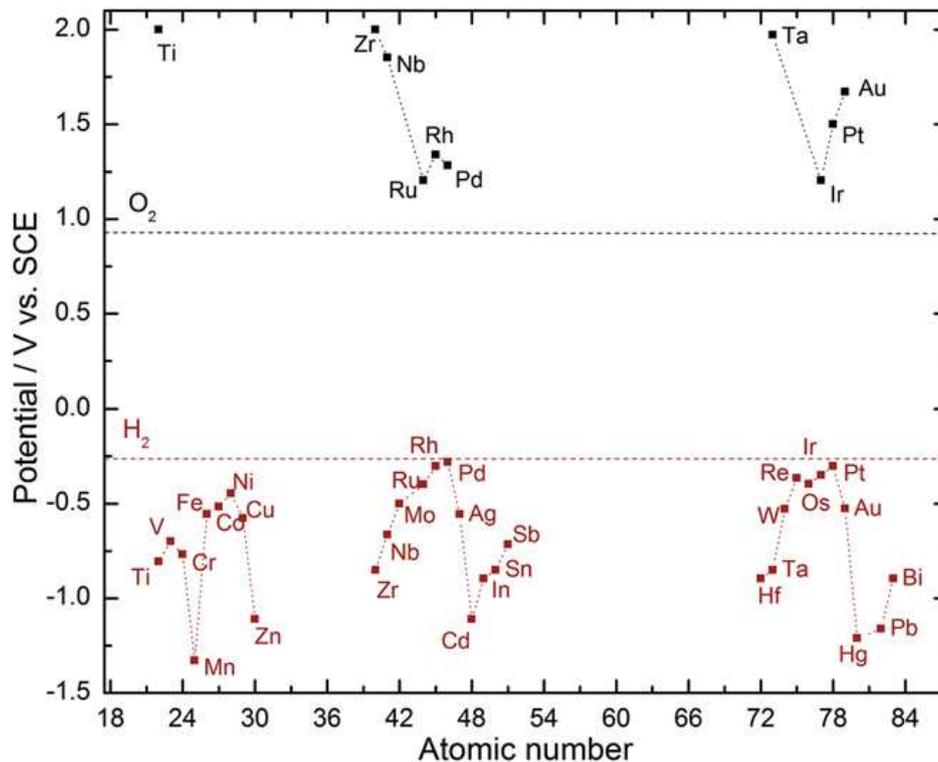


Figure 1.8 : Résumé des potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau sur différents éléments métalliques. Les potentiels sont mesurés à 2 mA cm^{-2} lors d'études par voltammétrie cyclique à 50 mV s^{-1} dans $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ à 80 °C [54].

D'après ces travaux les métaux possédant les meilleures activités catalytiques pour le dégagement d'oxygène seraient les suivants (après classement par ordre décroissant) : $\text{Ru} \approx \text{Ir} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Nb}$.

Dans la gamme de potentiel correspondant à la production de dioxygène (oxydation de l'eau) des phénomènes de corrosion ainsi que la formation de couches de passivation ont été observés pour de nombreux éléments métalliques. Sous potentiel, le degré d'oxydation de l'élément métallique augmente et la présence d'eau conduit à la formation de l'oxyde, rendant la surface de l'électrode non conductrice pour certains éléments métalliques. Compte tenu des potentiels appliqués à l'électrode lors de la réaction d'oxydation de l'eau, les matériaux seront toujours sous forme oxyde en surface. C'est pourquoi il est nécessaire que les oxydes utilisés aient une bonne conductivité électrique et soient stables lors de leur utilisation en tant que matériaux anodiques de manière à ne pas être oxydés davantage.

La réaction de dégagement de l'oxygène implique la formation et la rupture de liaisons entre l'espèce métallique, l'oxygène et la molécule d'eau. Ainsi dans un premier temps le

processus d'électrocatalyse nécessite la formation d'un intermédiaire réactionnel à la surface du matériau oxyde. Lors de cette étape, il y a adsorption d'une molécule d'eau et une transformation de surface de l'oxyde. Cela conduit à des changements de degré d'oxydation de l'élément métallique. C'est en prenant en compte ces combinaisons de réaction que Trasatti et al. ont établi le graphique Volcan (**Figure 1.9**) [42]. Les surtensions sont exprimées en fonction de l'enthalpie de transition d'un oxyde d'un degré d'oxydation inférieur à un degré d'oxydation supérieur (ΔH_t^0). Les matériaux avec des valeurs intermédiaires de ΔH_t^0 présentent les meilleures activités. Les matériaux dont le $|\Delta H_t^0|$ est élevé (Fe_3O_4) sont trop facilement oxydés et se lient donc facilement et fortement avec les intermédiaires réactionnels. Quant à ceux possédant un faible $|\Delta H_t^0|$ (PbO_2) il est très difficile de les oxyder et par conséquent, les réactifs et intermédiaires réactionnels sont adsorbés en trop faible quantité.

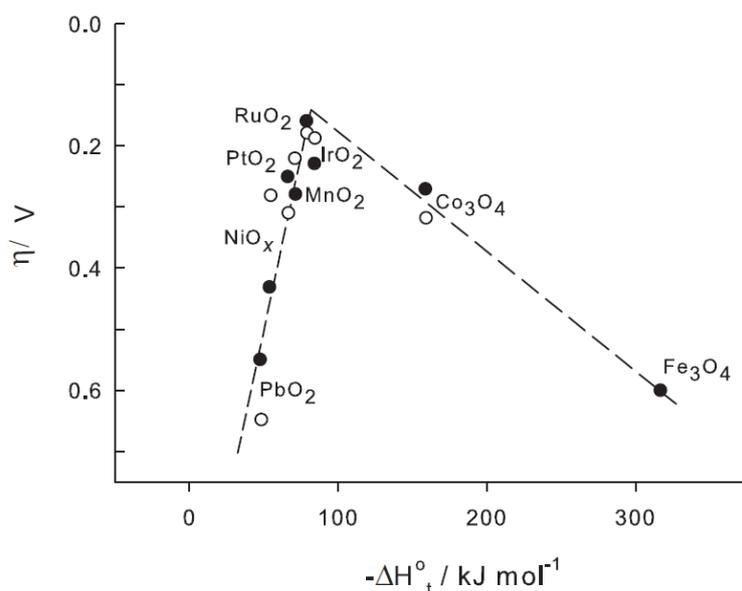


Figure 1.9 : Activité électrocatalytique pour le dégagement de l'oxygène de différents oxydes en fonction de l'enthalpie de la transition d'un oxyde d'un degré d'oxydation inférieur à un degré d'oxydation supérieur en milieu acide (○) et basique (●)[42].

La capacité de l'oxyde à subir des transitions de nombre d'oxydation du métal est donc clairement un paramètre important en ce qui concerne son activité électrocatalytique. Matsumoto et al. [50] ont observé que deux facteurs contribuent fortement à l'efficacité électrocatalytique des oxydes. Le premier est le transfert électronique dans la structure du matériau : il est dépendant du niveau de Fermi des oxydes. Le second est la force de la liaison Métal-Oxygène générée lors de la formation des divers intermédiaires : elle est critique dans

la détermination de la vitesse de désorption et/ou d'adsorption impliquée dans la réaction de dégagement d'oxygène.

Rogers et al. [56] ont corrélié les propriétés électroniques d'oxydes avec leurs structures cristallines. De cette étude, il ressort que le comportement de transport électronique au sein des oxydes est fortement lié à la structure cristallographique du matériau et plus particulièrement à la structure électronique des éléments métalliques et de leurs liaisons.

Il semblerait qu'en plus des paramètres définis auparavant pour la conception d'électrode (cf. **2.4.3 Les électrodes**), de nouveaux facteurs sont à prendre en compte. Matsumoto et al. [50] les ont répertoriés (**Tableau 1.3**) en fonction de leurs contributions pour la réaction de dégagement d'oxygène.

Tableau 1.3 : Principaux facteurs contribuant à la réaction de dégagement d'oxygène par électrocatalyse proposé par Matsumoto et al. (tableau adapté à partir de la référence [50]).

Facteurs	Étape influencée
Structure électronique	Transfert électronique
Énergie de liaison M-O	Étape reliée aux espèces adsorbées
Nombre d'électrons sur les couches externes	Étape reliée aux espèces adsorbées
Oxydation et réduction de surface	Étape reliée aux changements de configuration de surface

4.2. L'oxyde de ruthénium

4.2.1. Structure

Les matériaux catalytiques anodiques composés de métaux nobles sont considérés comme étant les plus prometteurs pour la réaction de dégagement d'oxygène. L'oxyde de ruthénium en particulier est le matériau présentant la meilleure activité pour l'oxydation de l'eau (cf. **4.1. Matériaux d'électrode**). De nombreuses études ont ainsi été réalisées afin de corréler les caractéristiques physico-chimiques de cet oxyde et ses propriétés catalytiques.

L'oxyde de ruthénium cristallise dans une maille quadratique correspondant au groupe d'espace $P4_{2/mmm}$, plus communément appelée la structure quadratique (**Figure 1.10**). Les atomes métalliques sont des cations coordonnés avec 6 atomes d'oxygène. L'oxygène se situe au milieu du triangle formé par trois atomes métalliques. Les paramètres de maille sont $a = b \neq c$ et les angles entre les différentes arêtes sont tous de 90° .

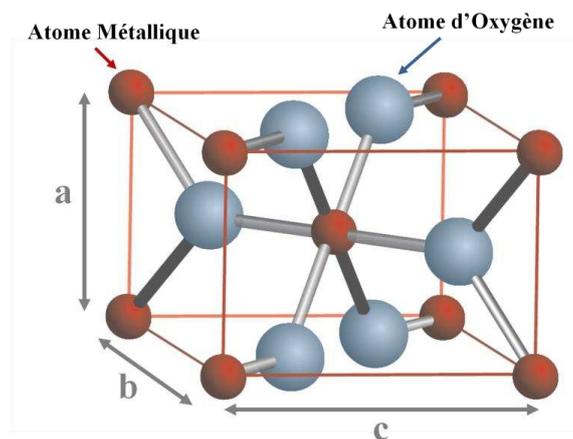


Figure 1.10 : Maille élémentaire d'une structure cristalline de type quadratique [19].

L'oxyde de ruthénium a des propriétés de conduction de type métallique et des résistivités faibles [50], du fait d'une occupation incomplète de la couche électronique 4d ($4d^4$). Ces propriétés proviennent principalement de la liaison métal-oxygène et du remplissage partiel des différents niveaux d'énergie de cette liaison [50, 56]. Lorsqu'un oxyde est mis en contact avec de l'eau, sa surface est recouverte par des groupements OH^- [57]. La concentration en OH^- va varier en fonction des matériaux utilisés, et de leurs surfaces en contact avec l'électrolyte. L'accumulation des groupements OH^- est plus conséquente aux abords de l'électrode et diminue avec l'augmentation de la distance à l'électrode. Cela suit le principe de la formation d'une double couche à l'interface matériau/électrolyte. Du fait que les charges s'équilibrent, les groupements OH^- sont situés à proximité des atomes métalliques composant l'électrode. La structure de l'interface oxyde/eau crée donc une différence de potentiel (potentiel d'abandon du catalyseur : E_{oc}) qui est dépendante du milieu électrolytique et de la cristallinité du matériau. Plus le matériau est hydraté plus le nombre de charge OH^- en surface sera conséquent [58].

Le comportement métallique et la formation d'une double couche à l'interface oxyde/électrolyte sont systématiques lors de l'utilisation de l'oxyde de ruthénium en couche mince dans un système d'électrolyse. Des études complémentaires ont été réalisées sur

différentes voies de synthèse afin d'observer l'influence des modifications structurales et morphologiques de l'oxyde (taille de la particule, surface du matériau) sur son utilisation en tant que matériau d'électrode pour l'oxydation de l'eau.

Pour de nombreuses voies de synthèse, l'oxyde de ruthénium est obtenu après une étape de calcination. L'influence de la température de calcination a été étudiée dans de nombreuses publications. Cruz et al. [59] ont élaboré l'oxyde par synthèse colloïdale, la température de calcination a été étudiée entre 200 et 350 °C. Il en ressort que quelle que soit la température, de l'oxyde de ruthénium est toujours obtenu mais celui-ci est plus ou moins hydraté. Ce phénomène a été également observé par Zheng et al. [58] par voie sol-gel, et Devadas et al. [60] par "instant method". Les travaux de Kim et al. [61] montrent par spectroscopie Raman que lors de la synthèse colloïdale, le RuO₂ est obtenu dès 100 °C. Les études de température ont également permis d'observer les modifications structurales apportées lors de la synthèse. Tsuji et al. [62] ont démontré que pour des températures inférieures à 200 °C, le matériau est amorphe lors de son élaboration par électrodéposition et par pulvérisation cathodique. Le dépôt est cristallin uniquement à partir d'une température de calcination de 300 °C. Ces résultats ont été confirmés par Sassoye et al. [63] lors de synthèse colloïdale en phase aqueuse. Pour l'élaboration de RuO₂ par ablation laser pulsé, Hiratani et al. [64] ont montré que l'augmentation de la température de calcination accroît la cristallinité du dépôt. Dans une synthèse en phase aqueuse d'hydrogénocarbonate d'ammonium, Murakami et al. [65] indiquent que la taille des cristallites croît avec la température de calcination. Par contre, avec l'augmentation de la température la surface spécifique des oxydes diminue [58], ce qui est en accord avec l'augmentation de la taille des domaines cristallins. Globalement, en fonction des voies de synthèse, les oxydes élaborés sont cristallins pour des températures de calcination comprises entre 300 et 400 °C et la taille des particules est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [60, 63, 66, 67]. Toutefois, la structure du matériau oxyde peut différer de par la synthèse. Murakami et al. [68] ont obtenu des particules de petites tailles (10-20 nm) mais fortement agrégées alors que Devadas et al. [60] ont obtenu des particules de 1,5 nm bien dispersées. Huang et al. [67] lors d'une étude portant sur l'évaluation de la température de calcination lors de l'élaboration de film de RuO₂ par dépôt chimique en phase vapeur de précurseur métallique organique ont démontré que le film élaboré a un comportement de conduction de type métallique dès 100 °C. Plus la température de calcination est élevée, plus la résistivité du matériau est faible. La résistivité décroît également avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt jusqu'à se stabiliser. Barbieri et al. [69] indiquent que la conductivité du

matériau augmente avec l'évolution de la température de calcination. Quand l'oxyde est hydraté, l'eau existante dans la maille cristalline présente une barrière à la conduction électronique, et plus le matériau est cristallin, meilleure est sa conductivité.

4.2.2. Propriétés électrocatalytiques

De nombreuses études électrochimiques ont permis de déterminer les propriétés catalytiques de l'oxyde de ruthénium et les corréler à sa morphologie [60, 70-72].

Le voltammogramme de l'oxyde de ruthénium a une forme caractéristique. A l'aide des voltammogrammes de RuO_2 , l'évaluation des capacités, représentatives de la formation de la double couche à l'interface oxyde/électrolyte, est souvent réalisée. Plus cette double couche est importante, plus elle sera favorable à l'apport des réactifs lors de la réaction de dégagement d'oxygène. Barbieri et al. [69] ont évalué les capacités pour un matériau (RuO_2) en fonction des températures de calcination. Les valeurs des capacités sont plus élevées pour les faibles températures et elles diminuent jusqu'à se stabiliser avec l'augmentation de la température de calcination. Ces modifications proviennent de la structure de l'oxyde. Quand celui-ci est hydraté la formation de la double couche est plus conséquente. Trasatti et al. [71] attribuent les propriétés capacitives des matériaux à la formation de la double couche mais aussi à la faisabilité de la réaction suivante à l'interface oxyde/électrolyte :



Cette équation a souvent été utilisée [69, 73, 74] et généralisée du fait qu'en solution les oxydes forment des hydroxydes de surface. Elle devient donc :



La présence de ces réactions faradiques entraîne des modifications de degré d'oxydation du ruthénium. Celles-ci ont été observées par mesures en voltammétrie cyclique. Les modifications les plus souvent décrites sont les transitions redox Ru(III)/Ru(IV) et Ru(IV)/Ru(VI) [75, 76]. Du fait de la contribution d'une réaction capacitive et d'une réaction faradique simultanée, le terme de mesure de pseudo-capacité est fréquemment utilisé. Sugimoto et al. [70, 77] complètent les études des pseudo-capacités en faisant varier les plages de potentiels d'étude ainsi que les vitesses de variations linéaire de potentiel. Les capacités diminuent avec l'augmentation de la vitesse de variation linéaire de potentiel. Cela

est expliqué par le fait qu'à basse vitesse l'ensemble du matériau réagit alors qu'à vitesse élevée la formation de la double couche a lieu uniquement pour les zones d'oxyde les plus accessibles [78]. Selon Sugimoto et al. [77] trois contributions pour la capacité sont à considérer :

- la capacité double couche qui est constante pour toutes les vitesses de variation linéaire de potentiel
- la capacité reliée à la réaction d'adsorption de surface, celle-ci diminue avec l'augmentation de la vitesse de variation linéaire de potentiel
- la capacité irréversible liée à la partie irréversible de la réaction de surface, elle diminue également avec l'augmentation de la vitesse de variation linéaire de potentiel

Dans ce même article [77], il a été démontré que les capacités diminuent avec l'augmentation des taux de chargement en catalyseur et avec celles de la taille des particules. Du fait de déshydratation de RuO₂ lors de l'élévation de la température de calcination les domaines cristallins augmentent et les capacités diminuent [73]. Afin d'obtenir les meilleurs capacités, il faudrait que le matériau oxyde soit constitué de particules de petites tailles et présente une bonne cristallinité.

Comme cela a été démontré lors des études de capacité, aucune réaction purement faradique n'a lieu pour l'intégralité du matériau oxyde lors de l'étude par voltammétrie cyclique sur son domaine de stabilité. Il est donc difficile de déterminer le nombre de sites catalytiques disponibles dans la couche d'oxyde de ruthénium. Toutefois, les charges obtenues par intégration des voltammogrammes sont considérées proportionnelles aux nombres de sites actifs [38, 52, 79]. L'aire sous la courbe voltammétrique représente les sites catalytiques du matériau intervenant dans la formation de la double couche électrique mais aussi dans la réaction faradique de formation d'hydroxyde de surface. La réversibilité de ces deux processus peut être évaluée à l'aide des capacités et des charges : des mesures de capacités ou charges anodiques et cathodiques sont faites sur la même plage de potentiel, et plus le ratio de ces valeurs anodiques sur les valeurs cathodiques est proche de 1, plus les réactions sont considérées réversibles [80]. C'est en utilisant ce principe que Sugimoto et al. [70] ont démontré une part d'irréversibilité lors des réactions pour RuO₂.

Les capacités et les charges étant toutes deux mesurées à partir des voltammogrammes, leurs évolutions avec la température de calcination et la vitesse de variation linéaire de potentiel sont similaires. Les travaux de Jeon et al. [81] montrent que la surface de l'oxyde et

les charges augmentent lorsque la taille des cristallites diminue. Ardizzone et al. [79] ont établi deux équations en se basant sur l'évolution des charges avec la vitesse de variation linéaire de potentiel afin de permettre l'extrapolation des charges totales et des charges les plus accessibles. Quand la vitesse de variation linéaire de potentiel tend à s'annuler, tous les sites réagissent avec le milieu électrolytique (charges totales), alors que seuls les sites les plus accessibles réagissent lorsque la vitesse de variation linéaire de potentiel tend vers une valeur infinie. A partir de ces deux valeurs l'accessibilité des sites actifs peut également être déterminée. Plus le ratio des charges accessibles sur les charges totales est grand, plus les sites catalytiques présents dans le matériau sont accessibles [82]. Pour obtenir les meilleures activités catalytiques, il faut que le matériau soit composé de nanoparticules de petites tailles, bien dispersées de façon à obtenir une grande surface active et une bonne accessibilité de ses sites catalytiques lors de la mise en forme en couche mince.

Pour démontrer l'efficacité catalytique des matériaux élaborés pour la réaction de dégagement d'oxygène des mesures de polarisation linéaire sont réalisées [83]. De petites vitesses de variation linéaire de potentiel sont utilisées, et l'étude se fait sur une plage de potentiel plus importante allant au delà du domaine de stabilité de l'eau ($E > 1,23$ V vs. ERH) [84]. La normalisation des courants de réponse obtenus lors des mesures peut différer selon les ouvrages et permet d'observer différents paramètres. Souvent, les courants sont normalisés par la surface de l'électrode, par conséquent les propriétés catalytiques intrinsèques de l'oxyde sont observées [60, 62]. Afin d'observer uniquement l'efficacité catalytique du matériau, Owe et al. [85] ainsi que Zhang et al. [86] ont normalisé les courants avec les charges les plus accessibles mesurées à l'aide des équations établies par Ardizzone et al. [79]. Baglio et al. [87] ont effectué une évolution de température lors de mesures de polarisation. Avec l'augmentation de la température, la surtension diminue et les courants de réponse augmentent. Au travers d'une évolution de température, Lodi et al. [52] ont pu déterminer les énergies d'activation électrochimiques. Pour cela, les courbes d'Arrhenius sont tracées [88, 89] et les valeurs des pentes obtenues permettent de déterminer les énergies d'activation. Il a été constaté que les énergies d'activation pour la réaction de dégagement d'oxygène diminuent lorsque les surtensions augmentent [52].

Les résultats de polarisation permettent aussi d'établir les courbes de Tafel, calculer les pentes associées et ainsi déterminer l'étape limitante de la réaction de dégagement d'oxygène en fonction du mécanisme de la réaction considérée [52, 83]. Plusieurs ouvrages trouvent des valeurs de pente proches de 40 mV dec^{-1} pour l'oxyde de ruthénium pur [83, 85]. Lodi et al.

[52] ajoutent que la morphologie du dépôt peut augmenter la valeur de la pente. Ainsi, plus le dépôt est compact plus la valeur de la pente est grande.

Les études cinétiques peuvent être complétées par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique en cellule à trois électrodes. Ma et al. [66] ont réalisé ces mesures à différents potentiels d'électrode (sur le domaine de stabilité de l'oxyde et également sur la gamme de potentiel du dégagement de l'oxygène). Les résultats expérimentaux permettent d'évaluer les capacités de double couche pour des potentiels entre 0,1 et 1,2 V vs. ERH (domaine de stabilité de l'oxyde), et de déterminer la capacité double couche durant la réaction de formation de O₂ ainsi que la résistance de transfert de charge liée à la réaction pour des valeurs élevées de potentiel d'électrode. Cheng et al. [90] ont montré qu'avec l'augmentation de la surtension les résistances de transfert de charge diminuent. Cela implique que la réaction est plus aisée, ce qui est en accord avec la diminution des énergies d'activation observées par Lodi et al. [52]. Les résultats obtenus par Xu et al. [91] complètent ces études d'impédance en démontrant que plus la température de calcination est élevée, plus le matériau est cristallin et plus la résistance de transfert de charge diminue et la capacité augmente.

Ma et al. [66] ont également étudié l'oxyde de ruthénium dans une cellule d'électrolyse de type PEM de 9 cm² de surface, en utilisant un taux de chargement en matériau anodique de 10 mg cm⁻². L'évaluation de la tenue du catalyseur dans le temps a été réalisée durant une mesure galvanostatique à 1,1 A cm⁻². Dans un premier temps, la diminution de la tension de cellule est due à la mise en eau de la cellule (mouillabilité) [92]. La tension est ensuite stable mais finit par se détériorer après 1500 h de fonctionnement. Cette augmentation de tension de cellule est attribuée à une perte d'efficacité catalytique du matériau anodique. Elle est souvent expliquée par la dissolution de l'oxyde de ruthénium, due à l'augmentation du degré d'oxydation du métal conduisant à la formation de RuO₄ [75, 93, 94]. Iwakura et al. [72] ont également proposé des mécanismes d'oxydation de RuO₂ suite à l'observation de la formation d'une solution jaunâtre lors des mesures de polarisation sur l'oxyde de ruthénium.

Globalement, les nombreuses études sur l'oxyde de ruthénium démontrent que celui-ci a de bonnes propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement d'oxygène. Cette efficacité provient de ses propriétés capacitive et conductrice mais dépend fortement de la voie de

synthèse utilisée. Par contre, les études de polarisation et les tests de durabilité en électrolyseur ont révélé que ce matériau catalytique n'était pas très stable.

4.3. Catalyseurs bimétalliques

En raison de l'instabilité de l'oxyde de ruthénium, il est donc nécessaire de concevoir des matériaux permettant d'obtenir des performances électrocatalytiques similaires à celles du RuO₂ mais présentant une meilleure stabilité. Pour cela de nombreux scientifiques ont travaillé sur l'élaboration de matériaux catalytiques composés de deux oxydes. Trois grandes classes de catalyseurs ressortent des différentes études :

- Les oxydes mixtes composés de RuO₂ et IrO₂
- Les oxydes mixtes composés de RuO₂ et d'un oxyde composé d'un métal non noble de type MO₂ avec M= Sn, Ti, Mn.
- Les oxydes mixtes composés de IrO₂ et d'un oxyde composé d'un métal non noble de type MO₂ avec M= Sn, Ti, Mn.

Pour ces trois grands groupes de matériaux catalytiques, RuO₂ et/ou IrO₂ sont les matériaux conférant les propriétés catalytiques et les oxydes de métaux non nobles et IrO₂ apportent la stabilité. En effet l'oxyde d'iridium possède de bonnes propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement d'oxygène même si celles-ci restent inférieures à celles de RuO₂. Par ailleurs, sa stabilité dans le temps est meilleure du fait qu'il ne peut pas s'oxyder davantage [95]. Le ruthénium et/ou l'iridium sont substitués par l'ajout du second matériau lors de la synthèse. De la même manière que pour RuO₂ pur, de nombreuses voies de synthèse et études électrochimiques ont été réalisées pour ce type de catalyseurs mixtes. Les analyses physico-chimiques et électrochimiques sont identiques et tendent à déterminer les effets de l'ajout du second oxyde métallique sur les propriétés catalytiques.

4.3.1. Études structurales des matériaux

La majorité des oxydes étudiés composant les catalyseurs ont la même structure cristalline (phase quadratique). Les rayons des éléments métalliques sont très proches, ainsi que les paramètres de maille. Les diffractogrammes pour ces oxydes de type quadratique sont similaires (mêmes plans cristallographiques), les pics caractéristiques apparaissent pour des

angles de diffraction très proches. Pour les oxydes de types $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_2$, $\text{Ir}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{O}_2$, $\text{Ru}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{O}_2$, $\text{Ru}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_2$ [90, 96-99] pour lesquels x varie de 0 à 1, la quantification est souvent difficile puisque seuls les pics caractéristiques des deux oxydes sont présents. Mamaca et al. [53] ainsi que Roller et al. [100] ont observé la présence de phases métalliques lors de synthèses par méthode Pechini et par procédé de pulvérisation, respectivement. Owe et al. [85] ont complété leur étude par une analyse par diffraction des rayons X sur synchrotron pour des matériaux de type $\text{Ir}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_2$. L'observation des pics dans les diffractogrammes correspondant à des plans cristallographiques de hauts indices leur ont permis de constater un décalage en θ en fonction du taux d'iridium. Globalement les différentes études mettent en évidence le fait que les voies de synthèse permettent l'obtention d'une phase mélangée des deux oxydes [85, 97, 101]. L'effet de l'ajout du second oxyde est observé par des mesures des domaines cristallins moyennés [102]. Baglio et al. [87] ont mis en évidence que pour la même composition, plus la température de calcination est élevée, plus les tailles moyennées des domaines cristallins sont grandes. Afin de quantifier les oxydes en présence, dans cette même étude [87] des analyses ont été faites par fluorescence X. Cela leur a permis d'obtenir les pourcentages massiques des différents métaux dans les différents échantillons. Les analyses BET ont permis d'observer les modifications de surface spécifique apportées par l'ajout du second oxyde [76]. Les analyses en microscopie révèlent pour beaucoup de matériaux des particules de tailles hétérogènes et fortement agrégées [65, 97, 103-106]. Enfin, certains travaux présentent des synthèses de ces oxydes mixtes sur différents supports afin d'augmenter la dispersion et les surfaces catalytiques [102, 107, 108].

4.3.2. Propriétés électrocatalytiques

Le choix de la composition d'un oxyde mixte est basé sur les propriétés électrocatalytiques propres aux oxydes monométalliques composant le catalyseur. Lors de la conception, l'objectif est de combiner les paramètres des deux oxydes afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques et surtout catalytiques. Des études de capacité, de charge, de cinétique pour la réaction de dégagement de l'oxygène ont été effectuées pour les matériaux obtenus par différentes voies de synthèse en fonction des pourcentages molaires des deux oxydes en présence. Les voltammogrammes obtenus sont caractéristiques des oxydes de ruthénium ou d'iridium [76, 103, 109]. Les pics anodiques et cathodiques caractéristiques des changements de degré d'oxydation du ruthénium et de l'iridium sont visibles mais les formes

des voltammogrammes sont moins définies dues à la superposition des différents pics caractéristiques [90]. Plus la composition de l'oxyde mixte est importante pour l'oxyde ayant le plus petit domaine cristallin, plus les courants de réponses seront importants. De Faria et al. [101] ont mis en évidence que la capacité est liée à la surface spécifique. Par ailleurs, les études de charges ont permis de déterminer la réversibilité des réactions et l'accessibilité des sites actifs en fonction des compositions des oxydes mixtes [39, 90, 97]. Les comportements ne sont pas linéaires et montrent donc que les sites actifs sont dépendants de la voie de synthèse mais aussi du ratio molaire entre les deux oxydes composant le matériau [90]. Les mesures de polarisation ont également permis d'obtenir les potentiels de début d'oxydation de l'eau [85] et évaluer les étapes limitantes de réaction via les pentes de Tafel [110]. De la même manière que pour les charges, les comportements des pentes de Tafel en fonction de la composition ne sont pas linéaires. Owe et al. [85] ainsi que Kotz et al. [75] expliquent que cette évolution provient d'un effet de synergie par addition du deuxième métal lors de la synthèse. Quant aux études en polarisation, les effets bénéfiques sont visibles lorsque les surtensions pour la réaction d'oxydation de l'eau obtenues pour les matériaux mixtes sont plus faibles que celles de l'oxyde pur. Xu et al. [97] ont démontré que le potentiel de début d'oxydation était inférieur pour $\text{Ru}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_2$ comparé à RuO_2 . Toutefois, l'ajout trop conséquent de métaux non nobles a tendance à ne pas avoir d'effet promoteur sur les performances électrochimiques. Les études d'impédance électrochimique permettent quant à elles de déterminer les évolutions des résistances des matériaux oxydes, ainsi que les évolutions des résistances de transfert de charges [98, 103, 111]. De façon générale, les résultats obtenus pour les oxydes mixtes en cellule d'électrolyse PEM sont cohérents avec ceux obtenus en cellule à trois électrodes. Les comportements des différents AME en fonction des ratios des matériaux catalytiques peuvent être linéaires mais des effets de synergie bénéfiques peuvent également être observables [53, 112]. Cheng et al. [90] ont démontré que l'ajout du second oxyde métallique influençait les performances de durabilité en cellule d'électrolyse pour les catalyseurs de type $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_2$.

L'ajout du second métal ne modifie pas de façon significative les performances électrocatalytiques mais améliore en général la stabilité du catalyseur. Toutefois, dans le cas où le second métal est l'iridium, les matériaux restent onéreux du fait des fortes proportions en métaux nobles. Des recherches actuelles portent sur l'élaboration de catalyseurs trimétalliques afin de minimiser les coûts des matériaux oxydes de ruthénium et d'iridium.

4.4. Catalyseurs pluri-métalliques

Les effets de synergie dus à l'ajout d'autres oxydes métalliques aux oxydes de ruthénium et/ou d'iridium devraient conférer de nouvelles propriétés catalytiques tout en diminuant les coûts en précurseurs. Les oxydes les plus couramment utilisés ont les mêmes structures cristallographiques que RuO_2 et IrO_2 ; de ce fait les problèmes rencontrés pour les analyses physico-chimiques des catalyseurs bimétalliques sont toujours présents [113-115]. Corona-Guinto et al. [116] ont incorporé des oxydes de cobalt dans un oxyde de type RuIrCoO_x . Comme le cobalt ne cristallise pas dans un système quadratique, les diffractogrammes diffèrent de ceux des oxydes mixtes de base. Toutefois, les quantifications n'ont pas été possibles de par la présence d'un seul pic de diffraction pour l'ensemble des angles de diffraction des oxydes de RuO_2 et IrO_2 . Les analyses microscopiques montrent des agrégats de particules de tailles hétérogènes. Une cartographie EDS a permis de montrer que les trois oxydes sont repartis sur l'ensemble de l'échantillon, une seule phase solide a donc été obtenue.

Marshall et al. [117] ont travaillé sur des oxydes mixtes de type $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$ et $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$. Le troisième métal ajouté est le ruthénium. Ils ont démontré que son ajout augmentait les charges. Alves et al. [118] ont eux démontré que les capacités et les charges augmentaient avec l'ajout de l'oxyde de cérium dans les catalyseurs de types $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$.

Santana et al. [119] ont étudié les pentes de Tafel pour des oxydes mixtes composés d'oxydes de ruthénium, de titane et de niobium. Sur la plage étudiée de variation du pourcentage de Niobium (0 à 10 % molaire) les valeurs des pentes de Tafel ne varient pas ce qui signifie que l'étape limitante de la réaction reste la même. Marshall et al. [114] ont démontré que l'ajout d'étain en tant que troisième métal ($\text{Ir}_x\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$) augmentait légèrement les valeurs des pentes de Tafel par rapport aux oxydes bimétalliques ($\text{Ir}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{O}_2$) mais les valeurs restent constantes quel que soit le ratio molaire de ruthénium ajouté.

Lassali et al. [120] ont effectué des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur des catalyseurs de type $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$. Les résistances de la couche catalytique et de transfert de charges pour l'oxydation de l'eau tendent à croître avec l'ajout du troisième métal pour les faibles surtensions et diminuent légèrement à des surtensions élevées. Dans le cas des oxydes $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ dans un premier temps la

résistance de transfert de charge diminue avec l'augmentation de la cérine mais finit par augmenter [118].

Pour les études en électrolyseur, les mesures de courbes de polarisation réalisées par Kokoh et al. [121] ainsi que Marshall et al. [117] ont démontré que les résultats des oxydes tri-métalliques étaient proches des performances des matériaux bimétalliques. Leurs performances en termes de densités de courant sont plus élevées que celles obtenues avec l'oxyde de ruthénium pur, mais restent inférieures à celles du meilleur électrocatalyseur bimétallique [117].

5. Conclusion et objectifs des travaux de thèse

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence l'importance de s'orienter vers une production énergétique alternative. L'électrolyse PEM de l'eau couplée à une source d'énergie renouvelable présente un fort potentiel dans l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique. Malgré ses nombreux avantages, cette technologie ne s'imposera que si les coûts globaux de l'électrolyseur sont minimisés. C'est pourquoi les recherches se focalisent sur l'élaboration et l'amélioration des matériaux anodiques dont les propriétés sont dépendantes de la voie de synthèse.

Au cours de cette thèse une nouvelle voie de synthèse a été élaborée pour l'obtention d'oxydes de métaux nobles de taille nanométrique. Afin de comparer les propriétés des matériaux ainsi obtenus avec les nombreux travaux publiés dans la littérature, les études ont d'abord porté sur la caractérisation complète de l'oxyde de ruthénium, puis la substitution du ruthénium pour l'élaboration de catalyseurs bimétalliques et enfin tri-métalliques.

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

1. Procédures de caractérisations physico-chimiques

La caractérisation des oxydes mixtes de type MO_2 ($M = Ru, Ir, \dots$) n'est pas aisée du fait de la grande similarité des structures cristallines des deux oxydes. Plusieurs mesures complémentaires sont donc nécessaires afin de bien caractériser ces matériaux. Au cours de ce travail, quatre différentes techniques ont été utilisées afin de permettre la meilleure caractérisation possible. Les principes de ces différentes techniques vont être développés ci-dessous.

1.1. Diffraction des rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer dans un premier temps la cristallinité des matériaux (cristallin ou amorphe). Lorsque le matériau est cristallin, il est alors possible de déterminer sa structure cristalline et la taille moyenne de leurs domaines cristallins. Cette technique est basée sur l'interaction entre une onde électromagnétique (rayons X) et les atomes composant la matière analysée. Une source de rayon X balaye l'échantillon sur une large gamme angulaire, et des détecteurs analysent les rayons réfléchis par le matériau cristallin. En fonction des structures cristallines, les angles de réflexion et les intensités des rayonnements sont caractéristiques. Des fentes de divergence sont utilisées sur les rayons incidents pour les focaliser sur l'échantillon, alors que pour les rayons réfléchis des fentes anti-diffusion sont utilisées. La résolution du diffractogramme dépend beaucoup de ces fentes mais aussi du pas d'ouverture du détecteur.

La mesure de diffraction des rayons X se fait dans un diffractomètre. Au sein du laboratoire de l'IC2MP, un diffractomètre de type PANalytical en configuration Bragg-Bentano a été utilisé pour la caractérisation des poudres catalytiques synthétisées. Cet appareil est équipé d'une anode de cuivre alimentée à 45 kV et 40 mA. Les rayonnements générés par l'anode ont une longueur d'onde de 0,154 nm (raie $K\alpha$ du cuivre). Le détecteur est un XCeerator, dont le pas d'ouverture est réglable. Pour effectuer les mesures, les poudres ont été déposées sur un "wafer" en silicium après un léger broyage. Dans le but d'obtenir une définition fine des diffractogrammes et de grande intensité de pic pouvant permettre d'observer les contributions des différents éléments composant le matériau et de déterminer la composition des poudres catalytiques, différentes procédures ont été effectuées. Pour l'ensemble des mesures, une

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

étude préliminaire a été réalisée sur la gamme angulaire de 20 à 70 ° avec un pas de 0,033 ° et un temps d'accumulation de 480 secondes. Les fentes de divergence et d'anti-diffusion étaient de 1/16 et le pas d'ouverture du détecteur de 0,5 °. Afin d'améliorer la définition des diffractogrammes différents paramètres de la procédure ont été modulés tels que la gamme angulaire (20 à 90 ° ou 20 à 140 °) pour observer les déplacements angulaires de pics de diffraction de grand angle par rapport aux fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ; le pas (0,033 à 0,066 °) et le temps d'accumulation par pas (de 480 à 600 secondes). Des modifications ont aussi été effectuées pour les fentes de divergence et anti-diffusion et l'ouverture du détecteur. Des fentes de 1 ° et un pas d'ouverture de 2 ° ont été utilisés pour augmenter les intensités des diffractogrammes. L'ensemble des diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide du logiciel HighScore Plus.

A l'aide du logiciel HighScore Plus, des ajustements des diffractogrammes expérimentaux ont été effectués, permettant d'obtenir des paramètres tels que les positions angulaires des pics de diffraction, les largeurs à mi-hauteur et les intensités des pics. Les distances inter-réticulaires (distances entre deux plans cristallins caractéristiques d'une structure cristalline) ont été mesurées à l'aide de la relation de Bragg pour les différents plans réticulaires (hkl) caractéristiques de la structure cristalline quadratique.

$$2 d_{(hkl)} \sin(\theta) = k \lambda \quad (2.1)$$

avec $d_{(hkl)}$ la distance inter-réticulaire ; θ l'angle de Bragg au sommet du pic de diffraction ; k l'ordre de diffraction (ici égal à 1); et λ la longueur d'onde des rayons X. Les valeurs $d_{(hkl)}$ ont permis de déterminer les paramètres de la maille cristalline à l'aide d'une équation dérivée de la relation de Bragg.

$$d_{(hkl)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2.2)$$

avec a,b,c les paramètres de la maille cristalline et h,k,l les indices de Miller des plans réticulaires. Les tailles de domaines cristallins ($\tau_{\text{cristallite}}$) ont, quant à elles, été calculées avec l'équation de Debye Scherrer.

$$\tau_{\text{cristallite}} = \frac{k \lambda}{\beta_{1/2} \cos(\theta)} \quad (2.3)$$

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

avec λ la longueur d'onde de la source de rayon X ; θ l'angle de Bragg au sommet du pic de diffraction; $\beta_{1/2}$ la largeur à mi hauteur du pic de diffraction et k est une constante. La valeur de k est dépendante de la structure des particules synthétisées [122]. Du fait que la morphologie n'est pas toujours contrôlée lors de l'élaboration de matériau non supporté, généralement une valeur de 0,9 est choisie. Cette approximation permet toutefois de comparer les résultats obtenus avec les valeurs de la littérature [60, 112, 123].

1.2. Mesure de surfaces spécifiques par analyses BET

La surface spécifique des poudres catalytiques a été mesurée à l'aide de la méthode mise au point par Brunauer-Emmett-Teller et appelée BET. Cette procédure est basée sur les phénomènes de physisorption des gaz à la surface d'un matériau. Pour cela, à une température et une pression relative d'un gaz P/P_0 (avec P la pression à l'équilibre du gaz et P_0 la pression de vapeur saturante) données, la quantité de gaz physisorbée à la surface du matériau est mesurée. Ces mesures permettent d'obtenir les isothermes d'adsorption. A l'aide de ces courbes le volume adsorbé est évalué lors du tracé de la courbe $P/(V_{ads}(P_0-P))$ en fonction P/P_0 basée sur l'équation suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} \quad (2.4)$$

avec P la pression d'équilibre du gaz ; V_{ads} le volume de gaz adsorbé à la pression P ; V_m est le volume adsorbé correspondant à une monocouche d'azote ; P_0 la pression de l'azote dans les conditions standards et C une constante relative à la différence d'enthalpie de formation entre la monocouche et les couches suivantes. Ce terme doit être positif. L'extrapolation linéaire de la droite sur le domaine $0,05 < P/P_0 < 0,35$ permet de déterminer le volume correspondant à l'adsorption de la monocouche V_m et calculer la surface spécifique en fonction de la masse analysée.

Les études présentées dans la suite de ce travail ont été réalisées sur les poudres catalytiques sans aucun traitement préalable à 77 K avec l'ASAP2000 de Micromeritics sous azote. Toutefois, avant chaque étude, les échantillons ont été dégazés pendant quatre heures à 300 °C, afin d'éliminer les espèces présentes à la surface des poudres.

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

1.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une méthode de caractérisation qui permet de visualiser l'aspect structurale, la taille et la forme des particules de très petites tailles composant les poudres catalytiques. Le principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission est basé sur l'interaction entre les électrons et la matière. Le montage est schématisé sur la **Figure 2.1**. Les principaux éléments composant la colonne de ce type de microscope sont le canon à électrons et l'accélérateur qui permettent la formation du faisceau électronique. Puis différentes lentilles magnétiques sont placées dans la colonne afin de focaliser ces rayonnements électroniques. Les électrons traversent ensuite l'échantillon avec plus ou moins d'interactions selon les propriétés du matériau. Les électrons sont diffractés par les différents plans cristallins de la poudre catalytique analysée et sont détectés afin d'obtenir des images dans la chambre d'observation sur un écran fluorescent. Les électrons permettent donc la formation d'une image contrastée de l'arrangement atomique en fonction de leur énergie lors de leur détection, l'observation ne se faisant pas directement sur les particules.

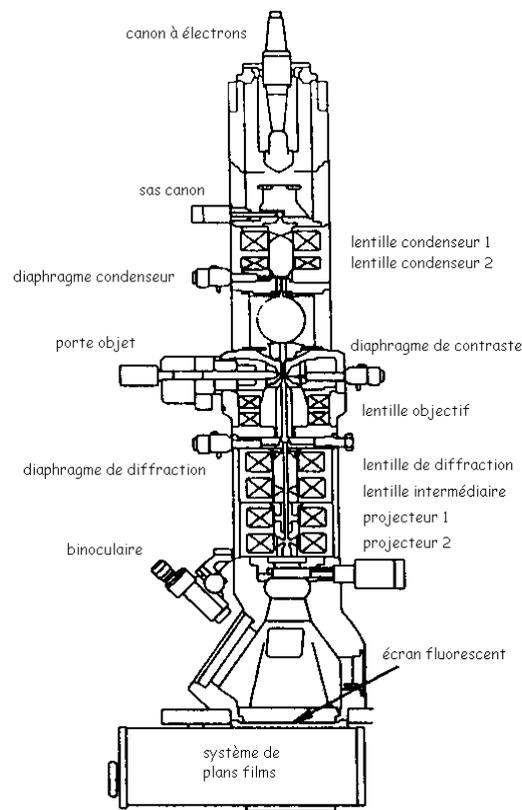


Figure 2.1 : Schéma d'un microscope électronique en transmission [124].

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

Les analyses microscopiques ont été réalisées sur un microscope JEOL (200 keV) modèle JEM 2100 avec un canon LaB₆. La résolution maximale de cet appareil est de 0,2 nm. Préalablement, les échantillons ont été préparés par dépôt d'une solution d'éthanol contenant les poudres catalytiques, sur une surface spécifique à cette utilisation constituée d'une grille de cuivre carbonée. Les grilles ont ensuite été séchées à température ambiante avant d'être introduites dans la chambre d'observation.

Certaines analyses de microscopie électronique en transmission ont été couplées avec des analyses de spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) afin de quantifier les éléments métalliques présents localement (à l'échelle de la particule). Cette technique de quantification est basée sur la détection des rayons X émis par le matériau lors de l'émission des électrons pour l'analyse en microscopie. En fonction de l'élément émetteur, l'énergie n'est pas la même, ce qui permet la quantification des éléments présents.

1.4. Spectroscopie de fluorescence X (FX)

La spectroscopie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique permettant de quantifier les éléments présents dans les échantillons analysés. Tout comme la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X, cette technique utilise les propriétés d'émission de rayons X de la matière. Le matériau est ainsi bombardé avec des rayons X qui interagissent avec les couches électroniques des éléments composant la matière analysée. Une émission de rayons X secondaires a lieu et est détectée. Cette détection permet d'établir un spectre qui est caractéristique de chaque élément, permettant ainsi de déduire la composition élémentaire de l'échantillon et les concentrations massiques des différents éléments. Cette analyse peut s'effectuer pour des échantillons de masse plus conséquente (dans notre cas, de l'ordre d'une centaine de milligrammes).

L'appareil de mesure utilisé est un S4 Explorer of Bruker AXS. Les rayonnements sont générés par une source de Rhodium alimentée par une source de puissance de 50 kV et 20 mA. Trois détecteurs sont utilisés (LiF200, PET et XS-55). Les poudres ne subissent aucun traitement avant mesure et celles-ci ne sont pas réalisées sous atmosphère inerte.

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

2. Nettoyage de la verrerie

Le nettoyage de la verrerie est une étape incontournable dans la préparation du matériel pour les synthèses et les manipulations électrochimiques. La présence de molécules organiques, de particules adsorbées sur les parois de verre ou encore de traces métalliques peuvent entraîner des réactions parasites lors de la synthèse ou lors des mesures électrochimiques. Pour pallier cela, la verrerie est méthodiquement nettoyée avant toute utilisation. Deux différents types de nettoyage en solution existent et sont décrits ci-dessous :

- nettoyage dans une solution d'eau régale : pour cela la verrerie est plongée plusieurs heures dans une solution d'eau régale (1/3 acide nitrique et 2/3 acide chlorhydrique). La verrerie est ensuite rincée avec de l'eau ultra-pure MilliQ (18,2 MΩ cm à 20 °C, Millipore). Ce nettoyage à l'eau régale vise à dissoudre les traces de métaux sur les parois du verre.
- nettoyage en solution oxydante : pour cela la verrerie est plongée plusieurs heures dans une solution de permanganate de potassium acidifiée. Ensuite, la verrerie est rincée par une solution contenant 1/3 d'un mélange H₂SO₄/H₂O (50/50 v/v) et 2/3 de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Et enfin, la verrerie est rincée trois fois successives avec de l'eau bouillante ultra-pure et de l'eau froide ultra-pure.

Avant toute première utilisation d'une verrerie, les deux nettoyages sont effectués, dans un premier temps le nettoyage en solution d'eau régale suivi de celui en solution de permanganate. La verrerie nettoyée est stockée dans de l'eau ultra-pure MilliQ. Lors de la préparation de la verrerie pour les mesures électrochimiques, le matériel en verre est nettoyé successivement à l'eau ultra pure bouillante puis à l'eau pure froide trois fois, puis rincé avec la solution électrolytique. Il en est de même à la fin des mesures avant le stockage dans l'eau.

3. Caractérisations électrochimiques

3.1. Procédures électrochimiques

Pour l'ensemble des mesures réalisées dans ce travail, des procédures électrochimiques ont été élaborées à partir de différentes méthodes d'analyses électrochimiques qui seront

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

présentées par la suite. Toujours afin de pouvoir comparer les résultats, les procédures sont restées les mêmes pour l'ensemble des catalyseurs. Pour chaque procédure, un dépôt catalytique a été réalisé.

3.1.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique à vitesse de variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique qui permet de caractériser les phénomènes ayant lieu à l'interface électrocatalyseur/électrolyte sous l'effet d'un potentiel électrique. Les courants de réponse des matériaux catalytiques sont enregistrés lors de l'application d'une variation linéaire de potentiel entre deux valeurs limites de potentiel dans le domaine de stabilité du catalyseur et de l'électrolyte (entre le potentiel d'oxydation et de réduction de l'eau). Le potentiel d'électrode varie ainsi linéairement à une vitesse constante entre deux bornes (potentiel inférieur (E_{inf}) et le potentiel supérieur (E_{sup})) de façon triangulaire. Le résultat ainsi obtenu est un voltammogramme qui dépend de nombreux paramètres tels que le milieu électrolytique et les bornes E_{inf} et E_{sup} pour un même matériau. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un potentiostat qui permet d'imposer un potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Les courants de réponse sont mesurés entre l'électrode de travail (ET) et la contre-électrode (CE). Pour éviter toute perturbation du courant résultant la contre-électrode doit avoir une surface plus grande que celle de l'électrode de travail. C'est la raison pour laquelle une électrode en carbone vitreux de très grande surface a été utilisée.

Sur un voltammogramme, différents phénomènes peuvent être observés. Le courant total mesuré est la somme des contributions non-faradiques (ou capacitives) induites par la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte et des courants faradiques induits par des réactions d'oxydoréduction ayant lieu à la surface de l'électrode. Les réactions électrochimiques de type oxydation ou réduction sont distinguables sur le voltammogramme. Par convention, les évolutions de courants positifs (anodiques) sont caractéristiques d'une réaction d'oxydation et les courants négatifs résultent de réactions de réduction. Ces réactions sont caractéristiques du matériau et ont lieu à la surface de l'électrode de travail. Cette technique d'analyse permet aussi d'évaluer les capacités par intégration des courants capacitifs et les charges du matériau électrocatalytique par intégration du courant total.

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

Lors des travaux présentés dans ce manuscrit, cette technique a été utilisée pour obtenir les voltammogrammes caractéristiques des différents matériaux élaborés. Les potentiels inférieur et supérieur imposés étaient respectivement de 0,05 et 1,2 V vs ERH. Différentes vitesses de variation linéaire de potentiel ont été appliquées. Ces mesures ont permis de déterminer les phénomènes ayant lieu à l'interface couche catalytique/électrolyte. Les voltammogrammes obtenus ont été utilisés pour calculer les capacités et les charges des matériaux élaborés. Préalablement à chaque mesure électrochimique, une étude en voltammétrie cyclique est effectuée sur le matériau d'électrode afin de vérifier la reproductibilité du dépôt catalytique.

3.1.2. Polarisation linéaire

Les mesures de polarisation linéaire ont été réalisées selon le même principe de voltammétrie cyclique lors des études en cellule électrochimique à trois électrodes. Le potentiel est imposé à l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Par contre, le domaine de potentiel analysé ne reste pas uniquement le domaine de stabilité de l'électrolyte. Ainsi dans le cas de la réaction de dégagement de l'oxygène, la borne supérieure de potentiel imposée (E_{sup}) doit être plus élevée pour observer la réaction. Généralement, le potentiel choisi est supérieur à 1,45 V vs ERH, du fait de la cinétique lente de cette réaction due au phénomène de surtension. Lorsque qu'une réaction faradique non limitée par l'apport des réactifs a lieu les courants de réponse s'élèvent brutalement et atteignent de très grandes valeurs. On parle de mur d'oxydation. Cela est observé pour le dégagement de l'oxygène par oxydation électrochimique de l'eau. De faibles vitesses de variation linéaire de potentiel ont été appliquées ($v < 10 \text{ mV s}^{-1}$) pour observer distinctement le potentiel de décomposition de H_2O en O_2 . Ces mesures de polarisation permettent également de déterminer des paramètres cinétiques de la réaction à partir des droites de Tafel. Ainsi la détermination de la densité de courant d'échange de la réaction et l'étape limitante dans le mécanisme réactionnel via le calcul des pentes de Tafel a été réalisée comme indiquée sur le schéma **Figure 2.2**.

Lors des travaux ici rapportés, une procédure a été élaborée pour évaluer les phénomènes de surtensions et les paramètres cinétiques de la réaction de dégagement de l'oxygène pour chaque catalyseur. Les mesures ont été réalisées entre le potentiel d'abandon

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

de l'électrode de travail dans le milieu électrolytique et 1,5 V vs ERH à 5 mV s⁻¹. Cette limite supérieure de potentiel a été choisie dans le but d'éviter toutes les perturbations dues à la formation des bulles d'oxygène et les décrochements de catalyseurs qu'elles peuvent occasionner. De ce fait, des évolutions de température ont pu être réalisées sur le même catalyseur. A la fin de la polarisation, une seconde polarisation de 1,5 V vs ERH jusqu'au potentiel d'abandon a été effectuée à 5 mV s⁻¹ pour ramener le catalyseur à un état d'équilibre. Une mesure par voltammétrie permet alors de vérifier la tenue du catalyseur. Ainsi, si les voltammogrammes avant et après polarisation se superposent parfaitement, la procédure peut être effectuée à une autre température (25, 30, 40, 50 et 60 °C).

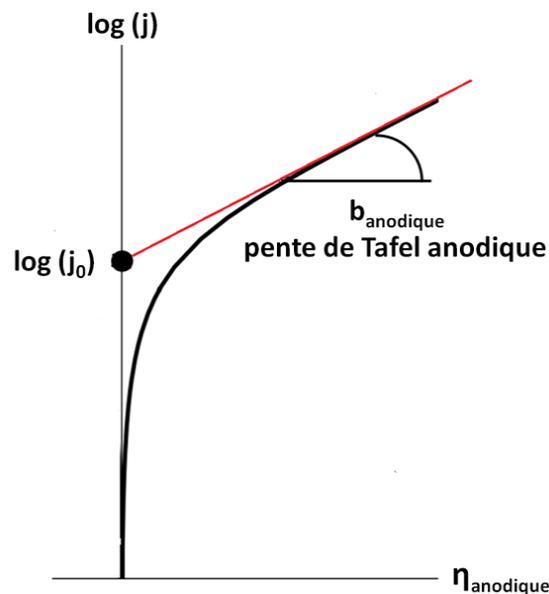


Figure 2.2 : Représentation schématique d'une droite de Tafel permettant la détermination de la densité de courant d'échange et de la pente de Tafel

Des courbes de polarisation peuvent également être effectuées sur une cellule d'électrolyse de l'eau de type PEM. Ce type d'étude électrochimique permet uniquement d'évaluer les phénomènes de surtensions survenant lors de l'utilisation du système complet. La technique d'analyse électrochimique diffère, du fait de la conception de la cellule de mesure qui est en configuration deux électrodes. Des courants sont imposés à la cellule PEMWE entre la cathode et l'anode et les tensions délivrées par la cellule sont enregistrées. De façon générale, les courants sont imposés quelques minutes afin d'observer une stabilisation de la tension de cellule dont la mesure permet d'établir la courbe de polarisation

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

(tension de cellule en fonction de la densité de courant). Lors de ces travaux, les mesures de polarisation en cellule d'électrolyse ont été effectuées sur un banc de test avec une cellule de 25 cm². Les courbes ont été obtenues à deux températures (60 et 80 °C) sous pression atmosphérique.

3.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui permet d'analyser les phénomènes évoluant au sein de la couche catalytique et à l'interface électrode/électrolyte. Le principe est d'appliquer une perturbation au système électrochimique afin d'établir un circuit équivalent électrique modélisant l'interface. Cette mesure se fait pour un potentiel donné et le circuit électrique équivalent diffère selon la gamme de potentiel et des réactions mises en jeu. Généralement dans une cellule à trois électrodes, les mesures sont réalisées par l'application d'une tension sinusoïdale de faible amplitude, c'est-à-dire quelques millivolts (5 à 20 mV afin de rester dans un domaine de linéarité) autour d'une tension d'équilibre. La réponse en courant est elle aussi sinusoïdale comme indiquée sur le schéma **Figure 2.3**.

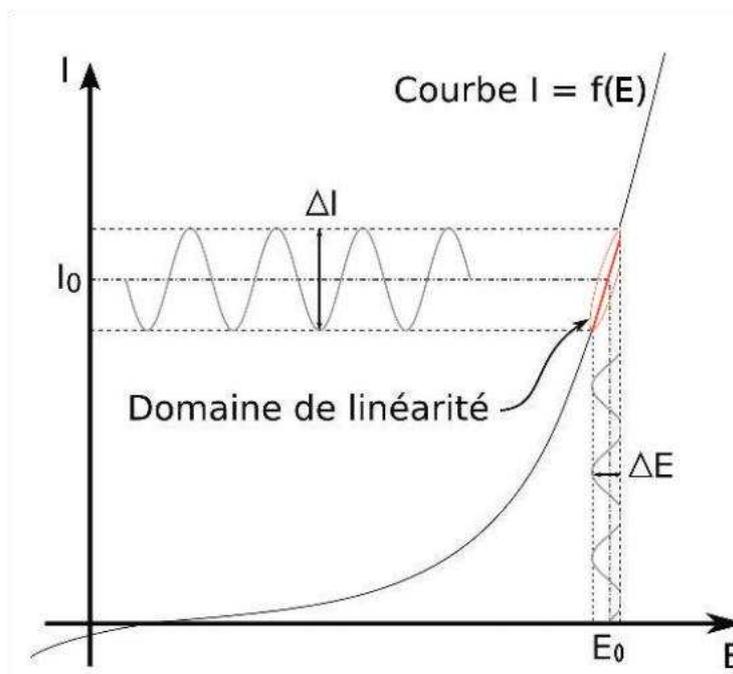


Figure 2.3 : Schéma de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance électrochimique [125].

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

Sous l'effet d'une perturbation à une fréquence donnée le système donne une réponse en fréquence caractéristique de cette perturbation. Lorsque la perturbation appliquée est sinusoïdale, le signal imposé peut s'écrire de la manière suivante :

$$E(\omega) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (2.5)$$

avec ω la pulsation définie pour une fréquence f par $\omega = 2\pi f$. La réponse en courant du système à ce signal s'écrit alors de la manière suivante :

$$I(\omega) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad (2.6)$$

avec φ le déphasage entre les deux oscillations sinusoïdales. L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est définie comme le nombre complexe correspondant au rapport :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.7)$$

Etant un nombre complexe l'impédance $Z(\omega)$ peut également s'écrire sous deux autres formes:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad (2.8)$$

Cette relation peut également s'écrire :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad (2.9)$$

avec $|Z(\omega)|$ le module de l'impédance permettant de déterminer Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire de l'impédance.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées à un potentiel donné pour une amplitude donnée mais la fréquence appliquée change lors de la mesure généralement sur une gamme allant du kHz au mHz. Pour les études effectuées lors de ce travail, l'amplitude imposée est de 10 mV et les fréquences sont comprises entre 50 kHz et 10 mHz, soient 50 ou 100 fréquences réparties uniformément de façon logarithmique sur cette gamme ont été appliquées. Des études ont été réalisées pour des potentiels de la zone de stabilité des matériaux catalytiques (de 0,4 à 1 V vs ERH) et aussi sur la zone de dégagement de l'oxygène (de 1,35 à 1,5 V vs ERH).

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

Pour chacune des mesures, trois types de graphiques peuvent être tracés pour représenter les résultats expérimentaux d'impédance :

- le diagramme de Nyquist représentant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle
- le premier diagramme de Bode représentant le module de l'impédance $|Z(\omega)|$ en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique
- le second diagramme de Bode représentant le déphasage entre les signaux sinusoïdaux de courant et de potentiel φ (°) en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique

Ces graphiques permettent à l'aide de logiciel (Zview) d'établir un circuit équivalent électrique au travers d'ajustements des résultats expérimentaux. Ceux-ci ont ainsi été réalisés sur le principe de la méthode ZPlots complex non liner least square fitting. Les composants utilisés, leurs branchements (série ou parallèle) sont caractéristiques des phénomènes physiques particuliers tels que la formation d'une double couche ou une réaction de transfert électronique. Les modèles sont optimisés afin de converger le plus possible vers les résultats expérimentaux et permettre une compréhension du système au travers des éléments composant le circuit. Toutefois, il est nécessaire de faire le cheminement inverse qui est de proposer un circuit en fonction des connaissances du système pour observer une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

3.1.4. Mesure galvanostatique ou galvanodynamique

Les mesures galvanostatique et galvanodynamique ont été réalisées pour observer la tenue dans le temps des catalyseurs respectivement dans une cellule à trois électrodes et dans un électrolyseur PEMWE. Lors de ces études des densités de courant sont imposées afin de suivre l'évolution du potentiel de l'électrode de travail ou de la tension de cellule en fonction du temps. En cellule trois électrodes, des densités de courant ont été imposées à l'électrode de travail et les potentiels de l'électrode qui en résultent ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence. Dans le second système, le courant est appliqué aux électrodes de l'électrolyseur PEM et la tension de cellule qui en résulte est mesurée à leurs bornes. Ces études permettent d'évaluer les activités catalytiques des différents matériaux oxydes dans le temps. Les

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

meilleurs matériaux sont ceux pour lesquels la tension ou le potentiel d'électrode n'augmente pas de façon considérable durant la mesure. Ces mesures peuvent alors être corrélées avec les études fondamentales (sites actifs en présence et cinétique de réaction) pour déterminer le principal paramètre qui affecte la stabilité du matériau lors de son fonctionnement pour la réaction de dégagement d'oxygène.

Dans ces travaux en cellule trois électrodes, des mesures galvanostatiques ont été réalisées à 1 mA cm^{-2} durant 30 minutes. Pour des densités de courants plus élevées ou des temps de mesure plus longs, des décrochements de matériaux catalytiques étaient observables sous l'effet de la production de l'oxygène et ne permettaient pas de comparatifs des activités catalytiques. Ces mesures permettent seulement des observations pour de faibles densités de courants ou de faibles surtensions. Toutefois la formation de bulles d'oxygène en surface de l'électrode de travail a été observée pour l'ensemble des mesures.

En cellule d'électrolyse, les mesures ont été faites en mode galvanodynamique : la cellule a été soumise à des densités de courant variables dans le temps. Ces densités de courant imposées correspondent à la simulation de la production électrique d'un panneau photovoltaïque lors d'une journée d'ensoleillement optimal. Afin d'évaluer la perte d'efficacité du système électrochimique entre chaque profil solaire (journée d'ensoleillement de 14 heures) des courbes de polarisation ont été réalisées.

3.2. Matériel électrochimique

3.2.1. Cellule électrochimique

L'ensemble des mesures électrochimiques réalisées en cellule trois électrodes présentées dans ce rapport ont été effectuées en milieu acide sulfurique $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ préparé par dilution d'acide sulfurique 96 % (Suprapur, Merck) dans de l'eau ultrapure MilliQ (Millipore). Ce milieu électrolytique a été choisi afin d'être proche des conditions d'utilisation de l'électrolyseur PEM (acidité provenant des groupements sulfonés présent à la surface de la membrane Nafion[®]). La cellule électrochimique et les différents éléments qui la composent sont en verre Pyrex. Le schéma de la cellule est présenté **Figure 2.4**.

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

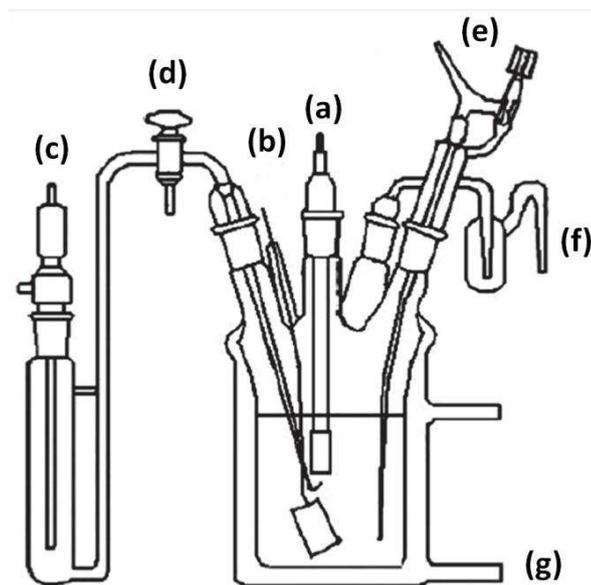


Figure 2.4 : Schéma de la cellule d'électrochimie à trois électrodes et des différents éléments la composant.

Le corps de la cellule électrochimique est composé de différents rodages qui permettent d'insérer tous les éléments nécessaires aux mesures. Les éléments composant la cellule sont les suivants :

- (a) l'électrode de travail, composée d'une plaque en or sur laquelle sont déposés les matériaux catalytiques (après élaboration d'une encre).
- (b) une contre-électrode composée d'une plaque de carbone vitreux de grande surface, nettement supérieure à celle de l'électrode de travail.
- (c) une électrode de référence (électrode réversible à hydrogène (ERH)). Celle-ci est préparée avant chaque mesure avec le milieu électrolytique support.
- (d) un pont de Luggin, celui-ci permet la connexion entre le corps de la cellule et l'électrode de référence et permet d'éviter les contaminations de la référence.
- (e) élément en verre permettant l'insertion de gaz (Azote (Qualité U, Air Liquide)) pour désoxygéner le milieu électrolytique et permettre les mesures sous atmosphère inerte.
- (f) le bulleur permet de contrôler le débit de gaz injecté dans la cellule.
- (g) double corps permettant de thermostater la cellule par le passage d'un fluide caloporteur à l'aide d'un bain thermostaté programmable.

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

L'ensemble des mesures électrochimiques ont été réalisées en utilisant un potentiostat/galvanostat (PGSTAT302 Autolab) piloté par le logiciel Nova 3.8. L'électrode de référence réversible à hydrogène a été utilisée pour la totalité des mesures de ce manuscrit. De ce fait, tous les potentiels donnés sont exprimés par rapport à la référence ERH.

3.2.2. Préparation de l'électrode de travail

L'ensemble des analyses électrochimiques ont été effectuées sur les matériaux synthétisés. Il a donc fallu élaborer un protocole de mise en forme des matériaux d'électrode identique pour l'ensemble des matériaux catalytiques afin de permettre la comparaison des différentes mesures.

Dans un premier temps, des encres catalytiques ont été réalisées pour permettre la mise en forme de l'électrode de travail. Pour comparer les résultats avec les travaux effectués par N. Mamaca, la composition de l'encre catalytique est restée identique. Pour chaque échantillon, 4 mg de poudre catalytique ont été dispersés dans 725 μL d'eau ultrapure (MilliQ) et 114 μL de solution de Nafion[®] commerciale (solution d'alcool aliphatique D-520 avec 5 % massique de Nafion, DuPont).

Dans un second temps, un traitement électrochimique a été effectué sur la plaque d'or avant toute mesure. La plaque a une surface de 0,55 cm^2 . Le traitement consiste en la mesure de voltammétrie cyclique dans la zone de stabilité de l'or (0,05 à 1,6 V vs RHE) dans l'électrolyte support H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Deux cent cinquante cycles sont effectués à 500 mV s^{-1} afin d'effectuer un traitement de surface de la plaque d'or. Puis, cinq cycles sont enregistrés à 50 mV s^{-1} . La seconde mesure permet de vérifier la propreté de la cellule électrochimique et de l'électrode d'or. La présence des pics caractéristiques d'oxydation de l'or et de réduction de ses oxydes permet aussi de savoir si l'électrode de référence est stable. Un voltammogramme caractéristique de l'électrode d'or est présenté **Figure 2.5**.

Au cours de la variation positive de potentiel, un courant de double couche est enregistré entre 0,05 et 0,65 V vs ERH, valeur à partir de laquelle commence l'adsorption des espèces sulfates (HSO_4^- et SO_4^{2-}) à la surface de l'or (**Figure incrustée 2.5**) décrit dans la littérature [126]. Puis à 1,35 V vs ERH débute la formation des oxydes de surfaces (pic d'oxydation caractéristique), suivie du début de la réaction de dégagement d'oxygène à 1,5 V

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

vs ERH. Lors de la variation négative de potentiel, le pic de réduction des oxydes apparaît et est centré à 1,2 V vs ERH. Entre 1,0 et 0,6 V vs ERH a lieu la désorption des espèces sulfates. Puis à plus faible potentiel, on retrouve un courant capacitif.

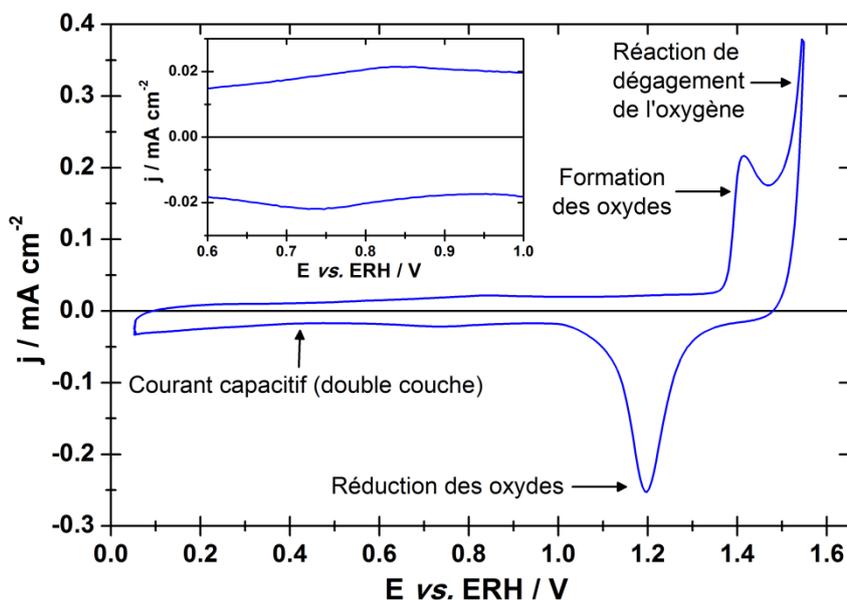


Figure 2.5 : Voltammogramme de la plaque d'or utilisée comme électrode support des catalyseurs pour les mesures électrochimiques dans H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Fig incrustée : Zoom sur la zone d'adsorption des espèces sulfates.

Les encres catalytiques formulées ont été homogénéisées à l'aide d'une tige à ultrasons (UP100H Ultrasonic Processor Hielscher Ultrasound Technology) durant 10 minutes avant la préparation de l'électrode de travail. La solution catalytique est alors déposée sur la plaque d'or ($21,4 \mu\text{L}$ par face représentant un dépôt total de $0,2 \text{ mg}$ soit $0,36 \text{ mg cm}^{-2}$) à l'aide d'une micro seringue et séchée sous un léger flux d'azote. A la fin d'une mesure électrochimique, le dépôt catalytique est retiré de la plaque d'or par plusieurs lavages successifs à l'eau acidifiée puis à l'eau MilliQ. La plaque d'or est ensuite stockée dans une solution d'acide sulfurique pure.

3.2.3. Préparation des assemblages membrane électrodes (AME)

Comme décrit dans la partie bibliographique, la technique utilisée pour préparer les assemblages membrane électrodes (AMEs) est la méthode par transfert. Pour cela, les couches

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

catalytiques ont d'abord été préparées sur des supports temporaires téflonés (PTFE) puis transférées sur la membrane (**Figure 2.6**).

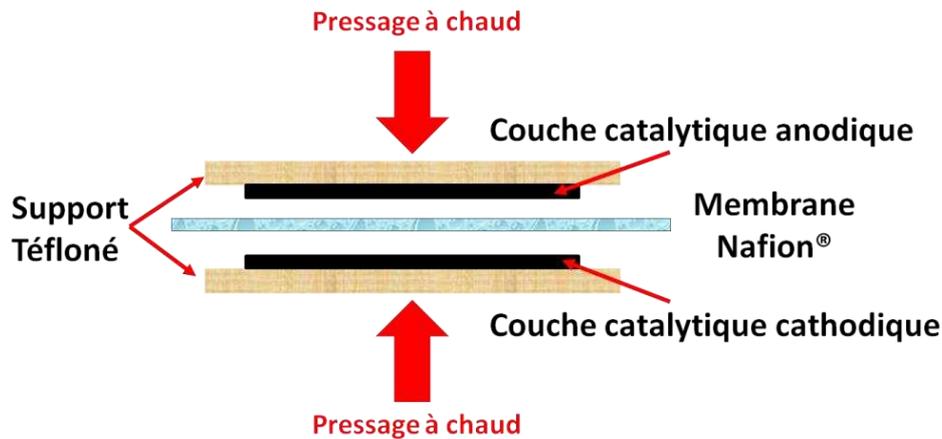


Figure 2.6 : Schéma de l'étape de pressage du procédé de transfert pour la préparation des AMEs.

Les encres catalytiques anodiques ont été formulées par un mélange d'un oxyde métallique synthétisé, du Nafion® (10 % massique) et de l'isopropanol. La formulation des encres cathodiques a été réalisée avec du Pt/C commercial (Tanaka), du Nafion® (27 % massique) et de l'eau désionisée. La couche catalytique anodique a été obtenue par pulvérisation à l'aide d'un aérographe sur le support et la couche cathodique, par "roll-coating". Le transfert a été effectué à chaud sur la membrane Nafion® 117. Le pressage à chaud sur la membrane a été réalisé à 135 °C et 4 MPa. Le chargement en catalyseur d'un AME est évalué par pesée c'est-à-dire par différence de masse du support téflonné avant et après le transfert de la couche catalytique.

La formulation de l'ensemble des AMEs présentés dans ces travaux de thèse ainsi que les mesures en cellule d'électrolyse PEM ont été réalisées sous la responsabilité de Éric Mayousse au sein du Laboratoire des Composants pour Piles à combustible et Électrolyse, et de Modélisation du CEA-LITEN de Grenoble.

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

4. Méthodes de synthèse des catalyseurs

Lors des présents travaux, plusieurs méthodes de synthèse ont été réalisées afin d'obtenir des oxydes composés de ruthénium et/ou d'iridium de taille nanométrique. Le défi était d'élaborer des échantillons catalytiques uniquement sous forme oxyde avec des tailles de particules les plus petites possibles, permettant d'en obtenir les meilleures propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement de l'oxygène. Trois différentes voies de synthèses ont été étudiées.

4.1. Synthèse Pechini

La méthode Pechini permet l'obtention d'éléments métalliques ou de matériaux oxydes avec de petites tailles de particule par décomposition de précurseurs polymériques [127-129]. Cette méthode s'appuie sur la dispersion d'éléments métalliques dans un réseau polymère. Pour cela la réaction s'effectue en deux étapes. La première étape consiste en l'élaboration d'une résine par estérification et polymérisation pour piéger les cations métalliques. Ensuite, une étape de calcination permet la décomposition de la résine polymérique consécutive à la formation de matériaux métalliques ou oxydes. Lorsque la calcination est effectuée sous flux de gaz inerte des nanoparticules métalliques sont obtenues alors qu'une atmosphère d'air ou d'oxygène permet la formation plutôt de nanoparticules d'oxydes métalliques [130].

La formation de la résine suit le procédé d'élaboration suivant : il y a d'abord formation d'un ester lors du mélange de l'acide citrique et l'éthylène glycol sous agitation à 60 °C. Puis, les précurseurs métalliques en solution sont ajoutés. L'homogénéisation de la solution se fait sous agitation à une température constante de 60 °C. La solution est ensuite portée à une température de 90 °C afin d'avoir une évaporation de l'eau qui s'accompagne de la polymérisation de l'ester. La formule chimique du polymère obtenu est représentée **Figure 2.7**. La résine est ensuite calcinée sous flux d'oxygène afin d'obtenir les particules oxydes.

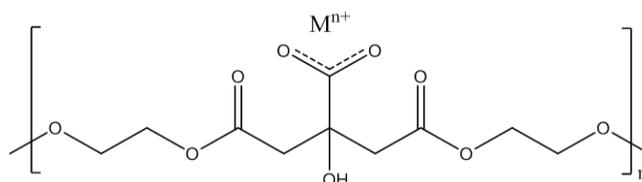


Figure 2.7 : Formule chimique des résines métalliques obtenues par méthode Pechini.

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

Lors de la préparation de la résine métallique, les rapports molaires entre les composés constitutifs de son élaboration (acide citrique/éthylène glycol/ précurseur métallique) diffèrent selon l'oxyde métallique souhaité. La synthèse des oxydes à base de ruthénium et d'iridium, a été réalisée avec des sels précurseurs chlorés de type $\text{IrCl}_3, x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{RuCl}_3, x\text{H}_2\text{O}$ et le rapport molaire 4/16/1 pour le mélange AC/EG/Métal a été utilisé en se basant sur les travaux de thèse de Nurcan Mamaca [53]. Les précurseurs métalliques ont été dissous au préalable dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (1:1 volumique) avant d'être ajoutés aux solutions [131]. Cette procédure a été choisie pour permettre une dissolution totale des sels précurseurs chlorés dans de petits volumes et ainsi minimiser le temps d'évaporation de la phase aqueuse. Ensuite, un traitement thermique adapté de la résine métallique a été effectué pour permettre la formation d'oxydes sans traces de sous produits carbonés pouvant provenir du polymère. La température a d'abord été élevée à 250 °C puis 300 et 400°C. Pour chacune des températures, un palier d'une heure a été effectué. Afin d'éviter les phénomènes de frittage des particules lors de la formation des oxydes avec l'élévation de la température, les rampes de calcination ont été effectuées à 2 °C min^{-1} [131].

4.2. Synthèse polyol

Cette voie de synthèse a été souvent décrite dans la littérature pour l'obtention de nanoparticules métalliques [132, 133]. Elle est basée sur les propriétés réductrices des polyols utilisés en tant que solvants. Ainsi, lors d'un chauffage à reflux d'une solution de polyol contenant des précurseurs métalliques, les espèces métalliques sont réduites. Différents polyols peuvent être utilisés (éthylène glycol, di-éthylène glycol, glycol). L'éthylène glycol est le solvant ayant le plus grand potentiel car lors du reflux, il sert également d'agent stabilisateur des particules métalliques formées [134]. Il permet ainsi d'éviter leur agglomération. L'éthylène glycol est un alcool ayant une acidité relativement forte qui peut être oxydé pour donner des aldéhydes, des acides carboxyliques ou du CO_2 comme le montre le chemin de réaction **Figure 2.8** [135].

Lors du reflux les groupements OH de l'éthylène glycol réagissent avec les ions métalliques en solution et conduisent à l'oxydation de l'alcool en aldéhyde B ou C. Ces aldéhydes ne sont pas stables, ce qui conduit à la formation instantanée de l'acide glycolique (D) ou l'acide oxalique (E). L'ensemble de ces oxydations permet la réduction du cation

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

4.3. Synthèse par co-précipitation

Comme pour de nombreuses voies de synthèse, l'obtention de particules oxyde par la méthode de co-précipitation nécessite une étape de calcination. Cette méthode de synthèse est basée sur le principe de l'hydrolyse, et se décompose en deux étapes : la première est la formation d'intermédiaires hydroxydes et la seconde, leur calcination. Pour cela, les sels précurseurs sont mis en solution (différents solvants peuvent être utilisés) et homogénéisés. Puis, une solution basique est ajoutée afin de conduire à la formation d'hydroxydes. Ceux-ci sont ensuite séparés et séchés afin d'être calcinés pour former des oxydes. Les solutions utilisées peuvent être de natures diverses tant pour la formation de la solution métallique que pour la base ajoutée [136, 137]. Différentes natures de sels ainsi que différents métaux ont été utilisés pour cette méthode [138, 139]. L'intérêt majeur de cette méthode est l'élaboration d'oxydes mixtes puisqu'elle permet la formation simultanée d'intermédiaires hydroxydes de différents métaux [140, 141]. Ces hydroxydes sont parfaitement dispersés et peuvent conduire lors de la calcination à une phase mixte unique. De plus l'étape de calcination consiste en la déshydratation des hydroxydes intermédiaires qui peut s'effectuer sous air ambiant et conduire uniquement à la formation d'oxydes.

Pour ces travaux, l'éthanol a été choisi comme solvant pour la dissolution des sels métalliques précurseurs. Les sels chlorés ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) se dissolvent plus facilement dans les milieux alcooliques. La concentration en ion métallique a été fixée à $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ afin d'avoir la meilleure homogénéisation possible et une bonne dispersion. Ensuite, une solution d'ammoniaque a été ajoutée à la solution jusqu'à l'obtention d'un pH de 12. Ce pH a été maintenu pendant 2 heures afin que la réaction soit totale. Les particules intermédiaires obtenues étaient de petite taille, et ne pouvaient être directement récupérées par filtration ou centrifugation. La séparation a donc été réalisée par décantation. Les intermédiaires réactionnels ont alors été placés dans le four de calcination. La même procédure de calcination que pour la méthode Pechini a été utilisée sous air ambiant afin d'éviter le frittage et la présence des espèces chlorées et carbonées pouvant provenir des solutions.

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

4.4. Conclusion

Ces trois voies de synthèse ont été testées dans un premier temps pour l'élaboration d'oxyde pur de ruthénium ou d'iridium afin d'évaluer leurs potentialités de transfert pour la préparation d'oxydes mixtes.

Les matériaux synthétisés par la méthode Pechini n'avaient pas les mêmes compositions que ceux obtenus dans les travaux de thèse de N. Mamaca. Les résultats des analyses DRX effectuées pour les synthèses de RuO_2 et IrO_2 sont présentés **Figure 2.9**.

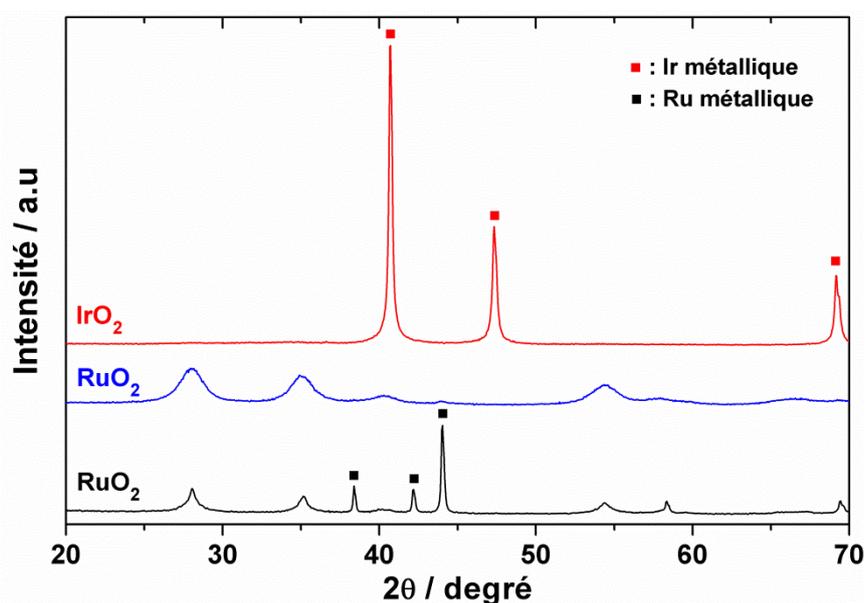


Figure 2.9 : Diffractogrammes obtenus pour les synthèses d'oxydes monométalliques par la méthode Pechini (■ et ■ : plans cristallographiques caractéristiques du ruthénium et de l'iridium métallique respectivement).

Comme il est observé sur les diffractogrammes **Figure 2.9**, les teneurs en particules métalliques sont élevées dans les échantillons (69 % lors de la synthèse de RuO_2 et 100 % pour IrO_2) et sont très supérieures aux valeurs obtenues dans les travaux de thèse de N. Mamaca. Toutefois, une optimisation de la synthèse a été réalisée et a permis d'obtenir un échantillon complètement oxyde dans le cas du RuO_2 (diffractogramme en bleu sur la **Figure 2.9**). Malgré cela, des résultats similaires n'ont pas été obtenus pour les synthèses du IrO_2 . La reproductibilité pour cette voie de synthèse est très difficile, surtout lors de l'étape de formulation des résines métalliques. L'évaporation de l'eau ne peut pas être quantifiée. De

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

plus les tailles des particules métalliques mesurées à l'aide de l'équation de Debye Scherrer sont de 12 et 34 nm respectivement pour les matériaux à base de ruthénium et d'iridium. Par contre la taille des domaines cristallins des particules oxydes est de l'ordre de 6 nm pour les deux échantillons. Il se peut donc que les particules métalliques formées lors de la conception de la résine ne conduisent pas toute à l'obtention d'oxyde.

Les résultats similaires ont été obtenus lors du stage en Norvège avec la méthode polyol. Les travaux portant sur la synthèse de IrO_2 par la méthode polyol établie par Marshall et al. [96] pour l'élaboration de matériaux de type $\text{Ir}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{O}_2$ n'ont pas conduit à l'obtention de matériaux oxydes similaires. Le transfert de la voie de synthèse pour l'élaboration du RuO_2 a conduit aux mêmes résultats. La reproductibilité de la synthèse polyol est difficile et n'a pas été possible sur la durée du stage effectué en Norvège. Les analyses par diffraction des rayons X (**Figure 2.10** et **Figure 2.11**) ont mis en évidence de grandes teneurs en particules métalliques, avec des tailles importantes de domaine cristallin. De nombreux paramètres de synthèse ont été modifiés mais la taille des domaines cristallins est restée supérieure à 10 nm pour l'ensemble des matériaux obtenus.

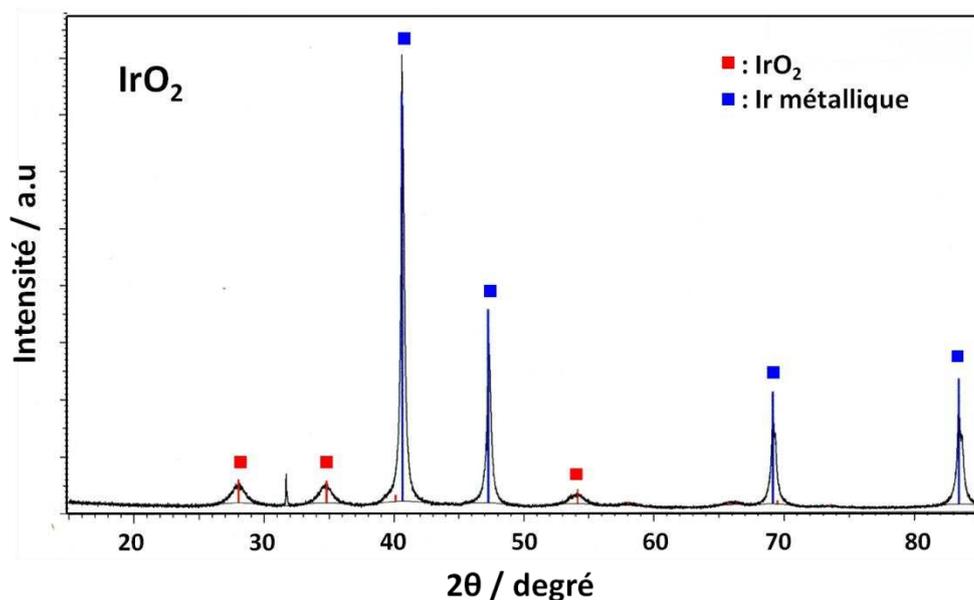


Figure 2.10 : Diffractogrammes obtenus pour la synthèse de l'oxyde monométallique d'iridium par la méthode Polyol.

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

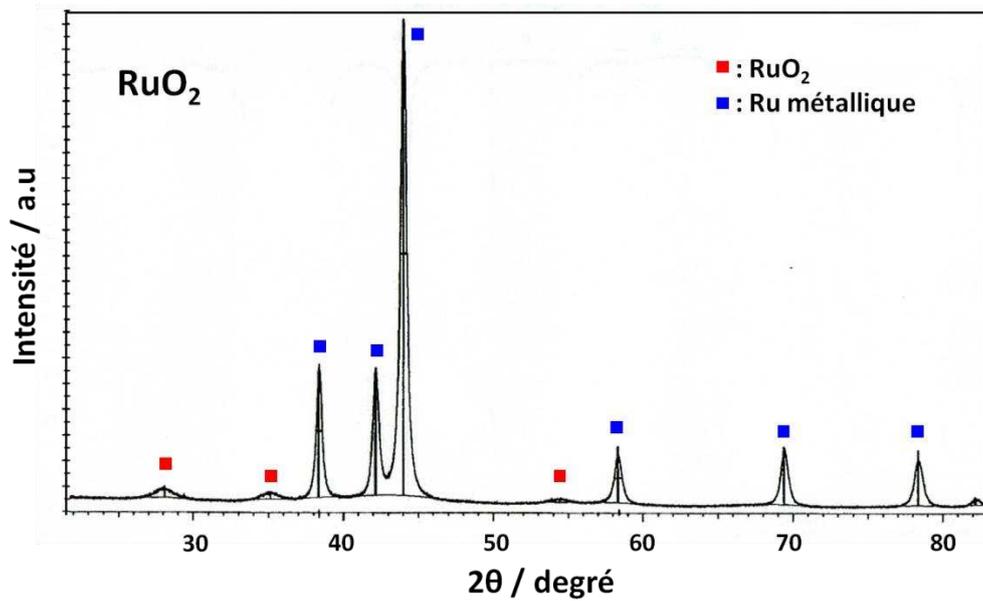


Figure 2.11 : Diffractogrammes obtenus pour la synthèse de l'oxyde monométallique de ruthénium par la méthode Polyol.

Des analyses électrochimiques ont été effectuées par mesure de voltammétrie cyclique (**Figure 2.12**). Les résultats obtenus sont cohérents avec la littérature [80, 110], la forme des voltammogrammes étant caractéristiques des espèces oxydes attendues.

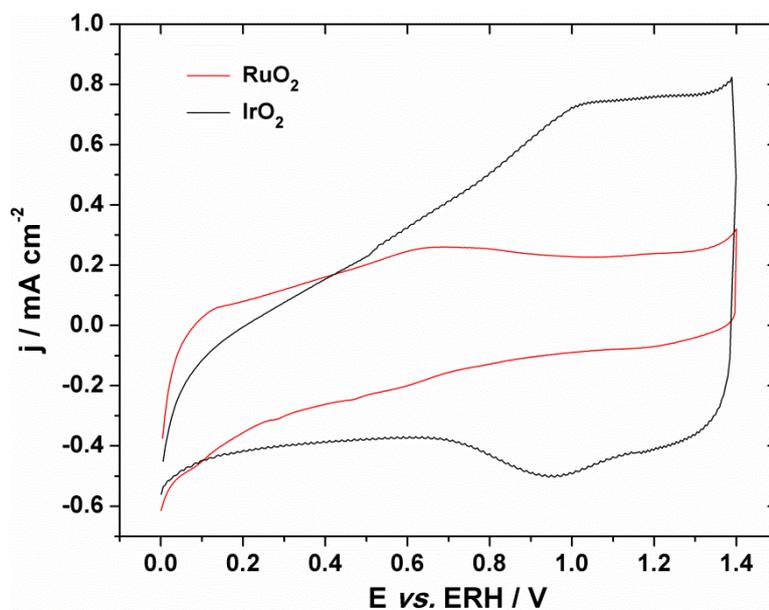


Figure 2.12 : Voltammogrammes des matériaux d'électrode de RuO₂ et IrO₂ synthétisés par la méthode Polyol en milieu support H₂SO₄ à 0,5 mol L⁻¹ et à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ sans dégazage de l'électrolyte.

Chapitre II : Procédures expérimentales de caractérisation et méthodes de synthèses

Malgré le changement de différents paramètres de synthèse, les diffractogrammes ont toujours révélé la présence de particules métalliques. La voie de synthèse a certainement conduit à la formation de particules de grande taille, et lors de la calcination l'oxydation a eu lieu uniquement en surface. Les particules conçus sont donc probablement des cœur-coquille avec le cœur métallique et la coquille oxyde. Les mesures électrochimiques effectuées sur le domaine de stabilité de l'électrolyte montrent la présence d'oxyde en surface du matériau synthétisé. Des analyses complémentaires auraient été nécessaires afin de définir la structure des particules.

La méthode de synthèse par co-précipitation a quant à elle permis l'obtention uniquement de matériaux oxydes avec de petites tailles de particules et une très bonne reproductibilité. De plus, les premiers résultats électrochimiques obtenus étaient comparables à ceux observés dans la littérature. Cette voie de synthèse par co-précipitation a donc été retenue pour effectuer l'ensemble des matériaux présentés dans la suite de ce manuscrit. Cette méthode a permis l'élaboration d'oxydes bi et tri-métalliques sans modification de la procédure de synthèse.

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

Au sein de l'IC2MP, les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit consistaient à élaborer des catalyseurs à base d'oxyde de ruthénium pour la réaction de dégagement d'oxygène. La voie de synthèse qui a été retenue pour ce projet est l'hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol, celle-ci a été élaborée au cours de cette thèse au sein du laboratoire de l'IC2MP. Avant d'élaborer des matériaux complexes composés de plusieurs oxydes, l'oxyde de ruthénium a été synthétisé puis étudié pour servir de référence pour l'intégralité de ce travail. Ce troisième chapitre développe l'ensemble des études effectuées sur ce matériau de référence.

Dans un premier temps, des analyses physico-chimiques ont été réalisées pour déterminer la structure de l'oxyde, la taille des cristallites, la forme des particules et la surface spécifique du matériau. Ensuite, différentes mesures électrochimiques ont été réalisées pour établir son comportement électrocatalytique. Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées afin d'obtenir les informations désirées permettant une corrélation entre les propriétés catalytiques du matériau et sa structure. Enfin, des mesures ont été effectuées sur l'oxyde de ruthénium en tant qu'électrocatalyseur anodique dans une cellule d'électrolyse.

1. Élaboration de l'oxyde de Ruthénium

La voie de synthèse d'hydrolyse par co-précipitation a été élaborée et optimisée pour la synthèse d'oxyde de ruthénium. Le protocole retenu a été décrit dans la partie II de ce manuscrit. Pour la première étape, une solution de sels métalliques a été préparée. Lors de la mise en solution des sels de ruthénium chlorés ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) dans l'éthanol absolu, la solution est brune, puis après une homogénéisation d'une heure dans un bain à ultrasons, la solution devient brune claire translucide. La concentration choisie de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ permet donc une dispersion optimale des éléments métalliques. Ensuite, la solution d'ammoniacale pure a été ajoutée goutte à goutte sous forte agitation et contrôle du pH. Le pH initial de la solution est inférieur à 1 pour les différentes synthèses effectuées, certainement du fait de l'acidité de Lewis des sels métalliques chlorés. Lors de l'ajout de la base, le pH augmente très rapidement et une suspension de particules noires se forme instantanément. La solution basique a été ajoutée jusqu'à l'obtention d'un pH de 11, propice à la formation des hydroxydes. Le pH n'étant pas stable et ayant tendance à diminuer, un ajustement pendant deux heures est nécessaire pour avoir une formation totale des hydroxydes. Par la suite, les solutions ont été stockées pour permettre leur décantation. Le maximum de surnageant est

ensuite prélevé et les particules sont alors collectées et placées dans une nacelle en porcelaine. Celle-ci est ensuite placée dans une étuve à 60 °C pour évaporer les traces de solution avant l'étape de calcination. Le produit de calcination, de masse faible est une poudre noire. Aucun traitement supplémentaire n'a été effectué sur la poudre catalytique obtenue après l'étape de calcination avant les mesures physico-chimiques et électrochimiques.

2. Caractérisations physico-chimiques

2.1. Structure de l'oxyde de ruthénium

Dans un premier temps, l'analyse de la structure du matériau obtenu a été réalisée par diffraction des rayons X. La gamme angulaire de mesure varie de 20 à 140 ° avec un pas de 0,05 ° et un temps d'accumulation de 600 secondes. Le diffractogramme issu de l'analyse de la poudre d'oxyde de ruthénium est présenté sur la **Figure 3.1**.

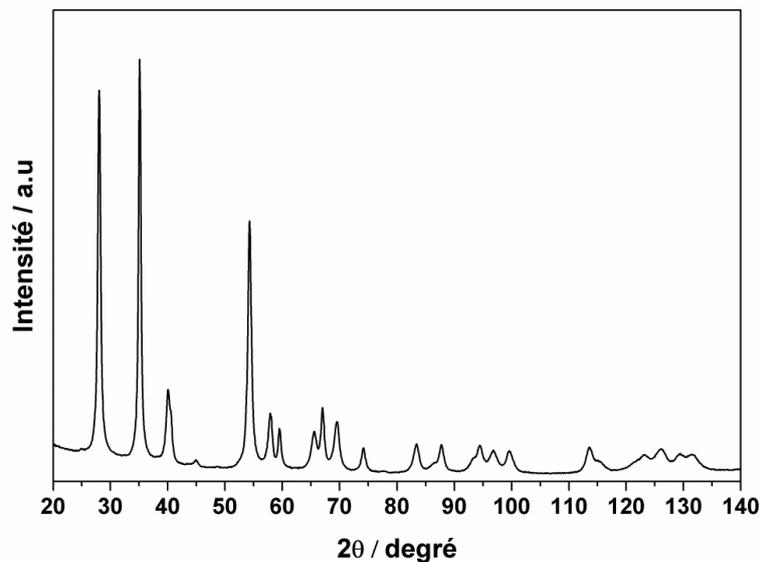


Figure 3.1 : Diffractogramme de la poudre catalytique obtenue par hydrolyse en milieu éthanol du sel précurseur $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

La présence de plusieurs pics à différents angles 2θ sur le diffractogramme indique que le matériau est cristallin. La ligne de base n'est pas parfaitement plane entre 20 et 50 °, ce qui s'explique par le fait que la surface du dépôt sur le wafer de silicium ne soit pas parfaitement plane. La température de calcination choisie de 400 °C permet donc l'obtention d'un matériau

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

cristallin. Le traitement du diffractogramme a été effectué à l'aide du logiciel HighScore Plus. Les bases de données ont permis l'identification de l'ensemble des pics à l'aide d'une fiche JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Tous les pics visibles ont été attribués à l'oxyde de ruthénium. Aucun pic correspondant à la structure du ruthénium métallique ou une autre phase cristalline n'a été détecté. Pour la gamme angulaire allant de 20 à 90 °, tous les pics ont été attribués à des plans réticulaires caractéristiques de la phase quadratique de l'oxyde de ruthénium, comme le montre la **Figure 3.2**.

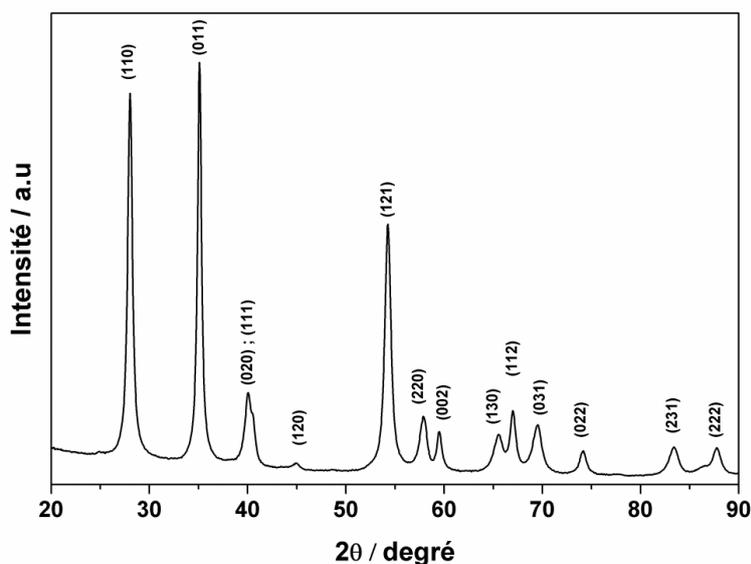


Figure 3.2 : Diffractogramme de l'oxyde de ruthénium obtenu par hydrolyse en milieu éthanol avec l'indexation des pics par les plans réticulaires caractéristiques.

A partir des données obtenues par la modélisation du diffractogramme à l'aide du logiciel HighScorePlus, les distances inter-réticulaires (d_{hkl}) ont été calculées pour les pics les plus intenses ((110), (011), (121) et (002)). Cela a permis de déterminer les valeurs des paramètres de la maille cristalline de l'oxyde de ruthénium. Ainsi, la valeur de l'arête a est de 4,50 Å et l'arête c est de 3,105 Å. Ces valeurs sont en accord avec celles de la fiche JCPDS 98-005-6007 de l'oxyde de ruthénium qui sont de 4,51 et 3,11 Å pour les paramètres a et c respectivement. La légère différence est en accord avec le diffractogramme, puisque un léger déplacement a été observé pour l'intégralité des pics de diffraction vers des angles supérieurs par rapport aux valeurs angulaires théoriques. La taille des domaines cristallins a été estimée à partir de la largeur à mi hauteur du pic (110) en utilisant la relation de Debye Scherrer. La valeur de 14,5 nm obtenue est en accord avec celles de la littérature en utilisant d'autres voies

de synthèse [67, 72]. La voie de synthèse élaborée ainsi que la température de calcination permettent donc d'obtenir un matériau cristallin, composé uniquement d'oxyde.

2.2. Morphologie de l'oxyde de ruthénium

L'analyse de surface spécifique en utilisant la méthode BET a révélé une surface de $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour la poudre catalytique de RuO_2 . Cette valeur est cohérente avec d'autres valeurs obtenues pour le même oxyde obtenu par d'autres voies de synthèse [78]. Le matériau a également été caractérisé par microscopie électronique en transmission. Ces analyses permettent de mettre en évidence la morphologie de la poudre catalytique. Des images MET sont présentées pour différents grossissements (**Figure 3.3**). Sur la **Figure 3.3a**, les particules composant le matériau catalytique sont fortement agrégées. Lors de la mise en solution de l'oxyde de ruthénium (pour la formulation d'une encre catalytique), la phase d'homogénéisation par ultrason devrait disperser les particules. Les grossissements (b et c) révèlent une hétérogénéité de forme et de la taille des particules. Toutefois sur l'ensemble du matériau, la forme cuboïde est majoritaire ; l'image d met en évidence une particule en trois dimensions. Les différentes images obtenues par microscopie ont mis en évidence des particules de tailles comprises entre 10 et 200 nm. L'analyse EDS réalisée lors de l'observation a permis de quantifier les éléments constitutifs des particules (**Figure 3.3e**). Les pourcentages sont proches des valeurs théoriques pour RuO_2 , mais ceux-ci révèlent une non-stœchiométrie en oxygène localement en surface du matériau (l'oxygène est excédentaire par rapport au ruthénium). Il est également possible que des traces d'impuretés en surface (eau, gaz adsorbés et solution lors de mise en forme de l'échantillon) augmentent légèrement la teneur en élément oxygène.

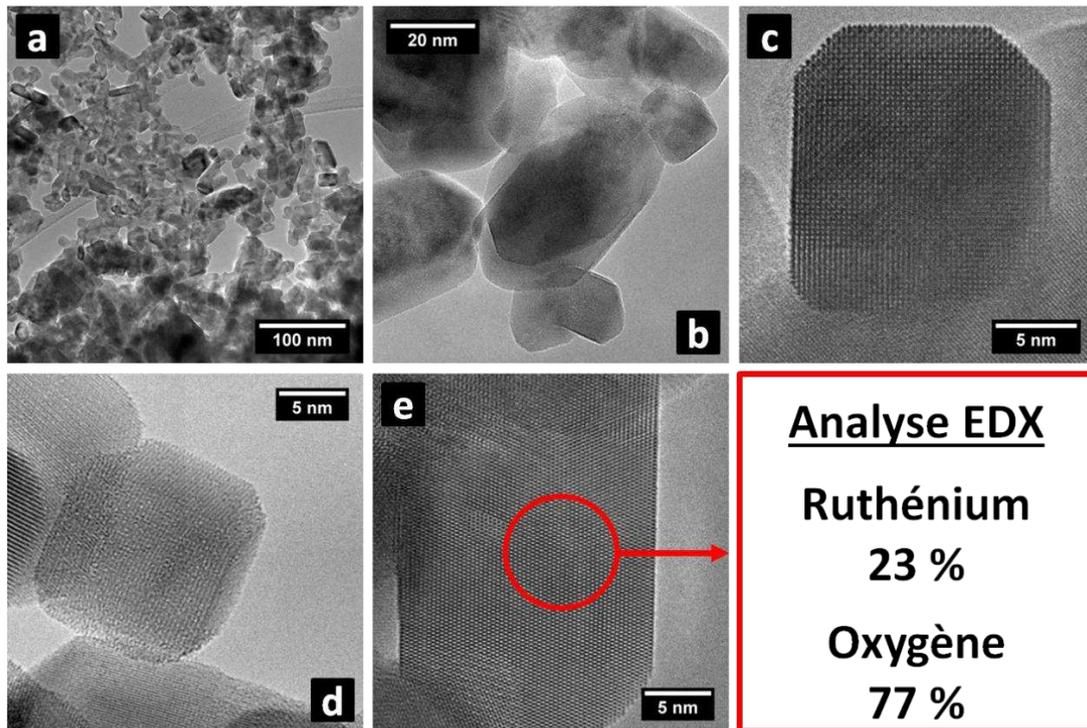


Figure 3.3 : Images MET de la poudre catalytique d'oxyde de ruthénium obtenue par hydrolyse en milieu éthanol.

3. Caractérisation électrochimique en cellule trois électrodes

3.1. Voltammétrie cyclique

Les mesures de voltammétrie cyclique ont été réalisées en utilisant RuO_2 comme matériau d'électrode dans un milieu électrolytique acide afin de déterminer la réponse électrochimique le caractérisant. Dans un premier temps, un voltammogramme a été effectué sur le domaine de stabilité de l'eau (0,05 et 1,2 V vs ERH). Le résultat obtenu est présenté sur la **Figure 3.4**. La forme du voltammogramme est caractéristique de l'oxyde de ruthénium cristallin [78, 85, 130]. Les densités de courant ont été normalisées avec la surface géométrique de l'électrode de travail. A bas potentiel entre 0,3 et 0,05 V vs ERH lors de la variation négative de potentiel, un pic cathodique est observable, et est attribué aux phénomènes d'adsorption et d'insertion de l'hydrogène atomique dans les porosités et les joints de grains de la couche catalytique [97]. À une valeur intermédiaire de potentiel, c'est à dire, entre 0,6 et 0,8 V vs ERH, deux pics anodiques et cathodiques réversibles sont visibles sur le voltammogramme. Il est souvent rapporté dans la littérature que ces pics sont liés aux phénomènes faradiques de formation d'hydroxydes de surface impliquant un changement de

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

nombre d'oxydation du métal. Dans cette étude le potentiel d'abandon de l'électrode était proche de 0,7 V vs ERH, ce qui a permis d'attribuer le premier pic (0,6 V vs ERH) à la transition métallique entre Ru(III) et Ru(IV) et le second pic (0,8 V vs ERH) à la transition Ru(IV)/Ru(VI) souvent décrites dans la littérature [75, 76].

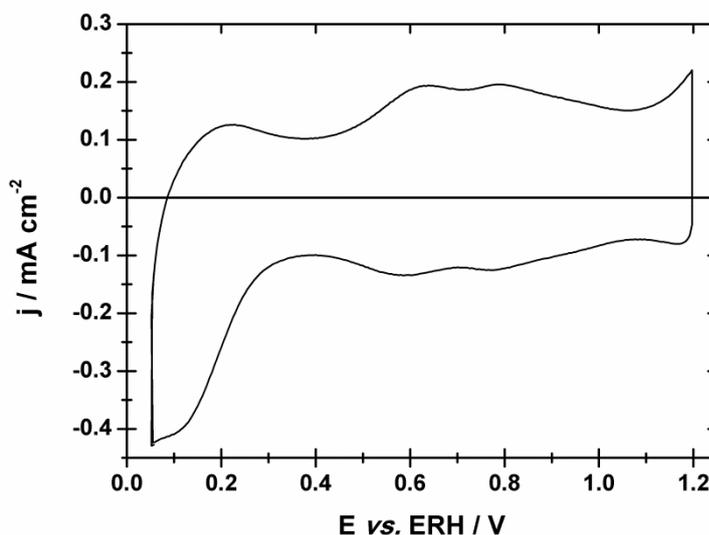


Figure 3.4 : Voltammogramme de l'oxyde de ruthénium enregistré en milieu électrolyte support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et à $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Sur l'oxyde de ruthénium, l'adsorption d'hydrogène atomique et sa désorption ne sont pas des phénomènes réversibles. Une étude d'effet de bornes a été réalisée, afin d'évaluer l'influence des potentiels inférieurs imposés sur les réactions évoluant dans le milieu électrolytique support. Quand la gamme de potentiel étudiée est restreinte au domaine allant de 0,3 à 1,2 V vs ERH, la réaction cathodique n'est plus observée (**Figure 3.5**). La superposition des deux voltammogrammes comme le montre la **Figure 3.5**, permet de mettre en évidence que les produits de la réduction sont oxydés sur l'ensemble de la zone de potentiel anodique étudiée comme cela avait déjà été défini par Juodkakis et al. [142]. La différence des aires anodiques entre les deux voltammogrammes présentés **Figure 3.5** (aire anodique du voltammogramme tracé en bleu soustraite à l'aire anodique du voltammogramme tracé en noir) donne une valeur très proche de la différence des aires cathodiques pour ces deux mêmes voltammogrammes. De ce fait, la désorption de l'hydrogène atomique n'a pas lieu au même potentiel que son adsorption mais sur l'ensemble de la gamme de potentiel étudiée.

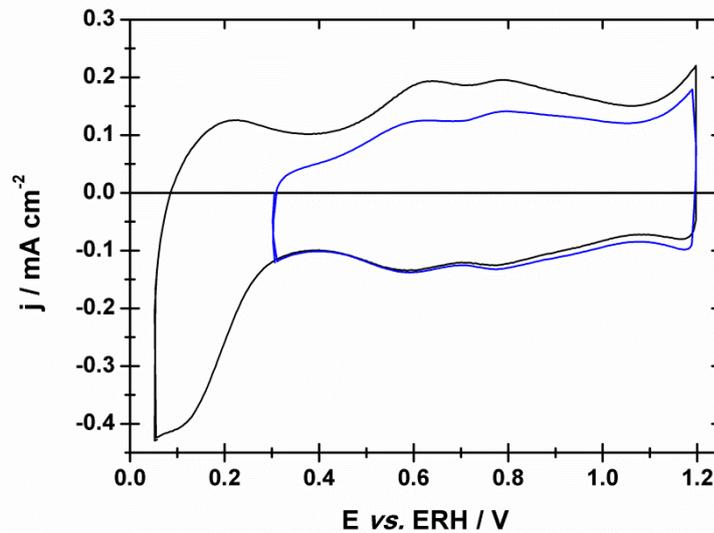


Figure 3.5 : Voltammogrammes de l'oxyde de ruthénium pour différentes gammes de potentiel (—:0,05 à 1,2 V vs ERH et —:0,3 à 1,2 V vs ERH) en milieu électrolyte support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et à $v= 20\text{mV s}^{-1}$

Dans la gamme de potentiel pour laquelle les phénomènes d'insertion d'hydrogène n'ont pas lieu, de 0,3 à 1,2 V vs ERH, les courants révèlent deux contributions électrochimiques : une contribution Faradique, due à la formation des hydroxydes de surface, qui correspond aux deux pics réversibles et une composante capacitive, qui proviennent de la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte.

Afin d'observer les évolutions de ces courants et de ces deux composantes, des mesures de voltammétrie ont été effectuées à différentes vitesses de variation linéaire de potentiel, comme le montre la **Figure 3.6**. Les densités de courants augmentent avec la vitesse de variation linéaire de potentiel.

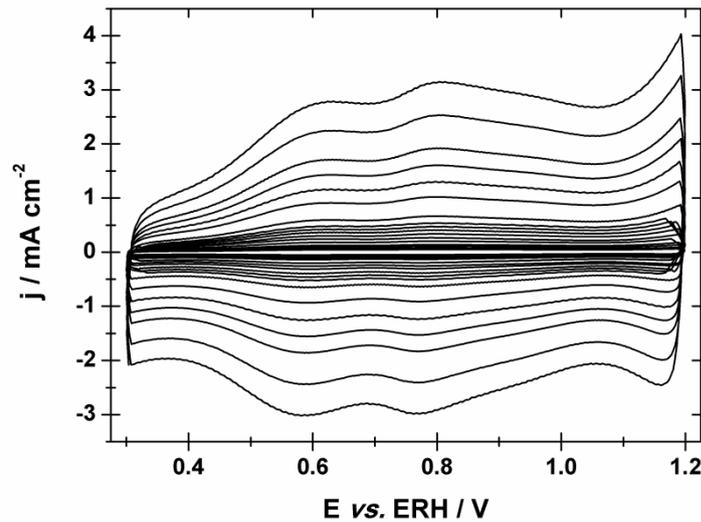


Figure 3.6 : Voltammogrammes de l'oxyde de ruthénium pour différentes vitesses de variation linéaire de potentiel ($v = 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 15, 10,$ et 7 mV s^{-1}) entre 0,3 et 1,2 V vs ERH en milieu électrolyte support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

3.1.1. Évaluation des capacités de l'oxyde de ruthénium

Sur la plage de potentiel allant de 0,4 à 1,1 V vs ERH, les capacités anodiques et cathodiques de l'oxyde de ruthénium ont été évaluées à l'aide des courants capacitifs. Les capacités spécifiques ont été mesurées par intégration des courbes intensité-potential à l'aide de l'équation suivante :

$$C = \frac{1}{vm(E_2 - E_1)} \int_{E_1}^{E_2} i(E) dE \quad (3.1)$$

avec v la vitesse de variation linéaire de potentiel, m la masse totale de catalyseur déposée, E_1

et E_2 respectivement les limites inférieure et supérieure d'intégration et $\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$ la valeur

obtenue lors de l'intégration du voltammogramme.

Pour ne prendre en compte dans cette estimation que la composante capacitive, les courants induits par la réaction faradique ont été négligés. Pour cela lors des mesures, la contribution faradique représentée par l'intégration des deux pics a été soustraite à l'intégration totale du voltammogramme (**Figure 3.7**).

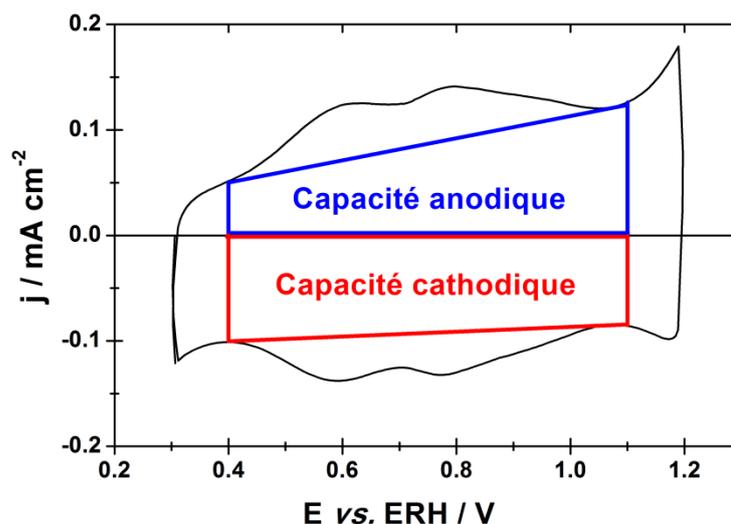


Figure 3.7 : Voltammogramme de l'oxyde de ruthénium entre 0,3 à 1,2 V vs ERH en milieu électrolyte support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et à $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, avec les zones d'intégration utilisées pour les mesures des capacités anodiques et cathodiques.

Les résultats obtenus pour les mesures des capacités spécifiques anodiques et cathodiques (C en F g^{-1}) pour l'ensemble des vitesses de variation linéaire de potentiel étudiées, sont reportés sur la **Figure 3.8**.

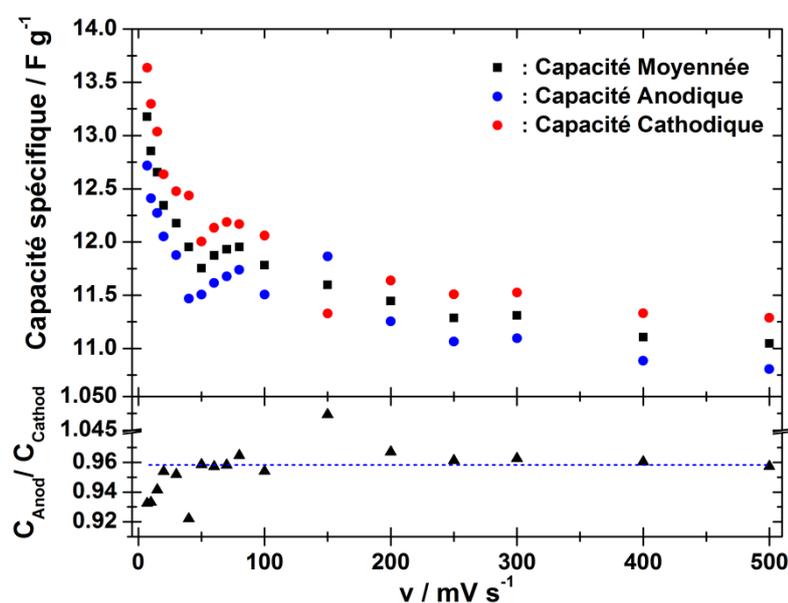


Figure 3.8 : Capacités anodiques, cathodiques et moyennées obtenues à partir des voltammogrammes de l'oxyde de ruthénium mesurés à différentes vitesses de variation linéaire de potentiel (haut). Ratio $C_{\text{Anod}}/C_{\text{Cathod}}$ des capacités anodiques sur les capacités cathodiques (bas).

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

Les valeurs ne sont pas identiques pour les mesures anodiques et cathodiques, toutefois la même tendance se dégage. Ainsi avec l'augmentation des vitesses de variation linéaire de potentiel, les valeurs des capacités diminuent et se stabilisent pour les vitesses de variation linéaire de potentiel élevées.

Comme le montre la **Figure 3.8**, les valeurs des ratios des capacités anodiques sur les capacités cathodiques sont supérieures à 0,9 pour l'ensemble des vitesses de variation linéaire de potentiel. Les réarrangements des ions et des molécules (charges) à l'interface électrode/électrolyte sont donc très similaires lors des variations positives et négatives de potentiel. Quelques points aberrants apparaissent, particulièrement à 150 mV s^{-1} . Ces valeurs proviennent très certainement de la procédure d'acquisition. En effet, lors de la création de la procédure de mesure certains paramètres ne peuvent pas être optimisés pour chacune des vitesses de variation linéaire de potentiel. Cependant, les capacités moyennées donnent des résultats plus cohérents.

Les valeurs de capacités spécifiques obtenues sont de $12,85$; $11,75$ et $11,05 \text{ F g}^{-1}$ à des vitesses de variation linéaire de potentiel de 10 , 50 et 500 mV s^{-1} , respectivement. Ces valeurs peuvent également être normalisées avec la surface spécifique de l'oxyde de ruthénium obtenue par analyse BET. Les valeurs sont respectivement de $36,2$; $33,1$ et $31,1 \mu\text{F cm}^{-2}$. Il a été démontré que ces valeurs sont dépendantes des masses de catalyseurs déposés sur l'électrode de travail et de la structure cristalline du matériau oxyde. Plus le matériau est amorphe ou hydraté plus le phénomène de formation de la double couche est conséquent, et les valeurs des capacités sont importantes [60]. Ces deux paramètres rendent difficile la comparaison avec des valeurs de la littérature. Toutefois, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lorsque les dépôts catalytiques sont proches de 0.2 mg [53, 73, 108].

3.1.2. Évaluation des charges de l'oxyde de ruthénium

Lors de mesures électrochimiques sur des matériaux oxydes, il est difficile de déterminer le nombre de sites actifs. Toutefois, il est souvent considéré que les charges électrochimiques des oxydes sont proportionnelles aux nombres de sites actifs présents dans la couche catalytique [79]. Ces charges peuvent être estimées à partir de voltammogrammes enregistrés à différentes vitesses de variation linéaire de potentiel par intégration des courants à l'aide de l'équation suivante :

$$q^* = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} i(E) dE \quad (3.2)$$

avec q^* les charges estimées en mC, et v , E_1 , E_2 et $\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$ les paramètres définis pour le calcul des capacités. Contrairement aux capacités, l'intégration des voltammogrammes prend en compte les phénomènes faradiques et capacitifs de façon à déterminer l'ensemble des sites actifs présent dans la couche catalytique. Cette mesure s'appuie sur les travaux établis par Ardizzone et al. [79]. Les charges ont été calculées pour l'ensemble des vitesses de variation linéaire de potentiel sur la gamme de potentiel de 0,4 à 1,1 V vs ERH. La **Figure 3.9** montre les évolutions des charges anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de variation linéaire de potentiel.

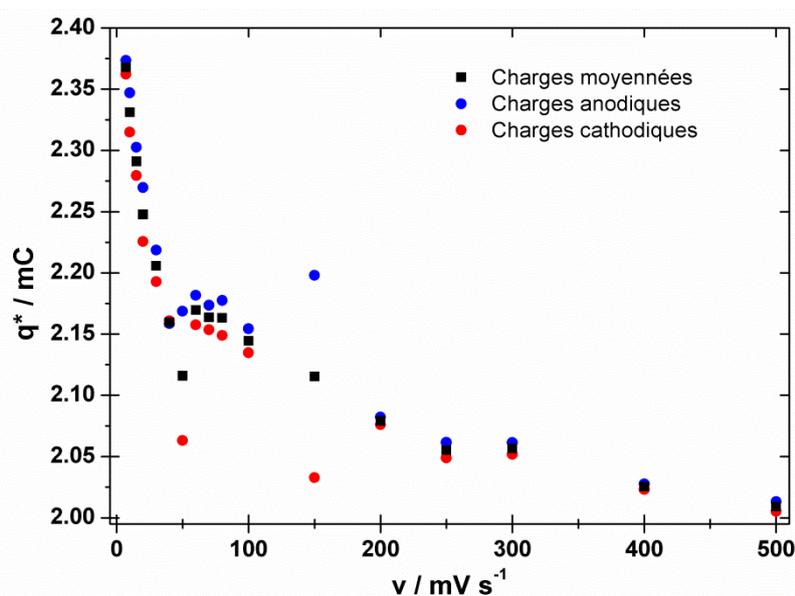


Figure 3.9 : Charges anodiques, cathodiques et moyennées calculées à partir des voltammogrammes de l'oxyde de ruthénium en fonction de la vitesse de variation linéaire de potentiel.

Le comportement observé est le même que pour les capacités. Les charges diminuent avec l'augmentation de la vitesse de variation linéaire de potentiel. Par contre pour ces mesures les valeurs anodiques sont supérieures aux valeurs cathodiques et les ratios des charges anodiques sur les charges cathodiques sont supérieurs à 1. Il existe également quelques points aberrants, tout particulièrement à 50 et 150 mV s⁻¹, qui proviennent

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

certainement des paramètres de programmation de la procédure. Les charges moyennées obtenues permettent cependant d'évaluer l'évolution des charges. La différence des résultats anodiques et cathodiques obtenus pour les capacités et les charges a en fonction de l'évolution de la vitesse de variation linéaire de potentiel révèle qu'il est difficile de déterminer et attribuer convenablement les contributions capacitive et faradique présentes sur les voltammogrammes. Toutefois, les évolutions des valeurs moyennées sont cohérentes et devraient permettre la comparaison des résultats avec la littérature.

De façon générale, à faible vitesse de variation linéaire de potentiel les phénomènes capacitif et faradique ont lieu pour un plus grand nombre de sites actifs, du fait de la diffusion des réactifs dans l'intégralité de la couche catalytique. Par contre, quand la vitesse de variation linéaire de potentiel est élevée, ces phénomènes n'ont lieu que pour les sites actifs les plus accessibles. C'est la raison pour laquelle les capacités et les charges diminuent lorsque la vitesse augmente. En se basant sur ce principe Ardizzone et al. [79] ont établi deux équations qui permettent d'estimer les charges les plus accessibles et les charges totales présentes dans la couche catalytique.

Ainsi lorsque la vitesse de variation linéaire de potentiel tend vers l'infini, il est possible de déterminer les charges les plus accessibles avec l'équation :

$$q^* = q_{\text{Outer}}^* + C_1 \frac{1}{\sqrt{v}} \quad (3.3)$$

dans laquelle q_{Outer}^* représente la valeur des charges les plus accessibles ; v est la vitesse de variation linéaire de potentiel et C_1 , une constante. Lorsque la vitesse de variation linéaire de potentiel tend vers zéro, il est possible de déterminer les charges totales présentes avec l'équation :

$$\frac{1}{q^*} = \frac{1}{q_{\text{Total}}^*} + C_2 \sqrt{v} \quad (3.4)$$

avec q_{Total}^* la valeur des charges totales et C_2 une constante. La différence entre les charges totales et les charges les plus accessibles représente donc les charges les moins accessibles de la couche catalytique, celles qui nécessitent que le réactif pénètre dans la couche catalytique pour parvenir jusqu'aux sites actifs. La **Figure 3.10** montre l'évolution de q^* et $1/q^*$ en fonction de la vitesse de variation linéaire de potentiel.

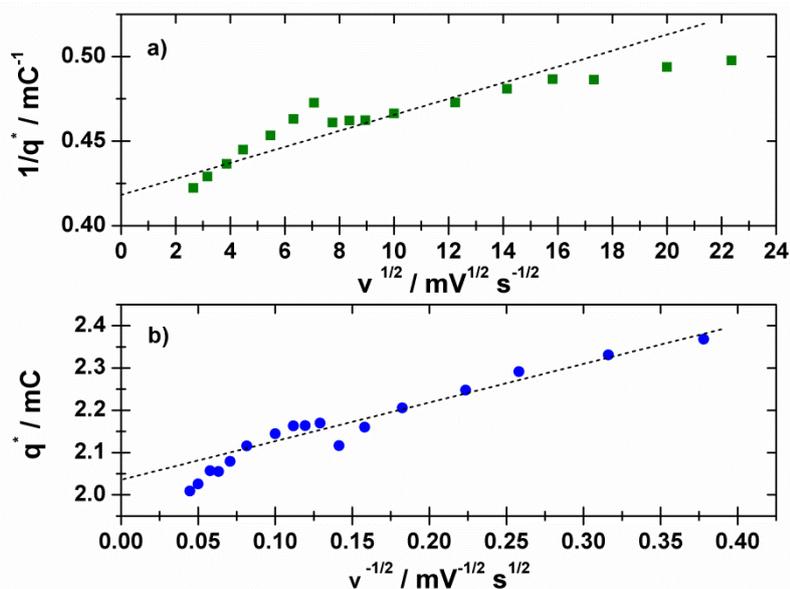


Figure 3.10 : Évolution des charges en fonction de la vitesse de variation linéaire de potentiel permettant l'extrapolation des charges totales avec la droite en pointillée et la vitesse infinie (a) et l'extrapolation des charges les plus accessibles avec la droite en pointillée et la vitesse nulle (b).

À partir de ces deux graphiques, une procédure de modélisation des points obtenus a été établie, ce qui a permis de déterminer les charges totales (**Figure 3.10a**) et les charges les plus accessibles (**Figure 3.10b**). La méthode de détermination des charges totales a été effectuée à l'aide des valeurs obtenues pour de faibles vitesses de variation linéaire de potentiel ($v < 100 \text{ mV s}^{-1}$). Cette méthode permet ainsi d'obtenir une valeur de charges totales cohérente (supérieure à la valeur obtenue pour la plus faible vitesse de variation linéaire de potentiel). Les charges les plus accessibles ont quant à elles été déterminées à l'aide de l'intégralité des points de la courbe. Les valeurs trouvées par cette méthode sont proches de celles obtenues pour de grandes vitesses de variation linéaire de potentiel. En prenant en compte ces différents paramètres, les valeurs ont été déterminées à l'aide des droites d'ajustement présentées **Figure 3.10**. Ainsi, les charges totales et les charges les plus accessibles sont respectivement de 2,39 et 2,03 mC pour l'oxyde de ruthénium. La valeur des charges les plus accessibles est proche de la valeur des charges pour une vitesse de variation linéaire de potentiel de 400 mV s^{-1} , c'est pourquoi nous avons décidé de les nommer charges les plus accessibles et non de charges externes comme cela a pu être expliqué dans la littérature par Ardizzone et al. [79]. De la même manière que pour les capacités ces valeurs peuvent être normalisées en fonction de différents paramètres tels que la masse du catalyseur, sa surface géométrique ou sa surface spécifique (**Tableau 3.1**).

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

Tableau 3.1 : Charges totales et charges les plus accessibles normalisées en fonction de différents paramètres du matériau ou de l'électrode de travail.

	q^* (mC)	q^* (mC mg ⁻¹)	q^* (mC mg ⁻¹ cm ⁻² electrode)	q^* (mC m ⁻² oxyde (BET))
q^* Outer	2,03	10,14	18,43	285,6
q^* Total	2,39	11,94	21,7	336,2

L'accessibilité des sites actifs présents dans la couche catalytique peut alors être déterminée à l'aide du ratio des charges les plus accessibles sur les charges totales ($q^*_{\text{Outer}}/q^*_{\text{Total}}$). Plus le ratio est grand, plus les sites actifs en présence sont accessibles et sont susceptibles d'intervenir pour la réaction souhaitée. Dans le cas de l'oxyde de ruthénium le ratio est de 0,85 indiquant que la majorité des sites actifs sont accessibles, en accord avec les résultats de Wu et al. [97]. Cette valeur est fortement dépendante des méthodes utilisées pour la détermination des charges accessibles et totales. Dans ces travaux de thèse, la méthode a été élaborée de façon à obtenir des résultats les plus cohérents possibles avec la méthode de conception de la couche catalytique. En effet celle-ci a une faible épaisseur, inférieure à 1 μm (mesure réalisée à partir du volume de l'oxyde de ruthénium) donc une majorité des sites actifs devraient être accessibles.

3.2. Polarisation linéaire

Une étude de polarisation linéaire a été effectuée afin de déterminer les propriétés catalytiques de l'oxyde de ruthénium pour la réaction de dégagement de l'oxygène à différentes températures, comme le montre la **Figure 3.11**.

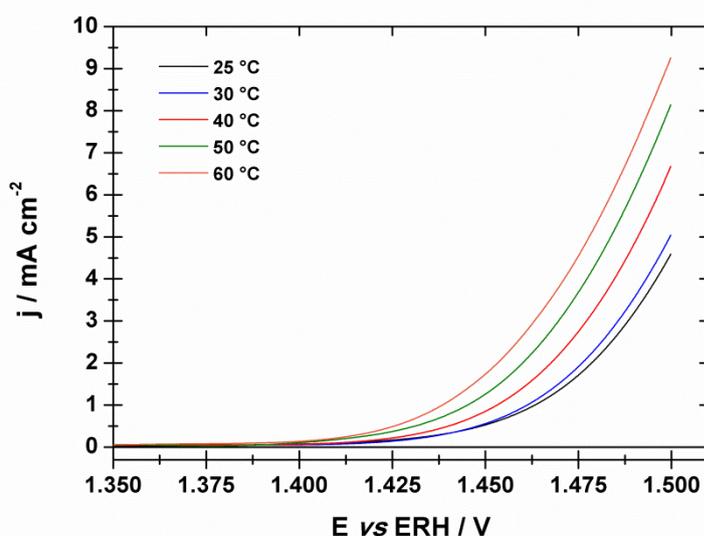


Figure 3.11 : Courbes de polarisation de l'oxyde de ruthénium à différentes températures en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et à $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Les mesures pour les différentes températures ont été réalisées sur le même dépôt catalytique. Pour cela la borne supérieure de potentiel a été fixée à $1,5 \text{ V vs ERH}$ afin de ne pas perturber la mesure avec un dégagement d'oxygène trop conséquent et également pour éviter les détachements de la couche catalytique qu'il pourrait occasionner. Pour observer le potentiel de début de réaction de dégagement de l'oxygène, la courbe de polarisation a été enregistrée dans des conditions quasi-stationnaires (5 mV s^{-1}). Pour vérifier l'état de la couche catalytique après chaque mesure, une polarisation linéaire a été réalisée en sens inverse jusqu'au potentiel d'abandon de l'électrode, avant d'enregistrer à nouveau un voltammogramme en utilisant la même procédure que celle de l'enregistrement du voltammogramme de départ. Les deux voltammogrammes (enregistrés avant et après la mesure de polarisation linéaire) ont ensuite été comparés à celui enregistré avant la polarisation linéaire à la même température. La mesure à une température supérieure n'est réalisée que si les deux voltammogrammes enregistrés avant et après polarisation linéaire se superposent ou que les pertes soient minimales. Les courants ont été normalisés avec la surface géométrique de l'électrode de travail.

Comme le montre la **Figure 3.11**, les densités de courant augmentent avec la température : la cinétique de la réaction de dégagement d'oxygène est donc améliorée avec l'élévation de la température. Ainsi, la variation du potentiel de début de la réaction en

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

fonction de la température peut être évaluée à de très faibles densités de courant ($j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$). Ces potentiels diminuent avec l'augmentation de la température (**Tableau 3.2**), l'apport d'énergie calorifique étant favorable au dégagement de l'oxygène. A 25 °C , la réaction débute à $1,41 \text{ V vs ERH}$ ($j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$), la surtension par rapport au potentiel thermodynamique est donc de $0,20 \text{ V vs ERH}$; avec l'élévation de la température à 60 °C , la réaction débute à $1,388 \text{ V vs ERH}$, la surtension est donc de $0,188 \text{ V}$. En accord avec la littérature, les surtensions diminuent très faiblement avec l'augmentation de la température [44].

Tableau 3.2 : Potentiel de début de réaction de dégagement de l'oxygène en fonction de deux densités de courant

Température (°C)	25	30	40	50	60
Potentiel à $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ (V vs ERH)	1,410	1,418	1,409	1,398	1,388
Potentiel à $j = 0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ (V vs ERH)	1,434	1,435	1,427	1,416	1,413

3.2.1. Courbes de Tafel

Les courbes de Tafel ont été établies afin de déterminer des paramètres cinétiques pour la réaction de dégagement de l'oxygène tels que les pentes de Tafel et les densités de courant d'échange lors de l'utilisation de l'oxyde de ruthénium en tant que matériau d'électrode. L'évolution de ces paramètres a également été évaluée en fonction de la température. Les courbes de polarisation ont permis d'établir les courbes de Tafel (**Figure 3.12**). A faible surtension, il est souvent admis que les contributions ohmiques ont peu d'influence sur les mesures de polarisation [119]. Dans le domaine de potentiel étudié lors de ces travaux, la contribution induite par la résistance de l'électrode de travail a été négligée, et la relation de Tafel peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$E_{\text{appliqué}} = a + b \log (j) \quad (3.5)$$

avec $E_{\text{appliqué}}$ le potentiel appliqué à l'électrode de travail (V vs ERH), **a** la constante de Tafel (V), **b** la pente de Tafel (V dec^{-1}) et j la densité de courant de réponse (mA cm^{-2}). Comme le montre la **Figure 3.12**, les mêmes observations sont toujours présentes pour l'évolution des valeurs de surtension. Toutefois, à faible potentiel ($< 1,4 \text{ V vs ERH}$), les courbes obtenues pour les différentes températures ont des formes différentes avec de nombreuses oscillations

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

qui ne permettent pas d'observer une cohérence entre toutes les mesures. Ces phénomènes sont amplifiés par l'échelle logarithmique. Avant la réaction de dégagement d'oxygène, seule la contribution capacitive du matériau est analysée, les courants sont donc faibles et variables en fonction du potentiel appliqué. De plus l'utilisation d'une procédure en mode "stair-case" sur le logiciel Nova pour les mesures de polarisation linéaire peut occasionner des variations de courant, si le pas et le nombre de points d'acquisition imposés sont trop petits. Au delà de 1,4 V vs ERH, les résultats sont plus cohérents du fait que la réaction faradique a lieu.

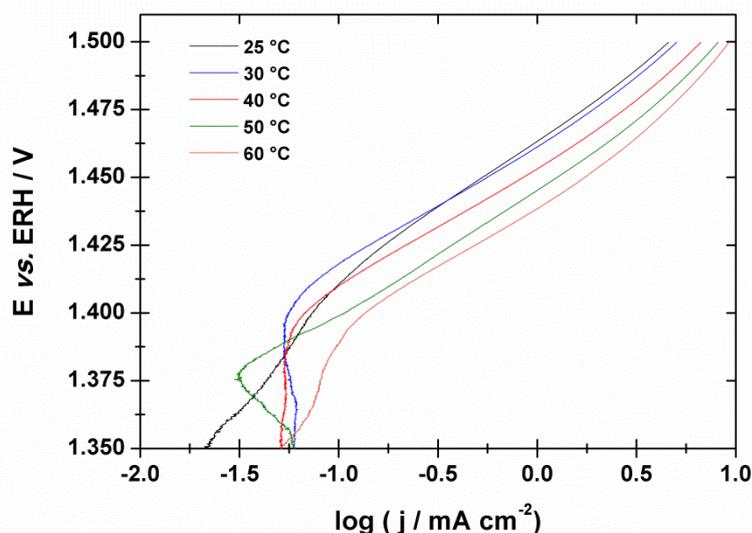


Figure 3.12 : Courbes de Tafel de l'oxyde de ruthénium à différentes températures en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et à $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Dans la littérature il est souvent décrit que les courbes de polarisation permettent d'évaluer deux zones distinctes, une à faible surtension et une à forte surtension [91, 119]. Dans cette étude, les acquisitions effectuées ont permis seulement de déterminer les paramètres pour les faibles surtensions. Comme le montre la **Figure III.11**, à 25 °C une seule pente de Tafel est observable, le début de la seconde pente doit avoir lieu à des potentiels supérieurs à 1,5 V vs ERH. Alors qu'avec l'élévation de la température le début de la seconde pente débute à plus faible potentiel, ainsi à 60 °C, une modification de pente est observable à partir de 1,48 V vs ERH. Afin d'évaluer les différents paramètres, il est nécessaire d'effectuer un ajustement d'une droite théorique à la courbe sur le domaine le plus linéaire. Cet ajustement doit être effectué pour toutes les températures sur le même domaine de potentiel afin de pouvoir comparer les résultats. Pour l'oxyde de ruthénium, les modélisations des

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

droites ont été réalisées entre 1,42 et 1,48 V vs ERH. Les droites théoriques ont permis d'établir les paramètres de l'équation de Tafel et à partir de ces valeurs, les densités de courant d'échange ont été calculées pour chaque température en utilisant l'équation suivante.

$$E_{\text{Thermodynamique}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = a + b \log(j_0) \quad (3.6)$$

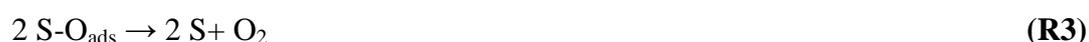
avec $E_{\text{Thermodynamique}}$ le potentiel thermodynamique de la réaction de dégagement d'oxygène calculé pour chaque température pour les solutions aqueuses acidifiées ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$), **a** et **b** respectivement la constante et la pente de Tafel calculées pour chaque température. Les valeurs obtenues pour les constantes de Tafel, les pentes de Tafel et les densités de courant d'échange pour les différentes températures sont rassemblées dans le **Tableau 3.3**.

Tableau 3.3 : Paramètres cinétiques pour le dégagement de l'oxygène à la surface d'une électrode d'oxyde de ruthénium.

Température	a / V	b / mV dec ⁻¹	$E_{\text{ThermodynamiqueO}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{vs ERH}} / \text{V}$	log ($j_0 / \text{mA cm}^{-2}$)	$j_0 / \text{mA cm}^{-2}$
25 °C	1,463	49	1,212	-5,07	$8,4 \cdot 10^{-06}$
30 °C	1,461	44	1,212	-5,66	$2,1 \cdot 10^{-06}$
40 °C	1,454	45	1,211	-5,36	$4,2 \cdot 10^{-06}$
50 °C	1,445	50	1,211	-4,71	$19 \cdot 10^{-06}$
60 °C	1,439	51	1,210	-4,48	$33 \cdot 10^{-06}$

3.2.2. Paramètres cinétiques de la réaction de dégagement d'oxygène

En milieu acide, de nombreux mécanismes pour la réaction de dégagement de l'oxygène ont été proposés. Chacun d'entre eux fait intervenir différentes étapes. Le mécanisme le plus souvent admis lorsque la réaction a lieu par voie électrochimique à la surface d'oxyde est le suivant :



avec S le site actif de la couche catalytique intervenant dans la réaction ; S-OH_{ads} et S-O_{ads} des espèces intermédiaires formés lors de la réaction ; e^- les électrons libérés lors de la réaction.

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

La première étape (R1) est l'étape d'adsorption de l'eau à l'interface site actif/électrolyte et la dernière l'étape (R3) correspond au dégagement de l'oxygène alors que les transferts électroniques n'interviennent que dans les deux premières étapes (R1 et R2). Une valeur de pente de Tafel est associée à chacune de ces étapes si celle-ci est l'étape limitante de la réaction. Ainsi, si R1 est l'étape limitante, la valeur de la pente est de 120 mV dec^{-1} , alors que les valeurs sont respectivement de 40 et 30 mV dec^{-1} sont les valeurs des pentes de Tafel obtenues pour des réactions limitées respectivement par R2 ou R3 respectivement [50, 143].

Lors des ces travaux sur l'oxyde de ruthénium et quelle que soit la température de la mesure, les valeurs des pentes de Tafel sont proches de 40 mV dec^{-1} pour des faibles surtensions et sont en accord avec la littérature [83, 85]. De ce fait, pour RuO_2 synthétisé par hydrolyse par précipitation en milieu éthanol, l'étape limitante est le second transfert électronique et la seconde désorption de protons entre 25 et $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (R2). Avec le catalyseur obtenu, l'adsorption de l'eau n'est donc pas l'étape limitante, mais comme pour de nombreux oxydes, c'est l'étape lors de laquelle intervient la désorption des protons des espèces intermédiaires formées qui limite la cinétique de réaction. Le fait que la valeur de la pente obtenue à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ soit supérieure à 40 mV dec^{-1} peut s'expliquer par la structuration du dépôt catalytique comme l'ont suggéré Lodi et al. [52]. Ainsi, la méthode de préparation de l'électrode de travail conduirait à la formation d'un dépôt compact qui limiterait légèrement la cinétique de la réaction et augmenterait la valeur de la pente de Tafel. Cependant, cette différence apportée ne change pas l'étape limitante. Par contre avec l'élévation de la température, une tendance se dégage, la valeur de la pente de Tafel augmente légèrement. L'intervalle de températures étudiées étant réduit, l'augmentation observée est peu significative mais cela permet de soumettre l'hypothèse qu'avec l'augmentation de la température l'étape limitante tendrait à devenir R1 de par la modification des propriétés de l'eau. Il est également possible qu'avec l'augmentation de la température la réaction de formation du dioxygène devienne plus favorable et il y aurait une obstruction des sites actifs par les bulles d'oxygène formées, ce qui serait dû à la conception de l'électrode, et modifierait la valeur des pentes de Tafel.

Deux autres paramètres cinétiques peuvent également être établis à partir de cette étude. Premièrement, les valeurs de densité de courant d'échange obtenues pour l'ensemble des températures révèlent que la réaction de dégagement de l'oxygène à la surface de l'oxyde de ruthénium est un procédé chimique ayant une cinétique lente puisque les valeurs sont inférieures à $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. Toutefois cette cinétique s'améliore avec l'augmentation de la

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

température. D'autre part, les énergies d'activation électrochimique pour la réaction de dégagement de l'oxygène à différents potentiels peuvent être obtenues à partir des courbes d'Arrhenius, présentées sur la **Figure 3.13**.

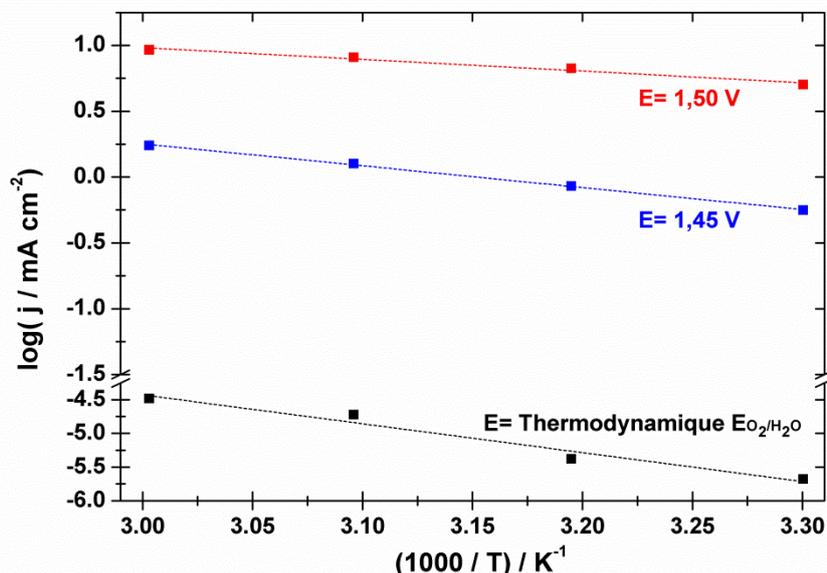


Figure 3.13 : Courbes d'Arrhenius pour le dégagement d'oxygène à la surface de l'oxyde de ruthénium à différents potentiels.

Ces droites ont été établies à partir des densités de courants obtenus lors des études de polarisation. Pour déterminer les énergies d'activation électrochimique, les mesures ont été effectuées à des potentiels pour lesquels la réaction faradique a lieu (grande surtension), c'est-à-dire 1,45 et 1,5 V vs ERH. Les densités de courant d'échange obtenues pour les différentes températures ont également servi à la détermination de l'énergie d'activation thermodynamique de la réaction.

Par la suite les valeurs des pentes des courbes d'Arrhenius permettent de déterminer les énergies d'activation (E_a (kJ mol⁻¹)) de la réaction à partir de l'équation suivante [52, 89]:

$$E_a = -2,3R \frac{\partial \log(j)}{\partial (1/T)} \quad (3.7)$$

avec R la constante des gaz parfaits (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), j les densités de courant (mA cm⁻²) et T la température absolue (K). Les valeurs obtenues sont de 81,9 ; 31,8 et 17 kJ mol⁻¹, respectivement aux potentiels thermodynamique ($E_{\text{Thermodynamique O}_2/\text{H}_2\text{O}}$), 1,45 et 1,5 V vs ERH. Il est connu que les énergies d'activation diminuent lorsque la surtension augmente au travers

de celle du potentiel d'électrode appliqué. La **Figure 3.14** montre que les énergies d'activation diminuent drastiquement avec l'augmentation du potentiel appliqué à l'électrode de travail, comme Santana et al. l'ont précédemment rapporté [88]. Pour de faibles surtensions, la cinétique de la réaction est limitée par la seconde réaction de transfert électronique. Dans ce domaine, la variation des énergies d'activation est estimée à $-0,219 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ mV}^{-1}$. Cette valeur doit certainement diminuer pour des surtensions plus élevées, car liée à la modification de la pente de Tafel.

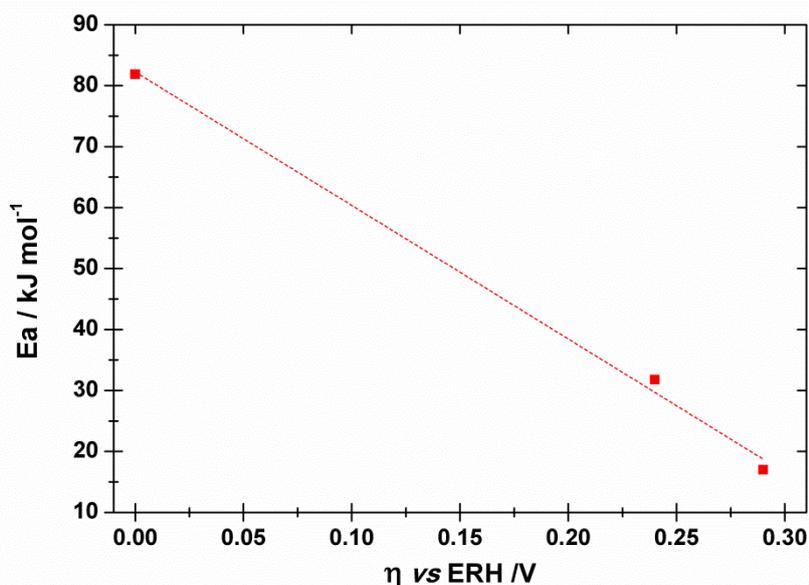


Figure 3.14 : Évolution des énergies d'activation en fonction des surtensions calculées par rapport aux potentiels thermodynamique de la réaction de dégagement de l'oxygène à 25 °C.

3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour étudier les phénomènes ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte durant la réaction de dégagement de l'oxygène. Au vu des courbes de polarisation et des potentiels de mesure envisagés, la procédure élaborée comprend une amplitude de 10 mV et une variation de 50 fréquences uniformément réparties entre 50 kHz à 10 mHz. Cette procédure a été appliquée à différentes valeurs de potentiel comprises entre 1,00 et 1,50 V vs ERH et à des températures allant de 25 à 60 °C. Les diagrammes de Nyquist et les courbes de Bode obtenus entre 1,4 et 1,5 V vs ERH à 25 °C sont respectivement présentés **Figure 3.15** et **Figure 3.16** et semblent cohérents avec les résultats présentés dans la littérature [120]. Ainsi sur les plans complexes de Nyquist, un demi-cercle est observé sur l'ensemble de la gamme de fréquences analysées. La taille du

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

Le demi-cercle diminue avec l'augmentation du potentiel d'analyse et la température, ce qui indique une amélioration des propriétés catalytiques. Ces résultats sont donc en accord avec ceux présentés auparavant.

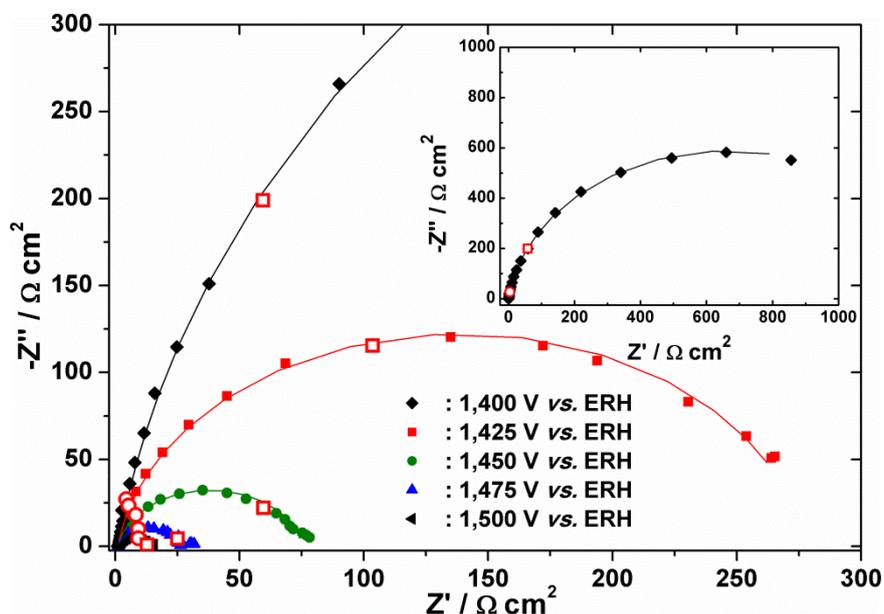


Figure 3.15 : Diagrammes de Nyquist obtenus avec l'oxyde de ruthénium à différentes valeurs de potentiel, avec \square and \circ représentant les fréquences 90 and 820 mHz respectivement. Figure incrustée : intégralité de la mesure à 1,4 V vs ERH. Les courbes continues sont les ajustements des valeurs expérimentales obtenues en utilisant un circuit électrique équivalent caractéristique d'une réaction électrochimique avec transfert électronique.

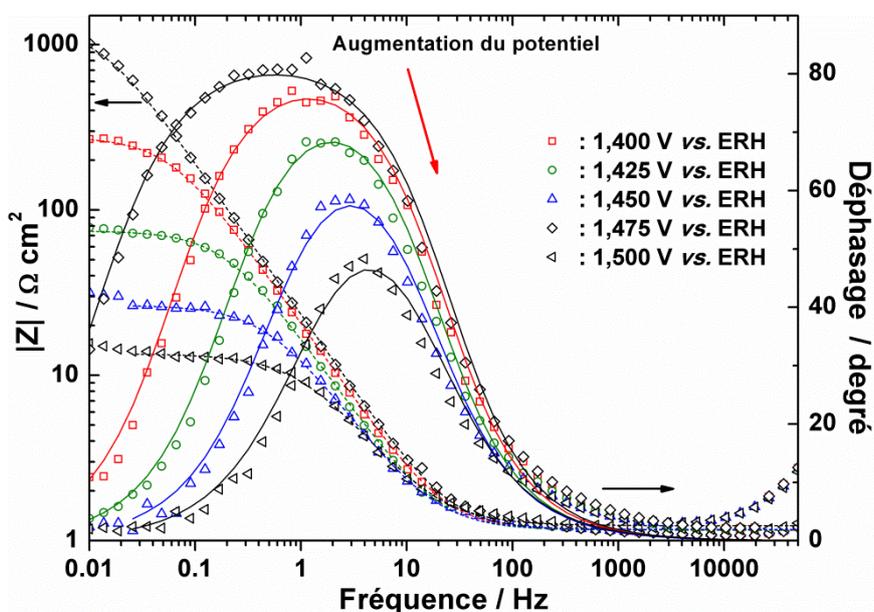


Figure 3.16 : Courbes de Bode en fonction du potentiel de mesure appliqué à 25 °C. Les courbes continues sont les ajustements des valeurs expérimentales obtenues en utilisant le circuit électrique équivalent.

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

Pour les hautes fréquences (> 10 kHz), comme le montre la **Figure 3.16**, des propriétés d'inductance apparaissent, et sont dues aux connections électriques. Pour l'ensemble des mesures entre 10 kHz et 10 mHz seulement un large pic est observé (**Figure 3.16** : diagramme de Bode exprimant le déphasage) ; cela indique qu'un seul procédé électrochimique avec transfert de charge a lieu durant le dégagement d'oxygène (les constantes de temps sont proches pour l'ensemble des transferts électroniques ayant lieu lors de la réaction). Pour les basses fréquences (< 100 mHz) lorsque le potentiel imposé est supérieur à 1,45 V vs ERH et les températures sont élevées, le signal est bruité, ce qui est certainement dû à la formation de bulles d'oxygène à la surface de l'électrode. De nombreux auteurs ont décrit dans la littérature l'observation de deux demi-cercles sur les diagrammes de Nyquist pour les potentiels correspondant au dégagement de l'oxygène. A contrario, un seul demi-cercle suivi d'une droite capacitive sont observés sur la zone non-faradique (de 0,05 à 1,2 V vs RHE). Ce demi-cercle présent dans les deux zones est un petit demi-cercle observable pour les hautes fréquences attribué à la contribution du film catalytique. Lorsqu'il est suivi d'un second demi-cercle pour les plus faibles fréquences, celui-ci est quant à lui généralement attribué au processus chimique de dégagement de l'oxygène [86] alors que la droite capacitive obtenue sur la zone de stabilité de l'oxyde (de 0,05 à 1,2 V vs RHE) est attribuée aux phénomènes de formation de la double couche. Bien qu'une série de mesure de précision ait été réalisée (100 points sur la même gamme de fréquences) elles n'ont pas permis l'observation de la contribution attribuée à la couche catalytique. Le détail de cette étude est présenté dans l'**Annexe : Spectroscopie d'impédance électrochimique**. La contribution du film catalytique n'intervient pas lors de nos mesures, mais doit être incluse dans le large demi-cercle obtenu [111]. Les résultats ont par la suite été modélisés avec des circuits équivalents électroniques afin de déterminer les principaux phénomènes intervenant à l'interface électrode/électrolyte. Dans la littérature de nombreux circuits équivalents ont été établis pour la réaction de dégagement de l'oxygène. La **Figure 3.17** présente les circuits équivalents les plus couramment utilisés.

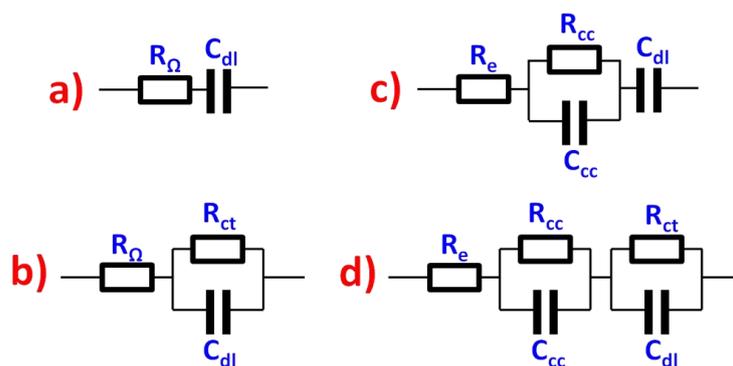


Figure 3.17 : Circuits équivalents électroniques utilisés lors des modélisations des résultats de cette étude.

Les éléments composant les différents circuits sont R_{Ω} , la résistance ohmique globale de la cellule comprenant la résistance de l'électrolyte et la résistance de la couche catalytique, R_e est la résistance de l'électrolyte, R_{cc} la résistance de la couche catalytique, R_{ct} la résistance de transfert de charge. C_{dl} est la capacité double couche et C_{cc} la capacité de la couche catalytique. Les circuits a et c sont caractéristiques pour la zone capacitive (zone de stabilité de l'oxyde) et les circuits b et d pour la zone faradique (zone de dégagement de l'oxygène). Ces circuits sont caractéristiques et sont les plus probants pour la réaction mise en jeu [144]. L'ensemble de ces circuits ont été utilisés pour les modélisations des mesures d'impédance obtenues (Annexe). Comme la contribution du film catalytique n'a pas été observée sur les diagrammes de Nyquist, les mesures réalisées avec le circuit équivalent d (présentées en Annexe), ont donné lieu à l'obtention de résultats peu cohérents. Les circuits retenus pour les travaux de cette thèse sont a et b.

Lors des procédures de modélisation, les résultats présentent une meilleure cohérence lorsque la capacité est remplacée par un élément à phase constante (EPC) dont le symbole est Q_{EPC} . Cet élément est souvent utilisé pour la modélisation de demi-cercle aplati dû à l'hétérogénéité et la rugosité de surface de l'électrode. Lors de l'utilisation du circuit a, $Q_{EPC(dl)}$ est donc la capacité du matériau catalytique alors qu'avec le circuit b, elle comprend la capacité double couche due à la polarisation de l'électrode et la capacité du matériau. R_{Ω} est l'intersection du demi cercle avec l'axe de réel, les valeurs sont de 1,16 ; 0,99 et 0,77 $\Omega \text{ cm}^2$ à 25, 40 et 60 °C respectivement. Ces valeurs indiquent que la résistance de la solution électrolytique et de la couche catalytique décroissent avec l'augmentation de la température. Les valeurs de R_{ct} , $Q_{EPC(dl)}$ et n obtenues lors des modélisations sont répertoriées dans le

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

Tableau 3.4. L'élément Q_{EPC} est égal à une capacité lorsque n est égal à 1 ; dans cette étude les valeurs trouvées sont proches de 0,9 pour l'ensemble des mesures. De ce fait Q_{EPC} permet une bonne évaluation des capacités ($F g^{-1}$). Toutefois, les valeurs de n diminuent avec l'augmentation des surtensions et de la température. Cela pourrait être dû au fait que l'oxygène formé bloque les sites actifs en surface de la couche catalytique et augmente ainsi la rugosité de surface, conduisant ainsi à l'obtention d'un demi-cercle plus aplati.

Tableau 3.4 : Paramètres obtenus lors des modélisations des diagrammes d'impédance expérimentaux à différents potentiels de dégagement d'oxygène et à différentes températures.

T (°C)	Potentiel (V vs ERH)	R_{ct} (Ωcm^2)	R_{ct} (Error%)	$Q_{EPC(alt)}$ ($F g^{-1}$)	n
25	1,400	1326,1	3,6	21,16	0,93
	1,425	276,4	1,9	23,93	0,92
	1,450	74,1	1,4	29,7	0,91
	1,475	26,9	1,5	38,86	0,88
	1,500	12,7	1,4	43,00	0,85
40	1,375	2530,6	4,4	17,88	0,93
	1,400	511,6	2,0	19,23	0,92
	1,425	121,2	1,5	23,25	0,92
	1,450	37,9	1,4	32,33	0,9
	1,475	15,7	1,4	41,18	0,88
	1,500	8,8	1,4	47,03	0,83
60	1,350	3678,4	6,9	14,05	0,92
	1,375	1100,6	3,2	13,04	0,91
	1,400	281,3	2,1	13,84	0,9
	1,425	81,5	1,7	16,09	0,89
	1,450	30,3	1,7	21,12	0,85
	1,475	15,2	1,8	23,78	0,82
	1,500	9,9	1,6	23,19	0,79

La mesure faite sur le domaine capacitif à 1,0 V vs ERH et à 25 °C a été modélisée avec le circuit équivalent a (**Figure 3.17**) qui est caractéristique de la formation d'une double couche électronique à l'interface électrode/électrolyte. La résistance ohmique est identique et

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

est de $1,16 \Omega \text{ cm}^2$ et la valeur de la capacité de $10,9 \text{ F g}^{-1}$, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par voltammétrie (cf. **3.1.1 Évaluation des capacités de l'oxyde de ruthénium**).

Les évolutions des différents paramètres sont présentées sur la **Figure 3.18**. La résistance de transfert de charge (R_{ct}) diminue lorsque la surtension et la température augmentent. Cette évolution de R_{ct} est en accord avec la cinétique d'une réaction électrochimique et la relation de Butler-Volmer. Néanmoins les capacités ont tendance à augmenter avec les surtensions du fait que la formation de la double couche soit plus conséquente sous l'effet de la polarisation de l'électrode. Par contre, l'effet de la température n'est pas clairement défini, probablement à cause des bulles d'oxygène présentes à l'interface. Celles-ci obstruent la surface et vraisemblablement les pores, réduisant en conséquence la surface électrocatalytique [91].

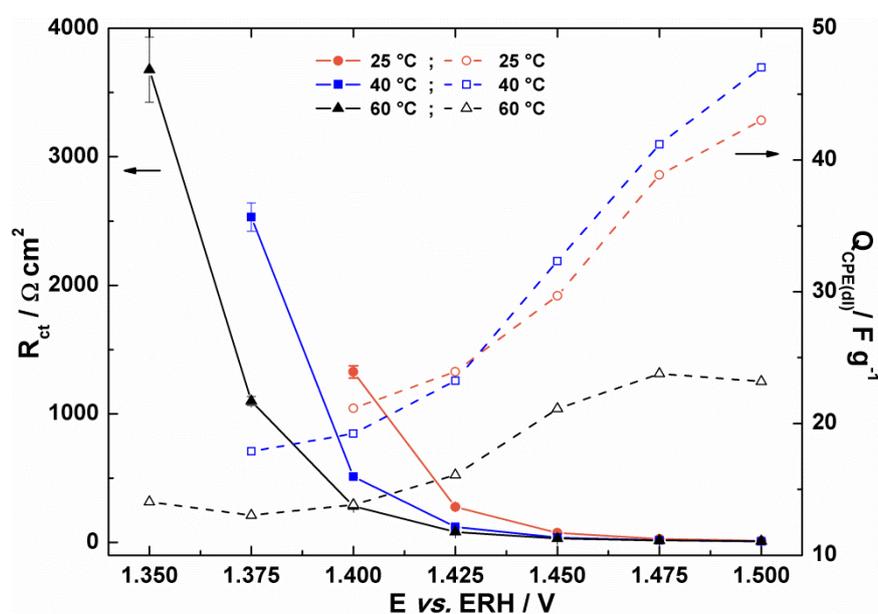


Figure 3.18 : Évolution de R_{ct} et $Q_{EP(dl)}$ en fonction du potentiel d'électrode appliqué à différentes températures ● 25 °C ; ■ 40 °C and ▲ 60 °C.

Les valeurs obtenues par les mesures d'impédance peuvent également être utilisées pour déterminer les pentes de Tafel. En accord avec la littérature [145-147] et comme la résistance de transfert de charge est proportionnelle au courant, les pentes de Tafel anodiques peuvent être obtenues pour chaque température par ajustement linéaire des points E vs. $\log(R_{ct}^{-1})$. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 3.19**, et ont été établis à partir des valeurs répertoriées (**Tableau 3.4**). Les valeurs des pentes de 48,5 ; 49,1 et 55,0 mV dec^{-1} ont

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

respectivement été obtenues à 25, 40 et 60 °C ; elles sont en parfait accord avec les résultats des études de polarisation linéaire (cf **3.2.1. Courbes de Tafel**). Les valeurs des pentes de Tafel augmentent avec la température, indiquant une modification de la cinétique de la réaction mais une conservation de l'étape limitante (R2).

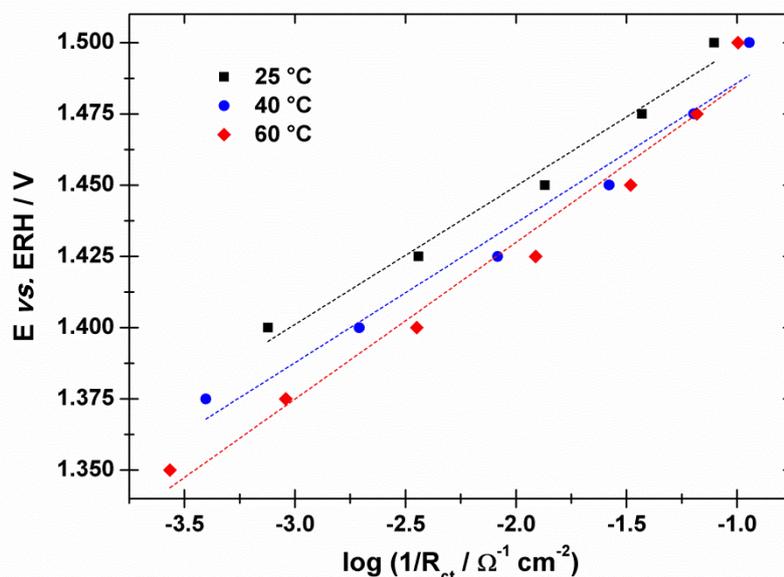


Figure 3.19 : Droites de Tafel de l'oxyde de ruthénium obtenues à partir des données des mesures d'impédance électrochimique en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

4. Caractérisation électrochimique en cellule d'électrolyse PEM

Les performances catalytiques de l'oxyde de ruthénium synthétisé ont été évaluées par des mesures en cellule complète d'électrolyse. Pour cela, des assemblages membrane électrodes (AMEs) ont été préparés avec du platine dispersé sur carbone commercial à 40 % massique (Tanaka) dans le compartiment cathodique et avec l'oxyde de ruthénium dans la couche anodique.

Les AMEs sont obtenus par la méthode de transfert, et les couches catalytiques anodiques sont préparées par pulvérisation à l'aide d'un aérographe. La reproductibilité lors de la formulation des AMEs est donc difficile et dépend fortement de l'expérimentateur. De plus, la pression de serrage de la cellule est un paramètre important pour les mesures et les comparaisons des résultats. De cette pression imposée dépendent les connections entre les différents éléments de la cellule ainsi que la résistance globale de l'AME. La pression devrait être déterminée et optimisée pour chaque mesure en fonction des couches catalytiques

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

formulées. Mais, cette mesure est difficile à réaliser au vu des quantités de matériaux synthétisés, cela nécessiterait de formuler plusieurs couches catalytiques et AMEs. Pour y remédier, une pression a été définie par de mesures réalisées antérieurement avec des matériaux similaires et a été appliquée pour l'ensemble des conceptions de cellule d'électrolyse. Avant chaque mesure, l'AME est activé selon un protocole bien établi, afin d'être appliqué sur chaque cellule d'électrolyse préalablement aux différentes mesures électrochimiques. Cette procédure se décompose en trois étapes:

- la première étape consiste en une mise en eau de la cellule d'électrolyse sur le banc de test durant une trentaine de minutes pour permettre une hydratation de l'assemblage. Cette étape s'opère à courant nul.
- la seconde étape consiste en l'activation de l'assemblage (mise en eau complète jusque dans les porosités de la membrane et activation des couches catalytiques) ; pour cela des densités de courant variables entre 0,5 et 2 A cm⁻² sont imposées de façon aléatoire sur de courtes durées.
- la troisième étape est une procédure d'activation ; lors de cette étape cinq montées et descentes en courant sont appliquées à la cellule allant de 0 à 2 A cm⁻² avec des pas de 15 minutes.

La procédure d'activation a été appliquée pour les deux assemblages présentés par la suite. En effet pour les études effectuées dans ces travaux sur l'oxyde de ruthénium, deux AMEs ont été élaborés et leurs caractéristiques sont les suivantes :

- le premier (AME-1) a un taux de chargement en oxyde de ruthénium de 1,2 mg cm⁻², et en platine de 0,18 mg cm⁻². A l'aide de cet assemblage les propriétés catalytiques ont été déterminées au travers de mesures de polarisation.
- le second (AME-2) a un taux de chargement en oxyde de ruthénium de 1,1 mg cm⁻², et en platine de 0,21 mg cm⁻² ; un test de durabilité a été effectué sur cet assemblage.

4.1. Mesure de polarisation en cellule d'électrolyse PEM

Avant les mesures de polarisation effectuées sur l'AME-1, une étude d'impédance a été réalisée à différentes densités de courant après la procédure d'activation, pour déterminer les

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

résistances de la cellule. Les mesures ont été effectuées à 0,04; 0,2 ; 1 et 2 A cm⁻² et les résultats sont présentés sur la **Figure 3.20**.

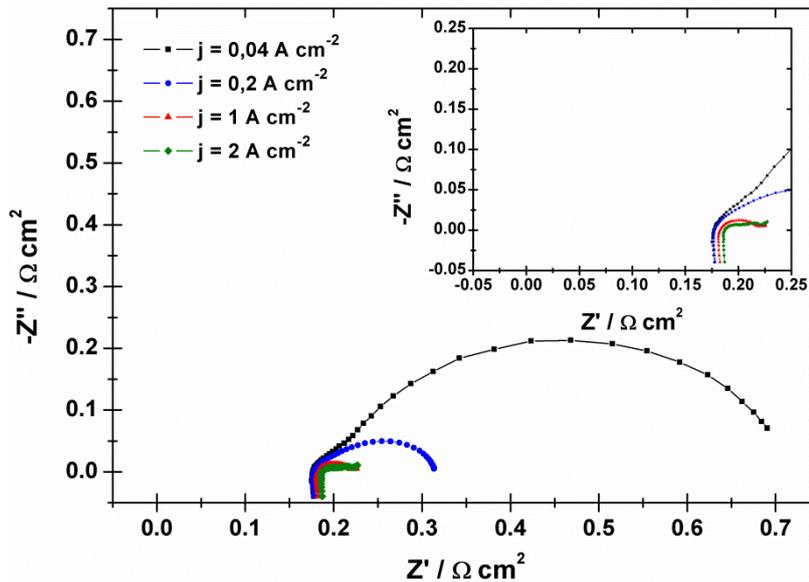


Figure 3.20 : Diagrammes de Nyquist obtenus par mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique en cellule d'électrolyse de 25 cm² à différentes densités de courant avant test électrochimique à pression et température ambiante.

Les formes des diagrammes de Nyquist obtenus sont caractéristiques des études de cellule d'électrolyse et semblables à ceux observables dans la littérature [53, 112, 121]. Deux contributions apparaissent : la première pour les hautes fréquences est souvent attribuée à la couche catalytique cathodique et la seconde pour les basses fréquences, à la couche catalytique anodique [148]. Toutefois, ces mesures ont été utilisées uniquement pour suivre l'évolution de la résistance de cellule et par conséquent aucune modélisation des courbes n'a été effectuée. Les valeurs obtenues sont de 175 ; 177,5 ; 182,5 et 187,5 mΩ cm² respectivement à 0,04; 0,2 ; 1 et 2 A cm⁻². Ces valeurs montrent que la méthode par transfert permet l'obtention d'AME de faibles résistances globales. La légère augmentation des résistances avec l'augmentation des densités de courant imposées provient probablement de la formation des bulles d'oxygène dans la porosité de la couche catalytique. Ces valeurs restent néanmoins inférieures à celles rapportées dans la littérature pour la formation d'AMEs similaires et étudiés dans les mêmes conditions [149].

Suite à ces mesures, les performances catalytiques de la cellule d'électrolyse ont été évaluées par des mesures de polarisation. Les mesures ont été effectuées à 60 et 80 °C sous

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

pression atmosphérique. Elles consistent en une montée et une descente en courant appliqué lors desquelles des densités de courant caractéristiques sont appliquées afin d'observer les évolutions de tension de cellule. La procédure de polarisation établie est rapide et chaque densité de courant est imposée pendant 2 minutes. Ce choix a été fait pour permettre l'obtention de résultats rapides sans perturber de façon significative les mesures durant le test de durabilité. Pour comparer les résultats, cette procédure a été appliquée pour l'ensemble des mesures de polarisation en cellule d'électrolyse. Les résultats obtenus lors de la descente en courant appliqué sont présentés sur la **Figure 3.21**. Les effets cinétiques induits par l'évolution de la température sont observables. Ainsi la réaction de dégagement d'oxygène débute à 1,45 et 1,4 V respectivement à 60 et 80 °C.

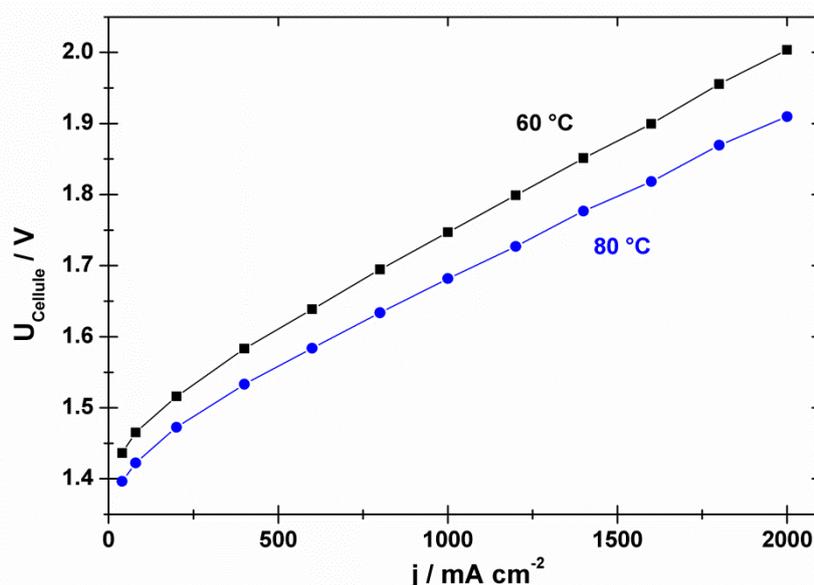


Figure 3.21 : Courbes de polarisation retour obtenues en cellule d'électrolyse de 25 cm² à 60 °C (■) et 80 °C (●) à pression atmosphérique sans correction de la chute ohmique.

Les tensions de cellule à 1 et 2 A cm⁻² ont été utilisées afin de comparer les performances avec celles rapportées dans la littérature. A 60 °C, la tension de la cellule d'électrolyse était de 1,74 V à 1 A cm⁻² et 2 V à 2 A cm⁻², alors que les valeurs ont diminué pour atteindre 1,68 et 1,9 V, respectivement à 1 et 2 A cm⁻² à 80 °C. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature dans des conditions expérimentales de pression et température similaires [90, 105, 123]. Toutefois, comme expliqué précédemment, il est difficile de comparer les résultats du fait que les conditions opératoires et les méthodes de formulation de l'AME diffèrent. Mais, en prenant en compte la nature du catalyseur

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

(RuO₂), le traitement thermique permettant son obtention, le taux de chargement anodique et les tensions de cellules à 1 A cm⁻², il peut être établi que le matériau oxyde obtenu dans ces travaux possède de bonnes propriétés catalytiques [66].

Les résistances de la cellule PEM peuvent également être mesurées à partir de la pente de la courbe pour des densités de courant élevées (> 1 A cm⁻²) afin de situer une zone où les potentiels sont fortement induits par la contribution ohmique. Néanmoins dans cette gamme de courant il y a aussi une contribution d'activation induite par la diffusion. Ainsi à 60 °C la résistance de la cellule est de 260 mΩ cm² et cette valeur décroît à 80 °C pour atteindre 233 mΩ cm². Les valeurs obtenues sont supérieures à celles déterminées par mesure d'impédance. Cette différence peut provenir de la procédure de polarisation rapide qui ne permet pas une stabilisation du potentiel aux différentes densités de courant imposées. Toutefois, elles restent cohérentes et semblables aux valeurs qui peuvent être calculées à partir de la littérature [112, 143].

4.2. Test de durabilité en cellule d'électrolyse PEM

Le principal objectif de ces travaux de thèse étant de proposer une étude de faisabilité de couplage de cellule d'électrolyse avec une source d'énergie électrique intermittente, un test de durabilité a été effectué en mode galvanodynamique à 80 °C avec l'AME-2, simulant une connexion de la cellule d'électrolyse à un panneau photovoltaïque. L'énergie appliquée a été programmée afin de correspondre à la production électrique lors d'une journée d'ensoleillement de quatorze heures. Les évolutions des tensions de cellule et des densités de courant en fonction du temps sont présentées sur la **Figure 3.22**. Sur cette même figure, la réponse en tension de la cellule a la même forme que les densités de courant imposées. Les variations rapides de courant ne semblent pas affecter les performances de la cellule d'électrolyse, la réponse étant instantanée.

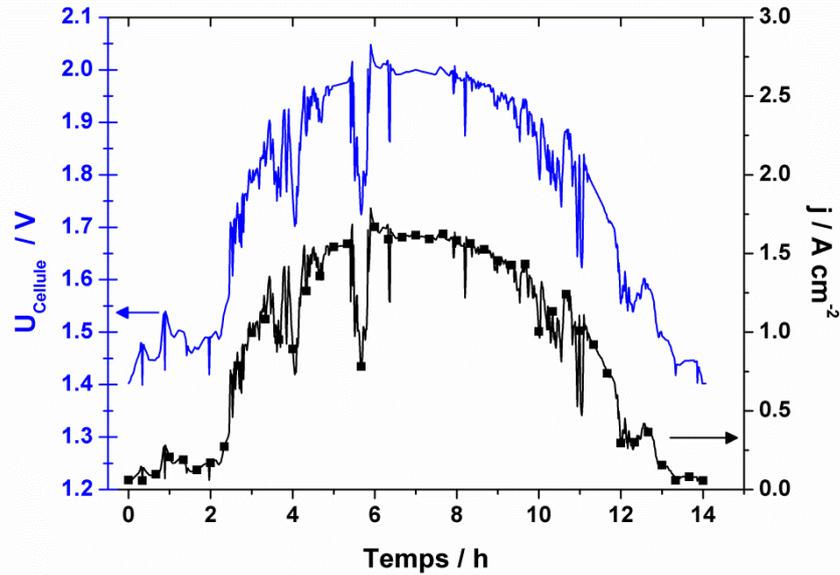


Figure 3.22 : Tension de cellule obtenue (—) et densité de courant imposée (■) durant la simulation de l'utilisation de la cellule d'électrolyse couplée à un panneau photovoltaïque à 80°C et à pression atmosphérique.

La procédure complète appliquée pour le test de durabilité comprend l'étape d'activation de la procédure de mise en eau de l'AME suivie de dix-neuf cycles solaires. L'évaluation des performances de l'électrolyseur en fonction du temps a été réalisée en enregistrant une courbe de polarisation rapide entre chacune de ces étapes de procédure. Les tensions obtenues à 1 et 2 A cm⁻² sont présentées sur la **Figure 3.23**. Les premiers et les seconds points en fonction du temps ont été obtenus avant et après l'étape d'activation, puis les suivants correspondent aux mesures entre chaque cycle solaire. La tension de cellule diminue après l'étape d'activation de l'AME, ce qui est certainement dû à l'hydratation jusque dans les porosités. Par contre les valeurs de tension de cellule sont supérieures à celles obtenues avec l'AME-1 (1,68 V à 1 A cm⁻² contre 1,81 V avec l'AME-2). La différence pourrait résulter des modifications dans le matériau RuO₂ survenues certainement lors de la formulation de l'AME et l'assemblage de la cellule. Globalement après l'étape d'activation, la tension de cellule croît sur les 300 heures de mesure. Les dégradations des performances de la tension de cellule PEM ont pu être calculées à partir du test de durabilité. Estimées sur une période de 300 heures, cette dégradation en tension correspond à 330 et 450 $\mu\text{V h}^{-1}$ respectivement à 1 et 2 A cm⁻².

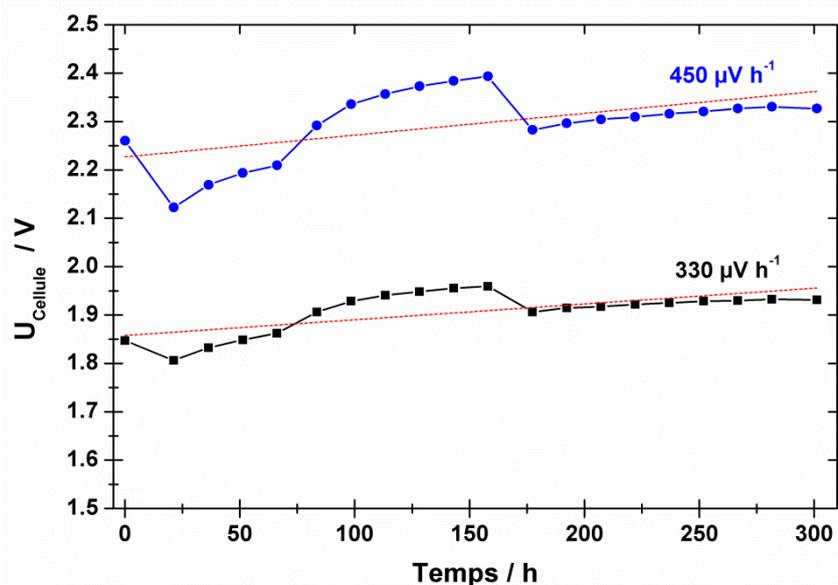


Figure 3.23 : Valeurs de tensions de cellules obtenues lors du test de durabilité de la cellule d'électrolyse couplée à un panneau photovoltaïque à 1 A cm^{-2} (■) et 2 A cm^{-2} (●) à 80 °C et à pression atmosphérique

Afin de compléter cette étude, les propriétés catalytiques des matériaux composant la cellule ont été évaluées au cours de ce test par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ou des mesures de voltammétrie cyclique. Ainsi par impédance, la résistance de la cellule est de $300 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ après l'étape d'activation de l'AME et augmente jusqu'à $345 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ à la fin des 300 heures de mesure. Ces valeurs sont en accord avec l'augmentation de la tension de cellule mais il est difficile de déterminer les causes exactes de cette évolution de performance. Les courbes de polarisation aux mêmes moments ont permis de déterminer des résistances de $318 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ et $394 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, respectivement. La résistance croît également et l'écart de valeur entre les deux techniques de mesure utilisées est toujours observé. Les mesures de voltammétrie effectuées sur la couche catalytique anodique et présentées sur la **Figure 3.24** ont été effectuées en système deux électrodes durant lesquelles la couche catalytique cathodique sert de contre électrode et d'électrode de référence.

La forme des voltammogrammes obtenus est caractéristique de l'oxyde de ruthénium cependant les densités de courant ont diminué durant le test. Cette diminution est significative d'une perte de matériau actif qui est probablement une cause de la dégradation de la tension de cellule. Il est difficile de déterminer les phénomènes ayant occasionné la perte de matériau actif. Elle peut être due à la dissolution des oxydes de surface de la couche catalytique

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

souvent décrite dans la littérature [66, 75, 93, 150, 151]. La perte de masse pourrait également provenir de la formation de RuO_4 [151] et/ou d'un dégagement d'oxygène intense qui pourrait être la cause du décrochement partiel de la couche catalytique. En conclusion RuO_2 synthétisé au laboratoire possède de bonnes propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement de l'oxygène, mais il montre une instabilité sur une longue durée.

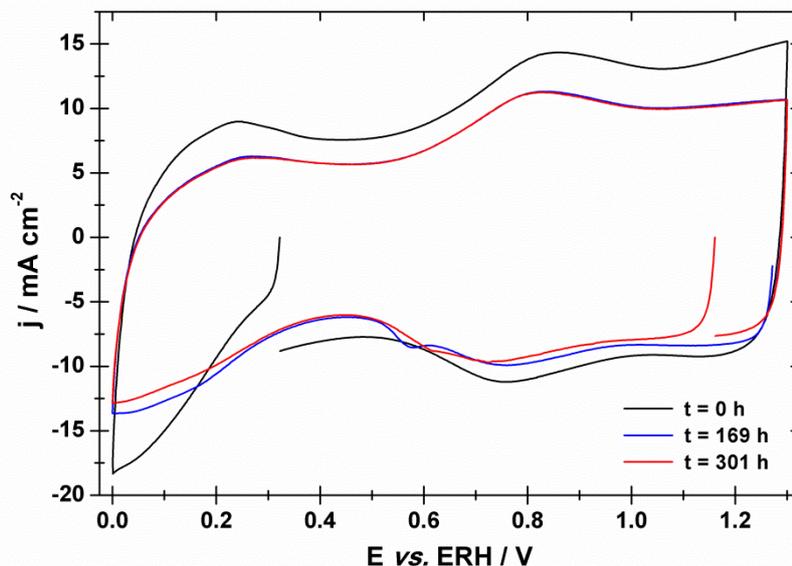


Figure 3.24 : Evolution des mesures de voltammétrie cycliques de la couche catalytique anodique de la cellule d'électrolyse (25 cm^2) lors du test de durabilité.

5. Conclusion

La synthèse d'oxyde de ruthénium par hydrolyse -précipitation en milieu éthanol permet l'obtention d'une quantité importante de catalyseur ($> 150 \text{ mg}$) pour la production de dihydrogène et dioxygène dans un système électrolyseur PEM. Pour cela, un traitement thermique approprié a été effectué sur une phase hydroxyde intermédiaire afin d'obtenir un matériau oxyde sous forme de poudre sans présence de sous produits ou d'oxydes hydratées. Les mesures de diffraction des rayons X et les analyses MET ont montré que le matériau obtenu est cristallin, de structure quadratique avec de petite taille de cristallite (14,5 nm) et des tailles de particules comprises entre 20 et 200 nm. Les propriétés de RuO_2 tels que une capacité spécifique de $12,85 \text{ F g}^{-1}$, et une accessibilité de 85 % des sites actifs ont été évalués à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ par de différentes mesures électrochimiques en cellule à trois électrodes. Les valeurs cinétiques telles que une valeur de pente de Tafel de 49 mV dec^{-1} , et une densité de courant

Chapitre III : L'oxyde de Ruthénium

d'échange de $8,4 \cdot 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ ont révélé que la réaction de dégagement de l'oxygène avait une cinétique lente et était limitée par la seconde étape du mécanisme de réaction, qui est le second transfert électronique généré lors de la désorption du second protons de l'intermédiaire réactionnel formé en surface de la couche catalytique. Les tests en cellule d'électrolyse PEM ont révélé une bonne activité catalytique du RuO_2 . Ainsi dans une cellule de 25 cm^2 , la tension est 1,68 de 1 A cm^{-2} et $80 \text{ }^\circ\text{C}$. De plus une étude de durabilité dans des conditions d'utilisation réelles, c'est-à-dire lorsque l'électrolyseur est alimenté par une source d'énergie intermittente a démontrée de bonnes performances. Toutefois, la dégradation de la tension a été évaluée à $330 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$ à 1 A cm^{-2} à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et a été accompagnée d'une variation de la résistance de la cellule et d'une modification de la couche catalytique. Ces variations sont très certainement dues à une instabilité du catalyseur dans le temps qui conduit à l'augmentation des surtensions. Une amélioration de la stabilité de ce matériau anodique s'avère donc nécessaire. Elle pourra être obtenue par exemple par l'ajout de manière appropriée d'un second oxyde métallique tel que IrO_2 afin de stabiliser l'oxyde de ruthénium. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

**Chapitre IV : Élaboration et
caractérisations des oxydes mixtes à
base de ruthénium et d'iridium**

Ce chapitre est consacré à l'élaboration d'oxydes mixtes à base de ruthénium et iridium de taille nanométrique par la méthode d'hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol élaborée au sein du laboratoire de Poitiers au cours de cette thèse. Les procédures d'analyse établies pour la caractérisation de l'oxyde de ruthénium ont été réalisées sur les oxydes synthétisés afin de déterminer les modifications apportées par l'ajout de l'oxyde d'iridium à l'oxyde de ruthénium.

De la même manière que pour l'oxyde de ruthénium, ces matériaux ont d'abord été caractérisés par diverses techniques physico-chimiques afin de déterminer leur structure, leur morphologie et leur composition. Puis, les propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement de l'oxygène ont été évaluées par des mesures électrochimiques. Des tests en système électrolyseur PEM ont également été réalisés. Et enfin, un test de longue durée a été réalisé sur le catalyseur le plus prometteur.

1. Élaboration des oxydes mixtes

Le protocole établi pour l'élaboration de l'oxyde de ruthénium a été utilisé et adapté à la préparation des oxydes mixtes à base de ruthénium et d'iridium. La voie synthèse a été appliquée pour différentes compositions nominales d'oxydes de type $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ avec x la fraction molaire de l'élément ruthénium constitutif du matériau.

Dans un premier temps des solutions d'éthanol contenant les sels métalliques ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et/ou $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) avec une concentration métallique totale de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ont été préparées. Après homogénéisation de celles-ci dans un bain aux ultrasons, les couleurs des solutions sont différentes selon la composition. La solution contenant uniquement le ruthénium était brune claire translucide, celle contenant seulement l'iridium était jaune translucide et quand les deux sels précurseurs sont présents, les solutions sont de couleurs intermédiaires par rapport à celles des deux sels seuls. Ensuite, lors de l'ajout de la solution ammoniacale (NH_4OH), une formation de particules noires en suspension a lieu instantanément. L'ajout de la base est ensuite effectué jusqu'à atteindre un pH de 11. Ce pH est maintenu pendant deux heures pour que la réaction de formation des hydroxydes soit totale. Les particules d'hydroxydes formées ont été récupérées après une étape de décantation. Les surnageants récoltés sont de couleurs rouge, jaune et brun translucide, respectivement pour les synthèses de RuO_2 , IrO_2 et $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$. Les hydroxydes métalliques sont alors placés

dans des nacelles en porcelaine pour évaporer dans un premier temps les traces de solvant (éthanol) ; les nacelles sont ensuite placées dans un four de calcination pour effectuer le traitement thermique tel qu'il a précédemment été décrit. Les matériaux ainsi obtenus sont sous forme de poudres noires dont les analyses physicochimiques et les mesures électrochimiques seront effectuées sans autre traitement.

2. Caractérisations physico-chimiques

2.1. Structures cristallographiques des oxydes mixtes

Les oxydes de ruthénium et d'iridium ont la même structure cristalline (structure quadratique). De plus les rayons ioniques de Ir^{4+} et Ru^{4+} sont très proches, 0,625 Å et 0,62 Å respectivement. Par conséquent, les paramètres de maille cristalline de ces deux oxydes sont très proches. Les diffractogrammes obtenus pour différents échantillons sur la gamme angulaire de 20 à 70 ° avec un pas de 0,033 ° et un temps d'accumulation de 480 secondes sont présentés **Figure 4.1**. Les diffractogrammes des oxydes mixtes de ruthénium et iridium sont comparés à ceux obtenus pour les oxydes monométalliques préparés en suivant la même procédure. Les oxydes RuO_2 et IrO_2 présentent chacun les pics caractéristiques de la structure quadratique et l'ensemble des pics apparaissent aux mêmes angles de diffraction du fait de leurs structures cristallines similaires. Comme on peut le voir sur la **Figure 4.1**, les pics de diffraction des oxydes mixtes sont identiques à ceux des matériaux monométalliques et sont donc caractéristiques de la structure cristalline quadratique. La présence de pics bien définis pour l'ensemble des oxydes synthétisés indique que les échantillons sont cristallins. Ces pics ont été indexés à l'aide des fiches JCPDS des oxydes monométalliques ; ils appartiennent tous à la structure RuO_2 et/ou IrO_2 . Aucun pic caractéristique de l'iridium ou du ruthénium métallique n'a été observé. Les pics les plus intenses à 28 ; 35 et 54 ° correspondent aux plans cristallographiques (110) ; (011) et (121) respectivement. Pour ces angles caractéristiques, un pic unique est présent sur les diffractogrammes des oxydes mixtes, aucun dédoublement de pic ou épaulement sur un des côtés n'a été observé. Toutefois, un déplacement du pic de diffraction (110) à 28 ° en fonction de la composition de l'oxyde est visible sur la figure incrustée (**Figure 4.1**).

Cette modification angulaire peut s'expliquer de deux manières :

- la synthèse conduit à l'obtention d'un mélange d'oxydes ; de ce fait les angles de diffraction des pics cristallographiques sont pour chacun une moyenne en fonction de la répartition des deux oxydes dans l'échantillon.
- la synthèse conduit à la formation d'un oxyde mixte ; ainsi lors de la synthèse il se peut qu'il y ait eu substitution d'un des deux métaux par le second dans la structure cristalline, ce qui modifierait le paramètre de maille.

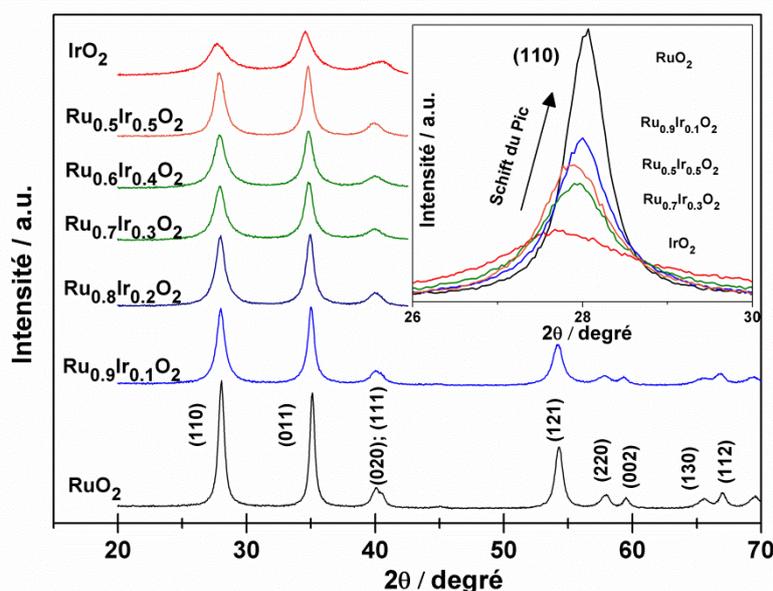


Figure 4.1 : Diffractogrammes des oxydes mixtes à base de ruthénium et iridium synthétisés par hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol. Figure incrustée : Zoom sur la gamme 2θ de 26 à 30 ° (pic (110)).

De plus, la largeur globale des pics de diffraction de grande intensité ainsi que leur largeur à mi-hauteur augmentent avec la teneur en iridium. Cela indique non seulement que les matériaux sont cristallins, mais que la taille des domaines cristallins varie en fonction de la composition. Du fait que la température de cristallisation de RuO_2 soit inférieure à celle de IrO_2 , la taille des cristallites devrait diminuer dans les oxydes mixtes avec l'augmentation de la quantité de IrO_2 . Pour les matériaux synthétisés, il est impossible de « déconvoluer » les diffractogrammes pour observer les effets de la substitution de l'oxyde de ruthénium par l'oxyde d'iridium. Les tailles moyennes des cristallites des oxydes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ (avec $x = 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,7 ; 0,6 ; 0,5 ; 0,3$ et 0) ont alors été estimées en utilisant l'équation de Debye

Chapitre IV : Les oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$

Scherrer avec la largeur à mi-hauteur des pics (110). Les résultats sont répertoriés dans le **Tableau 4.1**.

Tableau 4.1 : Tailles moyennes des cristallites et surfaces spécifiques obtenues pour les oxydes mixtes à base de ruthénium et d'iridium.

	DRX	BET
	Taille moyenne des cristallites (nm)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
RuO₂	14,9	33,7
Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂	10,5	53,3
Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂	9,3	58,5
Ru_{0,7}Ir_{0,3}O₂	7,6	53,3
Ru_{0,6}Ir_{0,4}O₂	7,2	54,0
Ru_{0,5}Ir_{0,5}O₂	8,5	46,7
Ru_{0,3}Ir_{0,7}O₂	7,5	56,9
IrO₂	4,4	86,4

Comme on peut le voir, les tailles moyennes des cristallites sont de 4,4 et 14,5 nm respectivement pour IrO₂ et RuO₂ et les valeurs pour les oxydes mixtes ont tendance à diminuer avec l'augmentation du taux de substitution de l'oxyde de ruthénium. Ces phénomènes sont sans doute liés aux températures de cristallisation de ces deux oxydes. Cette analyse est complétée par le calcul des paramètres de maille avec la relation de Bragg sur les pics de diffraction (110) ; (011) ; (121) et (002). Les résultats obtenus sont présentés **Figure 4.2**. Comme on peut le voir, les valeurs des paramètres a et c augmentent avec la teneur d'iridium dans l'oxyde mixte. Cette observation est en accord avec les deux possibilités de matériaux que l'on pourrait potentiellement obtenir par cette voie de synthèse. Les évolutions des différents paramètres (taille de domaine cristallin, paramètre de maille) ainsi que l'observation d'un unique pic pour chaque angle de diffraction, permettent de conclure que l'hydrolyse par co-précipitation conduit à l'obtention d'une phase oxyde composée d'un mélange de RuO₂ et IrO₂, ces deux composants ayant des contacts intimes. Il est également possible qu'il y ait des substitutions partielles d'un métal par le second conduisant à la formation d'oxyde mixte localement [85, 96].

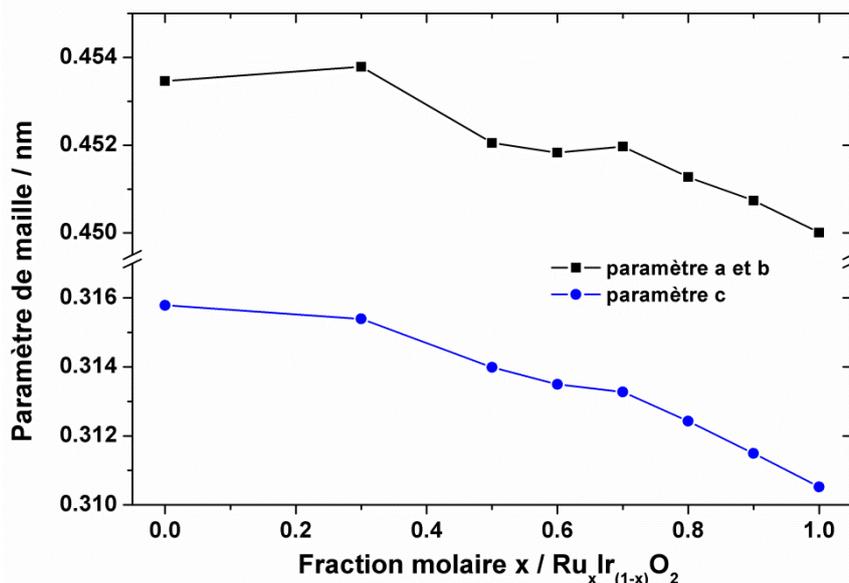


Figure 4.2 : Évolution des paramètres de maille (■ : a=b et ● : c) en fonction de la fraction molaire nominale des oxydes mixtes à base de ruthénium et iridium.

2.2. Morphologies des oxydes mixtes

Les oxydes d'iridium et de ruthénium sont les matériaux catalytiques ayant les meilleures propriétés catalytiques répertoriées pour la réaction de dégagement de l'oxygène. Cependant, pour obtenir les meilleures performances catalytiques, la distribution de taille des particules doit être la plus homogène possible sur l'intégralité de l'échantillon ; les particules doivent être de petite taille pour avoir un grand nombre de sites actifs disponibles pour la réaction catalytique envisagée. Pour toutes ces raisons la voie de synthèse a été élaborée avec une seule étape de calcination afin d'éviter les phénomènes de frittage. Des analyses de microscopie électronique en transmission ont dans un premier temps été effectuées sur les deux catalyseurs monométalliques afin d'observer leurs morphologies et les tailles moyennes de particule. Les clichés MET **Figure 4.3** à différentes échelles montrent que l'aspect des deux matériaux diffère. Les deux oxydes sont composés de particules agrégées, comme on peut le voir sur le plus faible grossissement. La taille moyenne des particules est plus grande pour l'oxyde de ruthénium que pour l'oxyde d'iridium. Les particules sont de tailles variées pour RuO_2 (10 à 200 nm) et mieux définies aux travers des clichés à fort grossissement. Les analyses à plus forts grossissements pour IrO_2 révèlent que les particules sont plus fortement agrégées et peut-être même agglomérées ; leur taille est difficilement observable. Ces

différences proviennent certainement de la différence de température de cristallisation des deux oxydes.

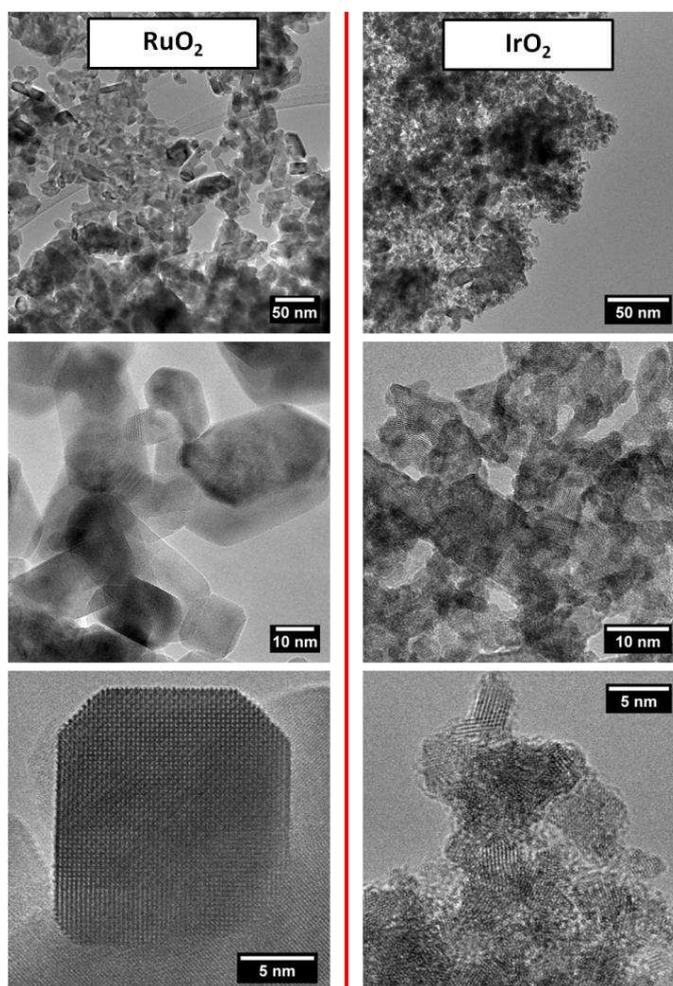


Figure 4.3 : Images TEM des oxydes monométalliques obtenus par hydrolyse par précipitation en milieu éthanol.

Par la suite des analyses ont également été effectuées sur différents échantillons d'oxydes mixtes afin d'observer les effets de la substitution du ruthénium par l'iridium lors de la synthèse. Quelle que soit la composition l'aspect des poudres catalytiques et la forme des particules sont très similaires. Les clichés obtenus à différentes échelles pour le $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$ sont présentés **Figure 4.4**. Pour certaines mesures des analyses EDS ont également été effectuées. Comme on peut le voir sur le cliché a, l'échantillon est composé d'agrégats de particules. Ce type de structure est souvent présenté dans la littérature pour des matériaux non supportés [53, 112]. L'aspect général du matériau catalytique est intermédiaire de ceux observés pour les oxydes monométalliques. Il y a des zones où les particules sont fortement

agrégées et leurs formes et tailles sont difficilement observables (cliché a), et d'autres zones où les particules sont de tailles plus importantes et de formes parallélépipédiques (clichés b et c). Les agrégats obtenus seront dispersés lors de l'homogénéisation des encres catalytiques aux ultrasons.

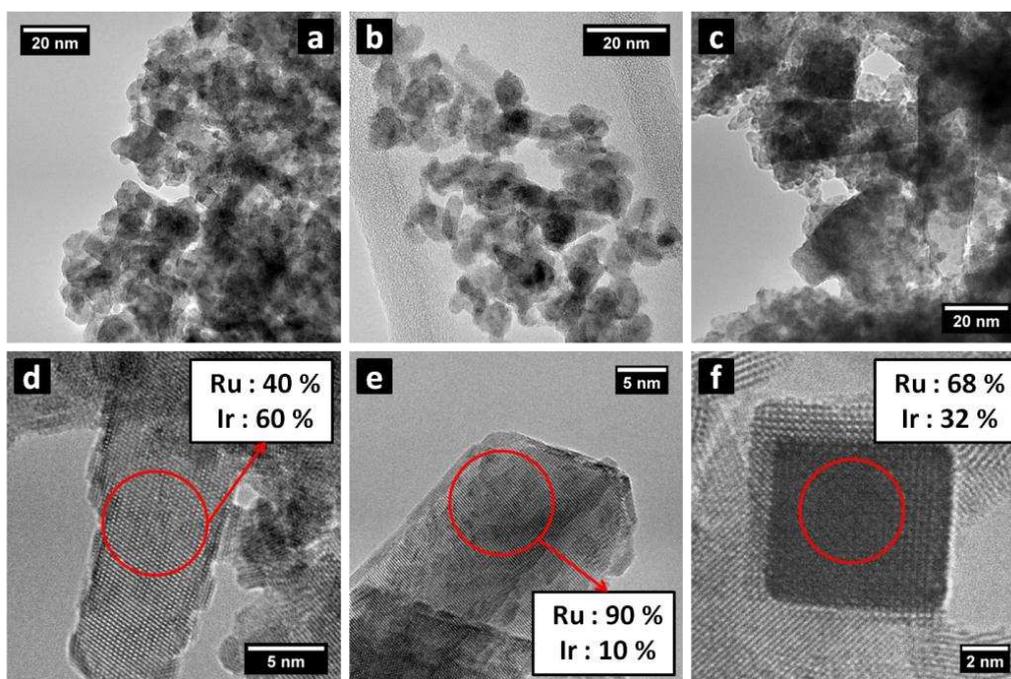


Figure 4.4 : Images TEM de l'oxyde mixte $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$ obtenu par hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol

Les analyses EDS effectuées sur différents agrégats ont révélé que l'élément oxygène était présent sur l'ensemble du matériau catalytique, confirmant ainsi que celui-ci est sous forme oxyde. Toutefois, il est difficile d'établir la stœchiométrie du matériau du fait que des pollutions peuvent avoir lieu lors de la formulation de la grille MET. Globalement, sur l'ensemble du matériau, l'oxygène est en sur-stœchiométrie. Les études EDS ont principalement été utilisées pour la détection des deux métaux (Ir et Ru). Les composés métalliques de ruthénium et d'iridium ont été détectés localement sur les mêmes agrégats et les mêmes particules (clichés d, e et f). Pour certaines régions les pourcentages sont très proches des pourcentages nominaux choisis lors de la synthèse (cliché f), et en fonction des régions analysées, les pourcentages varient autour de ces valeurs nominales (cliché d et e). Ces mesures sont en accord avec les analyses DRX puisqu'elles confirment qu'un mélange homogène d'oxyde est obtenu par hydrolyse par co-précipitation, du fait que les deux métaux composant les oxydes soient présents sur les mêmes agrégats (cliché d et e). Il y a également

possibilité de formation d'oxydes mixtes localement car les deux métaux sont présents sur les mêmes particules (cliché f). De plus comme on peut le voir sur les images d et e, il semble que de petites particules soient présentes sur les particules les plus grandes. Il se peut donc que cette synthèse en une étape conduise localement à une structuration particulière, favorisant ainsi les contacts intimes entre les deux phases oxydes.

Les surfaces externes des catalyseurs mixtes à base de ruthénium et iridium ont été évaluées par mesures BET. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 4.1**. Les surfaces spécifiques sont proches de 33 et 86 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pour le RuO_2 et le IrO_2 respectivement, en accord avec des valeurs rapportées dans la littérature [58, 152]. Des valeurs intermédiaires ont été obtenues pour l'ensemble des oxydes mixtes. Quelle que soit la composition, la surface BET est proche de 55 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, ce qui est supérieur aux valeurs rapportées par Baglio et al. [87]. L'addition d'une petite quantité d'iridium augmente la surface spécifique de l'oxyde mixte et ensuite la surface reste quasi constante quelle que soit la composition. Les résultats obtenus par mesures BET sont en accord avec ceux obtenus par analyse DRX. Ainsi lorsque la surface spécifique des oxydes mixtes augmente, la taille moyenne des domaines cristallins diminue, comme on peut le voir **Figure 4.5**.

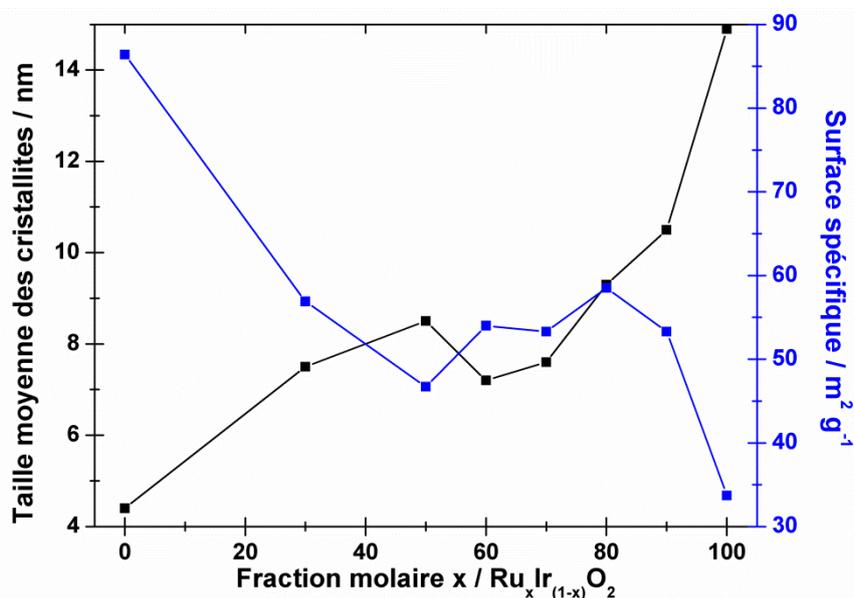


Figure 4.5 : Évolution des tailles moyennes des cristallites et des surfaces spécifiques des oxydes mixtes en fonction des fractions molaires nominales en ruthénium.

2.3. Composition chimique des oxydes mixtes

Les compositions atomiques métalliques des catalyseurs mixtes synthétisés ont été déterminées par mesures de spectroscopie de fluorescence X sur des masses de catalyseurs supérieures à 100 mg. Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage massique pour les deux éléments métalliques. Ces valeurs permettent de déterminer les pourcentages molaires de chaque élément composant les oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ à l'aide des masses molaires atomiques des éléments métalliques. Les résultats obtenus ont permis de comparer les valeurs des compositions des matériaux oxydes obtenus après synthèse par rapport aux compositions nominales. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 4.2**. Les valeurs mesurées sont proches des valeurs nominales. Toutefois la composition réelle en ruthénium est toujours supérieure à la composition nominale. La différence entre les pourcentages nominaux et réels augmente avec la teneur en iridium. Les légères différences observées peuvent provenir de perte de matière ayant lieu lors de la synthèse particulièrement durant l'étape de décantation (des hydroxydes ayant pu rester dans le surnageant) ou lors de l'étape de récupération des poudres après calcination. Les résultats électrochimiques qui suivront, seront exprimés en fonction des pourcentages molaires mesurés lors des études comparatives.

Tableau 4.2 : Pourcentages molaires obtenus par spectroscopie de fluorescence X pour les catalyseurs bimétalliques à base de ruthénium et d'iridium.

	Pourcentage molaire (% mol)	
	Ruthénium	Iridium
RuO₂	100,0	0,0
Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂	94,3	5,5
Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂	85,1	14,9
Ru_{0,7}Ir_{0,3}O₂	72,8	27,2
Ru_{0,6}Ir_{0,4}O₂	69,1	30,9
Ru_{0,5}Ir_{0,5}O₂	61,9	38,2
Ru_{0,3}Ir_{0,7}O₂	47,2	52,8
IrO₂	0,0	100,0

3. Caractérisation électrochimique en cellule à trois électrodes

3.1. Voltammétrie cyclique

Le comportement électrochimique des oxydes synthétisés a d'abord été évalué par des mesures de voltammétrie cyclique sur le domaine de stabilité de l'électrolyte support (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), c'est-à-dire entre 0,05 et 1,2 V vs ERH. Les voltammogrammes des oxydes monométalliques sont présentés **Figure 4.6a**. Ils ont les formes caractéristiques de RuO_2 et IrO_2 souvent décrites dans la littérature avec les changements de nombre d'oxydation des métaux durant les variations de potentiel [77, 90, 153].

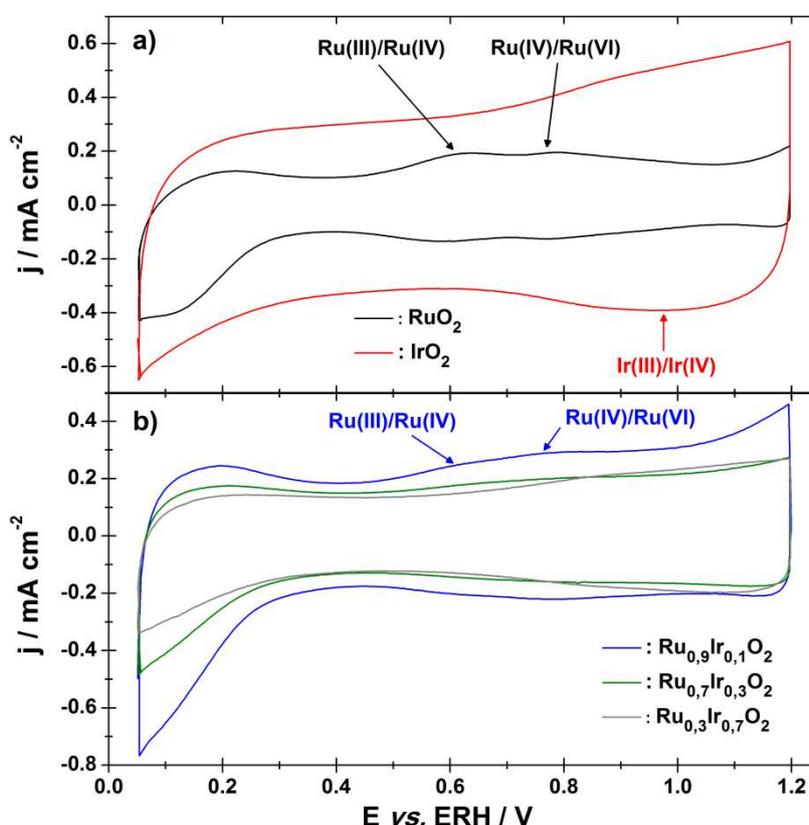


Figure 4.6 : Voltammogrammes des oxydes monométalliques (RuO_2 et IrO_2) (a) et des oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($x = 0,9 ; 0,7 ; 0,3$) (b) en milieu support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et à 20 mV s^{-1} .

L'étude portant sur le voltammogramme de l'oxyde de ruthénium a été décrite dans le chapitre précédent. Les pics anodiques et cathodiques à 0,6 et 0,8 V vs ERH montrent que les réactions sont réversibles, et attribués aux transitions redox Ru(III)/Ru(IV) et Ru(IV)/Ru(VI) . Par comparaison, sur le voltammogramme de l'oxyde d'iridium, il y a seulement un large pic

anodique qui débute à 0,9 V vs ERH et un pic cathodique présent au même potentiel qui indiquent que la réaction ayant lieu est réversible. Du fait que le potentiel d'abandon de l'électrode avant la mesure était de environ 0,8 V vs ERH, la réaction réversible a été attribuée à la transition métallique Ir(III)/Ir(IV) comme cela a déjà été décrit dans la littérature par Alves et al. [118] et Mattos-Costa et al. [80].

Pour les matériaux mixtes, la forme des voltammogrammes est moins bien définie puisque les contributions faradiques des changements de nombre d'oxydation du ruthénium et de l'iridium se superposent. Les pics ne sont pas clairement distinguables, excepté pour le catalyseur $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ pour lequel les changements de nombre d'oxydation du ruthénium sont visible comme on peut le voir **Figure 4.6b**. Pour l'ensemble des catalyseurs, le pic cathodique à bas potentiel (inférieur à 0,3 V vs ERH) attribué à l'insertion et l'adsorption des atomes d'hydrogène dans le réseau d'oxyde ainsi que dans les joints de grains, a été observé [97].

3.1.1. Évaluation des capacités

Les capacités des matériaux synthétisés ont été mesurées afin d'examiner les capacités des couches catalytiques à former une double couche et accumuler des charges à l'interface électrode/électrolyte. Les capacités spécifiques (en F g^{-1}) ont été obtenues par intégration des voltammogrammes entre 0,4 et 1,1 V vs ERH pour différentes vitesses de variation linéaire de potentiel. De la même manière que lors de l'étude réalisée sur l'oxyde de ruthénium, seule la contribution capacitive des matériaux a été prise en compte. Pour le même matériau et à la même vitesse de variation linéaire de potentiel, les capacités anodiques et cathodiques ont des valeurs très proches. Et pour l'ensemble des mesures sur chaque catalyseur, le ratio entre les capacités anodique et cathodique est supérieur à 0,9, ce qui indique que la constitution de la double couche lors de la variation positive du potentiel est identique à sa reconstitution lors de la variation négative du potentiel. Les valeurs ont donc été moyennées et présentés **Figure 4.7**.

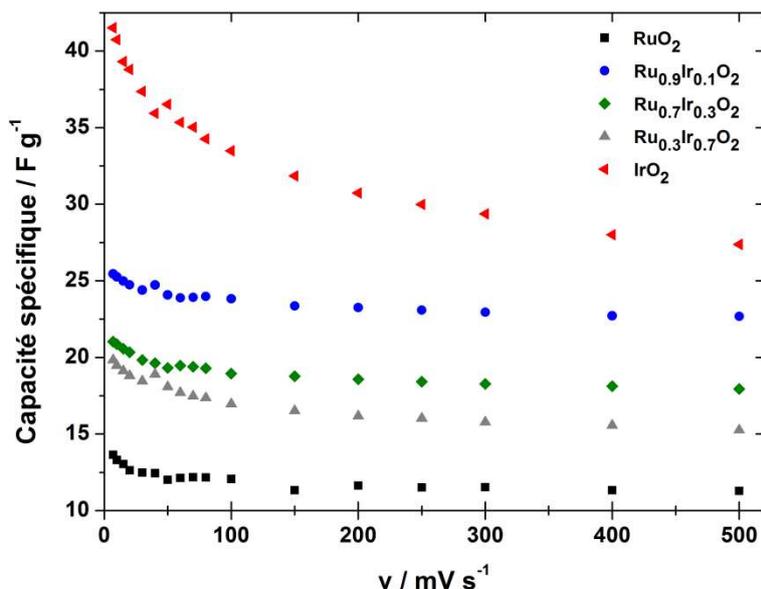


Figure 4.7 : Évolution des capacités spécifiques moyennées en fonction de la vitesse de variation linéaire de potentiel pour les catalyseurs oxyde $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Pour l'ensemble des catalyseurs, la même évolution des capacités est observée. Avec l'augmentation de la vitesse de variation linéaire de potentiel, les capacités spécifiques diminuent, ce qui est dû aux phénomènes de diffusion des réactifs jusqu'aux sites catalytiques de la couche oxyde de l'électrode de travail lors de l'application d'un champ électrique et d'une variation de potentiel. Les valeurs de capacité se stabilisent pour les grandes vitesses de variation linéaire de potentiel, indiquant que la réaction d'accumulation des charges a lieu seulement en surface du matériau d'électrode [60]. Par contre, l'évolution dégressive des capacités est plus conséquente pour l'oxyde d'iridium. Certains matériaux comme $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ ont des capacités beaucoup plus stables, révélant que la formation de la double couche est peu influencée par la vitesse de variation linéaire de potentiel appliquée. Comme on peut le voir **Figure 4.8** et en accord avec les mesures faites en voltammétrie, les capacités spécifiques de IrO_2 sont supérieures à celles de RuO_2 à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 10 mV s^{-1} , tandis que les valeurs des capacités des oxydes mixtes sont intermédiaires. Il semble que l'ajout d'une petite quantité d'oxyde d'iridium dans l'oxyde de ruthénium augmente les valeurs des capacités spécifiques sans affecter la stabilisation à de grandes vitesses de variation linéaire de potentiel. Par contre un ajout plus conséquent n'apporte pas un effet notable qui tendrait à rapprocher les valeurs des capacités de celles de IrO_2 .

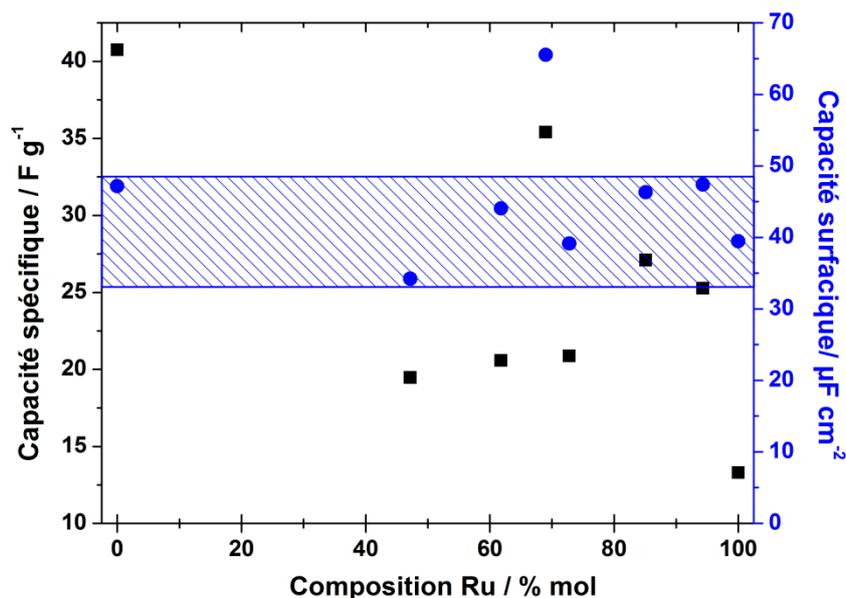


Figure 4.8 : Évolution des capacités spécifiques et surfaciques mesurées à 10 mV s^{-1} en fonction de la composition molaire en ruthénium mesurée des oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ en milieu support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les capacités ont également été normalisées par les surfaces spécifiques mesurées par BET. Les résultats obtenus pour la vitesse de variation linéaire de potentiel de 10 mV s^{-1} sont présentés **Figure 4.8**. L'évolution des capacités surfaciques ne suit pas la même évolution que celle des capacités spécifiques en fonction de la composition de l'oxyde. Cette normalisation avec la surface spécifique semble donner une certaine stabilité aux valeurs de capacité. La différence entre les valeurs des capacités spécifiques de IrO_2 et de RuO_2 représente 66,0 % de la valeur obtenue pour l'oxyde d'iridium, alors que cette différence est de 13,5 % dans le cas des capacités surfaciques. Au travers de cette mesure, il semble que les capacités des matériaux synthétisés soient dépendantes des surfaces spécifiques. Afin de vérifier cette hypothèse, l'évolution des capacités des oxydes mixtes a été évaluée en fonction de la surface spécifique des oxydes (**Figure 4.9**).

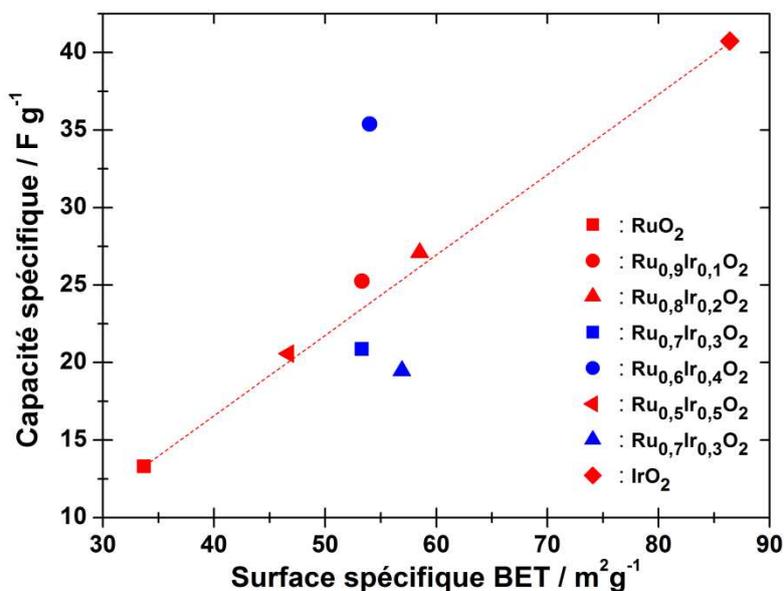


Figure 4.9 : Évolution des capacités spécifiques des oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ mesurées à 10 mV s^{-1} en fonction de la surface spécifique BET.

Les valeurs de capacités obtenues pour les oxydes mixtes suivent dans l'ensemble la relation linéaire établie entre les valeurs obtenues pour les oxydes purs IrO_2 et RuO_2 à l'exception de l'oxyde $\text{Ru}_{0,6}\text{Ir}_{0,4}\text{O}_2$ qui a une valeur de capacité bien supérieure. Les propriétés capacitives des oxydes mixtes élaborés par la méthode de co-précipitation en milieu éthanol sont donc dépendantes de leurs surfaces spécifiques. Pour la suite des études, les résultats ne seront pas normalisés de cette manière afin de pouvoir observer les propriétés des oxydes indépendamment de la surface spécifique.

3.1.2. Évaluation des charges

Les charges voltammétriques sont considérés proportionnelles aux nombres de sites actifs [79]. Pour l'ensemble des catalyseurs, les charges ont été obtenues par intégration des courbes i-E. D'une certaine manière, les charges évoluent de la même manière que les capacités spécifiques en fonction de la vitesse de variation linéaire de potentiel. Comme lors de l'étude du RuO_2 , les charges anodiques sont légèrement supérieures aux charges cathodiques, de ce fait les ratios entre charges anodiques et charges cathodiques sont comprises entre 1 et 1,1. Ces résultats montrent que les réactions sont majoritairement quasi-réversibles même si toutefois une petite part d'irréversibilité peut être associée. Ces

Chapitre IV : Les oxydes mixtes Ru_xIr_(1-x)O₂

phénomènes ont été démontrés dans la littérature par Sugimoto et al. [70, 77] lors d'études de capacité. Du fait que les mesures des capacités et charges s'opèrent de la même manière, ces suggestions peuvent être appliquées aux mesures de charges. Les charges ont donc été moyennées pour la suite des mesures. A faible vitesse de variation linéaire de potentiel, tous les sites actifs peuvent réagir avec l'électrolyte puisqu'il y a diffusion jusque dans la porosité de la couche catalytique tandis qu'à grande vitesse de variation linéaire de potentiel les réactions ont lieu seulement sur les sites actifs les plus accessibles. Ces phénomènes ont permis de déterminer les charges totales (q^*_{Total}) et les charges les plus accessibles (q^*_{Outer}) à l'aide des équations établies par Ardizzone et al. [79]. Pour cela, les courbes $1/q^*$ en fonction de $v^{1/2}$ et q^* en fonction de $v^{-1/2}$ ont été établies pour l'ensemble des catalyseurs. Les courbes obtenues n'ont pas un comportement linéaire pour l'ensemble des vitesses de variation linéaire de potentiel, mais les extrapolations des parties linéaires ont permis de déterminer les charges totales lorsque la vitesse de variation linéaire de potentiel tend vers zéro et les charges les plus accessibles quand elle tend vers l'infini. Les extrapolations ont été réalisées à partir des droites établies sur les mêmes gammes de vitesse de variation linéaire de potentiel que lors de l'étude de l'oxyde de ruthénium. Les valeurs obtenues sont répertoriées **Tableau 4.3**. Les charges totales obtenues pour chaque catalyseur sont toujours supérieures aux charges mesurées pour la plus petite vitesse de variation linéaire de potentiel (7 mV s^{-1}) ; et comme on peut le voir, les charges les plus accessibles correspondent aux valeurs obtenues pour de grandes vitesses de variation linéaire de potentiel ($\geq 250 \text{ mV s}^{-1}$).

Tableau 4.3 : Charges totales, charges les plus accessibles et la vitesse de variation linéaire de potentiel correspondant, obtenues à partir des voltammogrammes.

	Charges Totales (mC)	Charges les plus accessibles (mC)	v correspondant aux charges les plus accessibles (mV s^{-1})
RuO₂	2,39	2,04	400
Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂	3,95	3,54	250
Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂	4,22	3,58	400
Ru_{0,7}Ir_{0,3}O₂	3,14	2,67	300
Ru_{0,6}Ir_{0,4}O₂	5,38	4,50	250
Ru_{0,5}Ir_{0,5}O₂	3,19	2,64	250
Ru_{0,3}Ir_{0,7}O₂	3,23	2,62	250
IrO₂	7,19	4,59	250

L'évolution des charges en fonction de la composition en oxyde de ruthénium mesurée par spectroscopie de fluorescence X est présentée **Figure 4.10**.

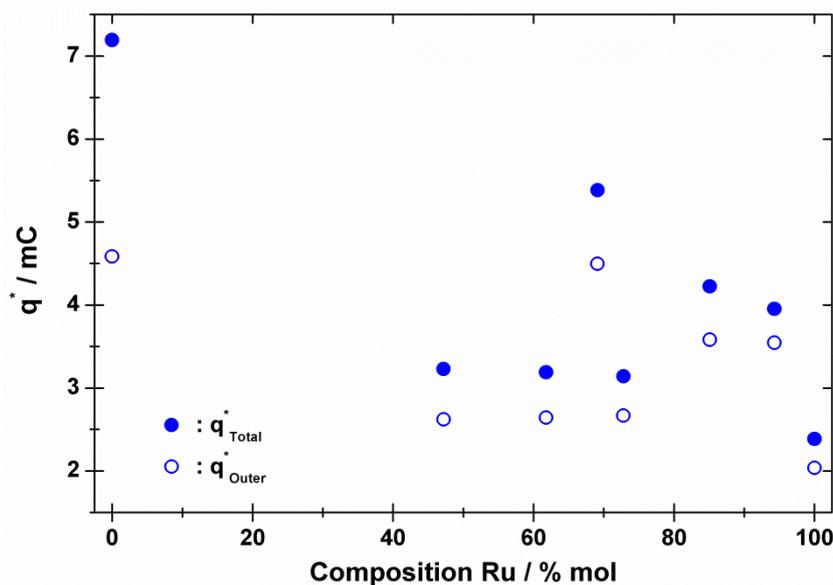


Figure 4.10 : Évolution des charges totales (q^*_{Total}) et charges les plus accessibles (q^*_{Outer}) en fonction de la composition molaire en ruthénium mesurée des oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$.

Les valeurs les plus importantes de charges totales ont été obtenues pour IrO_2 et les plus petites pour RuO_2 . Des valeurs intermédiaires ont été obtenues pour les catalyseurs mixtes, ce qui indique que l'incorporation de IrO_2 augmente le nombre de sites actifs des catalyseurs anodiques. Toutefois, les charges les plus accessibles sont très inférieures aux charges totales dans le cas de IrO_2 tandis que l'écart entre ces deux valeurs devient moins important dès qu'il y a du ruthénium dans le catalyseur. Les charges les moins accessibles obtenues par la différence entre les charges totales et les charges les plus accessibles représentent les sites actifs présents dans les porosités de la couche catalytique et sont donc plus élevées pour l'oxyde d'iridium.

L'accessibilité des sites actifs a été évaluée par la mesure du ratio entre les charges les plus accessibles et les charges totales. Les valeurs ainsi obtenues sont présentées **Figure 4.11** en fonction de la composition en ruthénium. Pour l'ensemble des catalyseurs ce ratio est supérieur à 0,63 indiquant que la majorité des sites actifs sont accessibles. L'accessibilité de RuO_2 est supérieure à celle de IrO_2 , et celle des oxydes mixtes ne suit pas la relation linéaire entre les deux oxydes monométalliques ; un effet bénéfique est observé lors de l'ajout de l'iridium dans les catalyseurs. L'accessibilité des sites actifs est même plus conséquent que

pour RuO_2 quand $x = 0,9$ dans la composition de $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$. Pour l'ensemble des oxydes mixtes, l'ajout d'iridium augmente le nombre de sites actifs présents dans la couche catalytique. L'accessibilité des sites actifs des catalyseurs mixtes étant comparable à celle de RuO_2 , ce paramètre n'est donc pas affecté par l'ajout de l'iridium.

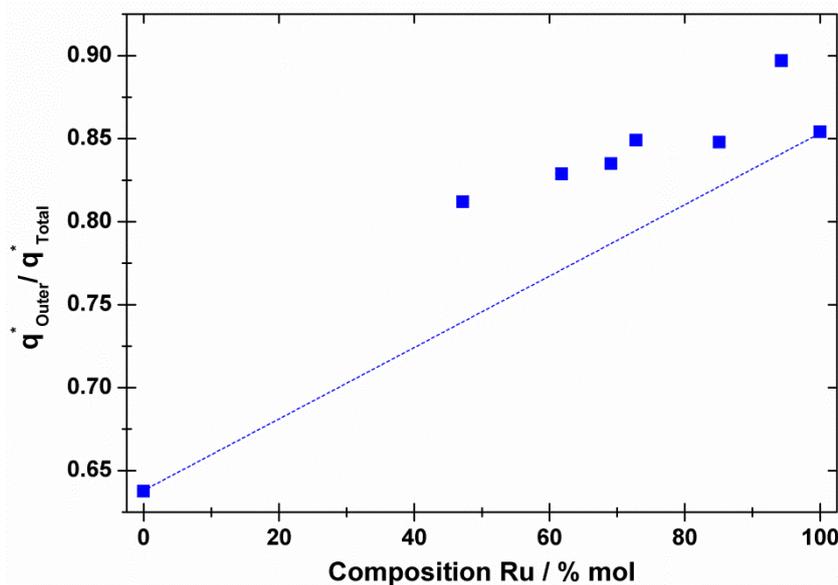


Figure 4.11 : Évolution de l'accessibilité des sites actifs ($q_{\text{Outer}}^*/q_{\text{Total}}^*$) en fonction de la composition molaire en ruthénium mesurée dans les oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$.

3.2. Polarisation linéaire

Des mesures de polarisation linéaire ont été réalisées pour chaque matériau afin d'évaluer les comportements catalytiques durant la réaction de dégagement d'oxygène. Pour éviter les perturbations de signal ou les détachements de la couche catalytique provoqués par la formation de bulles d'oxygène, le potentiel maximal imposé a été fixé à 1,5 V vs ERH pour l'ensemble des catalyseurs même si pour cette valeur, les différences de densité de courant mesurées sont importantes. **Figure 4.12**, les courants ont été normalisés avec la surface géométrique de l'électrode.

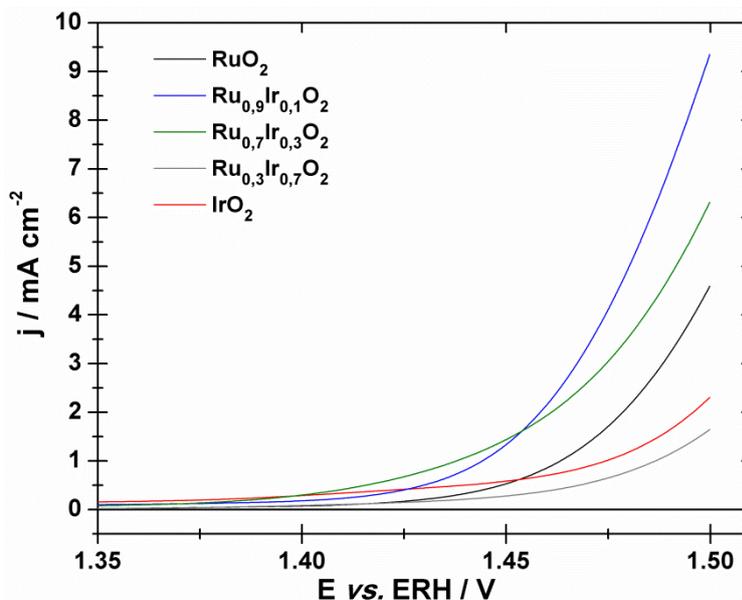


Figure 4.12 : Courbes de polarisation des oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ normalisées avec la surface géométrique de l'électrode de travail, enregistrées à 5 mV s^{-1} pour la réaction de dégagement de l'oxygène obtenues à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

La réaction de dégagement de l'oxygène débute aux alentours de $1,4 \text{ V}$ vs ERH pour l'ensemble des catalyseurs. De façon générale dans la littérature, la meilleure efficacité pour la réaction d'oxydation de l'eau est trouvée pour l'oxyde de ruthénium et les performances des oxydes mixtes sont intermédiaires à celles des deux oxydes monométalliques IrO_2 et RuO_2 [85, 90]. Dans notre cas, l'efficacité des catalyseurs pour la réaction de dégagement de l'oxygène est plus importante lors de l'incorporation de faibles taux de IrO_2 dans la couche catalytique ($x=0,9$; $0,8$ et $0,7$), ce qui est certainement dû aux plus grands nombres de sites actifs présents à l'interface catalytique électrolyte/couche, comme cela a été mis en évidence dans l'étude des charges. Cela montre que l'insertion d'une petite quantité de IrO_2 dans le matériau à base d'oxyde de ruthénium augmente l'activité des catalyseurs anodiques pour la réaction de dégagement d'oxygène. L'amélioration des performances catalytiques obtenue pour les oxydes mixtes de composition en ruthénium supérieure à 70% molaire doit provenir de l'effet de synergie apporté par la proximité entre les deux éléments métalliques composant le matériau catalytique.

Pour évaluer uniquement les effets électrocatalytiques des oxydes synthétisés [85, 86], les courants ont été exprimés comme le ratio j/q^*_{Outer} (mesuré avec les relations de Ardizzone et al. [79]), ce qui permet de normaliser l'activité catalytique en fonction du nombre de sites

actifs les plus accessibles présents dans la couche catalytique élaborée. Les nouvelles courbes de polarisation sont présentées **Figure 4.13**.

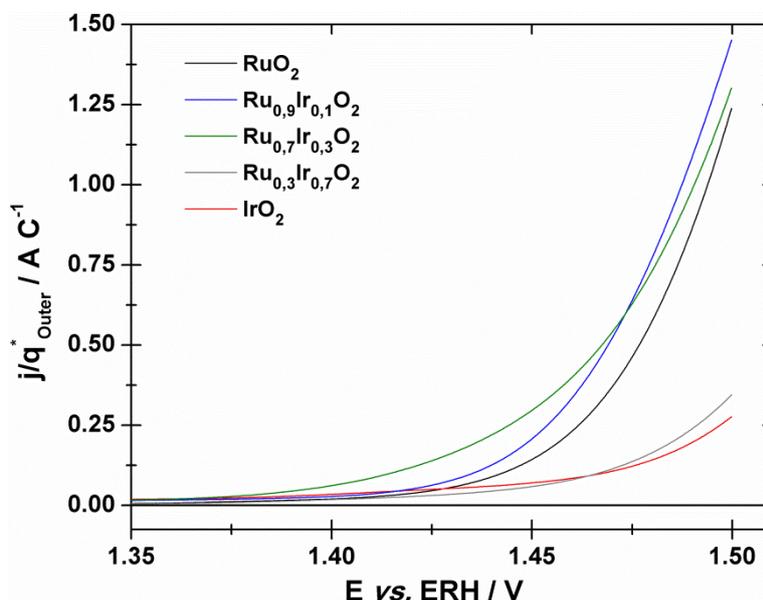


Figure 4.13 : Courbes de polarisation des oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ normalisées avec les charges les plus accessibles, enregistrées à 5 mV s^{-1} pour la réaction de dégagement de l'oxygène obtenues à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Les résultats obtenus sont plus en accord avec ceux rapportés dans la littérature [90]. L'efficacité catalytique de RuO_2 est plus proche des performances obtenues pour les meilleurs catalyseurs mixtes et IrO_2 est l'oxyde présentant les moins bonnes propriétés catalytiques. Ces observations sont valables uniquement pour des faibles surtensions ; au vu de la gamme de potentiel étudiée, il se peut que des modifications surviennent pour de plus fortes surtensions. Cependant, lors de cette étude, il a été observé que quelques matériaux mixtes présentent de meilleures activités catalytiques que l'oxyde de ruthénium, particulièrement pour les faibles compositions en iridium. Il est donc important de dissocier l'activité catalytique de ces oxydes pour le début de la réaction de dégagement de l'oxygène de celle durant la réaction de l'oxygène. La **Figure 4.14** permet de visualiser ces évolutions des activités catalytiques.

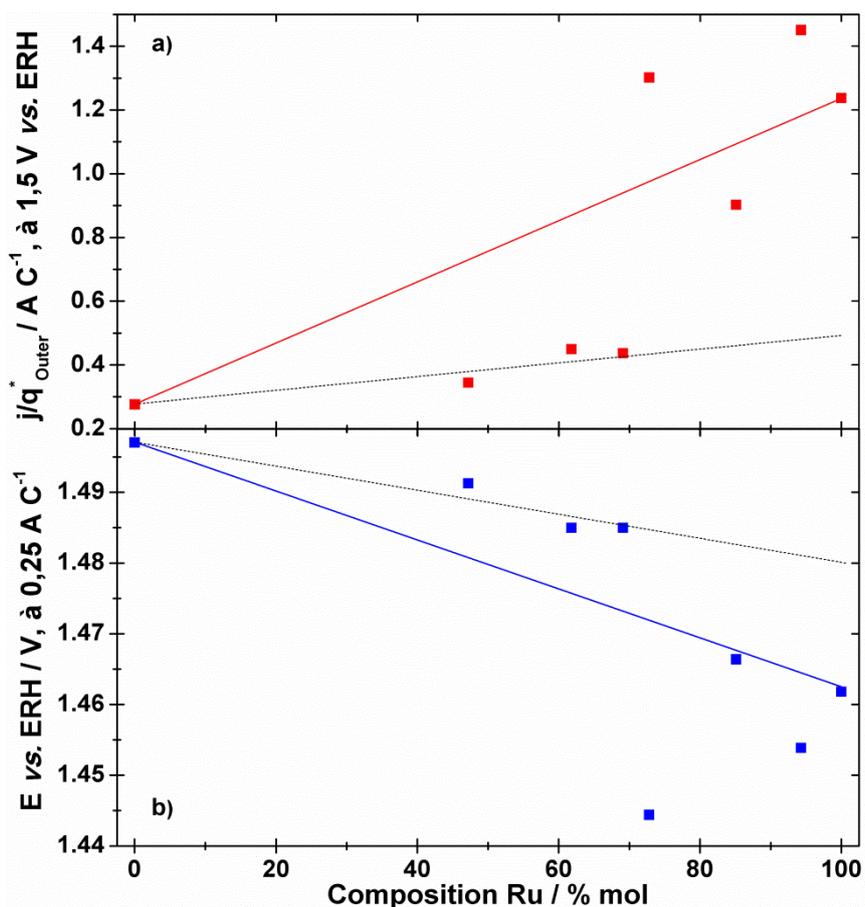


Figure 4.14 : Évolution des courants normalisés par les charges les plus accessibles à 1,5 V vs. ERH (a) et potentiels pour la réaction de dégagement d’oxygène à 0,25 A C^{-1} (b) en fonction de la composition molaire en ruthénium mesurée dans les oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$.

Les courants normalisés obtenus à un potentiel de 1,5 V vs ERH sont plus élevés pour RuO_2 que pour IrO_2 (**Figure 4.14a**). Les compositions mixtes qui ont des pourcentages molaires supérieurs à 70 % en ruthénium présentent des propriétés catalytiques proches de la relation linéaire entre les deux oxydes monométalliques voire même supérieures à celles de RuO_2 pour $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$. Par contre, pour les oxydes avec des pourcentages molaires en ruthénium inférieures à 70 %, une seconde relation linéaire apparaît. Les performances sont meilleures que celles de IrO_2 , mais ne suivent pas la relation linéaire entre les deux oxydes monométalliques. Des résultats similaires sont présentés sur la **Figure 4.14b** pour de faibles courants normalisés (0,25 A C^{-1}) afin d’observer l’effet de la composition des catalyseurs pour le début de la réaction de dégagement d’oxygène. Quand la composition en ruthénium est inférieure à 70 % molaire, il y a une relation linéaire établie à partir des valeurs de potentiel, qui n’est pas celle associée aux deux oxydes monométalliques. Pour les

compositions $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ avec $x = 0,7, 0,8$ et $0,9$, les valeurs de potentiel sont plus faibles que celles obtenues par la relation linéaire $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ et même que celle de RuO_2 seul, indiquant que le début du dégagement d'oxygène a lieu pour de plus faibles surtensions. Ces observations révèlent qu'un effet promoteur des propriétés catalytiques a lieu lors de la synthèse par co-précipitation en milieu éthanol pour des catalyseurs mixtes ayant une faible composition en iridium.

De la même manière que pour les études faites sur le RuO_2 , les mesures de polarisation pour l'ensemble des catalyseurs ont été effectuées à différentes températures comprises entre 25 et 60 °C. Pour chacun des oxydes, les densités de courant augmentent avec l'élévation de la température. A partir de ces mesures les énergies d'activation électrochimique ont été mesurées à 1,5 V vs ERH, car seule à ce potentiel, la réaction de dégagement d'oxygène a lieu pour l'ensemble des catalyseurs. La valeur obtenue pour IrO_2 est supérieure à celle de RuO_2 : 21,4 contre 17,2 kJ mol^{-1} . Les oxydes $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$ ont des valeurs de l'ordre de 15,5 kJ mol^{-1} , inférieures à celle de RuO_2 . Pour les autres oxydes les valeurs sont comprises entre 18,5 et 23 kJ mol^{-1} . L'ajout d'une faible quantité d'iridium dans les oxydes à base de ruthénium diminue l'énergie d'activation nécessaire à la réaction d'OER.

3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des caractérisations complémentaires par spectroscopie d'impédance électrochimique sur les oxydes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ ont été réalisées pour déterminer leurs comportements durant la réaction de dégagement d'oxygène ainsi que sur le domaine de stabilité des oxydes (à 1 V vs ERH). La même procédure de mesure a été appliquée à différents potentiels (entre 1,35 et 1,5 V vs ERH) et à différentes valeurs de température. Les diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode obtenus à 1,5 V vs ERH sont présentés respectivement **Figure 4.15** et **Figure 4.16**. Pour l'ensemble des diagrammes de Nyquist seulement un large demi-cercle aplati est présent. De la même manière que pour l'oxyde de ruthénium, il y a une perturbation des mesures pour les faibles fréquences, certainement à cause du dégagement d'oxygène. Pour les fréquences élevées, une composante inductive est observable et peut être attribuée aux connections électriques. Sur l'ensemble de la gamme de fréquences seulement une boucle et un large pic sont observables respectivement sur les diagrammes de Nyquist et de Bode. La

composante induite par la formation du film catalytique souvent décrite dans la littérature n'est pas visible (demi-cercle à hautes fréquences) [90, 91].

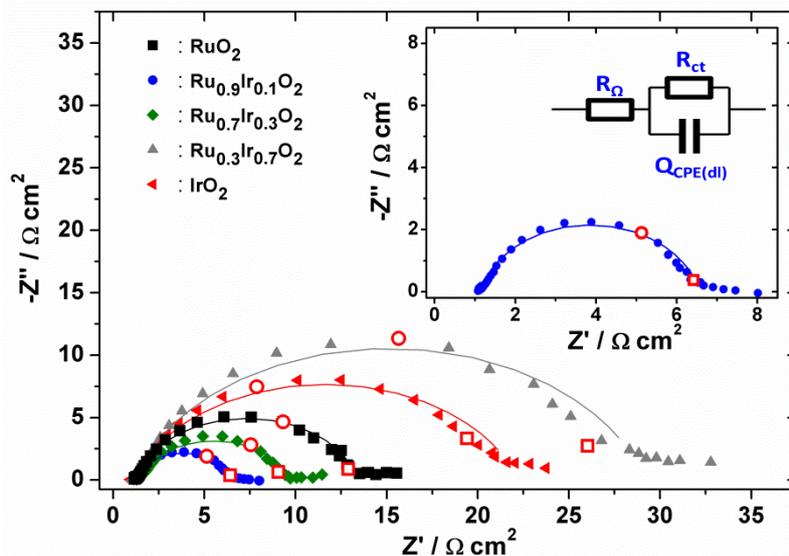


Figure 4.15 : Diagrammes de Nyquist obtenus pour les oxydes mixtes à 1,5 V vs ERH à 25 °C avec \square and \circ représentant les fréquences 90 and 820 mHz respectivement. Figure incrustée : zoom sur les mesures avec $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. Les courbes sont les ajustements des valeurs expérimentales obtenues en utilisant le circuit électrique équivalent présenté.

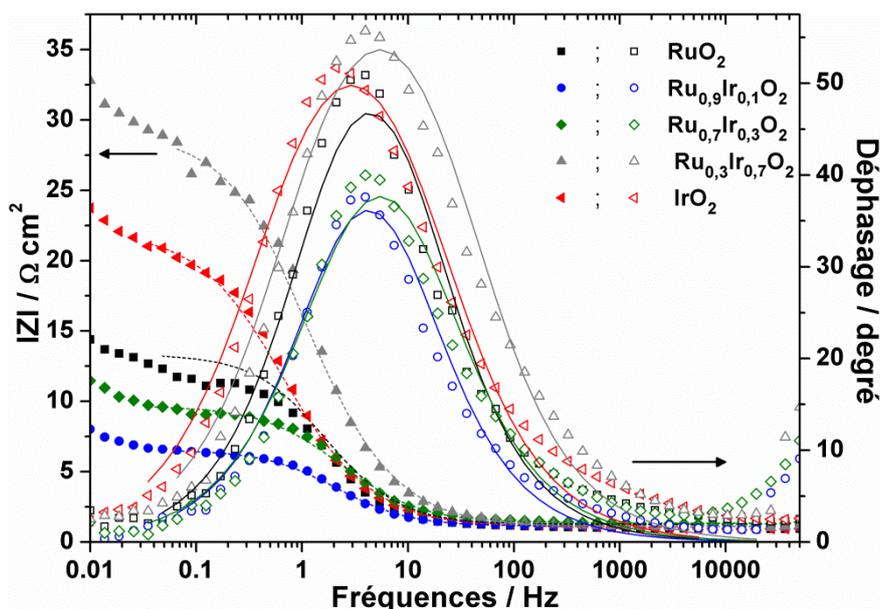


Figure 4.16 : Courbes de Bode obtenues avec des oxydes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ à un potentiel appliqué de 1,5 V vs ERH et 25 °C. Les courbes sont les ajustements des valeurs expérimentales obtenues en utilisant le circuit électrique équivalent.

Chapitre IV : Les oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$

Les modélisations des valeurs expérimentales ont été effectués avec le circuit électrique équivalent d'une réaction électrochimique avec transfert de charge électronique décrit dans le chapitre précédent. Le circuit utilisé est donc R_{Ω} (R_{ct} $Q_{EPC(dl)}$). Les valeurs obtenues pour les éléments R_{ct} et $Q_{EPC(dl)}$ ainsi que pour n à 25 °C sont présentées **Tableau 4.4**.

Tableau 4.4 : Paramètres obtenus pour les oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ lors des fits des diagrammes d'impédance expérimentaux à différents potentiels de dégagement d'oxygène à 25 °C.

Catalyseurs	Potentiel (V)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$Q_{EPC(dl)}$ (F g^{-1})	n
RuO₂	1,4	1326,1	21,2	0,93
	1,425	276,4	23,9	0,92
	1,45	74,1	29,7	0,91
	1,475	26,9	38,9	0,88
	1,5	12,7	43,0	0,85
Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂	1,4	696,9	38,6	0,95
	1,425	141,4	45,4	0,94
	1,45	35,7	56,7	0,91
	1,475	12,1	67,7	0,88
	1,5	5,5	74,6	0,85
Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂	1,4	688,6	53,1	0,95
	1,425	155,7	59,7	0,94
	1,45	43,5	68,6	0,91
	1,475	15,2	77,3	0,88
	1,5	6,8	82,8	0,85
Ru_{0,7}Ir_{0,3}O₂	1,4	225,7	35,8	0,94
	1,425	90,1	40,1	0,92
	1,45	38,0	44,4	0,89
	1,475	17,1	48,8	0,85
	1,5	8,8	51,0	0,80
Ru_{0,6}Ir_{0,4}O₂	1,4	946,0	58,7	0,94
	1,425	206,5	62,7	0,93
	1,45	58,7	67,4	0,90
	1,475	20,5	72,1	0,86
	1,5	9,0	77,6	0,81
Ru_{0,6}Ir_{0,4}O₂	1,4	1560,4	34,3	0,95
	1,425	344,0	36,8	0,94
	1,45	98,2	39,2	0,92
	1,475	34,8	40,9	0,89
	1,5	15,0	45,2	0,85
Ru_{0,3}Ir_{0,7}O₂	1,4	1989,4	26,1	0,89
	1,425	668,3	26,6	0,89
	1,45	209,6	26,8	0,87
	1,475	72,2	26,8	0,85
	1,5	29,0	27,9	0,81
IrO₂	1,4	906,4	49,6	0,85
	1,425	462,8	50,5	0,84
	1,45	187,1	51,6	0,83
	1,475	63,1	54,4	0,82
	1,5	21,4	57,7	0,79

Du fait que les valeurs de n soit proches de 0,9 sur l'ensemble des catalyseurs et des potentiels appliqués, les éléments à phase constante ($Q_{\text{EPC(dl)}}$) ont été exprimés directement en F g^{-1} . La valeur de n a tendance à diminuer avec l'augmentation des surtensions. Cette valeur semble aussi diminuer avec l'augmentation de la composition en iridium des catalyseurs. Ces phénomènes proviennent certainement de la modification de la couche catalytique apportée soit par la formation de bulles d'oxygène en surface, soit par une hétérogénéité et une rugosité de surface plus conséquente. Pour l'ensemble des mesures, les valeurs de la résistance ohmique globale (R_{Ω}) ont été estimées entre 0,7 et 1,3 $\Omega \text{ cm}^2$. Elles ont tendance à diminuer pour un même catalyseur avec l'augmentation de la température. Toutefois, cette résistance inclut celle de l'électrolyte, des connections électriques et de la couche catalytique. Il est donc impossible de dissocier la contribution du catalyseur mais son influence doit être faible. Dans le **Tableau 4.4**, les capacités ont tendance à augmenter avec l'élévation du potentiel appliqué lors de la mesure, indiquant une bonne efficacité des matériaux pour la formation de la double couche à l'interface catalyseur/électrolyte. Mais en raison de la formation d'oxygène à la surface du catalyseur, il est difficile de comparer les capacités obtenues pour les différents catalyseurs. Toutefois les valeurs obtenues pour IrO_2 sont supérieures à celles de RuO_2 et il semble que l'ajout d'iridium dans les compositions des matériaux favoriserait l'augmentation de leurs capacités à accumuler les charges au niveau des sites actifs.

Les valeurs de R_{ct} quant à elles diminuent avec l'augmentation des surtensions pour chaque catalyseur (**Tableau 4.4**), ce qui indique que la réaction de transfert de charge a lieu plus facilement, en accord avec la relation de Butler-Volmer. Les résultats obtenus à différentes températures, présentés **Figure 4.17**, montrent que les résistances de transfert de charges diminuent également avec l'augmentation de la température, indiquant que la cinétique de la réaction est favorisée. Les résultats présentés **Figure 4.15** et **Figure 4.17** sont en accord avec ceux obtenus par polarisation normalisée avec la surface géométrique de l'électrode **Figure 4.12**. Globalement les catalyseurs avec une composition en ruthénium supérieure à 70 % molaire ont des résistances de transfert de charge inférieures à celle de RuO_2 . Le catalyseur présentant les meilleures performances pour la réaction de dégagement d'oxygène est $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, pour lequel la valeur de R_{ct} est de 2,5 $\Omega \text{ cm}^2$ à 1,5 V vs ERH et 60 °C. Finalement, les mêmes effets promoteurs apportés lors de la conception des catalyseurs mixtes ont été observés.

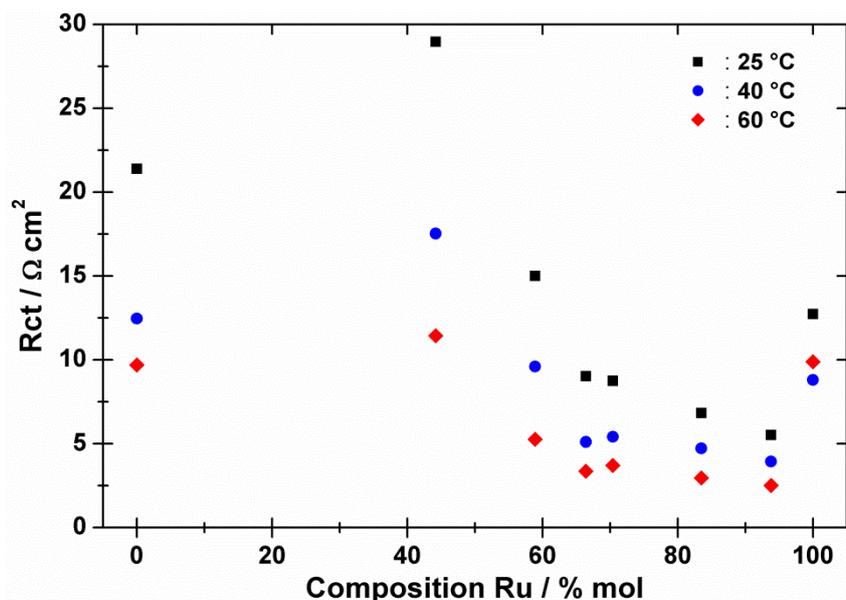


Figure 4.17 : Évolution des résistances de transfert de charges mesurées à 1,5 V vs ERH en fonction de la composition en ruthénium dans les oxydes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ à différentes températures.

La procédure de spectroscopie d'impédance électrochimique a également été appliquée sur le domaine de stabilité des oxydes (1 V vs. ERH) de manière à déterminer les capacités des catalyseurs à 25 °C. Le circuit équivalent électronique caractéristique de la formation d'une double couche électronique à l'interface électrode/électrolyte ($R_\Omega Q_{\text{EPC}(\text{dl})}$) a été utilisé pour les modélisations des résultats expérimentaux. Les résistances ohmiques obtenues sont identiques à celles déterminées pour les potentiels de la zone d'oxydation de l'eau et sont comprises entre 1 et 1,2 $\Omega \text{ cm}^2$ à 25 °C. Les résultats obtenus pour les capacités sont présentés **Figure 4.18** et comparés aux valeurs obtenues lors des études de capacités par voltammétrie à 10 mV s^{-1} . Les évolutions des capacités en fonction de la composition des catalyseurs sont similaires et les valeurs obtenues par ces deux méthodes sont très proches. Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées dans des conditions stationnaires, ce qui explique que les valeurs soient si proches de celles obtenues pour les plus petites vitesses de variation linéaire de potentiel. Ces deux techniques de mesure conduisent à la même conclusion c'est-à-dire que l'ajout de faibles quantités d'iridium dans le matériau à base d'oxyde de ruthénium augmente les capacités spécifiques.

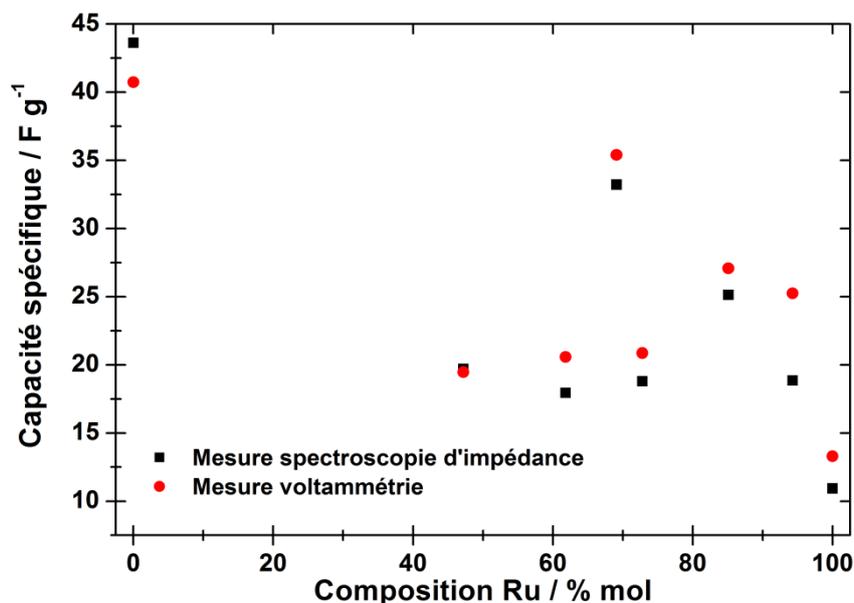


Figure 4.18 : Comparaison des capacités spécifiques mesurées par intégration des voltammogrammes pour une vitesse de variation linéaire de potentiel de 10 mV s⁻¹ et celles obtenues par mesure de spectroscopie d'impédance à 1 V vs ERH.

3.4. Cinétique de la réaction

La cinétique de la réaction de dégagement d'oxygène a été évaluée par les pentes de Tafel pour les différents catalyseurs. Les courbes de Tafel obtenues à partir des données acquises lors des mesures par polarisation linéaire pour des potentiels supérieurs à 1,4 V vs ERH sont présentées **Figure 4.19**. Le potentiel supérieur imposé est de 1,5 V vs ERH donc seulement l'efficacité catalytique pour les faibles surtensions est évaluée. De la même manière que pour l'étude de l'oxyde de ruthénium, il a été considéré que la contribution ohmique n'a pas d'effet notable dans cette gamme de potentiel [85, 119]. Les pentes de Tafel à faibles surtensions pour l'ensemble des catalyseurs ont été déterminées par des modélisations des parties les plus linéaires des courbes. Du fait que la réaction de dégagement ne commence pas au même potentiel pour l'ensemble des oxydes mixtes, il est impossible de réaliser les modélisations sur les mêmes gammes de potentiel. Toutefois, une gamme de potentiel de 20 mV minimum pour laquelle les courbes de Tafel ont un comportement linéaire, a été déterminée pour les mesures de chaque catalyseur. Ces mêmes gammes ont été conservées pour chaque matériau aux différentes températures de mesures. Les résultats obtenus par cette technique pour les différentes températures allant de 25 à 60 °C sont répertoriés dans le **Tableau 4.5** et sont nommés $b_{(PL)}$.

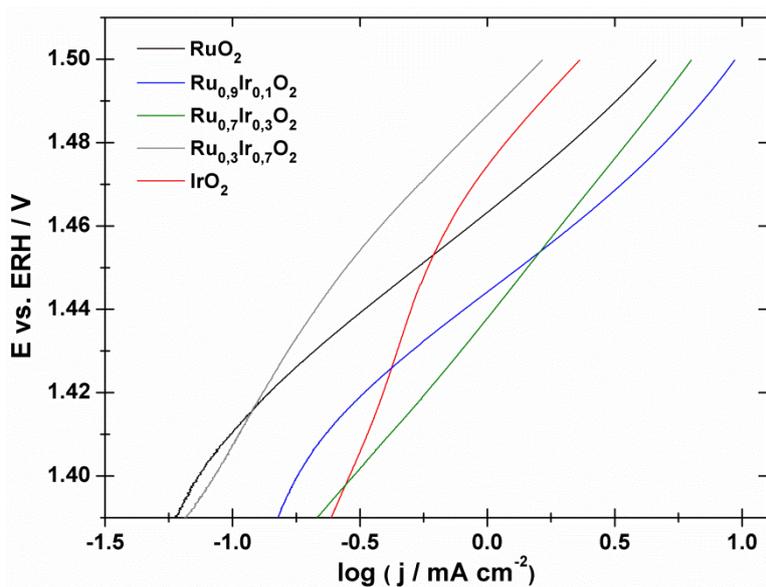


Figure 4.19 : Courbes de Tafel sans correction de la chute ohmique obtenues par mesure de polarisation linéaire pour les catalyseurs $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les analyses et résultats des modélisations de spectroscopie d'impédance électrochimique peuvent également être utilisés afin de déterminer les valeurs des pentes de Tafel pour les différents oxydes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ [145-147]. Comme les résistances de transfert de charges sont proportionnelles aux courants, les pentes anodiques de Tafel peuvent être déterminées à partir des courbes $E \text{ vs } \log(R_{ct}^{-1})$, établies avec les valeurs présentées dans le **Tableau 4.4**. Les courbes de Tafel obtenues à l'aide des mesures SIE sont présentées **Figure 4.20**. Une tendance linéaire se dégage pour l'ensemble des catalyseurs. Les pentes de Tafel sont établies à l'aide de modélisation des points expérimentaux représentés par les droites sur la **Figure 4.20**. Les mesures ont été effectuées pour les températures de $25, 40$ et $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et les valeurs de pentes de Tafel ($b_{(\text{SIE})}$) sont présentées dans le **Tableau 4.5**.

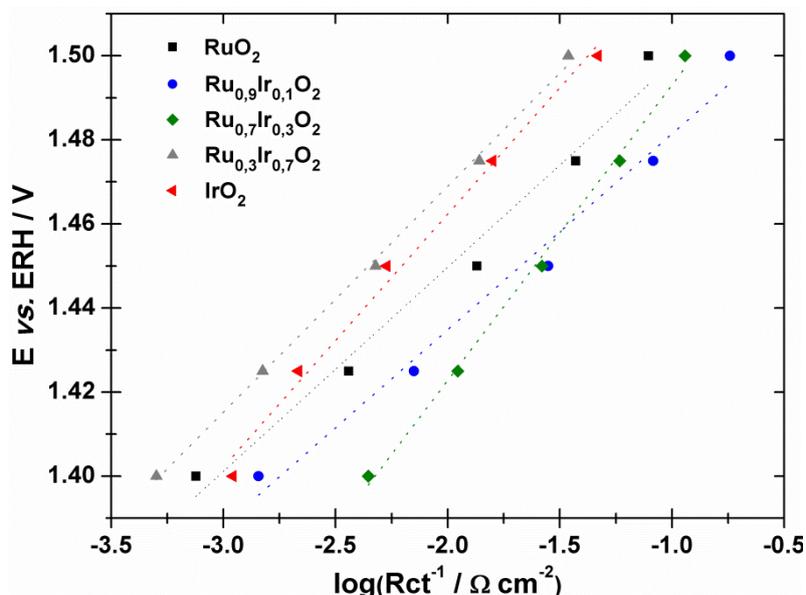


Figure 4.20 : Courbes de Tafel obtenues avec les valeurs de résistance de transfert de charges mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique pour les catalyseurs Ru_xIr_(1-x)O₂ en milieu support H₂SO₄ à 0,5 mol L⁻¹ à 25 °C.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont très proches pour l'ensemble des catalyseurs et des températures, comme on peut le voir **Tableau 4.5**.

Tableau 4.5 : Récapitulatif des valeurs de pentes de Tafel à faible surtensions obtenues par la méthode de polarisation linéaire ($b_{(PL)}$) et par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique ($b_{(EIS)}$).

Unité (mV dec ⁻¹)	25 °C		30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	$b_{(PL)}$	$b_{(SIE)}$	$b_{(PL)}$	$b_{(PL)}$	$b_{(SIE)}$	$b_{(PL)}$	$b_{(PL)}$	$b_{(SIE)}$	$b_{(PL)}$	$b_{(SIE)}$
RuO₂	48,94	48,56	46,04	48	49,08	52,5	57,66	54,99		
Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂	47,81	46,61	47,84	47,46	46,99	51,56	55,88	49,08		
Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂	53,58	49,16	51,49	53,34	49,41	55,34	59,54	49,43		
Ru_{0,7}Ir_{0,3}O₂	79,02	70,28	77,07	79,34	68	83,7	88,36	68,93		
Ru_{0,6}Ir_{0,4}O₂	53,05	48,9	54,41	52,14	48,57	55,95	58,96	49,44		
Ru_{0,5}Ir_{0,5}O₂	57,4	49,07	57,27	62,38	51,69	65,47	74,56	50,68		
Ru_{0,3}Ir_{0,7}O₂	61,41	53,78	62,14	61,54	55,98	63,76	67,1	62,17		
IrO₂	67,91	60,17	64,47	63,77	59,92	63,78	68,01	62,98		

Les deux techniques de mesures de pente de Tafel donnent des résultats proches et ayant les mêmes évolutions en fonction de la composition molaire en ruthénium des oxydes mixtes. Les valeurs des pentes de Tafel mesurées par ces deux techniques augmentent avec l'élévation de la température pour l'ensemble des catalyseurs. L'écart entre les valeurs obtenues par les deux techniques augmente avec l'augmentation de la composition en iridium des oxydes mixtes, jusqu'à atteindre un écart représentant 15 % pour les valeurs de l'oxyde d'iridium. Les évolutions des valeurs des pentes de Tafel à 25 °C en fonction de la composition en ruthénium des oxydes mixtes sont présentées **Figure 4.21**.

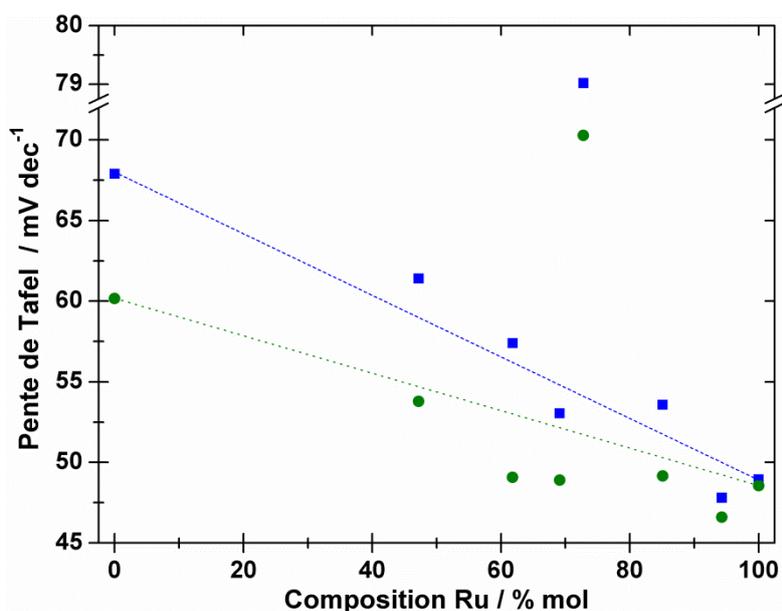


Figure 4.21 : Évolution des pentes de Tafel à faibles surtensions en fonction de la composition en ruthénium des oxydes mixtes à 25 °C (■ : déterminées par polarisation linéaire ; ● : déterminées par SIE).

Les valeurs de pente de Tafel obtenues à partir des données SIE sont plus petites que celles obtenues à partir des mesures de polarisation linéaire, à l'exception des valeurs du RuO_2 à 40 °C. Les différences obtenues entre les deux méthodes doivent principalement provenir de la contribution de la chute ohmique lors des mesures. En effet, pour les mesures établies sur les résultats SIE la chute ohmique induite par la résistance de cellule (R_Ω) n'est pas prise en compte, seul les résistances de transfert de charge (R_{ct}) sont utilisées pour déterminer les pentes de Tafel. Pour les mesures de polarisation, les corrections de chute ohmique n'ont pas été réalisées puisque les mesures SIE n'ont pas été effectuées avec la

même cellule électrochimique et la même électrode de travail. Les valeurs des pentes de Tafel ont été obtenues directement à partir de données brutes. Dans la littérature [85, 119], il est décrit que les chutes ohmiques influencent peu les courbes de polarisation pour les faibles surtensions. Toutefois, les résultats obtenus semblent montrer que les contributions ohmiques augmentent légèrement les valeurs de pente de Tafel. Dans le cas des oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$, il semble que la contribution ohmique soit plus importante pour les matériaux catalytiques ayant de forte composition en iridium. Afin d'observer uniquement les propriétés catalytiques des matériaux, il est donc préférable de ne prendre en considération que les valeurs de pentes de Tafel mesurées à partir des valeurs expérimentales de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Globalement, les valeurs de pentes Tafel ont un comportement linéaire en fonction du pourcentage molaire en ruthénium. Seule la valeur de l'oxyde $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$ ne suit pas cette linéarité. La valeur beaucoup plus élevée obtenue pour ce matériau doit certainement provenir du fait qu'avec ce catalyseur la réaction débute lentement à plus bas potentiel modifiant ainsi la pente obtenue lors de l'oxydation de l'eau (**Figure 4.12** et **Figure 4.13**). Avec l'augmentation de la composition des catalyseurs en IrO_2 , une élévation des valeurs des pentes de Tafel est observée **Figure 4.21**, ce qui suggère une perte d'efficacité lors de la réaction de dégagement d'oxygène en raison de la moins bonne activité catalytique de l'oxyde d'iridium. La valeur de pente pour l'oxyde de ruthénium pur est inférieure à la pente de l'oxyde d'iridium pur, et sont respectivement proche de 48 et 60 mV dec^{-1} . Ces résultats sont en accord avec les valeurs de 40 et 60 mV dec^{-1} présentées par Mattos-Costa et al. dans la littérature [80]. L'écart entre ces valeurs peut provenir de la compacité du dépôt catalytique formulé et plus particulièrement de part la présence du liant polymère (Nafion[®])[52].

Les valeurs de pente de Tafel pour chacun des matériaux catalytiques synthétisés peuvent permettre de déterminer l'étape limitante de la réaction d'oxydation de l'eau à la surface de catalyseurs oxydes. Il est souvent décrit dans la littérature que la réaction globale en milieu acide à la surface d'oxyde se décompose en trois étapes réactionnelles lors desquelles ont lieu différents réarrangements intermédiaires [103]. La première étape est l'adsorption de l'eau et la dernière la désorption de l'oxygène. Ce mécanisme établi définit des valeurs de pente de Tafel pour chacune des étapes si elle est limitante, 120 mV dec^{-1} si la première réaction de transfert de charge (adsorption de l'eau) est limitante, 40 mV dec^{-1} si c'est la seconde réaction de transfert de charge et 30 mV dec^{-1} pour l'étape de désorption de l'oxygène [97]. Par conséquent, en prenant en compte les valeurs présentés **Tableau 4.5**, la

seconde étape de la réaction ($\text{S-OH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{S-O}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$) lors de laquelle a lieu la seconde désorption de proton et le second transfert électronique est l'étape limitante de la réaction de dégagement d'oxygène pour l'ensemble des catalyseurs mixtes à base de ruthénium et iridium. Toutefois, il a été observé que la valeur des pentes de Tafel croît avec l'augmentation du taux d'iridium, ce qui révèle une cinétique de réaction plus lente due à la moins bonne efficacité catalytique de IrO_2 pour l'oxydation de l'eau. Mais cette évolution ne semble pas affecter l'étape limitante, qui reste la formation du second intermédiaire réactionnel. La même observation peut être effectuée avec l'augmentation de la température. Il se peut dans ce cas que les bulles d'oxygène qui se forment en plus grand nombre en surface de l'électrode obstruent les sites actifs et ne permettent ainsi plus l'adsorption de l'eau entraînant une modification des valeurs des pentes.

4. Étude des oxydes mixtes en système d'électrolyseur PEM

4.1. Mesure de polarisation linéaire

De façon à compléter les études électrochimiques réalisées sur les catalyseurs mixtes à base d'oxyde de ruthénium et iridium, des assemblages membrane électrodes ont été confectionnés pour déterminer les performances des matériaux synthétisés en système d'électrolyseur PEM. Les taux de chargement cathodique pour l'ensemble des mesures étaient de $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$ en platine sur carbone commerciale (Tanaka) alors qu'à l'anode, les taux de chargement en oxyde synthétisé par co-précipitation étaient compris entre 1 et $1,6 \text{ mg cm}^{-2}$. La **Figure 4.22** montre les courbes de polarisation obtenues avec une cellule d'électrolyse de 25 cm^2 à 80 °C et pression atmosphérique, pour les trois meilleurs catalyseurs mixtes ainsi que les deux oxydes monométalliques. Les performances de $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ sont intermédiaires à celles des deux oxydes monométalliques sur l'ensemble de la gamme de courant alors que celles de $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$ restent intermédiaires pour les faibles densités de courants mais pour des valeurs plus élevées (supérieures à 1 A cm^{-2}) les tensions de cellule deviennent supérieures à celles mesurées pour IrO_2 , indiquant une dégradation des performances lorsque les courants appliqués sont importants.

Les contributions ohmiques de la cellule d'électrolyse dans les courbes de polarisation ont été évaluées par spectroscopie d'impédance électrochimique préalablement aux mesures à la fin de l'étape d'activation de la cellule à 2 A cm^{-2} et 80 °C . Les valeurs de résistances de

cellule ont également été calculées à partir des modélisations des parties linéaires des courbes de polarisation. L'ensemble des valeurs obtenues pour tous les catalyseurs ainsi que les taux de chargements anodiques et les tensions de cellule obtenues à deux températures pour des densités de courant caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau 4.6**.

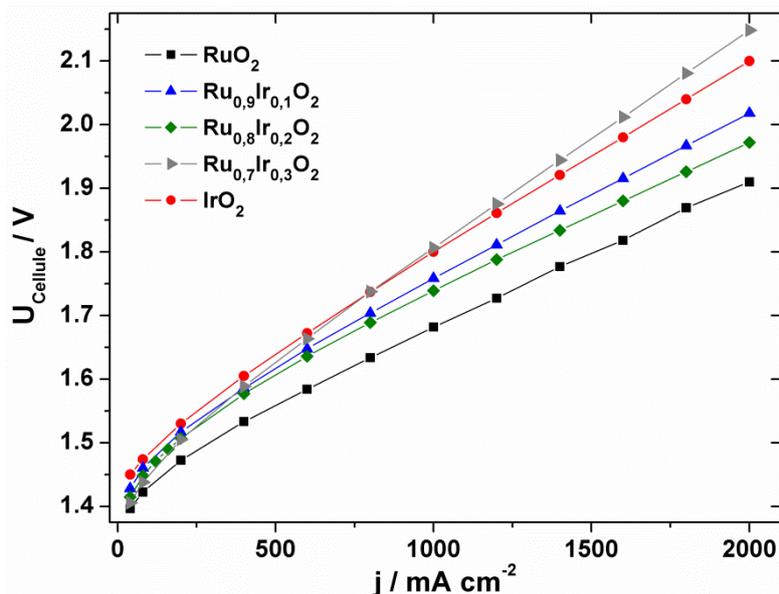


Figure 4.22 : Courbes de polarisation obtenues pour les catalyseurs oxyde $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ en cellule d'électrolyse de 25 cm^2 à 80 °C et à pression atmosphérique sans correction de la chute ohmique.

Tableau 4.6 : Paramètres des cellules d'électrolyse PEM obtenus pour les catalyseurs $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ durant les mesures de polarisation.

Catalyseur	Dépôt anodique (mg cm^{-2})	U_{Cellule} à 60 °C		U_{Cellule} à 80 °C		R_{Cellule} ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$) à 2 A cm^{-2} et 80 °C	R_{Cellule} ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$) à 80 °C
		1 A cm^{-2}	2 A cm^{-2}	1 A cm^{-2}	2 A cm^{-2}		
RuO_2	1,0	1,747	2,003	1,682	1,910	187,5	229,9
$\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$	1,0	-	-	1,751	2,005	225,0	259,7
$\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$	1,1	1,806	2,060	1,739	1,972	237,5	232,1
$\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$	1,6	1,872	2,289	1,806	2,148	300,0	342,0
$\text{Ru}_{0,6}\text{Ir}_{0,4}\text{O}_2$	1,0	1,898	2,261	1,814	2,157	278,75	343,7
$\text{Ru}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}\text{O}_2$	1,1	1,907	2,244	1,818	2,141	295,0	323,0
$\text{Ru}_{0,3}\text{Ir}_{0,7}\text{O}_2$	1,4	1,826	2,165	1,748	2,056	247,5	303,9
IrO_2	1,2	1,852	2,168	1,800	2,100	337,5	299,4

Pour l'ensemble des catalyseurs mixtes, la réaction de dégagement d'oxygène débute entre 1,4 et 1,45 V à 80 °C. Cependant il semble que cette tension dépende fortement du taux de chargement en oxyde et de la résistance de cellule. De la même manière que dans le chapitre précédent pour l'oxyde de ruthénium, les valeurs des résistances de cellule obtenues par les deux procédures (SIE et polarisation) sont différentes. Cela peut être expliqué par les différents régimes lors de la mesure (stationnaire pour la mesure SIE et quasi-stationnaire dans le cas de la polarisation). La différence de performances entre RuO_2 et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ peut provenir en partie de la différence entre les valeurs des résistances de cellule. Les comparaisons entre les différents matériaux catalytiques dépendent de nombreux paramètres expérimentaux, ce qui rend difficile l'évaluation des performances avec celles rapportées dans la littérature. Cependant, si la comparaison est uniquement basée sur les tensions de cellule à 1 et 2 A cm^{-2} , le catalyseur RuO_2 est celui qui présente les meilleures performances suivi des oxydes mixtes avec une composition molaire en iridium inférieure à 30 %. Les catalyseurs mixtes avec des compositions en iridium plus élevées ont des performances très proches de celle de l'oxyde d'iridium, à l'exception de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ir}_{0,7}\text{O}_2$ très certainement du fait de sa faible résistance de cellule et de son taux de chargement anodique plus élevé. Les résultats obtenus sont en accord avec les tensions de cellule rapportées dans la littérature pour le même type de catalyseurs bi-métalliques obtenus par d'autres voies de synthèse dans des conditions de température et pression similaires [90, 112]. En effet, la tension de cellule obtenue à 1 A cm^{-2} est très proche de celle trouvée par Xu et al. [82] bien que le taux de chargement anodique soit inférieur.

4.2. Test de durabilité

Dans le chapitre précédent, l'activité électrocatalytique de RuO_2 a été évaluée sous des conditions d'utilisation normale d'une cellule d'électrolyse (80 °C et pression atmosphérique) afin d'évaluer la stabilité de l'assemblage lorsqu'elle est alimentée en électricité par une source d'énergie intermittente telle qu'un panneau photovoltaïque. Ainsi, une simulation de profil solaire correspondant à l'énergie reçue par un panneau photovoltaïque lors d'une journée d'ensoleillement de 14 heures a été appliquée à la cellule d'électrolyse PEM.

Lors des études en cellule trois électrodes, l'oxyde $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ est le matériau catalytique pour lequel les meilleures performances en réaction de dégagement d'oxygène ont

été obtenues. Bien que les performances lors des mesures de polarisation en système d'électrolyseur PEM soient sensiblement moins bonnes que celles de $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et RuO_2 , certainement en raison des résistances de cellule, le test longue durée a été réalisé avec $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ comme matériau catalytique anodique. Le taux de chargement est de 1 mg cm^{-2} . Lors de ce test plusieurs cycles solaires de 14 heures ont été imposés successivement à la cellule pour une durée totale de 1000 heures. Les tensions de cellule ont été mesurées à 1 et 2 A cm^{-2} après chaque cycle solaire. Les valeurs obtenues sont présentées **Figure 4.23** et les valeurs obtenues pour RuO_2 sont également répertoriées.

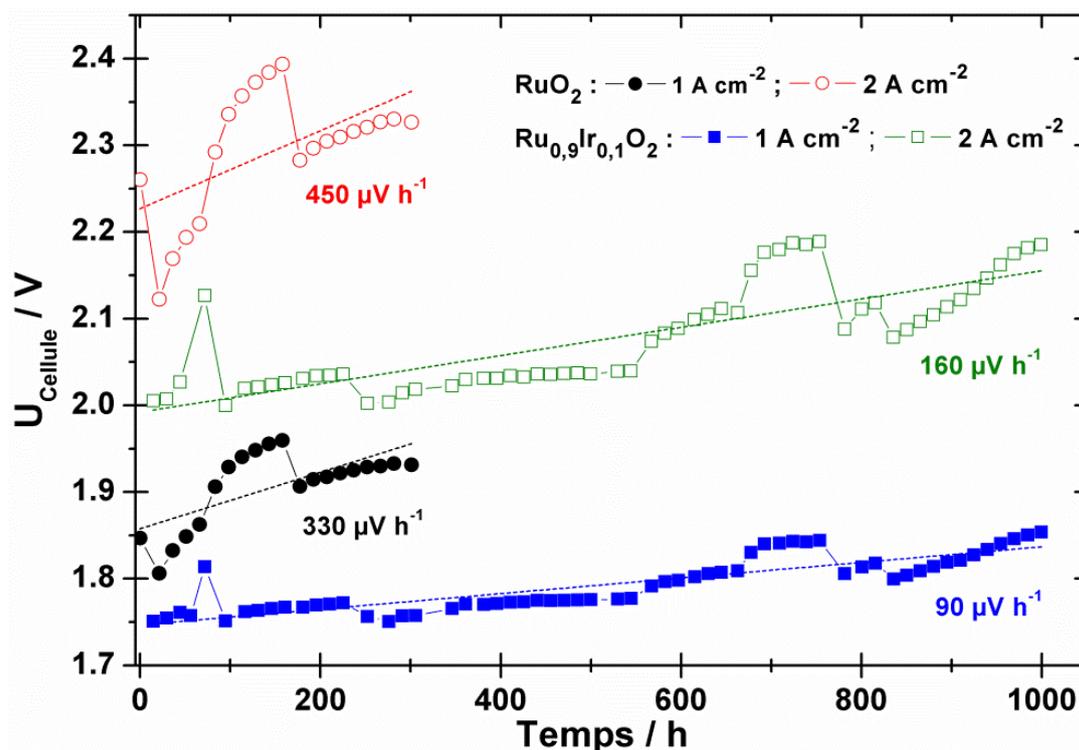


Figure 4.23 : Valeurs de tensions de cellule obtenues lors des tests de durabilité de l'électrolyseur PEM de 25 cm^2 alimenté par un panneau photovoltaïque ; mesures effectuées pour les anodes RuO_2 et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ à 1 A cm^{-2} et 2 A cm^{-2} à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et pression atmosphérique.

Comme on peut le constater les tensions de cellule lors de l'utilisation du $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ en tant que matériau anodique sont inférieures à celles obtenues avec RuO_2 pour la même densité de courant. Globalement pour les deux catalyseurs les tensions de cellule augmentent dans le temps ; toutefois cette évolution est moins prononcée pour le catalyseur mixte, ce qui révèle une meilleure stabilité catalytique. Pour évaluer les évolutions des performances de la cellule d'électrolyse à différents instants du test de durabilité, des mesures de spectroscopie

d'impédance électrochimique et de polarisation ont été effectuées entre deux cycles solaires. La tension de cellule est très stable durant les 600 premières heures avant une légère augmentation. La résistance de cellule qui diminue pendant les premières heures, augmente par la suite, avec la tension de cellule ; les valeurs de résistance de cellule enregistrées à 0, 550 et 1002 heures sont respectivement de 225 ; 215 et 242,5 $\text{m}\Omega \text{cm}^2$. Dans le même temps, les potentiels mesurés par polarisation augmentent, comme on peut le voir **Figure 4.24**. Les modifications des performances du catalyseur ne peuvent donc pas s'expliquer uniquement par la variation des résistances ohmiques. D'autres phénomènes doivent avoir lieu au sein de la cellule pour que la tension augmente alors que la résistance de cellule diminue. Une dissolution du catalyseur durant ce test n'est donc pas exclue. Toutefois la perte électrique durant ce test est trois fois inférieure à celle trouvée pour RuO_2 ; cette perte est estimée à 90 et 160 $\mu\text{V h}^{-1}$ à 1 et 2 A cm^{-2} , respectivement. L'addition de petites quantités d'iridium dans le catalyseur à base d'oxyde de ruthénium augmente la stabilité du matériau sans affecter les performances, mais la dissolution du catalyseur décrite dans la littérature est probablement toujours présente [66].

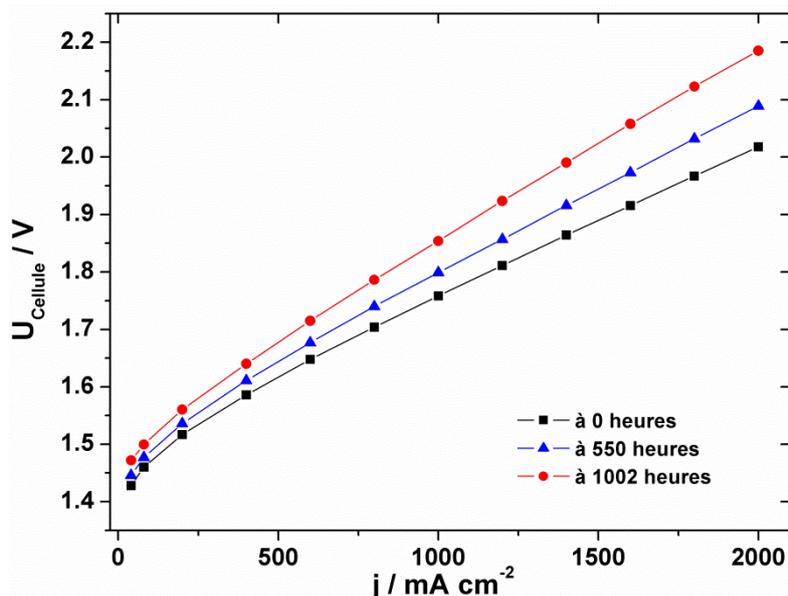


Figure 4.24 : Courbes de polarisation obtenues pour la cellule d'électrolyse composée à l'anode de $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ à différents instants du test de durabilité.

5. Conclusion

La voie de synthèse d'hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol permet l'obtention de grandes quantités de catalyseurs mixtes à base de ruthénium et d'iridium avec une grande cristallinité et une grande surface spécifique. C'est donc une procédure de synthèse adaptée pour la conception de matériaux catalytiques pour un système électrolyseur PEM.

Les analyses DRX ont permis d'établir que les matériaux étaient cristallins avec une structure quadratique. L'évolution des valeurs des paramètres de maille en fonction de la composition du catalyseur et les images TEM ont révélé l'obtention d'un mélange homogène de matériau. Les oxydes de ruthénium et d'iridium sont présents avec un contact intime et il se peut que localement il y ait des substitutions d'un métal par le second au sein de quelques particules conduisant ainsi à la formation d'un alliage oxyde. Les propriétés électrochimiques et les performances catalytiques des différents catalyseurs tels que les capacités spécifiques, les pentes de Tafel, les énergies d'activation et les résistances de transfert de charge ont été obtenues par de nombreuses mesures électrochimiques. Globalement, les résultats se rejoignent et ont démontré que les catalyseurs avec une composition molaire en iridium inférieure à 30 % présentent des propriétés catalytiques très proches de celles de RuO_2 . Il semblerait que sur l'ensemble des mesures l'oxyde $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ avec un taille de domaine cristallin de 10,5 nm et une surface spécifique de $53,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ se présente comme le matériau le plus prometteur. Ainsi les courants normalisés par les charges les plus accessibles lors de l'étude de polarisation montrent que la réaction est plus favorable avec ce matériau catalytique conduisant ainsi à une cinétique de réaction légèrement meilleure que RuO_2 (pente de Tafel de 47,8 et 48,9 mV dec^{-1} à 25 °C). Pour ces raisons, le test de durabilité sous des conditions réelles d'utilisation a été réalisé avec $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$.

La même simulation de production d'électricité d'un panneau photovoltaïque lors d'une journée d'ensoleillement de 14 heures décrite dans le chapitre précédent pour les études faites sur RuO_2 a été appliquée plusieurs fois successives à la cellule PEM. Une amélioration de la stabilité des performances catalytiques a été observée. Ainsi, sur 1000 heures de mesure, la dégradation des performances a été évaluée à 90 et 160 $\mu\text{V h}^{-1}$ à 1 et 2 A cm^{-2} , respectivement. Les tests de durabilité montrent que l'ajout de faibles teneurs de IrO_2 stabilise l'oxyde ruthénium dans une composition mixte. Des tests avec les autres catalyseurs présentant de bonnes performances en cellule trois électrodes tels que $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et

$\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$ devraient être effectués en cellule d'électrolyse afin d'apprécier la stabilité du matériau anodique à base de ruthénium par l'apport d'une teneur de plus en plus grande d'iridium.

Les deux oxydes composant les matériaux catalytiques étudiés sont constitués de métaux nobles très onéreux ; c'est la raison pour laquelle l'élaboration de matériaux oxydes tri-métalliques avec l'ajout d'un troisième élément non noble ou précieux pour diminuer le coût du catalyseur doit être envisagée. Le troisième métal doit permettre une dispersion des oxydes RuO_2 et IrO_2 dans la composition du matériau mixte sans affecter les propriétés catalytiques et éventuellement conférer des propriétés de stabilité. L'insertion d'un troisième métal non noble de façon à obtenir des catalyseurs tri-métalliques moins onéreux fera donc l'objet du chapitre suivant.

**Chapitre V : Élaboration et
caractérisations des oxydes tri-
métalliques à base de Ruthénium-
Iridium, Cérium ou Niobium**

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

Ce chapitre est consacré à l'élaboration d'oxydes tri-métalliques majoritairement composés de ruthénium et d'iridium par la méthode d'hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol. Le troisième métal a été ajouté de façon à substituer les métaux nobles très onéreux composant le matériau catalytique. Pour cela les éléments niobium et cérium ont été choisis. Les substitutions ont été effectuées pour les oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ présentant les meilleures propriétés catalytiques, c'est-à-dire avec des compositions supérieures à 70 % molaire en ruthénium. Les taux de substitution choisis sont peu conséquents de manière à ne pas influencer de façon notable les propriétés catalytiques du matériau de base. Ainsi, dans un premier temps des substitutions à 5 % molaire en cérium et niobium ont été réalisées sur les oxydes mixtes de Ru et Ir. Les résultats obtenus pour l'ensemble de ces matériaux sont présentés dans la suite de ce chapitre. Les matériaux à base de cérium ont présenté de bonnes propriétés catalytiques, de ce fait les taux de substitution pour ce métal ont été augmentés jusqu'à atteindre 15 % molaire.

De la même manière que pour l'oxyde de ruthénium et les oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ présentés dans les chapitres précédents, les matériaux élaborés ont d'abord été caractérisés par des techniques physico-chimiques afin de déterminer leur structure, leur morphologie et leur composition. Des mesures électrochimiques ont ensuite permis d'évaluer leurs propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement de l'oxygène. Et enfin des tests en système d'électrolyseur PEM ont été réalisés.

1. Élaboration des oxydes tri-métalliques

Le protocole établi pour l'élaboration d'oxydes par hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol a été utilisé et transféré pour la conception des oxydes tri-métalliques. La voie de synthèse a été appliquée pour différentes compositions nominales. Afin de ne pas modifier la voie de synthèse, des réactifs chlorés à base de niobium et cérium ont été utilisés.

Dans un premier temps des solutions d'éthanol contenant les trois sels métalliques ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, et $\text{CeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NbCl}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) avec des concentrations en élément métal totales de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ont été préparées. En effet, les trois sels précurseurs étaient mis en solution avec des ratios molaires établies, le tout avec une concentration globale de la solution constante quelque soit ce ratio. Après homogénéisation aux ultrasons les solutions sont translucides de couleur brune. L'ammoniaque (NH_4OH) est alors ajoutée à

la solution métallique pour former instantanément des particules noires en suspension. Le pH de la réaction a été maintenu constant à 11 à l'aide d'un pH-mètre durant deux heures afin que la formation des hydroxydes soit totale. Ensuite, les solutions ont décanté lentement et les particules hydroxydes ont été récupérées après séparation des surnageants. Les particules obtenues sont placées dans des nacelles en porcelaine afin d'évaporer les traces de solvant sous étuve puis traitées thermiquement dans un four. L'ensemble des analyses et mesures électrochimiques ont été effectuées sans traitement supplémentaires des poudres après calcination.

2. Caractérisations physico-chimiques

2.1. Structures cristallographiques des oxydes tri-métalliques

Avant d'élaborer les oxydes tri-métalliques, des synthèses d'oxydes purs composés uniquement du troisième métal ont été réalisées afin de connaître leurs structures cristallines. Le matériau obtenu avec l'élément métallique cérium était une poudre de couleur jaune alors qu'avec le niobium la poudre était de couleur blanche. Ces observations permettent de supposer que les oxydes obtenus sont CeO_2 et Nb_2O_5 . Afin de confirmer ces hypothèses, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur les poudres catalytiques synthétisées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés **Figure 5.1**.

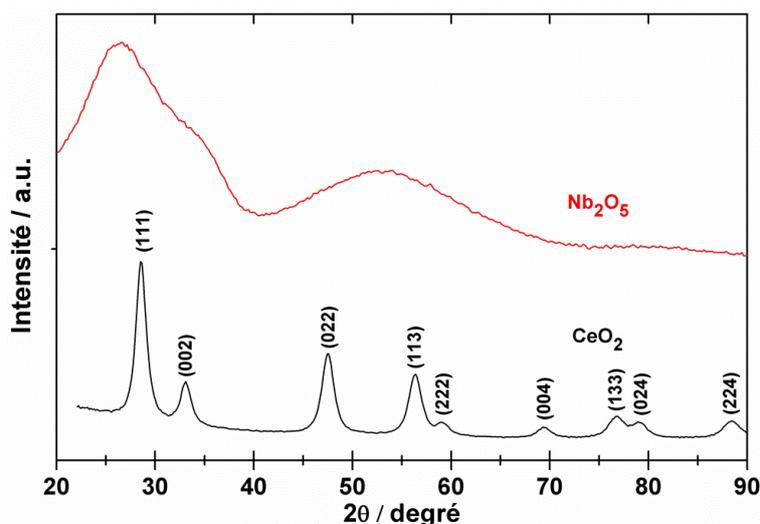


Figure 5.1 : Diffractogrammes des oxydes purs à base de cérium et niobium synthétisés par hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol.

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

Le diffractogramme obtenu avec le matériau composé de cérium est bien défini et est caractéristique de la structure cristalline cubique de l'oxyde de cérium (CeO_2). Les pics de diffraction ont été attribués aux plans cristallographiques à l'aide des fiches JCPDS (**Figure 5.1**). La taille des cristallites de cet oxyde calculée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer et en prenant la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (111) est de 6 nm. Cette petite taille de domaine cristallin explique que la ligne du zéro ne soit pas parfaitement plane. Pour le matériau composé de niobium, il est difficile de définir la structure cristalline du matériau obtenu simplement à partir du diffractogramme. Au vu des observations des poudres synthétisées, il peut être considéré que l'oxyde de niobium (Nb_2O_5) est le produit de synthèse. La structure de cet oxyde est monoclinique. D'après les fiches JCPDS de cet oxyde les pics caractéristiques de diffraction avec les plus grandes intensités se situent entre 20 et 35 °, ce qui correspond à la gamme angulaire du large pic obtenu sur le diffractogramme. Il peut donc être considéré que l'oxyde obtenu est bien Nb_2O_5 mais plutôt amorphe.

Pour la suite des travaux, l'appellation des matériaux tri-métalliques sera $(\text{RuO}_2)_x(\text{IrO}_2)_y(\text{Nb}_2\text{O}_5)_z$ pour les oxydes composés du niobium et $(\text{RuO}_2)_x(\text{IrO}_2)_y(\text{CeO}_2)_z$ pour les oxydes composés de cérium. Les études seront dissociées en fonction du troisième élément métallique afin d'observer l'effet qu'il a apporté sur les oxydes mixtes.

2.1.1. Les oxydes substitués par le Niobium

L'oxyde de niobium (Nb_2O_5) a une structure cristalline différente de celle des oxydes d'iridium et de ruthénium. Sa structure est de type monoclinique. Les pics de diffraction caractéristiques de cet oxyde ne se situent pas aux mêmes angles que ceux de RuO_2 et IrO_2 . Pour Nb_2O_5 beaucoup de pics avec des positions angulaires très proches apparaissent entre 20 et 35 °. Ces pics de diffraction ne sont pas clairement définis et visibles sur le diffractogramme de l'oxyde pur ; cela est certainement dû au fait que la température de l'étape de calcination ne soit pas suffisante pour que le matériau cristallise. L'ajout de ce troisième métal a été effectué uniquement pour des pourcentages molaires en niobium de 5 % pour trois catalyseurs avec des compositions molaires en ruthénium supérieures à 80 %. Les analyses de diffraction des rayons-X pour ces trois échantillons tri-métalliques contenant du niobium ont été réalisées sur la gamme angulaire de 20 à 140 ° avec un pas de 0,05 ° et un temps d'accumulation de 600 secondes. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la **Figure 5.2** sur la gamme angulaire de 20 à 90 °. Les diffractogrammes des oxydes tri-

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

métalliques composés de niobium sont comparés aux résultats obtenus pour les oxydes monométalliques RuO_2 et IrO_2 préparés avec la même méthode de synthèse.

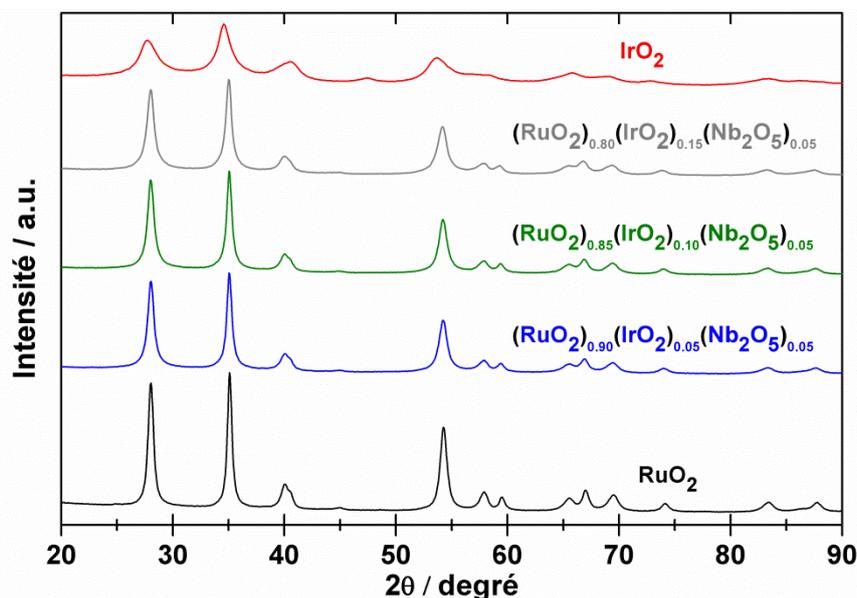


Figure 5.2 : Diffractogrammes des oxydes RuO_2 , IrO_2 et des oxydes tri-métalliques contenant du niobium synthétisés par hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol.

Tous les diffractogrammes présentent les mêmes pics caractéristiques de la structure quadratique des oxydes de ruthénium et d'iridium. Aucun pic de diffraction supplémentaire ou épaulement n'apparaît suite à l'ajout du niobium. En raison des faibles compositions molaires en niobium, l'oxyde métallique à base de niobium n'affecte pas les diffractogrammes. L'ajout de ce troisième métal ne modifie pas la ligne de base, l'aspect amorphe observé lors de la synthèse monométallique de l'oxyde de niobium ne peut être confirmé. L'obtention d'une seule phase homogène comprenant les trois oxydes est possible, tout comme la substitution d'un métal par un autre.

À partir des diffractogrammes, les tailles des domaines cristallins ont été calculées avec l'équation de Debye-Scherrer et la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à 28 °. Les positions angulaires des différents pics de diffraction ont permis de déterminer les paramètres de maille. Cela permet d'évaluer les modifications apportées par le troisième métal sur la structure des oxydes mixtes RuO_2 - IrO_2 . Les valeurs obtenues sont présentées **Tableau 5.1**.

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

Tableau 5.1 : Tailles moyennes des cristallites et paramètres de mailles obtenus pour les oxydes tri-métalliques contenant du niobium ainsi que pour RuO₂, IrO₂, Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂ et Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂.

	Taille moyenne des cristallites (nm)	Paramètres de maille RuO ₂ /IrO ₂ (Å)	
		a=b	c
RuO₂	14,9	4,500	3,105
Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂	10,5	4,507	3,115
(RuO₂)_{0,90}(IrO₂)_{0,05}(Nb₂O₅)_{0,05}	12,3	4,502	3,110
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,10}(Nb₂O₅)_{0,05}	12,0	4,503	3,111
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,15}(Nb₂O₅)_{0,05}	10,9	4,507	3,117
Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂	9,3	4,512	3,124
IrO₂	4,4	4,535	3,158

Les tailles moyennes des cristallites obtenues sont comprises entre les valeurs des deux oxydes purs RuO₂ et IrO₂, mais elles sont supérieures à celle obtenues pour les oxydes mixtes Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂ et Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂. Les valeurs des paramètres de maille sont également intermédiaires par rapport aux deux oxydes monométalliques et elles sont comprises entre les valeurs de RuO₂ et celles de l'oxyde mixte Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂. Quelles que soient les compositions, ces paramètres ont des valeurs très proches pour les trois oxydes synthétisés. L'ajout du troisième métal a donc tendance à augmenter les tailles des cristallites par rapport aux oxydes mixtes sans affecter notablement les valeurs des paramètres de maille.

2.1.2. Les oxydes substitués par le Cérium

L'oxyde de cérium (CeO₂) a une structure cristalline cubique. Certains pics de diffraction caractéristiques de la structure cristalline de CeO₂ ne se situent pas aux mêmes angles que ceux de la structure quadratique de RuO₂ et IrO₂. Pour l'élaboration des catalyseurs tri-métalliques à base de cérium, l'ajout du cérium en tant que troisième métal a été effectué pour des pourcentages molaires allant de 5 à 15 %. Sept catalyseurs ont été élaborés avec des compositions molaires en ruthénium supérieures à 75 %. Les analyses DRX des poudres catalytiques ont été effectuées sur la gamme angulaire de 20 à 140 ° avec un pas de 0,05 ° et un temps d'accumulation de 600 secondes. Trois diffractogrammes obtenus pour

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

des catalyseurs avec une composition molaire constante en ruthénium sont présentés **Figure 5.3** sur la gamme angulaire de 20 à 90 °.

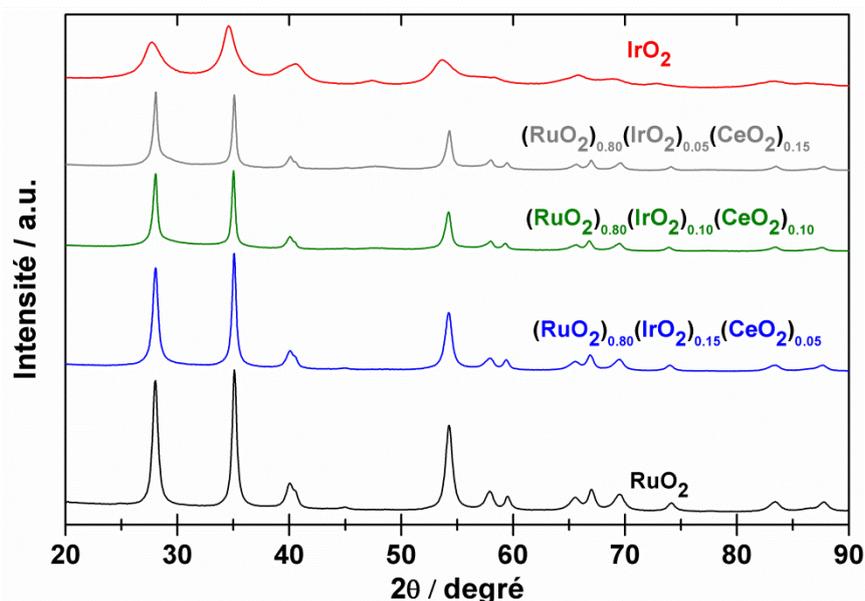


Figure 5.3 : Diffractogrammes des oxydes RuO₂, IrO₂ et des oxydes tri-métalliques avec des compositions en cérium de 5, 10 et 15 % molaire et une composition molaire en ruthénium de 80 % synthétisés par hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol

Les diffractogrammes des oxydes tri-métalliques contenant du cérium présentent l'ensemble des pics de diffraction caractéristiques de la structure quadratique du RuO₂ et du IrO₂. Lors de l'ajout du cérium, un pic de très faible intensité apparaît aux alentours de 48 °. Ce pic a été identifié et correspond au plan cristallographique (022) de la structure cubique de l'oxyde de cérium CeO₂ (observé sur la **Figure 5.1**). Seul ce pic apparaît puisque les autres pics intenses caractéristiques de CeO₂ doivent être confondus avec ceux de la structure quadratique. Toutefois l'apparition de ce pic indique qu'il y a bien présence de CeO₂. La substitution des éléments métalliques Ru et Ir par le cérium est donc peu envisageable.

Sur la **Figure 5.4**, les trois diffractogrammes des oxydes tri-métalliques avec une composition en ruthénium constante ont été superposés afin d'observer l'évolution du pic caractéristique de CeO₂ en fonction de la composition en cérium.

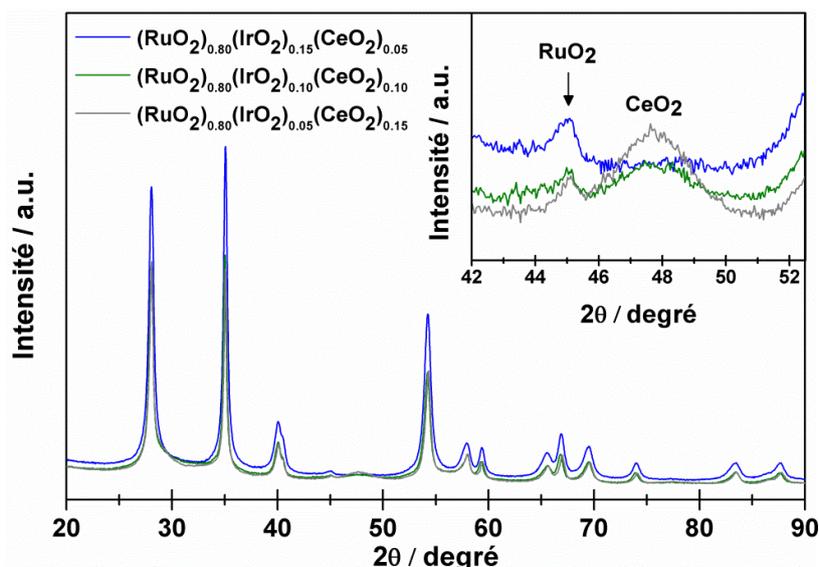


Figure 5.4 : Superposition des diffractogrammes des oxydes tri-métalliques contenant du cérium synthétisés par hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol. Figure incrustée : Zoom sur la gamme 2θ de 42 à 52 ° (plan cristallographique (022) de l'oxyde de cérium CeO_2).

Dans la figure incrustée de la **Figure 5.4**, le zoom sur la gamme angulaire de 42 à 52 ° permet de mettre en évidence l'augmentation de l'intensité du pic de diffraction caractéristique de CeO_2 avec la teneur en cérium dans le matériau. Le pic de diffraction n'est pas observé pour l'échantillon $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,15}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ alors que pour d'autres échantillons avec une composition de 5 %, ce pic de diffraction a été observé avec une très faible intensité.

De la même manière que pour les oxydes tri-métalliques composés de niobium, les tailles des cristallites et les valeurs des paramètres de maille ont été déterminés à partir des diffractogrammes. Toutefois pour ces échantillons composés de cérium, cela a été fait pour deux phases distinctes. La première est attribuée aux oxydes de même structure (quadratique) RuO_2 et IrO_2 et la seconde correspond à l'oxyde de cérium (IV). Les tailles des cristallites des oxydes $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ ont été déterminées à partir du pic de diffraction (110) à 28 ° et celles de CeO_2 , avec le pic (022) observé à 48 °. Les paramètres de maille pour ces deux phases ont également été mesurés. L'ensemble des résultats sont présentés dans le **Tableau 5. 2**.

Les tailles moyennes des cristallites attribuées à la phase oxyde $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ sont plus importantes que celles mesurées pour les oxydes monométalliques RuO_2 , IrO_2 , et les oxydes mixtes $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$. L'ajout du cérium lors de la synthèse augmente donc les

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

tailles des domaines cristallins de ces oxydes. Toutefois, lorsque l'oxyde de cérium (IV) est détectable, les mesures révèlent que les tailles des domaines cristallins de la phase CeO_2 sont très petites et presque toujours identiques quelle que soit la composition du matériau. Les valeurs des paramètres de maille dépendant de la phase oxyde $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ n'ont pas le comportement linéaire observé précédemment avec les oxydes bimétalliques. En effet, les valeurs des paramètres a et b restent quasi constantes pour l'ensemble des oxydes tri-métalliques. La valeur obtenue est très proche de celle de RuO_2 et inférieure à celles des oxydes bimétalliques. La valeur du paramètre c est également constante et comprise entre celles de RuO_2 et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. Les valeurs obtenues pour le paramètre de maille a de la structure cubique de CeO_2 sont proches de la valeur théorique des fiches JCPDS c'est-à-dire 5,389 Å, quelle que soit la composition du matériau tri-métallique. Pour les faibles compositions molaires (5 %) la valeur est légèrement différente et certainement due au fait que la position angulaire ne soit pas bien définie en raison des faibles intensités des pics de diffraction.

Tableau 5.2 : Tailles moyennes des cristallites et paramètres de mailles obtenus pour les oxydes tri-métalliques contenant du cérium ainsi que pour RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$.

	Taille moyenne des cristallites $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ (nm)	Paramètres de maille $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ (Å)		Taille des cristallites CeO_2 (nm)	Paramètres de maille CeO_2 (Å)
		a=b	c		
		a=b=c			
RuO_2	14,9	4,500	3,105	/	/
$\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$	10,5	4,507	3,115	/	/
$(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,05}$	17,9	4,500	3,111	4,7	5,344
$(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,05}$	16,3	4,500	3,110	2,8	5,325
$(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,15}(\text{CeO}_2)_{0,05}$	15,2	4,501	3,111	/	/
$(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,10}$	18,4	4,505	3,113	3,7	5,389
$(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,10}$	18,2	4,504	3,111	3,8	5,384
$(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,15}$	19,5	4,500	3,118	3,6	5,389
$(\text{RuO}_2)_{0,75}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,15}$	17,3	4,498	3,110	3,1	5,388
$\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$	9,3	4,512	3,124	/	/
IrO_2	4,4	4,535	3,158	/	/

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

L'ajout du cérium en tant que troisième métal conduit à la formation de deux phases oxydes. Cet ajout augmente la taille des cristallites de la phase oxyde attribuée aux oxydes $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ par rapport aux valeurs obtenues pour les matériaux bimétalliques dans le chapitre précédent, sans affecter notablement les valeurs des paramètres de maille. Le rayon ionique de Ce^{4+} est de 0,87 Å, ce qui est légèrement supérieur à ceux des ions ruthénium (Ru^{4+}) et iridium (Ir^{4+}); les substitutions semblent donc peu favorables sinon elles modifieraient les valeurs des paramètres de maille. Les paramètres de maille de la phase attribuée aux oxydes $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ sont constants pour l'ensemble des compositions des oxydes tri-métalliques, et rendent alors les substitutions peu probables.

2.2. Morphologies des oxydes tri-métalliques

2.2.1. Les oxydes substitués par le Niobium

Des analyses MET ont été réalisées pour observer la morphologie des poudres catalytiques obtenues ainsi que la taille des particules. Ces analyses ont été couplées avec des analyses EDS pour déterminer les compositions métalliques locales du matériau. Les clichés MET présentés **Figure 5.5** correspondent au matériau $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$.

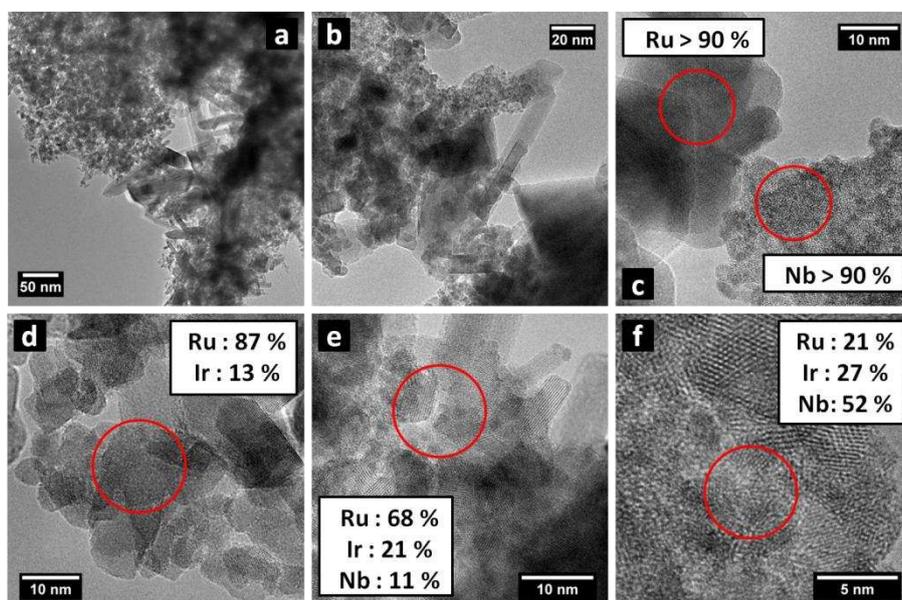


Figure 5.5 : Images MET de l'oxyde tri-métallique contenant du niobium $((\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05})$ obtenu par hydrolyse par précipitation en milieu éthanol.

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

De façon globale la morphologie des matériaux obtenus est très similaire à celle observée pour les oxydes mixtes bimétalliques. Les clichés obtenus avec de faibles grossissements (a et b) révèlent que les poudres catalytiques sont composées de particules agrégées de tailles hétérogènes. La gamme de tailles de particule (20 à 200 nm) est identique aux observations faites lors des précédentes analyses MET avec les échantillons mono et bimétalliques. A plus fort grossissement, différents phénomènes structuraux sont observés. Les analyses complémentaires EDS ont permis d'établir que l'oxygène est présent sur l'ensemble de l'échantillon. Les matériaux sont bien sous forme oxyde mais la détermination de la stœchiométrie des oxydes est difficile en raison des éventuelles pollutions de surface des poudres. Le cliché c révèle que la synthèse des oxydes tri-métalliques peut conduire à la formation locale de deux phases distinctes. La première est composée à plus de 90 % de niobium, aucune présence de particules bien définies n'est observable et cette phase semble être amorphe. Cette observation est en accord avec ce qui a été observé par DRX. La seconde phase est majoritairement composée de ruthénium (plus de 90 %) et de grosses particules sont visibles. Le cliché d montre un agrégat composé uniquement de ruthénium et d'iridium avec des ratios molaires pour ces deux métaux proches de leurs compositions nominales. Le niobium n'est donc pas présent sur l'ensemble de l'échantillon. Les clichés e et f montrent d'autres agrégats pour lesquels les trois métaux sont présents. Les compositions métalliques mesurées pour ces clichés varient et sont différentes des valeurs nominales. Globalement l'échantillon est assez inhomogène et présente des zones où deux phases oxydes coexistent et des zones où les trois oxydes sont présents avec des contacts intimes.

2.2.2. Les oxydes substitués par le Cérium

Les analyses de morphologie des matériaux catalytiques ont également été réalisées pour les catalyseurs tri-métalliques contenant du cérium. Les clichés obtenus pour l'échantillon $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,05}$, sont présentés sur la **Figure 5.6**.

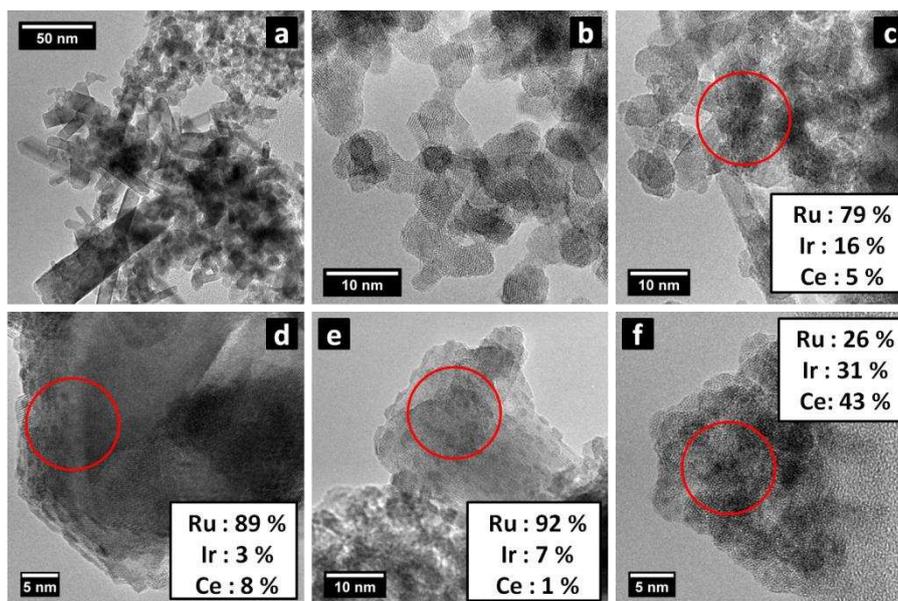


Figure 5.6 : Images TEM de l'oxyde tri-métallique contenant du Cérium $((\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,05})$ obtenus par hydrolyse par précipitation en milieu éthanol.

Le matériau catalytique analysé est composé de particules de tailles hétérogènes qui forment des agrégats, comme on peut le voir sur le cliché a. Les particules constituant ces agrégats (clichés b et c) sont néanmoins mieux définies que celles composant les oxydes tri-métalliques avec du niobium. L'aspect général des poudres catalytiques est très similaire à celui observé pour les oxydes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$. Contrairement aux oxydes tri-métalliques contenant du niobium, aucune phase amorphe n'a été observée. L'ensemble du matériau a le même aspect quelle que soit la zone analysée. Les analyses EDS effectuées ont révélé la présence des trois éléments métalliques (Ru, Ir et Ce) sur les mêmes agrégats (c et f) ainsi que sur les mêmes particules (d et e). Les compositions molaires de ces trois éléments sont assez disparates. Toutefois pour la majorité des analyses, le ruthénium est l'élément majoritaire en accord avec la composition nominale du matériau analysé. Une analyse a montré que localement sur un agrégat le cérium est l'élément majoritaire (cliché f). Sur ce cliché, les particules sont moins bien définies, les plans cristallins sont difficilement observables, ce qui provient certainement de la petite taille des cristallites de CeO_2 déterminée lors des analyses DRX. De la même manière que pour les oxydes mixtes, certains clichés ont révélé une structure particulière. Ainsi, il semblerait que localement de petites particules (probablement de CeO_2) soient présentes à la surface de plus grosses particules (d et e). Les trois espèces oxydes sont présentes dans l'échantillon avec des contacts intimes.

2.3. Analyse de surface des oxydes tri-métalliques

Les surfaces spécifiques des oxydes tri-métalliques ont été déterminées par mesure BET. Les résultats obtenus sont présentés **Tableau 5.3**. Pour l'ensemble des catalyseurs tri-métalliques, les surfaces spécifiques mesurées sont intermédiaires à celles des deux oxydes monométalliques purs RuO_2 et IrO_2 . Les valeurs obtenues pour les oxydes tri-métalliques contenant du niobium sont supérieures à celle de RuO_2 montrant une augmentation de la surface spécifique par l'ajout des deux autres oxydes mais elles sont inférieures (ou du même ordre) à celle obtenue pour le $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. L'ajout du niobium n'augmente donc pas les surfaces spécifiques des matériaux oxydes par rapport aux oxydes mixtes bimétalliques. Le fait que l'oxyde de niobium soit amorphe ne semble toutefois pas affecter notablement les surfaces spécifiques qui restent de l'ordre de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Les valeurs obtenues sont en accord avec les tailles des domaines cristallins calculées. L'iridium semble donc être l'élément déterminant la surface des oxydes tri-métalliques.

Tableau 5.3 : Surfaces spécifiques BET des oxydes tri-métalliques composés de Niobium et de cérium.

	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
RuO_2	33,7
$\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$	53,3
$(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$	48,7
$(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$	51,3
$(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,15}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$	53,8
$(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,05}$	39,5
$(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,05}$	42,0
$(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,15}(\text{CeO}_2)_{0,05}$	43,2
$(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,10}$	59,2
$(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,10}$	61,1
$(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,15}$	63,6
$(\text{RuO}_2)_{0,75}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,15}$	67,1
$\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$	58,5
IrO_2	86,4

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

Les valeurs obtenues pour les oxydes tri-métalliques contenant du cérium dépendent de la composition molaire en cérium dans les échantillons. Les surfaces spécifiques de ces oxydes augmentent avec la teneur en cérium dans la composition molaire du matériau. Lorsque la composition est de 5 % molaire les surfaces sont de l'ordre de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'ajout du troisième métal augmente donc les valeurs de surface spécifique par rapport à l'oxyde de ruthénium mais celles-ci restent inférieures à celle de l'oxyde mixte bimétallique ayant la plus petite surface spécifique ($\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$). Les surfaces spécifiques augmentent et sont de l'ordre de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour les compositions en cérium de 10 et 15 % molaire, respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour les oxydes mixtes bimétalliques ; seule la surface spécifique de IrO_2 est plus élevée. L'augmentation de la quantité de cérium en tant que troisième métal dans la structure oxyde $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ augmente les surfaces spécifiques bien que les tailles de cristallites de la phase attribuée aux oxydes $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ augmentent également. Ces résultats doivent donc être dus aux tailles des domaines cristallins de CeO_2 qui sont très petites et constantes pour l'ensemble des compositions. De par l'augmentation de la composition en cérium, la phase attribuée à l'oxyde CeO_2 contribue plus fortement à l'augmentation des valeurs des surfaces spécifiques.

2.4. Compositions des oxydes tri-métalliques

2.4.1. Les oxydes substitués par le Niobium

Les compositions atomiques métalliques des oxydes tri-métalliques synthétisés ont été déterminées par spectroscopie de fluorescence X sur des quantités de catalyseurs supérieures à 100 mg. Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage massique pour les trois éléments métalliques. A partir de ces valeurs les pourcentages molaires de chaque élément composant les oxydes tri-métalliques sont déterminés à l'aide des masses molaires atomiques des éléments. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 5.4**. Pour les trois échantillons, les pourcentages molaires des éléments ruthénium et iridium suivent globalement les évolutions des pourcentages molaires nominaux à l'exception du ruthénium dans l'échantillon $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$. Les compositions molaires en niobium sont quasiment constantes pour l'ensemble des échantillons, et les valeurs obtenues sont en accord avec les compositions nominales. Les pourcentages molaires des éléments métalliques obtenus pour l'ensemble des oxydes $(\text{RuO}_2)_x(\text{IrO}_2)_y(\text{Nb}_2\text{O}_5)_z$ sont très proches des valeurs nominales établies lors des synthèses. Toutefois, les légères différences observées peuvent

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

provenir de perte de matière ayant lieu lors de la synthèse ou lors de l'étape de récupération des poudres après calcination. Les résultats électrochimiques pour les catalyseurs contenant du niobium lors des études comparatives qui suivront, seront exprimés en fonction des pourcentages molaires mesurés.

Tableau 5.4 : Pourcentages molaires obtenus par spectroscopie de fluorescence X pour les différents éléments composant les oxydes tri-métalliques contenant du niobium.

	Pourcentage molaire (% mol)		
	Ruthénium	Iridium	Niobium
RuO₂	100,0	0,0	0,0
(RuO₂)_{0,90}(IrO₂)_{0,05}(Nb₂O₅)_{0,05}	88,7	3,5	7,8
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,10}(Nb₂O₅)_{0,05}	89,2	4,9	5,9
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,15}(Nb₂O₅)_{0,05}	82,3	12,5	5,2
IrO₂	0,0	100,0	0,0

2.4.2. Les oxydes substitués par le Cérium

Les compositions atomiques des échantillons tri-métalliques composés de cérium ont également été déterminées de la même manière que pour les oxydes composés de niobium. Les résultats obtenus pour les oxydes $(\text{RuO}_2)_x(\text{IrO}_2)_y(\text{CeO}_2)_z$ sont présentés dans le **Tableau 5.5**. Globalement pour l'ensemble des échantillons, les compositions molaires métalliques sont en accord avec les compositions nominales, le ruthénium étant toujours l'élément majoritaire. Toutefois, les trois matériaux avec une composition nominale en cérium de 5 % ont des compositions voisines pour l'ensemble des éléments métalliques. Les évolutions de composition en ruthénium et iridium ne sont pas notables pour ces échantillons. Les compositions en cérium sont constantes sur l'ensemble des échantillons et proches des valeurs nominales. Pour les oxydes $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,10}$, $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ et $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,15}$, les compositions molaires obtenues sont proches des valeurs nominales. Par contre, les écarts entre les pourcentages nominaux et ceux mesurés sont plus conséquents pour l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,75}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,15}$, notamment pour la composition en ruthénium qui est plus importante que celle prévue. Les écarts observés entre les pourcentages nominaux et ceux mesurés sont très certainement dus aux erreurs et pertes expérimentales ayant lieu lors de la synthèse. Ainsi lors de la synthèse les particules d'hydroxydes formées

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

sont de petites tailles et comme celles-ci sont récupérés par décantation, il se peut que certaines particules soient restées en suspension dans le surnageant, ce qui peut être une autre source de différence entre les pourcentages molaires expérimentaux et nominaux. L'ajout du cérium en tant que troisième métal tendrait à changer la précision dans les compositions des oxydes lors de certaines synthèses. Les résultats électrochimiques qui suivront, seront exprimés en fonction des pourcentages molaires mesurés.

Tableau 5.5 : Pourcentages molaires obtenus par spectroscopie de fluorescence X pour les différents éléments composant les oxydes tri-métalliques contenant du cérium.

	Pourcentage molaire (% mol)		
	Ruthénium	Iridium	Cérium
RuO₂	100,0	0,0	0,0
(RuO₂)_{0,90}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,05}	91,9	3,6	4,5
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,05}	92,3	3,4	4,4
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,15}(CeO₂)_{0,05}	91,4	5,3	3,3
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,10}	87,6	3,0	9,4
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,10}	81,2	7,6	11,2
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,15}	82,9	3,7	13,4
(RuO₂)_{0,75}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,15}	85,5	3,3	11,2
IrO₂	0,0	100,0	0,0

3. Caractérisations électrochimiques

Pour effectuer l'ensemble des mesures électrochimiques, des encres catalytiques contenant les oxydes tri-métalliques composées de niobium ou cérium ont été élaborées. La formulation de ces encres est restée identique à celle utilisée pour les oxydes bimétalliques. Pour les oxydes contenant du cérium, le temps d'homogénéisation de l'encre a été diminué à 2 minutes afin d'obtenir un dépôt catalytique homogène. Pour chaque mesure, une nouvelle encre a dû être préparée car les particules sédimentaient rapidement et ne permettaient pas l'obtention de dépôts identiques avec la même encre. La reproductibilité des mesures a donc été plus difficile ; toutefois des dépôts catalytiques ont pu être réalisés afin d'effectuer l'ensemble des mesures. Cependant les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées seulement à 25 °C.

3.1. Voltammétrie cyclique

3.1.1. Voltammogrammes caractéristiques des oxydes tri-métalliques

3.1.1.1. Les oxydes substitués par le Niobium

Les comportements électrochimiques des oxydes tri-métalliques contenant du niobium ont en premier lieu été évalués par voltammétrie cyclique sur la fenêtre électrochimique de l'électrolyte support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($0,05$ et $1,2 \text{ V}$ vs ERH). Les voltammogrammes obtenus pour ces oxydes sont présentés sur la **Figure 5.7**, et sont comparés aux voltammogrammes obtenus pour les oxydes monométalliques (RuO_2 et IrO_2) et bimétalliques ($\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$). Les formes des trois voltammogrammes sont similaires quelle que soit la composition nominale, seules les densités de courants sont différentes. Il semble que le catalyseur contenant le plus d'oxyde d'iridium ($(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,15}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$) ait les densités de courants les plus élevées, ce qui est en accord avec les études réalisées sur les matériaux monométalliques puisque IrO_2 est le matériau ayant le plus grand courant capacitif. Les densités de courants sont du même ordre de grandeur que pour les oxydes bimétalliques $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$, c'est-à-dire entre $0,2$ et $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ pour les courants anodiques sur l'ensemble de la plage de potentiel et $-0,2$ et $-0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ pour les courants cathodiques entre $0,4$ et $1,2 \text{ V}$ vs ERH. De la même manière que pour les oxydes bimétalliques les voltammogrammes sont moins bien définis et les changements de nombre d'oxydation des éléments métalliques ne sont pas décelables. Electrochimiquement la présence du niobium n'est pas observable, aucun pic faradique caractéristique d'un changement de nombre d'oxydation du niobium n'étant visible sur la plage de potentiel étudiée. Cependant, pour les faibles potentiels d'électrode (inférieurs à $0,3 \text{ V}$ vs ERH) il y a toujours la présence du pic cathodique caractéristique de l'insertion et adsorption de l'hydrogène atomique dans le réseau oxyde. Ce pic semble toutefois moins conséquent, les densités de courant étant plus faibles que celles observées pour les oxydes bimétalliques.

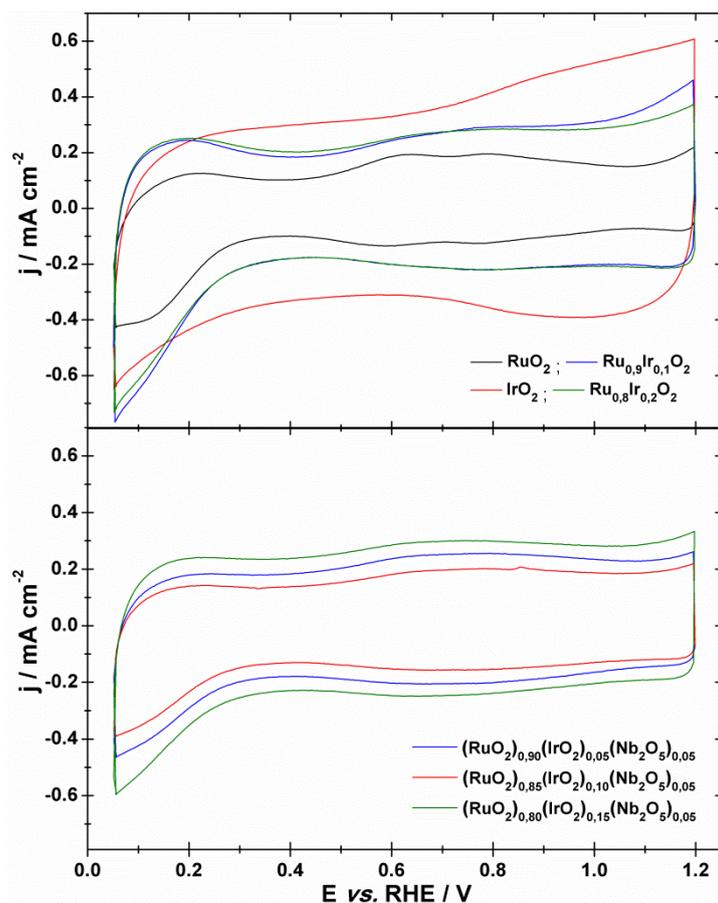


Figure 5.7 : Voltammogrammes des oxydes RuO₂, IrO₂, Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂ et Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂ (haut) et des oxydes tri-métalliques contenant du niobium (bas) en milieu support H₂SO₄ à 0,5 mol L⁻¹ et à $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

3.1.1.2. Les oxydes substitués par le Cérium

Les comportements électrochimiques des oxydes tri-métalliques contenant du cérium ont été évalués par voltammétrie cyclique sur la même plage de potentiel (0,05 et 1,2 V vs ERH). Les voltammogrammes obtenus pour les oxydes tri-métalliques avec des compositions molaires en cérium de 5, 10 et 15 % sont présentés sur la **Figure 5.8**. Les résultats sont comparés aux voltammogrammes obtenus pour les oxydes monométalliques (RuO₂ et IrO₂) et bimétalliques (Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂ et Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂). Quelles que soient les compositions des oxydes synthétisés les formes des voltammogrammes sont similaires, mais cette forme diffère de celle des oxydes tri-métalliques avec du niobium. Pour chaque catalyseur, les courants anodiques augmentent avec l'augmentation du potentiel alors que les courants cathodiques sont stables sur la plage de potentiel comprise entre 0,4 et 1,2 V vs ERH. Pour l'ensemble des catalyseurs la présence du pic cathodique caractéristique de l'insertion et adsorption de l'hydrogène

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

atomique est également observé au même potentiel. Les densités de courants de ce pic sont plus faibles, ce qui explique le fait que les courants anodiques aux faibles potentiels soient également faibles. Pour l'ensemble des voltammogrammes les changements de nombre d'oxydation du ruthénium et de l'iridium ne sont pas observables et il ne semble pas y avoir de changement de nombre d'oxydation pour le cérium. Par ailleurs, les densités de courant diminuent avec l'augmentation de la composition molaire en cérium. Ainsi, lorsque les catalyseurs contiennent seulement 5 % molaire de cérium, les densités de courant sont très proches de celles des oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ (entre 0,2 et 0,3 mA cm^{-2}) et ensuite quand il y a 10 et 15 % molaire, elles diminuent fortement jusqu'à être inférieures à celles de RuO_2 . L'augmentation de la composition en oxyde de cérium dans les catalyseurs tend à diminuer les densités de courants, ce qui indique que les propriétés de conduction électronique des matériaux sont certainement altérées lorsque les substitutions des éléments métalliques par le cérium sont supérieures à 5 % molaire.

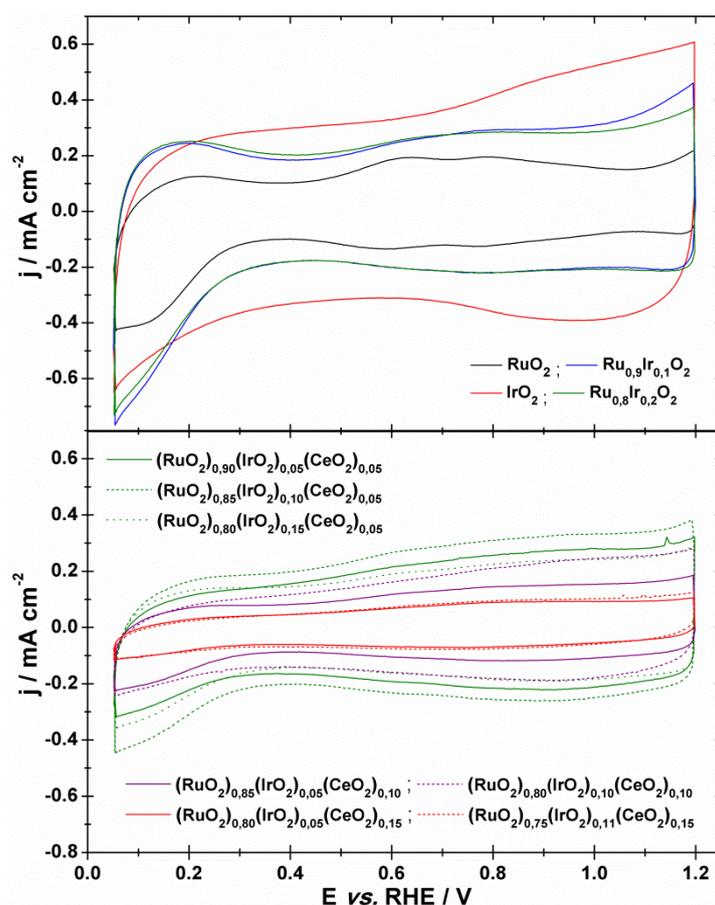


Figure 5.8 : Voltammogrammes des oxydes RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ (haut) et des oxydes tri-métalliques contenant du cérium (bas) en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et à $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

3.1.2. Évaluation des capacités

Les capacités des oxydes tri-métalliques synthétisés ont été mesurées afin d'évaluer leurs capacités à accumuler des charges à l'interface électrode/électrolyte. Les capacités spécifiques (en $F g^{-1}$) ont été obtenues par intégration des voltammogrammes entre 0,4 et 1,1 V vs ERH. Pour ces mesures uniquement la contribution capacitive a été prise en considération lors des intégrations des voltammogrammes. Les parts des densités de courant attribuées aux phénomènes faradiques sont difficiles à distinguer et sont négligeables par rapport aux contributions capacitives. Les capacités ont été évaluées comme la moyenne des capacités anodiques et cathodiques afin d'être comparées aux résultats obtenus dans les chapitres précédents.

3.1.2.1. Les oxydes substitués par le Niobium

Les valeurs de capacités obtenues pour les oxydes tri-métalliques composés de niobium à différentes vitesses de variation linéaire de potentiel allant de 7 à 500 $mV s^{-1}$ sont présentées sur la **Figure 5.9** et comparées aux valeurs obtenues pour les oxydes monométalliques (RuO_2 et IrO_2) et bimétalliques ($Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$ et $Ru_{0,8}Ir_{0,2}O_2$). Pour l'ensemble des catalyseurs, avec l'augmentation de la vitesse de variation linéaire de potentiel, les capacités spécifiques diminuent, ce qui est probablement dû aux phénomènes de diffusion des réactifs jusqu'aux sites catalytiques. Les valeurs de capacités se stabilisent pour les grandes vitesses de variation linéaire de potentiel comme si la réaction d'accumulation des charges a lieu seulement en surface du matériau d'électrode [60]. La formation de la double couche semble être peu influencée par les grandes vitesses de variation linéaire de potentiel puisque les valeurs des capacités sont stables. Comme on peut le voir, l'oxyde $(RuO_2)_{0,80}(IrO_2)_{0,15}(Nb_2O_5)_{0,05}$ est le matériau contenant du niobium ayant les capacités les plus importantes quelle que soit la vitesse de variation linéaire de potentiel. Les valeurs mesurées sont supérieures à celles obtenues pour les oxydes $Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$ et $Ru_{0,8}Ir_{0,2}O_2$. Les deux autres oxydes composés de niobium ont des valeurs de capacités intermédiaires à celles de RuO_2 et $Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$. L'ajout d'une faible quantité de niobium en tant que troisième métal ne semble pas affecter notablement les propriétés capacitives des matériaux catalytiques par rapport aux valeurs obtenues pour l'ensemble des oxydes bimétalliques. Toutefois, l'oxyde ayant la plus grande composition en IrO_2 a les capacités les plus importantes du fait que IrO_2 est un oxyde plus capacitif que RuO_2 .

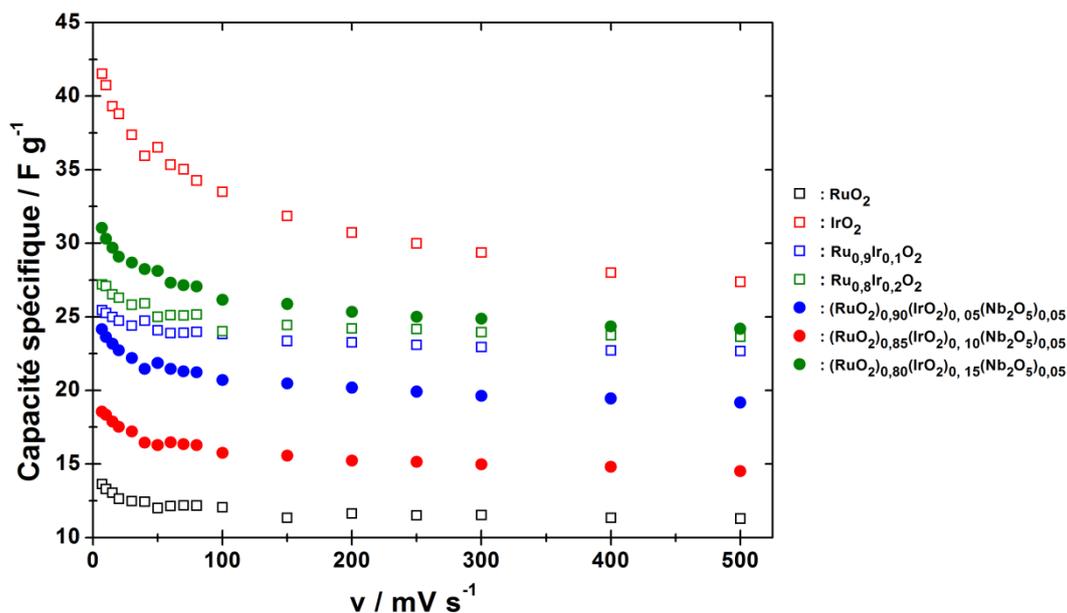


Figure 5.9 : Évolution des capacités spécifiques moyennées en fonction de la vitesse de variation linéaire de potentiel pour les catalyseurs RuO₂, IrO₂, Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂, Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂ et des catalyseurs tri-métalliques contenant du niobium en milieu support H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ à 25 °C.

Afin de comparer les résultats obtenus pour les oxydes tri-métalliques composés de niobium à ceux des oxydes monométalliques et bimétalliques, les valeurs des capacités ont également été exprimées en fonction de la surface spécifique BET (**Figure 5.10**).

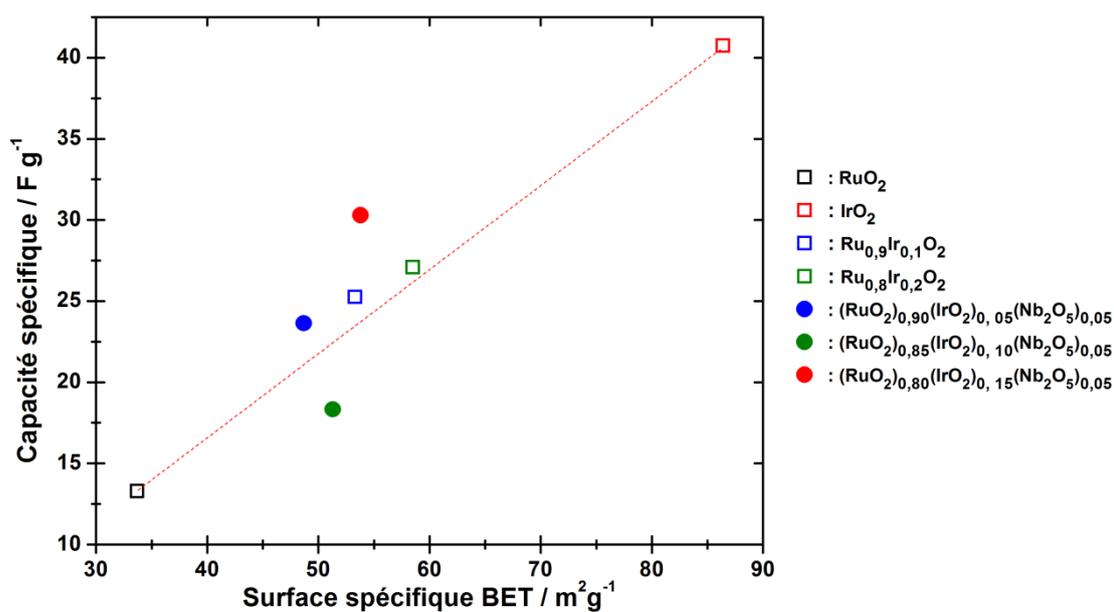


Figure 5.10 : Évolution des capacités spécifiques des catalyseurs RuO₂, IrO₂, Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂, Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂ et des catalyseurs tri-métalliques à base de niobium mesurées à 10 mV s⁻¹ en fonction de la surface spécifique BET.

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

De manière générale, les résultats obtenus pour les oxydes mixtes suivent la relation linéaire établie entre les valeurs obtenues pour les oxydes purs IrO_2 et RuO_2 . Les valeurs obtenues pour les oxydes tri-métalliques sont en dehors de la droite établie entre les valeurs de IrO_2 et de RuO_2 , mais elles sont très proches. Ces résultats indiquent que les capacités des matériaux tri-métalliques contenant 5 % molaire de niobium sont fortement dépendantes de leurs surfaces spécifiques. L'ajout de faibles quantités de niobium n'altère pas cette propriété des oxydes synthétisés par hydrolyse en milieu éthanol.

3.1.2.2. Les oxydes substitués par le Cérium

Les valeurs de capacités obtenues pour les oxydes tri-métalliques contenant du cérium dans les mêmes conditions expérimentales sont présentées **Figure 5.11** et comparées aux résultats obtenus pour RuO_2 , IrO_2 et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. De la même manière que pour l'ensemble des oxydes synthétisés, les valeurs des capacités spécifiques des ces oxydes diminuent avec l'augmentation de la vitesse de variation linéaire de potentiel et ces valeurs se stabilisent pour des vitesses de variations linéaires de potentiel supérieures à 200 mV s^{-1} . Les valeurs des capacités pour les oxydes tri-métalliques diminuent avec l'augmentation de la composition molaire de l'oxyde en cérium. Ainsi quand les compositions molaires sont de 5 % en cérium, les valeurs des capacités sont voisines de celles obtenues pour les oxydes bimétalliques $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$. Pour l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ la capacité est même supérieure à celle de $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. Quand la composition est de 10 % molaire en cérium les capacités diminuent ; celle obtenue pour le $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ reste toutefois très proche des valeurs obtenues pour les compositions de 5 %. L'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ quant à lui a une capacité très proche et légèrement inférieure à celle de RuO_2 . Enfin quand la composition est de 15 % molaire en cérium, les valeurs des capacités sont inférieures à celle de RuO_2 . L'ajout de CeO_2 en grande quantité diminue les propriétés des catalyseurs pour la formation de la double couche. Le cérium présent dans les oxydes tri-métalliques synthétisés par co-précipitation en milieu éthanol doit de ce fait diminuer les propriétés de conduction électronique de la couche catalytique.

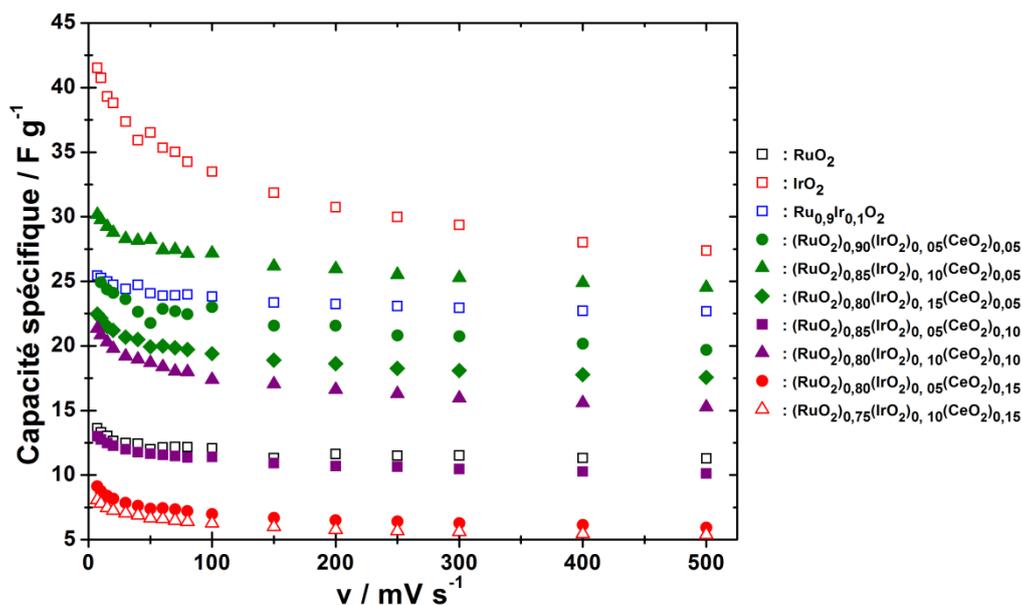


Figure 5.11 : Évolution des capacités spécifiques moyennées en fonction de la vitesse de variation linéaire de potentiel pour les catalyseurs RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et des catalyseurs tri-métalliques contenant du cérium en milieu support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus pour les oxydes tri-métalliques composés de cérium ont été exprimés en fonction de la surface spécifique BET (**Figure 5.12**). Ils montrent que les oxydes tri-métalliques avec une composition molaire en cérium de 5 % ont des valeurs de capacités qui se situent au-dessus de la relation linéaire établie pour les oxydes purs IrO_2 et RuO_2 . Cependant lorsque la teneur en cérium est de 10 et 15 % les capacités sont en dessous de cette droite. L'ajout de cérium en tant que troisième métal dans les oxydes tri-métalliques modifie donc les propriétés capacitives liées aux surfaces spécifiques BET. Les valeurs de capacité obtenues ne suivent pas la relation établie pour les oxydes bimétalliques, elles ne sont donc pas dépendantes de la surface spécifique des oxydes. Ainsi pour de faibles ajouts (5 % molaire) les surfaces BET sont plus faibles alors que les capacités sont identiques à celles des oxydes bimétalliques. Et pour les pourcentages molaires plus élevés (10 et 15 % molaire) les surfaces spécifiques sont plus importantes alors que les valeurs de capacités sont faibles. Il semble qu'une tendance se dégage lors de l'ajout de CeO_2 ; ainsi l'augmentation de la composition en cérium tend à augmenter les valeurs des surfaces spécifiques et diminuer les valeurs de capacités (Figure 5.12 : droite en bleu). L'ajout trop conséquent de cérium diminue la faisabilité de l'accumulation des charges dans la double couche du matériau catalytique révélant une diminution des propriétés de conduction électronique du catalyseur.

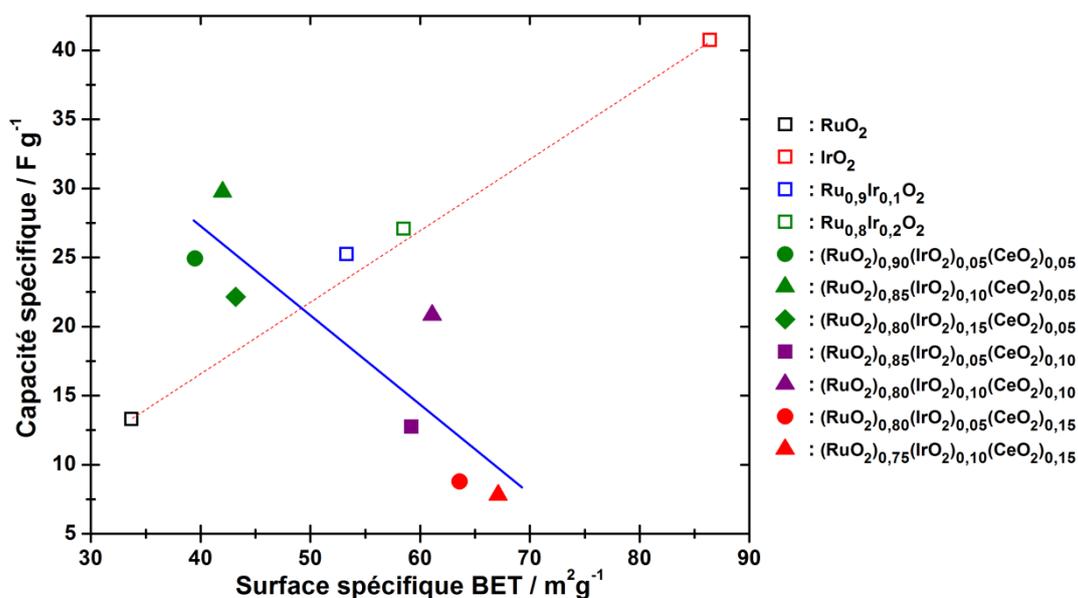


Figure 5.12 : Évolution des capacités spécifiques des catalyseurs RuO₂, IrO₂, Ru_{0.9}Ir_{0.1}O₂, Ru_{0.8}Ir_{0.2}O₂ et des catalyseurs tri-métalliques à base de cérium mesurées à 10 mV s⁻¹ en fonction de la surface spécifique BET.

3.1.3. Évaluation des charges

Les charges voltammétriques sont considérées proportionnelles aux nombres de sites actifs [79]. Pour les catalyseurs tri-métalliques, les charges (mC) ont été déterminées par intégration des voltammogrammes entre 0,4 et 1,1 V vs ERH, en prenant en compte les contributions capacitatives et faradiques. Les valeurs obtenues pour les charges anodiques et cathodiques sont très proches. De la même manière que dans les chapitres précédents les charges anodiques sont légèrement supérieures. Ces résultats révèlent que les réactions ayant lieu sur le domaine de stabilité de la solution électrolytique sont également fortement réversibles pour les oxydes tri-métalliques mais qu'une part d'irréversibilité est toujours présente comme cela a été démontré dans la littérature [70, 77]. Les charges ont ensuite été moyennées pour la suite des mesures afin d'établir les graphiques représentatifs des équations $1/q^*$ en fonction de $v^{1/2}$ et q^* en fonction de $v^{-1/2}$. Ces courbes ont permis de déterminer par extrapolation pour l'ensemble des catalyseurs les charges totales (q^*_{Total}) et les charges les plus accessibles (q^*_{Outer}) à l'aide des équations établies par Ardizzone et al. [79]. La procédure utilisée est celle décrite dans les chapitres précédents. L'accessibilité des sites actifs a également été évaluée par la détermination du ratio $q^*_{\text{Outer}}/q^*_{\text{Total}}$.

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

3.1.3.1. Les oxydes substitués par le Niobium

Les valeurs de charges les plus accessibles (q^*_{Outer}), les charges totales (q^*_{Total}) ainsi que l'accessibilité des sites actifs pour les oxydes tri-métalliques au niobium sont répertoriées dans le **Tableau 5.6** et comparées aux résultats obtenus pour RuO_2 , IrO_2 , $Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$ et $Ru_{0,8}Ir_{0,2}O_2$.

Tableau 5.6 : Charges totales (q^*_{Total}), charges les plus accessibles (q^*_{Outer}) et accessibilité des sites actifs (q^*_{Outer}/q^*_{Total}) mesurées pour les catalyseurs RuO_2 , IrO_2 , $Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$, $Ru_{0,8}Ir_{0,2}O_2$ et les catalyseurs tri-métalliques contenant du niobium.

	Charges Totales (mC)	Charges les plus accessibles (mC)	Accessibilité (q^*_{Outer}/q^*_{Total})
RuO_2	2,39	2,04	0,85
$Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$	3,95	3,54	0,90
$(RuO_2)_{0,90}(IrO_2)_{0,05}(Nb_2O_5)_{0,05}$	4,04	3,18	0,79
$(RuO_2)_{0,85}(IrO_2)_{0,10}(Nb_2O_5)_{0,05}$	3,13	2,38	0,76
$(RuO_2)_{0,80}(IrO_2)_{0,15}(Nb_2O_5)_{0,05}$	4,98	3,89	0,78
$Ru_{0,8}Ir_{0,2}O_2$	4,22	3,58	0,85
IrO_2	7,19	4,59	0,64

Les valeurs des charges totales sont toujours supérieures aux charges mesurées pour la plus petite vitesse de variation linéaire de potentiel (7 mV s^{-1}), et les valeurs des charges les plus accessibles correspondent aux valeurs obtenues pour de grandes vitesses de variation linéaire de potentiel ($\geq 250 \text{ mV s}^{-1}$). Les évolutions des charges (q^*_{Total} et q^*_{Outer}) observées pour ces oxydes sont similaires à celles des capacités. Les valeurs des charges pour les trois catalyseurs sont supérieures à celles obtenues pour RuO_2 et inférieures à celles de IrO_2 . Elles sont très semblables aux valeurs déterminées pour les oxydes bimétalliques. L'oxyde $(RuO_2)_{0,80}(IrO_2)_{0,15}(Nb_2O_5)_{0,05}$ a toutefois des valeurs de charges totales et charges les plus accessibles légèrement supérieures à celles des oxydes bimétalliques alors que pour $(RuO_2)_{0,85}(IrO_2)_{0,10}(Nb_2O_5)_{0,05}$ ces valeurs sont inférieures à celles des oxydes bimétalliques. En ce qui concerne l'accessibilité des sites actifs des oxydes tri-métalliques au niobium, celle-ci est inférieure à celles de RuO_2 et des oxydes $Ru_xIr_{(1-x)}O_2$ mais reste supérieure à celle de IrO_2 . En conclusion, l'ajout du niobium ne modifie pas de façon significative le nombre de

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

sites actifs présents dans la couche catalytique élaborée mais tend à diminuer légèrement l'accessibilité des sites actifs.

3.1.3.2. Les oxydes substitués par le Cérium

De la même manière que pour les oxydes contenant du niobium, les valeurs des charges totales, des charges les plus accessibles et l'accessibilité des sites actifs ont été calculées pour les oxydes tri-métalliques contenant du cérium. Ces valeurs sont présentées dans le **Tableau 5.7** et comparées aux résultats obtenus pour RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$.

Tableau 5.7 : Charges totales (q^*_{Total}), charges les plus accessibles (q^*_{Outer}) et accessibilité des sites actifs ($q^*_{\text{Outer}}/q^*_{\text{Total}}$) mesurées pour les catalyseurs RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et les catalyseurs tri-métalliques contenant du cérium.

	Charges Totales	Charges les plus	Accessibilité
	(mC)	accessibles (mC)	($q^*_{\text{Outer}}/q^*_{\text{Total}}$)
RuO₂	2,39	2,04	0,85
Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂	3,95	3,54	0,90
(RuO₂)_{0,90}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,05}	3,98	3,30	0,83
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,05}	4,79	4,03	0,84
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,15}(CeO₂)_{0,05}	3,53	2,83	0,80
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,10}	2,10	1,67	0,80
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,10}	3,47	2,55	0,74
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,15}	1,62	1,02	0,63
(RuO₂)_{0,75}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,15}	1,44	0,91	0,63
Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂	4,22	3,58	0,85
IrO₂	7,19	4,59	0,64

L'évolution des charges est similaire à celles des capacités pour ces mêmes matériaux. Les valeurs des charges totales et des charges les plus accessibles obtenues pour les oxydes tri-métalliques à base de cérium diminuent avec l'augmentation de la composition molaire en cérium. Pour les plus faibles compositions molaires en cérium (5 %) les valeurs obtenues sont proches de celles des oxydes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$. Pour l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ les

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

valeurs sont mêmes supérieures à celles de $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. Ensuite avec l'augmentation de la composition en cérium les valeurs des charges diminuent jusqu'à être inférieures à celles de RuO_2 pour les compositions de 15 % molaire en Cérium. L'accessibilité des sites actifs des couches catalytiques élaborées avec les oxydes tri-métalliques contenant du cérium diminue également avec l'augmentation de la composition molaire en cérium. Ainsi quand la composition est de 5 % molaire, l'accessibilité est proche de celle obtenue pour les oxydes mixtes ($\geq 0,80$) mais elle reste inférieure au meilleur résultat obtenu pour $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. L'accessibilité des sites actifs diminue et atteint 0,75 pour $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ bien que le nombre de sites actifs présents dans la couche catalytique soit proche de celui des oxydes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$. Les valeurs d'accessibilité pour les oxydes avec une composition molaire de 15 % en cérium sont proches de celles de IrO_2 (0,63 contre 0,64 respectivement). L'ajout d'une grande quantité de cérium diminue fortement le nombre de sites actifs présents dans la couche catalytique ainsi que leur accessibilité. La substitution par le cérium n'a pas l'effet de dispersion de RuO_2 et IrO_2 escompté, puisqu'elle affecte la structure du dépôt catalytique. Seules les performances obtenues pour les catalyseurs composés de 5 % molaire de Cérium sont comparables à celles des oxydes mixtes bimétalliques.

3.2. Polarisation linéaire

Les mesures de polarisation ont été réalisées pour l'ensemble des oxydes tri-métalliques afin d'évaluer leurs propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement d'oxygène et les effets de la substitution du ruthénium et de l'iridium par le niobium et le cérium. Le potentiel maximal imposé pour ces mesures était de 1,5 V vs ERH afin de ne pas perturber le signal et éviter les détachements de la couche catalytique provoqués par la formation de bulles d'oxygène. Les courants ont été normalisés avec la surface de l'électrode, mais également avec les charges les plus accessibles afin d'observer uniquement les propriétés électrocatalytiques par sites actifs des oxydes synthétisés [85, 86].

3.2.1. Les oxydes substitués par le Niobium

Les courbes de polarisation obtenues pour les oxydes tri-métalliques contenant du niobium sont présentées **Figure 5.13**. Les courants sont normalisés avec la surface géométrique de l'électrode et comparés aux résultats obtenus pour les oxydes

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

monométalliques purs et les deux oxydes bimétalliques présentant les meilleures performances ($\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$).

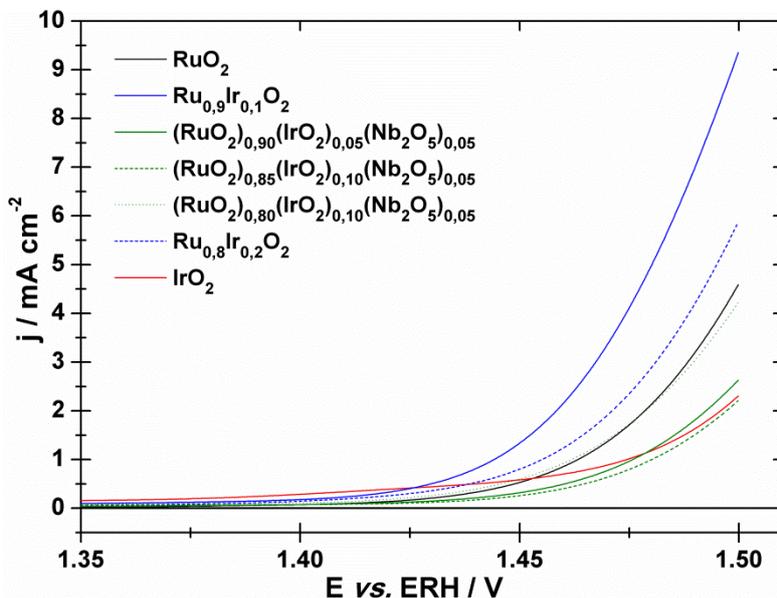


Figure 5.13 : Courbes de polarisation des oxydes RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et des oxydes tri-métalliques contenant du niobium normalisées avec la surface géométrique de l'électrode de travail, enregistrées à 5 mV s^{-1} pour la réaction de dégagement de l'oxygène obtenues à 25°C en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

De la même manière que pour les oxydes mono et bimétalliques, la réaction de dégagement de l'oxygène débute aux alentours de $1,4 \text{ V vs ERH}$. La meilleure performance pour les oxydes tri-métalliques contenant du niobium est obtenue avec l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,15}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ mais celle-ci est inférieure à celles des oxydes bimétalliques. La courbe de polarisation obtenue est confondue pour les faibles surtensions avec celle de RuO_2 et à plus grandes surtensions l'activité catalytique est moindre. Les résultats obtenus pour les deux autres catalyseurs sont proches de ceux de l'oxyde d'iridium pour des potentiels supérieurs à $1,475 \text{ V vs ERH}$. L'ajout de faibles quantités de niobium diminue l'activité catalytique des oxydes tri-métalliques par rapport aux oxydes bimétalliques pour la réaction de dégagement d'oxygène, bien que le nombre de sites actifs et les surfaces spécifiques de ces oxydes soient très similaires. Les propriétés de conduction électronique du niobium peuvent être une des raisons de cette diminution des performances catalytiques.

Les résultats obtenus par polarisation linéaire ont été normalisés avec les charges les plus accessibles de façon à évaluer l'efficacité électrocatalytique intrinsèque des oxydes tri-

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

métalliques synthétisés [85, 86]. Les courbes obtenues sont présentées **Figure 5.14**, les courants sont exprimés comme le ratio j/q^*_{Outer} (calculé à partir des relations de Ardizzone et al. [79]).

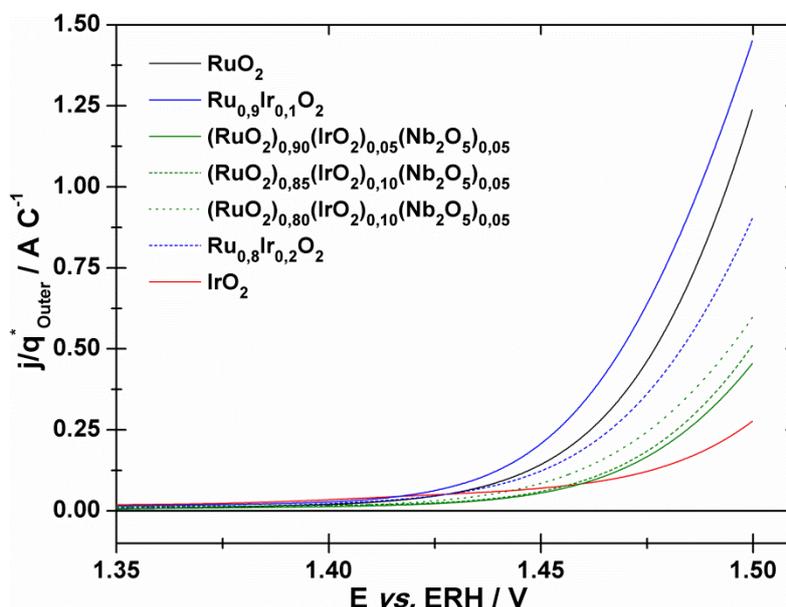


Figure 5.14 : Courbes de polarisation des oxydes RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et des oxydes tri-métalliques contenant du niobium normalisées avec les charges les plus accessibles, enregistrées à 5 mV s^{-1} pour la réaction de dégagement de l'oxygène obtenues à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

La réaction de dégagement de l'oxygène débute toujours aux alentours de $1,4 \text{ V}$ vs ERH pour l'ensemble des oxydes synthétisés, mais les catalyseurs contenant du niobium présentent les plus faibles densités de courant pour les faibles surtensions ($E \leq 1,45 \text{ V}$ vs ERH). Pour les surtensions les plus élevées, les performances catalytiques des oxydes au niobium sont intermédiaires à celles de RuO_2 et IrO_2 . Pour les trois catalyseurs tri-métalliques les courbes obtenues sont très proches, les modifications des compositions molaires semblent ne pas modifier considérablement leurs performances. Toutefois, elles sont inférieures à celles des oxydes mixtes bimétalliques $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$

La **Figure 5.15** présente les évolutions des courants normalisés au potentiel de $1,5 \text{ V}$ vs ERH (**Figure 5.15a**) et des potentiels à un courant normalisé de $0,25 \text{ A C}^{-1}$ (**Figure 5.15b**) pour les oxydes bi et tri-métalliques en fonction de la composition molaire des oxydes en ruthénium mesurée par Fluorescence-X.

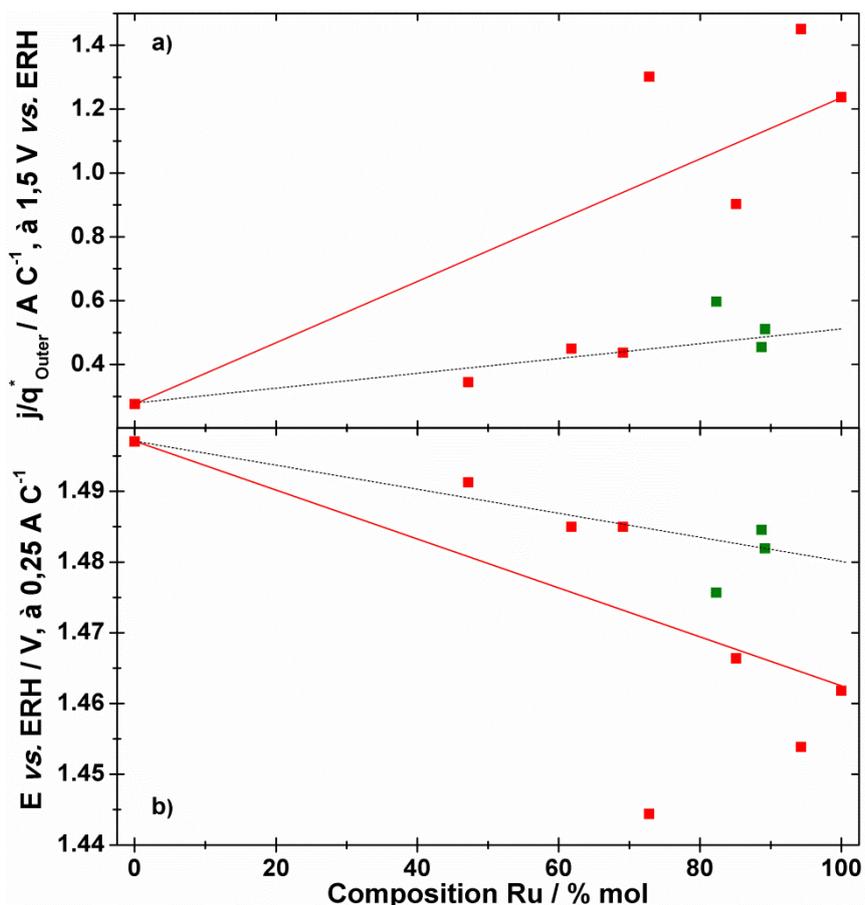


Figure 5.15 : Evolution des courants normalisés avec les charges les plus accessibles à 1,5 V vs. ERH (a) et potentiels pour la réaction de dégagement d'oxygènes à 0,25 A C⁻¹ (b) en fonction de la composition molaire en ruthénium mesurée par Fluorescence-X pour les oxydes mixtes Ru_xIr_(1-x)O₂ (■) et des oxydes (RuO₂)_x(IrO₂)_y(Nb₂O₅)_z (■).

Comme on peut le voir **Figure 5.15**, les performances catalytiques des oxydes tri-métalliques sont inférieures à celles des oxydes bimétalliques qui ont des compositions molaires en ruthénium supérieures à 70 %. Les courants pour les fortes surtensions sont inférieurs, et les potentiels à un courant donné sont supérieurs. Il semble que les performances des oxydes composés de niobium soient plus proches de la relation établie pour les oxydes bimétalliques avec des compositions molaires en iridium élevées que de la relation linéaire IrO₂-RuO₂. Au vu des résultats, il semble que plus la composition en iridium est élevée et plus la composition en niobium est faible dans les matériaux tri-métalliques et meilleurs sont les performances. Ainsi, l'oxyde (RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,15}(Nb₂O₅)_{0,05} présente les meilleures performances pour la réaction de dégagement d'oxygène, alors que l'oxyde (RuO₂)_{0,90}(IrO₂)_{0,05}(Nb₂O₅)_{0,05} qui a la composition molaire la plus importante en niobium présente les performances les moins bonnes parmi les catalyseurs tri-métalliques. L'effet

promoteur sur les propriétés catalytiques comme celui observé avec les oxydes mixtes bimétalliques n'est plus présent pour les oxydes tri-métalliques au niobium.

3.2.2. Les oxydes substitués par le Cérium

Les courbes de polarisation obtenues pour les oxydes tri-métalliques contenant du cérium sont présentées sur la **Figure 5.16** et comparées aux résultats obtenus pour les catalyseurs bimétalliques les plus prometteurs. Quelle que soit la composition en cérium (5, 10 ou 15 % mol), la réaction de dégagement de l'oxygène débute aux alentours de 1,4 V vs ERH.

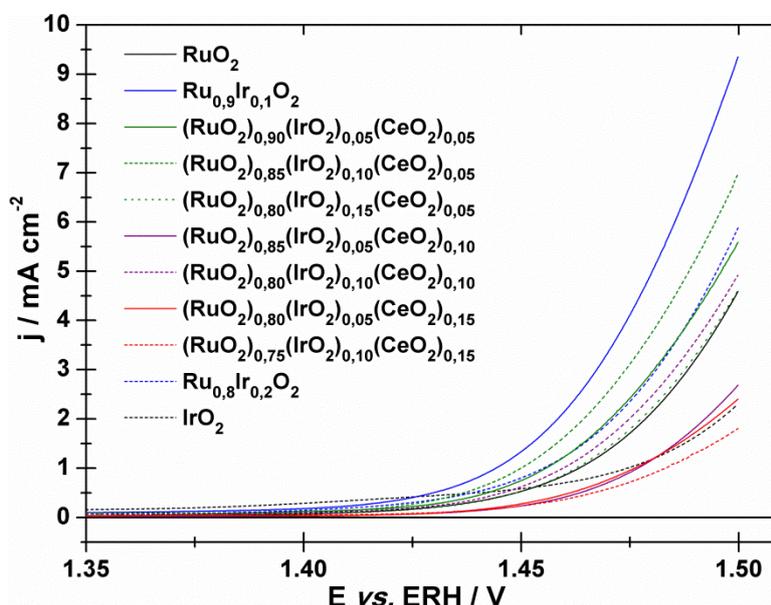


Figure 5.16 : Courbes de polarisation des oxydes RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et des oxydes tri-métalliques à base de Cérium normalisées avec la surface géométrique de l'électrode de travail, enregistrées à 5 mV s^{-1} pour la réaction de dégagement de l'oxygène obtenues à 25 °C en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

De la même manière que lors des études de capacités et des charges, les performances obtenues avec les oxydes au cérium se divisent en trois groupes et elles sont dépendantes de la composition molaire en cérium. Lorsque celle-ci est de 5 % molaire les performances pour la réaction de dégagement de l'oxygène sont supérieures à celles de RuO_2 . Plus particulièrement l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ présente des résultats très proches de ceux obtenus avec les oxydes bimétalliques les plus performants. Cela est certainement le fait du grand nombre de sites actifs présents dans la couche catalytique. Les oxydes avec une composition en

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

cérium de 10 % molaire ont des performances plus variables. Le $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ a des performances proches de celles de RuO_2 alors que celles du $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ sont proches de celles de IrO_2 . Ces variations de performances sont certainement induites par la différence des charges présentes dans la couche catalytique. Pour les oxydes avec une composition de 15 % molaire en cérium les performances sont proches de celles de l'oxyde d'iridium et même inférieures pour le $(\text{RuO}_2)_{0,75}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,15}$. L'augmentation de la composition en cérium diminue les performances des catalyseurs pour la réaction de dégagement d'oxygène, probablement en raison de la diminution des sites actifs présents dans la couche catalytique et de leur accessibilité.

Les résultats normalisés par les charges les plus accessibles permettant d'évaluer l'efficacité électrocatalytique intrinsèque des oxydes tri-métalliques synthétisés sont présentés sur la **Figure 5.17**.

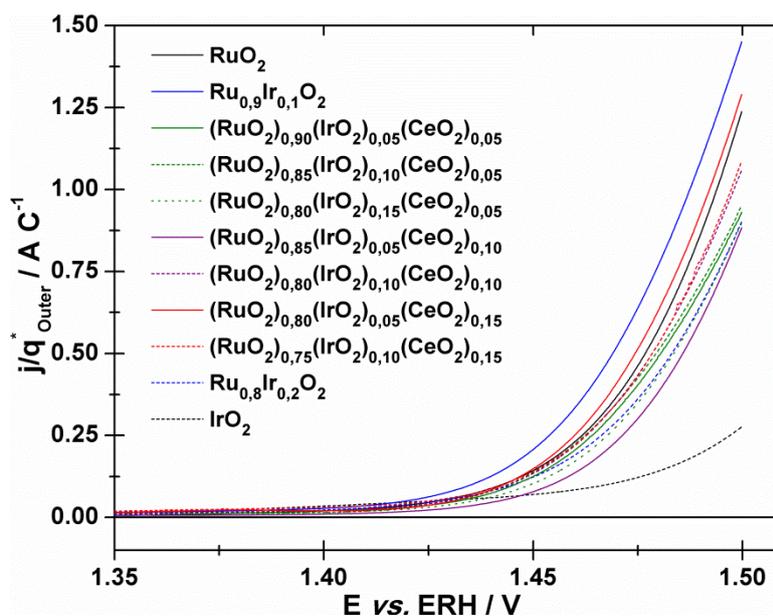


Figure 5.17 : Courbes de polarisation des oxydes RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et des oxydes tri-métalliques contenant du cérium normalisées avec les charges les plus accessibles, enregistrées à 5 mV s^{-1} pour la réaction de dégagement de l'oxygène obtenues à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en milieu support H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

La réaction de dégagement de l'oxygène débute toujours aux alentours de 1,4 V vs ERH pour l'ensemble des oxydes synthétisés. Lors de cette normalisation l'ensemble des résultats obtenus sont proches des meilleures performances obtenues pour $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et comprises

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

entre les performances des oxydes mixtes $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les oxydes avec des compositions molaires en cérium de 15 %. L'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,75}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,15}$ a même une efficacité électrocatalytique supérieure à celle de RuO_2 . Les performances pour les oxydes composés de cérium à 10 % sont variables, de la même manière que lors de la normalisation des courants avec la surface géométrique. L'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ a des propriétés proches des catalyseurs avec des compositions de 5 %, alors que l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ présente les faibles performances des oxydes contenant du cérium mais elles restent proches de celles du $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$. Les trois catalyseurs avec des compositions molaires en cérium de 5 % ont des propriétés catalytiques similaires puisque leurs courbes de polarisation sont très proches et révèlent de meilleures performances que le $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$.

Les évolutions des courants normalisés au potentiel de 1,5 V vs ERH (a) et des potentiels à un courant normalisé de $0,25 \text{ A C}^{-1}$ (b) pour les oxydes bi et tri-métalliques en fonction de la composition en ruthénium mesurée par Fluorescence-X sont présentées sur la **Figure 5.18**. Globalement l'ensemble des valeurs obtenues pour les oxydes au cérium sont proches de la relation linéaire entre IrO_2 - RuO_2 . Les propriétés catalytiques des oxydes tri-métalliques avec des compositions en ruthénium élevées sont semblables à celles obtenues pour les oxydes bimétalliques ayant les meilleures performances pour la réaction de dégagement d'oxygène (composition molaire en ruthénium supérieure à 70 %). L'ajout du cérium en tant que troisième métal dans les oxydes $(\text{RuO}_2)_x(\text{IrO}_2)_y(\text{CeO}_2)_z$ n'affecte pas les performances électrocatalytiques des matériaux puisqu'elles sont supérieures ou égales à celles de $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$. L'augmentation de la composition en cérium diminue le nombre de sites actifs présents dans la couche catalytique et leur accessibilité ; néanmoins l'efficacité catalytique de ces oxydes n'est pas affectée et même s'améliore. Les oxydes composés de 15 % molaire de cérium présentent les efficacités catalytiques les plus importantes. En effet, peu de sites actifs sont présents dans la couche catalytique, donc le ratio j/q^*_{Outer} est grand. Toutefois, lorsque les résultats sont exprimés en fonction de la surface de l'électrode (**Figure 5.16**) leurs propriétés catalytiques sont moindres. Un compromis doit être trouvé afin de conserver l'efficacité catalytique de ces oxydes pour la réaction de dégagement d'oxygène lors des mesures normalisées avec la surface géométrique de l'électrode. Pour cela, il faudrait augmenter la masse de catalyseur déposée sans affecter l'efficacité catalytique de la couche d'oxyde élaborée, ou bien structurer le dépôt catalytique pour améliorer l'accessibilité des sites actifs.

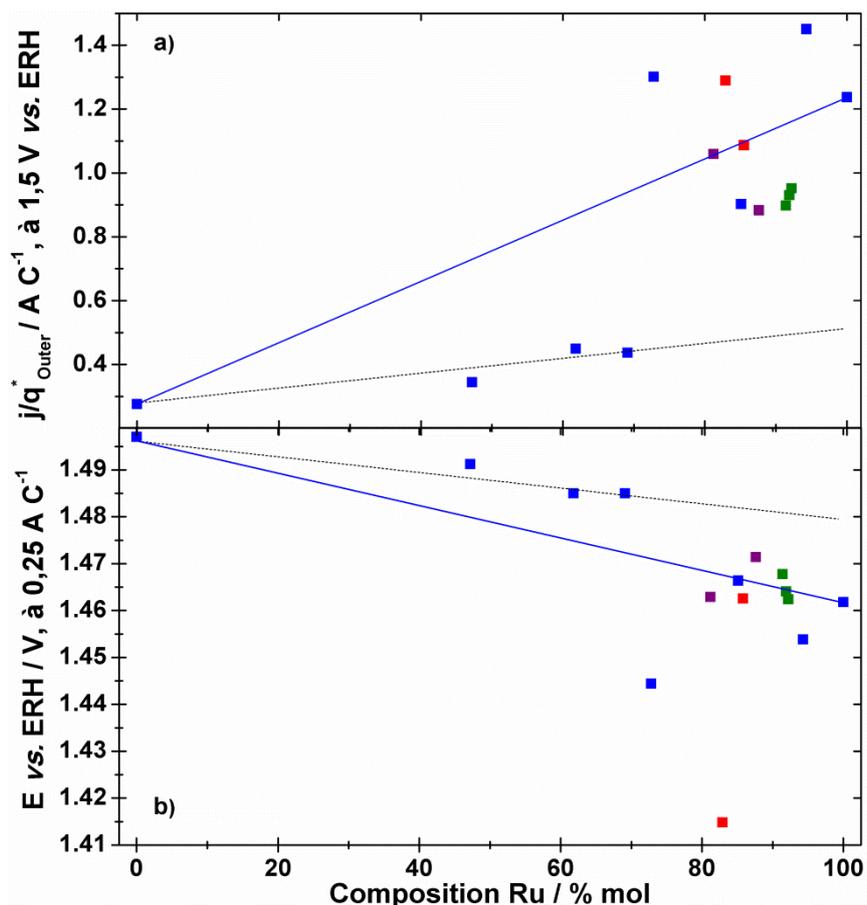


Figure 5.18 : Evolution des courants normalisés avec les charges les plus accessibles à 1,5 V vs. ERH (a) et potentiels pour la réaction de dégagement d'oxygènes à 0,25 A C⁻¹ (b) en fonction de la composition molaire en ruthénium mesurée par Fluorescence-X pour les oxydes mixtes Ru_xIr_(1-x)O₂ (■) et les oxydes (RuO₂)_x(IrO₂)_y(CeO₂)_z avec z = 0,05 (■) ; z = 0,10 (■) et z = 0,15 (■).

3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des mesures complémentaires ont été réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimiques sur les oxydes tri-métalliques pour déterminer leurs comportements durant la réaction de dégagement d'oxygène. La procédure de mesure établie dans les chapitres précédents a été appliquée à différents potentiels (entre 1,35 et 1,5 V vs ERH). Les mesures pour les oxydes au cérium ont été réalisées uniquement à 25 °C du fait de la difficulté de reproduire un dépôt stable dans le temps à des températures de 40 et 60 °C.

3.3.1. Les oxydes substitués par le Niobium

Les diagrammes de Nyquist obtenus à 1,5 V vs ERH et 25 °C pour les oxydes tri-métalliques au niobium sont présentés **Figure 5.19**. Pour l'ensemble des catalyseurs, les courbes expérimentales sont identiques à celles obtenues pour les oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$. Seulement un large demi-cercle aplati est observable sur les diagrammes de Nyquist. Ces diagrammes de Nyquist sont compris entre ceux de IrO_2 et RuO_2 . Les résultats obtenus pour $(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ et $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,15}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ sont similaires. Par contre les diagrammes présentant les plus petits demi-cercles sont ceux des oxydes mixtes $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. A faibles fréquences, les perturbations des mesures sont toujours présentes et certainement dues au dégagement d'oxygène. Pour les oxydes composés à 5 % molaire en niobium, la contribution de la couche catalytique à haute fréquence n'est pas visible [90, 91]. Les ajustements des résultats expérimentaux ont été effectués avec le circuit électrique équivalent caractéristique d'une réaction électrochimique avec transfert de charge électronique. La représentation de ce circuit est: $R_\Omega (R_{ct} Q_{\text{EPC}(dl)})$, et est également présentée sur la **Figure 5.19**.

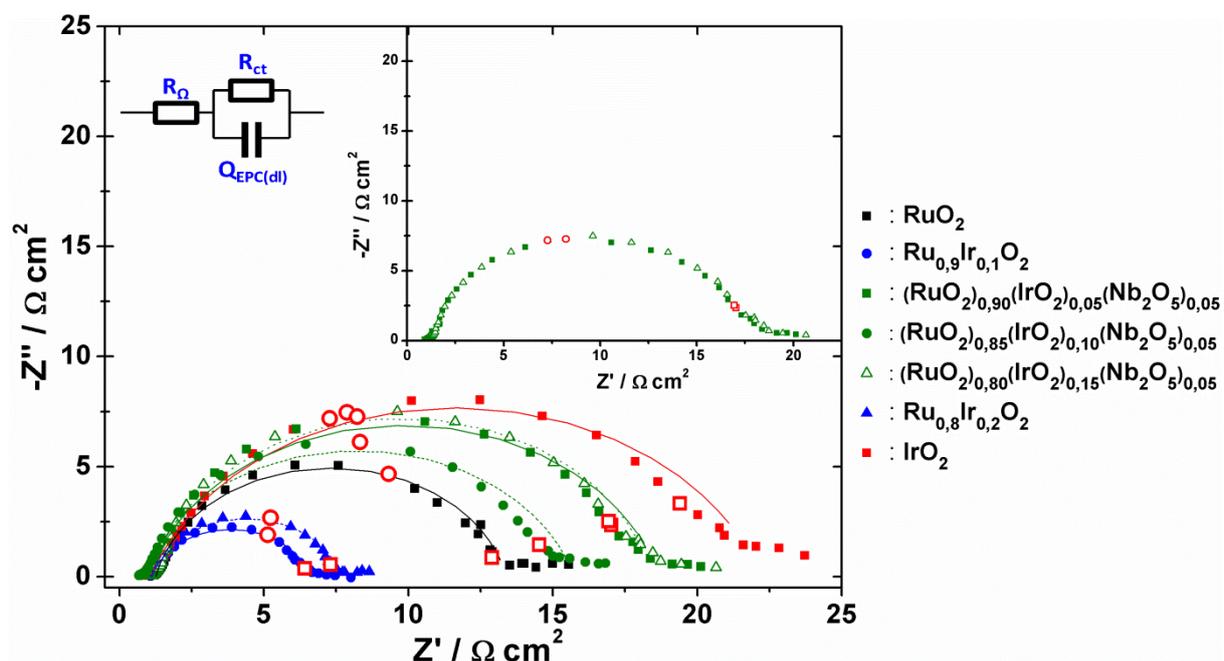


Figure 5.19 : Diagrammes de Nyquist obtenus pour les oxydes RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et les oxydes tri-métalliques composés de niobium à 1,5 V vs ERH à 25 °C avec \square and \circ représentant les fréquences 90 and 820 mHz respectivement. Figure incrustée : zoom sur les mesures avec $(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ et $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,15}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$. Les courbes sont les ajustements des valeurs expérimentales obtenues en utilisant le circuit électrique équivalent présenté.

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

Les valeurs pour les éléments R_{ct} et $Q_{EPC(dl)}$ ainsi que n obtenues lors des modélisations des résultats expérimentaux à 25 °C sont présentées dans le **Tableau 5.8**.

Tableau 5.8 : Paramètres obtenus pour les oxydes RuO_2 , IrO_2 , $Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$, $Ru_{0,8}Ir_{0,2}O_2$ et les oxydes tri-métalliques $(RuO_2)_x(IrO_2)_y(Nb_2O_5)_z$ lors des ajustements des diagrammes d'impédance expérimentaux à différents potentiels de dégagement d'oxygène à 25 °C.

Catalyseurs	Potentiel	R_{ct} (Ω cm ²)	$Q_{EPC(dl)}$ (F g ⁻¹)	n
	(V vs ERH)			
RuO_2	1,400	1326,1	21,2	0,93
	1,425	276,4	23,9	0,92
	1,450	74,1	29,7	0,91
	1,475	26,9	38,9	0,88
	1,500	12,7	43,0	0,85
$Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$	1,400	696,9	38,6	0,95
	1,425	141,4	45,4	0,94
	1,450	35,7	56,7	0,91
	1,475	12,1	67,7	0,88
	1,500	5,5	74,6	0,85
$(RuO_2)_{0,90}(IrO_2)_{0,05}(Nb_2O_5)_{0,05}$	1,400	2744,0	28,9	0,94
	1,425	542,3	31,8	0,93
	1,450	133,6	37,4	0,91
	1,475	43,8	45,5	0,88
	1,500	17,6	51,7	0,84
$(RuO_2)_{0,85}(IrO_2)_{0,10}(Nb_2O_5)_{0,05}$	1,400	1732,0	28,3	0,93
	1,425	375,9	32,2	0,91
	1,450	101,8	38,3	0,89
	1,475	35,4	46,0	0,86
	1,500	15,2	51,6	0,83
$(RuO_2)_{0,80}(IrO_2)_{0,15}(Nb_2O_5)_{0,05}$	1,400	2308,9	35,6	0,95
	1,425	493,2	39,3	0,95
	1,450	128,8	44,5	0,93
	1,475	43,0	51,0	0,91
	1,500	17,6	55,0	0,88
$Ru_{0,8}Ir_{0,2}O_2$	1,400	688,6	53,1	0,95
	1,425	155,7	59,7	0,94
	1,450	43,5	68,6	0,91
	1,475	15,2	77,3	0,88
	1,500	6,8	82,8	0,85
IrO_2	1,400	906,4	49,6	0,85
	1,425	462,8	50,5	0,84
	1,450	187,1	51,6	0,83
	1,475	63,1	54,4	0,82
	1,500	21,4	57,7	0,79

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

Les valeurs de n diminuent avec l'augmentation du potentiel appliqué mais pour l'ensemble des mesures elles restent proches de 0,9. De ce fait les éléments à phase constante ($Q_{EPC(dl)}$) ont été exprimés directement en $F g^{-1}$. De la même manière que pour les oxydes bimétalliques, les valeurs la résistance ohmique globale (R_{Ω}) sont restées constantes pour l'ensemble des potentiels pour un même catalyseur. Avec l'augmentation du potentiel appliqué lors des mesures, les résistances de transfert de charge diminuent et les capacités augmentent, indiquant une cinétique de réaction plus rapide ainsi qu'une plus grande efficacité pour la formation de la double couche à l'interface catalyseur/électrolyte. Les résultats obtenus pour les trois oxydes tri-métalliques sont très proches (valeurs des résistances de transfert de charge et des capacités). A fortes surtensions (1,5 V vs ERH) l'oxyde $(RuO_2)_{0,85}(IrO_2)_{0,10}(Nb_2O_5)_{0,05}$ présente la plus petite résistance de transfert de charge, ce qui indique que la réaction a lieu plus facilement à la surface de ce matériau. Ce résultat est cohérent avec les performances observées pour ce même catalyseur lors des mesures de polarisation, puisque la densité courant ($mA cm^{-2}$) à 1,5 V vs ERH (**Figure 5.13**) est la plus élevée obtenue pour les oxydes $(RuO_2)_x(IrO_2)_y(Nb_2O_5)_z$. De ce fait $(RuO_2)_{0,85}(IrO_2)_{0,10}(Nb_2O_5)_{0,05}$ est le catalyseur au niobium présentant la meilleure efficacité catalytique pour la réaction de dégagement d'oxygène. Ces performances sont probablement dues à la composition molaire en ruthénium qui est la plus conséquente pour cet oxyde.

La substitution du ruthénium et/ou de l'iridium dans les oxydes mixtes $Ru_xIr_{(1-x)}O_2$ présentant les meilleures performances catalytiques pour la réaction de dégagement de l'oxygène, par le niobium à 5 % molaire augmente les valeurs des résistances de transfert de charge et diminue les valeurs de capacité. Toutefois, les performances des oxydes contenant du niobium restent supérieures à celles de IrO_2 et à celles des oxydes bimétalliques avec des compositions en iridium élevées.

3.3.2. Les oxydes substitués par le Cérium

Les diagrammes de Nyquist obtenus à 1,5 V vs ERH et 25 °C pour les oxydes tri-métalliques au cérium sont présentés **Figure 5.20**. Les formes des diagrammes sont identiques à celles obtenues pour les oxydes tri-métalliques au niobium. Seulement un large demi-cercle aplati est observable. Les perturbations observées pour les faibles fréquences sont toujours présentes. Toutefois, avec l'augmentation de la composition en cérium des catalyseurs, un épaulement sur la gamme des hautes fréquences a été observé. Des ajustements des valeurs

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

expérimentales ont été effectuées avec le circuit électrique équivalent comprenant deux boucles capacitives, mais les résultats obtenus ne sont pas cohérents (très grandes valeurs de résistance et de capacité de la couche catalytique) et les pourcentages d'erreurs pour les valeurs des éléments du circuit sont trop élevés. Les résultats sont identiques à ceux obtenus pour RuO_2 présentés en **Annexe : Spectroscopie d'impédance électrochimique**. Les diagrammes de Nyquist obtenus pour les oxydes tri-métalliques contenant 5 % molaire de cérium sont compris entre ceux des catalyseurs bimétalliques présentant les meilleures performances et ceux de RuO_2 . Les résultats obtenus pour l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ sont très proches de ceux de RuO_2 alors que ceux de l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ sont proches de ceux de IrO_2 pour lesquels les diagrammes de Nyquist se supersposent. Néanmoins, les diagrammes présentant les plus grands demi-cercles sont obtenus avec les oxydes tri-métalliques composés de 15 % en cérium. Les comparaisons de performances entre les catalyseurs sont similaires à celles faites lors des mesures de polarisation linéaire (**Figure V.16**). L'ensemble des ajustements des résultats expérimentaux ont été effectués avec le circuit électrique équivalent : R_Ω (R_{ct} $Q_{EPC(dl)}$). Les valeurs obtenues pour les éléments R_{ct} et $Q_{EPC(dl)}$ ainsi que n obtenues lors des modélisations des résultats expérimentaux à 25 °C sont présentées dans le **Tableau 5.9**.

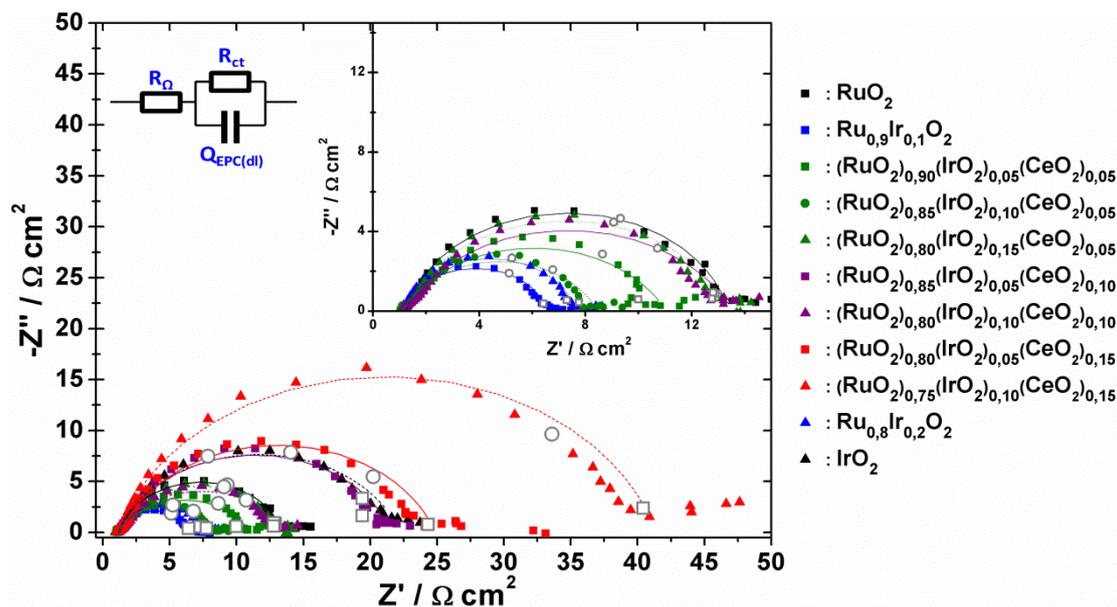


Figure 5.20 : Diagrammes de Nyquist obtenus pour les oxydes RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et les oxydes tri-métalliques composés de cérium à 1,5 V vs ERH à 25 °C avec \square and \circ représentant les fréquences 90 and 820 mHz respectivement. Figure incrustée : zoom sur les résultats obtenus pour les oxydes les plus performants ($Z' \leq 15 \Omega \text{ cm}^2$). Les courbes sont les ajustements des valeurs expérimentales obtenues en utilisant le circuit électrique équivalent présenté.

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

Tableau 5.9 : Paramètres obtenus pour les oxydes RuO₂, IrO₂ et les oxydes tri-métalliques (RuO₂)_x(IrO₂)_y(CeO₂)_z lors des ajustements des diagrammes d'impédance expérimentaux à différents potentiels de dégagement d'oxygène à 25 °C.

Catalyseurs	Potentiel (V vs ERH)	Rct (Ω cm ²)	Q _{EPC(alt)} (F g ⁻¹)	n
RuO₂	1,400	1326,1	21,2	0,93
	1,425	276,4	23,9	0,92
	1,450	74,1	29,7	0,91
	1,475	26,9	38,9	0,88
	1,500	12,7	43,0	0,85
(RuO₂)_{0,90}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,05}	1,400	965,3	30,3	0,92
	1,425	173,9	33,6	0,89
	1,450	45,9	39,1	0,85
	1,475	18,1	48,8	0,77
	1,500	9,9	49,5	0,73
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,05}	1,400	883,3	34,8	0,91
	1,425	153,3	38,9	0,89
	1,450	39,5	45,8	0,85
	1,475	14,3	52,2	0,81
	1,500	7,3	54,8	0,76
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,15}(CeO₂)_{0,05}	1,400	1619,8	31,2	0,93
	1,425	312,2	33,9	0,92
	1,450	77,1	38,4	0,90
	1,475	25,2	44,1	0,86
	1,500	12,2	45,8	0,82
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,10}	1,400	2854,5	17,3	0,93
	1,425	556,6	19,0	0,92
	1,450	137,7	22,2	0,90
	1,475	45,8	26,8	0,85
	1,500	20,0	29,1	0,83
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,10}	1,400	1407,5	22,5	0,92
	1,425	245,4	24,8	0,89
	1,450	62,2	29,1	0,84
	1,475	22,5	33,6	0,78
	1,500	12,4	35,6	0,74
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,15}	1,400	2548,2	9,4	0,90
	1,425	478,1	10,2	0,88
	1,450	125,0	11,4	0,86
	1,475	48,5	12,8	0,83
	1,500	23,7	13,6	0,80
(RuO₂)_{0,75}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,15}	1,400	2608,7	8,9	0,86
	1,425	503,4	9,1	0,84
	1,450	160,1	8,4	0,84
	1,475	71,6	7,9	0,83
	1,500	39,6	7,4	0,83
IrO₂	1,400	906,4	49,6	0,85
	1,425	462,8	50,5	0,84
	1,450	187,1	51,6	0,83
	1,475	63,1	54,4	0,82
	1,500	21,4	57,7	0,79

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

Les valeurs de n diminuent de façon plus notable que pour les oxydes bimétalliques avec l'augmentation du potentiel appliqué. Plus la composition en cérium est élevée plus les valeurs de n sont petites. Toutefois, pour comparer les résultats, les éléments à phase constante ($Q_{EPC(dl)}$) ont été exprimés directement en $F\ g^{-1}$. De la même manière que pour les oxydes tri-métalliques au niobium, les résistances de transfert de charges diminuent et les capacités augmentent avec le potentiel appliqué, indiquant une cinétique de réaction plus rapide ainsi qu'une efficacité plus importante pour la formation de la double couche à l'interface catalyseur/électrolyte. Les résultats obtenus à un potentiel donné révèlent qu'avec l'augmentation de la composition en cérium des oxydes tri-métalliques, la réaction de dégagement d'oxygène a lieu de façon moins aisée à la surface de matériau puisque les valeurs des résistances de transfert de charge augmentent. A ce même potentiel, avec l'augmentation de la composition en cérium les capacités mesurées diminuent, indiquant que l'accumulation des charges à l'interface électrode/électrolyte est moins importante. Les résultats obtenus par polarisation et par spectroscopie d'impédance électrochimique à un potentiel donné (1,5 V vs ERH) pour les catalyseurs composés de cérium sont comparables. En effet, la meilleure efficacité catalytique est obtenue pour l'oxyde $(RuO_2)_{0,85}(IrO_2)_{0,10}(CeO_2)_{0,05}$ et la moins bonne est obtenue pour $(RuO_2)_{0,75}(IrO_2)_{0,15}(CeO_2)_{0,15}$ à 1,5 V vs ERH.

Contrairement au niobium, l'ajout de petites quantités de cérium (5 % molaire) en tant que troisième métal en substitution du ruthénium et/ou de l'iridium dans les oxydes mixtes $Ru_xIr_{(1-x)}O_2$ ne semble pas affecter les efficacités électrocatalytiques des matériaux puisque les performances sont proches de celles des oxydes $Ru_{0,8}Ir_{0,2}O_2$ et $Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$ et meilleures que celles de RuO_2 . Cependant avec l'augmentation de la composition en cérium les performances diminuent très rapidement et deviennent inférieures à celles de IrO_2 pour des compositions de 15 % molaire en cérium. Ces évolutions de performance sont certainement liées au nombre de sites actifs présents dans les couches catalytiques.

3.3.3. Évaluation des pentes de Tafel

La cinétique de la réaction de dégagement d'oxygène lors de l'utilisation des oxydes tri-métalliques en tant que catalyseurs anodiques a été évaluée au travers des calculs des valeurs de pente de Tafel. Les courbes de Tafel ont été établies à partir des résultats obtenus lors des modélisations des valeurs expérimentales de spectroscopie d'impédance

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

électrochimique [145-147] de façon à ne pas prendre en compte la chute ohmique induite par la couche catalytique, le support d'électrode et la cellule électrochimique (cf. procédure de mesure établie dans le **Chapitre IV**). Avec cette méthode, seule la composante dépendante de la réaction électrochimique (résistance de transfert de charge) est utilisée pour le calcul des pentes de Tafel à partir des graphiques établis sur l'équation E vs $\log(R_{ct}^{-1})$.

3.3.3.1. Les oxydes substitués par le Niobium

Les valeurs expérimentales E vs $\log(R_{ct}^{-1})$ permettant d'établir les courbes de Tafel pour les catalyseurs tri-métalliques contenant du niobium sont présentées sur la **Figure 5.21**. L'ensemble des points obtenus pour chacun des catalyseurs ont un comportement linéaire sur la gamme de potentiel étudiée. L'ajustement de ces points expérimentaux par une droite permet d'obtenir les valeurs des pentes de Tafel. Les mesures ont été effectuées pour les températures de 25, 40 et 60 °C et les valeurs de pentes de Tafel ($b_{(SIE)}$) obtenues sont présentées dans le **Tableau V.10**.

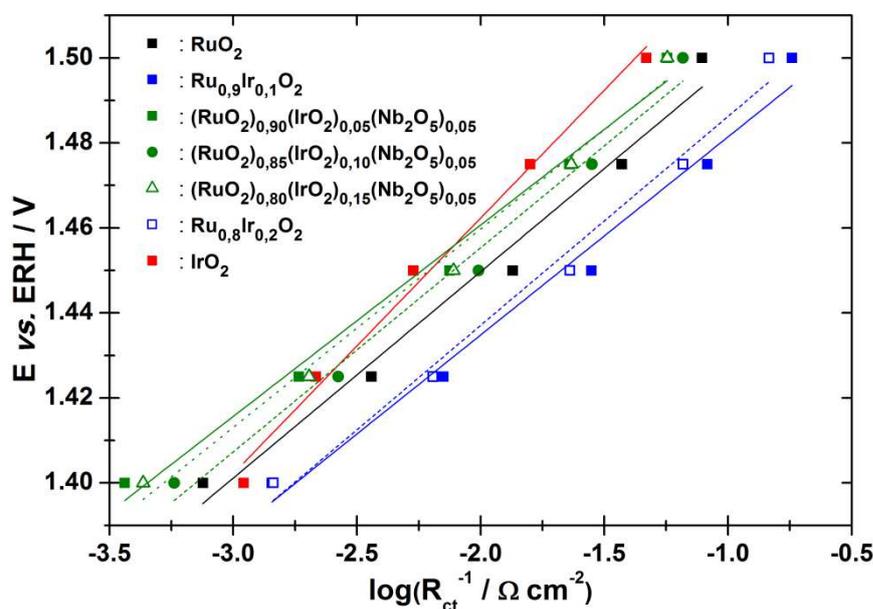


Figure 5.21 : Courbes de Tafel obtenues avec les valeurs des résistances de transfert de charge mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique pour les oxydes RuO_2 , IrO_2 , $Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$, $Ru_{0,8}Ir_{0,2}O_2$ et les oxydes tri-métalliques contenant du niobium en milieu support H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} à 25 °C.

Les droites obtenues pour les oxydes tri-métalliques contenant du niobium sont quasiment parallèles à celles de RuO_2 et des oxydes mixtes $Ru_xIr_{(1-x)}O_2$. Seule la relation

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

linéaire obtenue pour IrO_2 n'est pas parallèle aux droites obtenues. Les pentes des droites sont donc sensiblement les mêmes pour l'ensemble des oxydes excepté pour l'oxyde d'iridium. Les valeurs obtenues à 25 °C présentées dans le **Tableau 5.10** confirment ces observations. Les valeurs des pentes de Tafel pour les trois oxydes au niobium sont inférieures à celles de IrO_2 , et sont comprises entre les valeurs de RuO_2 (48,56 mV dec⁻¹) et de $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ (46,61 mV dec⁻¹). La valeur pour l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ est même la plus petite valeur obtenue pour l'ensemble des catalyseurs. Avec l'augmentation de la température, les valeurs des pentes de Tafel mesurées augmentent. De façon générale pour les trois températures de mesure, les observations sont sensiblement les mêmes : les valeurs obtenues pour les catalyseurs tri-métalliques sont voisines de celles obtenues pour RuO_2 et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. Les modifications des compositions molaires des oxydes tri-métalliques composés de niobium ne semblent pas modifier significativement la cinétique de la réaction. Les valeurs de pentes obtenues pour les trois catalyseurs sont très proches pour l'ensemble des températures et les valeurs pour l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,15}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ sont très proches de celles de $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$.

Tableau 5.10 : Récapitulatif des valeurs de pente de Tafel des oxydes RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et des oxydes tri-métalliques contenant du niobium à différentes températures pour les faibles surtensions obtenues à partir des données mesurées lors des ajustements des analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Pente de Tafel (mV dec ⁻¹)	$b_{(\text{SIE})}$ à 25 °C	$b_{(\text{SIE})}$ à 40 °C	$b_{(\text{SIE})}$ à 60 °C
RuO_2	48,56	49,08	54,99
$\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$	46,61	46,99	49,08
$(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$	45,05	45,21	49,64
$(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$	48,01	49,73	50,37
$(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,15}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$	46,67	47,54	48,31
$\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$	49,16	49,41	49,43
IrO_2	60,17	59,92	62,98

Les valeurs de pente de Tafel permettent de déterminer l'étape limitante de la réaction d'oxydation de l'eau à la surface de catalyseurs oxydes. La réaction globale à la surface d'oxyde souvent décrite dans la littérature se décompose en trois étapes réactionnelles lors desquelles ont lieu différents réarrangements d'intermédiaires réactionnels [103] comme

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

décrit dans les chapitres précédents. Lors de l'utilisation des oxydes tri-métalliques de type $(\text{RuO}_2)_x(\text{IrO}_2)_y(\text{Nb}_2\text{O}_5)_z$ comme catalyseurs anodiques pour la réaction de dégagement d'oxygène, la seconde étape intermédiaire de la réaction est l'étape limitante ($\text{S-OH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{S-O}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$).

L'ajout du niobium afin de substituer les métaux nobles dans les oxydes mixtes n'affecte donc pas de façon significative la cinétique de la réaction. Il l'améliore puisque la valeur de pente de Tafel pour l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ est inférieure à celles des oxydes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$. Avec l'augmentation de la température de mesure les valeurs de pentes de Tafel augmentent, ce qui indique que des modifications de la cinétique de réaction ont lieu. Toutefois, cette évolution n'affecte pas l'étape limitante, qui reste la formation du second intermédiaire réactionnel. Les modifications des valeurs de pentes peuvent provenir d'une compétition entre l'adsorption des molécules d'eau et la désorption de l'oxygène. En effet, avec l'élévation de la température la réaction est plus favorable donc l'oxygène se forme plus rapidement et bloque temporairement l'accès des sites catalytiques.

3.3.3.2. Les oxydes substitués par le Cérium

La même procédure a été utilisée afin de déterminer les pentes de Tafel pour les oxydes tri-métalliques au cérium. Les mesures ont été effectuées seulement à 25 °C, l'étude portant sur l'effet de la température n'a donc pas pu être réalisée. Les courbes de Tafel sont présentées sur la **Figure 5.22**, et elles ont été établies selon l'équation E vs $\log(R_{\text{ct}}^{-1})$ à partir des données obtenues par modélisation des mesures SIE et répertoriées dans le **Tableau 5.9**. L'ensemble des points obtenus pour chacun des catalyseurs ont un comportement linéaire. L'ajustement de ces points à une droite a permis d'obtenir les valeurs des pentes de Tafel répertoriées dans le **Tableau 5.11**.

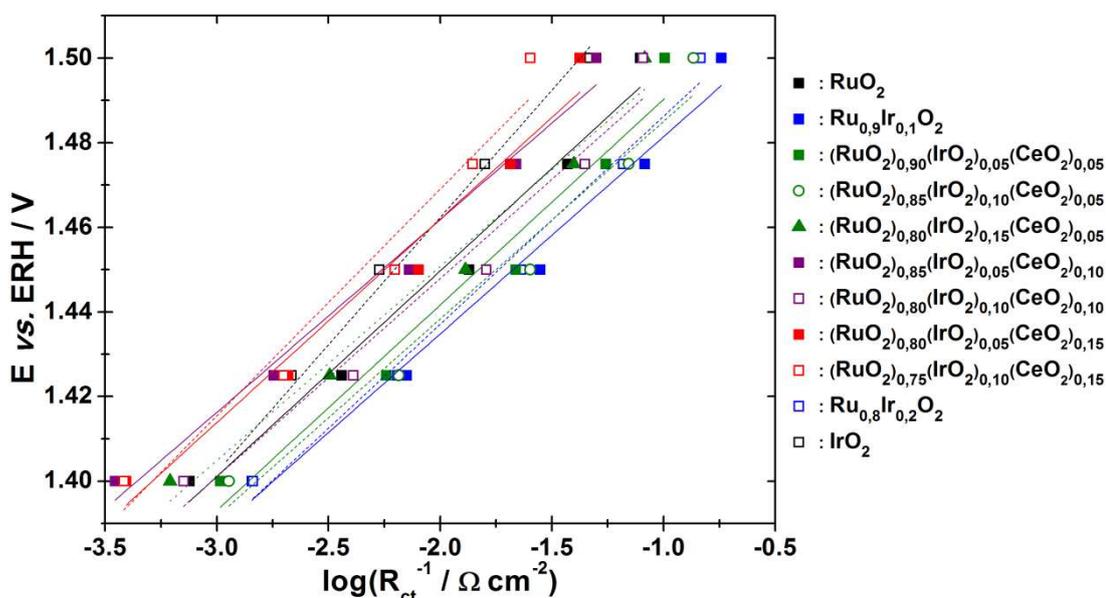


Figure 5.22 : Courbes de Tafel obtenues avec les valeurs de résistance de transfert de charges mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique pour les oxydes RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et les oxydes tri-métalliques contenant du cérium en milieu support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les valeurs obtenues pour l'ensemble des catalyseurs tri-métalliques contenant du cérium sont comprises entre celles de RuO_2 et IrO_2 et proches des valeurs obtenues pour les catalyseurs $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$. Les oxydes $(\text{RuO}_2)_{0,80}(\text{IrO}_2)_{0,15}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ et $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,10}$ ont même des valeurs de pentes de Tafel légèrement inférieures à celles de $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, révélant ainsi que la cinétique de la réaction est plus favorable lors de leur utilisation pour la réaction de dégagement d'oxygène. De façon générale les catalyseurs tri-métalliques avec des compositions en cérium de 5 et 10 % molaire ont des valeurs de pentes de Tafel très proches de celles des catalyseurs bimétalliques présentant les meilleures efficacités catalytiques. Cependant lorsque la composition est de 15 % molaire en cérium, les valeurs des pentes de Tafel calculées augmentent et sont plus proches des valeurs des oxydes ayant des compositions molaires en iridium élevées. Les modifications des compositions molaires des oxydes tri-métalliques au cérium n'apportent pas de modification notable aux valeurs de pentes de Tafel puisque celles-ci sont comprises dans une petite gamme de valeurs allant de $45,57$ à $48,58 \text{ mV dec}^{-1}$, à l'exception de l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,75}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,15}$ qui a une valeur de pente de Tafel de $53,55 \text{ mV dec}^{-1}$.

Au vu des valeurs de pente de Tafel obtenues pour les catalyseurs composés de cérium l'étape limitante de la réaction d'oxydation de l'eau est la seconde étape du mécanisme

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

réactionnel ($S-OH_{ads} \rightarrow S-O_{ads} + H^+ + e^-$). La seconde réaction de transfert électronique accompagné de la seconde désorption de proton est l'étape déterminante de la cinétique de la réaction. La substitution du ruthénium et de l'iridium par le cérium dans les oxydes mixtes n'affecte pas la cinétique de la réaction de dégagement d'oxygène. Certains oxydes avec de faibles compositions en cérium (5 et 10 % molaire) ont même de plus faibles valeurs de pentes de Tafel. Toutefois, il semble que l'augmentation du pourcentage de substitution en cérium tende à augmenter les valeurs de pentes de Tafel et ainsi modifier la cinétique de la réaction. Pour l'ensemble des catalyseurs élaborés dans ces travaux l'étape limitante de la réaction reste la formation du second intermédiaire réactionnel.

Tableau 5.11 : Récapitulatif des valeurs de pente de Tafel des oxydes RuO_2 , IrO_2 , $Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$, $Ru_{0,8}Ir_{0,2}O_2$ et des oxydes tri-métalliques contenant du cérium à 25 °C et faibles surtensions obtenues à partir des données mesurées lors des ajustements des analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Pente de Tafel (mV dec ⁻¹)	b _(SIE) à 25 °C
RuO₂	48,56
Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂	46,61
(RuO₂)_{0,90}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,05}	48,58
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,05}	46,71
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,15}(CeO₂)_{0,05}	45,84
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,10}	45,57
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,10}	46,87
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,15}	48,08
(RuO₂)_{0,75}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,15}	53,55
Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂	49,16
IrO₂	60,17

4. Étude des oxydes mixtes en système d'électrolyseur PEM

Afin de compléter les études réalisées sur les catalyseurs tri-métalliques, des assemblages membrane électrodes (AMEs) ont été confectionnés pour déterminer les

performances des matériaux synthétisés en système d'électrolyseur PEM au travers de mesures de polarisation. Le taux de chargement de la cathode pour l'ensemble des mesures est resté constant comme décrit précédemment ($0,2 \text{ mg cm}^{-2}$ en Pt/C, matériau commercial de chez Tanaka).

4.1. Mesure de polarisation linéaire des oxydes substitués par le Niobium

Les résultats obtenus avec les oxydes tri-métalliques contenant du niobium lors des mesures de polarisation en cellule d'électrolyse de 25 cm^2 à 80 °C et pression atmosphérique sont présentés sur la **Figure 5.23**. Les courbes de polarisation sont comparées aux résultats obtenus pour les oxydes purs (RuO_2 et IrO_2) et les oxydes bimétalliques présentant les meilleures performances électrocatalytiques $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$.

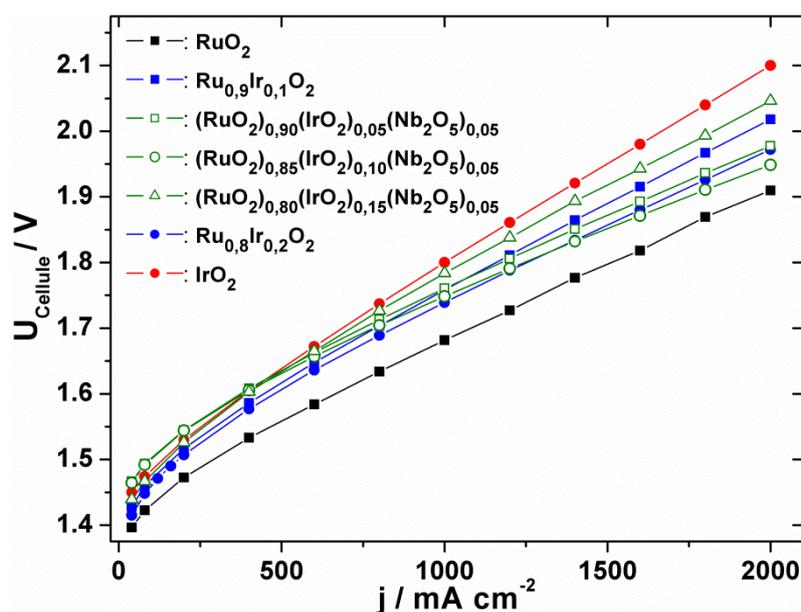


Figure 5.23 : Courbes de polarisation obtenues pour les catalyseurs RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et les oxydes tri-métalliques $(\text{RuO}_2)_x(\text{IrO}_2)_y(\text{Nb}_2\text{O}_5)_z$ en cellule d'électrolyse de 25 cm^2 à 80 °C et à pression atmosphérique sans correction de la chute ohmique.

Les tensions de cellule obtenues avec les catalyseurs bi et tri-métalliques sont toujours supérieures à celles obtenues avec RuO_2 . Afin d'analyser les performances des catalyseurs tri-métalliques composés de niobium, il est nécessaire de dissocier deux zones, une à faible densité de courant et une seconde à densité de courant élevée. Pour les faibles densités de

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

courants (inférieures à $0,75 \text{ A cm}^{-2}$), les performances obtenues avec les trois oxydes composés de niobium sont inférieures à celles des oxydes mixtes. Les performances des oxydes $(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ et $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ sont même inférieures à celles de IrO_2 . Pour les faibles densités de courant les performances des catalyseurs sont en accord avec les résultats obtenus lors des études de polarisation linéaire en cellule trois électrodes. A des densités de courant plus élevées, les performances évoluent. Les tensions de cellule obtenues avec les oxydes composés de niobium sont très proches de celles obtenues avec les oxydes $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$. A 2 A cm^{-2} , la tension de cellule obtenue avec l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ est inférieure à celle mesurée sur l'oxyde $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ qui est le matériau bimétallique ayant les meilleures performances en système d'électrolyseur PEM. Les tensions de cellule caractéristiques obtenues à 1 et 2 A cm^{-2} à des températures de fonctionnement de 60 et $80 \text{ }^\circ\text{C}$ sont répertoriées dans le **Tableau 5.12** ainsi que les taux de chargements anodiques et les résistances de cellule mesurées à l'aide des courbes de polarisation pour des densités de courants supérieures à 1 A cm^{-2} .

Tableau 5.12 : Paramètres des cellules d'électrolyse PEM et performances obtenus durant les mesures de polarisation pour les oxydes tri-métalliques contenant du niobium en tant que couche catalytique anodique.

Catalyseur	Dépôt anodique (mg cm^{-2})	U_{Cellule} à $60 \text{ }^\circ\text{C}$		U_{Cellule} à $80 \text{ }^\circ\text{C}$		R_{Cellule} ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$) à $80 \text{ }^\circ\text{C}$
		1 A cm^{-2}	2 A cm^{-2}	1 A cm^{-2}	2 A cm^{-2}	
RuO₂	1,00	1,747	2,003	1,682	1,91	229,9
Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂	1,00	-	-	1,751	2,005	259,7
(RuO₂)_{0,90}(IrO₂)_{0,05}(Nb₂O₅)_{0,05}	0,67	1,823	2,050	1,761	1,977	216,7
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,10}(Nb₂O₅)_{0,05}	0,90	1,790	2,000	1,748	1,949	200,1
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,10}(Nb₂O₅)_{0,05}	0,99	1,849	2,122	1,784	2,046	261,3
Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂	1,10	1,806	2,06	1,739	1,972	232,1
IrO₂	1,20	1,852	2,168	1,8	2,1	299,4

Pour l'ensemble des catalyseurs, la réaction de dégagement d'oxygène débute entre $1,4$ et $1,45 \text{ V}$ à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Les évolutions des performances des AMEs élaborés avec les oxydes tri-métalliques composés de niobium en fonction des densités de courant peuvent être liées aux

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

paramètres de l'AME et de la cellule d'électrolyse tels que le taux de chargement anodique et les résistances de cellule. Les faibles résistances de cellule obtenues avec les AMEs composés des oxydes $(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ et $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ peuvent provenir des faibles taux de chargement anodique en oxyde et être responsables des performances obtenues à forte densité de courant. Plus la résistance de cellule est faible, plus la tension de cellule est petite. La résistance de cellule de $200,1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ mesurée avec le catalyseur $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,05}$ par rapport au $232,1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ mesurée avec l'oxyde $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ est certainement la raison principale de l'obtention d'une meilleure performance avec l'oxyde tri-métallique à 2 A cm^{-2} . Pour les raisons expliquées dans les chapitres précédents les comparaisons de performances en cellule d'électrolyse PEM entre les différents matériaux catalytiques sont difficiles. Cependant, avec un taux de chargement anodique et une résistance de cellule légèrement plus élevés, les meilleures performances sont obtenues pour l'oxyde de ruthénium ; celui-ci reste le matériau catalytique présentant la meilleure activité pour la réaction de dégagement de l'oxygène.

A faible densité de courant, les performances des oxydes tri-métalliques composés de niobium sont inférieures à celles des oxydes mixtes. Par contre, les performances obtenues pour les densités de courant plus élevées sont meilleures que celles des oxydes bimétalliques, ce qui est certainement lié au fait que les valeurs des résistances de cellule soient inférieures pour les oxydes tri-métalliques. Les résultats obtenus lors de ces travaux avec les oxydes tri-métalliques contenant du niobium sont intéressants car les performances sont comparables à celles reportées dans la littérature pour des catalyseurs bimétalliques [90, 112] et tri-métalliques [121]. Des études de durabilité s'avèrent toutefois nécessaires afin de pouvoir observer les évolutions des performances dans le temps.

4.2. Mesure de polarisation linéaire des oxydes substitués par le Cérium

Les courbes de polarisation obtenues en cellule d'électrolyse PEM de 25 cm^2 à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et pression atmosphérique avec les oxydes tri-métalliques composés de cérium sont présentées **Figure 5.24**. Le comportement des oxydes tri-métalliques composés de cérium est différent pour les densités de courant élevées par rapport aux autres oxydes étudiés. Les évolutions des tensions de cellule en fonction des densités de courant pour les AMEs élaborés avec des

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

oxydes tri-métalliques composés de cérium révèlent trois domaines de performances. A faibles densités de courant (inférieures à $0,25 \text{ A cm}^{-2}$), les performances obtenues pour les oxydes tri-métalliques composés de cérium sont comprises entre celles des oxydes bimétalliques et celles de IrO_2 . Sur le second domaine compris entre $0,25$ et 1 A cm^{-2} les courbes de polarisation ont un comportement linéaire. Les performances de l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ sont supérieures à celles des oxydes $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$, et celles de $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ sont inférieures à celles de IrO_2 ; les performances catalytiques des autres oxydes contenant du cérium sont comprises entre celles des oxydes bimétalliques et celles de IrO_2 . Dans le troisième domaine (densité de courant supérieure à 1 A cm^{-2}), les tensions de cellule pour les oxydes tri-métalliques avec une composition en cérium de 10 et 15 % molaire n'ont plus un comportement linéaire et augmentent fortement. Par contre, les tensions obtenues pour $(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ et $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ sont linéaires. Le premier oxyde a des performances très proches de celles de RuO_2 alors que celles du second matériau sont inférieures à celles de IrO_2 .

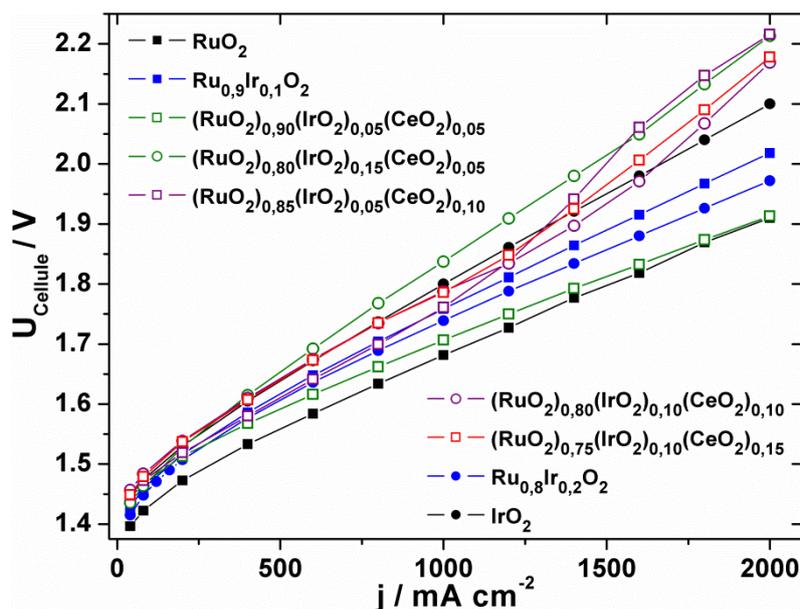


Figure 5.24 : Courbes de polarisation obtenues pour les catalyseurs RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ et les oxydes tri-métalliques $(\text{RuO}_2)_x(\text{IrO}_2)_y(\text{CeO}_2)_z$ en cellule d'électrolyse de 25 cm^2 à 80 °C et à pression atmosphérique sans correction de la chute ohmique.

Les tensions de cellule caractéristiques obtenues à 1 et 2 A cm^{-2} à des températures de fonctionnement de 60 et 80 °C sont répertoriées dans le **Tableau 5.13** ainsi que les taux de chargements anodiques et les résistances de cellules mesurées à l'aide des courbes de polarisation pour des densités de courants supérieures à 1 A cm^{-2} . Les valeurs de résistances

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

pour les oxydes tri-métalliques composés de niobium à 10 et 15 % molaire ne sont qu'indicatives (valeurs en gras dans le **Tableau 5.13**) puisque le comportement des courbes de polarisation n'est plus linéaire sur la zone de mesure. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique seraient nécessaires afin de déterminer les résistances de cellule et les comparer avec les valeurs obtenues. Globalement, les performances obtenues à 1 A cm^{-2} , à 60 et 80 °C pour les oxydes tri-métalliques composées de cérium sont comparables à celles des oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$. Par contre, pour les plus grandes densités de courant, les performances des oxydes composés de 10 et 15 % molaire de cérium se détériorent fortement. L'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ a montré de bonnes propriétés catalytiques pour la réaction de dégagement de l'oxygène en cellule trois électrodes tout particulièrement lors des études de polarisation (**Figure 5.16**). Ces aptitudes catalytiques sont confirmées lors des mesures en cellule d'électrolyse, et la faible résistance de cellule obtenue lui confère des performances comparables à celles de RuO_2 à des densités de courant élevées. Par contre, la grande valeur de résistance de cellule obtenue pour le $(\text{RuO}_2)_{0,85}(\text{IrO}_2)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ est certainement la cause des performances inférieures de cet oxyde comparées à celles de IrO_2 .

Tableau 5.13 : Paramètres des cellules d'électrolyse PEM et performances obtenus durant les mesures de polarisation pour les oxydes tri-métalliques composées de niobium en tant que couche catalytique anodique.

Catalyseur	Dépôt anodique (mg cm ⁻²)	U _{Cellule} à 60 °C		U _{Cellule} à 80 °C		R _{Cellule} (mΩ cm ²) à 80 °C
		1 A cm ⁻²	2 A cm ⁻²	1 A cm ⁻²	2 A cm ⁻²	
RuO₂	1,00	1,747	2,003	1,682	1,910	229,9
Ru_{0,9}Ir_{0,1}O₂	1,00	-	-	1,751	2,005	259,7
(RuO₂)_{0,90}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,05}	1,05	1,765	1,982	1,706	1,913	206,4
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,05}	1,02	1,915	2,322	1,837	2,213	374,4
(RuO₂)_{0,85}(IrO₂)_{0,05}(CeO₂)_{0,10}	1,10	1,852	2,294	1,761	2,216	478,8
(RuO₂)_{0,80}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,10}	1,27	1,834	2,406	1,788	2,169	382,6
(RuO₂)_{0,75}(IrO₂)_{0,10}(CeO₂)_{0,15}	0,42	1,823	2,310	1,786	2,178	395,3
Ru_{0,8}Ir_{0,2}O₂	1,10	1,806	2,060	1,739	1,972	232,1
IrO₂	1,20	1,852	2,168	1,800	2,100	299,4

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

L'ajout de 5 % molaire de cérium afin de substituer le ruthénium et l'iridium dans les oxydes mixtes ne semble pas modifier le comportement de l'AME durant la mesure. Les performances semblent être principalement dépendantes de la résistance de cellule. Les résultats obtenus pour l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ sont cohérents avec ceux obtenus lors des études en cellule trois électrodes. Par contre lorsque les compositions en cérium sont supérieures à 5 % molaire, les performances se détériorent pour les densités de courant élevées. Il se peut que l'oxyde de cérium ne soit pas stable lorsque de grandes densités de courant sont imposées. Ainsi l'augmentation de la quantité de cérium des catalyseurs anodiques conduit à des augmentations soudaines des tensions de cellule pour des densités de courant supérieures à 1 A cm^{-2} .

5. Conclusion

La voie de synthèse d'hydrolyse par co-précipitation en milieu éthanol a été transférée afin d'élaborer des oxydes tri-métalliques dans le but de substituer les éléments ruthénium et/ou iridium composant les oxydes mixtes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$. Les éléments choisis pour ces substitutions ont été le niobium et le cérium. Les matériaux oxydes préparés avaient des compositions nominales en ruthénium supérieures à 70 % molaire, puisque les études des oxydes bimétalliques ont révélé les meilleures efficacités catalytiques pour ces compositions. Préalablement, les synthèses des oxydes purs de niobium et cérium ont été effectuées et ont permis d'établir que l'étape de calcination à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ conduisait à la formation de Nb_2O_5 amorphe et de CeO_2 cristallin.

Les analyses DRX ont permis d'établir que les matériaux tri-métalliques étaient cristallins. Les diffractogrammes des oxydes tri-métalliques composés de niobium n'ont révélé aucune phase attribuée au matériau Nb_2O_5 certainement en raison de sa structure amorphe et les faibles compositions en ce métal. Pour les oxydes tri-métalliques composés de cérium, des pics de diffraction caractéristiques de l'oxyde CeO_2 ont été observés sur les diffractogrammes lors de l'augmentation de la composition en ce métal. Les analyses MET ont confirmé la présence des trois éléments métalliques dans les mêmes agglomérats. Toutefois, pour les oxydes composés de niobium, localement des phases distinctes ont été observées avec un aspect amorphe pour la phase contenant du niobium. Les matériaux obtenus forment donc une phase oxyde, dans laquelle il y a des contacts intimes entre les

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

différents oxydes métalliques et les substitutions d'un métal par un second peuvent avoir également lieu lors de la synthèse conduisant ainsi à la formation d'un alliage oxyde. Les compositions molaires des différents métaux ont été évaluées par Fluorescence -X. Les valeurs obtenues sont pour l'ensemble des matériaux en accord avec les compositions nominales. Les légères différences entre les compositions nominales et mesurées proviennent certainement de pertes de matière ayant lieu au cours des différentes étapes de la synthèse.

Les propriétés des oxydes tri-métalliques telles que les capacités spécifiques, les charges, l'accessibilité des sites actifs, les pentes de Tafel et les résistances de transfert de charge ont été déterminées au travers de nombreuses mesures électrochimiques. Globalement, l'ajout du niobium en tant que troisième métal avec des compositions de 5 % molaire tend à diminuer les propriétés catalytiques des oxydes pour la réaction de dégagement d'oxygène, sans modifier les propriétés intrinsèques des oxydes. Ainsi, les capacités, les charges et leurs accessibilités sont identiques à celles des oxydes mixtes, mais les performances obtenues lors des mesures de polarisation sont moindres bien que la cinétique et l'étape limitante de la réaction soient identiques. En cellule d'électrolyse PEM, les performances obtenues avec les oxydes tri-métalliques composés de niobium sont proches de celles obtenues pour les oxydes bimétalliques certainement en raison des bonnes propriétés de cellule obtenues lors de la formulation de l'AME et de l'assemblage de la cellule.

Dans le cas des oxydes tri-métalliques composés de cérium, l'ensemble des résultats sont convergents. Les propriétés catalytiques des oxydes sont proches de celles des oxydes mixtes $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ lorsque la composition en cérium est de 5 % molaire. Puis, elles diminuent avec l'augmentation de cérium dans la composition des oxydes. De la même manière les propriétés intrinsèques des oxydes tels que les capacités, les charges et leurs accessibilités diminuent avec l'augmentation de la quantité de cérium dans la composition des oxydes tri-métalliques. Par contre la normalisation des courants par les charges les plus accessibles dans les couches catalytiques montre que les matériaux composés de 15 % molaire de cérium ont les meilleures efficacités catalytiques alors qu'ils révèlent les faibles performances lors des normalisations avec la surface de l'électrode. Un compromis doit être trouvé afin de conserver cette efficacité catalytique pour la réaction de dégagement d'oxygène tout en augmentant la masse de catalyseur déposée. Les performances en cellule d'électrolyse ont démontré de très bonnes performances avec les oxydes tri-métalliques composés à 5 % molaire de cérium. Par contre, l'augmentation de la composition en cérium semble rendre les catalyseurs moins stables lors des mesures électrochimiques. De ce fait les catalyseurs

Chapitre V : Les oxydes tri-métalliques

composés de 5 % molaire de cérium se présentent comme les catalyseurs tri-métalliques les plus intéressants puisque les performances de l'oxyde $(\text{RuO}_2)_{0,90}(\text{IrO}_2)_{0,05}(\text{CeO}_2)_{0,05}$ en cellule PEM sont voisines de celle de RuO_2 pour les densités de courant élevées.

La synthèse des matériaux catalytiques afin de substituer les deux métaux nobles (Ru et Ir) par le cérium et le niobium et les caractérisations électrochimiques ont permis de démontrer que les performances catalytiques étaient conservées uniquement avec des compositions molaires de 5 % en cérium. Le cérium semble donc être un très bon choix afin de minimiser le coût des oxydes utilisés pour la réaction de dégagement d'oxygène, mais de trop grandes quantités semblent encore affecter notablement les performances de ces matériaux. De nouvelles synthèses ainsi que de nouvelles structures des matériaux oxydes devraient être réalisées afin de trouver l'optimum entre les oxydes RuO_2 , IrO_2 et CeO_2 conférant les meilleures performances et efficacités catalytiques pour la réaction de dégagement d'oxygène.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés électrocatalytiques de matériaux anodiques pour la réaction de dégagement d'oxygène lors de l'électrolyse de l'eau. Pour cela, il a fallu élaborer une nouvelle voie de synthèse, en comparaison à la méthode Pechini, permettant l'obtention de matériaux oxydes pour l'assemblage membrane électrode (AME) d'un électrolyseur PEM

Nous avons axé nos recherches sur une voie de synthèse qui consiste en l'hydrolyse en milieu éthanol de sels précurseurs métalliques dont leur précipitation par ajout d'ammoniaque et la calcination des hydroxydes récupérés par décantation permet d'obtenir des oxydes métalliques. La méthode de synthèse ainsi mise au point a ensuite été transposée sur une plateforme du laboratoire IC2MP (PREMICAT) pour produire des nanomatériaux en quantité suffisante pour la préparation d'AMEs de grandes surfaces (25 à 250 cm²). L'oxyde de ruthénium, considéré comme le matériau ayant les meilleures propriétés électrocatalytiques pour décomposer l'eau en dioxygène, a d'abord été préparé pour servir d'échantillon de référence. Les analyses physico-chimiques effectuées sur ce matériau ont montré qu'il est constitué, comme attendu, d'oxyde de ruthénium (RuO₂) bien cristallisé de structure quadratique. Nous avons alors réalisé des études électrochimiques nécessaires pour déterminer ses propriétés électrocatalytiques. Des procédures ont été mises au point et les résultats obtenus ont été comparés aux valeurs de la littérature. Les performances et caractéristiques de l'oxyde de ruthénium synthétisé sont très similaires à celles obtenues par d'autres voies de synthèse rapportées dans la littérature. Ce matériau a également été étudié comme anode dans un électrolyseur PEM afin d'évaluer ses performances catalytiques en fonction du temps. Une procédure galvano-dynamique innovante a ainsi été mise au point. Elle a consisté à simuler le couplage direct d'un panneau photovoltaïque à la cellule d'électrolyse PEM. Le matériau RuO₂ synthétisé lors de ces travaux a révélé de très bonnes performances catalytiques ; néanmoins une perte d'activité a été observée lors du test de durabilité. Une amélioration de la stabilité de cet oxyde est par conséquent nécessaire.

Nous avons ensuite élaboré des matériaux de type Ru_xIr_(1-x)O₂ pour lesquels l'apport de l'oxyde d'iridium permet de stabiliser le ruthénium de base et d'en empêcher la dissolution. Des mesures physico-chimiques ont été réalisées pour déterminer les modifications de structure et de morphologie apportées par ce deuxième élément lors de la synthèse d'oxydes mixtes. Des compositions molaires proches des proportions nominales ont été observées et les oxydes obtenus étaient cristallins. Par la suite, les procédures électrochimiques établies ont été appliquées aux oxydes Ru_xIr_(1-x)O₂ pour déterminer les modifications des propriétés catalytiques apportées par le second métal. Les résultats en

Conclusion générale

cellule à trois électrodes ont révélé que les oxydes avec des compositions en ruthénium supérieures à 70 % molaire avaient de très bonnes propriétés catalytiques. Celles-ci étaient même supérieures à celles de l'oxyde de ruthénium pur lors des normalisations par la surface géométrique de l'électrode. Ces résultats proviennent certainement d'effets de synergie dus à la proximité et aux contacts intimes entre les deux éléments métalliques composant les oxydes mixtes. Les résultats électrochimiques obtenus en électrolyseur PEM ont quant à eux démontré que les performances de ces oxydes étaient légèrement inférieures à celles de l'oxyde de ruthénium pur. Toutefois, les tests de durabilité ont révélé une meilleure stabilité en termes de performances catalytiques de l'oxyde mixte de composition $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. L'ajout d'iridium lors de l'élaboration des matériaux catalytiques confèrent donc des propriétés intéressantes pour leur utilisation dans les systèmes d'électrolyse. En revanche, le coût de ces oxydes reste élevé en raison de leurs compositions en métaux nobles. Il semble donc judicieux et important de minimiser leur teneur en ruthénium et iridium sans affecter de façon significative les propriétés catalytiques.

Nous avons donc poursuivi ces travaux en substituant en partie le ruthénium et l'iridium par l'apport d'un troisième métal qui est soit le niobium, soit le cérium lors de la préparation des oxydes. Pour conserver les propriétés catalytiques et électriques du matériau d'électrode, nous avons opté pour une faible teneur en troisième métal. Pour cela, nous avons choisi d'ajouter 5 % molaire du troisième métal et de conserver des compositions en ruthénium supérieures à 70 % molaire. Les oxydes ainsi synthétisés ont été caractérisés au travers d'analyses physico-chimiques. Les compositions molaires mesurées étaient proches des compositions nominales et la morphologie était similaire à celles des oxydes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$. Pour les oxydes composés de cérium, les résultats d'analyse de diffraction des rayons-X ont révélé la présence de deux phases cristallines (une attribuée aux oxydes $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ et la seconde à CeO_2). Par contre les résultats obtenus pour les oxydes composés de niobium n'ont pas permis d'établir la structure exacte des oxydes synthétisés. Cependant, les résultats électrochimiques ont permis de mettre en évidence que l'ajout de niobium diminuait fortement les performances catalytiques. Les résultats étaient très proches de ceux obtenus pour les oxydes $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ avec de faibles compositions en ruthénium. A l'opposé, les performances électrocatalytiques des oxydes composés de cérium étaient proches de celles obtenues pour les matériaux $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ avec des compositions supérieures à 70 % molaire en ruthénium. Pour ces raisons, les compositions en cérium ont été augmentées jusqu'à 15 % molaire. Les résultats obtenus ont démontré que l'activité catalytique normalisée par la surface géométrique de l'électrode de travail pour les oxydes contenant 5 et 10 % molaire en

Conclusion générale

cérium est prometteuse ; au delà de cette teneur en cérium l'activité de l'électrode diminue rapidement. De ce fait l'ajout du troisième métal ne détériore pas les propriétés électrocatalytiques intrinsèques des catalyseurs qui dépendent fortement de la présence du ruthénium et de l'iridium. Des tests de durabilité en électrolyseur PEM restent à effectuer afin d'observer l'évolution des performances dans le temps.

Les résultats obtenus lors de ces travaux de thèse ont permis de mettre au point une voie de synthèse simple conduisant à l'obtention de matériaux oxydes avec de bonnes propriétés catalytiques pour la réaction souhaitée. Les compositions en métaux nobles des oxydes synthétisés ont pu être minimisées par l'apport d'un troisième métal sans affecter notablement les performances catalytiques. Toutefois, les résultats obtenus démontrent que la composition, la structure et la morphologie des matériaux catalytiques sont des paramètres clés et doivent encore être optimisés. De nombreuses possibilités existent, deux d'entre elles sont présentées ci-dessous.

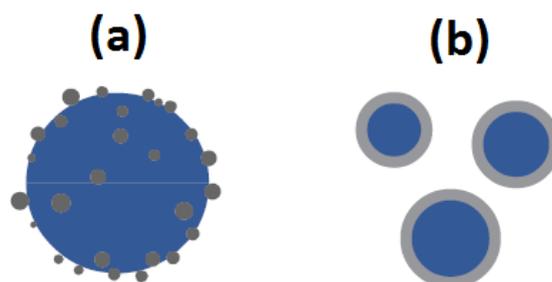


Figure : Structures de catalyseurs possibles.

Dans le cas (a) l'oxyde ayant la meilleure activité catalytique serait au centre et, sur celui-ci, seraient déposées des particules de l'oxyde conférant la stabilité. Toutefois cette structure ne minimiserait pas significativement la composition en métaux nobles des catalyseurs, mais pourrait conférer de meilleures propriétés de stabilité. Lors des analyses par microscopie en transmission électronique, nous avons pu observer que localement nous avons cette structure. Afin d'observer l'effet de structure, il faudrait développer une voie de synthèse permettant d'obtenir cette morphologie sur l'ensemble de l'échantillon.

Dans le cas (b) qui correspond à une morphologie de type cœur-coquille, l'oxyde conférant les propriétés de stabilité devrait se trouver au cœur, et celui conférant les propriétés catalytiques en coquille. Une autre possibilité serait de mettre un oxyde moins onéreux en cœur sur lequel seraient déposés les oxydes ayant les meilleures propriétés catalytiques.

Conclusion générale

Au vu des résultats obtenus lors de l'ajout du cérium en tant que troisième métal dans les oxydes $(\text{RuO}_2)_x(\text{IrO}_2)_y(\text{CeO}_2)_z$, il semble intéressant de continuer les études avec ce métal du fait qu'il n'affecte pas les propriétés catalytiques des oxydes de ruthénium et d'iridium. Dans le cas d'une synthèse de type cœur-coquille, cet oxyde pourrait alors être utilisé en tant que cœur et les oxydes de ruthénium et d'iridium seraient déposés à sa surface. De par des modulations de l'épaisseur de la coquille les teneurs en métaux nobles pourraient être diminuées sans pour autant affecter la surface de contact avec l'électrolyte

Annexe : Spectroscopie d'impédance électrochimique

Annexe : Spectroscopie d'impédance électrochimique

Plusieurs mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées afin d'obtenir la meilleure définition des diagrammes de Nyquist et des courbes de Bode, qui pourrait permettre la visualisation de la contribution de la couche catalytique à haute fréquence souvent décrite dans la littérature et présentée dans l'insert de la **Figure 1.A** extraite des travaux de Zhang et al. [86].

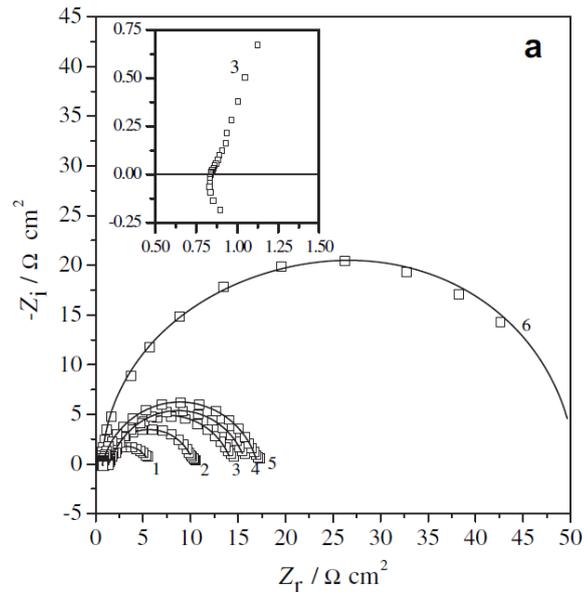


Figure 1.A : Diagrammes de Nyquist obtenus par Zhang et al [86] avec des matériaux de type $\text{Ti}_x\text{IrO}_{2-(1-x)}\text{SiO}_2$ avec $x = 0.5$ (1), 0.67 (2), 0.75 (3), 0.8 (4), 0.9 (5) et 1.0 (6).à 1.35 V dans un milieu support $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ à 30°C .

Lors de ces travaux, le nombre de fréquences appliquées dans la procédure a été modifié pour les acquisitions effectuées à des potentiels supérieurs à 1,4 V vs. ERH, afin d'observer les effets que ceux-ci peuvent apporter sur la définition des diagrammes tout particulièrement pour les hautes fréquences. Les caractéristiques des procédures établies étaient les suivantes :

- l'amplitude de 10 mV, la gamme de fréquences de 50 kHz à 10 mHz, et 50 fréquences de mesures uniformément réparties sur la gamme
- l'amplitude de 10 mV, la gamme de fréquences de 50 kHz à 10 mHz, et 100 fréquences de mesures uniformément réparties sur la gamme

Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont présentés sur la **Figure 2.A**. Les diagrammes de Nyquist sont identiques et se superposent. La reproductibilité de la mesure est

donc vérifiée puisque les mesures ont été réalisées sur deux dépôts catalytiques différents. Pour l'ensemble des mesures, quelle que soit la procédure un seul demi-cercle apparaît. La contribution de la couche catalytique n'est pas visible pour les hautes fréquences.

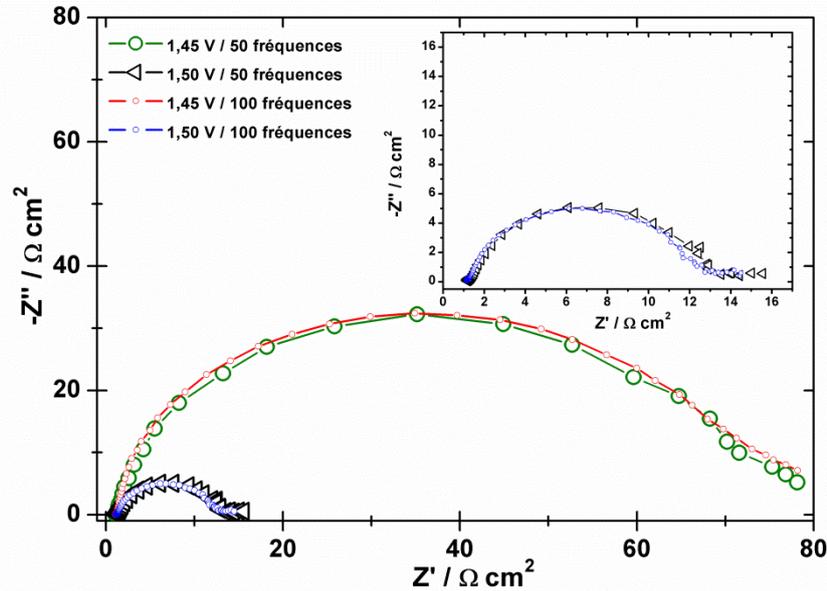


Figure 2.A : Diagrammes de Nyquist expérimentaux obtenus avec l'oxyde de ruthénium à différent potentiel avec différents nombres de fréquences appliquées. Figure incrustée : zoom sur les mesures à 1,5 V vs ERH.

Bien que la contribution de la couche catalytique n'ait été observée lors de nos mesures, les modélisations des courbes ont été effectuées avec les deux circuits équivalents électroniques (CEE) les plus souvent décrits dans la littérature présentés **Figure 3.A**.

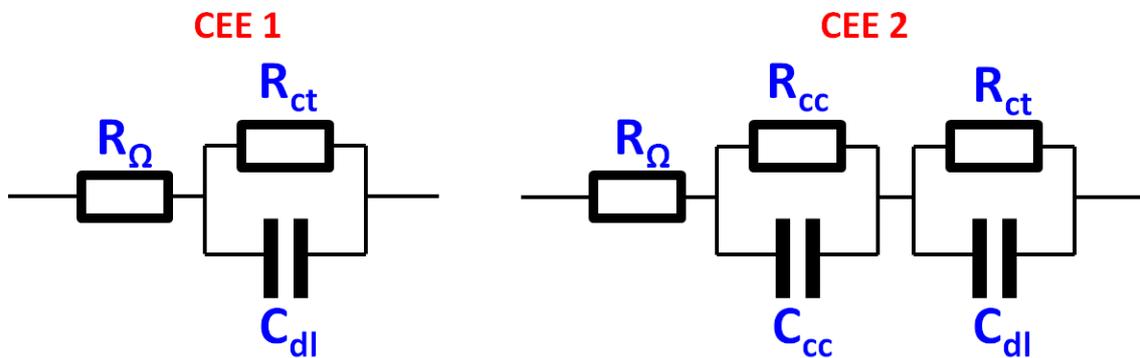


Figure 3.A : Circuits équivalents électroniques utilisés lors des modélisations des résultats de cette étude.

Annexe

Le circuit électronique équivalent CEE 1 est caractéristique d'une réaction électrochimique avec transfert électronique, alors que le circuit CEE 2 est celui proposé dans la littérature lors de la présence de la contribution de la couche catalytique. Les mesures de modélisations des résultats expérimentaux ont été réalisées avec ces deux circuits électroniques équivalents afin de déterminer celui le plus cohérent avec les acquisitions réalisés sur l'oxyde de ruthénium. Toutefois, le fait que la présence du demi-cercle à hautes fréquences ne soit pas présente tend à démontrer que le circuit le plus probant est CEE 1. Les résultats des ajustements ont été analysés en prenant en compte les connaissances acquises sur la cinétique de la réaction ayant lieu à l'interface ainsi que la capacité du matériau établie lors des mesures de voltammétrie cycliques.

Le premier circuit utilisé pour les modélisations a été celui prenant en compte uniquement la réaction faradique de la réaction de dégagement de l'oxygène (CEE 1). Le circuit est le suivant : $R_{\Omega} (R_{ct} Q_{ECP(dl)})$. Les résultats obtenus pour les différents éléments de ce circuit pour les deux procédures sont présentés **Tableau 1.A**.

Tableau 1.A : Paramètres obtenus lors des modélisations des diagrammes d'impédance expérimentaux à différents potentiels de dégagement d'oxygène avec le circuit équivalent électrique comprenant une seule boucle

Potentiel (V vs ERH)	Mesure 50 fréquences				Mesure 100 fréquences			
	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} (Error%)	$Q_{ECP(dl)}$ ($F \text{ g}^{-1}$)	n	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} (Error%)	$Q_{ECP(dl)}$ ($F \text{ g}^{-1}$)	n
1,4	1326,1	3,6	21,16	0,93	1295,8	3,1	29,71	0,96
1,425	276,4	1,9	23,92	0,92	279,1	1,5	35,05	0,95
1,45	74,1	1,4	29,70	0,91	73,8	1,1	47,97	0,93
1,475	26,9	1,5	38,86	0,88	25,9	1,1	64,44	0,91
1,5	12,7	1,4	43,00	0,85	12,0	1,0	72,83	0,88

Pour les deux procédures les valeurs de résistance de transfert de charge sont en accord et les écarts entre les deux valeurs sont très faibles. De plus les pourcentages d'erreurs sont minimales. L'évaluation des capacités suit la même tendance, les valeurs croissent avec l'augmentation des potentiels appliqués. Toutefois, les valeurs sont plus élevées pour la

Annexe

deuxième procédure, cela pourrait provenir du nombre de points de l'acquisition. Les valeurs du facteur n sont quant à elles très proches de 1 pour les deux procédures, l'élément à phase constante a donc pu directement être évalué comme une capacité. Globalement, quelle que soit la procédure effectuée, les résultats obtenus concordent et la différence des paramètres des procédures ne modifie pas les valeurs des résistances de transfert de charge, qui sont les valeurs clés pour les études effectuées par impédance.

Le second circuit (CEE 2) utilisé pour les modélisations a été celui comprenant deux boucles capacitatives (une attribuée à la contribution de la couche catalytique et la seconde à la réaction de dégagement de l'oxygène). Le circuit est le suivant : R_{Ω} (R_{cc} Q_{cc}) (R_{ct} $Q_{ECP(dI)}$). Les résultats obtenus pour les différents éléments sont présentés dans le **Tableau 2.A**.

Tableau 2.A : Paramètres obtenus lors des modélisations des diagrammes d'impédance expérimentaux à différents potentiels de dégagement d'oxygène avec le circuit équivalent électrique comprenant deux boucles

	Potentiel (V vs ERH)	R_{cc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{cc} (Error%)	Q_{cc} (F g^{-1})	n_{cc}	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} (Error%)	$Q_{ECP(dI)}$ (F g^{-1})	n
50 Fréquences	1,4	0,639	33,5	512,47	0,39	1260,1	1,3	21,00	0,94
	1,425	0,421	20,6	256,77	0,49	269,6	0,8	23,35	0,95
	1,45	0,320	17,5	140,31	0,58	72,6	0,7	28,38	0,94
	1,475	0,273	42,5	118,13	0,60	26,3	1,3	36,36	0,91
	1,5	0,317	0,9	112,77	0,59	12,3	1,4	38,54	0,91
100 Fréquences	1,4	0,448	8,7	320,43	0,52	1219,4	0,7	29,58	0,98
	1,425	0,389	7,4	53,76	0,57	270,2	0,4	34,41	0,97
	1,45	0,309	9,8	207,29	0,62	71,8	0,4	46,29	0,97
	1,475	0,386	18,3	316,63	0,57	23,8	0,8	59,36	0,97
	1,5	0,338	27,6	365,15	0,51	11,1	0,9	65,88	0,95

Pour les deux procédures, les valeurs des résistances de la couche catalytique sont faibles, ce qui indique une faible contribution ohmique de la couche catalytique, et celles-ci diminuent

avec l'augmentation des surtensions. Par contre, les pourcentages d'erreur de ces valeurs sont très élevés et ne permettent pas de certifier les valeurs obtenues car un demi-cercle pour les hautes fréquences devrait alors être visible sur les diagrammes de Nyquist comme observé dans l'insert de la **Figure 1.A**. Pour les deux procédures de mesure, les capacités de la couche catalytiques sont très élevées et les valeurs des facteurs n sont très basses. Aucune cohérence entre les deux procédures n'est visible. De plus, ces valeurs ne sont pas en accord avec les valeurs de capacités spécifiques obtenues pour l'oxyde de ruthénium lors des études en voltammétrie cyclique ; elles sont entre 10 et 50 fois supérieures. Les valeurs des résistances de transfert de charge diminuent avec l'augmentation des potentiels appliqués alors que les capacités attribuées à la formation de la double couche augmentent. Ces résultats sont cohérents et les valeurs des capacités sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues par voltammétrie. De plus les valeurs de la seconde boucle capacitive attribuée au transfert électronique sont très proches des celles obtenues lors des modélisations réalisées avec le premier circuit équivalent (EEC 1).

Ces études révèlent que pour les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique il n'y a pas de contribution cohérente de la couche catalytique. L'ensemble des résultats a permis de démontrer qu'uniquement la réaction électrochimique avec transfert électronique est observable et quantifiable. Le circuit qui a été retenu pour les études effectuées dans ces travaux est celui comprenant seulement une boucle capacitive. La contribution du film catalytique est ainsi dissocié, la résistance de la couche catalytique est comprise dans la valeur de la résistance de la cellule alors que la capacité de la couche catalytique est incluse dans la capacité de la double couche. Aucune dissociation des phénomènes attribués à la couche catalytique ne peut être réalisée au travers des résultats obtenus. L'ensemble des modélisations ont donc été réalisées avec le circuit CEE 1, les valeurs obtenues ont ainsi permis d'évaluer les performances électrocatalytiques des différents catalyseurs et également d'effectuer des études complémentaires (mesure des pentes de Tafel à partir des valeurs de résistance de transfert de charge) qui ont confirmé la méthode de modélisation établie.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A.M. Omer, Energy, environment and sustainable development, *Renew. Sust. Energ. Rev.*,2008;12; 2265-2300.
- [2] Le charbon, énergie du 21e siècle ?, in: Website (Ed.), Institut Francais du Pétrole et Energies Nouvelles.
- [3] C. Acar, I. Dincer, Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, *Int. J. Hydrogen Energy*,2014;39; 1-12.
- [4] C.-J. Winter, Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, *Int. J. Hydrogen Energy*,2009;34; S1-S52.
- [5] S. Dunn, Hydrogen futures: toward a sustainable energy system, *Int. J. Hydrogen Energy*,2002;27; 235-264.
- [6] J.O.M. Bockris, The hydrogen economy: Its history, *Int. J. Hydrogen Energy*,2013;38; 2579-2588.
- [7] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renew. Sust. Energ. Rev.*,2008;12; 553-563.
- [8] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, Hydrogen production by methane decomposition: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*,2010;35; 1160-1190.
- [9] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catal. Today*,2009;139; 244-260.
- [10] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, Biomass-based hydrogen production: A review and analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*,2009;34; 8799-8817.
- [11] A. Tanksale, J.N. Beltramini, G.M. Lu, A review of catalytic hydrogen production processes from biomass, *Renew. Sust. Energ. Rev.*,2010;14; 166-182.
- [12] A. Manabe, M. Kashiwase, T. Hashimoto, T. Hayashida, A. Kato, K. Hirao, I. Shimomura, I. Nagashima, Basic study of alkaline water electrolysis, *Electrochim. Acta*,2013;100; 249-256.
- [13] I. Moussallem, J. Jörissen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek, Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects, *J. Appl. Electrochem.*,2008;38; 1177-1194.
- [14] S. Lakshmanan, T. Murugesan, The chlor-alkali process: Work in Progress, *Clean. Techn. Environ. Policy*,2014;16; 225-234.
- [15] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*,2014;29; 573-588.
- [16] L. Degiorgis, M. Santarelli, M. Cali, Hydrogen from renewable energy: A pilot plant for thermal production and mobility, *J. Power Sources*,2007;171; 237-246.
- [17] K. Mazloomi, C. Gomes, Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges, *Renew. Sust. Energ. Rev.*,2012;16; 3024-3033.
- [18] K. Agbossou, R. Chahine, J. Hamelin, F. Laurencelle, A. Anouar, J.M. St-Arnaud, T.K. Bose, Renewable energy systems based on hydrogen for remote applications, *J. Power Sources*,2001;96; 168-172.
- [19] A. Marshall, Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Electrode in Water Electrolysers using Proton Exchange Membranes: Synthesis and Characterisation, in: Department of

Références bibliographiques

Materials Technology, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim, 2005.

[20] E. Mayousse, Production d'hydrogène, Développement et étude de composants optimisés pour l'électrolyse PEM, in: Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) de Grenoble, Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2010.

[21] Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau (Mémento de l'Hydrogène), in, AFHYPAC: Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible, 2013.

[22] Ø. Ulleberg, Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003;28; 21-33.

[23] V.M. Rosa, M.B.F. Santos, E.P. Da Silva, New materials for water electrolysis diaphragms, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1995;20; 697-700.

[24] Y. Petrov, J.-P. Schosger, Z. Stoynov, F. De Bruijn, Hydrogen evolution on nickel electrode in synthetic tap water – alkaline solution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;36; 12715-12724.

[25] A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid, High temperature water electrolysis in solid oxide cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008;33; 5375-5382.

[26] M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, *J. Power Sources*, 2012;203; 4-16.

[27] S. Li, R. Yan, G. Wu, K. Xie, J. Cheng, Composite oxygen electrode LSM-BCZYZ impregnated with Co_3O_4 nanoparticles for steam electrolysis in a proton-conducting solid oxide electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38; 14943-14951.

[28] X. Yang, J.T.S. Irvine, $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ as the cathode of solid oxide electrolysis cells for high temperature hydrogen production from steam, *J. Mater. Chem.*, 2008;18; 2349-2354.

[29] P. Moçoteguy, A. Brisse, A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38; 15887-15902.

[30] P. Millet, F. Andolfatto, R. Durand, Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996;21; 87-93.

[31] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review, *J. Membr. Sci.*, 2005;259; 10-26.

[32] S.J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010;35; 9349-9384.

[33] P. Medina, M. Santarelli, Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010;35; 5173-5186.

[34] F. Barbir, PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources, *Sol. Energy*, 2005;78; 661-669.

[35] S. Bose, T. Kuila, T.X.H. Nguyen, N.H. Kim, K.-t. Lau, J.H. Lee, Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges, *Progr. Polym. Sci.*, 2011;36; 813-843.

[36] S.A. Grigoriev, P. Millet, V.N. Fateev, Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers, *J. Power Sources*, 2008;177; 281-285.

Références bibliographiques

- [37] S.A. Grigoriev, M.S. Mamat, K.A. Dzhus, G.S. Walker, P. Millet, Platinum and palladium nano-particles supported by graphitic nano-fibers as catalysts for PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*,2011;36; 4143-4147.
- [38] D. Galizzioli, F. Tantardini, S. Trasatti, Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes, *J. Appl. Electrochem.*,1974;4; 57-67.
- [39] C. Angelinetta, S. Trasatti, L.D. Atanasoska, R.T. Atanasoski, Surface properties of RuO₂+IrO₂ mixed oxide electrodes, *J. Electroanal. Chem.*,1986;214; 535-546.
- [40] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*,2013;38; 4901-4934.
- [41] S. Siracusano, V. Baglio, F. Lufrano, P. Staiti, A.S. Aricò, Electrochemical characterization of a PEM water electrolyzer based on a sulfonated polysulfone membrane, *J. Membr. Sci.*,2013;448; 209-214.
- [42] S. Trasatti, Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine, *Electrochim. Acta*,1984;29; 1503-1512.
- [43] S. Grigoriev, V. Poremsky, V. Fateev, Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy, *Int. J. Hydrogen Energy*,2006;31; 171-175.
- [44] A. Goñi-Urtiaga, D. Presvytes, K. Scott, Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review, *Int. J. Hydrogen Energy*,2012;37; 3358-3372.
- [45] P. Millet, *Électrolyseurs de l'eau à membrane acide*, Techniques de l'ingénieur,2007.
- [46] A. Damjanovic, A. Dey, J.O.M. Bockris, Kinetics of oxygen evolution and dissolution on platinum electrodes, *Electrochim. Acta*,1966;11; 791-814.
- [47] A.C. Riddiford, Mechanisms for the evolution and ionization of oxygen at platinum electrodes, *Electrochim. Acta*,1961;4; 170-178.
- [48] B.E. Conway, M. Salomon, Electrochemical reaction orders: applications to the hydrogen and oxygen evolution reactions, *Electrochim. Acta*,1964;9; 1599-1615.
- [49] A.I. Krasil'shchikov, Intermediate stages in the anodic evolution of oxygen., *Russ. J. Phys. Chem.*,1963;37; 273-276.
- [50] Y. Matsumoto, E. Sato, Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction, *Mater. Chem. Phys.*,1986;14; 397-426.
- [51] L.M. Doubova, A. De Battisti, S. Daolio, C. Pagura, S. Barison, R. Gerbasi, G. Battiston, P. Guerriero, S. Trasatti, Effect of Surface Structure on Behavior of RuO₂ Electrodes in Sulfuric Acid Aqueous Solution, *Russ. J. Electrochem.*,2004;40; 1115-1122.
- [52] G. Lodi, E. Sivieri, A. Battisti, S. Trasatti, Ruthenium dioxide-based film electrodes: III. Effect of chemical composition and surface morphology on oxygen evolution in acid solutions, *J. Appl. Electrochem.*,1978;8; 135-143.
- [53] N. Mamaca, E. Mayousse, S. Arrii-Clacens, T.W. Napporn, K. Servat, N. Guillet, K.B. Kokoh, Electrochemical activity of ruthenium and iridium based catalysts for oxygen evolution reaction, *Appl. Catal. B: Environ.*,2012;111-112; 376-380.
- [54] M.H. Miles, M.A. Thomason, Periodic variations of overvoltages for water electrolysis in acid solutions from cyclic voltammetric studies, *J. Electrochem. Soc.*,1976;123; 1459-1461.

Références bibliographiques

- [55] M.H. Miles, E.A. Klaus, B.P. Gunn, J.R. Locker, W.E. Serafin, S. Srinivasan, The oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80 °C in acid solutions, *Electrochim. Acta*,1978;23; 521-526.
- [56] D.B. Rogers, R.D. Shannon, A.W. Sleight, J.L. Gillson, Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures, *Inorg. Chem.*,1969;8; 841-849.
- [57] S. Ardizzone, S. Trasatti, Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry, *Adv. Colloid. Interfac.*,1996;64; 173-251.
- [58] J.P. Zheng, A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors, *J. Electrochem. Soc.*,1995;142; L6.
- [59] J.C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, V. Antonucci, A.S. Arico, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, G. Osorio-Monreal, S.M. Duron-Torres, L.G. Arriaga, Preparation and Characterization of RuO₂ Catalysts for Oxygen Evolution in a Solid Polymer Electrolyte, *Int. J. Electrochem. Sci.*,2011;6; 6607-6619.
- [60] A. Devadas, S. Baranton, T.W. Napporn, C. Coutanceau, Tailoring of RuO₂ nanoparticles by microwave assisted “Instant method” for energy storage applications, *J. Power Sources*,2011;196; 4044-4053.
- [61] H. Kim, B.N. Popov, Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method, *J. Power Sources*,2002;104; 52-61.
- [62] E. Tsuji, A. Imanishi, K.-I. Fukui, Y. Nakato, Electrocatalytic activity of amorphous RuO₂ electrode for oxygen evolution in an aqueous solution, *Electrochim. Acta*,2011;56; 2009-2016.
- [63] C. Sassoeye, G. Muller, D.P. Debecker, A. Karelovic, S. Cassaignon, C. Pizarro, P. Ruiz, C. Sanchez, A sustainable aqueous route to highly stable suspensions of monodispersed nano ruthenia, *Green Chem.*,2011;13; 3230.
- [64] M. Hiratani, Y. Matsui, K. Imagawa, S. Kimura, Growth of RuO₂ thin films by pulsed-laser deposition, *Thin Solid Films*,2000;366; 102-106.
- [65] Y. Murakami, S. Ichikawa, Y. Takasu, Preparation of ultrafine ruthenium oxide particles with ammonium hydrogencarbonate, *Electrochemistry*,1997;65; 992-996.
- [66] H. Ma, C. Liu, J. Liao, Y. Su, X. Xue, W. Xing, Study of ruthenium oxide catalyst for electrocatalytic performance in oxygen evolution, *J. Mol. Catal. A: Chem.*,2006;247; 7-13.
- [67] Y.S. Huang, P.C. Liao, Preparation and characterization of RuO₂ thin films, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*,1998;55; 179-197.
- [68] Y. Murakami, S. Tsuchiya, K. Yahikozawa, Y. Takasu, Preparation of ultrafine RuO₂ and IrO₂ particles by a sol-gel process, *J. Mater. Sci. Lett.*,1994;13; 1773-1774.
- [69] O. Barbieri, M. Hahn, A. Foelske, R. Kotz, Effect of electronic resistance and water content on the performance of RuO₂ for supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.*,2006;153; A2049-A2054.
- [70] W. Sugimoto, T. Kizaki, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu, Evaluation of the pseudocapacitance in RuO₂ with a RuO₂/GC thin film electrode, *Electrochim. Acta*,2004;49; 313-320.

Références bibliographiques

- [71] S. Trasatti, G. Buzzanca, Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behavior, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*,1971;29; A1-A5.
- [72] C. Iwakura, K. Hirao, H. Tamura, Anodic evolution of oxygen on ruthenium in acidic solutions, *Electrochim. Acta*,1977;22; 329-334.
- [73] J.W. Long, K.E. Swider, C.I. Merzbacher, D.R. Rolison, Voltammetric Characterization of Ruthenium Oxide-Based Aerogels and Other RuO₂ Solids: The Nature of Capacitance in Nanostructured Materials, *Langmuir*,1999;15; 780-785.
- [74] M.C. Santos, A.J. Terezo, V.C. Fernandes, E.C. Pereira, L.O.S. Bulhões, An EQCM investigation of charging RuO₂ thin films prepared by the polymeric precursor method, *J. Solid State Electrochem.*,2004;9; 91-95.
- [75] R. Kötz, S. Stucki, Stabilisation of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media, *Electrochim. Acta*,1986;31; 1311-1316.
- [76] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, R.T. Baker, B. Yi, Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*,2008;33; 4955-4961.
- [77] W. Sugimoto, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu, Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides, *Electrochim. Acta*,2006;52; 1742-1748.
- [78] K. Kuratani, T. Kiyobayashi, N. Kuriyama, Influence of the mesoporous structure on capacitance of the RuO₂ electrode, *J. Power Sources*,2009;189; 1284-1291.
- [79] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, “Inner” and “Outer” active surface of RuO₂ electrodes, *Electrochim. Acta*,1990;35; 263-267.
- [80] F.I. Mattos-Costa, P.d. Lima-Neto, S.A.S. Machadoa, L.A. Avaca, Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr_{1-x}O₂ coatings for oxygen evolution in acid medium, *Electrochim. Acta*,1998;44; 1515-1523.
- [81] H.S. Jeon, A.D. Chandra Permana, J. Kim, B.K. Min, Water splitting for hydrogen production using a high surface area RuO₂ electrocatalyst synthesized in supercritical water, *Int. J. Hydrogen Energy*,2013;38; 6092-6096.
- [82] W. Xu, K. Scott, The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance, *Int. J. Hydrogen Energy*,2010;35; 12029-12037.
- [83] C. Angelinetta, S. Trasatti, L.D. Atanasoska, Z.S. Minevski, R.T. Atanasoski, Effect of preparation on the surface and electrocatalytic properties of RuO₂ + IrO₂ mixed oxide electrodes, *Mater. Chem. Phys.*,1989;22; 231-247.
- [84] S. Siracusano, V. Baglio, A. Di Blasi, N. Briguglio, A. Stassi, R. Ornelas, E. Trifoni, V. Antonucci, A.S. Aricò, Electrochemical characterization of single cell and short stack PEM electrolyzers based on a nanosized IrO₂ anode electrocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*,2010;35; 5558-5568.
- [85] L.-E. Owe, M. Tsytkin, K.S. Wallwork, R.G. Haverkamp, S. Sunde, Iridium–ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: Composition dependence of electrocatalytic activity, *Electrochim. Acta*,2012;70; 158-164.
- [86] J.-J. Zhang, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao, IrO₂–SiO₂ binary oxide films: Geometric or kinetic interpretation of the improved electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*,2011;36; 5218-5226.

Références bibliographiques

- [87] V. Baglio, A. Di Blasi, T. Denaro, V. Antonucci, A.S. Arico, R. Ornelas, F. Matteucci, G. Alonso, L. Morales, G. Orozco, L.G. Arriaga, Synthesis, characterization and evaluation of IrO₂-RuO₂ electrocatalytic powders for oxygen evolution reaction, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*,2008;11; 105-108.
- [88] M.H.P. Santana, L.A. De Faria, J.F.C. Boodts, Electrochemical characterisation and oxygen evolution at a heavily boron doped diamond electrode, *Electrochim. Acta*,2005;50; 2017-2027.
- [89] N.K. Singh, B. Lal, R.N. Singh, Electrocatalytic properties of perovskite-type La_{1-x}Sr_xMnO₃ obtained by a novel sol-gel route for O₂ evolution in KOH solutions, *Int. J. Hydrogen Energy*,2002;27; 885-893.
- [90] J. Cheng, H. Zhang, G. Chen, Y. Zhang, Study of Ir_xRu_{1-x}O₂ oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis, *Electrochim. Acta*,2009;54; 6250-6256.
- [91] J. Xu, M. Wang, G. Liu, J. Li, X. Wang, The physical-chemical properties and electrocatalytic performance of iridium oxide in oxygen evolution, *Electrochim. Acta*,2011;56; 10223-10230.
- [92] S. Trasatti, Physical electrochemistry of ceramic oxides, *Electrochim. Acta*,1991;36; 225-241.
- [93] R. Kötz, RuO₂/IrO₂ electrocatalysts for anodic O₂ evolution, *Electrochim. Acta*,1984;29; 1607-1612.
- [94] R. Kötz, S. Stucki, D. Scherson, D.M. Kolb, In-situ identification of RuO₄ as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media, *J. Electroanal. Chem.*,1984;172; 211-219.
- [95] A. Minguzzi, F.-R.F. Fan, A. Vertova, S. Rondinini, A.J. Bard, Dynamic potential-pH diagrams application to electrocatalysts for water oxidation, *Chem. Sci.*,2012;3; 217.
- [96] A. Marshall, B. Børresen, G. Hagen, M. Tsytkin, R. Tunold, Preparation and characterisation of nanocrystalline Ir_xSn_{1-x}O₂ electrocatalytic powders, *Mater. Chem. Phys.*,2005;94; 226-232.
- [97] X. Wu, J. Tayal, S. Basu, K. Scott, Nano-crystalline Ru_xSn_{1-x}O₂ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*,2011;36; 14796-14804.
- [98] J. Wen, X. Ruan, Z. Zhou, Preparation and electrochemical performance of novel ruthenium-manganese oxide electrode materials for electrochemical capacitors, *J. Phys. Chem. Solids*,2009;70; 816-820.
- [99] A. Di Blasi, C. D'Urso, V. Baglio, V. Antonucci, A.S. Arico', R. Ornelas, F. Matteucci, G. Orozco, D. Beltran, Y. Meas, L.G. Arriaga, Preparation and evaluation of RuO₂-IrO₂, IrO₂-Pt and IrO₂-Ta₂O₅ catalysts for the oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer, *J. Appl. Electrochem.*,2008;39; 191-196.
- [100] J.M. Roller, M.J. Arellano-Jimenez, R. Jain, H. Yu, C. Barry Carter, R. Maric, Oxygen Evolution during Water Electrolysis from Thin Films Using Bimetallic Oxides of Ir-Pt and Ir-Ru, *J. Electrochem. Soc.*,2013;160; F716-F730.
- [101] L.A. De Faria, S. Trasatti, Effect of composition on the point of zero charge of RuO₂ + TiO₂ mixed oxides, *J. Electroanal. Chem.*,1992;340; 145-152.

Références bibliographiques

- [102] G. Li, H. Yu, W. Song, X. Wang, Y. Li, Z. Shao, B. Yi, Zeolite-templated $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in solid polymer electrolyte water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*,2012;37; 16786-16794.
- [103] J. Xu, G. Liu, J. Li, X. Wang, The electrocatalytic properties of an $\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$ catalyst using SnO_2 as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta*,2012;59; 105-112.
- [104] Y. Murakami, H. Ohkawauchi, M. Ito, K. Yahikozawa, Y. Takasu, Preparations of ultrafine $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ binary oxide particles by a sol-gel process, *Electrochim. Acta*,1994;39; 2551-2554.
- [105] W. Xu, K. Scott, S. Basu, Performance of a high temperature polymer electrolyte membrane water electrolyser, *J. Power Sources*,2011;196; 8918-8924.
- [106] V. Petrykin, K. Macounova, O.A. Shlyakhtin, P. Krtil, Tailoring the Selectivity for Electrocatalytic Oxygen Evolution on Ruthenium Oxides by Zinc Substitution, *Angew. Chem., Int. Ed.*,2010;49; 4813-4815.
- [107] X. Wu, K. Scott, RuO_2 supported on Sb-doped SnO_2 nanoparticles for polymer electrolyte membrane water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*,2011;36; 5806-5810.
- [108] A.T. Marshall, R.G. Haverkamp, Electrocatalytic activity of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ supported on Sb-doped SnO_2 nanoparticles, *Electrochim. Acta*,2010;55; 1978-1984.
- [109] Z.-G. Ye, H.-M. Meng, D. Chen, H.-Y. Yu, Z.-S. Huan, X.-D. Wang, D.-B. Sun, Structure and characteristics of $\text{Ti}/\text{IrO}_{2(x)}+\text{MnO}_{2(1-x)}$ anode for oxygen evolution, *Solid State Sci.*,2008;10; 346-354.
- [110] Y.E. Roginskaya, T.V. Varlamova, M.D. Goldstein, I.D. Belova, B.S. Galyamov, R.R. Shifrina, V.A. Shepelin, V.N. Fateev, Formation, structure and electrochemical properties of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ oxide electrodes, *Mater. Chem. Phys.*,1991;30; 101-113.
- [111] L.A. Da Silva, V.A. Alves, M.A.P. Da Silva, S. Trasatti, J.F.C. Boodts, Electrochemical impedance, SEM, EDX and voltammetric study of oxygen evolution on Ir + Ti + Pt ternary-oxide electrodes in alkaline solution, *Electrochim. Acta*,1996;41; 1279-1285.
- [112] E. Mayousse, F. Maillard, F. Fouda-Onana, O. Sicardy, N. Guillet, Synthesis and characterization of electrocatalysts for the oxygen evolution in PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*,2011;36; 10474-10481.
- [113] Y. Takasu, S. Onoue, K. Kameyama, Y. Murakami, K. Yahikozawa, Preparation of ultrafine $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$ oxide particles by a sol—gel process, *Electrochim. Acta*,1994;39; 1993-1997.
- [114] A. Marshall, B. Børresen, G. Hagen, S. Sunde, M. Tsytkin, R. Tunold, Iridium oxide-based nanocrystalline particles as oxygen evolution electrocatalysts, *Russ. J. Electrochem.*,2006;42; 1134-1140.
- [115] Z. Yi, C. Kangning, W. Wei, J. Wang, S. Lee, Effect of IrO_2 loading on $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$ anodes: A study of microstructure and working life for the chlorine evolution reaction, *Ceram. Int.*,2007;33; 1087-1091.
- [116] J.L. Corona-Guinto, L. Cardeño-García, D.C. Martínez-Casillas, J.M. Sandoval-Pineda, P. Tamayo-Meza, R. Silva-Casarin, R.G. González-Huerta, Performance of a PEM electrolyzer using RuIrCoO_x electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, *Int. J. Hydrogen Energy*,2013;38;12667-12673.

Références bibliographiques

- [117] A. Marshall, B. Børresen, G. Hagen, M. Tsytkin, R. Tunold, Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers—Reduced energy consumption by improved electrocatalysis, *Energy*,2007;32; 431-436.
- [118] V.A. Alves, L.A. Da Silva, J.F.C. Boodts, Surface characterisation of IrO₂/TiO₂/CeO₂ oxide electrodes and Faradaic impedance investigation of the oxygen evolution reaction from alkaline solution, *Electrochim. Acta*,1998;44; 1525-1534.
- [119] M.H.P. Santana, L.A. De Faria, Oxygen and chlorine evolution on RuO₂+TiO₂+CeO₂+Nb₂O₅ mixed oxide electrodes, *Electrochim. Acta*,2006;51; 3578-3585.
- [120] T.A.F. Lassali, J.F.C. Boodts, L.O.S. Bulhões, Charging processes and electrocatalytic properties of IrO₂/TiO₂/SnO₂ oxide films investigated by in situ AC impedance measurements, *Electrochim. Acta*,1999;44; 4203-4216.
- [121] K.B. Kokoh, E. Mayousse, T.W. Napporn, K. Servat, N. Guillet, E. Soyez, A. Grosjean, A. Rakotondrainibé, J. Paul-Joseph, Efficient multi-metallic anode catalysts in a PEM water electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*,2014;39; 1924-1931.
- [122] A. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.*,1939;56; 978-982.
- [123] J.C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, L.G. Arriaga, V. Antonucci, A.S. Aricò, Nanosized IrO₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer, *J. Nanopart. Res.*,2011;13; 1639-1646.
- [124] P. Urchaga, Préparation et caractérisations Physicochimiques de nanoparticules de platine à distributions de taille et de forme contrôlées, in: *Chimie Théorique, Physique, analytique, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Poitiers*, 2011.
- [125] J.B. Jorcin, Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, in: *Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux - CIRIMAT Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse*, 2007.
- [126] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au—I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces, *Electrochim. Acta*,1986;31; 1051-1061.
- [127] T.S. Almeida, K.B. Kokoh, A.R. De Andrade, Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method, *Int. J. Hydrogen Energy*,2011;36; 3803-3810.
- [128] J. Ribeiro, G. Tremiliosi, P. Olivi, A.R. de Andrade, XAS characterization of the RuO₂-Ta₂O₅ system local (crystal) structure, *Mater. Chem. Phys.*,2011;125; 449-460.
- [129] F.L.S. Purgato, P. Olivi, J.M. Leger, A.R. de Andrade, G. Tremiliosi, E.R. Gonzalez, C. Lamy, K.B. Kokoh, Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol, *J. Electroanal. Chem.*,2009;628; 81-89.
- [130] J. Ribeiro, F. Purgato, K. Kokoh, J. Leger, A. Deandrade, Application of Ti/RuO₂-Ta₂O₅ electrodes in the electrooxidation of ethanol and derivants: Reactivity versus electrocatalytic efficiency, *Electrochim. Acta*,2008;53; 7845-7851.
- [131] N. Mamaca, Synthèse et Caractérisation de Matériaux Électrocatalytiques pour l'Activation de la Molécule d'Eau : Application dans une Anode d'Électrolyseur de Type PEM, *Manuscrit de thèse*,2011.

Références bibliographiques

- [132] H. Hei, Controlled Synthesis and Characterization of Noble Metal Nanoparticles, *Soft Nanosci. Lett.*,2012;2; 34-40.
- [133] F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles, *Solid State Ionics*,1989;32–33, Part 1; 198-205.
- [134] F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. Herrera Urbina, P.Y. Silvert, K. Tekaiia-Elhsissen, Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol, *Nanostruct. Mater.*,1999;11; 1277-1284.
- [135] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.R. MacDougall, Size-Selected Synthesis of PtRu Nano-Catalysts: Reaction and Size Control Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*,2004;126; 8028-8037.
- [136] E.K. Goharshadi, S. Samiee, P. Nancarrow, Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties, *J. Colloid Interf. Sci.*,2011;356; 473-480.
- [137] Q. Zhang, J. Li, Y. Lin, X. Liu, H. Miao, The preparation and characterization of Ni–Fe bioxide composite nanoparticles, *J. Alloys Compd.*,2010;508; 396-399.
- [138] S. Ajaikumar, J. Ahlqvist, W. Larsson, A. Shchukarev, A.R. Leino, K. Kordas, J.P. Mikkola, Oxidation of α -pinene over gold containing bimetallic nanoparticles supported on reducible TiO₂ by deposition-precipitation method, *Appl. Catal. A: Gen.*,2011;392; 11-18.
- [139] R. Kripal, A.K. Gupta, R.K. Srivastava, S.K. Mishra, Photoconductivity and photoluminescence of ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation method, *Spectrochim. Acta, Part A*,2011;79; 1605-1612.
- [140] F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis, Ce 3d XPS study of composite Ce_xMn_{1-x}O_{2y} wet oxidation catalysts, *Appl. Surf. Sci.*,2002;195; 236.
- [141] A.R. Babar, S.B. Kumbhar, S.S. Shinde, A.V. Moholkar, J.H. Kim, K.Y. Rajpure, Structural, compositional and electrical properties of co-precipitated zinc stannate, *J. Alloys Compd.*,2011;509; 7508-7514.
- [142] K. Juodkazis, J. Juodkazytė, V. Šukienė, A. Grigučevičienė, A. Selskis, On the charge storage mechanism at RuO₂/0.5 M H₂SO₄ interface, *J. Solid State Electrochem.*,2008;12; 1399-1404.
- [143] E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold, Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte, *Electrochim. Acta*,2003;48; 3945-3952.
- [144] J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao, Oxygen evolution reaction on IrO₂-based DSA[®] type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS, *Int. J. Hydrogen Energy*,2004;29; 791-797.
- [145] J.T. Ho, G; Simpraga, R ; Conway, BE Structure influence on electrocatalysis and adsorption of intermediates in the anodic O₂ evolution at dimorphic - and -PbO₂ *, *J. Electroanal. Chem.*,1994;366; 147-162.
- [146] Y. Lai, Y. Li, L. Jiang, W. Xu, X. Lv, J. Li, Y. Liu, Electrochemical behaviors of co-deposited Pb/Pb–MnO₂ composite anode in sulfuric acid solution – Tafel and EIS investigations, *J. Electroanal. Chem.*,2012;671; 16-23.
- [147] F.R. Costa, D.V. Franco, L.M. Da Silva, Electrochemical impedance spectroscopy study of the oxygen evolution reaction on a gas-evolving anode composed of lead dioxide microfibers, *Electrochim. Acta*,2013;90; 332-343.

Références bibliographiques

- [148] C. Rozain, P. Millet, Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells, *Electrochim. Acta*,2014;131; 160-167.
- [149] S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph, F.C. Walsh, Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes, *J. Electrochem. Soc.*,2002;149; A1556.
- [150] R. Kötz, H.J. Lewerenz, S. Stucki, XPS Studies of Oxygen Evolution on Ru and RuO₂ Anodes, *J. Electrochem. Soc.*,1983;130; 825-829.
- [151] R. Kotz, H.J. Lewerenz, P. Bruesch, S. Stucki, Oxygen evolution on Ru and Ir electrodes - XPS-studies, *J. Electroanal. Chem.*,1983;150; 209-216.
- [152] P. Mazúr, J. Polonský, M. Paidar, K. Bouzek, Non-conductive TiO₂ as the anode catalyst support for PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*,2012;37; 12081-12088.
- [153] S. Sunde, I.A. Lervik, M. Tsyppin, L.-E. Owe, Impedance analysis of nanostructured iridium oxide electrocatalysts, *Electrochim. Acta*,2010;55; 7751-7760.

Résumé :

Le dihydrogène se présente comme un vecteur énergétique d'avenir pour la diversification des sources de production d'énergie. L'électrolyse de l'eau dans le système PEMWE (Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer) permet l'obtention de dihydrogène de grande pureté. Les atouts de cette technologie induite par l'utilisation d'assemblage membrane électrode (AME) permettent son couplage aux énergies renouvelables. Toutefois, l'amélioration de l'activité catalytique des matériaux anodiques et leur stabilité pour baisser la tension de cellule et la diminution de la teneur en métaux nobles dans la composition des matériaux sont nécessaires.

Lors de ces travaux de thèse, une voie de synthèse a été élaborée pour préparer des nanomatériaux à base de ruthénium. L'ajout d'iridium a permis dans un premier temps de prévenir l'oxyde de ruthénium de la dissolution tout en maintenant l'activité du catalyseur initial. Les meilleures performances catalytiques des AMEs en termes de densité de courant, de tension de cellule et de durabilité ont été délivrées avec les matériaux anodiques dont la composition molaire en Ru est supérieure à 70 %. La substitution partielle des métaux précieux (Ru et Ir) par du cérium et du niobium dans le but de proposer des catalyseurs à moindre coût a été aussi réalisée. Contrairement au niobium qui apporte une phase amorphe dans la structure du matériau, le cérium jusqu'à une teneur de 10 % permet de conserver les performances de l'anode telles que obtenues dans le matériau bimétallique. Le cérium se présente donc comme un métal prometteur à intégrer de manière appropriée dans la composition des matériaux anodiques.

Mots clé : Électrocatalyse, Nanomatériaux à base de ruthénium, Réaction de dégagement d'oxygène, Impédance électrochimique, Électrolyse de l'eau.

Abstract :

Hydrogen seems to be the most promising energetic vector in order to diversify the sources of energy production. Water splitting in a Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer (PEMWE) provides a sustainable way of producing clean hydrogen. One of the main advantages of this technology based on the utilization of Membrane Electrode Assembling (MEA) is its potential coupling with renewable energy sources. However, the improvement of the catalytic activity of anode materials, their stability and the reduction of the noble metal content in their composition are required.

During this thesis work, a new synthesis approach that consists in hydrolysis of metallic precursors in ethanol medium has been undertaken to prepare non-supported ruthenium-based nanomaterials. The addition of iridium to the nanocatalysts composition prevents the ruthenium oxide from dissolution without decreasing the initial activity of the anode catalyst. The best catalytic performance of MEAs in terms of current density, cell voltage and durability were observed with anode materials whose ruthenium molar composition is higher than 70 %. The partial substitution of precious metals (Ru and Ir) either by cerium or niobium with the purpose of decreasing the catalysts cost was also attempted. While the substitution with niobium introduces an amorphous phase in the material structure, the trimetallic materials containing cerium were shown to be crystalline. Furthermore, cerium contents up to 10 % allows maintaining the catalytic activity of the trimetallic anode close to that obtained with the bimetallic oxide material. Thus cerium appears as a promising metal to include in a suitable way on the composition of anode materials.

Keywords : Electrocatalysis, Ruthenium based nanomaterials, Oxygen evolution reaction, Electrochemical Impedance, Water electrolysis.