

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté de Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

Présentée par :

Mário SIMÕES

Développement d'électrocatalyseurs anodiques plurimétalliques nanostructurés pour une application en pile à combustible à membrane alcaline solide (SAMFC)

Directeur de Thèse : Christophe Coutanceau

Codirecteur de Thèse : Stève Baranton

Soutenue le 25 mars 2011 devant la Commission d'Examen

JURY

Marian Chatenet	Maître de conférences (HDR), LEPMI Université Joseph Fourier, Grenoble	Rapporteur
César Sequeira	Professeur, IST Universidade Técnica de Lisboa, Portugal	Rapporteur
Pascal Brault	Directeur de Recherche, GREMI Université d'Orléans	Examineur
Audrey Martinent-Beaumont	Ingénieur de Recherche, CEA, Grenoble	Examineur
Boniface Kokoh	Professeur, LACCO, Université de Poitiers	Examineur
Yannick Pouilloux	Professeur, LACCO, Université de Poitiers	Président
Christophe Coutanceau	Professeur, LACCO, Université de Poitiers	Examineur
Stève Baranton	Maître de Conférences, LACCO Université de Poitiers	Examineur

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à remercier M. Marian Chatenet et M. César Sequeira pour avoir accepté de rapporter ma thèse. Aussi, je remercie M. Pascal Brault, Mme. Audrey Martinet-Beaumont, M. Boniface Kokoh pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Plus particulièrement, je voudrais remercier M. Yannick Pouilloux pour avoir présidé le jury de cette thèse.

Je remercie également M. Jean Michel-Léger, directeur de l'équipe Electrocatalyse et du LACCO, pour m'avoir accordé l'opportunité de réaliser cette thèse.

Un mot très particulier pour mes directeurs de thèse, Christophe Coutanceau et Stève Baranton, pour tout ce qu'ils m'ont apporté au cours de ces trois ans, tant au niveau humain que scientifique. Leurs orientations et leurs caractères ont joué un rôle décisif pour que cette expérience professionnelle et de vie reste ancrée en moi pour toujours.

Je voudrais aussi remercier M. Claude Lamy pour sa cordialité, pour son amitié et pour tous les échanges qu'on a pu avoir. Plus spécialement, je voudrais le remercier pour la lecture attentive de mon manuscrit de thèse et pour ses pertinentes suggestions.

Merci aussi à tous les permanents de l'équipe, plus particulièrement à Teko, Boniface, Karine, Claudia et Jean Christophe pour tous les moments qu'on a pu partager.

Un travail de recherche de trois ans permet de croiser un nombre considérable de personnes au laboratoire. Merci à tous les collègues et amis que j'ai rencontré au laboratoire, les plus « vieux » Rémy, Cédric, Martin, Seden, Sylvain, Aurélien, Babette, Abi, Laure et les plus « jeunes » qui vont rester après mon départ : Patrick, Pradel, Désiré, Souad, Seydou. Merci à Nourjane pour sa présence et pour son soutien en fin de thèse, à Julia pour avoir apporté un peu de folie canadienne (Estelle pour sa folie à la française) et à tous les autres que je n'ai pas mentionné.

Je voudrais remercier tous les amis français que j'ai pu avoir en dehors du laboratoire. Leur présence a été déterminante. Encore une fois, ce qu'on a partagé au cours de ces trois ans restera gravé dans ma mémoire. Evidemment, merci aussi à Sofia pour toutes les années passées ensemble, pour le chemin parcouru qui nous a amené à Poitiers.

Finalement, je voudrais remercier ma famille, spécialement mes parents, mon frère, ma belle-sœur et également mes amis au Portugal, pour leur soutien distant mais toujours présent.

Cette thèse est aussi à vous.

Résumé

Les piles à combustible alcalines sont des alternatives aux PEMFC, permettant un plus large choix des catalyseurs et de combustibles, comme les petites molécules organiques et les borohydrures.

L'activité et la sélectivité de nanocatalyseurs synthétisés par une méthode colloïdale ont été évaluées pour l'électrooxydation du glycérol et du borohydrure de sodium en milieu alcalin. La formulation des catalyseurs a été basée sur le palladium. Son interaction avec Au, Ni et Bi a été étudiée. Un catalyseur Pt/C a été également étudié ainsi que son interaction avec Bi.

Concernant l'oxydation du glycérol, les catalyseurs PdAu/C sont plus actifs que les catalyseurs Au/C et Pd/C. Ce fait est expliqué par un effet synergétique entre les deux métaux qui forment des alliages ordonnés. Dans le cas des catalyseurs PdNi/C riches en Pd un mécanisme bi-fonctionnel semble plus probable pour expliquer l'augmentation d'activité. Les catalyseurs PdBi/C et PtBi/C sont les plus actifs. Les fonctions alcools primaires du glycérol sont oxydées préférentiellement sur les catalyseurs à base de Pd et Pt. La production de l'ion hydroxypyruvate a été détectée sur le catalyseur Au/C.

Un mécanisme de l'oxydation de NaBH_4 sur le Pd a été proposé, impliquant les réactions d'hydrolyse, d'oxydation de l'hydrogène et du borohydrure. Les catalyseurs $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$ ont une activité identique à celle du Pd/C. Le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ est actif pour l'oxydation directe de NaBH_4 à bas potentiels.

L'oxydation du glycérol permet la cogénération d'électricité et de produits chimiques à haute valeur ajoutée, tandis que l'oxydation de NaBH_4 permet d'atteindre de fortes densités d'énergie et de puissance.

Mots clés:

Pile à combustible alcaline, borohydrure, glycérol, catalyseur, palladium, or, bismuth, oxydation

Abstract

Solid Alkaline Membrane Fuel Cells are feasible alternatives to PEMFCs, allowing a wider choice of catalytic materials and fuels other than hydrogen, like small organic molecules and borohydrides.

Several nanocatalysts were synthesized by a colloidal method and their activity and selectivity were studied toward the glycerol and NaBH_4 electrooxidation in alkaline medium. Those catalysts are palladium based. Its interaction with Au, Ni and Bi were also evaluated. A Pt/C catalyst was also studied as well as its interaction with bismuth.

PdAu/C catalysts presented a higher activity toward the glycerol electrooxidation than monometallic Au/C and Pd/C. This fact is explained by a synergetic effect between both metals that form ordered alloys. A bifunctional mechanism seems more appropriate to explain the increased activity of palladium rich PdNi/C catalysts. PdBi/C and PtBi/C are the most active catalysts for the glycerol oxidation due to adatom and bifunctional effects. The primary alcohol functions of the glycerol molecule are preferentially oxidized on Pd and Pt based catalysts. The production of hydroxypyruvate ion species was evidenced on Au/C catalyst.

A mechanism was proposed for the NaBH_4 oxidation on palladium, involving hydrolysis, hydrogen and borohydride oxidation steps. $\text{Pd}_{0.5}\text{Au}_{0.5}/\text{C}$ and $\text{Pd}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{C}$ catalyst activities are similar to that of Pd/C. NaBH_4 direct oxidation occurs on $\text{Pt}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}/\text{C}$ at low potentials without hydrogen evolution.

Glycerol oxidation in alkaline fuel cell allows the cogeneration of electricity and high value added chemicals while NaBH_4 oxidation allows for high energy and power density systems.

Keywords:

Solid Alkaline Membrane Fuel Cell, borohydride, glycerol, catalyst, palladium, gold, bismuth, oxidation

Sommaire

Introduction	1
I – Etude Bibliographique	3
1 – La problématique énergétique mondiale.....	4
2 – La pile à combustible	4
3 – La pile à combustible à électrolyte alcalin	8
3.1 – La cathode des piles à combustible alcalines	9
3.2 – Les catalyseurs cathodiques pour la pile à combustible alcaline	11
3.3 – L'anode des SAMFCs – considérations générales.....	15
3.4 – Les combustibles étudiés	17
3.4.1 – Le glycérol.....	17
3.4.2 – Le borohydrure de sodium.....	23
3.4.2.1 – Stabilité et durabilité des DBFCs.....	28
3.4.2.2 – Le borohydrure comme générateur d'hydrogène	29
3.4.2.3 – Production du NaBH_4 et le recyclage du NaBO_2	30
4 – Conclusion et objectifs	32
II – Partie Expérimentale.....	33
1 – Nettoyage de la verrerie	34
2 – Synthèse des catalyseurs par voie colloïdale	35
2.1 – Le support.....	35
2.2 – La méthode de synthèse microémulsion « water in oil »	36
2.3 – Résumé sur la méthode de synthèse.....	41
3 – Méthodes de caractérisation électrochimiques	42
3.1 – Voltammétrie Cyclique	42
3.1.1 – Description de la méthode	42
3.1.2 – Préparation de l'électrode de travail.....	44
3.1.3 – Détermination de la surface active	45
3.2 – Chronoampérométrie.....	46
3.2.1 – Description de la méthode	46
3.2.2 – Préparation de l'électrode de travail.....	46

3.3	– Spectroscopie infrarouge de réflexion <i>in situ</i>	46
3.3.1	– Description de la méthode	46
3.3.2	– Préparation de l'électrode de travail.....	48
3.4	– Test en pile	48
4	– Méthodes de caractérisation physicochimiques	49
4.1	– Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG)	49
4.2	– Spectroscopie d'émission optique à source plasma (ICP-OES)	49
4.3	– Diffraction de rayons X (DRX)	49
4.4	– Microscopie électronique à transmission (MET).....	51
4.5	– Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX).....	53
4.6	– Spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS)	53
4.7	– Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	54
III	– Les catalyseurs monométalliques.....	57
1	– Caractérisations physicochimiques des catalyseurs.....	58
1.1	– Le palladium	58
1.2	– L'or	66
1.3	– Le platine.....	68
1.4	– Résumé des caractérisations physicochimiques des catalyseurs monométalliques	71
2	– L'électrooxydation du glycérol sur les catalyseurs monométalliques.....	72
2.1	– Le palladium : catalyseur Pd/C	72
2.2	– L'or : catalyseur Au/C	75
2.3	– Le platine : catalyseur Pt/C.....	78
2.4	– Résumé de l'activité des catalyseurs monométalliques pour l'électrooxydation du glycérol en milieu alcalin.	80
3	– L'électrooxydation du NaBH ₄ sur les catalyseurs monométalliques.....	83
3.1	– L'or massif	85
3.2	– Le palladium : catalyseur Pd/C	88
3.2.1	– Application de l'équation de Koutecký-Levich aux résultats obtenus sur le catalyseur Pd/C.....	90
3.3	– L'or nanodispersé : catalyseur Au/C	94

3.4	– Le platine : catalyseur Pt/C	98
3.5	– Résumé sur l'activité des catalyseurs monométalliques pour l'électrooxydation du borohydrure de sodium en milieu alcalin.....	103
IV	– Les catalyseurs plurimétalliques	105
1	– Les catalyseurs bimétalliques Pd _x Au _{1-x}	106
1.1	– Caractérisations physicochimiques des catalyseurs Pd _x Au _{1-x}	106
1.2	– Résumé de la caractérisation physicochimique des catalyseurs Pd _x Au _{1-x}	114
1.3	– Electrooxydation du glycérol sur les catalyseurs Pd _x Au _{1-x}	115
1.4	– Electrooxydation du NaBH ₄ sur les catalyseurs Pd _x Au _{1-x}	119
2	– Les catalyseurs bimétalliques Pd _x Ni _{1-x}	124
2.1	– Caractérisations physicochimiques des catalyseurs Pd _x Ni _{1-x}	124
2.2	– Electrooxydation du glycérol sur les catalyseurs Pd _x Ni _{1-x}	128
2.3	– Electrooxydation du NaBH ₄ sur les catalyseurs Pd _x Ni _{1-x}	130
3	– Les catalyseurs bimétalliques Pd _x Bi _{1-x}	134
3.1	– Caractérisations physicochimiques des catalyseurs Pd _x Bi _{1-x}	134
3.2	– Résumé des caractérisations physicochimiques des catalyseurs Pd _x Bi _{1-x}	143
3.3	– Electrooxydation du glycérol sur les catalyseurs Pd _x Bi _{1-x}	144
3.4	– Electrooxydation du NaBH ₄ sur les catalyseurs Pd _x Bi _{1-x}	148
4	– Le catalyseur Pt _{0,9} Bi _{0,1}	152
4.1	– Caractérisations physicochimiques du catalyseur Pt _{0,9} Bi _{0,1} /C	152
4.2	– Electrooxydation du glycérol sur le catalyseur Pt _{0,9} Bi _{0,1} /C	157
4.3	– Electrooxydation du NaBH ₄ sur le catalyseur Pt _{0,9} Bi _{0,1} /C	162
5	– Le catalyseur Pd _{0,45} Pt _{0,45} Bi _{0,1}	165
5.1	– Caractérisations physicochimiques du catalyseur Pd _{0,45} Pt _{0,45} Bi _{0,1} /C.....	165
5.2	– Electrooxydation du glycérol sur le catalyseur Pd _{0,45} Pt _{0,45} Bi _{0,1} /C	170
5.3	– Electrooxydation du NaBH ₄ sur le catalyseur Pd _{0,45} Pt _{0,45} Bi _{0,1} /C	172
V	– Conclusions sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs	175
1	– L'électrooxydation du glycérol.....	176
2	– L'électrooxydation du borohydrure de sodium	179
VI	– Conclusion générale et perspectives	183
	Références Bibliographiques	189

Introduction

Les piles à combustible fonctionnant à basse température ont fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies. Malgré les avancées obtenues au niveau de la performance et de la durabilité des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell), de nombreux défis restent à résoudre. Parmi ceux-ci, l'activité spécifique des catalyseurs pour les réactions électrochimiques impliquées ainsi que la stabilité des couches catalytiques au cours du temps sont des problématiques pertinentes liées au cœur de pile.

Des progrès récents sur l'amélioration des performances électriques et de la tenue mécanique des membranes conductrices d'anions ont permis le développement des piles à combustible alcalines à membrane anionique (SAMFC – Solid Alkaline Membrane Fuel Cell). Ces systèmes présentent des avantages par rapport aux PEMFC, particulièrement en ce qui concerne le choix des matériaux catalytiques et des combustibles. Des petites molécules organiques, comme le glycérol, ressource non valorisée de la production du biogazole, et les borohydrures peuvent être utilisées comme combustibles pour SAMFC à la place de l'hydrogène. En plus, les borohydrures sont stables à pH supérieur à 12. Le borohydrure de sodium est composé en 10,7% en masse d'hydrogène. Son électrooxydation directe en pile est une réaction qui permet théoriquement de récupérer une densité d'énergie spécifique élevée (9,3 kWh.kg⁻¹). Ce fait a procuré au cours des dernières années un intérêt considérable à l'étude de l'oxydation de ce composé pour une application comme vecteur d'énergie pour la pile à combustible à électrolyte alcalin.

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés dans le cadre de deux projets de recherche. Le premier est le projet BODIPAC du « Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les piles à combustible » (PAN-H) de l'ANR, qui avait comme objectif le développement d'une pile à combustible liquide alimentée directement en borohydrures. Ce système est attractif comme alternative aux PEMFC pour les applications portables et de moyenne puissance. L'apport du LACCO à ce projet est lié au développement d'électrocatalyseurs pour l'oxydation directe des borohydrures. Le second projet, nommé AMELI-OPt, était financé par le « Programme Interdisciplinaire Energie » du CNRS, et avait comme objectif le développement d'assemblages membrane-électrodes innovantes pour SAMFC. Le rôle du LACCO était de développer des catalyseurs sans ou à faible charge de platine ainsi que d'évaluer leur activité et leur sélectivité vis-à-vis de l'électrooxydation du glycérol.

Plusieurs matériaux catalytiques nanostructurés ont été synthétisés par une méthode colloïdale. En raison du fait que les réactions électrochimiques se produisent à la surface des catalyseurs, leurs structures massique et surfacique ont tout d'abord été caractérisées

par différentes techniques physicochimiques. Les résultats obtenus ont permis de corréler l'activité et la sélectivité de ces matériaux à leur structure.

Dans le cadre de ces études, le palladium a été choisi comme le matériau de base pour l'étude des réactions d'oxydation. D'une part, ce choix a été fait pour combler les objectifs du projet AMELI-0Pt (pas ou peu de platine au sein des électrodes) et d'autre part, parce que le palladium est un catalyseur relativement peu étudié pour l'électrooxydation des borohydrures. Des nanocatalyseurs monométalliques à base d'or et de platine ont aussi été préparés. L'étude des réactions d'électrooxydation du glycérol et du borohydrure de sodium sur ces catalyseurs, ainsi que l'information disponible dans la littérature ont permis d'orienter le choix des co-métaux entrant dans la composition des catalyseurs plurimétalliques.

Dans un deuxième temps, des nanocatalyseurs bimétalliques ont été synthétisés à partir du palladium comme métal catalytique de base ; des matériaux palladium-or, palladium-nickel et palladium-bismuth ont été préparés, caractérisés et évalués du point de vue électrocatalytique. Néanmoins, pour des raisons de comparaison, des catalyseurs bimétalliques à base de platine ont aussi fait l'objet d'une étude. L'interaction du bismuth avec le platine et le palladium a été étudiée pour une composition bimétallique spécifique. L'activité et la sélectivité de ces catalyseurs ont été également étudiés vis-à-vis de l'électrooxydation du glycérol et du borohydrure de sodium.

I – Etude Bibliographique

1 – La problématique énergétique mondiale

Le paradigme énergétique mondial est en train de changer. Tandis que la demande énergétique de la société contemporaine dépend encore considérablement de la conversion de l'énergie chimique contenue dans les combustibles fossiles, les avancées technologiques font que la disponibilité commerciale de sources d'énergie durable ne cesse d'augmenter, bien que dans la plupart des cas, le modèle suivi pour implémenter certaines de ces technologies reste basé sur l'existence de subventions des gouvernements. Cet état de fait s'applique autant à la production d'énergie injectée dans le réseau électrique qu'à la commercialisation, dans un avenir proche, du véhicule 100% électrique, alimenté par batteries. En effet, de récents progrès au niveau des batteries permettent un stockage plus efficace de l'énergie électrique, ce qui rend finalement viable la commercialisation de ce type de véhicule.

De plus, la technologie pour produire de l'énergie électrique avec une densité de puissance et une disponibilité de fonctionnement élevées, à un prix abordable et de façon durable, n'est pas encore disponible. Les piles à combustible sont attendues depuis longtemps comme une technologie qui pourrait aider à résoudre ce problème.

2 – La pile à combustible

Il y a plus de 170 ans, en 1839, Sir William Groove [1-3] conçoit une expérience pour produire de l'électricité et de l'eau en faisant réagir séparément sur des électrodes de platine platiné, de l'hydrogène et de l'oxygène en milieu acide. Il s'agissait de la première démonstration réussie de faisabilité du système. Le terme « pile à combustible » a été introduit plus tard, au cours des années 80 du XIX^{ème} siècle, par Ludwig Mond et son assistant Charles Langer [4,5]. Ils ont développé un système pour produire de l'électricité en faisant réagir du gaz de houille avec de l'air atmosphérique sur des électrodes de platine modifiées pour obtenir une plus grande surface active. L'assemblage utilisé ressemblait aux assemblages des piles à combustible contemporaines. A l'époque, il n'y avait pas de discontinuité entre les domaines de la science et de la philosophie ; les notions d'atome et à fortiori de molécules n'étaient pas encore claires, voire non applicables. Même si le gaz de houille est composé à environ 50% vol. par du H₂, la présence non négligeable de CO dans sa composition posa des problèmes non compris et non résolus de durabilité à l'expérience menée par Ludwig Mond et Charles Langer.

Avec l'apparition du moteur thermique à combustion interne pendant la seconde moitié du XIX^{ème} siècle et la postérieure disponibilité des points d'approvisionnement aux combustibles fossiles, le début du XX^{ème} siècle a vu la dissémination de cette technologie en défaveur de la génération d'énergie électrique pour l'application aux systèmes de locomotion.

Des décennies après ces expériences pionnières, le besoin d'eau et d'énergie pendant les missions des programmes spatiaux menés par l'Administration Nationale de l'Aéronautique et de l'Espace américaine (NASA) ont relancé les recherches sur les piles à combustible. Au début des années 1960, des piles à combustible à électrolyte acide ont été utilisées pour équiper les capsules spatiales du programme *Gemini*.

L'ingénieur anglais Francis T. Bacon publie en 1969 l'article intitulé « *Fuel Cells, past, present and future* » [4]. Dans cette communication, l'auteur présente les travaux effectués au cours de sa vie, relatifs à la recherche sur des piles à combustible utilisant notamment un électrolyte alcalin. L'auteur présente également un résumé historique et sa vision des contraintes au développement des piles à combustible. L'article couvre une large période, allant des années 30 aux années 60 du XX^{ème} siècle. Une comparaison entre la pile à combustible et les technologies concurrentes pour la production d'énergie, comme le nucléaire et les moteurs thermiques (cycles Otto et Carnot), y est présentée. Les domaines d'application, relatifs à l'époque, pour la technologie des piles à combustible sont aussi présentés. Par exemple, la génération d'énergie pour les missions spatiales et la propulsion sous marine est proposée comme étant une des applications évidentes pour les piles à combustible. De plus, l'auteur avance une éventuelle utilisation future de la pile à combustible alimentée au gaz naturel pour la génération d'énergie électrique en régime stationnaire, avec récupération de la chaleur rejetée pour chauffer des espaces intérieurs. Il est intéressant à remarquer que cette publication date de la fin des années 1960. D'ailleurs, à l'époque, l'auteur était déjà convaincu que le stockage d'électricité par des batteries serait développé plus rapidement que les piles à combustible. Finalement, l'article se conclut sur une remarque souhaitant le développement de nouveaux moyens plus efficaces de stockage de l'hydrogène. Les hydrures métalliques sont notamment proposés comme une solution à ce problème.

Les travaux menés par Francis T. Bacon ont participé au développement des piles à combustible à électrolyte alcalin (AFC) qui équipaient les capsules spatiales du programme *Appolo*. Ce type de pile à combustible a l'avantage d'offrir des cinétiques plus rapides pour les réactions se produisant aux électrodes, notamment à la cathode. Par ailleurs, le domaine de stabilité élargi pour certains matériaux en milieu alcalin permet le développement de piles à combustible avec des électrodes contenant des matériaux moins nobles que ceux utilisés en milieu acide.

Néanmoins, même si les recherches sur les piles à combustible à basse température avec un électrolyte alcalin ont beaucoup avancé au cours de la seconde moitié du XX^{ème} siècle, la découverte par DuPont de la structure polymérique à base d'acide perfluorosulfonique (PFSA) va orienter l'évolution de ce type de piles vers l'utilisation d'un électrolyte acide. Le développement de cet ionomère va conduire à l'apparition de la membrane échangeuse de protons, le Nafion®, qui a bouleversé le domaine de la recherche sur les piles à combustible [6].

**Tableau 1 – Evolution des membranes conductrices de protons.
L'apparition du Nafion® [6].**

Années	Membrane	Densité de puissance [kW.m ⁻²]	Durée de vie [10 ³ heures]
1959 - 1961	Phénol sulfonique	0,05 - 0,1	0,3 - 1
1962 - 1965	Polystyrène sulfonique	0,4 - 0,6	0,3 - 2
1966 - 1967	Polytrifluorostyrène sulfonique	0,75 - 0,8	1 - 10
1968 - 1970	Nafion® expérimental	0,8 - 1	1 - 100
1971 - 1980	Nafion® production	6 - 8	10 - 100

Les données présentées dans le Tableau 1 permettent de constater l'évolution des caractéristiques des membranes utilisées au sein des piles à combustible à membrane conductrice de protons (PEMFCs) avant et après l'introduction du Nafion®. Les membranes de Nafion® ont permis l'amélioration par un facteur 10 des performances électriques et de la stabilité. Ce fait est venu dynamiser les recherches sur les piles à combustible dès les dernières décennies du XX^{ème} siècle jusqu'à aujourd'hui.

D'ailleurs, dans un article de Mclean et al. [7] sur l'état de l'art et l'évolution des piles à combustible alcalines du type H₂/O₂ des années 1970 au début des années 2000, une comparaison avec la technologie PEMFC indique que, selon les travaux de Lindstrøm [8], seulement 10% des publications concernant la recherche sur les piles à combustible entre 1983 et 1993 étaient relatives aux systèmes à électrolyte alcalin.

En ce qui concerne les piles à combustible à électrolyte acide de type PEMFC, celles utilisant l'hydrogène comme combustible sont les plus étudiées parce qu'elles présentent l'efficacité la plus élevée. Parmi les diverses applications envisageables pour ces systèmes, les suivantes sont à remarquer :

1. source d'énergie électrique pour la propulsion des véhicules ;
2. alimentation électrique des appareils électroniques portables ;
3. production d'énergie électrique et de la chaleur en régime stationnaire.

De nombreux programmes visant à sensibiliser la société à l'existence du véhicule électrique alimenté par des piles à combustible ont été menés, mais aucun véhicule équipé par cette technologie n'est encore commercialisé à grande échelle. Par exemple, l'Union Européenne a soutenu durant la première décennie du XXI^{ème} siècle, le projet *Clean Urban Transport for Europe* (CUTE). Pendant la durée du projet, 27 bus alimentés par des piles à combustible à hydrogène ont été mis en circulation dans 9 villes européennes situées à différentes latitudes, de la Scandinavie à la péninsule ibérique. Diverses études ont été publiées sur la performance et la fiabilité des véhicules, la compréhension du mode de

fonctionnement des infrastructures auxiliaires et sur l'acceptation de la technologie par la société [9-12]. Lors de la conception des véhicules, le cahier des charges a été défini de façon à privilégier la durabilité, la fiabilité et le faible coût. Dans ce cadre, la conception des bus Mercedes-Benz Citaro, utilisés durant le projet et conçus dans les années 1999-2000, n'avaient pas pour objectif d'utiliser la technologie la plus évoluée. Même si les évaluations du projet ont été globalement positives, la technologie n'était pas encore suffisamment mûre pour une commercialisation à large échelle.

Cependant, plusieurs systèmes commerciaux sont apparus au cours des dernières années, notamment dans le domaine des applications stationnaires. Au Japon, le gouvernement a mis en place le programme *ENE-FARM* visant à soutenir le développement et l'installation de piles à combustible dans des foyers du pays. A la fin de l'année 2009, plus de 6000 unités avaient déjà été installées [13]. La spécificité de ces systèmes stationnaires provient du fait que les piles à combustible sont alimentées au gaz naturel, l'hydrogène étant produit *in situ* par un système de reformage. De plus, un sondage de la population japonaise réalisé après la mise en route du programme *ENE-FARM* a montré qu'environ 70% des japonais avaient déjà entendu parler de la technologie des piles à combustible [13].

Malgré ces progrès au niveau de la sensibilisation de la société, il y a encore des problèmes technologiques à résoudre avant la commercialisation en masse des piles à combustible. En ce qui concerne les systèmes alimentés par de l'hydrogène, destinés à l'application non stationnaire, des problèmes liés à la production, au stockage et à la distribution d'hydrogène propre sont encore à résoudre. Une contrainte commune aux piles à combustible à basse température concerne leur durée de vie trop faible qui ne permet pas à ces systèmes d'être compétitifs avec les moteurs thermiques, par exemple. De plus, l'électrolyte acide utilisé dans les PEMFCs limite actuellement aux métaux nobles le choix des matériaux employés comme catalyseurs au sein des électrodes. Le matériau catalytique de référence pour ces systèmes reste encore le platine, autant à l'anode qu'à la cathode. L'utilisation de ce métal restreint le développement de la technologie à large échelle à cause de sa rareté et de son coût élevé. Pourtant, des progrès récents concernant la synthèse des catalyseurs et la préparation des électrodes ont montré que la quantité de platine utilisée dans les électrodes des piles à combustible pouvait être énormément réduite, tout en gardant une excellente activité catalytique [14].

3 – La pile à combustible à électrolyte alcalin

Les piles à combustible à électrolyte alcalin sont, comme toutes les autres piles à combustible, des générateurs électrochimiques qui permettent la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Cette conversion est réalisée par des réactions d'oxydation et de réduction se produisant aux électrodes de la pile. Le schéma d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible alcaline est présenté sur la Figure 1.

L'oxydation du combustible se produit à l'anode alors qu'à la cathode un comburant est réduit. Les électrons issus de la réaction d'oxydation circulent vers la cathode en traversant une charge, y créant du travail électrique. L'équilibre ionique est assuré par la conduction des anions de la cathode vers l'anode à travers l'électrolyte.

Au cours du temps, diverses phases électrolytiques ont été utilisées au sein des piles à combustible alcalines (AFC). A l'époque où les recherches de F. T. Bacon ont été effectuées, l'électrolyte était composé d'une solution aqueuse de soude ou de potasse. La plupart des recherches concernant les AFC pendant le XX^{ème} siècle ont été réalisées en utilisant des électrolytes liquides.

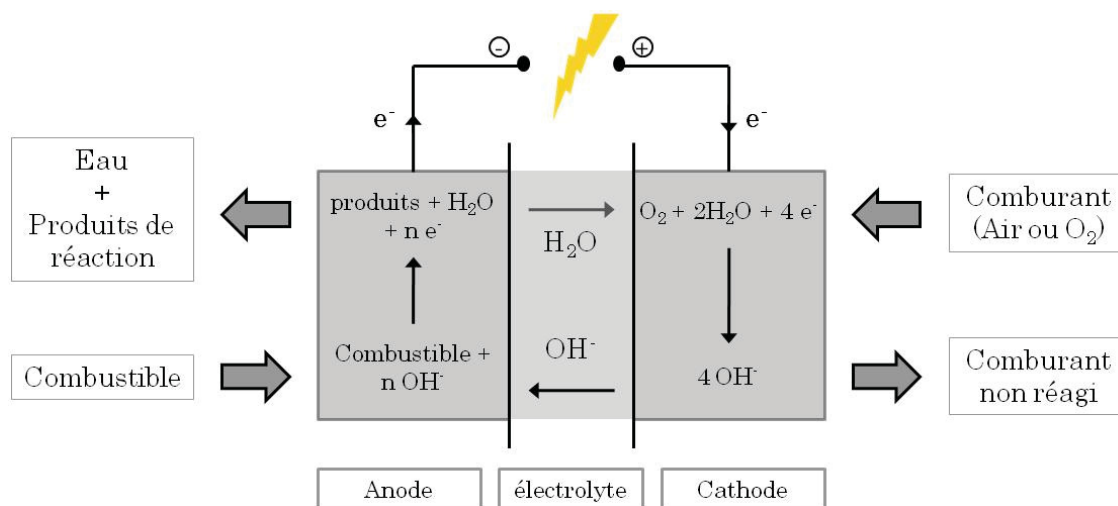


Figure 1 – Schéma d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible à électrolyte alcalin.

Au cours des dernières années, des progrès remarquables se sont produits en ce qui concerne les caractéristiques électriques et la stabilité chimique des membranes conductrices d'anions. Ce fait a contribué au développement des piles à combustible à membrane alcaline solide (SAMFC). Effectivement, il est actuellement possible de trouver des membranes commerciales conductrices d'ions hydroxyles possédant des caractéristiques électriques et une stabilité chimique acceptables (Solvay, Fumatech, Tokuyama, etc). Néanmoins, ces membranes restent toujours moins stables et performantes que les membranes du type PFSA, comme le Nafion®, utilisées comme électrolyte conducteur protonique au sein des PEMFCs.

3.1 – La cathode des piles à combustible alcalines

A la cathode, le comburant utilisé le plus souvent en raison de son abondance naturelle, est l'oxygène présent dans l'air ou l'oxygène pur. Dans le cas idéal, l'oxygène moléculaire est réduit selon la réaction :



Le potentiel standard de cette réaction est :

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,4\text{V} \quad \text{vs} \quad \text{ESH}$$

La réduction de l'oxygène moléculaire en ions hydroxydes peut se produire suivant plusieurs mécanismes pouvant impliquer plusieurs étapes, comme le montre la Figure 2. La voie (I) correspond à la réduction directe de l'oxygène impliquant l'échange de 4 électrons. Cependant, la réaction peut se poursuivre en suivant plusieurs étapes intermédiaires de réduction avec production d'ions peroxyde, impliquant l'échange de 2 électrons à chaque étape, comme le montre la voie de réaction (II). Les ions peroxyde peuvent être ensuite réduits en ions hydroxydes ou se désorber de la surface catalytique.

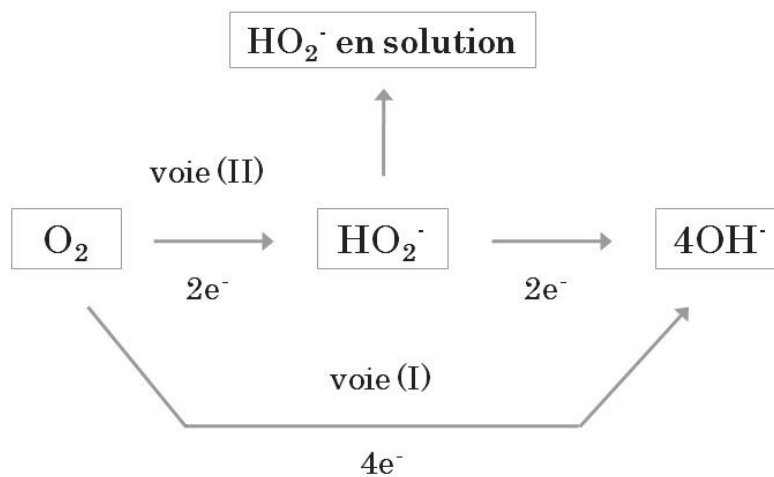


Figure 2 – Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin.

D'autres comburants peuvent aussi être utilisés à la cathode des piles à combustible, même si l'air est le plus pertinent car il ne représente pas un surcoût ni ne pose un besoin de stockage. Pour des applications où l'air est peu ou pas disponible, comme c'est le cas pour les sous-marins, le peroxyde d'hydrogène a été proposé comme comburant [15]. Le H_2O_2 peut subir une réaction de dismutation en eau et oxygène :



L'oxygène formé peut alors être réduit par la suite selon la réaction (1). Le peroxyde d'hydrogène peut être aussi directement réduit selon l'équation (3) [16]:



Le potentiel standard de cette dernière réaction est :

$$E_{\text{HO}_2^-/\text{OH}^-}^0 = 0,87\text{V} \quad \text{vs} \quad \text{ESH}$$

Tandis que le peroxyde d'hydrogène est utilisé comme comburant, le chemin de réduction directe doit être privilégié de façon à optimiser le rendement puisque le potentiel de réduction est plus élevé dans ce cas, en comparaison avec la réaction indirecte.

Il faut remarquer que la réduction de l'oxygène en milieu alcalin consomme de l'eau (équation (1)), alors qu'en milieu acide elle produit de l'eau. Il est donc important d'assurer l'apport d'eau à la cathode lors du fonctionnement de la pile à combustible. L'apport d'eau peut se faire par diffusion au travers de l'électrolyte de l'anode à la cathode, comme indiqué sur la Figure 1, ou par humidification du comburant avant son entrée dans le compartiment cathodique.

Quand le comburant est l'air atmosphérique, un autre problème se pose. Le CO_2 présent dans l'air est susceptible de réagir avec l'électrolyte alcalin selon la réaction (4) en produisant des ions carbonate.



Le carbonate ainsi formé peut diminuer les performances du système. D'une part la réaction est consommatrice d'ions hydroxyles, ce qui réduit la conduction ionique de l'électrolyte. D'autre part, le carbonate peut cristalliser en bloquant les pores des électrodes [17,18]. La cristallisation du carbonate s'avère plus problématique lorsque l'électrolyte est solide. Quand un électrolyte liquide est utilisé, le changement de la solution électrolytique (KOH ou NaOH) résout cette limitation [17].

3.2 – Les catalyseurs cathodiques pour la pile à combustible alcaline

Parmi les avantages des piles à combustible à électrolyte alcalin, les cinétiques plus rapides des réactions se produisant à la cathode [19,20] et à l'anode [21], par rapport au milieu acide peuvent être mises en avant.

Toutefois, d'autres facteurs que le pH peuvent affecter l'activité catalytique du platine vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR). Geniès et al. [22] ont montré que le déroulement de cette réaction sur la surface de nanocatalyseurs de platine est sensible à la taille des particules. La diminution de la taille des particules au dessous d'une certaine valeur, engendre une chute de l'activité. Ce fait a été prudemment attribué à la plus forte adsorption des espèces oxygénées à la surface des particules de plus faible taille. Les auteurs ont aussi confirmé que la réduction de l'oxygène moléculaire se produisait à la surface des nanoparticules de platine en impliquant l'échange de 4 électrons, bien que la production de peroxyde d'hydrogène augmentait avec la diminution de la taille des particules. Cet effet a été attribué au fait qu'une plus grande surface de carbone, lui-même actif pour l'ORR en milieu alcalin [23], était exposée à l'oxygène.

L'ORR est également une réaction sensible à la structure cristalline de la surface catalytique. Markovic et al. [24] ont étudié l'activité de différentes électrodes de platine ayant diverses orientations cristallographiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en électrolytes acide et basique. Les auteurs ont trouvé qu'en milieu 0,1 M KOH un facteur 10 d'activité existait entre la surface la plus active et la surface la moins active, et ont établi l'ordre d'activité suivante : Pt (100) < Pt (110) < Pt (111). Ce phénomène a été attribué aux différentes affinités des surfaces catalytiques pour l'adsorption des ions hydroxyles.

Plusieurs études sur l'activité catalytique vis-à-vis de l'ORR ont été menées avec d'autres matériaux que le platine [25-35]. El-Dehab et al. [25] ont étudié l'ORR sur des particules d'or électrodéposées sur une électrode de platine. Le temps d'électrodépôt des nanoparticules d'or a été varié pour obtenir différents taux de recouvrement du platine par l'or. Les auteurs ont vérifié que le mécanisme réactionnel de la réduction du dioxygène est dépendant du potentiel appliqué à l'électrode et du taux de recouvrement du platine par l'or. Pour les faibles surtensions, le mécanisme prédominant conduit majoritairement à la formation de l'ion peroxyde avec l'échange de 2 électrons par molécule d'oxygène réduite. Pour des potentiels intermédiaires, la voie réactionnelle (I) est favorisée et 4 électrons sont échangés pour produire de l'eau. Le changement de mécanisme réactionnel a été attribué aux espèces différentes adsorbées à la surface selon le potentiel, tels que les ions hydroxyles ou l'hydrogène, qui peuvent bloquer les sites actifs de l'adsorption de l'oxygène. De plus, sur l'or, la réduction complète de l'oxygène en eau semble plutôt se produire par la voie (II) aux bas potentiels, avec l'échange de 4 électrons en passant par la formation de l'ion peroxyde comme intermédiaire réactionnel.

L'ORR a aussi été étudiée sur des électrodes d'argent en milieu alcalin. Demarconnay et al. [26] ont comparé l'activité en milieu alcalin des catalyseurs Ag/C et Pt/C. Les paramètres cinétiques ont été déterminés ainsi que le nombre d'électrons échangés. Le catalyseur Ag/C considéré, était constitué de nanoparticules ayant une taille moyenne de l'ordre de 15 nm. Par ailleurs, les nanoparticules de platine présentaient une taille moyenne de 2,7 nm. Les paramètres cinétiques déterminés dans la zone des hautes densités de courant, montrent une valeur de la pente de Tafel obtenue sur le catalyseur Ag/C inférieure à celle obtenue avec Pt/C. En outre, le catalyseur Pt/C présente une valeur de densité de courant d'échange j_0 plus élevée d'un ordre de grandeur que celle obtenue sur Ag/C. Ceci indique une activité intrinsèque plus importante du platine. Il est également remarquable que dans la zone de potentiel d'intérêt pour une application comme électrode cathodique de pile à combustible, la réaction de réduction de l'oxygène sur le catalyseur à base d'argent procède principalement par le transfert de 4 électrons, conduisant à une production négligeable de H_2O_2 . De plus, le catalyseur Ag/C s'est montré plus tolérant à la présence de méthanol que le catalyseur Pt/C. Cependant les auteurs ont vérifié que le début de la vague de réduction sur catalyseur Ag/C est déplacé de 0,05 V vers les bas potentiels par rapport au catalyseur Pt/C.

Plus tard, Meng et al. [27] ont proposé que l'interaction entre l'argent et le carbure de tungstène permette d'augmenter l'activité catalytique vis-à-vis de l'ORR par un effet synergétique. Des catalyseurs Ag- W_2C/C ont été synthétisés par ces auteurs. Leur activité et leur tolérance à la présence de molécules organiques ont été étudiées. Des cristaux de carbure de tungstène ont été supportés sur du noir de carbone et l'activité de ce catalyseur vis-à-vis de l'ORR a été évaluée. La réaction de réduction de l'oxygène sur le W_2C/C procède par l'échange de 2 électrons et produit du H_2O_2 dès les faibles surtensions. Des résultats similaires à ceux obtenus par Demarconnay [26] ont été obtenus sur le catalyseur Ag/C. Le catalyseur Ag- W_2C/C présente une activité identique à celle du Pt/C, avec 4 électrons échangés. L'étude de la tolérance des catalyseurs Pt/C et Ag- W_2C/C à la présence de petites molécules organiques lors de l'ORR a montré que le catalyseur Ag- W_2C/C n'était pas affecté par la présence de méthanol, d'éthanol, d'isopropanol et de glycérol en concentrations allant jusqu'à 1M, contrairement au catalyseur Pt/C.

L'activité des nanocatalyseurs à base de palladium et de nickel vis-à-vis de l'ORR a aussi été étudiée. Li et Prakash [28] ont étudié l'ORR sur le Pd/C, le Ni/C et leurs alliages de différentes compositions à l'aide de la méthode de l'électrode à disque tournant. Une comparaison de l'activité catalytique avec le platine a été effectuée. Les auteurs, après avoir vérifié que les structures bimétalliques formaient des solutions solides stables, ont montré que les différences d'activité catalytique étaient dues à la diminution du paramètre de maille du palladium par l'incorporation de nickel. Le potentiel de début de vague de réduction est comparable pour les catalyseurs Pt/C, Pd/C et les alliages PdNi les plus riches en palladium. En revanche, le catalyseur de composition atomique PdNi(1:3)/C présentait

un potentiel de demi-vague de réduction supérieur de 80 mV à celui obtenu avec le catalyseur Pd/C. Entre 3 et 4 électrons sont échangés par molécule d'oxygène sur le palladium, le platine et les alliages PdNi. Les auteurs ont pu confirmer que le catalyseur Ni/C et le carbone seul sont actifs pour l'ORR à une surtension de 0,2 V supérieure à celle obtenue avec les catalyseurs contenant du palladium. De plus, aux plus faibles surtensions, 2 électrons sont échangés. La production de peroxyde devient seulement négligeable aux très fortes surtensions sur ces catalyseurs, ce qui les rend inutilisables pour une application en pile à combustible.

Diverses structures de macrocycles de métaux de transition, comme les phtalocyanines et les porphyrines, ont été étudiées pour l'ORR. Parmi les métaux de transition utilisés comme centres actifs au sein de ces structures, le fer, le cobalt et le manganèse ont principalement été considérés. L'activité des phtalocyanines de fer (FePc) vis-à-vis de l'ORR en milieu acide a été évaluée par Baranton et al. [29]. Les phases α -FePc et β -FePc ont été étudiées. La structure α correspond au matériau commercial et la structure β a été obtenue par traitement thermique à 450 °C sous N₂. Dans ce manuscrit, sauf indication contraire, la référence à la phtalocyanine de fer correspond à la structure α -FePc.

D'un point de vue catalytique, la structure α -FePc est la plus active pour l'ORR présentant une surtension 100 mV inférieure à celle obtenue avec la structure β -FePc. Deux mécanismes réactionnels sont discernables sur la α -FePc en fonction de la gamme du potentiel d'électrode, conduisant à deux valeurs de la pente de Tafel.

La formation de structures co-faciales dans la phase α -FePc, présentant la bonne distance intermétallique entre les centres actifs permettant la formation de dimère μ -peroxo, a été proposée pour expliquer la réduction directe à quatre électrons de l'oxygène à faibles surtensions. Pour des potentiels inférieurs, la production simultanée d'eau et de peroxyde est due à la formation de monomères hydroxy. Les auteurs remarquent que dans le domaine de potentiel intéressant pour une application à la cathode d'une pile à combustible, la voie réactionnelle produisant de l'eau est favorisée sur ce type de catalyseur. De plus, ces catalyseurs sont insensibles à la présence de méthanol [36]. Ces matériaux ainsi que des phtalocyanines de Cobalt (CoPc) supportés sur carbone ont été étudiés en milieu alcalin vis-à-vis de l'ORR [30]. La Figure 3 compare les courbes de polarisation en milieu alcalin saturé en oxygène, enregistrées par Chen et al. sur les catalyseurs Pt/C, FePc/C et CoPc/C [30]. La vague de réduction démarre à environ 0,05 V vs Hg/HgO en milieu 0,1 M NaOH sur le catalyseur FePc/C et la voie réactionnelle prédominante favorise l'échange de 4 électrons. Le catalyseur CoPc/C est moins actif, la réduction de l'oxygène démarrant environ 0,1 V plus tard que sur FePc/C, et seulement 2 électrons sont échangés.

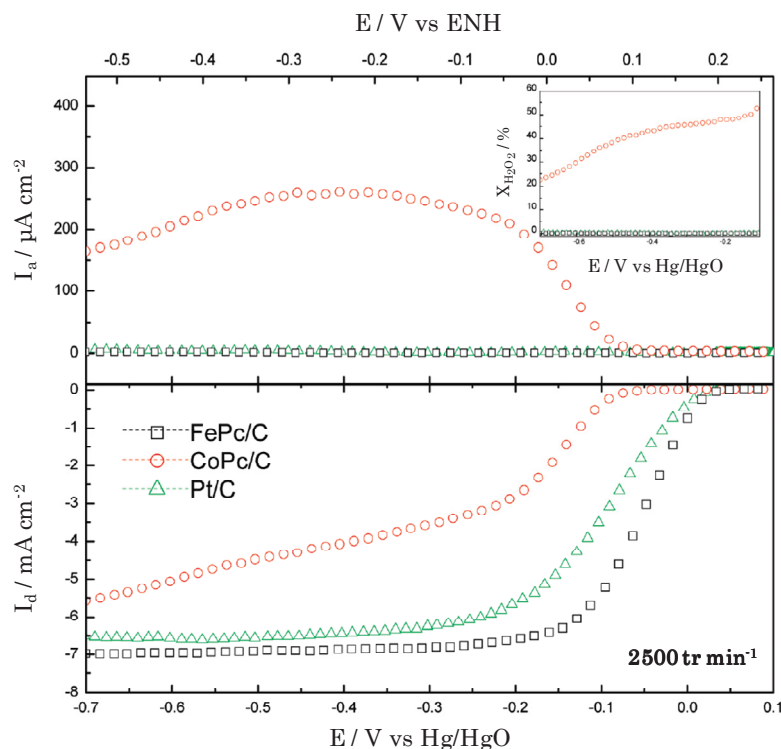


Figure 3 – Courbes de polarisation sur le disque et de courant d'oxydation sur l'anneau, obtenues en milieu alcalin avec une électrode tournante à disque anneau sur des catalyseurs FePc/C, CoPc/C et Pt/C.
($\Omega = 2500 \text{ tr.min}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $0,1 \text{ M NaOH}$, I_d = courant récupéré par le disque, I_a = courant récupéré par l'anneau) [30].

Les auteurs ont proposé que la cinétique vis-à-vis de l'ORR soit inversement proportionnelle à l'énergie d'adsorption de l'oxygène moléculaire et que le mécanisme réactionnel à 2 ou 4 électrons est principalement déterminé par le mode d'adsorption de la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Finalement, il a été proposé que l'adsorption de l'espèce hydroxyle soit un facteur important pour la stabilité de ce type de catalyseur.

Shehlotho et Nyokong [31] ont évalué l'activité de plusieurs complexes de phthalocyanines de manganèse en milieux acide, neutre et basique. Les auteurs ont vérifié que MnPc catalysait l'ORR avec 4 électrons échangés conduisant à la formation d'eau comme produit de réaction en milieu basique. En accord avec Baranton et al. [29], l'orientation de la réaction de réduction de l'oxygène vers le processus à 4 électrons a été corrélée avec la formation de dimères de complexes MnPc. Mao et al. [32,33] ont montré que l'effet synergétique obtenu par la combinaison de catalyseurs du type CoPcF_{16} avec MnOOH orientait la réduction de l' O_2 vers la production d'eau avec 4 électrons échangés. Lorsque ces matériaux se trouvent isolés, aucun des deux ne catalyse la réduction complète de l'oxygène en eau, mais un mécanisme bifonctionnel se produit lors de leur combinaison, ce qui conduit à la réduction de l'oxygène avec un nombre apparent d'électrons échangés de 4.

En milieu basique, ce catalyseur bifonctionnel montre une activité identique à celle du platine et présente une tolérance remarquable au méthanol et au glucose.

La performance des phtalocyanines et des porphyrines de fer comme cathodes pour la pile à combustible directe à borohydrures (DBFC) a été évaluée [34,35]. Cheng et Scott [34] ont vérifié que la tétraméthylphénylporphyrine de fer (FeTMPP) présentait une activité pour l'ORR comparable à celle du platine et supérieure à celles de catalyseurs Ag/C et Ni/C. Les catalyseurs FeTMPP sont tolérants à la présence du borohydrure, possédant une faible activité pour l'oxydation du borohydrure et sont stables en milieu alcalin. La tolérance des FePc à la présence de KBH_4 lors de l'ORR a été montré par Ma et al. [35]. L'activité et la sélectivité ont été évaluées en pile à combustible utilisant un électrolyte liquide. A température ambiante une densité de puissance maximale de 92 mW.cm^{-2} a été enregistrée. Un tel système s'est montré stable sous un courant de décharge de 50 mA.cm^{-2} pendant la durée de l'expérience (50 h) avec une tension aux bornes d'environ 0,8 V.

3.3 – L'anode des SAMFCs – considérations générales

Considérant les combustibles envisageables pour une SAMFC, plusieurs types de molécules ont été étudiés, comme l'hydrogène [37], les alcools [38,39] et les borohydrures de métaux alcalins [40,41]. La faisabilité des SAMFC utilisant l'hydrogène comme combustible a été récemment démontrée par Piana et al. [37]. Les auteurs ont obtenu environ 300 mW.cm^{-2} en pile H_2/O_2 utilisant $0,45 \text{ mg.cm}^{-2}$ de platine à l'anode et à la cathode. L'électrolyte employé était une membrane commerciale échangeuse d'ions hydroxydes. Un liant conducteur anionique développé par la société Acta. S.p.A a été utilisé pour assurer une bonne conduction ionique à l'intérieur des couches de diffusion. La présence de CO_2 dans le comburant a été étudiée. Cet empoisonnement a engendré une chute permanente de la performance du système sans qu'elle ait pu être formellement attribuée à sa carbonatation.

Les piles utilisant les alcools et les polyols comme combustibles ont fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies. Ces molécules représentent une alternative intéressante à l'hydrogène en raison de leur relative abondance, de leur facilité de stockage et de leurs densités énergétiques théoriques relativement élevées [42]:

1. $6,1 \text{ kWh.kg}^{-1}$ pour le méthanol.
2. $8,0 \text{ kWh.kg}^{-1}$ pour l'éthanol.
3. $5,2 \text{ kWh.kg}^{-1}$ pour l'éthylène glycol.
4. $5,0 \text{ kWh.kg}^{-1}$ pour le glycérol.

Le méthanol est probablement le combustible le plus étudié. L'étude de son oxydation, autant en milieu acide que basique a été à l'origine de nombreuses publications [21,43-45].

Plusieurs prototypes de piles à combustible directement alimentés en méthanol (DMFC) ont été présentés aux cours des dernières années. Des applications allant du véhicule électrique à l'alimentation d'équipements électroniques portables ont été proposées pour ces systèmes.

Matsuoka et al. [38] ont étudié l'activité de catalyseurs à base de platine pour l'oxydation de divers alcools en pile à combustible équipée d'une membrane échangeuse d'anions comme électrolyte. Parmi les alcools testés, les auteurs ont trouvé l'ordre d'activité suivant avec les catalyseurs considérés : éthylène glycol > glycérol > méthanol > erythritol > xylitol.

D'autres auteurs ont étudié l'électrooxydation des alcools sur des nanocatalyseurs à base de palladium [46-48]. Ceux-ci montrent une activité pour l'oxydation des alcools similaire à celle du platine. L'incorporation d'oxydes dans la composition du catalyseur, comme le CeO_2 , le NiO , le Co_3O_4 et le Mn_3O_4 [47], améliore l'activité catalytique. La stabilité peut être aussi améliorée, par rapport au Pd monométallique, selon la composition de l'oxyde en interaction avec les nanoparticules de palladium. Il est à noter que le carbone reste le matériau employé comme support de ces catalyseurs.

V. Bambagioni et al. [48] ont évalué l'activité et la sélectivité de nano catalyseurs à base de palladium supporté sur des nanotubes de carbone (Pd-MWCNT) pour l'oxydation du méthanol, de l'éthanol et du glycérol en milieu basique. La comparaison de l'activité, vis-à-vis de l'oxydation du méthanol, d'un catalyseur du type Pt-Ru/MWCNT en milieu acide et d'un catalyseur Pd-MWCNT en milieu basique a montré que le premier était moins performant que le second.

Cependant, la réactivité des alcools est considérablement plus faible que celle de l'hydrogène, même en milieu alcalin. L'électrooxydation des alcools reste difficile à activer ce qui conduit à la conception de piles à combustible avec de faibles densités de puissance.

Pour répondre à cette limitation, les recherches sur l'utilisation de molécules inorganiques comme combustibles pour pile ont été menées. Des composés ayant une densité énergétique élevée, comme l'hydrazine [49,50] et les borohydrures, par exemple, ont été étudiés. En tenant compte du fait que l'hydrazine est un composé toxique, son utilisation hypothétique en pile à combustible reste limitée.

Les borohydrures de métaux alcalins, notamment le LiBH_4 , le NaBH_4 et le KBH_4 , ont été étudiés pour une application en pile à combustible. De plus, ces molécules sont stables en milieu alcalin. A la fin des années 1990, Amendola et al. [40] ont proposé une pile à combustible alcaline alimentée par le borohydrure de sodium. Ce système montra des performances considérables. Un nouveau champ d'investigation s'est ouvert et de nombreux articles sur le sujet ont été publiés pendant la première décennie du XXI^{ème} siècle.

Les réactions d'électrooxydation du glycérol et du borohydrure de sodium en milieu alcalin sont les sujets d'investigation de cette thèse. Une étude bibliographique plus précise et plus exhaustive concernant ces molécules est donc présentée par la suite.

3.4 – Les combustibles étudiés

3.4.1 – Le glycérol

Le glycérol est une molécule qui est utilisée pour des dizaines d'applications industrielles, dont les principales sont indiquées sur la Figure 4 [51].

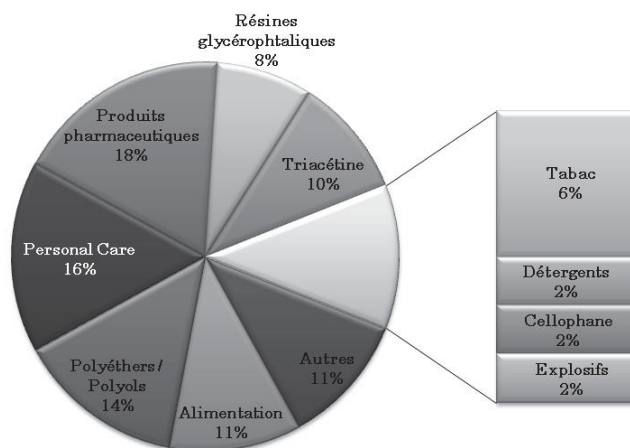


Figure 4 – Les applications industriels du glycérol. Distribution du marché global en 2002.

Au cours de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, la production de glycérol a été majoritairement assurée par synthèse à partir d'épichlorohydrine, celle-ci étant elle-même obtenue à partir de propylène, un hydrocarbure issu du pétrole par des procédés de craquage.

L'évolution des lois européennes sur les carburants a abouti à la publication par le Parlement Européen de la directive pour la promotion de l'utilisation des biocarburants et d'autres combustibles renouvelables dans le transport, officiellement appelé directive 2003/30/EC. Ce document normatif, daté du 8 Mai 2003, pose les objectifs européens pour l'incorporation des biocarburants dans la composition des carburants commerciaux. Les objectifs, environ 5% en fin 2010 et 20% pour l'année 2020, ont été définis en pourcentage du contenu énergétique du combustible.

Le biogazole, le biocarburant pour utilisation dans les moteurs à cycle Diesel, est défini par la directive comme : ester méthylique d'huiles végétales (EMHV) ou animales, ayant la qualité diesel. Le procédé industriel couramment utilisé pour la production du biogazole est basé sur la transésterification, en faisant réagir les triglycérides avec du méthanol ou de l'éthanol en présence d'un catalyseur, généralement de la soude [52]. Ce procédé est peu coûteux, tant au niveau des réactifs qu'au niveau énergétique et conduit à un rendement élevé : des esters méthyliques ou éthyliques sont obtenus à approximativement 90% en masse des produits réactionnels. Les 10% en masse restants sont majoritairement composés de glycérine.

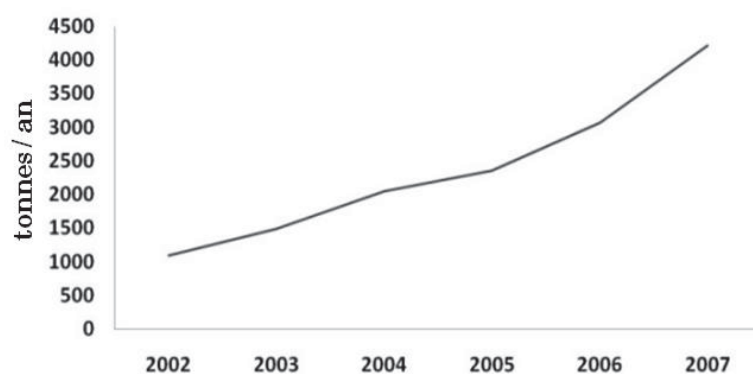


Figure 5 – Production annuelle de biogazole dans le monde [53].

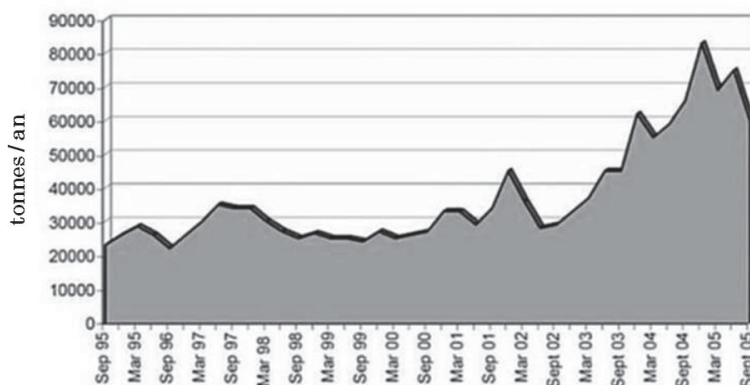


Figure 6 – Réserves de glycérine en Europe [53].

L'augmentation de la demande en biogazole dans le monde et notamment en Europe, déjà le plus grand producteur et consommateur de glycérine [53], a fait accroître les excédents de ce composé (Figure 5 et Figure 6). Pour cette raison, la valeur commerciale de la glycérine est en forte baisse depuis plusieurs années (Figure 7).

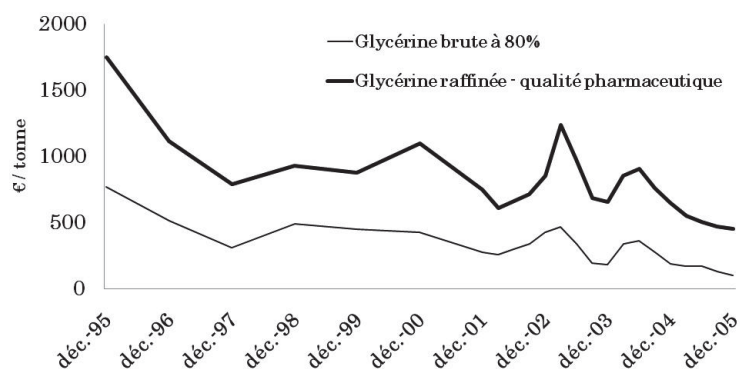


Figure 7 – Evolution du prix de la glycérine [53].

En conséquence de l'augmentation de la consommation de biogazole, en 2005, environ 50% de la production européenne de glycérine était issue des procédés industriels de production du biogazole [53].

A cause de la surproduction actuelle de glycérine, plusieurs chercheurs se sont intéressés au développement de moyens pour valoriser le composé issu de la purification de la glycérine, le glycérol. Récemment Prati et al. [54] ont mis en évidence les possibilités du glycérol comme matière première pour la production de molécules à haute valeur ajoutée par son oxydation sélective. Deux années plus tôt, Pagliaro et al. [51] avaient publié un résumé proposant divers procédés pour la conversion catalytique du glycérol en produits à valeur ajoutée. Parmi les réactions catalytiques proposées, l'oxydation de cette molécule par voie électrocatalytique est absente. Pourtant, l'électrooxydation du glycérol est un sujet qui a fait l'objet de plusieurs études au cours des trois dernières décennies [55-59]. L'équipe du Professeur Claude Lamy au LACCO s'est intéressée depuis des années à l'étude de l'oxydation électrocatalytique de petites molécules organiques, telles que les alcools, dont le glycérol.

L'oxydation électrocatalytique complète du glycérol en carbonate, en milieu alcalin se produit selon la réaction :



Par ailleurs, le glycérol peut s'oxyder aussi sans la rupture des liaisons C-C, produisant l'ion mesoxalate.



Pour maximiser le rendement faradique dans une pile à combustible, l'oxydation complète du glycérol en carbonate doit être favorisée. Lorsque la réaction évolue selon la voie présentée par l'équation (6), seulement 71,5% du nombre total d'électrons disponibles est récupéré.

Kahyaoglu et al. [55] ont étudié l'oxydation électrocatalytique du glycérol sur des électrodes massives d'or et de platine en milieux acide et basique. Les auteurs ont trouvé qu'en milieu acide seul le platine est électroactif, tandis qu'en milieu alcalin, les deux métaux sont actifs. Des densités de courant élevées ont été obtenues sur l'or. Un mécanisme réactionnel a été proposé pour la réaction d'oxydation en milieu basique, pour des concentrations faibles en glycérol (G) selon la nature du matériau catalytique (M):

1. $M + G \rightarrow M-G_{ads}$
2. $M + OH^- \rightarrow M-OH_{ads} + e^-$
3. $M-G_{ads} + M-OH_{ads} \rightarrow \text{produits}$
4. $M-G_{ads} + OH^- \rightarrow \text{produits} + e^-$

Les auteurs ont proposé que sur le platine, la séquence de la réaction se produirait dans l'ordre 1-2-3, l'étape 3 étant cinétiquement limitante. Sur l'or le mécanisme réactionnel paraît être différent de celui trouvé sur le platine. Les auteurs ont proposé que l'étape limitante puisse être l'étape 4. Quelques années plus tard, les travaux menés par Adžić et Avramov-Ivić [60] concernant l'oxydation de l'éthylène glycol en milieu alcalin sur des surfaces Au (111), Au (110) et Au (100), ont montré que l'adsorption d'ions hydroxydes avec un transfert partiel de charge sur la surface de l'or, puisse être l'étape déterminante pour le début de l'oxydation des alcools. Les auteurs ont proposé que cette réaction se produise selon l'équation :



De plus, les auteurs ont montré que la réaction (7) était sensible à la structure de surface. L'adsorption de l'hydroxyle sur les monocristaux d'or se produit à plus bas potentiels, selon la structure cristalline de la surface, dans l'ordre : Au (110), Au (100) et Au (111). Les auteurs ont vérifié que le potentiel de début de la vague d'oxydation de l'éthylène glycol en milieu alcalin sur ces surfaces suivait le même ordre que celui vérifié pour l'adsorption de l'hydroxyde sur l'or.

Plus tard, Avramov-Ivić et al. [56] ont confirmé que l'étape déterminante pour l'oxydation du glycérol sur une surface du type Au (100) était l'adsorption partielle d'ions hydroxydes en surface. De plus, ils ont proposé que la première étape de l'oxydation du glycérol sur cette surface soit l'interaction de l'atome d'hydrogène lié au deuxième carbone avec une espèce de type $AuOH_{ads}$. En outre, les auteurs ont aussi proposé que le glycérol ne s'adsorberait pas sur l'or avant la formation de la structure de surface $AuOH_{ads}$.

L'effet de la structure cristalline de surface du platine pour l'adsorption du glycérol a été également évalué, en milieu alcalin, par Avramov-Ivić et al. [57]. La surface Pt (111) semble être la plus active, même si les écarts d'activité sont faibles entre les diverses surfaces étudiées, Pt (111), Pt (110) et Pt (100).

Au sein de l'équipe Electrocatalyse à Poitiers, l'influence du pH de l'électrolyte et du potentiel appliqué à l'électrode de platine sur les produits de réaction a été étudiée [59]. Les auteurs ont vérifié que l'oxydation du glycérol en milieu acide est une réaction dissociative, produisant de l'acide formique et de l'acide glycolique, surtout quand la réaction d'oxydation se produisait à des potentiels où la surface du platine était oxydée. Par ailleurs,

la sélectivité vers la production de glycéraldéhyde augmentait aux faibles potentiels, inférieurs à ceux correspondant à la zone de formation des oxydes de surface sur l'électrode de platine. En milieu alcalin, la cinétique de la réaction d'oxydation est plus rapide. La dissociation du glycérol est limitée et le glycéraldéhyde devient le produit de réaction majoritaire.

Le comportement du palladium vis-à-vis de l'électrooxydation du glycérol en milieu basique a été étudié par Yildiz et Kadirgan [58]. Les auteurs ont utilisé des techniques électrochimiques et spectroscopiques *in situ* pour caractériser la réaction. Deux vagues d'oxydation ont été observées au cours de la variation positive de potentiel. La première vague se produit à faibles potentiels, juste après la région de désorption de l'hydrogène sur le palladium. Par couplage de la spectrométrie infrarouge *in situ* avec l'expérience électrochimique, les auteurs ont prudemment identifié l'ion glycérate comme produit de la réaction. L'identification de cette molécule s'est basée sur la présence et l'évolution d'une bande d'absorption localisée à environ 1600 cm^{-1} , attribuée à la vibration de liaisons de type carbonyle C=O . Or, l'oxydation complète des alcools en milieu alcalin conduit à des fonctions de type carboxylate COO^- qui contiennent une liaison C=O . De plus, à cause de la symétrie de la molécule de glycérol, l'oxydation de chacun des alcools primaires produit des liaisons du type C=O présentant des fréquences vibrationnelles similaires. La distinction par cette technique de la présence d'ions glycérate et tartronate adsorbés à la surface de l'électrode n'est donc pas évidente. Afin de détecter les produits de réaction, des techniques chromatographiques ou de résonance magnétique nucléaire (RMN) peuvent être utilisées.

En tenant compte que la rupture des liaisons C-C n'est pas favorisée en milieu alcalin [59], un schéma simplifié, considérant les divers intermédiaires réactionnels, est proposé dans la Figure 8 [42].

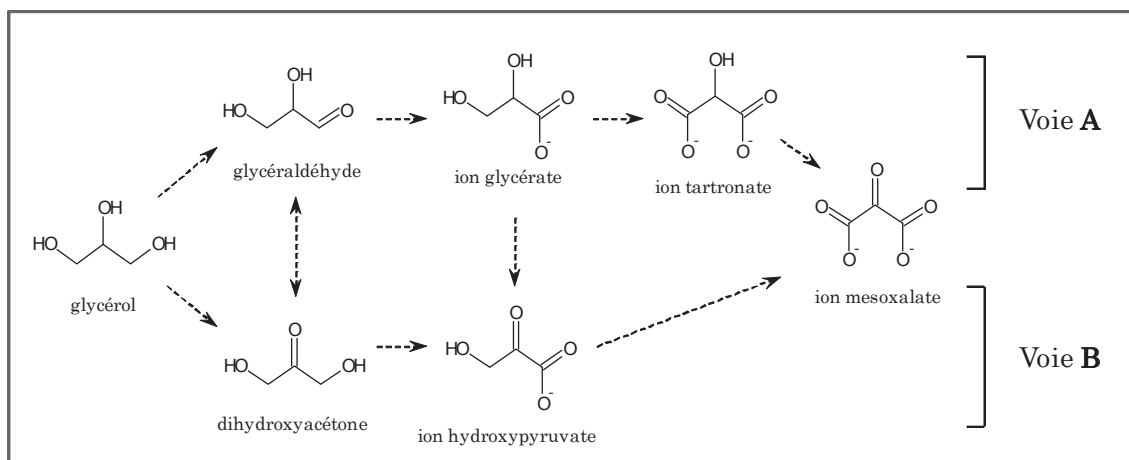


Figure 8 – Schéma réactionnel de l'oxydation du glycérol sans rupture de liaison C-C .

Le groupe de Claudio Bianchini [48,61] a récemment publié des articles sur l'activité de catalyseurs à base de palladium pour l'oxydation des alcools. L'évaluation de la performance des catalyseurs du type Pd/MWCNT a été réalisée en pile à combustible alcaline alimentée directement en glycérol (DGFC). Les auteurs ont obtenu une densité de puissance de l'ordre de 20 mW.cm^{-2} à 25°C et environ 80 mW.cm^{-2} à 80°C . L'analyse des produits de réaction par RMN ^{13}C après 12,5 h d'oxydation en pile à température ambiante a permis l'identification de divers composés issus de l'électrooxydation du glycérol. Avec un courant de décharge de 102 mA, qui induit un potentiel élevé à l'anode, plusieurs produits ont été détectés : des ions glycérate, tartronate, glycolate, oxalate, formiate et carbonate. La recirculation de la solution de combustible à l'anode pendant le temps de la manipulation ainsi que le potentiel élevé de l'anode ont conduit à un large spectre de produits de réaction. Cependant, il est apparu que, d'une part la rupture de la liaison C-C est vérifiée et que, d'autre part, la fonction alcool secondaire du glycérol n'est pas oxydée sur ce catalyseur.

Ces travaux ont montré que le glycérol peut être directement utilisé pour produire de l'énergie électrique au sein d'une pile à combustible. De plus, certains des produits de l'oxydation du glycérol possèdent une valeur commerciale élevée. Le contrôle de la voie réactionnelle par la composition et la structure du catalyseur, le potentiel appliqué à l'électrode, le temps de réaction et le pH de la solution, doivent permettre l'augmentation de la sélectivité vers des produits spécifiques.

Tableau 2 – Coût relatif des produits d'oxydation du glycérol sans rupture de la liaison C-C. Produits achetés aux cours de la thèse (2009).

Produit	Fournisseur	Formule commerciale	[€/mol produit]/ [€/mol de glycérol]
Dihydroxyacétone	VWR	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	10
Glycéraldéhyde	Sigma Aldrich	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	1700
Glycérate	Alfa Aesar	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1500
Hydroxypyruvate	Sigma Aldrich	$\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7000
Tartronate	Sigma Aldrich	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$	200
Mesoxalate	Sigma Aldrich	$\text{C}_3\text{Na}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	300
Glycérol	Sigma Aldrich	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	1

L'analyse des données présentées dans le Tableau 2 permet de mettre en évidence que les produits de l'oxydation du glycérol obtenus sans rupture de la liaison C-C présentent de hautes valeurs ajoutées, notamment le glycéraldéhyde, et les ions glycérate et hydroxypyruvate.

Il est donc possible de créer un système basé sur la pile à combustible pour générer de l'énergie électrique et des produits de réaction à haute valeur ajoutée. Pour cela, la

sélectivité vis-à-vis de la production des composés présentant les plus hautes valeurs commerciales est déterminante.

Le concept de l'exploitation des piles à combustible pour la cogénération d'énergie et de produits chimiques à haute valeur ajoutée a été proposé pour la première fois par Alcaide et al. en 2006 [62], mais a dans un premier temps suscité peu d'intérêt. Dans le cas particulier du glycérol, nos travaux de recherche ont mis en évidence la possibilité de produire à l'anode d'une SAMFC des composés oxygénés à haute valeur ajoutée [42]. Plus récemment, le groupe du Professeur Claudio Bianchini a publié un article concernant la cogénération d'énergie et de produits chimiques en SAMFC utilisant différents alcools comme combustibles (l'éthanol, l'éthylène glycol et le glycérol) [63]. Un catalyseur anodique à base de palladium a été employé conduisant à de bonnes activités catalytiques vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol. La sélectivité en produits de réaction a été évaluée par analyse ^{13}C RMN. Lorsque l'éthanol est utilisé comme combustible, la sélectivité en ion acétate est élevée. Avec l'éthylène glycol et le glycérol comme combustibles, l'activité en pile s'est montrée inférieure à celle enregistrée avec l'éthanol. De plus, la sélectivité vers un produit spécifique est aussi réduite. L'oxydation des polyols s'avère plus difficile à activer sur le catalyseur utilisé et divers produits de réaction ont été trouvés. En outre, les expériences conduites par les auteurs ne permettent pas une étude mécanistique concluante ni d'établir la sélectivité en fonction du potentiel appliqué à l'électrode.

Dans cette thèse, le développement de catalyseurs actifs vis-à-vis de la réaction d'oxydation du glycérol sera complété par une évaluation de la sélectivité des matériaux employés en fonction du potentiel appliqué à l'électrode. Ces travaux devront permettre de proposer les chemins réactionnels préférentiels selon la nature du matériau d'électrode.

3.4.2 – Le borohydrure de sodium

Le borohydrure de sodium est un composé inorganique qui a été découvert en 1940 par le Professeur H.C. Brown, lauréat en 1979 du prix Nobel de Chimie. Dans les années qui ont suivi sa découverte, de nombreuses études ont été menées et ont permis une meilleure compréhension des propriétés de ce composé. En 1953, Pecsok [64] publia une étude réalisée par polarographie sur l'oxydation du NaBH_4 et proposa que son oxydation directe puisse s'effectuer suivant la réaction présentée dans l'équation (9). Ainsi, au cours du XX^{ème} siècle, plusieurs applications utilisant les propriétés de cette molécule ont été développées, parmi lesquelles la production d'hydrogène, l'utilisation comme agent réducteur dans le domaine de la chimie organique et comme vecteur d'énergie [65].

Dans la 2^{ème} moitié du XX^{ème} siècle, le NaBH_4 a été principalement utilisé comme agent réducteur pour la synthèse en chimie organique. Sur cette période, des recherches sur la génération d'énergie à partir des borohydrures ont tout de même été réalisées, même si elles suscitaient moins d'intérêts auprès de la communauté scientifique.

Cependant, Indig et Snyder [66] qui travaillaient à l'époque pour la société General Motors, suggérèrent en 1962 que le borohydrure de sodium puisse être un combustible anodique intéressant en raison de son potentiel standard d'oxydation électrochimique favorable et de sa densité énergétique théorique élevée (9,3 kWh.kg⁻¹). De plus, les borohydrures sont stables en solutions fortement alcalines. Kreevoy et Jacobson [67] ont montré que la stabilité des borohydrures en solution dépendait de la valeur du pH et de la température de la solution, selon l'équation (8) :

$$\log t_{1/2} = \text{pH} - (0,034T - 1,92) \quad (8)$$

où $t_{1/2}$ exprimé en minutes représente le temps pour la décomposition de la moitié des ions borohydrure présents en solution (temps de demi-vie) et T est la température de la solution exprimée en Kelvin.

A la fin des années 1990, Amendola [40,68,69] publia une série d'articles concernant l'utilisation du borohydrure de sodium comme vecteur d'énergie pour la pile à combustible à électrolyte alcalin. La réaction d'électrooxydation des borohydrures (BOR) se produit selon un mécanisme complexe, avec deux chemins réactionnels principaux, dépendants au moins de la surface catalytique, du potentiel appliqué à l'électrode, de la valeur du pH de la solution électrolytique et du rapport $[\text{OH}^-/\text{BH}_4^-]$ [70] :

a) Chemin d'oxydation directe :



Le potentiel standard de cette réaction à pH 14 est :

$$E_{\text{BO}_2^- / \text{BH}_4^-}^0 = -1,24 \text{ V vs ESH}$$

En considérant la réduction de l'oxygène (équation (1)) de potentiel standard 0,4 V vs ESH, on obtient une pile de force électromotrice (fem) standard :

$$E^0 = -1,64 \text{ V}$$

b) Chemin d'oxydation indirecte, avec dégagement et oxydation d'hydrogène :



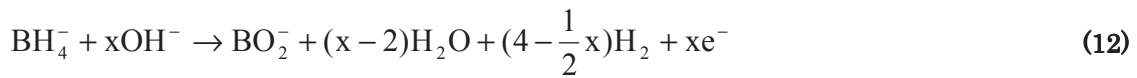


Le potentiel standard de la réaction (11) à pH 14 est :

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ V vs ESH}$$

Le rendement faradique théorique peut être identique pour les voies d'oxydation a) et b) si la totalité de l'hydrogène produit par hydrolyse dans la voie b) est ensuite oxydé à l'anode. Néanmoins, pour maximiser le rendement de la conversion énergétique, le chemin réactionnel direct doit être favorisé puisque le potentiel standard de cette réaction est environ 0,4 V plus bas que celui correspondant à la voie d'oxydation indirecte impliquant la formation d'hydrogène.

Liu et al. [71] ont étudié divers matériaux comme électrocatalyseurs anodiques pour l'oxydation des borohydrures. En raison de la compétition entre les réactions d'oxydation directe et indirecte pouvant se produire à la surface de l'électrode, les auteurs ont proposé une équation globale pour décrire la réaction à l'anode :



Plusieurs avancées sur la compréhension des mécanismes réactionnels sur différents métaux catalytiques ont été réalisées au cours des dernières années, mais les mécanismes de réaction sur ces surfaces ne sont pas encore totalement clairs.

L'or, souvent considéré comme une surface modèle où l'oxydation des ions borohydrure se produit par la voie directe, a fait l'objet de plusieurs études [72-79]. Parmi les recherches fondamentales effectuées pour déterminer le mécanisme réactionnel sur ce catalyseur, la plupart des auteurs ont commencé par proposer que l'oxydation du BH_4^- se déroulerait sur l'or massif par la voie directe avec environ 8 électrons échangés. Plus récemment, différents groupes de recherche ont montré que l'hydrolyse des ions borohydrure peut se produire sur l'or, même à faibles potentiels [74,77,78]. Finkelstein et al. [72] ont analysé la BOR sur l'or par des méthodes électrochimiques en utilisant l'électrode à disque tournant et à disque anneau. Les auteurs ont proposé que la première étape d'oxydation de l'ion BH_4^- sur ce type d'électrode impliquerait la présence de l'intermédiaire BH_3OH^- dont la formation s'accompagnait de la production de H_2 . Dans ce cas, seulement 4 à 5 électrons sont échangés par ion BH_4^- . Chatenet et al. [80] ont récemment détecté par spectroscopie de masse couplée à l'expérience électrochimique que l'électrooxydation du borohydrure sur l'or est accompagné par la génération d'hydrogène dans la zone d'activité de ce matériau catalytique. L'importance de cette réaction sur l'or est également sensible au rapport $[\text{OH}^-]$

/BH₄⁻]. Molina Concha et al. [79] ont présenté les premiers résultats obtenus par analyse spectroscopique infrarouge *in situ* pendant l'oxydation du borohydrure sur l'électrode d'or.

L'ensemble des résultats obtenus par les différents groupes de recherche employant l'or comme catalyseur pour la BOR, obtenus en utilisant plusieurs techniques de caractérisation physicochimiques, semble être en accord en ce qui concerne la première étape réactionnelle. Lorsque le rapport [OH⁻/BH₄⁻] est élevé, l'électrooxydation du borohydrure sur ce type de catalyseur implique la présence de l'intermédiaire réactionnel BH₃OH⁻ à bas potentiels dont la formation s'accompagne de dégagement d'hydrogène. La réaction est orientée vers le chemin réactionnel direct à hauts potentiels et environ 8 e⁻ sont échangés. Malgré la forte surtension obtenue sur l'or pour la BOR, diverses études ont été réalisées sur la performance en pile à combustible des catalyseurs anodiques à base d'or nanodispersé sur un support de carbone ; elles ont toutes conduit à de faibles densités de puissance [76,81].

L'électrooxydation du NaBH₄ a aussi été évaluée sur d'autres matériaux catalytiques, comme le platine [72,82-84], le palladium [85], l'argent [78,86-88], le nickel [66,89,90] et l'osmium [91].

Le platine est considéré comme un matériau catalytique actif pour la génération de l'hydrogène, favorisant le chemin réactionnel indirect (équations (10) et (11)). Malgré toutes les études effectuées sur les catalyseurs à base de platine, la compréhension de la BOR sur ce matériau reste incomplète. Des contradictions concernant le nombre d'électrons échangés et le mécanisme réactionnel impliqués apparaissent dans la littérature. Selon les auteurs, l'analyse des résultats issus de méthodes de caractérisation électrochimiques de la BOR a conduit à différentes valeurs pour le nombre d'électrons échangés par ion BH₄⁻ oxydé : environ 7 électrons pour Finkelstein et al. [72], de 2 à 8 électrons en fonction de l'épaisseur de la couche catalytique, de la concentration de NaBH₄ et du type de structure d'électrode, nanostructurée ou massive pour Molina-Concha et al. [87,88], et 4 électrons pour Gyenge [75]. Même si le mécanisme réactionnel de la BOR sur le platine semble être complexe, il existe un point commun entre les différentes études décrites dans la littérature. Le platine catalyse le dégagement d'hydrogène. Ce fait peut conduire à l'abaissement du rendement faradique de la réaction de part la difficulté à oxyder la totalité de l'hydrogène dégagé au cours de la réaction et donc à la moindre utilisation du combustible.

Gyenge [75], comme d'autres chercheurs [82], a aussi étudié l'influence de la présence de thio-urée au cours la BOR sur le platine. Il a conclu que le dégagement d'hydrogène était limité par l'ajout de thio-urée. Néanmoins, les auteurs ont observé que le début de la vague d'oxydation du NaBH₄ était déplacé de 0,4 V vers les potentiels plus élevés. La présence de thio-urée augmente le rendement faradique de la BOR sur le platine à la faveur d'une augmentation de potentiel.

D'autres études sur la BOR ont été menées dernièrement pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels. Rostamikia et Janik [83] ont étudié à l'aide de la théorie de la

fonctionnelle de la densité (DFT), la compétitivité des réactions d'oxydation directe et indirecte du borohydrure sur la surface orientée Pt (111). Ils ont conclu que l'ion BH_4^- s'adsorbe de façon dissociative sur ce type de surface, donnant naissance à un recouvrement élevé de la surface par des ions H^+ , ce qui faciliterait le dégagement d'hydrogène.

Diverses études concernant la BOR ont été réalisées pour évaluer l'activité de l'argent comme catalyseur pour cette réaction. Des travaux menés par le groupe de Marian Chatenet sur des catalyseurs à base d'argent massif ou nanodispersé sur carbone ont montré que la cinétique pour la BOR sur ces matériaux est plus lente que celle estimée sur l'or [77] et le platine [87,88]. Le catalyseur du type Ag/C implique l'échange d'environ 4 e^- . Les auteurs proposent que le chemin réactionnel direct soit favorisé sur ce catalyseur, l'argent ne montrant pas d'activité vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène formé au cours de la réaction. Sur électrode massive, entre 2 e^- et 6 e^- sont échangés selon le pH de l'électrolyte.

L'activité vis-à-vis de l'oxydation du borohydrure de sodium des nanocatalyseurs à base d'argent et de ses alliages avec des métaux comme le platine, l'iridium, l'or et le palladium a été étudiée par Atwan et al [86]. Les auteurs ont confirmé que l'argent présente une faible activité pour la BOR. D'autre part, l'activité catalytique est considérablement améliorée dans le cas des catalyseurs Ag-Ir et Ag-Pt.

En ce qui concerne l'utilisation du palladium comme catalyseur anodique pour l'électrooxydation des borohydrures, relativement peu d'études sont disponibles dans la littérature. La plupart des auteurs citent les travaux publiés en 1968 par Kobukawa et al. [92] qui proposent que la BOR se produise avec un échange de 6 e^- à hauts potentiels sur le palladium. Plus récemment, Yang et al. [93] ont étudié l'activité de nanocatalyseurs de palladium supportés sur carbone pour l'électrooxydation du borohydrure. Les auteurs ont trouvé que la BOR se produisait sur ce matériau avec l'échange de 4 e^- , et qu'elle s'accompagnait de dégagement d'hydrogène. Ils ont aussi vérifié que la production d'hydrogène dépendait de la concentration de NaOH et de NaBH_4 , plus particulièrement que le rapport $[\text{OH}^-/\text{BH}_4^-]$ jouait un rôle important pour favoriser ou non cette réaction. Le groupe de recherche de Li et Suda [94,95] a réussi à limiter le dégagement d'hydrogène au cours de la BOR en optimisant la présence de palladium et de Nafion® dans la composition d'un catalyseur anodique à base de nickel.

Le mécanisme réactionnel de la BOR sur le nickel semble être relativement plus simple, en comparaison avec d'autres métaux comme l'or, le platine ou le palladium. Les articles disponibles dans la littérature présentent des résultats concordants. Les résultats obtenus par Indig et Snyder [66] en 1962 sont généralement confirmés par les publications plus récentes [89,90]. Sur la surface de nickel, l'oxydation du borohydrure se produit avec l'échange d'environ 4 électrons à des potentiels plus négatifs que le potentiel d'oxydation de l'hydrogène en milieu alcalin. La BOR est accompagné par le dégagement d'hydrogène mais

le nickel ne montre pas d'activité pour son oxydation [66] ce qui indique que ce matériau catalyse la réaction l'oxydation directe, mais de façon incomplète.

D'autres types de matériaux ont été étudiés pour la catalyse de l'oxydation du borohydrure. Gyenge et al. [96,97] ont analysé la BOR sur des catalyseurs à base d'osmium et de ses alliages de types Os-Sn, Os-Mo et Os-V. Les auteurs ont proposé que l'osmium catalyse la réaction d'oxydation directe avec 7 e⁻ échangés. Selon eux, les alliages à base d'osmium ne sont pas intéressants car ces matériaux présentent une surtension plus élevée pour la BOR que le catalyseur Os/C synthétisé par voie colloïdale. De plus, les alliages se désactivent plus rapidement que le catalyseur Os/C.

Divers recherches sur l'activité catalytique de différents alliages permettant le stockage d'hydrogène sont également disponibles dans la littérature [98]. Des structures du type AB₅ [35,99,100] ou AB₂ [101] montrent une activité élevée pour la BOR. Néanmoins, même si ces structures permettent le stockage d'hydrogène, la vitesse de dégagement de H₂ peut être supérieure à la vitesse de la réaction d'oxydation. Ce fait entraînera un dégagement d'hydrogène réduisant le taux d'utilisation du combustible.

3.4.2.1 – Stabilité et durabilité des DBFCs

Récemment, Jamard et al. [102,103] ont étudié l'efficacité et la durabilité de l'électrooxydation du borohydrure en pile à combustible. Ils ont vérifié que l'autonomie du système avec le platine comme catalyseur anodique est très faible en raison du dégagement d'hydrogène qui n'est pas valorisé énergétiquement. Les auteurs ont estimé en imposant un courant de décharge de 1 A à la DBFC, que seulement 18% du combustible était utilisé. L'utilisation de thio-urée a un effet inhibiteur sur le dégagement d'hydrogène. Une amélioration du rendement faradique a été vérifiée, ce qui est en accord avec la littérature. Mais le blocage des sites actifs du catalyseur par la thio-urée limite autant l'adsorption et l'oxydation du borohydrure que la production d'hydrogène. L'augmentation de la surtension pour la BOR diminue la densité de puissance spécifique du système.

En réduisant la charge massique de platine dans la composition de la couche catalytique à l'anode, les auteurs ont constaté la diminution du dégagement d'hydrogène et l'amélioration du rendement faradique. Des tests de durabilité ont été effectués sur des systèmes DBFC employant un catalyseur anodique à base de platine. Le système a fonctionné à température ambiante utilisant l'air comme comburant avec alimentation par convection naturelle. Lorsqu'une solution de combustible composée de 2 M NaBH₄ et 1 M NaOH a été employée, environ 200 mW.cm⁻² ont été obtenus et la pile a fonctionné pendant approximativement 500 heures avec un courant de décharge de 0,5 A.

La chute de tension de cellule au cours du test de vieillissement a été attribuée principalement à : a) l'encrassement de la cathode par du carbonate et du borate issus du *crossover* du combustible ou des produits de la réaction générés à l'anode vers la cathode, et

du CO₂ atmosphérique, b) la dégradation de la membrane électrolytique. Des tests de régénération de l'AME ont montré que la substitution de la cathode après les expériences de vieillissement permettait la récupération de l'activité du système.

Finalement, les auteurs remarquent l'importance du développement d'un catalyseur anodique permettant l'électrooxydation du borohydrure avec 8 e⁻ échangés à des faibles surtensions.

3.4.2.2 – Le borohydrure comme générateur d'hydrogène

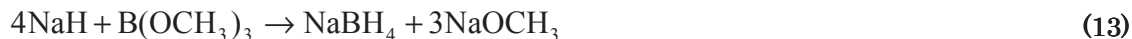
Parce que le borohydrure de sodium est composé à 10,7% en masse d'hydrogène, des recherches ont été réalisées pour développer des catalyseurs sélectifs pour la réaction d'hydrolyse de ce composé (équation (10)). Dans ce cas, l'ion borohydrure est considéré comme un moyen de stockage d'hydrogène. Celui-ci peut être produit *in situ* par hydrolyse avec un degré très élevé de pureté, pour être utilisé ensuite pour alimenter une pile à combustible H₂/O₂ classique fonctionnant en phases gaz. Cependant, le rendement énergétique théorique de ces systèmes est réduit d'environ 25%, puisque le potentiel standard d'oxydation de l'hydrogène est plus élevé que celui du borohydrure par la voie directe (fem standard de 1,23 V au lieu de 1,64 V)

Le groupe de Steven Amendola, qui travaillait pour la société américaine Millenium Cell, publia au cours de l'année 2000 dans sa première série de communications sur le NaBH₄, deux études concernant le développement de catalyseurs pour la génération d'hydrogène à partir de solutions aqueuses de borohydrure en milieu basique [68,69]. Le ruthénium a été proposé comme étant un catalyseur très performant pour la réaction de dégagement d'hydrogène sans nécessité de contrôler le potentiel électrique appliqué à l'électrode. L'hydrogène a été généré par immersion du catalyseur dans une solution composée de NaOH et du NaBH₄. Comme le borohydrure est stable en milieu alcalin, le dégagement d'hydrogène s'arrête quand le catalyseur est sorti de la solution.

Depuis ces premières expériences qui ont validé l'applicabilité du système, de nombreuses études ont été publiées et ce sujet reste un champ d'investigation à fort intérêt. Récemment, Demirci et Garin [104] ont comparé l'activité et la stabilité de certains alliages à base de ruthénium à celles d'autres métaux nobles supportés sur le TiO₂ pour la réaction d'hydrolyse du borohydrure. Ils ont pu vérifier que les catalyseurs bimétalliques étaient généralement moins actifs que le Ru/TiO₂. En revanche, ces auteurs ont remarqué que la structure Ru₂Pt₁/TiO₂ présentait une activité identique à celle du catalyseur Ru/TiO₂, avec une réponse rapide à la demande de production d'hydrogène et une bonne durabilité. D'autres études ont montré que des catalyseurs à base de cobalt étaient aussi actifs pour la réaction d'hydrolyse des borohydrures en solution alcaline [105-108].

3.4.2.3 – Production du NaBH₄ et le recyclage du NaBO₂

Une décennie après la découverte du borohydrure de sodium, Schlesinger et al. [109] proposent différentes voies pour sa synthèse. Ils ont trouvé une méthode rapide qui permettait d'obtenir du NaBH₄ avec une pureté de 90-96%, en faisant réagir l'hydruure de sodium avec le méthyle borate à une température comprise entre 225-275 °C.



Cette méthode permet l'obtention du NaBH₄ avec un rendement allant jusqu'à 94%. Les auteurs ont aussi synthétisé le NaBH₄ avec un rendement de 60% par réaction de l'hydruure de sodium avec l'oxyde borique à 330-350 °C.



Cette réaction s'est avérée plus lente et les résultats étaient moins satisfaisants en comparaison avec la réaction utilisant le méthyle borate.

Au cours du temps, d'autres groupes de recherche ont trouvé différentes voies de synthèse du borohydrure de sodium. Schubert et al. [110] ont synthétisé le NaBH₄ en faisant réagir du borax déshydraté, du quartz et du sodium sous hydrogène à haute température, entre 450-500 °C.

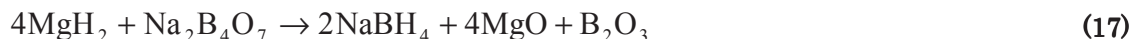


Le même groupe de recherche a réussi à synthétiser du NaBH₄ par la réaction de l'hydruure de calcium avec le borate de sodium à hautes températures.



Cependant, les méthodes de synthèse proposées précédemment consomment beaucoup d'énergie, du fait que les réactions se produisent à température élevée. De plus, la stœchiométrie des réactions, notamment celles utilisant l'hydruure de sodium comme réactif, montrent que seulement une molécule de NaBH₄ est produite lorsque 4 molécules de NaH sont consommées. Comme l'hydruure de sodium est un composé cher, l'utilisation de ce réactif en excès rend la production du NaBH₄ par cette voie relativement coûteuse.

Récemment, Li et al. [111] ont proposé une méthode pour synthétiser le NaBH_4 à température ambiante. Le procédé est basé sur la réaction entre MgH_2 et $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ par « *ball milling* » à température ambiante :



Par cette réaction, la production de NaBH_4 a été réalisée avec un rendement de 43%. Les auteurs ont évalué l'influence de l'ajout de plusieurs composés à base de sodium comme réactifs pour équilibrer le bilan en sodium et ainsi améliorer le rendement réactionnel. L'ajout de carbonate de sodium a aussi permis l'augmentation à 78% du rendement de la production de NaBH_4 . Lorsque de la soude est ajoutée à la réaction, le NaBH_4 est produit avec un rendement de 64%. Le borohydrure de sodium obtenu par cette méthode possède une pureté élevée et la synthèse est réalisée à plus basse température en utilisant des réactifs moins coûteux que pour la méthode proposée par Schlesinger.

La réaction d'oxydation complète, par la voie directe ou indirecte, du NaBH_4 produit du NaBO_2 (équation (12)). Ce composé est non toxique et soluble dans l'eau. Des chercheurs se sont intéressés au recyclage du borate de sodium en NaBH_4 . Ce procédé est envisageable ; en effet, un cycle de conversion énergétique basé sur les borohydrures peut être mis en place parce que les éléments chimiques (le sodium et le bore) qui font parti de ce cycle sont abondants sur la planète. Pour cela, la production peu coûteuse du NaBH_4 et le recyclage efficace du borate qui est produit au cours de l'oxydation du borohydrure, sont des procédés primordiaux à mettre en place.

Des procédés utilisant le magnésium pour le recyclage de NaBO_2 en NaBH_4 ont été étudiés. En 2003, Kojima et Haga [112] ont annoncé avoir obtenu des rendements de conversion de 97-98% en utilisant MgH_2 ou Mg_2Si , obtenus par recuit à haute température (350-750 °C) sous pression élevée d'hydrogène (0,1 à 7 MPa). Par broyage du type *ball milling*, Kong et al. [113] ont récemment obtenu un rendement de conversion de 71%, en faisant réagir le MgH_2 avec le NaBO_2 sous gaz inerte à 200 kPa. La conversion se produit suivant la réaction :



Li et al. [114] ont aussi réussi à obtenir des rendements de conversion supérieurs à 70% en faisant réagir le borate de sodium sur des particules de magnésium sous flux d'hydrogène à 400 °C.

Ces résultats sont encourageants et sont des indicateurs de la faisabilité d'une économie basée sur la conversion énergétique des borohydrures, notamment par l'oxydation en pile à combustible et le recyclage des produits de réaction.

4 – Conclusion et objectifs

Les piles à combustible à électrolyte alcalin peuvent être une alternative aux PEMFCs pour les systèmes fonctionnant à basse température. Des progrès récents sur l'amélioration des performances électriques et de la tenue mécanique des membranes conductrices d'anions ont permis le développement des piles à combustible du type SAMFC. Ces systèmes présentent des avantages par rapport aux PEMFC, particulièrement en ce qui concerne le choix des matériaux catalytiques et des combustibles.

A la place de l'hydrogène, des petites molécules organiques ou les borohydrures peuvent être utilisés comme combustibles. L'amélioration des performances catalytiques vis-à-vis de l'électrooxydation du glycérol et du borohydrure de sodium est l'objet de l'étude présentée dans ce manuscrit. Différents matériaux catalytiques ont été synthétisés ; leur activité et leur sélectivité ont été évaluées vis-à-vis de l'électrooxydation des molécules considérées. Parce que quelques molécules issues de l'oxydation du glycérol, sans la rupture des liaisons C-C, possèdent une haute valeur ajoutée, la sélectivité de certains catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation du glycérol selon le potentiel appliqué à l'électrode a été évaluée de façon plus exhaustive. En ce qui concerne le borohydrure de sodium, la possibilité d'obtenir des densités de puissance élevées en pile a motivé les travaux visant à développer un catalyseur permettant en plus d'augmenter le rendement énergétique.

En raison du fait que le platine (matériau catalytique de référence pour les réactions qui se produisent aux électrodes des SAMFCs et des PEMFCs) est un métal coûteux et rare, le palladium a été considéré comme l'élément de base des catalyseurs développés. Dans un premier temps, les réactions d'oxydation du glycérol et du NaBH_4 ont été également étudiées sur les nanocatalyseurs monométalliques d'or et de platine. Ce fait a permis de comprendre les réactions sur trois surfaces modèles et d'interagir avec la communauté scientifique. De plus, dans un deuxième temps, ceci a contribué aux choix qui ont été faits pour le développement des nanocatalyseurs plurimétalliques innovants.

Une attention particulière a été donnée à la caractérisation physicochimique de tous les matériaux synthétisés. Cela a permis d'atteindre une bonne compréhension des structures qui composent les surfaces catalytiques et de leur influence sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

II – Partie Expérimentale

Les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse sont décrites dans ce chapitre. Différentes manipulations ont été effectuées pour caractériser les catalyseurs synthétisés et les réactions électrochimiques étudiées. Ce chapitre est composé de trois parties : la première présente les méthodes de synthèse des catalyseurs, la seconde décrit les expériences électrochimiques réalisées et la troisième expose les procédures physicochimiques employées pour caractériser les matériaux catalytiques et les réactions qui se produisent à la surface de l'électrode de travail.

Tout au long de ce manuscrit, sauf indication contraire, l'eau utilisée est de l'eau ultra pure Milli-Q Millipore (18,2 M Ω .cm à 20 °C).

1 – Nettoyage de la verrerie

Pour réaliser une expérience électrochimique, il est d'extrême importance que tout le matériel en contact avec les électrodes et l'électrolyte soit très propre. La présence de molécules organiques adsorbées sur la verrerie est indésirable : ces molécules peuvent se solubiliser dans l'électrolyte et réagir avec le catalyseur au cours d'une expérience. Dans ce cas, soit la molécule reste irréversiblement adsorbée sur la surface catalytique dans la zone de potentiel considérée, bloquant des sites actifs, soit elle va réagir avec le catalyseur. S'il y a un transfert de charge, des pics de courant apparaîtront lors de l'enregistrement des courbes de polarisation. Le nettoyage du matériel de laboratoire est donc d'extrême importance et ne doit pas être négligé avant toutes expériences d'électrochimie.

Généralement la verrerie est nettoyée à l'aide de solutions fortement oxydantes. La procédure utilisée est au choix de chaque laboratoire en fonction des normes environnementales et d'hygiène et sécurité en vigueur.

Afin d'éliminer les traces de molécules organiques, la verrerie est immergée dans une solution acidifiée de permanganate de potassium (Sigma-Aldrich) pendant 24 h. Après avoir sorti la verrerie de la solution de permanganate, celle-ci est rincée avec une solution composée en volume d'un quart de peroxyde d'hydrogène à 33% vol. (VWR), d'un quart d'acide sulfurique à 95% vol. (VWR) et d'un demi d'eau ultra pure. Finalement, le matériel est abondamment rincé à l'eau ultra pure.

Toute la verrerie utilisée lors de la synthèse des catalyseurs est nettoyée préalablement à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau ultra pure pour éliminer les traces de tensioactif et des solvants organiques. Ensuite, cette verrerie est immergée dans une solution d'eau régale, composée de deux volumes d'acide chlorhydrique 37% vol. (VWR) et d'un volume d'acide nitrique 68% vol. (VWR). Cette solution permet de solubiliser tous les résidus métalliques qui peuvent rester en contact avec la verrerie après la synthèse des catalyseurs. La présence non contrôlée de particules métalliques dans les réacteurs au départ d'une synthèse peut modifier le mécanisme de croissance des nanoparticules. Cette étape de nettoyage s'avère déterminante pour assurer la répétabilité des synthèses.

2 – Synthèse des catalyseurs par voie colloïdale

Ce paragraphe est dédié à la présentation de la méthode de synthèse des catalyseurs utilisés au cours de cette thèse. La caractérisation de ces matériaux pour comprendre leur structure et l'évaluation de leur activité catalytique vis-à-vis des réactions étudiées sera présentée dans les prochains chapitres. Différentes techniques de caractérisation physicochimique ont été utilisées pour déterminer la structure physique et la composition de la surface de ces matériaux. Les résultats seront également présentés tout au long des chapitres suivants.

Les catalyseurs utilisés en pile à combustible présentent généralement quelques caractéristiques communes. Les matériaux qui catalysent les réactions sont présents à l'échelle nanométrique et se trouvent dispersés sur un support qui doit être un bon conducteur électronique. Ce support doit aussi avoir une surface spécifique élevée pour permettre la bonne dissémination des nanoparticules catalytiques. Ces nanoparticules sont généralement composées de métaux nobles et de transition, comme le Pt, le Pd, le Ni, etc. Mais d'autres métaux, comme le Sn, le Pb ou le Bi, peuvent être ajoutés pour augmenter les performances catalytiques.

Au cours de cette thèse, les réactions d'oxydation du glycérol et du borohydrure de sodium ont été étudiées en milieu alcalin. Un choix plus large de matériaux est donc disponible pour le développement des électrocatalyseurs sans que des limitations de stabilité liées à la corrosion ne se posent, contrairement à ce qui se produit en milieu acide. De plus, des matériaux non catalytiques en milieu acide, souvent non nobles ou moins nobles que le platine, le deviennent lorsqu'un électrolyte basique est utilisé. En conséquence, une des prémisses au développement des catalyseurs au cours de ce travail concernait la diminution ou la non-utilisation du platine. Pour aboutir à cet objectif, le métal de base pour le développement des nouveaux nanomatériaux a été le palladium. L'interaction entre le palladium, l'or et le nickel a été étudiée. Des catalyseurs à base de platine ont été synthétisés pour servir de référence pour l'oxydation des alcools.

Finalement, des catalyseurs à base de palladium et de platine contenant du bismuth ont été synthétisés et l'interaction à l'échelle nanométrique entre ce dernier métal et les deux métaux nobles a été étudiée.

2.1 – Le support

Le matériau le plus couramment utilisé comme support des catalyseurs en pile à combustible est le noir de carbone, notamment le carbone Vulcan XC 72 en raison de son bon rapport performance/coût. Cependant, ce support présente des inconvénients lorsqu'il est utilisé en application réelle en pile à combustible, notamment au niveau de sa

durabilité/stabilité en raison de phénomènes de corrosion, et au niveau de la gestion de l'eau au cœur de la pile dû à son hydrophobicité.

Néanmoins, les recherches sur le développement d'autres types de structures carbonées se sont intensifiées au cours des dernières années. Les nanofibres et les nanotubes de carbone gagnent de plus en plus d'intérêt comme supports pour les catalyseurs de pile à combustible. Ces matériaux sont considérés comme étant plus intéressants que le carbone Vulcan XC 72 car ils possèdent des caractéristiques physicochimiques améliorées, telles que des surfaces spécifiques et des conductivités électriques élevées, une bonne stabilité thermique et une bonne résistance aux phénomènes de corrosion. Nonobstant, ces nouveaux types de carbone sont toujours moins utilisés que le Vulcan XC 72. Pour cette raison et parce que le contexte de cette thèse est centré sur le développement de nanocatalyseurs pour les réactions d'électrooxydation anodiques, le choix du matériau carboné de support pour les catalyseurs synthétisés s'est porté sur le carbone Vulcan XC 72 de chez Cabot. Ce dernier est un matériau largement disponible et étudié, présentant les propriétés résumées dans le tableau 4.

Tableau 3 – Propriétés physiques du carbone utilisé comme support des catalyseurs.

	Surface spécifique [$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$]	Granulométrie [nm]	Densité [$\text{mg}.\text{cm}^{-3}$]
Vulcan XC 72®	254	30	264

Dans le but d'éliminer d'éventuels contaminants pouvant être adsorbés sur le carbone Vulcan XC 72 commercial, notamment des traces de soufre, un traitement thermique est réalisé avant son utilisation pour la synthèse des catalyseurs. Ce traitement est couramment employé au laboratoire et consiste à chauffer la poudre de carbone pendant 4 h à 400 °C sous flux de N_2 .

2.2 – La méthode de synthèse microémulsion « water in oil »

La méthode de synthèse dite microémulsion « water in oil » est une méthode colloïdale, permettant diverses voies de synthèse, basées sur l'utilisation de deux solvants non miscibles.

Une phase aqueuse est introduite dans une phase alcane (ou un solvant organique). En présence d'un tensioactif, différentes structures microscopiques stables peuvent être obtenues en fonction du rapport volumique entre les deux phases (Figure 9) : micelles, micelles inverses, systèmes lamellaires, systèmes biphasiques, etc. Lorsque le volume de la phase organique est largement supérieur à celui de la phase aqueuse, un système de micelles inverses se forme. D'un point de vue macroscopique, la solution formée semble être homogène, mais à l'échelle nanométrique, il s'avère que la solution est hétérogène, composée de nanogouttelettes aqueuses disséminées au sein d'une phase organique

continue. La partie hydrophile des molécules de tensioactif entoure les gouttelettes d'eau tandis que la partie hydrophobe est dirigée vers la phase organique, permettant de stabiliser le système. En outre, le volume de tensioactif joue un rôle important sur la taille des micelles ainsi formées, pour un volume d'eau constant. Leur taille est inversement proportionnelle au volume de tensioactif présent dans la microémulsion.

La nature du tensioactif, ionique ou non ionique, est importante pour la stabilité de la microémulsion [115,116]. D'une part, la structure micellaire doit être suffisamment flexible pour être perméable à un agent réducteur, et d'autre part elle doit permettre les interactions et échanges entre les micelles lorsque des collisions se produisent au sein de la microémulsion.

Quand un tensioactif ionique est utilisé, des interactions peuvent se produire entre celui-ci et les ions métalliques qui se trouvent en solution à l'intérieur des micelles, créant de l'instabilité au sein de la microémulsion. De plus, certains tensioactifs ioniques peuvent former des liaisons fortes avec la surface des nanoparticules ce qui rend particulièrement difficile leur élimination lors de l'étape de nettoyage. Par exemple, le bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT), souvent utilisé comme tensioactif ionique au sein des microémulsions, peut former des liaisons thiol avec la surface métallique ce qui le rend plus compliqué à éliminer [117]. Pour éviter ces phénomènes, un tensioactif non ionique de type polyéthylène glycoldodécyléther (PEDGE) a été utilisé pour les synthèses effectuées au cours de cette thèse, le Brij® 30 (Sigma Aldrich).

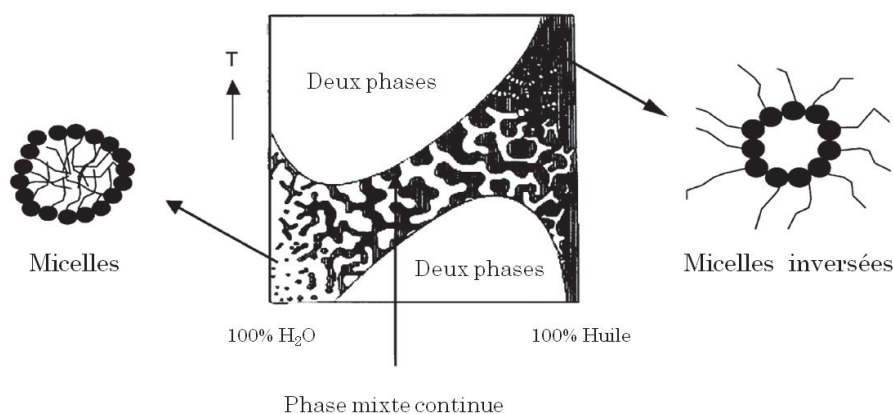


Figure 9 – Structure microscopique de la microémulsion en fonction de la température pour une concentration constante de tensioactif [116].

Les conditions de synthèse sont optimisées pour obtenir un système « micelle inverse » en présence de tensioactif. Comme l'indique la Figure 9, le volume de solvant organique utilisé est dans un tel cas beaucoup plus important que celui d'eau, ce qui fait que la partie hydrophile du tensioactif entoure les nanogouttes d'eau ainsi formées.

Pour la réalisation des synthèses, les sels métalliques précurseurs sont d'abord dissous dans un volume d'eau ultra pure, avec une concentration totale d'ions métalliques de 0,2 M. Il est donc extrêmement important de choisir des composés de départ qui soient solubles dans l'eau. Les sels métalliques utilisés pour les synthèses ont été les suivantes :

Palladium – K_2PdCl_4 , Alfa Aesar, Premium, 99,99%;

Platine – $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar 99,9%;

Or – $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99,9%;

Nikel – NiCl_2 , Alfa Aesar, anhydrous, 99,99%;

Bismuth – BiCl_3 , Alfa Aesar, anhydrous, 99,9%;

Un volume de tensioactif est ajouté au volume de la phase organique (n-Heptane qualité HPLC de chez VWR) dans le réacteur de synthèse. Il existe une corrélation entre le diamètre des micelles inversées et la taille des particules obtenues après la synthèse [116]. Lors d'études précédentes effectuées au laboratoire [115,118], un rapport optimal entre la concentration de tensioactif et l'eau, appelé rapport ω , a été déterminé. Ce paramètre a été fixé à $\omega = 3,8$, ce qui signifie que 5,6 mL de Brij® 30 seront additionnés pour 1 mL de solution aqueuse contenant les sels métalliques versés dans le réacteur.

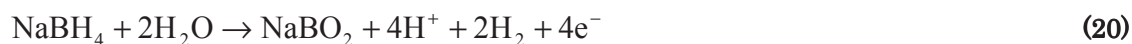
Les trois phases qui composent la microémulsion, la solution aqueuse, le n-Heptane et le Brij® 30, sont alors doucement mélangées dans le réacteur de synthèse, jusqu'à obtenir une solution translucide et homogène.

La réduction des cations métalliques dissous dans la solution aqueuse est réalisée par ajout d'un agent réducteur. Dans notre cas, le borohydrure de sodium (NaBH_4 , ReagentPlus®, 99%, Sigma-Aldrich) a été utilisé en large excès par rapport à la concentration en sels métalliques de façon à assurer leur réduction complète. L'étape de réduction des cations métalliques peut être obtenue par deux méthodes différentes [116] :

1. Préparation d'une seconde microémulsion de même composition que celle contenant les ions métalliques, au sein de laquelle l'agent réducteur est solubilisé dans la phase aqueuse. La réduction des sels métalliques est réalisée lors du mélange des deux microémulsions.
2. Ajout direct de l'agent réducteur à la microémulsion qui contient les sels métalliques.

La deuxième voie consistant à ajouter le NaBH_4 solide à la microémulsion contenant les sels métalliques a été préférée à la première parce que le borohydrure de sodium n'est stable en milieu aqueux qu'à pH fortement basique. Dans ce cas, le NaBH_4 s'oxyde en réagissant avec l'eau en produisant de l'hydrogène. En prenant comme exemple la synthèse

des nanoparticules de palladium, l'équation globale qui décrit la réduction du sel de palladium est la suivante :



Lorsque l'agent réducteur est ajouté à la microémulsion, le mélange réactionnel noircit, signe de la formation de nanoparticules métalliques. Cette étape s'accompagne de dégagement d'hydrogène. La Figure 10 illustre cette méthode de synthèse.

Les processus de nucléation et de croissance des nanoparticules par cette méthode de synthèse sont complexes. Plusieurs auteurs ont publié sur ce sujet et différents mécanismes ont été proposés [116,119-121].

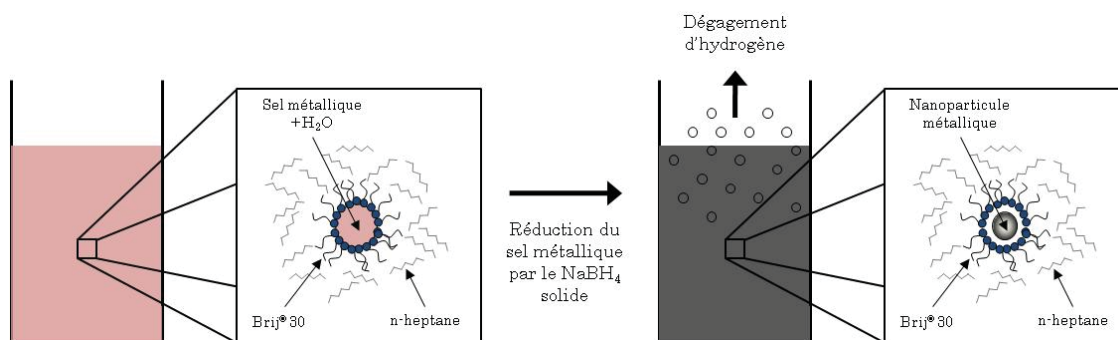


Figure 10 – Schéma illustrant la synthèse des nanoparticules métalliques par la méthode microémulsion *water in oil*.

Solla Gullón [117] a déterminé par analyse granulométrique employant la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS), le diamètre hydrodynamique moyen des nanogouttes en fonction du volume d'eau dans la microémulsion et du rapport ω , en gardant constant le volume de tensioactif. Il est à noter que l'auteur a utilisé le même tensioactif et la même phase organique pour ses expériences que ceux utilisés pour la préparation des microémulsions au cours de cette thèse. Pour une microémulsion contenant 3% en volume d'eau avec un paramètre ω égal à 3,8, le diamètre hydrodynamique moyen des gouttes d'eau est de l'ordre de 9 nm. Comme la solution aqueuse a une concentration de sel métallique de 0,2 M, un nombre d'environ 50 atomes métalliques est contenu à l'intérieur de chaque micelle (en faisant l'hypothèse raisonnable d'une répartition homogène des sels métalliques au sein de chaque gouttelette). Ceci devrait conduire à la formation de particules avec un diamètre de l'ordre de 1 nm. Cependant, les nanoparticules obtenues par cette méthode de

synthèse ont généralement une taille supérieure à 2 nm, ce qui correspond au nombre d'atomes contenus dans 6 micelles. Le domaine de taille de particules de l'ordre de 1 nm correspondrait plutôt aux germes issus de l'étape de nucléation au sein de la micelle.

Le travail de simulation sur la cinétique de formation de particules au sein des microémulsions réalisé par Tojo et al. [119] indique que les étapes de nucléation et de croissance des nanoparticules peuvent se dérouler séparément ou simultanément selon la concentration des réactifs dans les micelles. D'ailleurs, il est bien établi que la croissance des particules de tailles supérieures se produit aussi par un processus de maturation d'Ostwald. Ce phénomène se produit lors des collisions entre les gouttelettes, qui ont lieu en grand nombre et à une vitesse élevée, faisant disparaître les petites particules. Ceci entraîne la croissance des particules de plus grandes tailles jusqu'à que l'équilibre soit atteint.

Le support carboné est ajouté dès que la réduction des sels métalliques est terminée. Généralement cette étape a lieu lorsque le dégagement d'hydrogène dans le réacteur a cessé, signe que l'agent réducteur a été complètement consommé et que les ions métalliques ont été réduits. Une quantité de carbone préalablement traité selon la procédure indiquée dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre est ajoutée à la microémulsion de telle sorte que les particules métalliques représentent 40% de la masse de catalyseur ($\frac{Me}{C+Me} = 0,4$). La dissémination des nanoparticules sur le support est réalisée au bain ultrasons pendant 2 h.

Finalement les catalyseurs sont lavés et filtrés pour éliminer les traces de solvant organique et de tensioactif. Cette étape est réalisée par rinçage abondant avec trois solvants différents, l'acétone, l'éthanol et l'eau à l'aide d'un système de filtration sous vide, utilisant un filtre Millipore du type GV 0,22 μm (Fischer-Bioblock). Le lavage commence par l'ajout de l'acétone, puis de l'éthanol et enfin d'un mélange à 50% vol. acétone/eau. Le tout est filtré après chaque ajout de solvant. Ce processus est répété deux fois. Le nettoyage des catalyseurs se termine alors par une étape de filtration en rinçant abondamment avec de l'eau. Le filtre contenant le catalyseur est récupéré et est séché à l'étuve pendant au moins 12 h à 75 °C.

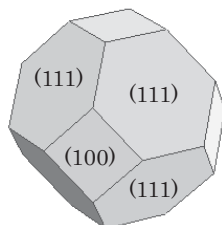


Figure 11 – Structure géométrique d'un cube octaédre tronqué.

La forme des nanoparticules obtenues par cette méthode de synthèse est généralement considérée comme sphérique, par une approximation simple. En réalité, la forme des cristaux dans les conditions d'équilibre thermodynamique est décrite par le théorème de Wulff [122] : « l'énergie minimale est obtenue pour un polyèdre dont les distances centrales aux faces sont proportionnelles à leur énergie de surface ». Pour un réseau cristallin cubique à faces centrées, comme c'est le cas des métaux considérés dans ce travail, à l'exception du bismuth, le polyèdre correspondant à la forme thermodynamique la plus stable pour une nanoparticule est l'octaèdre tronqué (Figure 11). Ce polyèdre est constitué par huit faces hexagonales d'ont l'orientation cristalline des atomes de surface est décrite par les indices de Miller (111) et six faces carrées avec l'orientation (100).

2.3– Résumé sur la méthode de synthèse

La méthode de préparation des catalyseurs par la voie microémulsion « water in oil » s'est avérée adaptée à la synthèse de nanoparticules à base des métaux considérés pour la réalisation de cette thèse.

Des catalyseurs de même composition ont été synthétisés plusieurs fois sans que les propriétés physicochimiques ne fussent différentes, ce qui assure la répétabilité de la méthode de synthèse vis-à-vis de la préparation des nouveaux catalyseurs.

Un résumé des conditions opératoires pour la préparation des microémulsions est présenté ci-dessous :

1. Le rapport molaire $n[\text{eau}] / n[\text{tensioactif}]$, ω est égal à 3,8 ;
2. Le volume de solvant organique, par réacteur de synthèse est de 27,35 mL ;
3. La concentration de sels métalliques dans la solution aqueuse est de 0,2 M ;
4. La fraction volumique de Brij® 30 dans la microémulsion est de 16,5% ;
5. Le rapport molaire entre l'agent réducteur et le sel métallique est de 15 ;
6. La synthèse est menée à température ambiante.

3 – Méthodes de caractérisation électrochimiques

Les réactions qui se produisent aux électrodes des piles à combustible sont des réactions électrochimiques. Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser les réactions se produisant à la surface des catalyseurs, dont le point commun est l'application d'une excitation électrique à l'électrode et l'enregistrement de la réponse en courant du système.

3.1 – Voltammétrie Cyclique

3.1.1 – Description de la méthode

Cette technique permet d'étudier les caractéristiques fondamentales des réactions électrochimiques par la mesure des variations de courant en fonction du potentiel appliqué à l'électrode où les réactions se produisent, dite l'électrode de travail. Le système est excité par une variation linéaire de potentiel entre une valeur initiale (E_i) et finale (E_f). La réponse en courant est enregistrée. La courbe $I = f(E)$ ainsi obtenue est généralement appelée de voltammogramme.

Au cours de l'expérience, le potentiel est linéairement varié à une vitesse v . La valeur instantanée du potentiel appliqué à l'électrode de travail est donnée par les équations (22) et (23) pour les variations positive et négative de potentiel, respectivement :

$$E = E_i + vt \tag{22}$$

$$E = E_f - vt \tag{23}$$

Les mesures sont effectuées dans une cellule à trois électrodes en verre (Figure 12).

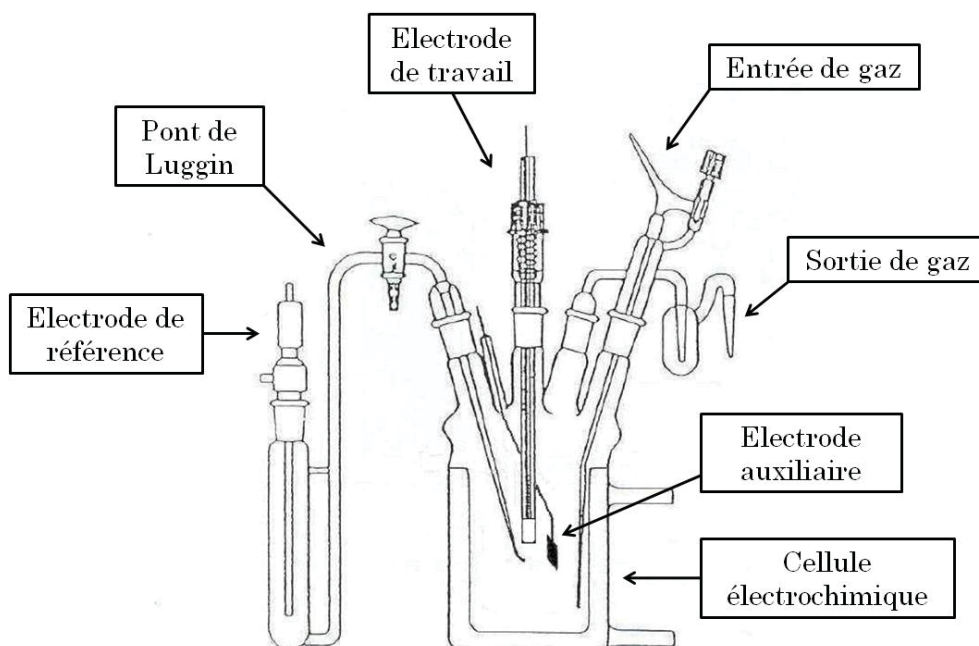
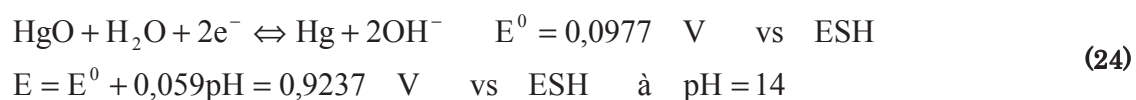


Figure 12 – Cellule électrochimique à trois électrodes.

L'électrode de travail est constituée d'un embout cylindrique en Téflon dans lequel est insérée au centre une partie conductrice en carbone vitreux formant un disque. Une couche catalytique est déposée sur l'électrode de carbone vitreux avant chaque expérience selon la méthode décrite dans le paragraphe 3.1.2 de ce chapitre.

Le contrôle du potentiel appliqué à l'électrode de travail est réalisé grâce à un potentiostat, par comparaison avec une électrode de référence. Cette électrode peut être composée de différents matériaux présentant comme caractéristique commune la formation d'un couple redox impliquant le milieu électrolytique et exhibant un potentiel stable. Les expériences électrochimiques réalisées au cours de cette thèse ont été effectuées en utilisant une électrode d'oxyde mercurieux (EOM) comme référence. La réaction prenant place à cette électrode est présentée dans l'équation (24) [123].



Néanmoins, pour des raisons de convenance, tous les potentiels présentés dans ce manuscrit sont rapportés à l'électrode réversible à hydrogène (ERH).

Lors de la réalisation des expériences avec une cellule électrochimique à trois électrodes, l'acquisition des valeurs du courant électrique est réalisée à l'aide d'une troisième électrode, l'électrode auxiliaire, qui est ici une plaque de carbone vitreux avec une surface d'environ 8 cm².

Les réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode de travail se manifestent par la circulation d'un courant entre cette électrode et l'électrode auxiliaire. Un appareil électronique, appelé potentiostat, est alors branché aux trois électrodes. Cet appareil a pour rôle d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, de façon à assurer le potentiel de consigne définie pour l'électrode de travail, par comparaison avec l'électrode de référence. Simultanément le courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire est mesuré et enregistré. Le potentiostat utilisé pour réaliser les mesures est de la marque Radiometer Analytical, modèle Voltalab PGZ 402 contrôlé par un ordinateur équipé du logiciel Voltamaster 4. Ce logiciel permet la programmation de la séquence de variation de potentiel à appliquer, l'enregistrement de la réponse en courant et la visualisation des voltammogrammes.

Les solutions électrolytiques ont été préparées immédiatement avant chaque expérience à partir d'eau ultra pure et de pastilles de NaOH de pureté BioXtra $\geq 98\%$ (Sigma-Aldrich). Les solutions contenant du glycérol ont été préparées avec du glycérol Reagent Plus® $\geq 99.0\%$ (Sigma-Aldrich) et pour la préparation des solutions de NaBH₄, du NaBH₄ Reagent Plus® 99% (Sigma-Aldrich) a été utilisé.

Avant chaque expérience de voltammétrie, pour éliminer les gaz dissous dans la solution, notamment le dioxyde de carbone et l'oxygène, de l'azote est bullé dans l'électrolyte jusqu'à ce que la présence d'oxygène ne soit plus détectée dans les voltammogrammes. Considérant le volume d'électrolyte utilisé (environ 50 mL) et la géométrie de cellule, cette étape doit durer au moins 15 minutes.

3.1.2 – Préparation de l'électrode de travail

Les catalyseurs sont récupérés sous forme de poudre après la procédure de synthèse décrite dans le paragraphe 2.2 de ce chapitre. Pour réaliser les expériences voltamétriques il faut donc mettre en forme ces catalyseurs avant de les déposer sur l'embout de carbone vitreux.

Pour cela, une encre catalytique doit être préparée pour chaque catalyseur testé. Au préalable, un volume (0,3 mL) de Nafion® à 5% en masse dissout dans des alcools aliphatiques (Sigma-Aldrich) est soigneusement mélangé à 1,5 mL d'eau ultra pure. Puis, 15 mg de poudre catalytique finement broyée sont ajoutés au mélange eau/Nafion et le tout est homogénéisé au bain à ultrasons. L'obtention d'une encre homogène est déterminante pour la qualité du dépôt et la répétabilité des résultats.

Une fois l'encre préparée, 3 μL sont déposés sur l'embout de carbone vitreux préalablement poli avec une poudre d'alumine (diamètre 0,3 μm) déposée sur un disque de feutre nettoyé à l'acétone, à l'éthanol et rincé à l'eau ultra pure. La surface géométrique de carbone vitreux sur laquelle l'encre est déposée est de 0,071 cm². En tenant compte de la composition de l'encre, du volume déposé et en considérant que les catalyseurs ont une

charge métallique de 40% en masse sur le support carboné Vulcan XC 72 (fourni par Cabot), la couche catalytique contient $141 \mu\text{g.cm}^{-2}$ de métal et $212 \mu\text{g.cm}^{-2}$ de carbone.

En se basant sur les travaux de Gloaguen [124] et de Hiano et al. [125], il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche catalytique préparée selon cette méthode entre 1 et $1,5 \mu\text{m}$.

3.1.3 – Détermination de la surface active

La surface active des catalyseurs monométalliques Pd/C et Au/C a été déterminée par voltammétrie cyclique en considérant la charge échangée lors de la réduction des oxydes formés à la surface des particules métalliques. Pour le catalyseur Pt/C, la charge considérée a été celle échangée lors de l'adsorption ou de la désorption de l'hydrogène sur la surface métallique. La contribution de la charge provenant du support de carbone a été soustraite pour obtenir seulement la valeur de la charge faradique à la surface des nanoparticules métalliques. La valeur de la surface active (SA) a été calculée en utilisant l'équation :

$$SA = \frac{Q_{\text{échangée}}}{Q_{\text{monocouche}}} \quad (25)$$

Où :

$$Q_{\text{échangée}} = \frac{1}{v} \int i(E) dE \quad (26)$$

et $Q_{\text{monocouche}}$ représente la charge correspondant à la désorption d'une monocouche d'hydrogène adsorbée sur une électrode lisse polycristalline de platine. Dans le cas du palladium et de l'or, $Q_{\text{monocouche}}$ représente la charge correspondant à la réduction d'une monocouche (palladium) ou d'une monocouche partielle d'oxyde (l'or) sur des électrodes lisses polycristallines

En faisant intervenir la masse de métal déposé sur l'électrode [métal], la surface active spécifique S peut être exprimée en $[\text{m}^2.\text{g}^{-1}]$:

$$S = \frac{Q_{\text{échangée}}}{[\text{métal}] Q_{\text{monocouche}}} \quad (27)$$

Pour les électrodes préparées selon la méthode décrite dans le paragraphe 3.1.2 de ce chapitre, $10 \mu\text{g}$ de métal sont déposées sur la surface de l'électrode pour chaque expérience de voltammétrie. Les valeurs relatives au paramètre $Q_{\text{monocouche}}$ pour chaque métal, seront présentées lors de la discussion des résultats.

3.2 – Chronoampérométrie

3.2.1 – Description de la méthode

Cette technique électrochimique permet d'étudier les réactions qui se produisent sur l'électrode de travail en lui imposant un potentiel constant et en enregistrant la réponse de courant au cours du temps.

Une cellule bicompartimentée a été utilisée, la conduction ionique entre les deux compartiments étant assurée par une membrane commerciale échangeuse d'anions (Fumatech, Fumasep FAA). L'électrode de travail et l'électrode de référence (au travers d'un pont de Luggin) sont placées dans le compartiment qui contient la solution électrolytique avec les espèces à oxyder à la concentration désirée. Le deuxième compartiment contient l'électrode auxiliaire (une plaque de carbone vitreux de grande surface) plongé dans la solution électrolytique seule. La membrane qui sépare les deux compartiments est supposée assurer la bonne conduction ionique et l'imperméabilité au composé à oxyder et aux produits de réaction.

Pour le contrôle des mesures et l'enregistrement des données, un potentiostat Voltalab PGZ 402 (Radiometer Analytical), contrôlé par un ordinateur équipé du logiciel Voltamaster 4, a été utilisé. Les produits chimiques sont les mêmes que ceux décrits dans le paragraphe 3.1 de ce chapitre.

3.2.2 – Préparation de l'électrode de travail

Les électrodes de travail ont été préparées par dépôt d'une encre catalytique sur une couche de diffusion (uncatalyzed E-LAT GDL) fournie par E-TEK (tissu de carbone recouvert d'une couche de noir de carbone et de Teflon® à 40% en masse). La surface géométrique de chaque électrode est de 5 cm².

L'encre a été préparée en mélangeant 6,25 mg de poudre catalytique obtenue par la méthode de synthèse décrite dans le paragraphe 2.2 de ce chapitre, 1,5 mL d'eau ultra pure et un volume de Teflon® permettant d'obtenir 15% en masse par rapport au carbone contenu dans la poudre catalytique. Le Teflon® est ajouté pour assurer la bonne tenue mécanique du dépôt catalytique. Une fois l'encre déposé sur la couche de diffusion, le tout est mis à sécher à l'étuve à 75°C pendant au moins 12 h.

3.3 – Spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ*

3.3.1 – Description de la méthode

Les intermédiaires réactionnels produits lors de l'adsorption et l'oxydation du glycérol ont été étudiés par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* à transformée de Fourier (FTIRS). Cette technique permet d'étudier les molécules adsorbées sur la surface des

catalyseurs à partir de leur interaction avec le rayonnement. L'interaction rayonnement-matière produit par un rayonnement infrarouge incident d'énergie donnée permet d'analyser certaines espèces produites pendant l'oxydation du glycérol, pour peu que l'énergie du rayonnement incident soit de l'ordre de grandeur de l'énergie de la vibration des molécules ou fonctions recherchées.

De plus, le couplage de méthodes électrochimiques avec la spectroscopie infrarouge permet la détection des espèces lors d'un cycle voltammétrique, c'est-à-dire, en faisant varier linéairement le potentiel appliqué à l'électrode de travail. La réponse en courant du système est enregistrée comme lors d'une expérience de voltammétrie classique en même temps que les spectres infrarouge après réflexion du rayonnement incident sur l'électrode de travail.

Les expériences ont été réalisées avec un spectromètre Bruker (modèle IFS 66v FTIR). Pour s'affranchir du CO₂ et de la vapeur d'eau atmosphériques, la chambre d'incidence du rayonnement infrarouge est maintenue sous vide tout au long des expériences. Un détecteur du type HgCdTe (Infrared Associates) refroidi à l'azote liquide a été utilisé.

La technique employée au cours de ces travaux est le SPAIRS (Single Potential Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy), couramment utilisée au laboratoire. Elle a été précédemment décrite en détail [126]. Cette méthode consiste à appliquer une variation lente de potentiel à l'électrode de travail (égale ou inférieure à 1 mV.s⁻¹) en enregistrant simultanément les réflectivités tous les 50 mV ou 100 mV par accumulation d'un grand nombre de spectres (entre 256 et 512). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine de l'infrarouge moyen, entre 1000 et 4000 cm⁻¹, avec une résolution du spectromètre de 4 cm⁻¹.

Les spectres finaux sont obtenus par le calcul de la réflectivité relative selon l'équation (28).

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_t - R_{REF}}{R_{REF}} \quad (28)$$

où R_{REF} est la réflectivité enregistrée à un potentiel où il n'existent pas d'espèces adsorbées en surface provenant du glycérol et R_t est la réflectivité enregistrée au temps t .

Pour les mesures, une cellule électrochimique spécialement conçue et adaptée au spectromètre a été utilisée. L'électrode de travail est plaquée contre une fenêtre en fluorure de calcium (CaF₂) transparente au rayonnement infrarouge dans le domaine d'énergie étudié. Avant les expériences, l'électrolyte est dégazé avec de l'azote afin d'éliminer toutes traces de gaz atmosphériques (oxygène et dioxyde de carbone) dans la solution.

3.3.2 – Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail utilisée est composée par un disque de carbone vitreux, de 8 mm de diamètre, poli avant chaque expérience avec une poudre d'alumine (diamètre 0,3 μm). Un volume (5 μL) d'encre catalytique préparée selon la méthode présentée dans le paragraphe 3.1.2 de ce chapitre est déposé sur l'électrode.

3.4 – Test en pile

Des tests en pile ont été réalisés pour confirmer l'activité des catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation du borohydrure de sodium. Les tests en pile utilisant le glycérol comme combustible ont été réalisés par un autre laboratoire partenaire du projet AMELI-0Pt.

Une pile à combustible monocellule avec une surface de 5 cm^2 a été utilisée. Les électrodes (5 cm^2) ont été préparées à partir d'une encre composée de 1,5 mL d'eau ultra pure, de la quantité de catalyseur Me/C nécessaire pour obtenir 2 $\text{mg}_{\text{métal}}.\text{cm}^{-2}$ sur chaque électrode et de PTFE à 15% en masse par rapport à la masse de carbone Vulcan au sein du catalyseur. Le tout est dispersé au bain à ultrasons et déposé sur une couche de diffusion préparée selon la procédure suivante. Quatre couches d'une encre composée de poudre de carbone Vulcan XC72 et de 20% en masse de PTFE dissous dans l'isopropanol (Sigma Aldrich) sont appliquées sur un tissu de carbone (Electrochem. Inc. CC-060) pour obtenir entre 3,5 à 4 $\text{mg}_{(\text{carbon}+\text{PTFE})}.\text{cm}^{-2}$. Une fois l'encre déposée sur la couche de diffusion, l'électrode est mise à sécher à l'étuve pendant une nuit.

Les tests ont été réalisés en utilisant une membrane échangeuse d'anions commerciale (Fumatech FAA). La membrane a été activée par immersion dans une solution de soude 1 M pendant 24 h.

L'assemblage membrane électrodes (AME) est réalisé sans pressage à chaud. L'AME est placé entre les deux plaques monopolaires en inox et la pile est serrée avec un couple de 8 Nm.

Les tests en DBFC ont été réalisés avec une solution électrolytique composée par 2 M NaBH_4 et 1 M NaOH. Le débit d'air à la cathode a été fixé à 40 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ et le débit de combustible à l'anode était de 4 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$.

4 – Méthodes de caractérisation physicochimiques

La composition et la structure des catalyseurs ont été caractérisées par différentes méthodes physicochimiques. Une description de ces méthodes et des techniques utilisées est présentée.

4.1 – Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)

Cette méthode de caractérisation permet d'analyser les variations de masse d'un matériau en fonction de la température, sous air ou sous azote.

L'analyse thermique gravimétrique des catalyseurs a pour objectif la vérification du taux de charge métallique après la synthèse. Les analyses ont été effectuées avec un appareil TA Instruments SDT Q600 contrôlé par un ordinateur. Les expériences ont été réalisées sous un flux d'air (100 mL.min^{-1}) en appliquant une variation linéaire de température entre 25°C et 900°C à une vitesse de 5 ou $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. La variation de masse de l'échantillon est alors enregistrée et analysée.

4.2 – Spectroscopie d'émission optique à source plasma (ICP-OES)

La spectroscopie d'émission optique à source plasma a été employée pour déterminer la composition atomique de l'ensemble des nanoparticules au sein des catalyseurs multimétalliques. Préalablement à l'analyse, le support carboné est minéralisé et les métaux sont solubilisés dans une solution acide. Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Perkin Elmer Optima 2000 DV.

4.3 – Diffraction de rayons X (DRX)

La structure cristalline des nanoparticules métalliques qui composent les catalyseurs synthétisés, a été déterminée par DRX. Les spectres enregistrés sont appelés diffractogrammes. Cette technique permet d'évaluer diverses caractéristiques comme la cristallinité des matériaux, le paramètre de maille cristalline et la taille des cristallites métalliques dans les nanoparticules. L'application de la loi de Vegard permet d'évaluer le degré d'alliage des catalyseurs multimétalliques.

Les analyses ont été effectuées avec des échantillons sous forme de poudre. Un diffractomètre Bruker D5005 Bragg-Brentano (θ - θ) équipé d'une anode de cuivre alimentée à 40 kV et 40 mA a été utilisé. Les rayonnements générés par l'anode ont une longueur d'onde $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1} = 1,54060 \text{ \AA}$ et $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 2} = 1,54443 \text{ \AA}$. Les mesures ont été enregistrées entre $2\theta = 15^\circ$ et $2\theta = 90^\circ$, avec des pas de $0,06^\circ$ et un temps d'acquisition de 10 secondes par pas.

L'analyse des diffractogrammes a été réalisée par l'intermédiaire du logiciel libre Fityk® [127]. Les pics de diffraction ont été déconvolués à l'aide de fonctions Lorentzienne et Pseudo-Voigt, selon les matériaux étudiés.

Le paramètre de la maille cristalline a été calculé en faisant la moyenne des valeurs obtenues pour les pics de diffraction correspondant aux plans cristallographiques (111), (200), (220) et (311) à partir de la loi de Bragg [128] pour un cristal cubique:

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \Leftrightarrow a = \frac{\lambda \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}{2 \sin \theta} \quad (29)$$

Où :

θ est l'angle de Bragg (demi-angle de déviation)

λ est la longueur d'onde du faisceau incident

d est la distance entre deux plans cristallographiques (distance interréticulaire)

a est le paramètre de maille du réseau cristallin

$(h \ k \ l)$ sont les indices de Miller des plans diffractants.

Le degré d'alliage des catalyseurs bimétalliques PdAu a été évalué en utilisant la loi de Vegard, qui se présente, dans le cas d'un alliage bimétallique, sous la forme d'une relation linéaire entre la valeur du paramètre de maille et la composition atomique du réseau cristallin. En prenant comme exemple le système bimétallique Pd_xAu_{1-x}, cette relation est décrite par l'équation (30) :

$$a_{\text{PdAu}} = x a_{\text{Pd}} + (1 - x) a_{\text{Au}} \quad (30)$$

L'analyse de l'équation (29) permet de vérifier que pour une même structure de réseau cristallin (cubique à faces centrées, par exemple), la loi de Vegard se résume à la comparaison de la position des pics d'un même plan diffractant (le plan (111) par exemple) de l'alliage et des composés monométalliques :

$$\theta_{\text{PdAu}}^{\text{hkl}} = x \theta_{\text{Pd}}^{\text{hkl}} + (1 - x) \theta_{\text{Au}}^{\text{hkl}} \quad (31)$$

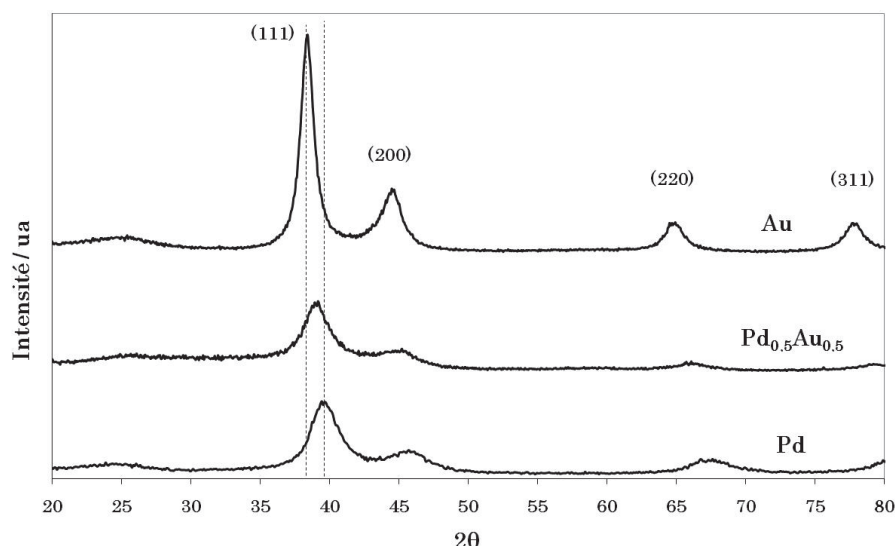


Figure 13 – Illustration de l’application de la loi de Vegard sur des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$.

Un exemple de l’application de la loi de Vegard pour un alliage $\text{Pd}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ est présenté sur la Figure 13. Il est possible de constater que la position du pic de diffraction relatif au plan (111), celui ayant l’intensité la plus élevée, pour le catalyseur $\text{Pd}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ se situe dans une position intermédiaire entre le pic de diffraction du même plan sur le palladium et l’or.

4.4 – Microscopie électronique à transmission (MET)

Les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission en champ clair, pour évaluer la taille moyenne des nanoparticules métalliques et leur distribution sur le support. Les analyses ont été effectuées avec un microscope JEOL 2100 UHR (200 kV) à émission thermoélectronique équipé d’un filament LaB_6 comme canon à électrons.

La colonne qui compose le microscope est constituée par le canon à électrons, un accélérateur, des lentilles magnétiques qui forment l’ensemble du condenseur de flux et une lentille objective permettant de focaliser le rayonnement incident sur l’échantillon. Le faisceau qui traverse l’échantillon passe ensuite par des lentilles intermédiaires, par une lentille de projection avant d’arriver à la chambre d’observation composée d’un écran fluorescent et d’une caméra numérique permettant l’acquisition et l’enregistrement des images. Les images ont été enregistrées avec une caméra Gatan Ultrascan 2k x 2k. La colonne est maintenue sous vide lors des expériences. La résolution maximale du microscope utilisé est de 0,2 nm.

Il est à remarquer que cette méthode permet l’obtention d’images en deux dimensions sur des objets qui sont tridimensionnels. Dans ce cas, une hypothèse a été posée. Pour la présente étude, les nanoparticules mesurées ont été considérées comme ayant une forme

sphérique. Ces particules ont une projection circulaire dans les images obtenues par MET, comme illustré par la Figure 14. Les particules qui ne présentent pas une projection circulaire dans les images MET sont considérées comme étant des agglomérats. L'agglomération des nanoparticules peut se produire pendant la synthèse, lors de l'étape de réduction des cations métalliques ou au cours du dépôt des particules sur le support carboné.

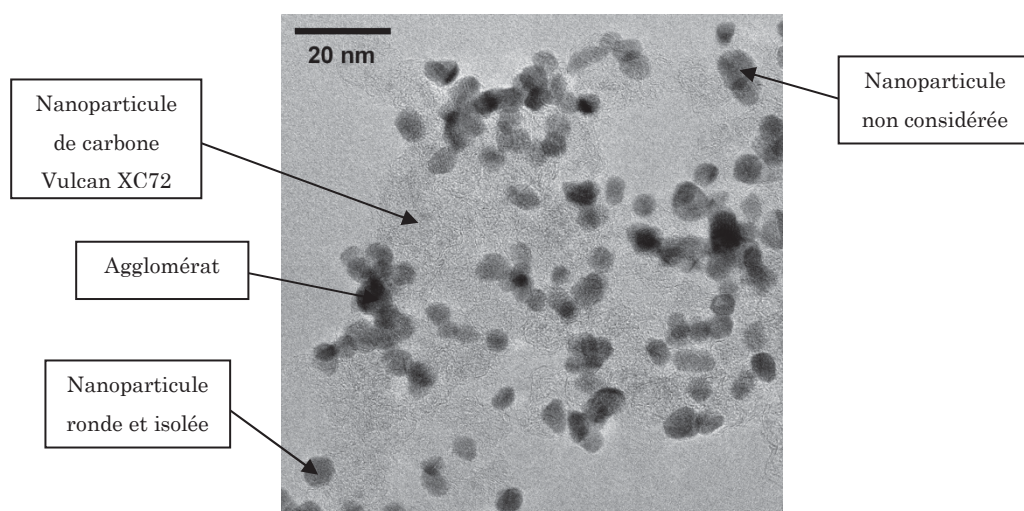


Figure 14 – Image MET du nanocatalyseur Pt/C synthétisé au laboratoire.

L'analyse quantitative des images a été réalisée avec le logiciel libre ImageJ® [129]. Entre 200 et 300 particules ont été considérées à chaque fois, pour avoir une distribution statistique acceptable.

4.5 – Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

Durant une expérience MET, le faisceau incident induit différentes interactions avec l'échantillon. Les électrons transmis à travers l'échantillon produisent les images MET mais d'autres voies de désexcitation de la partie de l'échantillon ciblée par le faisceau sont aussi induites (Figure 15). Le microscope utilisé pour les expériences MET est équipé d'un spectromètre permettant de détecter les photons X (EDX) émis pendant les mesures.

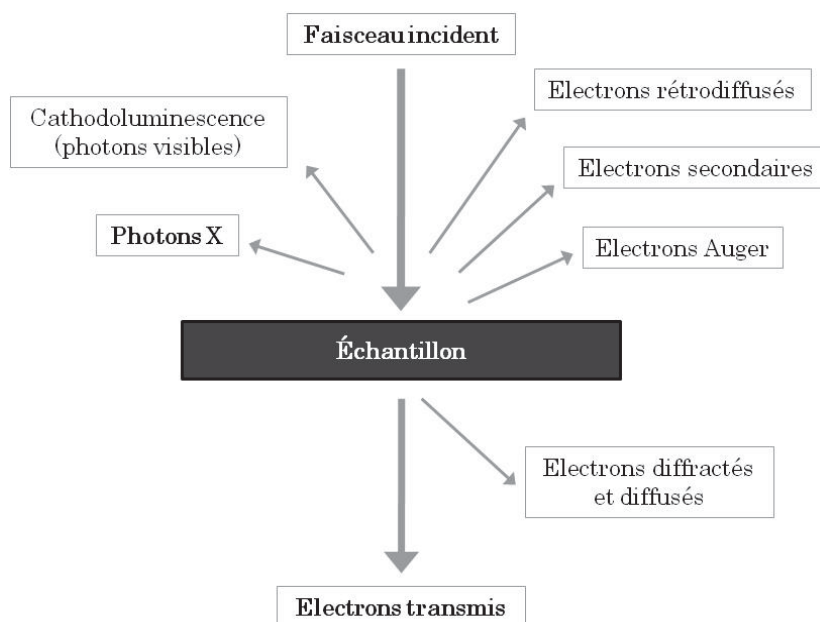


Figure 15 – Schéma des signaux engendrés sous l'impact d'un faisceau d'électrons avec un échantillon mince.

L'analyse EDX couplée au MET permet d'estimer la composition atomique de la zone de l'échantillon ciblée par le faisceau ce qui permet de caractériser la composition de certains catalyseurs multi métalliques et de trouver de possibles hétérogénéités de composition.

4.6 – Spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS)

L'analyse de surface par XPS consiste à irradier l'échantillon, le catalyseur placé dans une chambre sous vide, par un faisceau de rayons X monoénergétique et à identifier et séparer les électrons émis par niveau d'énergie. Le spectre obtenu est typique de chaque élément et met en évidence le nombre d'électrons émis par niveau d'énergie en fonction de leur énergie cinétique.

Cette technique permet l'accès à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des couches profondes et de valence des atomes composant un matériau. L'énergie de liaison d'un niveau de cœur est spécifique de l'atome, permettant l'identification des éléments et renseigne sur l'état d'oxydation des composés.

Parce que le faisceau est monochromique, l'énergie des photons incidents est connue. L'énergie de liaison correspondant à l'électron émis est la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie cinétique de l'électron qui atteint le spectromètre.

Les analyses ont été réalisées par le Groupe de Recherche en Physique et Technologique des Couches Minces, à l'École Polytechnique de l'Université de Montréal, au Canada. Les spectres ont été enregistrés en utilisant un spectromètre VG ESCALAB 3 MKII équipé d'une source de radiation monochromatique Mg K α (1253,6 eV) opérant à 300 W (15 kV et 20 mA). Les analyses sont réalisées sur les échantillons sous forme de poudre couvrant une surface de 2 mm x 3 mm.

La technique XPS est souvent utilisée pour caractériser l'état d'oxydation de la surface et les interactions électroniques entre les éléments composant les matériaux. Lorsque les matériaux à caractériser sont à l'échelle nanométrique, la profondeur de pénétration des rayons X est de l'ordre de grandeur de la taille des entités à analyser. Dans les conditions expérimentales utilisées, la profondeur d'analyse est de 5 à 10 nm, indiquant que les résultats obtenus concernent non seulement la surface mais en partie, les atomes de cœur des nanoparticules. Ce fait a été pris en compte lors de l'analyse des résultats.

4.7 – Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

Une technique chromatographique (CLHP) a été employée pour déterminer les produits d'oxydation du glycérol. Cette méthode d'analyse permet la séparation des espèces à analyser, les solutés, entre deux phases non miscibles. L'interaction entre une phase mobile, l'éluant contenant les produits injectés à analyser et une phase stationnaire, la colonne, permet de séparer les différents composés en solution. Le principe de la séparation vient du fait que la phase mobile tend à déplacer les espèces à séparer dans son mouvement et la phase stationnaire tend à les retarder. Le temps de rétention des espèces dans la colonne est fonction de l'intensité des interactions entre la phase stationnaire et les espèces présentes dans la phase mobile. Plus l'interaction entre une espèce et la phase stationnaire est forte, plus longue sera sa rétention à l'intérieur de la colonne.

Les analyses ont été réalisées avec un appareil de la marque Dionex. Un volume (20 μ L) de la solution échantillon est prélevé par un injecteur automatique ASI 1000 Automated Sample Injector et injecté dans la solution éluante qui va traverser la colonne. Le débit constant de l'éluant est assuré par une pompe isocratique P680 HPLC et la colonne utilisée est une Aminex[®] HPX-87 de 300mm de longueur.

L'éluant utilisé est une solution d'acide sulfurique 8 mM et le débit a été réglé à 0,6 mL.min⁻¹. Le détecteur utilisé est un spectromètre UV. Le réglage, le contrôle des paramètres expérimentaux et l'enregistrement des résultats sont effectués par un ordinateur à l'aide du logiciel Chromeleon 6.50.

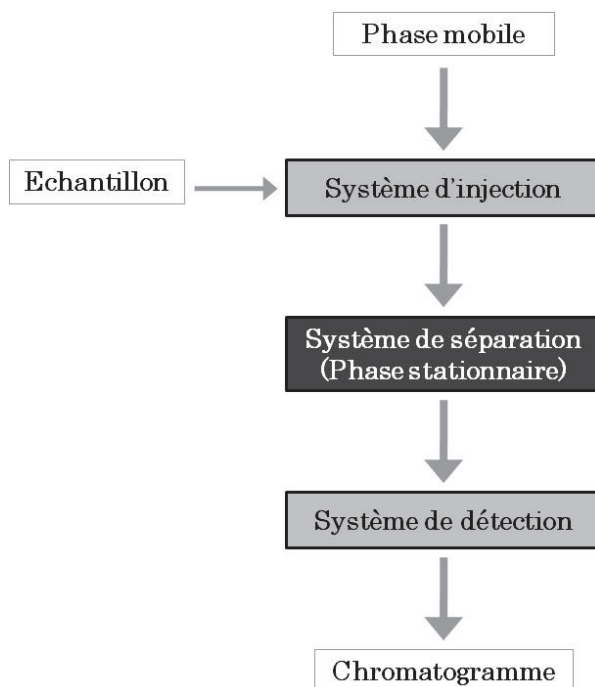


Figure 16 – Schéma simplifié du système chromatographique utilisé.

Les solutions de référence permettant la détermination des produits supposés de réaction et les solutions échantillons issues des électrolyses sont des solutions aqueuses composées de 0,1 M NaOH et 10⁻² M de produits.

III – Les catalyseurs monométalliques

Trois catalyseurs monométalliques, à base de palladium, de platine et d'or, ont été préparés. Dans ce chapitre les résultats concernant les caractérisations physicochimiques de ces catalyseurs et leur activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du glycérol et du NaBH_4 sont présentés. Ces résultats serviront de références à l'étude des caractéristiques structurales et électrocatalytiques des matériaux plurimétalliques qui sera présentée plus avant dans ce manuscrit.

1 – Caractérisations physicochimiques des catalyseurs

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques afin de déterminer leur structure cristalline, leur dissémination et leur charge massique en métal sur le support carboné, et la taille des nanoparticules. La surface active des catalyseurs a été déterminée par des méthodes électrochimiques. Cette dernière a été comparée à celle théoriquement attendue en utilisant les données de microscopie électronique en transmission.

La structure et la valeur de la surface active sont des caractéristiques importantes car les réactions électrochimiques se produisent à la surface des catalyseurs. La connaissance de la structure surfacique permet une meilleure compréhension des réactions d'électrooxydation des molécules considérées dans cette thèse.

1.1 – Le palladium

Un catalyseur de type Pd/C a été synthétisé par la méthode « water in oil ». L'analyse par ATG/ATD (Figure 17) a permis de confirmer que la charge massique en métal sur le support est d'environ 40% en masse, ce qui montre que tous les cations métalliques ont été réduits lors de la synthèse.

L'analyse de la Figure 17 permet de voir l'existence de cinq domaines de variation de la masse en fonction de la température. A basse température, on constate une variation d'environ 1% en masse (zone A) liée à l'évaporation de l'eau présente dans la poudre catalytique. Une zone B, entre environ 150 °C et 200 °C, correspond à la dégradation du tensioactif qui étant resté adsorbé sur le catalyseur après l'étape de nettoyage réalisée lors de la synthèse. Tous les matériaux synthétisés ont été caractérisés par ATG/ATD et la zone B était toujours présente. Il s'avère que les résidus de tensioactif non éliminé lors de l'étape de lavage représentent entre 1% et 1,5% en masse de la poudre catalytique. Cette zone B est immédiatement suivie par une zone C entre 200 °C et 300 °C caractérisée par une augmentation de masse inattendue au premier abord.

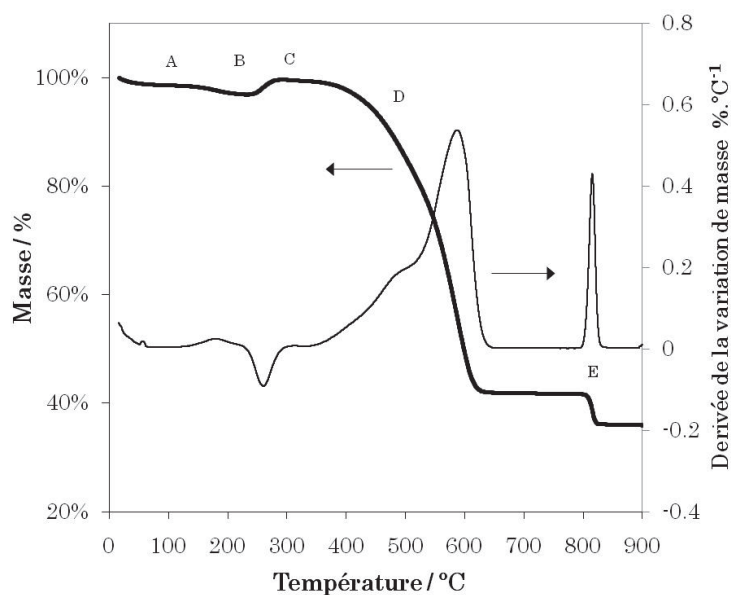


Figure 17 – ATG/ATD sur le catalyseur Pd/C réalisées sous air ($\Delta T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Cependant, le protocole couramment utilisé au laboratoire pour la synthèse des nanocatalyseurs à base de platine par la méthode microémulsion « water in oil », prévoyait une étape de calcination au four à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin d'éliminer le tensioactif restant après le lavage. Au début de la présente thèse, le même protocole a été utilisé pour la synthèse du catalyseur Pd/C ; mais la caractérisation par DRX du catalyseur Pd/C ainsi obtenu a montré que le palladium présentait majoritairement une structure cristalline de type PdO, même si des domaines cristallographiques correspondant à la forme métallique étaient aussi visibles (Figure 18).

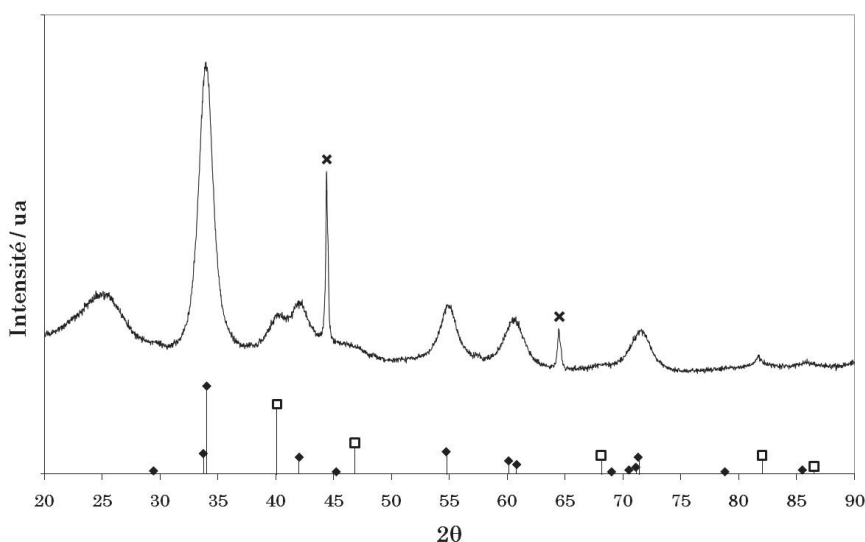


Figure 18 – Diffractogramme obtenu sur le catalyseur Pd/C après calcination à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(♦ – PdO ; □ – Pd ; × – support de la poudre catalytique en Kanthal).

Ce fait explique le gain de masse dans la zone C sur la Figure 17. A 200 °C, la destruction du résidu de tensioactif à la surface des particules de palladium permet l'insertion d'oxygène dans la maille du palladium (ce qui se produit sur ce matériau dès 200 °C sous air à la pression atmosphérique) et le changement conséquent de la structure cristalline. Pour éviter cette transition, et aussi toute possibilité de frittage des particules, aucun catalyseur synthétisé par la suite n'a subi de traitement thermique. Une étape de nettoyage électrochimique a été effectuée pour nettoyer la surface des catalyseurs avant la réalisation des expériences de voltammétrie.

Dans le domaine de température compris entre 350 °C et 600 °C (zone D) la perte de masse est attribuée à la combustion du support carboné. Il a été montré que dans le cas de nanoparticules de platine supportées sur carbone cette réaction est complexe [130,131], parce que le platine catalyse la combustion du support. La dérivée de la variation de masse montre deux pics dans la zone D indiquant que la combustion du carbone sur le catalyseur Pd/C implique aussi plusieurs étapes.

Pour des températures comprises entre 600 °C et 800 °C, un plateau est atteint pour une valeur de 41,4% de la masse initiale, ce qui correspond à la masse d'un mélange Pd-PdO restant après la combustion totale du carbone. A environ 800 °C (zone E), la structure PdO se décompose en palladium métallique [132,133]. Ainsi, la masse totale de palladium mesurée à la fin de l'expérience correspond à environ 36% de la masse initiale de catalyseur, ce qui confirme que le sel métallique de départ a été complètement réduit pendant la synthèse des nanoparticules.

L'analyse de ce catalyseur par microscopie électronique en transmission a permis de vérifier que les nanoparticules sont bien distribuées sur le support, même si la présence d'agglomérats n'est pas négligeable. Il semble que les agglomérats de nanoparticules de palladium forment des structures de type « collier de perles », et il est possible d'identifier que les entités qui les composent ont une forme et une taille moyenne identique aux particules isolées. La taille moyenne des particules isolées qui composent ce catalyseur est de 4 nm.

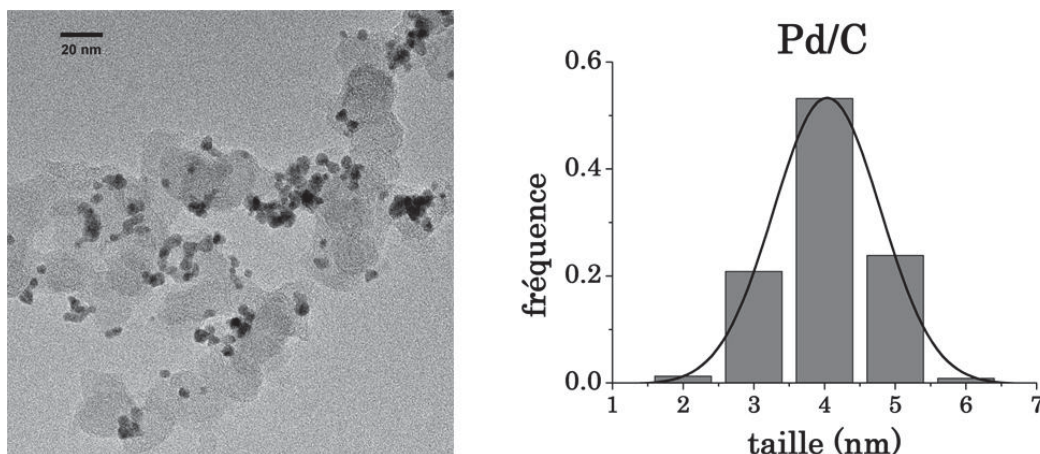


Figure 19 – Cliché MET et distribution de la taille des particules du catalyseur Pd/C.

L'analyse par diffraction des rayons X aux grands angles, pour 2θ variant de 20° à 90° , a montré que les nanoparticules de palladium possèdent une structure cristalline cubique à faces centrées (cfc), représentée par les plans cristallographiques indiqués sur la Figure 20. Le pic placé à $2\theta = 25^\circ$ est caractéristique de la structure graphite du support carboné et il est présent sur les diffractogrammes obtenus pour tous les catalyseurs synthétisés.

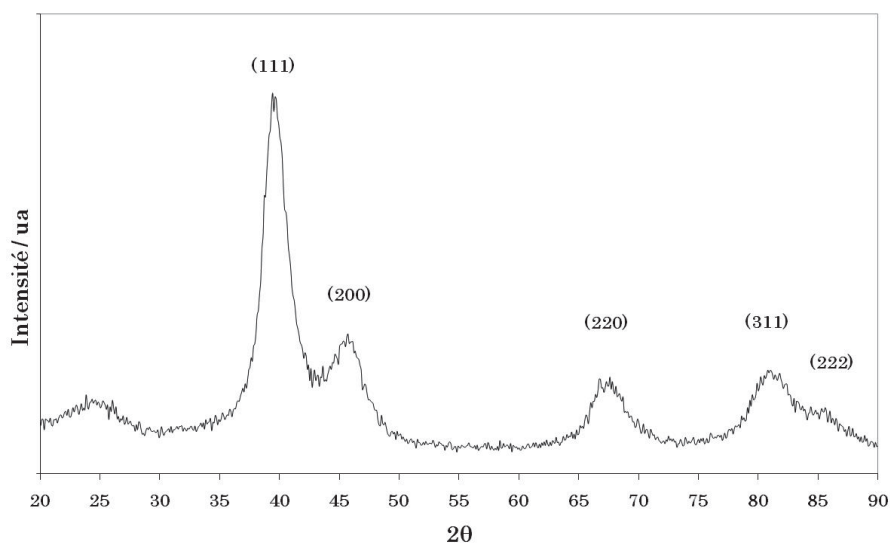


Figure 20 – Spectre DRX du catalyseur Pd/C.

La position des pics de diffraction du palladium est légèrement déplacée vers des valeurs plus faibles de 2θ comparées aux positions obtenues pour du palladium massif. Par conséquent, la valeur du paramètre de la maille cristalline des particules de palladium ($a = 3.938 \text{ \AA}$), calculée par la loi de Bragg, équation (29) est supérieure à celle du palladium massif ($a = 3.891 \text{ \AA}$). L'augmentation du paramètre de la maille peut être due à plusieurs facteurs.

D'une part Narehood et al. [134] ont montré que le palladium nanostructuré présente une augmentation du paramètre de maille par rapport au Pd massif. Ces auteurs ont déterminé que le paramètre de la maille de particules de tailles moyennes comprises entre 2 et 3 nm était de 3,90 Å. D'autre part, l'insertion d'hydrogène dans la maille cristalline du palladium engendre une relaxation de la maille cristalline [134-136]. L'insertion de l'hydrogène dans le réseau cristallin du palladium peut se produire lors de la synthèse des nanoparticules, au cours de l'étape de réduction des cations métalliques Pd²⁺ en Pd⁰. Cette étape est accompagnée par un dégagement d'hydrogène issu de la réaction d'hydrolyse du NaBH₄, utilisé comme agent réducteur [121]. Une partie de l'hydrogène produit peut être absorbé par le palladium, ce qui peut entraîner l'élargissement de la maille du palladium. L'interaction de ce métal avec l'hydrogène est un domaine bien documenté, et ce matériau peut absorber une quantité importante d'hydrogène dans son réseau cristallin.

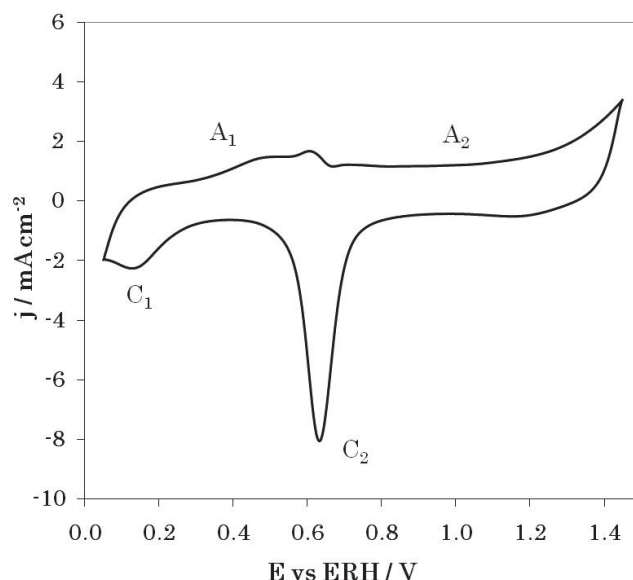


Figure 21 – Voltammogramme du catalyseur Pd/C en milieu alcalin.

($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 M NaOH, $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Le voltammogramme obtenu en milieu alcalin pour le catalyseur Pd/C montre l'allure typique d'un voltammogramme de palladium présentant une surface polyorientée. Lors de la variation positive de potentiel, la région A₁ représente la désorption de l'hydrogène qui est absorbé et/ou adsorbé par les nanoparticules de palladium [137]. Plusieurs pics de courant se trouvent dans cette région de potentiel et sont attribués à la désorption de l'hydrogène sur les diverses faces cristallines exposées [138]. Pour les potentiels plus élevés, le domaine A₂ traduit l'oxydation de la surface de palladium selon la réaction [139] :



En milieu alcalin, il semble plus probable que l'oxydation de la surface de palladium se produise par l'adsorption de l'espèce OH issue des ions OH⁻ de l'électrolyte [140].



La réaction (33) peut impliquer deux étapes, en passant par la structure Pd-OH_{ads} qui subit ensuite une oxydation supplémentaire pour produire le PdO à la surface des nanoparticules [140]. L'épaisseur de l'oxyde formé augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué à l'électrode. Pour les potentiels plus élevés, des oxydes de palladium d'ordre supérieur Pd⁴⁺ et Pd⁶⁺ se forment, accompagnés par la dissolution des ions métalliques et par un dégagement d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau.

Lors de la variation négative du potentiel, un pic de courant C₂ apparaît. Il correspond à la réduction des oxydes de surface formés dans la zone A₂ lors de la variation positive de potentiel. Pour les potentiels inférieurs à 0,4 V, l'hydrogène s'adsorbe sur la surface du palladium et/ou s'absorbe dans sa maille cristalline ce qui produit le pic de courant négatif C₁. Si le potentiel diminue vers des valeurs encore plus négatives, l'eau se décompose pour former du dihydrogène et l'absorption d'hydrogène dans la maille cristalline du palladium s'intensifie.

La surface active du catalyseur Pd/C a été déterminée par une méthode électrochimique basée sur la mesure de la charge électrique mise en jeu lors de la réduction des oxydes du type PdO formés à la surface des nanoparticules pendant la variation positive de potentiel (zone indiquée par C₂ sur la Figure 21) [140]. Cette méthode est couramment employée lorsque la surface à caractériser est composée de palladium, car *à contrario* de ce qui se passe avec le platine, la complexité de l'interaction entre le palladium et l'hydrogène, notamment son absorption au sein de la maille cristalline, rend impraticable la quantification de la charge liée à la désorption de l'hydrogène pour le calcul de la surface active.

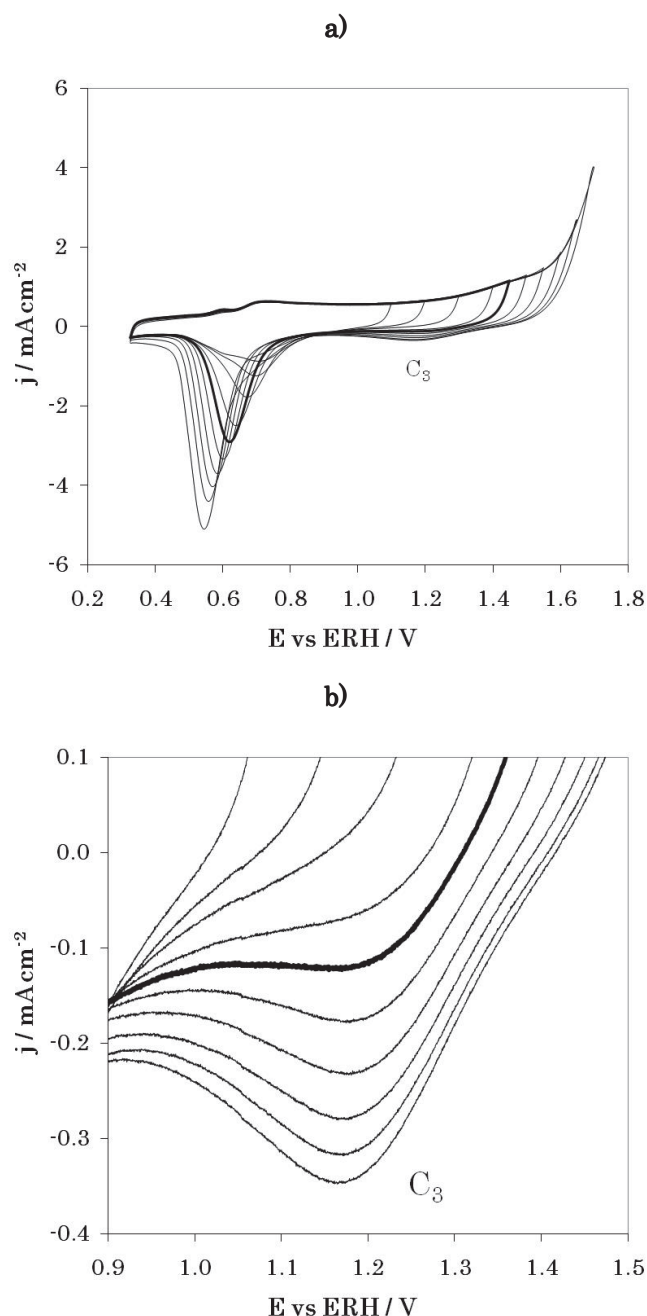


Figure 22 – a) Voltammogrammes en milieu support enregistrés sur le catalyseur Pd/C avec différentes valeurs de $E_{\max}$; b) zoom sur la zone de potentiel correspondant à la réduction de PdO_2 . ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $0,1 \text{ M NaOH}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Pour pouvoir utiliser la charge électrique mise en jeu lors de la réduction du PdO en Pd métallique il faut déterminer le potentiel maximum à appliquer à l'électrode lors de la variation positive de potentiel pour faire uniquement croître une monocouche de PdO sur la surface des nanoparticules.

Dans la littérature, plusieurs valeurs de potentiel à partir desquelles la formation des oxydes d'ordre supérieur (PdO_2) se produit sur des électrodes de palladium massif sont

proposées : 480 mV vs Hg/HgO [140], 500 mV vs Hg/HgO [141] et 650 mV vs ESH [142]. Ces valeurs correspondent à un domaine de potentiel situé entre 1,4 V et 1,48 V vs ERH.

Une expérience a été effectuée afin de vérifier le potentiel pour lequel se produit la formation des oxydes du type PdO_2 sur le catalyseur Pd/C synthétisé. Selon Grdeń et al. [140], le courant associé au pic C_3 présenté sur la Figure 22 correspond à la réduction des oxydes du type PdO_2 en PdO. La valeur de la borne positive de potentiel (E_{max}) a été variée lors des cycles voltammétriques pour déterminer la valeur de E_{max} à partir de laquelle apparaît le pic C_3 . Les résultats sont présentés sur la Figure 22. Celle-ci permet de vérifier que le pic C_3 apparaît lorsque E_{max} est supérieur à 1,45 V vs ERH (courbe en trait noir épais dans la Figure 22).

L'intégration du courant dans la zone de potentiel indiquée par C_2 sur la Figure 21, correspond à la charge $Q_{\text{échangée}}$, après correction par la vitesse de variation de potentiel, comme indiqué dans l'équation (26). En considérant que la valeur de $424 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ correspond à la densité de charge associée à la réduction d'une monocouche de PdO en Pd ($Q_{\text{monocouche}}$) [140], une surface active spécifique du catalyseur Pd/C de $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a été estimée.

1.2 – L'or

L'analyse par ATG/ATD du catalyseur Au/C a indiqué que la charge métallique supportée sur le carbone est de 39% en masse. La caractérisation par MET permet de vérifier que les nanoparticules ont une forme sphérique et que la dissémination sur l'ensemble du support est homogène (Figure 23).

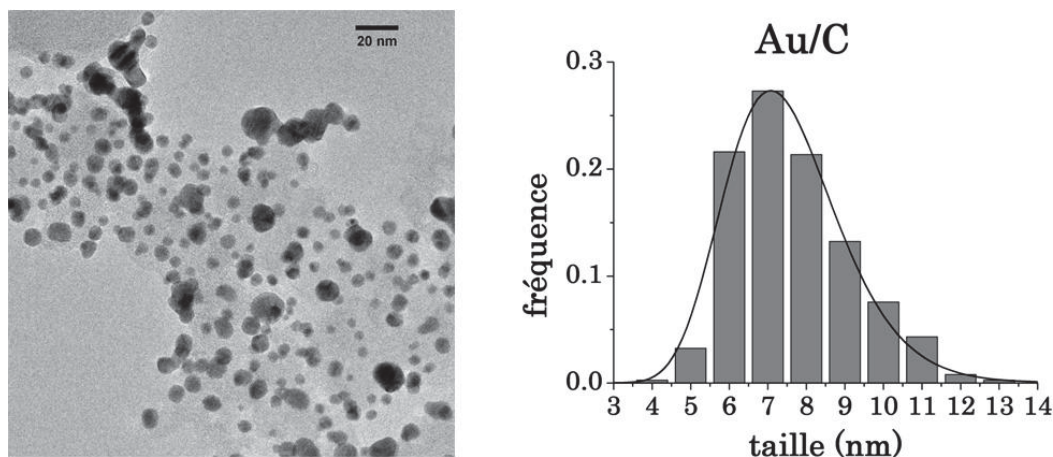


Figure 23 – Cliché MET et distribution de la taille des particules du catalyseur Au/C.

La taille moyenne des particules, déterminée en considérant seulement celles isolées sur les images de microscopie, est de 7,4 nm. Cependant, des agglomérats et des particules de taille supérieure à 20 nm sont présents et n'ont pas été considérés ni pour le calcul de la taille moyenne ni pour la distribution de taille présentée sur la Figure 23.

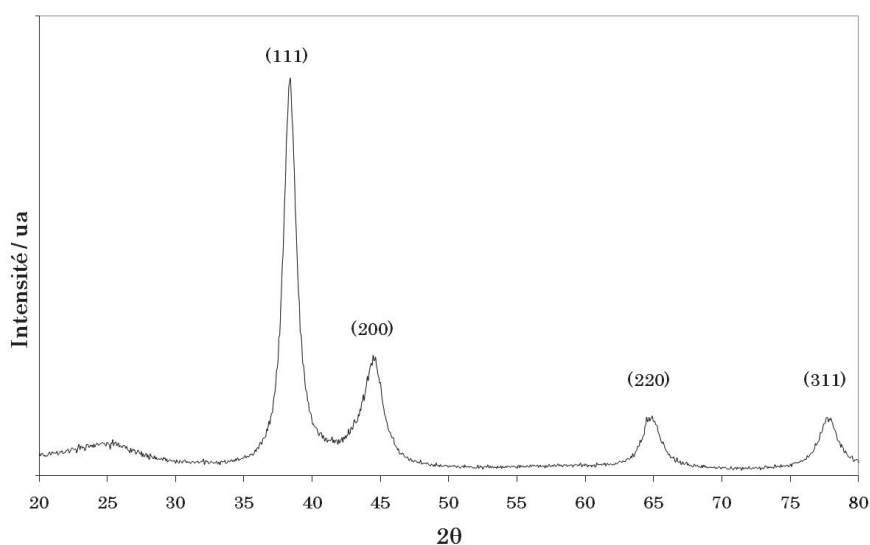
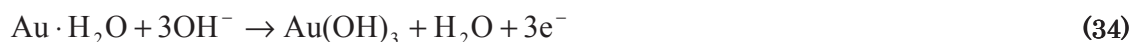


Figure 24 – Spectre de DRX du catalyseur Au/C.

Le diffractogramme obtenu sur le catalyseur Au/C (Figure 24) montre que les nanoparticules ont la structure cfc de l'or métallique. Le paramètre de la maille cristalline des nanoparticules d'or est de 4,067 Å. Cette valeur est en accord avec la valeur déterminée sur l'or massif (4,069 Å) confirmant que les nanoparticules ont une structure similaire à celle de l'or métallique.

Le voltammogramme obtenu en milieu alcalin sur le catalyseur Au/C permet de confirmer que l'adsorption/désorption de l'hydrogène ne se produit pas sur ce matériau, au contraire de ce qui se passe sur le palladium et sur le platine (Figure 25).

Pour les potentiels les plus élevés, le voltammogramme montre deux pics principaux d'oxydation. Le courant associé à la zone A₁, enregistré lors de la variation positive de potentiel, correspond à l'oxydation de la surface d'or [143]:



La surface oxydée est réduite lors de la variation négative du potentiel, produisant le courant correspondant au pic C₁. Dans la zone appelée de double couche, indiquée par les zones A₀ et C₀ sur la Figure 25, on note l'existence de faibles densités de courant pour les potentiels supérieurs à 0,4 V. Le courant d'oxydation A₀ est lié à l'adsorption des ions OH⁻ à la surface de l'or. Cette réaction se produit en milieu alcalin dès les faibles potentiels, comme cela a déjà été mis en évidence par plusieurs auteurs [144,145]. Ce courant ne peut pas être attribué à l'oxydation/réduction des groupes quinone/hydroquinone qui se trouvent aux extrémités des plans de graphène dans le carbone Vulcan XC 72.



L'oxydation des fonctions hydroquinone en quinone (Q) est représentée par l'équation (35). Cette réaction se produit en milieu acide, mais en milieu fortement alcalin, la faible densité d'ions H⁺ dans l'électrolyte ne la rend pas favorable [146]. De plus, Andreas et Conway [146] ont montré que le voltammogramme du carbone graphite en milieu alcalin ne présente pas de pics liés à des réactions d'oxydoréduction bien définis entre 0 V et 1 V vs ERH, contrairement à ce qui se passe en milieu acide. Pour les potentiels inférieurs à 0,4 V vs ERH, le voltammogramme du catalyseur Au/C présente le signal capacitif typique du carbone.

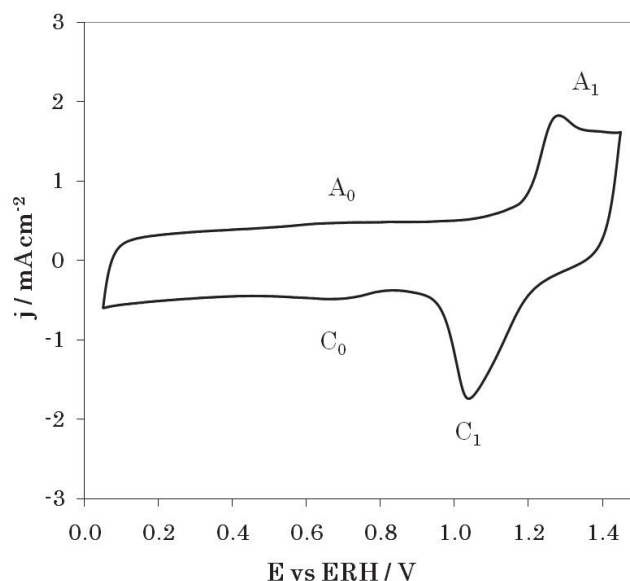


Figure 25 – Voltammogramme du catalyseur Au/C en milieu alcalin.

($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 M NaOH , $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

La surface active du catalyseur Au/C a été calculée en déterminant la charge échangée lors de la réduction des oxydes formés à la surface de l'or (zone C_1). Selon Kahyaoglu [147], une charge de $300 \mu\text{C.cm}^{-2}$ est mise en jeu lors de l'oxydation de la surface d'or en milieu alcalin quand la borne supérieure E_{max} est fixée à $1,45 \text{ V vs ERH}$.

En considérant la charge électrique correspondant au pic C_1 , la surface active spécifique de ce catalyseur, calculée par l'équation (27) a été estimée à $13 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

1.3 – Le platine

Le platine reste un des matériaux de référence pour l'électrocatalyse. De ce fait, un catalyseur du type Pt/C a été synthétisé, même si l'objectif de ces travaux de thèse est le développement de catalyseurs sans ou à faible teneur en platine.

La caractérisation de ce matériau par microscopie électronique a montré que les nanoparticules ont une taille moyenne de $5,3 \text{ nm}$ et sont distribuées de façon homogène sur le support (Figure 26). On remarque la présence d'agglomérats qui semblent être formés par des ensembles de particules. L'ATG a montré que la charge métallique sur le support est de 37% en masse pour une charge nominale de 40% .

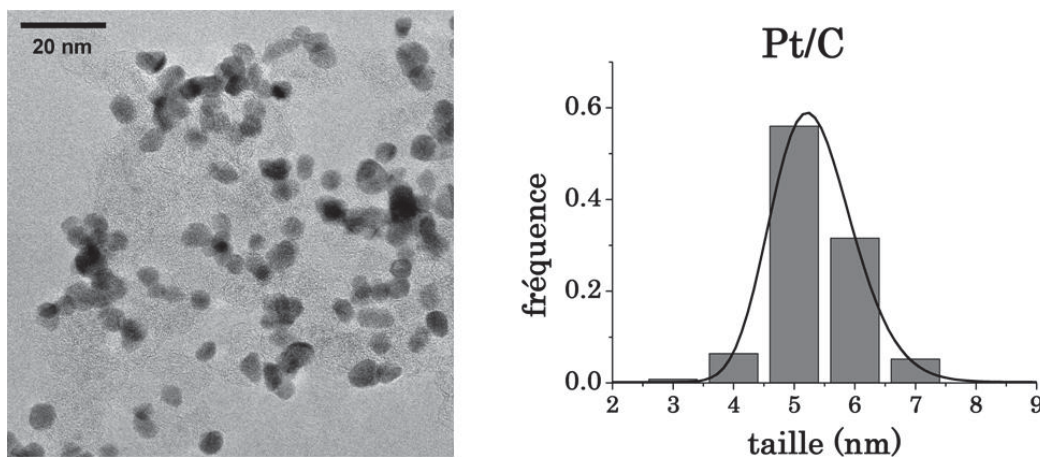


Figure 26 – Cliché MET et distribution de la taille des particules du catalyseur Pt/C.

Le diffractogramme obtenu pour le catalyseur Pt/C montre que les nanoparticules ont la structure cfc du platine métallique (Figure 27). Le paramètre de la maille cristalline des nanoparticules de platine est légèrement supérieur à celui du platine massif (3,924 Å).

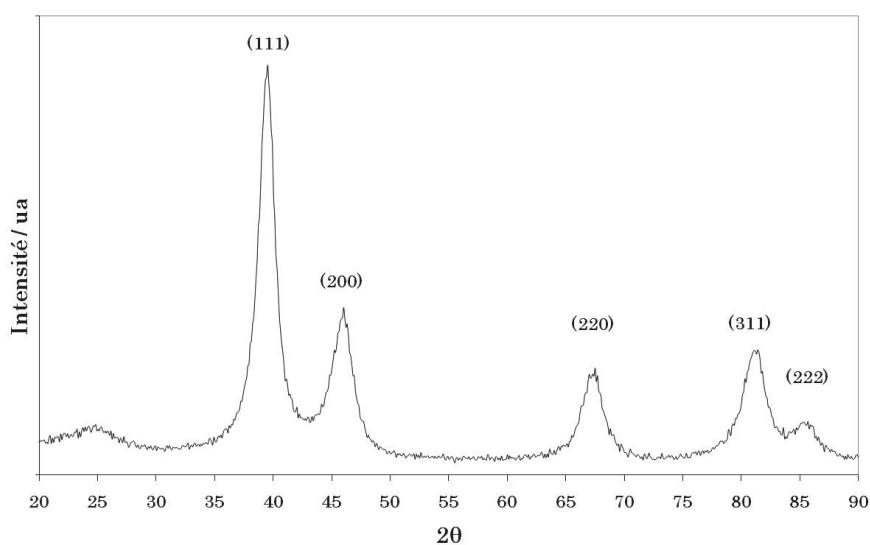


Figure 27 – Spectre de DRX du catalyseur Pt/C.

Le voltammogramme enregistré sur le catalyseur Pt/C en milieu alcalin (Figure 28) est caractéristique d'une surface de platine polyorientée. La zone A₁ représente la désorption de l'hydrogène adsorbé lors de la variation négative de potentiel (zone C₁) [118,147]. L'adsorption/désorption de l'hydrogène sur la surface du platine se produit en milieu alcalin pour les potentiels inférieurs à 0,5 V vs ERH.

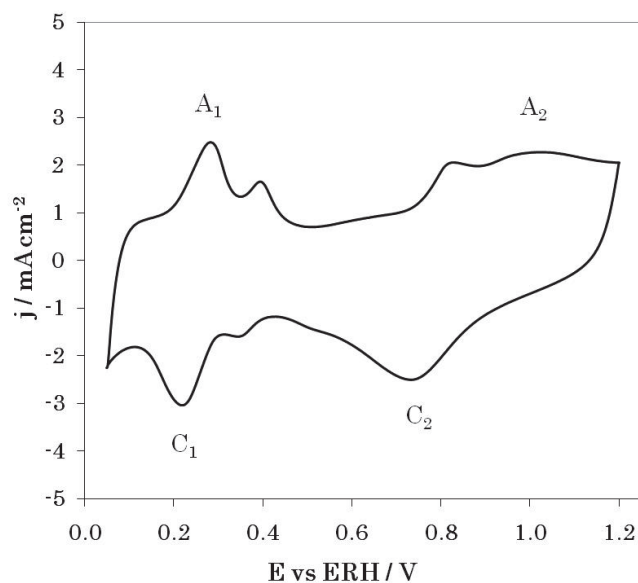


Figure 28 – Voltammogramme du catalyseur Pt/C en milieu alcalin.
 ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 M NaOH , $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Le courant d'oxydation A_2 correspond à l'oxydation de la surface du platine en PtO . L'oxyde de surface est réduit lors de la variation négative du potentiel, produisant le pic de courant C_2 .

La surface active du catalyseur Pt/C a été déterminée en considérant la charge électrique mise en jeu lors de l'adsorption/désorption de l'hydrogène sur la surface des nanoparticules de platine.



La coulométrie théorique associée à cette réaction (équation (36)) est fonction de la structure de la surface [148,149]. Pour une structure Pt (111) il y a $1,5 \times 10^{15}$ atomes par centimètre carré, ce qui représente une charge de $240 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$. Le même raisonnement est fait pour les plans Pt (100) et Pt (110), ce qui permet d'obtenir une charge théorique de $225 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$ et $147 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$, respectivement. Pour une surface polycristalline de platine, la valeur de la densité de charge associée à la réaction (36) est obtenue par pondération des valeurs données précédemment, en tenant compte de la proportion des différentes faces cristallines. Une densité de charge de $210 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$ est ainsi obtenue. Cette valeur est celle habituellement considérée dans la littérature pour le platine polycristallin [150,151].

Considérant la charge électrique correspondant au pic C_1 , la surface active spécifique de ce catalyseur, calculée par l'équation (27) est de $23 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

1.4 – Résumé des caractérisations physicochimiques des catalyseurs monométalliques

L'analyse thermogravimétrique a permis de vérifier qu'après la combustion totale du support carboné, le rapport massique entre le métal et le carbone correspondait à la valeur nominale de 40%. Ceci indique que les cations métalliques ont été réduits au cours de la synthèse produisant les nanoparticules métalliques.

Tableau 4 – Données de caractérisations physicochimiques des catalyseurs monométalliques.

	Pd	Au	Pt
ATD-ATG [% en masse]	36	39	37
DRX			
Paramètre de maille calculé [nm]	0,3938	0,4067	0,3942
Paramètre de maille massif [nm]	0,3891	0,4069	0,3924
MET			
Diamètre moyen [nm]	4,0	7,4	5,3
Surface active [m ² .g ⁻¹]	30	13	23

La mesure du diamètre moyen des nanoparticules par MET a montré que les nanoparticules de palladium ont la taille moyenne la plus petite parmi les trois catalyseurs monométalliques synthétisés.

Les résultats obtenus pour le calcul de la surface active des catalyseurs par l'analyse des réactions électrochimiques qui se produisent lors de l'oxydation/réduction de la surface (cas du palladium et de l'or) ou de l'adsorption/désorption d'hydrogène (cas du platine) sont cohérents avec le diamètre moyen obtenu par l'analyse des clichés issus de la microscopie. En considérant que les nanoparticules ont une forme sphérique, la surface active est inversement proportionnelle au diamètre des particules.

L'analyse des poudres catalytiques par DRX a montré que les nanoparticules ont la structure cfc des métaux correspondants. Dans le cas du palladium, la valeur du paramètre de la maille cristalline est supérieure à celle trouvée pour la maille du Pd massif. Ceci est probablement lié à l'absorption d'hydrogène par le métal lors de la synthèse des nanoparticules, même si la taille des entités métalliques semble avoir un effet sur le paramètre de maille [134]. Toutefois, la désinsertion par cyclage voltammétrique de l'hydrogène absorbé dans la maille du palladium est réversible [152] ce qui doit permettre l'élimination de la relaxation du réseau cristallin du palladium quand l'hydrogène y est inséré.

2 – L'électrooxydation du glycérol sur les catalyseurs monométalliques

L'activité électrocatalytique des matériaux synthétisés vis-à-vis de l'électrooxydation du glycérol en milieu alcalin a été évaluée par voltammétrie. Pour mieux comprendre les courbes de polarisation obtenues, des expériences de spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* ont été également menées. Celles-ci ont permis de déterminer les intermédiaires réactionnels et de proposer une première approche concernant la voie réactionnelle selon la nature du catalyseur et du potentiel appliqué à l'électrode. La discussion sur l'activité catalytique tient compte des résultats obtenus par les deux méthodes de caractérisation (voltammétrie et spectroscopie IR)

Tableau 5 – Nombre d'onde des bandes d'absorption infrarouge pour les produits d'oxydation du glycérol [153].

Bande d'absorption	Nombre d'onde [ν]	Groupe fonctionnel
A	1145 cm^{-1}	Liaison C–O (aldéhydes ou alcools)
B	1225 cm^{-1}	Liaison C–O (aldéhydes ou alcools)
C	1310 cm^{-1}	Liaison C–O (glycéraldéhyde ou ion glycérate)
D	1335 cm^{-1}	dihydroxyacétone
E	1385 cm^{-1}	Liaison COO^- (ion carboxylate)
F	1575 cm^{-1}	Liaison COO^- (ion carboxylate)
G	1350 cm^{-1}	Ion hydroxypyruvate

Les bandes d'absorption infrarouge des produits issus de la réaction d'oxydation du glycérol sont données dans le Tableau 5. Cependant, il est important de remarquer qu'à cause de la symétrie de la molécule de glycérol, la différenciation entre les bandes d'absorption de l'ion glycérate et celles de l'ion tartronate n'est pas triviale par cette technique. Pour accéder au mécanisme complet de la réaction, l'analyse des produits de réaction par chromatographie liquide à haute performance a aussi été effectuée. Les résultats et la discussion sur le mécanisme seront présentés dans le chapitre V.

2.1 – Le palladium : catalyseur Pd/C

La courbe de polarisation obtenue avec le catalyseur Pd/C est présentée sur la Figure 29. La vague d'oxydation démarre à environ 0,5 V vs ERH et la valeur maximale du courant d'oxydation est atteinte à 0,85 V vs ERH. Il est possible de constater par la suppression du courant de désorption de l'hydrogène que le glycérol s'adsorbe sur la surface catalytique dès les bas potentiels. L'analyse de l'allure de la courbe de polarisation montre que la vague d'oxydation présente deux zones cinétiquement différentes.

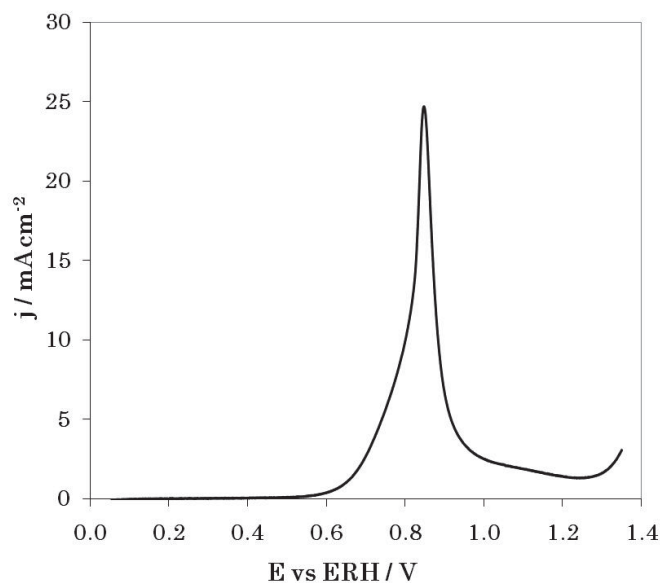


Figure 29 – Courbe de polarisation de l'oxydation du glycérol, obtenue lors du troisième cycle voltammétrique sur le catalyseur Pd/C.

($\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $0,1 \text{ M}$ glycérol, 1 M NaOH , $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Après la zone d'activation, une première vague d'oxydation se produit entre 0,6 et 0,8 V vs ERH. Puis, entre 0,8 et 0,85 V vs ERH la vitesse de la réaction d'oxydation augmente rapidement en produisant un pic de courant très prononcé. Ce fait indique que le mécanisme de l'oxydation du glycérol sur le palladium est complexe. Pour les potentiels supérieurs à 0,9 V vs ERH le catalyseur se désactive en raison de la formation d'oxydes à la surface.

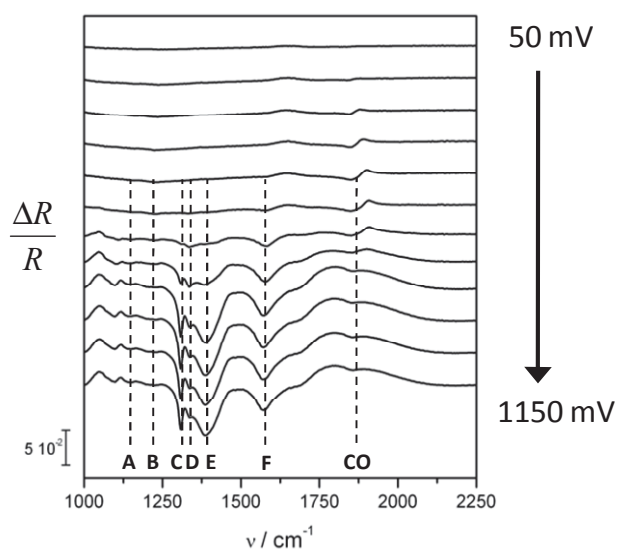
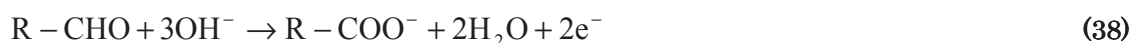
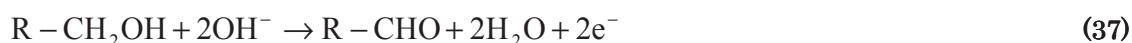


Figure 30 – Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur Pd/C entre 0,05 V et 1,2 V vs ERH ($\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$, $0,1 \text{ M}$ glycérol, 1 M NaOH , $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

La Figure 30 présente les spectres infrarouge de réflexion *in situ* obtenus lors de l'oxydation du glycérol sur une électrode de palladium. Un spectre a été enregistré tous les 100 mV. L'analyse de ces spectres montre que les premières bandes d'absorption dans la zone des nombres d'onde compris entre 1000 et 2000 cm⁻¹ apparaissent dès 650 mV vs ERH. La présence des bandes D et F, attribuées au composé dihydroxyacétone et à la liaison COO⁻ de l'ion glycérate, semble indiquer que, d'une part la première étape de l'oxydation du glycérol sur le palladium peut faire intervenir les espèces dihydroxyacétone et glycéraldéhyde (bandes d'absorption A et B), et d'autre part, que le produit majoritaire de la réaction à bas potentiels est l'ion glycérate, ce qui est confirmé par l'apparition des bandes C et E pour les potentiels immédiatement supérieurs. L'équilibre entre les deux espèces dihydroxyacétone et glycéraldéhyde lors de la première étape d'oxydation du glycérol a déjà été proposé par divers auteurs [154,155]. En fait, l'oxydation d'une fonction alcool primaire en carboxylate doit faire intervenir la fonction aldéhyde correspondante, comme intermédiaire réactionnel (équation (38)), ou comme produit final de la réaction (équation (37)) :



La détection par spectroscopie infrarouge de la présence de glycéraldéhyde, soit comme intermédiaire, soit comme produit de réaction est rendu difficile par la superposition des bandes d'absorption infrarouge correspondant à cette espèce avec celles des ions carboxylate. Cependant, la détection des bandes A et B semble indiquer la présence de cette espèce adsorbée en surface dès le début de l'électrooxydation du glycérol. Les ions carboxylate issus de l'oxydation des ions glycérate sont difficiles à détecter par cette technique de spectroscopie. La bande F, présente à 1575 cm⁻¹ est typique de ces produits (ions glycérate, tartronate et mesoxalate) qui représentent chacun un niveau d'oxydation différent d'une molécule de glycérol, avec l'échange de 4, 8 et 10 électrons respectivement. Les ions mesoxalate représentent le degré d'oxydation maximum sans rupture de la liaison C–C.

Une bande d'absorption est observable à 1900 cm⁻¹, laquelle est attribuée à l'adsorption de CO ponté [156] à la surface du palladium ; l'observation de cette bande infrarouge indique que la rupture de la liaison C–C se produit dès les bas potentiels sur ce catalyseur. Cela est également lié à la disparition de la zone hydrogène sur le voltammogramme d'oxydation du glycérol sur le catalyseur Pd/C.

Les deux bandes d'absorption positives, situées entre 1000 et 1100 cm⁻¹ correspondent à la consommation du glycérol lors de la réaction d'oxydation.

2.2 – L'or : catalyseur Au/C

L'électrooxydation du glycérol sur le catalyseur Au/C, composé par des nanoparticules polycristallines d'or, débute à un potentiel identique à celui obtenu sur le palladium (Figure 31). Ce fait est intéressant car l'or est un matériau qui ne montre pas d'activité pour cette réaction en milieu acide.

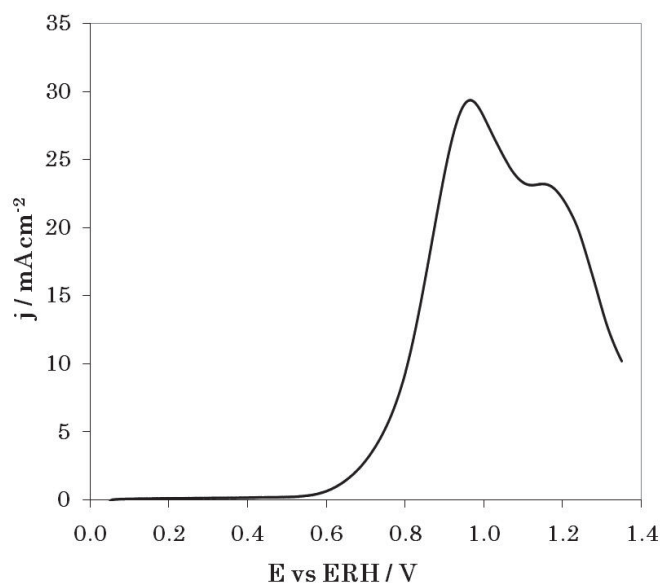


Figure 31 – Courbe de polarisation lors de l'oxydation du glycérol, obtenue lors du troisième cycle voltammétrique sur le catalyseur Au/C

($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $0,1 \text{ M}$ glycérol, 1 M NaOH , $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Beden et al. [144] ont attribué le changement radical de l'activité électrocatalytique de la surface d'or vis-à-vis de l'oxydation du glycérol en milieu alcalin par rapport au milieu acide, à la formation d'une sous monocouche de groupes hydroxyle adsorbés sur la surface de ce matériau. Comme il a été indiqué lors de la caractérisation physicochimique de ce catalyseur et dans l'étude bibliographique concernant l'oxydation des alcools sur l'or en milieu alcalin, l'adsorption des groupes hydroxyle peut se produire à la surface de ce matériau dès $0,4 \text{ V vs ERH}$. La réaction d'électrooxydation se poursuit jusqu'à des potentiels supérieurs à $1,2 \text{ V vs ERH}$ et le catalyseur se désactive lorsque la surface d'or s'oxyde.

L'analyse des spectres SPAIRS présentés sur la Figure 32 (un spectre tous les 100 mV) permet de vérifier que le mécanisme d'oxydation du glycérol sur l'or semble être différent de celui observé sur le catalyseur Pd/C. Les bandes C et F apparaissent à plus bas potentiel, à environ 650 mV vs ERH , et correspondent aux premiers intermédiaires réactionnels ou

produits de réaction. La présence de la bande E, située à 1385 cm^{-1} , est aussi visible dès les bas potentiels.

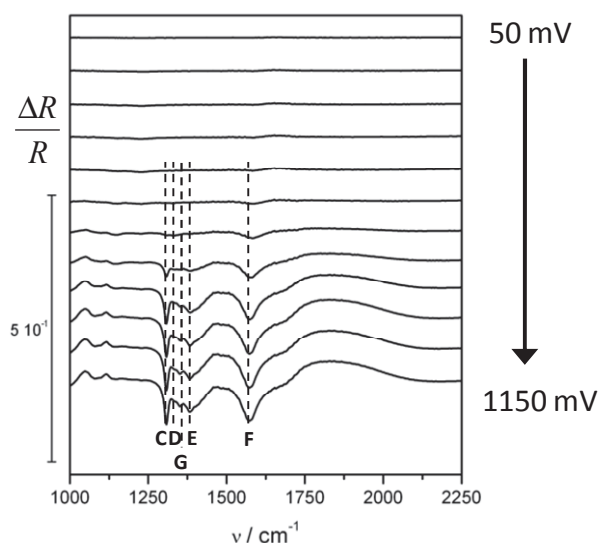
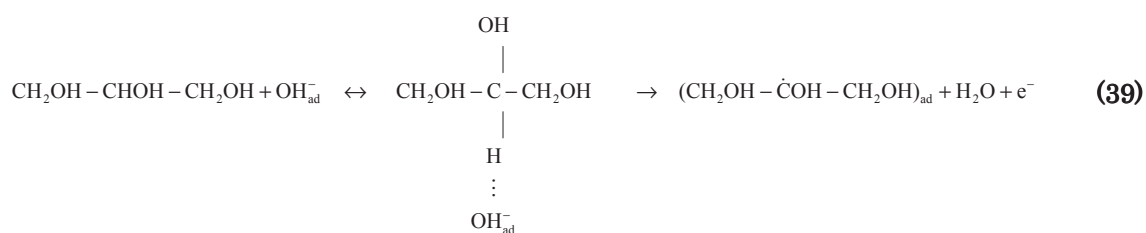


Figure 32 – Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur Au/C entre 0,05 V et 1,2 V vs ERH ($\nu = 1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Les bandes D et G apparaissent pour des densités de courant plus importantes. La présence de ces deux bandes indique que la fonction alcool secondaire du glycérol est oxydée. Néanmoins, l'apparition des bandes C et F dès le début de l'oxydation semble indiquer que la première étape réactionnelle est l'oxydation d'une des fonctions alcool primaires. Par ailleurs, Avramov-Ivić et al. [56] ont proposé que l'adsorption du glycérol sur une surface du type Au (100) puisse se faire par l'hydrogène lié à l'atome de carbone portant la fonction alcool secondaire, suivi par une étape de déshydrogénation :



Cependant, même si cette réaction se produit, aucune preuve n'a pu être avancée par l'analyse des spectres de spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ*. Les auteurs font aussi référence à d'autres travaux dans lesquels il est indiqué que les produits majoritaires de l'oxydation du glycérol sur l'or massif en électrolyte alcalin, détectés par chromatographie, sont le glycéraldéhyde, l'acide tartronique et l'acide glyérique. Cela indique que la voie réactionnelle A (Figure 8) doit être favorisée. En supposant que la

première étape de réaction est celle décrite par l'équation (39), l'oxydation de la fonction alcool secondaire devrait se produire d'avantage.

La première étape réactionnelle sur ce catalyseur semble être complexe et l'instabilité des intermédiaires formés peut conduire à l'oxydation du glycérol selon diverses voies réactionnelles. De plus, comme cela a déjà été abordé lors de la partie bibliographique, l'oxydation électrocatalytique des alcools sur l'or en milieu alcalin est une réaction très sensible à la structure cristalline de la surface. Or, les nanoparticules qui composent ce catalyseur sont polycristallines, ce qui peut induire plusieurs chemins réactionnels pour la réaction d'oxydation (les voies A et B présentées sur la Figure 8).

Puisque la structure cristalline de la surface de l'or induit un changement non négligeable de l'activité électrocatalytique, l'étude de la sélectivité en fonction de la structure de surface pourrait mener à l'amélioration de la compréhension de cette réaction, mais une telle étude sort de la thématique des travaux de thèse présentés ici.

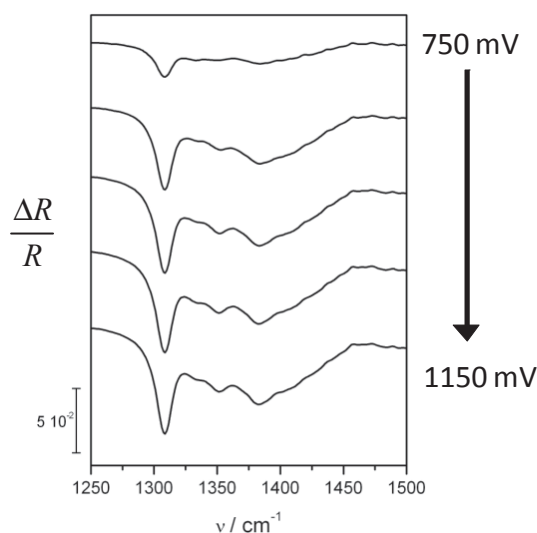


Figure 33 – Détail des spectres SPAIRS obtenus lors l'oxydation du glycérol sur le catalyseur Au/C ($v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

La détection de la bande G à 1350 cm^{-1} est le signe de la formation des ions hydroxypyruvate. La production de cette espèce possède un intérêt important car sa valeur commerciale est très élevée (Tableau 2).

L'analyse des spectres de la Figure 33 permet de constater l'apparition simultanée des bandes à 1330 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} , attribuées respectivement à l'espèce dihydroxyacétone et à l'ion hydroxypyruvate. Cela montre que la fonction alcool secondaire est oxydée. Cependant, la première étape d'oxydation met probablement en jeu les ions glycérate et la formation du glycéraldéhyde comme intermédiaires (équations (37) et (38)). L'équilibre entre cette dernière espèce et la dihydroxyacétone [154,155] peut conduire à l'oxydation de l'alcool secondaire pour former l'espèce cétone, produisant la bande G.

En outre, l'oxydation d'une molécule de glycérol en ion hydroxypyruvate semble dépendre du potentiel appliqué à l'électrode ; cette réaction est le produit d'une oxydation en plusieurs étapes. Cela justifie le fait que l'apparition de la bande G soit accompagnée par la présence des bandes C, D, E et F. La production des ions hydroxypyruvate peut être attribuée à l'oxydation de l'espèce dihydroxyacétone ou des ions glycérate.

2.3 – Le platine : catalyseur Pt/C

La courbe de polarisation obtenue lors de l'oxydation du glycérol sur le catalyseur Pt/C est présentée sur la Figure 34. La vague d'oxydation du glycérol démarre à environ 0,4 V vs ERH et la valeur maximale du courant d'oxydation est atteinte à environ 0,8 V vs ERH, ensuite pour des valeurs de potentiels supérieures, le courant chute à cause de l'oxydation de la surface du platine. Il semble que l'oxydation du glycérol sur le platine se produise lorsque les groupements hydroxyle s'adsorbent en surface [57,59].

Pour les potentiels plus élevés, un autre pic de courant apparaît à 1,1 V vs ERH. Ce pic de courant a été observé par Avramov-Ivić et al. [57] sur une surface du type Pt (110) mais n'apparaît pas sur les surfaces Pt (111) et Pt (100).

La suppression de la zone de désorption de l'hydrogène indique, comme dans le cas d'un catalyseur à base de palladium, que le glycérol s'adsorbe sur la surface métallique dès les bas potentiels.

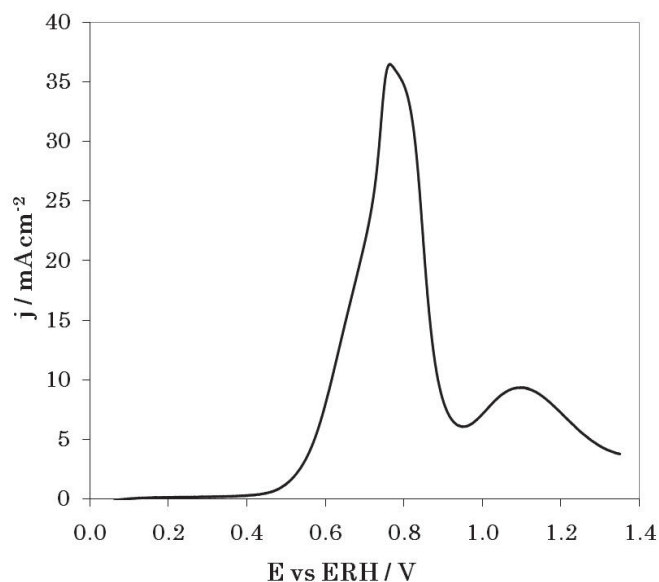


Figure 34 – Courbe de polarisation lors de l'oxydation du glycérol, obtenue lors du troisième cycle voltammétrique sur le catalyseur Pt/C

($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

L'analyse des intermédiaires réactionnels par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* (Figure 35, un spectre tous les 100 mV) montre que le mécanisme de la réaction

d'oxydation catalysée par le platine est identique à celui observé sur le palladium. Néanmoins, les bandes d'absorption A, B et F apparaissent à plus bas potentiels.

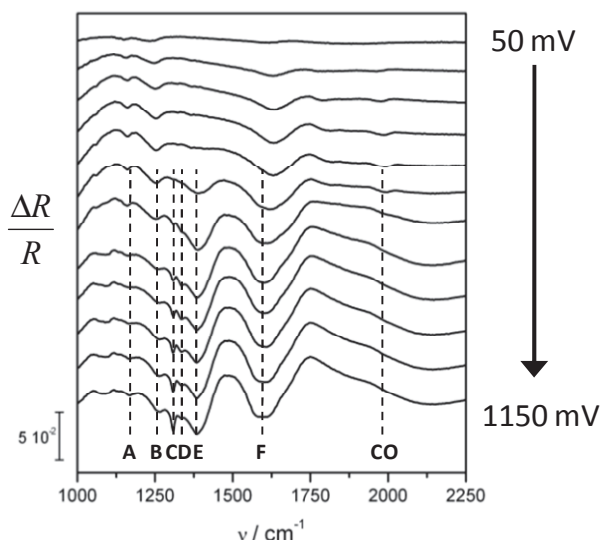


Figure 35 – Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur Pt/C entre 0,05 V et 1,2 V vs ERH ($\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20^\circ\text{C}$).

L'apparition des bandes A et B dès les faibles potentiels indique que la première étape d'oxydation du glycérol sur ce catalyseur est la formation de l'espèce glycéraldéhyde suivie par la production d'ion carboxylate comme l'indique la présence de la bande F. Cependant, l'absence de courant électrique pour les potentiels inférieurs à 0,4 V vs ERH (Figure 34) suggère que cette étape est une adsorption accompagnée d'une déshydrogénation du glycérol sans désorption du glycéraldéhyde qui n'est alors qu'un intermédiaire réactionnel.

Les spectres enregistrés à 450 et 550 mV montrent l'apparition de la bande E à 1385 cm^{-1} . Ceci indique la production d'une espèce carboxylate. Dans ce domaine de potentiel, on observe aussi le déplacement de la bande F vers des valeurs plus faibles du nombre d'onde. Cela semble indiquer la présence d'une fonction carboxylate différente de celle qui a été détectée à plus bas potentiels.

Pour les potentiels plus élevés, les bandes C et D sont détectées, indiquant la production d'une fonction carboxylate et de la dihydroxyacétone, respectivement (voir Figure 37 pour une analyse détaillée). Pourtant, le mécanisme qui mène à la formation de l'espèce cétone n'est pas clair. La production de cette espèce peut se faire par l'oxydation directe de l'alcool secondaire du glycérol ou bien par un équilibre chimique en milieu alcalin entre le glycéraldéhyde formé comme intermédiaire et cette espèce dihydroxyacétone.

Comme il a été préalablement observé sur le palladium, l'oxydation du glycérol sur le platine implique aussi la dissociation de cette molécule, la bande vers 2000 cm^{-1} étant attribuée à la formation de CO linéairement adsorbé à la surface du platine.

2.4 – Résumé de l'activité des catalyseurs monométalliques pour l'électrooxydation du glycérol en milieu alcalin.

Le catalyseur Pt/C est le plus actif vis-à-vis de l'oxydation du glycérol en milieu alcalin, présentant un potentiel de début de la vague d'oxydation environ 0,2 V plus tôt que les catalyseurs Pd/C et Au/C, ainsi que le montre la Figure 36. La réaction d'électrooxydation est dépendante de l'adsorption des groupements hydroxyle sur la surface. Ce fait est déterminant pour justifier l'écart d'activité entre le palladium et le platine. La désorption de l'hydrogène de la surface du palladium se produit à des potentiels plus élevés que sur le platine (pics A₁ sur la Figure 21 et la Figure 28). A cause de cela, la surface métallique n'est pas accessible pour l'adsorption des ions hydroxyle. Ceci engendre un écart de potentiel entre la formation des structures PdOH_{ads} et PtOH_{ads} ce qui conduit à une différence considérable pour le potentiel de début d'oxydation du glycérol entre le palladium et le platine.

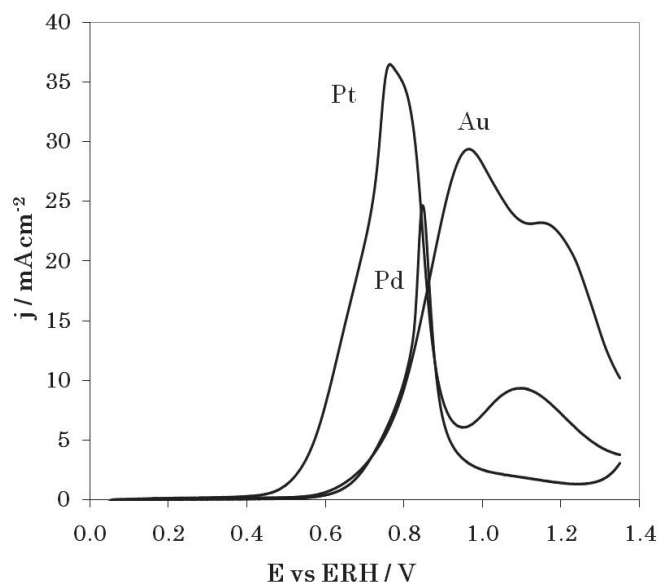


Figure 36 – Comparaison de l'activité catalytique pour l'oxydation du glycérol, sur les catalyseurs Pd/C, Au/C et Pt/C

($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

L'électrooxydation du glycérol se produit sur le catalyseur Au/C au même potentiel que celui sur Pd/C. Comme discuté précédemment, la formation d'une sous monocouche de groupements hydroxyles en milieu alcalin a lieu à bas potentiel sur certaines structures cristallines de l'or. Cette étape est décisive pour que l'oxydation des alcools se produise sur l'or et justifie la différence entre l'activité de ce matériau en milieu acide et en milieu alcalin. Les trois catalyseurs se désactivent lorsque leur surface est oxydée.

En ce qui concerne la sélectivité de ces matériaux vis-à-vis de l'électrooxydation du glycérol, le mécanisme réactionnel est identique sur le palladium et sur le platine, même si la réaction démarre 0,2 V plus tôt sur ce dernier catalyseur. La comparaison des spectres de réflexion infrarouge entre 1200 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} obtenus sur ces catalyseurs (Figure 37) permet de confirmer cela. La formation de l'espèce dihydroxyacétone est accompagnée par l'apparition d'une bande à 1310 cm^{-1} typique des fonctions glycéraldéhyde ou carboxylate.

L'oxydation des fonctions alcool primaires est la voie réactionnelle préférentielle sur ces catalyseurs. Cependant, l'identification des différents molécules carboxylées (ions glycérate, tartronate et mesoxalate), qui peuvent être produites lors de l'oxydation du glycérol, n'est pas possible par la technique de spectroscopie infrarouge *in situ*. Pour contourner ce problème, l'analyse des produits de réaction par chromatographie liquide à haute performance a été effectuée et les résultats seront présentés dans le chapitre V.

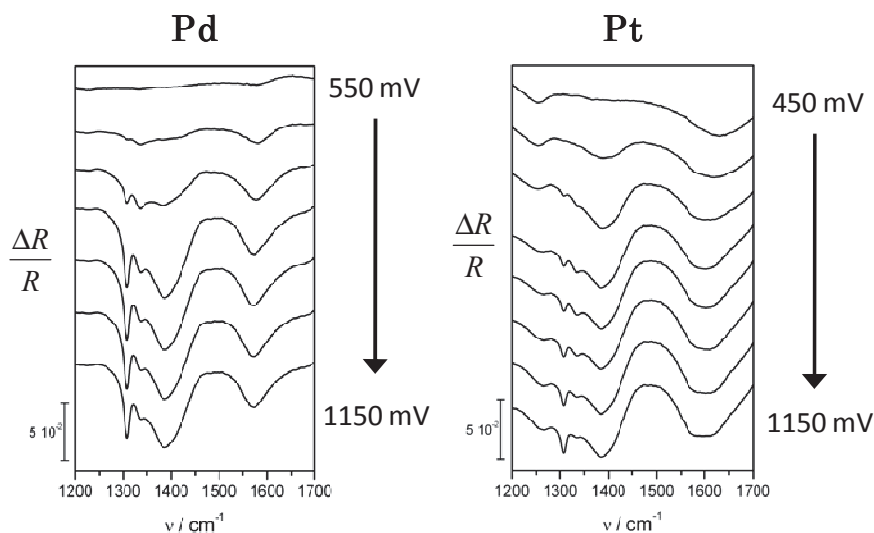


Figure 37 – Comparaison des bandes d'absorption infra rouge détectées entre 1200 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} sur les catalyseurs Pd/C et Pt/C.

La voie réactionnelle pour l'oxydation du glycérol sur le catalyseur Au/C diffère de celle observée sur le palladium et le platine. Cette molécule ne s'adsorbe pas sur la surface métallique ; pour que la réaction se produise, l'adsorption d'ions hydroxyle pour former les espèces de surface AuOH_{ads} est déterminante. Le glycérol réagit directement avec cette espèce, selon la réaction présentée par l'équation (39).

Les produits majoritaires détectés par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* contiennent des fonctions carboxylates, ou sont la dihydroxyacétone et les ions hydroxypyruvate. Cette dernière espèce présente un intérêt de part sa valeur commerciale élevée. Cela montre aussi, que la surface d'or permet l'oxydation du glycérol par les deux voies réactionnelles A et B, tandis que la voie A est la seule à être favorisée par les catalyseurs Pd/C et Pt/C.

A la suite de l'analyse des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ*, le schéma réactionnel de l'oxydation du glycérol présenté précédemment sur la Figure 8 a pu être actualisé en ce qui concerne les catalyseurs Pd/C, Pt/C et Au/C grâce à la détection de certains intermédiaires et produits de réaction au cours de l'oxydation du glycérol. La Figure 38 montre le schéma réactionnel actualisé où les flèches pleines représentent les étapes clairement identifiées à l'aide de la spectroscopie infrarouge *in situ*, tandis que les flèches en pointillé représentent les étapes réactionnelles qui n'ont pas été clairement identifiées, mais qui restent une possibilité.

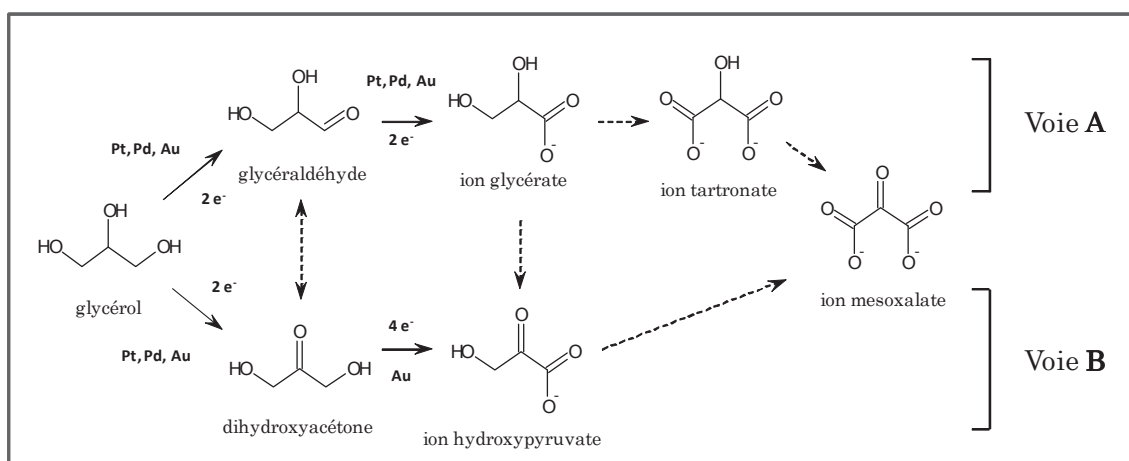


Figure 38 – Schéma réactionnel de l'oxydation du glycérol prenant en compte les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* sur les catalyseurs monométalliques.

3 – L'électrooxydation du NaBH_4 sur les catalyseurs monométalliques

En plus de l'étude de l'activité catalytique et du mécanisme d'oxydation du glycérol sur les matériaux synthétisés, la réaction d'oxydation du borohydrure de sodium (BOR) a été également étudiée en milieu alcalin sur ces catalyseurs. Dans le premier chapitre de ce manuscrit consacré à l'étude bibliographique, il a été montré que la BOR a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche sur des surfaces catalytiques d'or. Cependant, de nouvelles communications sur ce sujet continuent d'être publiées, apportant des avancées sur la compréhension de cette réaction.

Pour les travaux présentés dans le cadre de cette thèse, l'or est considéré comme un catalyseur modèle, sélectif pour effectuer la BOR selon la voie réactionnelle directe (équation (9)). Cette réaction a été étudiée sur deux électrodes d'or différentes : une électrode d'or massif et un catalyseur nanodispersé Au/C.

Le platine est également un matériau largement étudié pour l'oxydation électrocatalytique des borohydrures. Pourtant, les résultats disponibles dans la littérature ne sont pas concordants, comme il a été indiqué dans la partie bibliographique. Ainsi, afin d'obtenir des résultats dans des conditions similaires à celles utilisées pour l'étude de la BOR sur électrode d'or, l'activité d'un catalyseur Pt/C synthétisé au laboratoire a également été étudiée.

Pour le palladium, peu de résultats sont disponibles dans la littérature concernant son activité vis-à-vis de la BOR, ce qui rend particulièrement intéressant l'étude réalisée au cours de ce travail sur le catalyseur Pd/C.

La réaction d'oxydation du borohydrure de sodium a été étudiée par voltammétrie en utilisant une électrode à disque tournant, car cette réaction est limitée par la diffusion des ions BH_4^- de la solution vers l'électrode, comme l'ont montré plusieurs auteurs [34,72,77]. Parce que la cinétique de la BOR est du premier ordre par rapport à la concentration du borohydrure et que l'étape cinétiquement limitante est le transfert des charges, l'utilisation de l'électrode à disque tournant permet l'application du modèle de Koutecký-Levich [157,158]. Cette équation permet d'exprimer l'inverse de la densité de courant issue de la réaction d'oxydation en fonction des phénomènes de transfert de charge et de transport de matière existants entre la solution électrolytique et l'électrode.

En considérant que la couche catalytique est un film mince, la réaction d'oxydation du borohydrure est limitée par les étapes suivantes :

- | | |
|--|--|
| 1) $\text{BH}_4^-_{\text{solution}} \rightarrow \text{BH}_4^-_{\text{électrode}}$ | Diffusion de la solution électrolytique vers l'électrode (j_l^{diff}) |
| 2) $\text{BH}_4^-_{\text{électrode}} \rightarrow \text{BH}_4^-_{\text{surface}}$ | Diffusion dans le film catalytique (j_l^{film}) |
| 3) $\text{BH}_4^-_{\text{surface}} \rightarrow \text{BH}_4^-_{\text{adsorbé}}$ | Etape d'adsorption (j_l^{ads}) |
| 4) $\text{BH}_4^-_{\text{adsorbé}} + n\text{OH}^- \rightarrow \text{produits} + n\text{e}^-$ | Transfer de charge, étape cinétiquement limitante (j_0 et b) |

L'équation de Koutecký-Levich peut être écrite selon l'équation (40) [23]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_l^{\text{diff}}} + \frac{1}{j_k^{\text{apparente}}} = \frac{1}{0,2nFD_{\text{BH}_4^-}^{2/3} C_{\text{BH}_4^-} v^{-1/6} \Omega^{1/2}} + \frac{1}{j_k^{\text{apparente}}} \quad (40)$$

Avec :

$$\frac{1}{j_k^{\text{apparente}}} = \frac{1}{j_l^{\text{film}}} + \frac{1}{j_l^{\text{ads}}} + \frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_l} + \frac{1}{j_0 \frac{\theta}{\theta_{\text{eq}}} e^{\frac{\eta}{b}}} \quad (41)$$

Et :

$$\frac{1}{j_l} = \frac{1}{j_l^{\text{film}}} + \frac{1}{j_l^{\text{ads}}} \quad (42)$$

Où :

- j est la densité de courant faradique mesurée à l'électrode;
- j_l^{diff} est la densité de courant limitée par la diffusion du BH_4^- de la solution vers l'électrode;
- j_k est la densité de courant cinétique;
- j_l^{film} est la densité de courant limite de diffusion du BH_4^- dans le film formé par la couche catalytique;
- j_l^{ads} est la densité de courant limite associée à l'adsorption du BH_4^- sur le catalyseur;
- j_0 est la densité de courant d'échange à l'équilibre;
- b est la pente de Tafel;
- $\eta = E - E_{\text{eq}}$ est la surtension;

- $D_{\text{BH}_4^-} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ est le coefficient de diffusion de l'ion BH_4^- ;
- $C_{\text{BH}_4^-}$ (mol.L^{-1}) est la concentration en ion BH_4^- dans la solution;
- $\nu = 1,19 \times 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ est la viscosité cinématique de la solution;
- $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ est la constante de Faraday;
- Ω (tr.min^{-1}) est la vitesse de rotation de l'électrode tournante;

Dans l'équation (41), θ et θ_{eq} représentent les taux de recouvrement de la surface catalytique par l'adsorption d'espèces électroactives, (BH_4^- dans le cas présent), pour les potentiels E et E_{eq} , respectivement. Pour les mesures réalisées, θ a été considéré égal à θ_{eq} sur toute la gamme de potentiel étudiée.

Les contributions j_{film} et j_{ads} ne sont pas dépendantes de la vitesse de rotation de l'électrode. Ce fait ne permet pas la séparation de chacune de ces contributions. La grandeur j_{i} représente, alors, la contribution globale du film catalytique, englobant le phénomène de contrôle mixte entre la diffusion des ions borohydrure dans la couche catalytique et l'adsorption de cette espèce sur les sites actifs.

La valeur considérée pour le coefficient de diffusion des ions BH_4^- (D) et celle de la viscosité cinématique de la solution NaOH (ν) sont celles déterminées par Denuault et al. [159]. Ces valeurs ont été postérieurement utilisées par plusieurs auteurs dans leurs études [72,77]. Récemment, Chatenet et al. [160] ont mis en place des expériences utilisant des électrodes tournantes à disque-anneau pour mesurer les valeurs D et ν pour différentes conditions de pH, de concentration des ions BH_4^- et de température. Les nouvelles valeurs mesurées sont généralement plus élevées que celles présentes dans la littérature. Ce fait doit engendrer un nombre d'électrons calculé par l'équation de Koutecký-Levich inférieur à celui déterminé en utilisant les valeurs des coefficients D et ν mesurés par Denuault.

Dans les conditions opératoires utilisées pour la réalisation des expériences électrochimiques avec une électrode à disque tournant pour l'étude de la BOR, ($[\text{NaOH}] = 1 \text{ M}$ et $[\text{NaBH}_4] = 10^{-2} \text{ M}$) les nouvelles valeurs proposées par Chatenet et al. sont pratiquement identiques à celles mesurées par Denuault si la marge d'erreur indiquée pour la mesure des valeurs les plus récentes est prise en compte [159-161]. Pour cette raison et par souci de comparaison avec la littérature, les valeurs de D et ν considérées au cours de ce travail sont celles mesurées par Denuault. En outre, pour valider ce choix, une étude a été menée pour déterminer le nombre d'électrons échangés lors de l'oxydation du borohydrure de sodium sur une électrode d'or massif.

3.1 – L'or massif

Une électrode, composée par un cylindre d'or massif d'un diamètre de 2 mm inséré au centre d'un embout de Teflon®, lui aussi cylindrique, a été utilisée pour réaliser cette

expérience. Les voltammogrammes obtenus à différentes vitesses de rotation de l'électrode sont représentés sur la Figure 39.

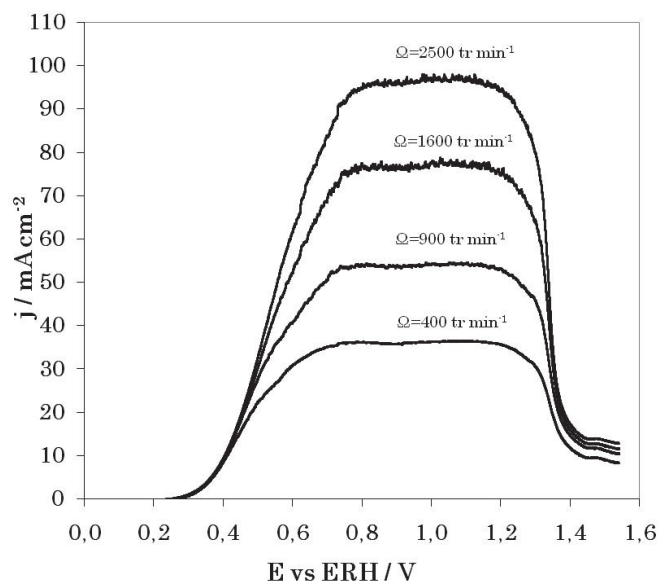


Figure 39 – Courbes de polarisation de la BOR sur une électrode d'or massif
($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , Ω entre 400 et 2500 tr.min^{-1} , $T = 20^\circ \text{C}$).

Le potentiel de début de la vague d'oxydation est situé à environ $0,3 \text{ V vs ERH}$. Cette valeur est en accord avec les résultats présentés dans la littérature [72,77]. Il apparaît également que, dans ces conditions, la BOR est une réaction limitée par la diffusion. Pour les potentiels supérieurs à $0,6 \text{ V vs ERH}$ un plateau de courant est atteint et les valeurs de la densité de courant enregistrées sur le plateau sont fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. L'analyse de la contribution de la densité de courant limitée par la diffusion dans l'équation de Levich appliquée à un système de type électrode à disque tournant permet de relier ce courant limite à la racine carrée de la vitesse de rotation.

$$j_l^{\text{diff}} = 0,2nFD^{2/3}C_{\text{BH}_4^-}v^{-1/6}\Omega^{1/2} \quad (43)$$

Alors, pour les réactions purement limitées par la diffusion des espèces électroactives entre l'électrolyte et la surface catalytique, la densité de courant enregistrée doit être doublée quand la vitesse de rotation de l'électrode est quadruplée. Or, l'analyse de la Figure 39 montre que pour les potentiels compris entre $0,7 \text{ V}$ et $1,2 \text{ V vs ERH}$ (plateau de courant limité par la diffusion) l'étagement des valeurs obtenues pour la densité de courant limite liée à la diffusion suit bien l'équation de Levich.

Les valeurs théoriques des densités de courant qui doivent être atteintes sur la zone limitée par la diffusion ont été calculées en fonction du nombre d'électrons échangés et de la vitesse de rotation de l'électrode, en utilisant l'équation (43) et les valeurs de D et v mesurées par Denuault. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 – Densité du courant théorique limitée par la diffusion, calculée à partir de l'équation de Koutecký-Levich (équation (43)), en fonction du nombre d'électrons échangés et de la vitesse de rotation de l'électrode (j_r^{diff} / mA cm⁻²).

n e ⁻ échangés	Ω (tr.min ⁻¹)			
	400	900	1600	2500
8	41	62	82	103
7	36	54	72	90
6	31	46	62	77
5	26	38	51	64
4	21	31	41	51

La comparaison entre les valeurs de la densité de courant enregistrées au cours de la BOR (Figure 39) sur l'électrode d'or massif et les valeurs théoriques montre que le nombre d'électrons échangés sur le plateau de courant limité par la diffusion sur ce type d'électrode et dans les présentes conditions (1 M NaOH et 10⁻² M NaBH₄) se situe entre 7 et 8. Cependant, on note que pour des vitesses de rotation les plus faibles l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques est plus important qu'à hautes vitesses de rotation. Ce fait peut être expliqué par l'oxydation incomplète du NaBH₄ produisant des intermédiaires réactionnels qui peuvent rester proches de la surface, même si dans ces conditions ce catalyseur apparaît très sélectif vis-à-vis de la voie réactionnelle directe.

Cette expérience valide le choix fait pour l'utilisation des valeurs D et v mesurées par Denuault. Ces valeurs seront utilisées pour tous les travaux présentés dans ce manuscrit.

3.2 – Le palladium : catalyseur Pd/C

La courbe de polarisation enregistrée en régime de diffusion naturelle, sans rotation de l'électrode, obtenue pour la réaction d'oxydation du borohydrure sur un catalyseur Pd/C est présentée sur la Figure 40. Il est possible de vérifier que le potentiel de début de la vague d'oxydation est très négatif, situé autour de -0,2 V vs ERH. Cette valeur correspondrait au potentiel d'oxydation directe du borohydrure (équation (9)) avec une absence de surtension. Cependant, si cette oxydation par la voie directe a lieu, elle est probablement accompagnée d'une hydrolyse des ions borohydrures caractérisée par la formation de bulles d'hydrogène à la surface de l'électrode dans le domaine de potentiel entre -0,2 et 0,1 V vs ERH. Ce dégagement d'hydrogène se traduit par des perturbations de la densité de courant mesurée à l'électrode, visibles sur le voltammogramme suivant.

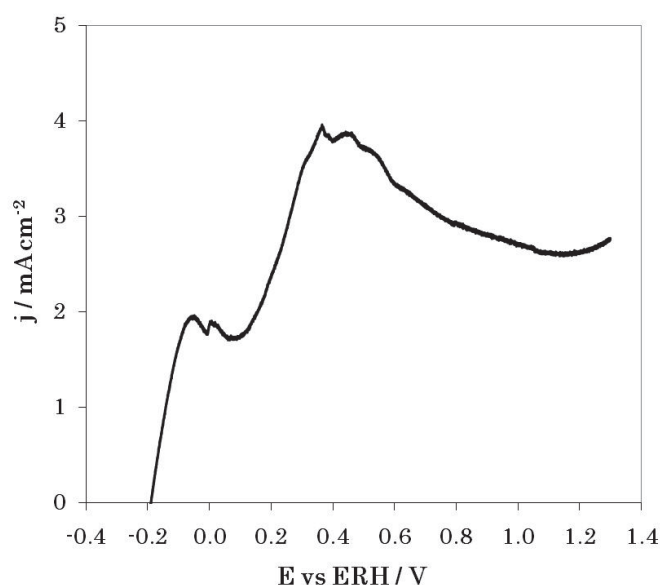
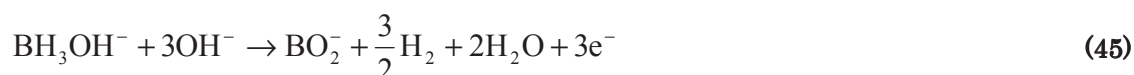


Figure 40 – Courbe de polarisation de la BOR sur le catalyseur Pd/C en régime de diffusion naturelle ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

L'oxydation du borohydrure produit des intermédiaires pouvant être oxydés à un potentiel inférieur à celui du borohydrure. En fait, plusieurs auteurs [75,77,81,82] ont proposé que la première étape de l'hydrolyse des ions borohydrure se produise selon l'équation (44) :



puis que l'espèce BH_3OH^- puisse être ensuite oxydée, échangeant aux moins 3 électrons et produisant de l'hydrogène :



Les travaux de Gardiner [162-164] cités par Morris et al [165], montrent que le potentiel de demi-vague de la réaction d'oxydation de l'espèce BH_3OH^- (45) est environ 0,5 V plus négatif que celui pour l'oxydation directe du borohydrure. Cela semble justifier la valeur très basse du potentiel en circuit ouvert mesuré sur le catalyseur Pd/C. Santos et Sequeira [166] ont aussi vérifié que le potentiel à courant nul de la BOR sur une feuille de palladium était plus négatif que celui mesuré sur le platine, lequel était déjà plus faible que le potentiel d'équilibre d'oxydoréduction de l'hydrogène. Ceci indique que le palladium peut promouvoir l'hydrolyse partielle des ions BH_4^- à très bas potentiel, l'espèce BH_3OH^- étant produite lors de l'hydrolyse et oxydée immédiatement.

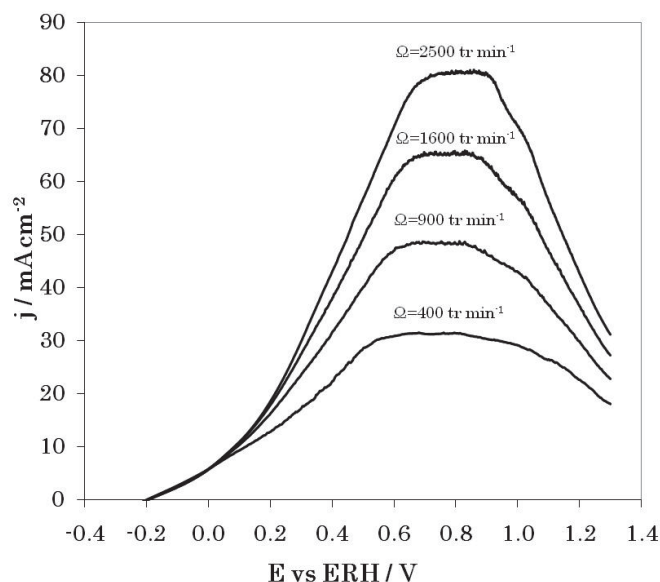


Figure 41 – Courbes de polarisation de la BOR sur le catalyseur Pd/C en régime de diffusion forcée

($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , Ω entre 400 et 2500 tr.min^{-1} , $T = 20^\circ \text{C}$).

L'étude de la BOR sur le catalyseur Pd/C en utilisant la technique de l'électrode à disque tournant permet d'accéder au nombre d'électrons échangés au cours de la réaction d'oxydation. Toutefois, d'autres informations peuvent être retirées par l'analyse des résultats obtenus.

L'analyse des voltammogrammes présentés sur la Figure 41 indique que la première étape réactionnelle, celle qui se produit entre -0,2 V et 0,1 V vs ERH, n'est pas limitée par la diffusion des ions BH_4^- . Le fait que les courbes enregistrées à différentes vitesses de rotation de l'électrode se superposent dans cette zone de potentiel indique que la réaction d'oxydation est purement contrôlée par le transfert de charge, et éventuellement par

l'adsorption et la diffusion dans le film catalytique, puisque ces deux phénomènes sont indépendants de la vitesse de rotation de l'électrode.

En outre, dans ce domaine de potentiel, l'insertion de l'hydrogène formé au cours de la réaction dans la maille du palladium peut également se produire. L'hydrogène stocké de cette façon sera oxydé dès lors que le potentiel appliqué à l'électrode sera plus élevé. Cela a été discuté dans le paragraphe 1.1 du troisième chapitre. Hoshi et al. [152] ont notamment montré qu'un pic de courant apparaissait à environ 0,5 V vs ERH sur des surfaces mono-orientées de palladium (111), (110) et (100) en milieu alcalin. Ce pic de courant a été attribué à la désorption de l'hydrogène absorbé dans la maille cristalline lorsque le potentiel atteint des valeurs proches de 0 V vs ERH. Ce pic apparaît dans la zone A₁ de la Figure 21 et est aussi présent sur le voltammogramme enregistré sans rotation de l'électrode (Figure 40). Ceci indique que, dans la zone de potentiel entre 0,1 V et 0,5 V vs ERH, le courant d'oxydation mesuré provient en partie de l'oxydation de l'hydrogène qui se trouve adsorbé/absorbé sur les nanoparticules de palladium.

Pour les potentiels supérieurs, un plateau de courant est atteint lorsque l'électrode est mise en rotation. L'analyse des valeurs de densité de courant enregistrées dans cette zone de potentiel (entre 0,5 et 0,9 V vs ERH), présentée sur le Tableau 6, indique par comparaison avec les valeurs théoriques calculées par l'équation de Koutecký-Levich, qu'environ 6 électrons sont échangés. Cette valeur est en accord avec celle déterminée dans le domaine des hauts potentiels par les travaux pionniers menés par Kubokawa et al. [167], cités plus tard par Li et al. [168].

3.2.1 – Application de l'équation de Koutecký-Levich aux résultats obtenus sur le catalyseur Pd/C

Les paramètres cinétiques ont été déterminés à l'aide des équations (40) et (41) en utilisant les résultats obtenus lors des expériences réalisées avec l'électrode à disque tournant. Le traitement mathématique des courbes de polarisation enregistrées à différentes vitesses de rotation de l'électrode à disque tournant, afin de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction d'oxydation du borohydrure de sodium, a été effectué de manière détaillée à partir des équations de Koutecký-Levich et de Butler-Volmer sur le catalyseur Pd/C. Le même raisonnement a été appliqué aux autres catalyseurs bien que seul un résumé des résultats obtenus soit présenté.

En traçant la courbe $j^{-1} = f(\Omega^{-1/2})$ on obtient des droites, appelées droites de Koutecký-Levich. Selon l'équation (40), la pente de ces droites (p_{KL}) permet le calcul du nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation. La valeur de l'ordonnée à l'origine (j_k) permet l'accès aux paramètres cinétiques b et j_0 .

La Figure 42 présente les droites de Koutecký-Levich obtenues pour les potentiels inférieurs à ceux correspondant au plateau de diffusion et pour lesquels les courbes de polarisation enregistrées à différentes vitesses de rotation sont séparées.

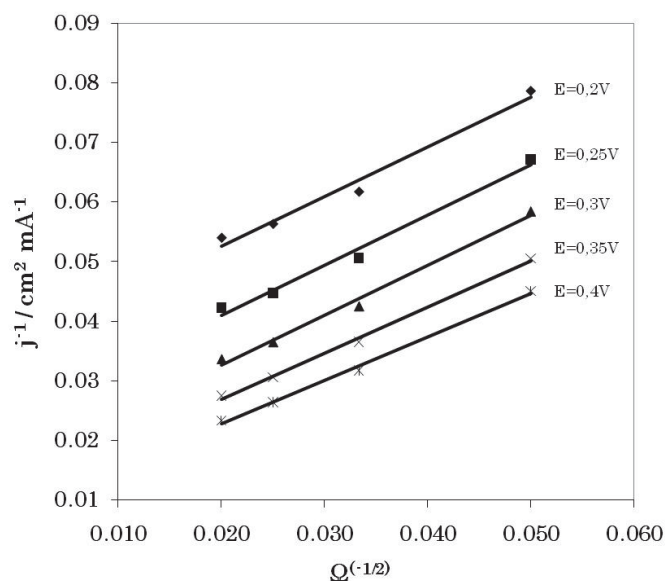


Figure 42 – Droites de Koutecký-Levich tracées à partir des courbes de polarisation présentées sur la Figure 41, pour les potentiels indiqués.

Le nombre d'électrons échangés au cours de la BOR peut être calculé à partir de l'équation :

$$n = \frac{1}{B \cdot p_{KL}} \quad (46)$$

Où B est une constante qui prend la valeur :

$$B = 0,2FD^{2/3}C_{BH_4^-}v^{-1/6} = 0,256 \text{ mA.cm}^{-2} \cdot (\text{tr.min}^{-1})^{-1/2} \quad (47)$$

La valeur du nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction peut être déterminée pour tous les points de potentiel acquis au cours de l'expérience. Ce calcul a été effectué pour les différents catalyseurs en utilisant tous les points disponibles, dès que la réaction d'oxydation commence à être limitée par la diffusion des ions borohydrure (Figure 43 – cas du catalyseur Pd/C).

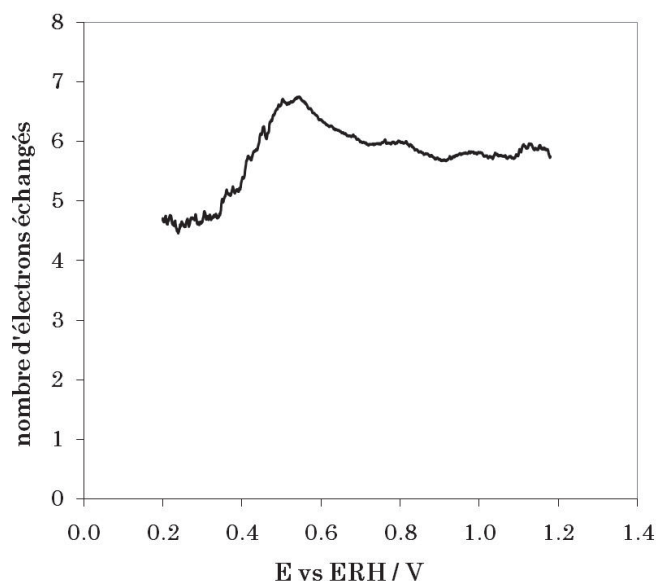


Figure 43 – Nombre d'électrons échangés au cours de la BOR sur le catalyseur Pd/C.

Le calcul du nombre d'électrons échangés sur le catalyseur Pd/C confirme que pour les potentiels les plus élevés, sur la zone où la BOR est limitée par la diffusion des ions BH_4^- , 6 électrons sont échangés par ion borohydrure oxydé. Il est également possible d'observer qu'entre 0,4 et 0,6 V vs ERH, plus de 6 électrons sont mis en jeu lors de la réaction. Ceci indique qu'un mécanisme réactionnel mixte peut se produire dans ce domaine de potentiel. D'une part, l'oxydation de l'hydrogène absorbé/adsorbé sur le palladium à bas potentiels peut avoir lieu et d'autre part la BOR est orientée vers la voie directe d'oxydation avec 6 électrons échangés.

L'équation (41) montre que lorsque $\eta \rightarrow \infty$, $j_k^{-1} \rightarrow j_l^{-1}$, ce qui permet une estimation du courant limite lié à l'apport de matière dans la couche catalytique et à l'adsorption des ions BH_4^- (j_l) en traçant la courbe $j_k^{-1} = f(E)$.

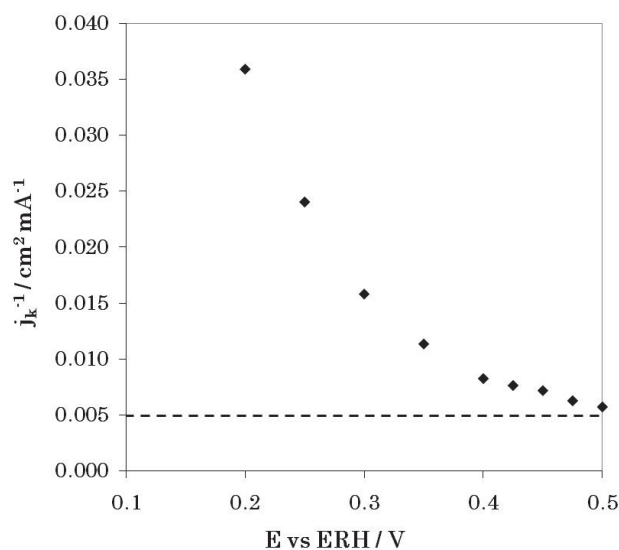


Figure 44 – Détermination de la valeur j_l pour le catalyseur Pd/C.

La valeur j_l estimée pour le catalyseur Pd/C est supérieure à 200 mA.cm^{-2} et correspond à la valeur de j_k indiquée par le trait pointillé sur la Figure 44. La comparaison de cette valeur avec la densité de courant maximale enregistrée sur ce catalyseur lors des mesures avec l'électrode à disque tournant (environ 80 mA.cm^{-2} à $\Omega = 2500 \text{ tr.min}^{-1}$), laisse apparaître que les densités de courant mesurées sont inférieures à la valeur j_l calculée. Ceci indique que la limitation due au transport de matière dans le film catalytique et à l'adsorption du borohydrure sur les sites catalytiques est négligeable devant le transfert de charge. Les paramètres cinétiques déterminés ne sont pas affectés par des phénomènes de transport de matière au sien de la couche catalytique.

$$\eta = E - E_{eq} = b \left(\ln \frac{j_l}{j_0} + \ln \frac{j_k}{j_l - j_k} \right) \quad (48)$$

L'équation de Butler-Volmer (48) permet d'accéder aux valeurs de la pente de Tafel (b) et du courant d'échange (j_0) en connaissant les densités de courant j_l et j_k . Tracer la droite de la fonction donnée par l'équation (49) avec un logarithme en base 10 permet obtenir les valeurs de la pente de Tafel b' exprimée en mV.decade^{-1} . Les paramètres cinétiques relatifs à la réaction d'oxydation du borohydrure de sodium sur le catalyseur Pd/C, déterminés par la méthode décrite ci-dessus, sont présentés dans le Tableau 7.

$$\eta = E - E_{eq} = b' \left(\log \frac{j_l}{j_0} + \log \frac{j_k}{j_l - j_k} \right) \quad (49)$$

Tableau 7 – Paramètres cinétiques déterminés pour la BOR sur le catalyseur Pd/C.

Catalyseur	$j_l / \text{mA.cm}^{-2}$	$j_0 / \text{mA.cm}^{-2}$	$b' / \text{mV.dec}^{-1}$	Potentiel / V vs ERH
Pd/C	200	$3,26 \times 10^{-2}$	205	$0,2 \rightarrow 0,4$

La détermination des paramètres cinétiques de la BOR sera effectuée pour tous les catalyseurs en utilisant cette méthode. Une discussion concernant les activités relatives des catalyseurs synthétisés sera ensuite entreprise.

3.3 – L'or nanodispersé : catalyseur Au/C

L'activité du catalyseur Au/C pour la BOR a été évaluée. La Figure 45 présente le voltammogramme enregistré lors de la variation positive de potentiel. La courbe obtenue dans les mêmes conditions sur l'électrode d'or massif est aussi représentée sur la Figure 45.

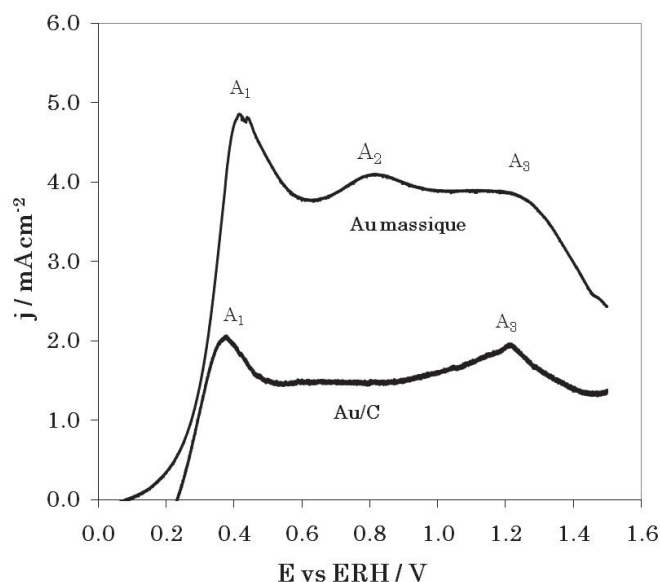


Figure 45 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs Au/C et Au massif en régime de diffusion naturelle

($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$).

Les résultats obtenus sur l'or massif sont en accord avec ce qui est disponible dans la littérature pour la BOR sur des électrodes d'or polycristallin [72-75,80]. Cependant, la compréhension des réactions se produisant aux pics de courant A_1 , A_2 et A_3 a fait l'objet de discussions entre différents groupes de recherche au cours des dernières années.

Gyenge [75] a d'abord attribué le pic A_1 à l'oxydation directe du borohydrure avec $8 e^-$ échangés. Plus récemment, Chatenet et al. [73] ont proposé que ce même pic A_1 puisse être lié à l'oxydation de l'espèce $\text{BH}_3(\text{OH})^-$.

La comparaison des potentiels de début de la vague d'oxydation mesurés pour le catalyseur Au/C et Au massif, avec et sans rotation de l'électrode montre que la cinétique de la BOR est plus élevée au début de la réaction d'oxydation en régime de diffusion naturelle par rapport au régime mixte de convection/diffusion. En outre, la formation de bulles d'hydrogène à la surface de l'électrode sur le catalyseur Au/C peut être observée. Ces deux phénomènes ont aussi été observés par Chatenet et al. [80]. Lors des expériences menées pour comprendre l'activité catalytique de l'or vis-à-vis de l'oxydation de l'espèce $\text{BH}_3(\text{OH})^-$, les auteurs ont montré que ce composé est oxydé sur l'or à des potentiels plus négatifs que ceux pour l'oxydation du borohydrure. Il semble, alors que la première étape réactionnelle de la BOR sur l'or mette en jeu une étape d'hydrolyse et l'oxydation de l'espèce $\text{BH}_3(\text{OH})^-$,

avec un nombre d'électrons échangés inférieur à 8. De plus, la valeur du potentiel de début de la vague d'oxydation semble être différente sur le catalyseur massif et le catalyseur nanostructuré.

Le pic de courant A_2 apparaît seulement sur la courbe de polarisation enregistrée sur l'or massif. Ce pic de courant a été attribué à l'oxydation des espèces $BH_2(OH)_3^-$ ou $BH(OH)_2^-$ possiblement formées lors de la première étape réactionnelle (A_1) [169,170].

Le pic A_3 a été attribué à des phénomènes de surface, notamment l'oxydation du borohydrure ou de ses intermédiaires réactionnels sur la surface partiellement oxydée de l'or. La comparaison entre les courbes obtenues sur l'électrode massive d'or et le catalyseur Au/C montre des différences concernant le pic A_3 , celui-ci étant plus important sur le catalyseur Au/C.

Un pic de courant a également été détecté au même potentiel que celui du pic A_3 , lors de la variation de potentiel dans le sens négatif [72,73]. Ce pic peut être attribué à la réactivation de la surface de l'or dû à la réduction des oxydes formés à hauts potentiels. Néanmoins, Finkelstein et al. [72] ont vérifié que le pic enregistré lors de la variation négative de potentiel était de moins en moins significatif avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. Cela indique que le pic A_3 doit être lié à une étape d'oxydation lente. Le temps de séjour de l'espèce électroactive à proximité de la surface catalytique joue un rôle important dans ce domaine de potentiel. En outre, les auteurs ont aussi vérifié la présence d'un pic de courant au même potentiel lors de l'oxydation du diméthylamine borane (DMAB), souvent utilisé comme molécule modèle pour l'étude de l'oxydation de l'espèce BH_3OH^- . Ceci montre que le pic A_3 pourrait ne pas être lié à l'oxydation du borohydrure mais à celle d'un de ses produits intermédiaires d'oxydation.

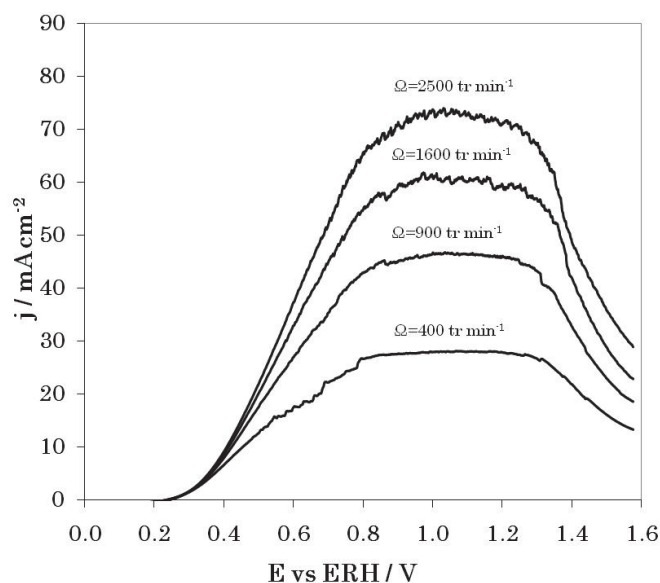


Figure 46 – Courbes de polarisation de la BOR sur le catalyseur Au/C
 ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , Ω entre 400 et 2500 tr.min^{-1} , $T = 20^\circ \text{C}$).

En étudiant la BOR sur le catalyseur Au/C avec rotation de l'électrode, le nombre d'électrons échangés et les paramètres cinétiques de la réaction ont pu être déterminés.

Le potentiel de début de la vague d'oxydation est identique à celui observé sur l'or massif. Pourtant, les densités de courant atteintes sur les plateaux de diffusion des ions borohydrure (entre 0,8 V et 1,2 V vs ERH) sont moindres que celles mesurées sur l'or massif. De plus, la BOR sur le catalyseur Au/C est accompagnée d'un dégagement de bulles d'hydrogène qui couvrent la surface catalytique. Cela se caractérise sur les courbes de polarisation présentées sur la Figure 46 par la présence d'oscillations du courant.

La courbe enregistrée à $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$ présente une perturbation entre 0,5 et 0,8 V vs ERH. Ceci montre que la BOR ne se produit pas avec 8 électrons échangés dans ce domaine de potentiel, la réaction d'oxydation étant accompagnée par la formation d'hydrogène. Ce phénomène cause une perturbation du signal électrochimique enregistré d'autant plus importante que les vitesses de rotation sont faibles car l'hydrogène formé à la surface de l'électrode est plus difficilement éliminé par la force centrifuge. Ce fait peut générer des limitations sur l'apport des ions borohydrure par les phénomènes de convection/diffusion imposés par l'électrode à disque tournant. Cependant, la densité de courant mesurée sur le plateau de diffusion à $\Omega = 1600 \text{ tr.min}^{-1}$ est environ deux fois supérieure à celle mesurée quand $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$ ce qui montre, d'après l'équation de Levich, qu'un régime purement contrôlé par la diffusion est atteint.

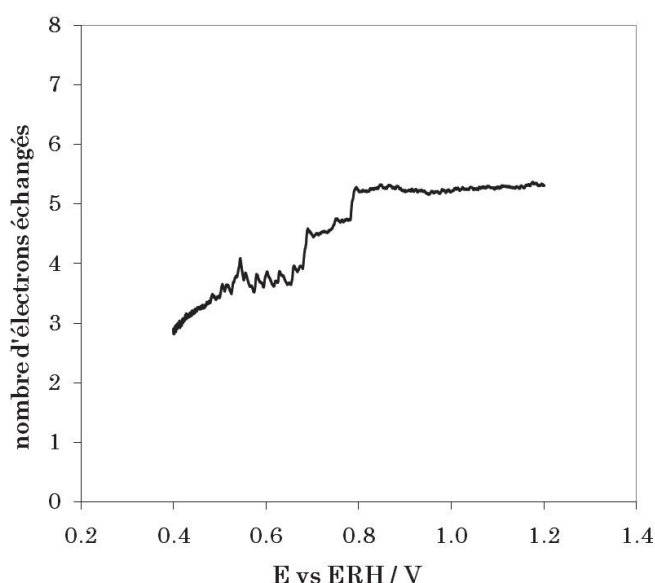


Figure 47 – Nombre d'électrons échangés au cours de la BOR sur le catalyseur Au/C.

Le nombre d'électrons échangés, déterminé par l'équation de Koutecký-Levich (40) et (46) pour le domaine de potentiel dans lequel la réaction est contrôlée par la diffusion, est présenté sur la Figure 47. Cette figure montre que même à hauts potentiels un maximum d'environ 6 électrons échangés par ion borohydrure oxydé est atteint. Un nombre moindre, inférieur à 5 électrons a été déterminé au début de la BOR sur le catalyseur Au/C.

Ce résultat indique que le catalyseur d'or nanostructuré ne favorise pas la voie réactionnelle directe de la BOR, de l'hydrogène étant formé au cours de la réaction et seulement 6 électrons étant échangés par ion borohydrure oxydé. Ce phénomène était moins important sur l'or massif, ce qui indique qu'à l'échelle nanométrique, l'or montre un comportement différent pour l'oxydation du NaBH_4 .

Tableau 8 – Paramètres cinétiques déterminés pour la BOR sur le catalyseur Au/C.

Catalyseur	$j_l / \text{mA.cm}^{-2}$	$j_0 / \text{mA.cm}^{-2}$	$b' / \text{mV.dec}^{-1}$	Potentiel / V vs ERH
Au/C	–	$3,16 \times 10^{-5}$	149	$0,5 \rightarrow 0,7$

Le Tableau 8 présente les paramètres cinétiques déterminés sur le catalyseur Au/C. Le catalyseur Au/C présente une valeur de la pente de Tafel inférieure à celle calculée sur le Pd/C. Malgré cela, ce matériau montre une surtension pour la BOR considérablement supérieure à celle obtenue sur le palladium, ce qui en fait un moins bon candidat pour une application en pile à combustible. Le courant d'échange est de plusieurs ordres de grandeur inférieur sur le catalyseur Au/C à celui déterminé sur Pd/C, ce qui indique une activité catalytique intrinsèque pour la BOR inférieure. La contribution de la densité de courant limite dans la couche catalytique (j_l) aux phénomènes catalytiques est négligeable, puisque sur ce catalyseur, lorsque $\eta \rightarrow \infty$, $j_k^{-1} \rightarrow 0$, alors $j_l \rightarrow \infty$.

3.4 – Le platine : catalyseur Pt/C

Au-delà du caractère innovant de l'étude sur le palladium, l'or comme le platine sont des matériaux considérablement étudiés pour la BOR. Pourtant, la discussion présente dans la littérature n'apporte pas encore de conclusion sur le mécanisme de la BOR pour ces deux catalyseurs. Par ailleurs, tout comme dans le cas de l'or, il s'avère important de caractériser cette réaction sur le catalyseur Pt/C synthétisé par la méthode "water in oil". La compréhension de l'oxydation du borohydrure sur ce catalyseur ainsi que la comparaison avec d'autres résultats disponibles permettra le développement de nouveaux matériaux catalytiques qui suppriment les limitations qui sont apparues sur les catalyseurs monométalliques.

L'analyse de la courbe de polarisation enregistrée sur le catalyseur Pt/C en régime de diffusion naturelle (Figure 48) montre que le potentiel de début de la BOR est légèrement plus négatif que celui de la réaction d'oxydation du dihydrogène.

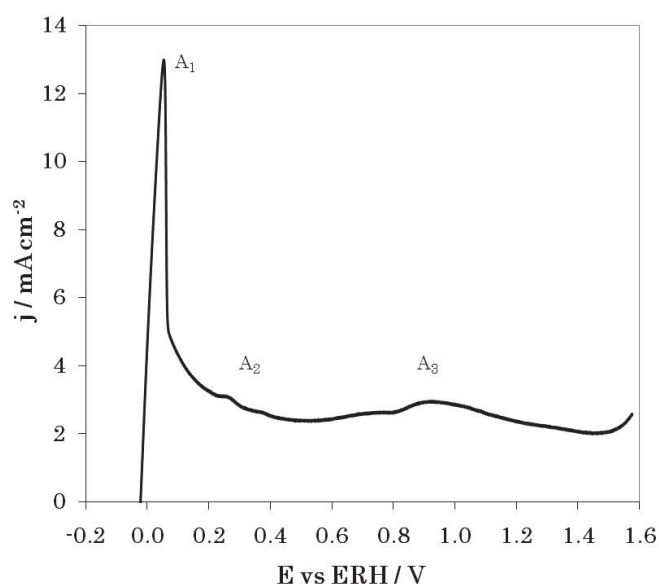


Figure 48 – Courbe de polarisation de la BOR sur le catalyseur Pt/C en régime de diffusion naturelle ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20 \text{ °C}$).

Lorsque l'électrode est plongée dans la solution alcaline contenant le borohydrure, un fort dégagement d'hydrogène se produit, même pour le potentiel à circuit ouvert. Comme il a été discuté dans l'étude bibliographique, le platine est un matériau qui favorise la réaction d'hydrolyse des ions BH_4^- . Ces faits permettent de conclure que la première étape réactionnelle sur ce catalyseur met en jeu l'hydrolyse du borohydrure avec l'oxydation de l'hydrogène produit dès que le potentiel est supérieur au potentiel à circuit ouvert.

La discussion faite par Finkelstein et al. [72] sur la réaction qui se produit lors de la première étape d'oxydation, oriente les auteurs à proposer qu'une partie du courant mesuré

dès le début de la réaction provienne de l'oxydation directe du borohydrure. Cela reste difficile à prouver et même si cette réaction se produit, le pic de courant noté A_1 doit être principalement issu de l'oxydation de l'hydrogène présent sous forme de bulles à la surface de l'électrode. De plus, le pic A_1 est très fin et possède une amplitude élevée. La nature complexe de la réaction, mettant en jeu une étape d'hydrolyse avant les étapes d'oxydation, rendent les caractéristiques de ce pic dépendantes de la vitesse de variation du potentiel. Dans le cadre de ce travail, la courbe de polarisation obtenue sur le catalyseur Pt/C a été enregistrée à une vitesse de variation linéaire du potentiel $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ ce qui représente un régime quasi-stationnaire, reproduisant des conditions de fonctionnement proches de celles obtenues en pile à combustible. Ces conditions permettent un dégagement plus important d'hydrogène lors de la réaction d'hydrolyse du borohydrure, car la gamme de potentiels sur laquelle la réaction d'hydrolyse est favorisée, est appliquée à l'électrode durant un temps plus long que si la vitesse de variation de potentiel était plus élevée. Le platine étant un catalyseur très actif pour l'oxydation de l'hydrogène, le pic A_1 présente une amplitude supérieure à celle obtenue par d'autres auteurs pour des expériences réalisées avec une variation de potentiel plus rapide [72,75], ce qui suggère que pour les potentiels inférieurs à 0,2 V vs ERH, le courant électrique mesuré est issu principalement de l'oxydation de l'hydrogène.

En outre, récemment Molina Concha et Chatenet [88] ont montré que l'épaisseur de la couche catalytique jouait un rôle important lors de la BOR sur le platine. Pour les couches catalytiques ayant une épaisseur plus importante, de l'ordre de $3 \mu\text{m}$, le temps de séjour des ions borohydrure ainsi que celui des intermédiaires réactionnels au sein de la couche catalytique est plus long. Dans ces conditions, les auteurs ont proposé que 8 électrons puissent être échangés lors de la BOR sur un catalyseur du type Pt/C. Cependant, sur des couches plus minces, avec une épaisseur inférieure à $1 \mu\text{m}$, seulement 2 électrons seraient échangés. Dans le cadre de ce travail, l'épaisseur de la couche catalytique est de l'ordre de 1 à $1,5 \mu\text{m}$ (paragraphe 3.1.2 de la partie expérimentale). Ceci signifie que l'épaisseur de la couche catalytique utilisée dans cette étude doit permettre un temps de séjour suffisant pour que les intermédiaires réactionnels puissent être oxydés.

Entre 0,2 et 0,4 V vs ERH deux petits pics de courant apparaissent sur le voltammogramme, indiqués par la zone A_2 . La comparaison de cette zone avec ce qui se passe pour les mêmes potentiels sur un catalyseur Pt/C en milieu NaOH seul (Figure 28), permet de vérifier que ces pics sont associés à la désorption de l'hydrogène adsorbé sur le platine à bas potentiels. Il est intéressant de mettre en évidence l'existence de ce phénomène même en présence de borohydrure et d'hydrogène gazeux issu de l'hydrolyse de cette espèce. La différence entre les courbes de polarisation enregistrées sur le catalyseur Pt/C sans et avec NaBH_4 (Figure 28 et Figure 48, respectivement) permet de voir que

l'oxydation du borohydrure et/ou d'autres espèces issues de son oxydation partielle se produit dans toute la gamme de potentiel analysée.

Un troisième pic de courant (A_3) apparaît entre 0,8 V et 1,0 V vs ERH. Sa présence semble être due à l'oxydation d'une espèce sur la surface partiellement oxydée du platine.

Les courbes de polarisation enregistrées avec rotation de l'électrode (Figure 49) présentent plusieurs pics de courant en fonction du potentiel de l'électrode. Dans le domaine des faibles potentiels (entre 0 et 0,05 V vs ERH), les courbes obtenues à différentes vitesses de rotation se superposent, indiquant que le courant d'oxydation ne provient pas d'une réaction limitée par la diffusion des espèces électroactives mais d'une réaction totalement contrôlée par le transfert de charge.

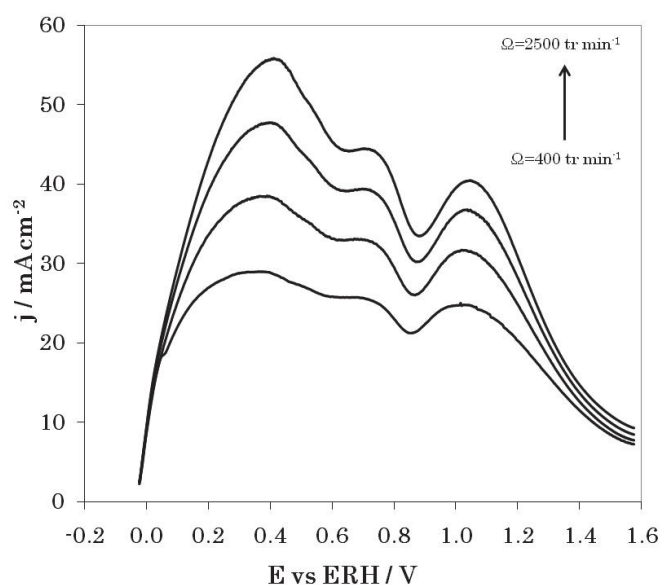


Figure 49 – Courbes de polarisation de la BOR sur le catalyseur Pt/C

($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 400, 900, 1600 \text{ et } 2500 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Des études antérieures de la BOR sur le platine massif ont mis en évidence deux vagues d'oxydation contrôlées par la diffusion, qui se produisent pour des gammes de potentiels supérieures et inférieures à l'inflexion du courant observée à environ 0,9 V vs ERH [72]. Les résultats présentés sur la Figure 49 montrent que l'oxydation du borohydrure sur le catalyseur nanodispersé Pt/C est au moins en partie contrôlée par la diffusion tout au long du domaine de potentiel étudié. Cette conclusion est due au fait que la densité de courant mesurée augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. Comme l'ont proposé plusieurs auteurs [72,75], l'inflexion du courant à environ 0,9 V vs ERH doit être due au changement de mécanisme réactionnel, lequel changement est lié à la formation d'oxydes de platine.

Toutefois, aucun plateau de courant contrôlé par la diffusion n'est observé et de plus, la proportionnalité des densités de courant mesurées avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode n'est pas respectée. Ceci indique que, dans ces conditions, la réaction

n'est pas seulement contrôlée par la diffusion du borohydrure. Un contrôle mixte par la diffusion et le transfert de charge se produit tout au long du domaine de potentiel étudié. Comme conséquence d'un mécanisme de ce type, des intermédiaires réactionnels, tels que l'hydrogène ou des borohydrures partiellement déshydrogénés, peuvent bloquer la surface catalytique et l'apport de matière. De plus, le platine est connu pour pouvoir oxyder l'hydrogène dès les bas potentiels et dans un large domaine de potentiel. Dans la mesure où les bulles d'hydrogène formées dès le début de la réaction d'oxydation restent sur l'électrode aussitôt que cette dernière est immergée dans la solution électrolytique, même avec une vitesse de rotation de l'électrode élevée, une contribution au courant mesuré peut être attribuée à l'oxydation de l'hydrogène gazeux. Cela semble être en accord avec ce qui a été récemment postulé par Molina Concha et Chatenet [88] sur l'influence de l'épaisseur de la couche catalytique et du temps de résidence des espèces électroactives au sein de cette dernière sur la BOR.

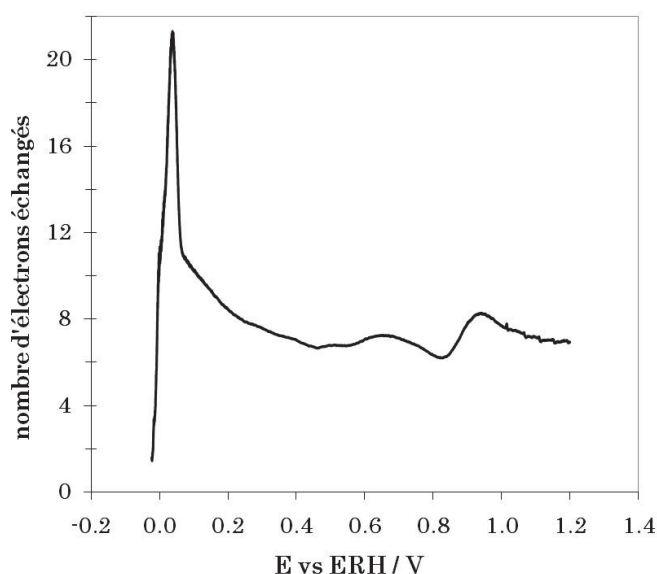


Figure 50 – Nombre d'électrons échangés au cours de la BOR sur le catalyseur Pt/C.

Le calcul du nombre d'électrons échangés lors de la BOR sur ce catalyseur (Figure 50) montre que pour les faibles potentiels, un nombre d'électrons supérieur à la stœchiométrie de la réaction est échangé. Ce pic du nombre d'électrons échangés observé sur la Figure 50 apparaît au même potentiel que le pic A₁ sur la Figure 48 et correspond à la zone où la réaction n'est plus totalement contrôlée par le transfert de charge sur la Figure 49, mais commence à être en contrôle mixte transfert de charge/diffusion. Ceci confirme que la première étape de la BOR sur le catalyseur Pt/C met principalement en jeu l'oxydation de l'hydrogène gazeux formé lors de la réaction d'hydrolyse du borohydrure. Pour les potentiels supérieurs à 0,4 V vs ERH, environ 7 électrons sont échangés. Ce fait semble indiquer que la voie d'oxydation directe du borohydrure est favorisée, mais cela n'est pas le cas car le dégagement d'hydrogène se produit jusqu'à des potentiels élevés et les densités de courant

mesurées sont largement inférieures aux densités de courant limite de diffusion théoriquement attendues pour l'oxydation directe du borohydrure avec 7 électrons échangés (Tableau 6) dans un régime contrôlé par la diffusion. Ceci est également confirmé par l'absence de proportionnalité entre les courants obtenus et la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ainsi que par l'absence d'un plateau de diffusion. Ce fait peut être attribué aussi au fait que les cinétiques du dégagement et de l'oxydation de l'hydrogène formé au cours de la BOR sur le platine sont importantes. Parce que l'analyse de la réaction par le modèle de Koutéchy-Levich est basée sur les densités de courant ramenée à la surface géométrique, le blocage partiel de la surface par la réaction d'oxydation de l'hydrogène peut être à l'origine de l'augmentation du nombre d'électrons échangés sur ce catalyseur.

La BOR peut alors se produire sur ce catalyseur selon un mécanisme complexe, mettant en jeu plusieurs étapes d'oxydation et impliquant notamment l'oxydation du dihydrogène à l'état gazeux. De plus, l'épaisseur et le temps de séjour des intermédiaires réactionnels à l'intérieur de la couche active semblent déterminer les processus d'oxydation du borohydrure sur le platine, donc le nombre d'électrons échangés.

Tableau 9 - Paramètres cinétiques déterminés pour la BOR sur le catalyseur Pt/C.

Catalyseur	$j_l / \text{mA.cm}^{-2}$	$j_0 / \text{mA.cm}^{-2}$	$b' / \text{mV.dec}^{-1}$	Potentiel / V vs ERH
Pt/C	167	$2,87 \times 10^{-1}$	232	0,05 → 0,25

Le Tableau 9 donne les valeurs des paramètres cinétiques déterminés sur Pt/C et montre que ce catalyseur possède une activité intrinsèque très élevée, même si la valeur de la pente de Tafel calculée pour les bas potentiels est la plus élevée de tous les catalyseurs monométalliques considérés (Pd, Au et Pt).

3.5 – Résumé sur l'activité des catalyseurs monométalliques pour l'électrooxydation du borohydrure de sodium en milieu alcalin.

L'étude de la BOR sur les nanocatalyseurs Au/C, Pd/C et Pt/C, a permis de mettre en évidence que la réaction se produit selon des mécanismes différents sur les trois catalyseurs.

L'analyse des résultats obtenus par voltammétrie en utilisant l'équation de Koutéchy-Levich, a permis de proposer un mécanisme réactionnel de la BOR sur le catalyseur nanostructuré de palladium. La réaction se produit en trois étapes en fonction du potentiel de l'électrode. Entre le potentiel en circuit ouvert (environ -0,2 V vs ERH) et 0,1 V vs ERH, l'oxydation du borohydrure implique son hydrolyse, produisant de l'hydrogène et l'espèce BH_3OH^- qui est ensuite oxydée avec un échange de 3 électrons. Sur le domaine de potentiel compris entre 0,1 et 0,4 V vs ERH, l'hydrogène formé à bas potentiels, et qui peut être aussi absorbé dans la maille cristalline du palladium, est oxydé. L'oxydation de l'hydrogène doit libérer des sites à la surface pour l'oxydation directe du borohydrure. Les deux réactions peuvent se produire dans ce domaine de potentiel. Pour les potentiels supérieurs, l'oxydation directe est favorisée avec un échange de 6 électrons par ion borohydrure oxydé.

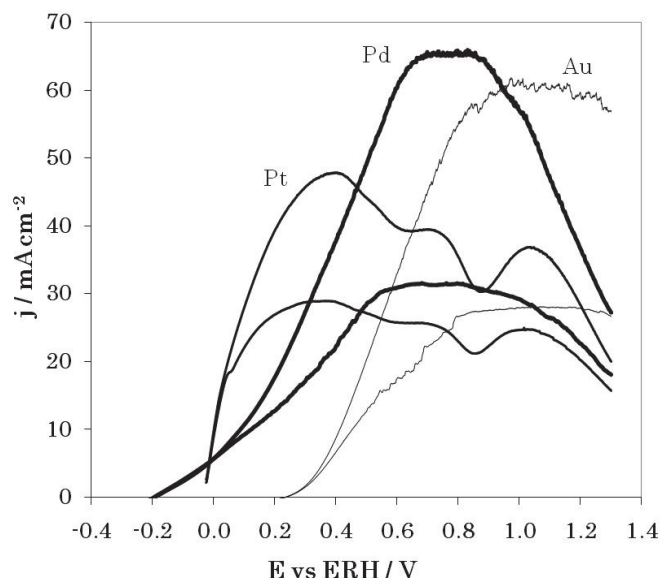


Figure 51 – Comparaison de l'activité catalytique pour l'oxydation du NaBH_4 , sur les catalyseurs Pd/C, Au/C et Pt/C

($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 400$ et 1600 tr.min^{-1} , 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $T = 20^\circ \text{C}$).

La BOR est une réaction complexe sur le platine. Ce catalyseur montre l'activité la plus élevée à bas potentiels, parmi les trois catalyseurs monométalliques considérés. Ce constat est lié au fait que le platine catalyse l'hydrolyse du borohydrure avec une cinétique importante, même au potentiel d'équilibre thermodynamique. L'étude de la réaction par

électrode à disque tournant a montré que pour les hauts potentiels, la BOR sur le catalyseur Pt/C n'est pas une réaction contrôlée uniquement par la diffusion de l'espèce électroactive de la solution électrolytique vers l'électrode. Dans ce domaine de potentiel, 7 électrons sont échangés. La comparaison de ce résultat avec les données disponibles dans la littérature, qui indique qu'entre 2 et 8 électrons peuvent être échangés sur ce catalyseur, n'est, en soi, pas complètement claire. Ce résultat obtenu semble, pourtant, être en accord avec les résultats récemment mis en évidence par Molina Concha et Chatenet [87]. Les auteurs proposent que l'épaisseur de la couche catalytique ait une influence sur l'efficacité faradique de la BOR sur le platine. En raison de la complexité de la réaction sur le platine, le temps de séjour des intermédiaires réactionnels au sein de la couche catalytique n'est pas négligeable.

En raison du fait que l'or était considéré comme un matériau de référence pour l'oxydation directe du borohydrure, cette réaction a été étudiée sur deux catalyseurs d'or présentant des structures différentes. Dans un premier temps, l'étude de la BOR sur une électrode d'or massique a permis de vérifier que ce catalyseur est actif pour l'oxydation directe du borohydrure, avec environ 8 électrons échangés à hauts potentiels. Aucun dégagement d'hydrogène n'a été détecté sur ce catalyseur au cours de l'expérience. Cependant, sur le catalyseur nanostructuré Au/C, moins de 8 électrons sont échangés. Les valeurs de densités de courant enregistrées sur les plateaux de diffusion obtenus pour les différentes vitesses de rotation de l'électrode, sont considérablement plus faibles que celles enregistrées sur l'or massique. De plus, la formation de bulles d'hydrogène a été détectée sur la surface catalytique au cours de l'expérience, indiquant que la BOR passe par une étape d'hydrolyse sur le catalyseur Au/C.

IV – Les catalyseurs plurimétalliques

Dans le chapitre précédent, il a été confirmé que les nanocatalyseurs monométalliques de palladium, de platine et d'or étaient actifs en milieu alcalin pour l'électrooxydation du glycérol et du borohydrure de sodium. Il est, par ailleurs, intéressant d'étudier des catalyseurs bimétalliques à base de ces métaux, notamment les interactions à l'échelle nanométrique, entre le palladium et l'or, puisque, d'une part les structures du type PtPd et PtAu contiennent du platine et d'autre part ce sont des catalyseurs anodiques extensivement étudiés [76,84,171-174].

De plus, en raison de l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation des borohydrures annoncée pour le nickel [66,89,90], l'interaction entre le palladium et cet élément sera aussi étudiée et étendue à son effet vis-à-vis de l'oxydation du glycérol, puisque une structure du type PdNi s'avère relativement peu coûteuse et les éléments qui la composent sont des ressources relativement abondants sur la planète. De tels catalyseurs se sont avérés actifs pour l'oxydation d'alcools en milieu alcalin [175,176].

Finalement, l'interaction entre le platine, le palladium et le bismuth a été étudiée. L'activité et la sélectivité de ces nanocatalyseurs vis-à-vis de la BOR et de l'oxydation du glycérol ainsi que leur stabilité ont été étudiées pour la première fois. Les nanocatalyseurs du type PtBi ont fait l'objet d'une étude au cours d'une thèse antérieure, réalisée au sein de l'équipe électrocatalyse au LACCO à Poitiers, démontrant d'excellentes performances pour l'oxydation de l'éthylène glycol en milieu alcalin [118].

1 – Les catalyseurs bimétalliques Pd_xAu_{1-x}

Plusieurs structures bimétalliques composées de palladium et d'or ont été synthétisées. L'activité et la sélectivité de ces catalyseurs pour l'oxydation du glycérol et du borohydrure de sodium ont été étudiées. Cinq compositions différentes ont été préparées à 40% en masse métallique sur le carbone Vulcan XC72 avec les compositions atomiques suivantes : Pd_{0,9}Au_{0,1}/C, Pd_{0,7}Au_{0,3}/C, Pd_{0,5}Au_{0,5}/C, Pd_{0,3}Au_{0,7}/C et Pd_{0,1}Au_{0,9}/C.

1.1 – Caractérisations physicochimiques des catalyseurs Pd_xAu_{1-x}

L'analyse par MET de ces matériaux a montré que l'ajout d'or au palladium, même en faible proportion, induit une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules métalliques par rapport au catalyseur Pd/C. La taille des particules augmente avec la présence d'or dans la composition, mais reste toujours inférieure à celle mesurée pour le catalyseur Au/C. En outre, la présence d'agglomérats est observable sur tous les catalyseurs du type Pd-Au.

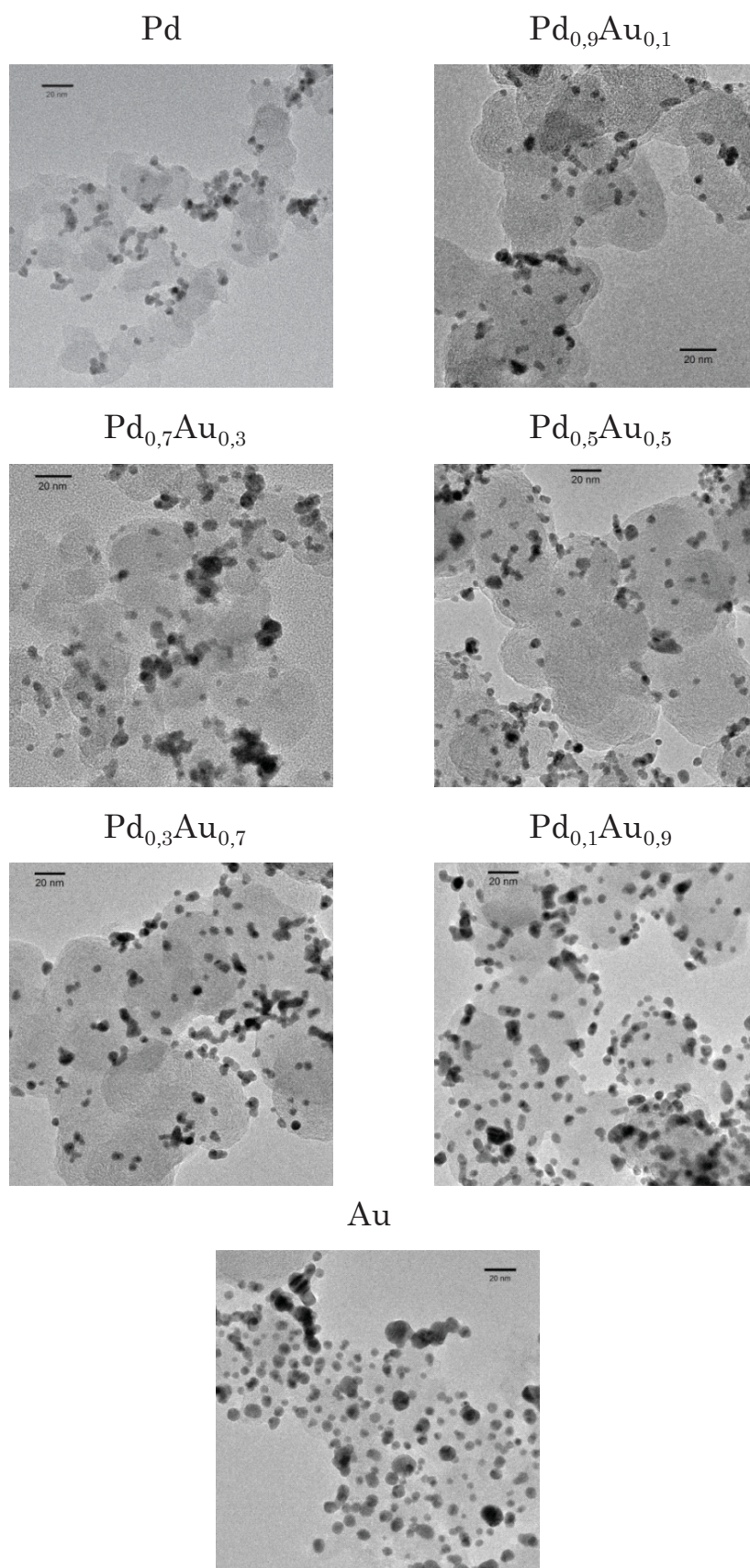


Figure 52 – Clichés MET des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ synthétisés par la méthode de microémulsion « water in oil ».

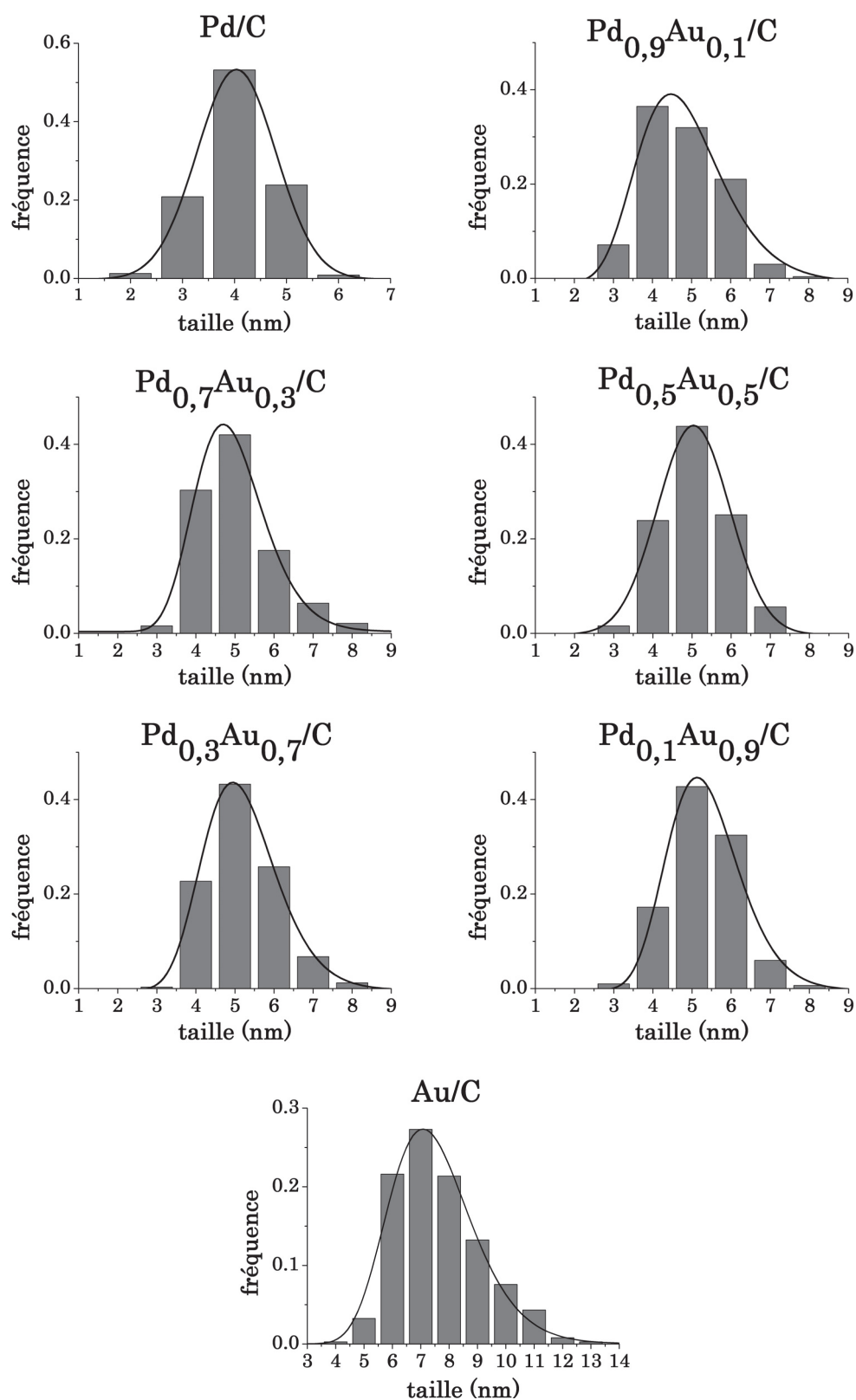


Figure 53 – Distributions de la taille des particules des catalyseurs Pd_xAu_{1-x}/C relatives aux photographies obtenues par MET.

L'analyse par DRX des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ montre que ces matériaux se trouvent sous forme métallique et présentent la structure cristalline cfc attendue pour une solution solide formée par ces deux éléments [177].

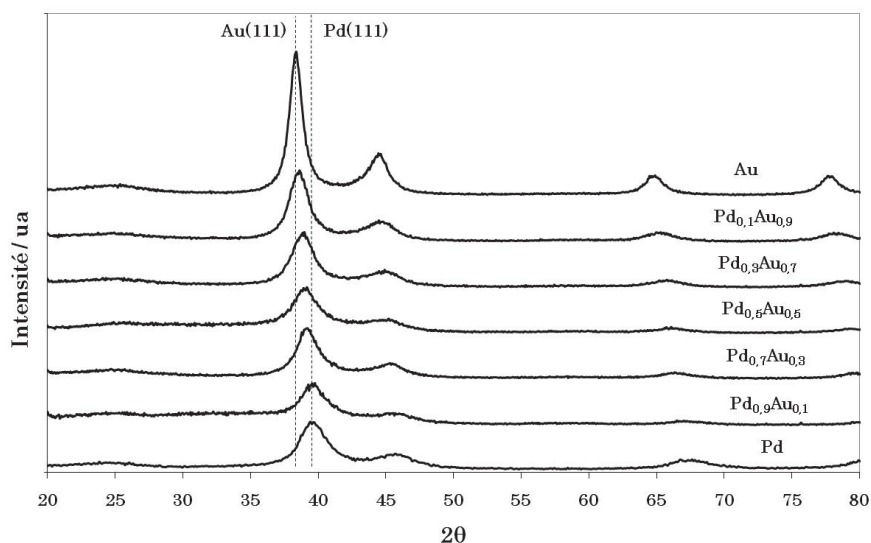


Figure 54 – Spectres DRX des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$.

Il est possible d'observer que la position des pics de diffraction attribués aux différents plans cristallographiques des catalyseurs bimétalliques, change de manière quasi-linéaire en fonction de la composition atomique, entre la position des pics de diffraction du palladium et celle des pics de diffraction de l'or (exemple donné sur la Figure 54 pour le plan (111)). Ce fait indique une composition atomique homogène au sein de la structure cristalline des matériaux.

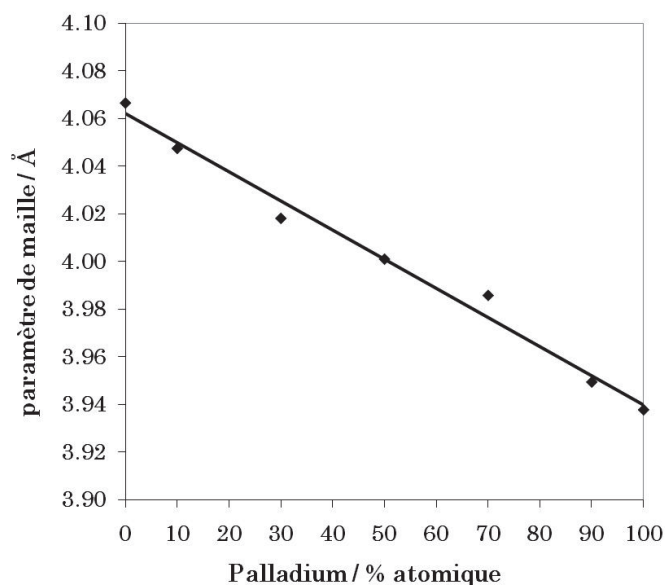


Figure 55 – Evolution du paramètre de la maille cristalline des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ en fonction de la composition atomique.

Pour confirmer ce fait, les paramètres de la maille cristalline ont été calculés en utilisant l'équation (29). Les résultats sont présentés dans le Tableau 10. En traçant l'évolution des valeurs des paramètres de maille déterminées pour les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$, en fonction de la composition atomique (Figure 55), on obtient une corrélation linéaire. Ceci est en accord avec la loi de Vegard (équation (30)), ce qui indique que le palladium et l'or au sein des nanoparticules forment des alliages ordonnés pour les diverses compositions atomiques considérées. Pourtant, en raison de la forme des nanoparticules, des défauts de surface et de la structure cristalline de ces entités, le caractère statistique de la substitution atomique d'un métal par un autre au sein du réseau cristallin peut induire une composition locale, notamment de surface, distincte de la composition atomique nominale, même si les alliages formés sont majoritairement ordonnés pour les différents catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$.

Au début des années 1970, Rand et Woods ont publié une série d'articles sur la détermination de la composition atomique de la surface d'alliages bimétalliques composés par des métaux nobles, dont une d'entre elles était consacrée au système Pd-Au [178]. Les auteurs ont proposé que la composition atomique de la surface de ces matériaux puisse être déterminée par voltammétrie cyclique, en comparant le potentiel auquel se trouve le pic de désorption de l'oxygène de la surface catalytique. Sur les matériaux du type Pd-Au les oxydes formés en surface se réduisent dans un seul domaine de potentiel, contrairement à ce qui se produit sur des alliages Pt-Au [179].

Les conditions de manipulation doivent être identiques pour tous les matériaux à caractériser, notamment les valeurs inférieure et supérieure des potentiels définis lors de l'enregistrement des cycles voltamétriques. La composition atomique de la surface peut être estimée en appliquant l'équation suivante [178] :

$$E_p^{\text{alliage}} = X_{\text{Pd}} E_p^{\text{Pd}} + X_{\text{Au}} E_p^{\text{Au}} \Leftrightarrow X_{\text{Pd}} = \frac{E_p^{\text{alliage}} - E_p^{\text{Au}}}{E_p^{\text{Pd}} - E_p^{\text{Au}}} \quad \text{avec} \quad X_{\text{Pd}} + X_{\text{Au}} = 1 \quad (50)$$

où X_{Pd} et X_{Au} sont les fractions atomiques de palladium et d'or en surface, respectivement. E_p^{Pd} et E_p^{Au} sont les potentiels des pics de réduction des oxydes mesurés sur les catalyseurs monométalliques Pd/C et Au/C.

Les voltammogrammes enregistrés sur les divers matériaux catalytiques, entre $E = 0,35 \text{ V}$ et $1,45 \text{ V}$ vs ERH sont présentés sur la Figure 56. La limite inférieure de potentiel a été choisie de façon à permettre la réduction complète des oxydes de surface formés lors de la variation positive de potentiel et aussi pour limiter l'adsorption d'hydrogène à la surface du palladium. Cependant, pour les catalyseurs Pd/C et $\text{Pd}_{0,9}\text{Au}_{0,1}/\text{C}$ un pic de courant positif apparaît entre $0,55$ et $0,6 \text{ V}$ vs ERH qui est lié à la réaction de désorption de l'hydrogène de la surface du palladium [138].

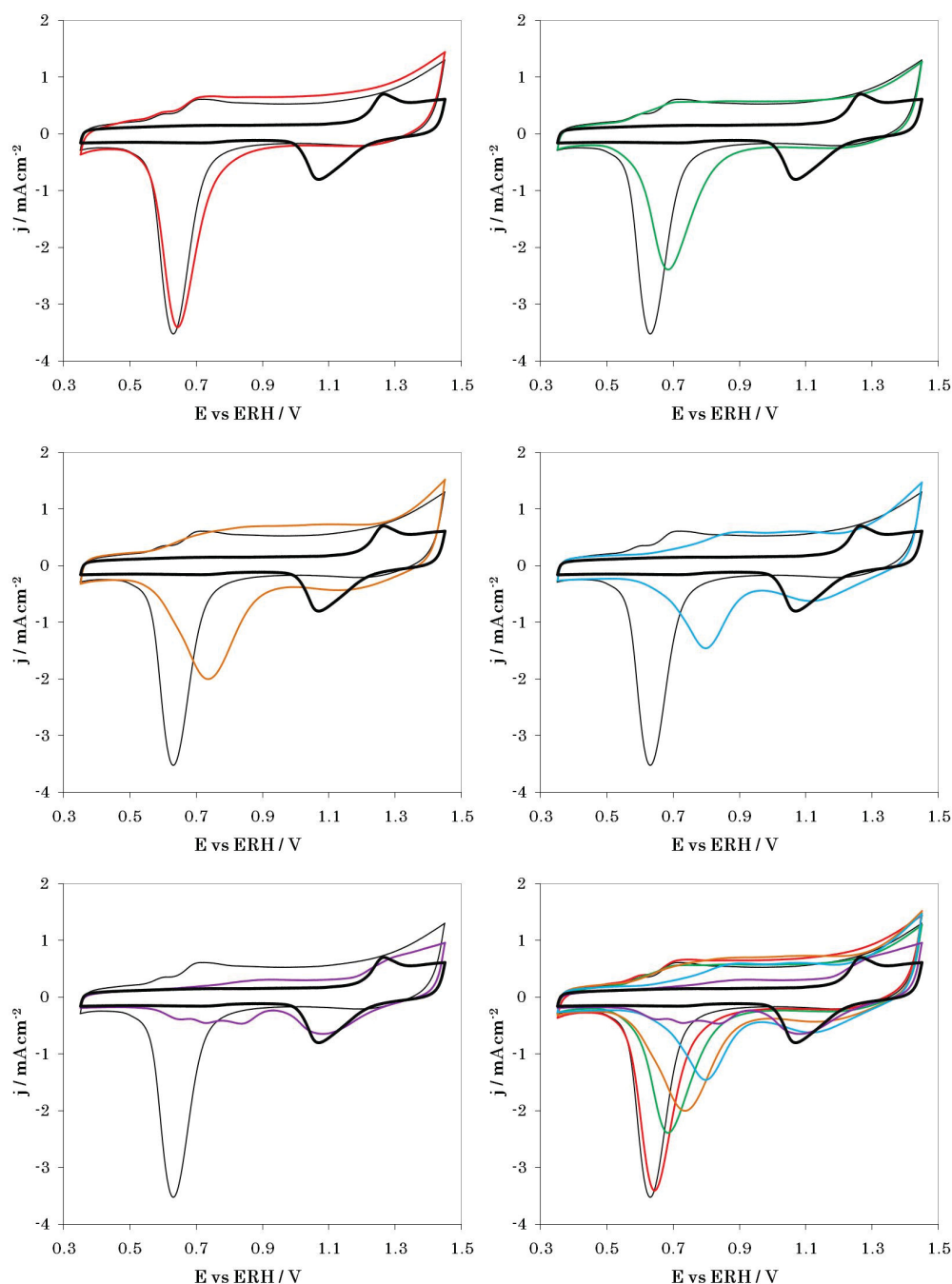


Figure 56 – Voltammogrammes enregistrés pour déterminer la composition atomique de la surface selon la méthode proposée par Rand et Woods [178] : Pd (—) ; Pd_{0,9}Au_{0,1} (—) ; Pd_{0,7}Au_{0,3} (—) ; Pd_{0,5}Au_{0,5} (—) ; Pd_{0,3}Au_{0,7} (—) ; Pd_{0,1}Au_{0,9} (—) ; Au (—)
 ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $0,1 \text{ M NaOH}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Le voltammogramme obtenu sur le catalyseur Pd_{0,9}Au_{0,1}/C est identique à celui enregistré sur le Pd/C, mais le pic de réduction des oxydes de surface se trouve légèrement déplacé vers les potentiels plus élevés, signe de la présence d'une faible quantité d'or en surface.

Les catalyseurs $\text{Pd}_{0,7}\text{Au}_{0,3}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$ donnent des voltammogrammes semblables. Le pic lié à la désorption de l'hydrogène n'est plus présent et la concentration d'or en surface est plus importante pour le catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$ puisque le pic de la réduction des oxydes de surface se déplace vers les potentiels les plus élevés. Pourtant, la fraction d'atomes d'or en surface sur ces matériaux est inférieure à la concentration atomique nominale de cet élément dans l'alliage.

Lorsque les atomes d'or représentent plus de la moitié des atomes du catalyseur, on observe la présence d'au moins deux pics de courant négatifs. Le catalyseur $\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}/\text{C}$ montre un pic de réduction au même potentiel de celui trouvé sur le catalyseur Au/C indiquant qu'une partie de la surface doit être composée par des îlots d'atomes d'or. De plus, ce matériau présente un autre pic, lié à la réduction des oxydes formés sur le palladium allié à l'or de surface. Il est remarquable que l'oxydation de la surface se produise à des potentiels plus élevés que sur les catalyseurs contenant un pourcentage atomique inférieur en or. Ceci se vérifie aussi sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,1}\text{Au}_{0,9}/\text{C}$ qui présente une surface hétérogène conduisant à trois petits pics négatifs de courant, attribués aux différents arrangements du palladium en interaction avec l'or à la surface. Le pic de courant situé à 1,1 V vs ERH, représente la réduction des oxydes formés à la surface de l'or.

Tableau 10 – Données de caractérisations physicochimiques des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$.

	Pd	$\text{Pd}_{0,9}\text{Au}_{0,1}$	$\text{Pd}_{0,7}\text{Au}_{0,3}$	$\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}$	$\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}$	$\text{Pd}_{0,1}\text{Au}_{0,9}$	Au
ATD-ATG [% en masse]	36	35	37	37	40	38	39
DRX							
Paramètre de maille calculé [nm]	0,3938	0,3950	0,3986	0,4001	0,4018	0,4048	0,4067
MET							
Diamètre moyen [nm]	4,0	4,7	4,9	5,0	5,1	5,3	7,4
Composition atomique de surface							
E_p^{alliage} [V vs ERH]	0,626	0,640	0,680	0,730	0,795	0,649 0,726 0,834	1,065
Pd atomique en surface [%]	100	97	88	76	61	95 77 53	0
					îlots Au	îlots Au	
ICP-OES							
Composition atomique des nanoparticules [%]	Pd	90	69	50	31	11	
	Au	10	31	50	69	89	

L'analyse des courbes obtenues sur les catalyseurs ayant au moins 50% d'atomes de palladium dans la composition nominale, montre que la réduction des oxydes se produit à des potentiels plus proches de celui pour la réduction du palladium pur, ce qui indique que la surface de ces catalyseurs est majoritairement composée de cet élément, et donc d'une moindre proportion d'or, en comparaison aux compositions nominales.

Toutefois, pour évaluer la validité de ce résultat, la composition atomique de l'ensemble des nanoparticules qui composent les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$ a été déterminée par spectroscopie d'émission optique à source plasma (ICP-OES). Les résultats sont présentés

dans le Tableau 10 ; il peut y être observé que les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$ possèdent la composition nominale.

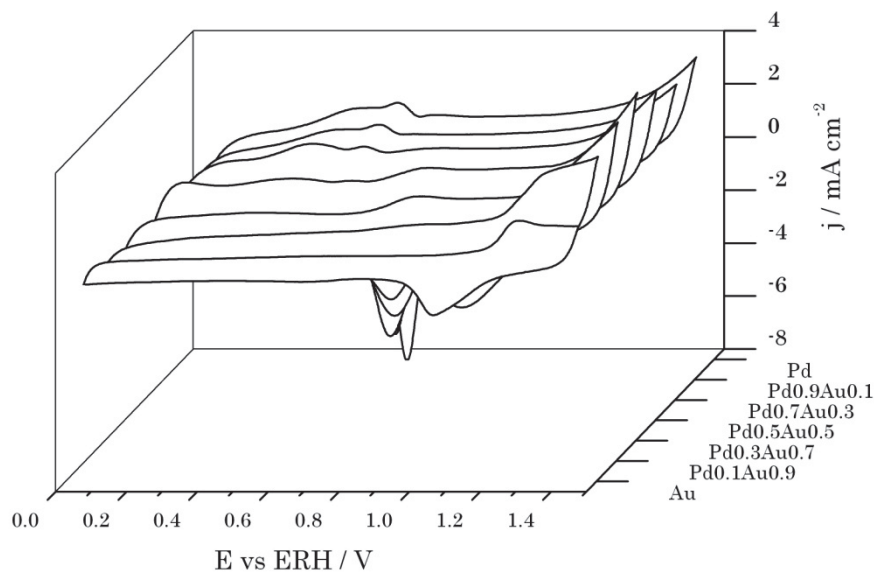


Figure 57 – Voltammogrammes enregistrés sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ en milieu support ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 M NaOH , $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

La Figure 57 montre les voltammogrammes enregistrés sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ pour une limite inférieure de potentiel égale à $0,05 \text{ V vs ERH}$. Il apparaît clairement que l'adsorption/absorption de l'hydrogène sur le palladium est fortement limitée ou inexistante sur les compositions contenant au moins 70% d'atomes d'or. Les pics de courant d'oxydation dans la gamme de potentiels inférieure à $0,6 \text{ V}$ disparaissant lorsque la surface devient riche en or. L'interaction des atomes d'or avec le palladium change donc les propriétés de ce dernier élément pour les réactions d'adsorption/absorption d'hydrogène.

La comparaison entre les données présentées sur la Figure 56 et la Figure 57 indique que l'interaction de l'hydrogène avec les catalyseurs $\text{Pd}_{0,9}\text{Au}_{0,1}/\text{C}$ et Pd/C semble être identique. Un courant positif lié à la désorption de l'hydrogène est observé sur les structures contenant au moins 50% d'atomes de palladium et un pic de courant plus important est visible sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$ à des faibles potentiels, probablement lié à la particularité de la composition de la surface.

1.2 – Résumé de la caractérisation physicochimique des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$

La taille moyenne des particules des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ augmente avec la concentration atomique en or et les valeurs sont comprises entre la taille du catalyseur Pd/C et celle du Au/C .

La caractérisation par DRX des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ a permis de vérifier que ces matériaux formaient des solutions solides ayant la structure d'un alliage ordonné, indépendamment de la composition atomique. Cependant, l'analyse de la composition de la surface catalytique par une méthode électrochimique a montré que cette dernière était riche en palladium, notamment pour les compositions atomiques avec au moins 50% de palladium. La surface des catalyseurs $\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,1}\text{Au}_{0,9}/\text{C}$ est plus hétérogène présentant des zones composées par des atomes de palladium alliés avec de l'or et d'autres plus riches en or, voire formant des îlots d'or. L'adsorption/absorption de l'hydrogène sur ces deux dernières structures surfaciques est fortement réduite.

1.3 – Electroxydation du glycérol sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$

Les courbes de polarisation obtenues sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ et Pt/C sont présentées sur la Figure 58. On peut observer que l'activité du catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Au}_{0,1}/\text{C}$ est identique à celle obtenue avec le palladium monométallique. Ce fait est lié à la composition atomique de la surface catalytique qui est composé d'environ 97% de palladium.

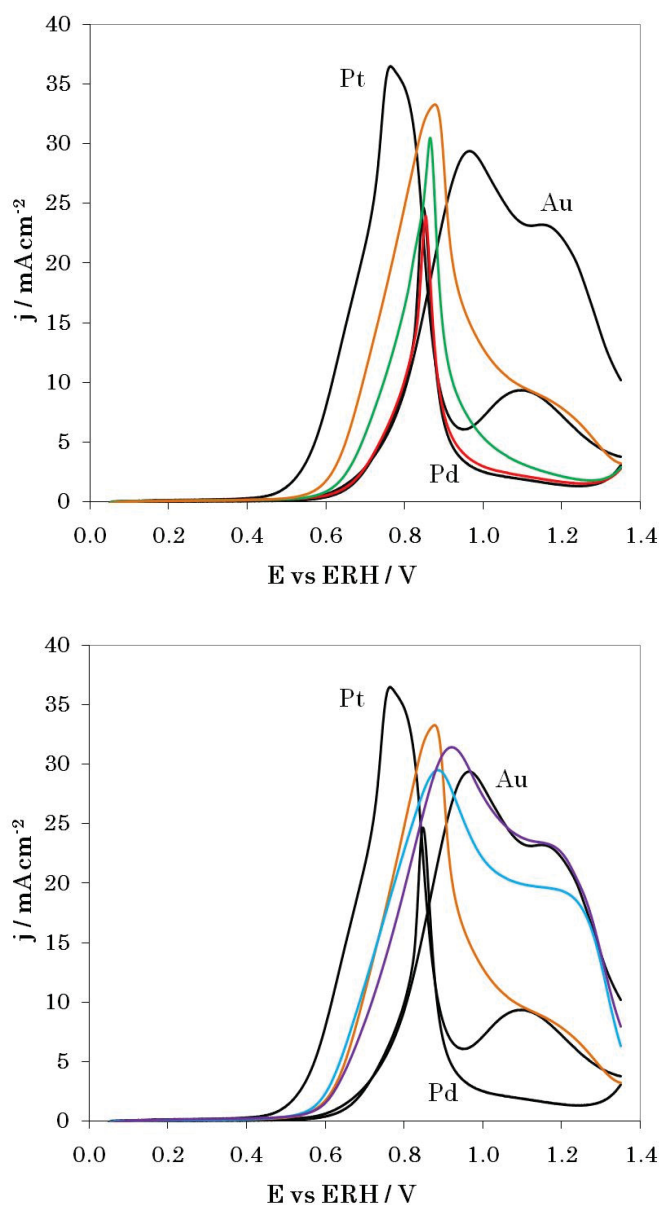


Figure 58 – Courbes de polarisation de l'oxydation du glycérol, enregistrées lors du troisième cycle voltammétrique sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$:

$\text{Pd}_{0,9}\text{Au}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,7}\text{Au}_{0,3}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,1}\text{Au}_{0,9}$ (—)
 ($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $0,1 \text{ M}$ glycérol, 1 M NaOH , $T = 20^\circ \text{C}$)

Le potentiel de début de la vague d'oxydation est situé à environ 0,5 V vs ERH pour tous les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$. Pour les catalyseurs contenant au moins 50% at. d'or, la vague d'oxydation débute à 0,45 V vs ERH, ce qui est une valeur un peu inférieure à celle obtenue sur les catalyseurs monométalliques Pd/C et Au/C (0,5 V vs ERH). Des valeurs supérieures de courant électrique à celles obtenues sur les catalyseurs monométalliques sont atteintes dès le début de la vague d'oxydation (à l'exception du catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Au}_{0,1}/\text{C}$) ce qui indique que la cinétique de la réaction d'électrooxydation du glycérol est améliorée. L'activité de ces matériaux s'approche de celle obtenue avec le catalyseur Pt/C. Les catalyseurs $\text{Pd}_{0,7}\text{Au}_{0,3}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$ qui présentent un rapport de concentration de surface/concentration nominale de palladium le plus élevé montrent ainsi une amélioration de l'activité par rapport aux catalyseurs monométalliques. L'allure des courbes de polarisation enregistrées sur ces catalyseurs, suggère que le mécanisme réactionnel est similaire à celui du catalyseur Pd/C. En revanche, les catalyseurs à plus forte teneur en or, même si leur surface reste riche en palladium, voient leur activité décroître et la forme des voltammogrammes tend à ressembler à celle de l'or, ce qui pourrait suggérer que le mécanisme réactionnel est similaire à celui observé sur le catalyseur Au/C. Toutefois, le catalyseur $\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}/\text{C}$ garde une très bonne activité catalytique.

L'augmentation de l'activité électrocatalytique avec les matériaux bimétalliques peut être due à plusieurs phénomènes qui sont liés à la structure de la surface. L'activité catalytique plus importante, vérifiée dès les bas potentiels, peut provenir de la dilution des atomes de palladium de surface par les atomes d'or, même si la surface des particules est plus riche en palladium que le cœur, comme cela a été vérifié par la méthode voltammétrique de Rand et Woods. Cette dilution a une influence sur le phénomène d'adsorption/absorption de l'hydrogène en le limitant d'autant plus que les catalyseurs ont une concentration atomique en or élevée. Ce fait peut permettre un plus grand recouvrement de la surface par le glycérol et les espèces hydroxyles et/ou un changement dans le mode d'adsorption du glycérol sur le palladium conduisant à une diminution de l'empoisonnement de la surface et à un ratio des taux de recouvrement en espèces organiques et hydroxyles plus favorable à l'oxydation des espèces organiques adsorbées [180]. Cette interprétation est directement reliée à la définition d'un mécanisme réactionnel bifonctionnel impliquant le palladium et l'or, et permettant l'adsorption simultanée du glycérol et des hydroxyles sur la surface dès les bas potentiels.

En outre, des effets « Ligand » ne peuvent pas être négligés. L'alliage du palladium à l'or conduit à changer la valeur du paramètre de maille et très certainement l'environnement électronique (la densité d'état électronique proche du niveau de Fermi). Ces deux aspects ont très certainement une influence sur les modes d'adsorption du glycérol et des hydroxyles et par voie de conséquence sur l'activité électrocatalytique des catalyseurs vis-à-vis de la réaction d'électrooxydation du glycérol.

L'analyse des intermédiaires réactionnels a été effectuée par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* sur les catalyseurs les plus actifs ($\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}/\text{C}$). Les résultats sont présentés sur la Figure 59 et la Figure 60 et confirment ce qui a été proposé précédemment.

En raison de la plus grande concentration de palladium à la surface du catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$, par rapport à la valeur nominale, le mécanisme réactionnel est similaire à celui vérifié sur le catalyseur Pd/C . L'adsorption du glycérol à bas potentiels est dissociative comme le montre la présence de la bande caractéristique du CO ponté adsorbé ; cependant l'intensité relative de cette bande est considérablement plus faible que celle observée sur le catalyseur monométallique Pd/C . Ceci indique l'existence d'une interaction entre l'or et le palladium. De plus, la première étape de la réaction d'oxydation est identique à celle qui a été vérifiée sur le palladium : la bande D (attribuée à la formation du dihydroxyacétone) apparaît la première, puis est accompagnée par les bandes C, E et F (attribuées à l'oxydation des fonctions alcool primaires du glycérol). Ce résultat indique que sur ce catalyseur, l'oxydation du glycérol suit un mécanisme identique à celui proposé pour le palladium, tel qu'il a été discuté dans le troisième chapitre de cette thèse. La présence d'or à la surface du catalyseur permet la diminution de l'adsorption dissociative du glycérol, et ainsi diminue l'empoisonnement de la surface, ce qui permet l'amélioration de l'activité catalytique.

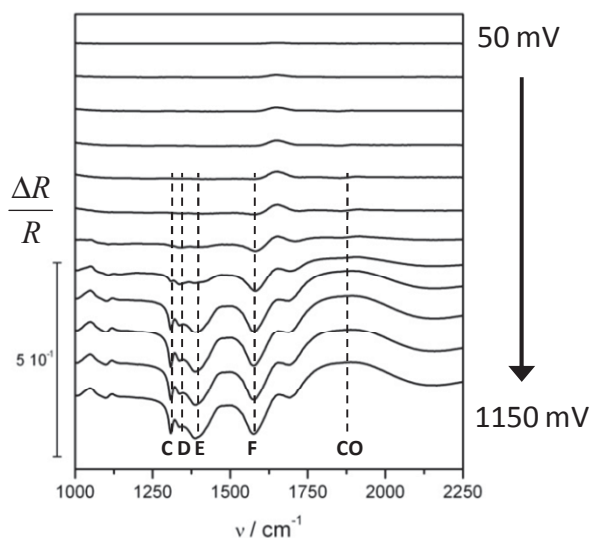


Figure 59 – Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$ entre 0,05 V et 1,2 V vs ERH ($\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20^\circ\text{C}$).

Sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}/\text{C}$, qui présente une concentration atomique en or plus élevée en cœur et en surface, les spectres infrarouge montrent que le mécanisme réactionnel semble être similaire à celui identifié sur le catalyseur Pd/C à hauts potentiels. Cependant, par rapport aux matériaux plus riches en palladium, on peut observer que pour

toute la gamme de potentiel analysé, aucune bande caractéristique de l'adsorption du CO sur la surface n'a pas été détectée, ce qui indique que l'adsorption dissociative du glycérol ne se produit pas ou fort peu. Bien que la concentration de surface en palladium reste élevée, ce qui permet l'adsorption du glycérol sur le palladium de surface, il est probable que la dilution des atomes de cet élément par les atomes d'or empêche la formation de sites contenant le nombre nécessaires d'atomes de palladium adjacents qui permet l'adsorption dissociative du glycérol avec rupture de la liaison C-C.

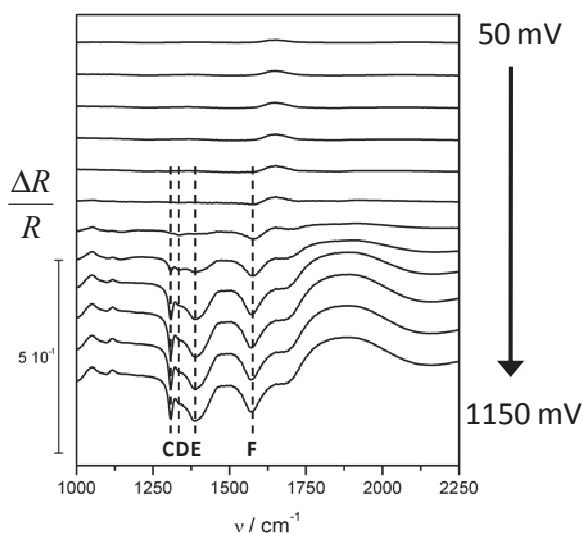


Figure 60 – Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur Pd_{0,3}Au_{0,7}/C entre 0,05 V et 1,2 V vs ERH ($\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, T = 20 °C).

Par ailleurs, la formation des composés induisant les bandes C, E et F est favorisée sur ce catalyseur, la bande D présentant une moindre intensité. Cependant, par rapport au catalyseur Au/C, la bande H attribuée à la formation de l'ion hydroxypyruvate n'a pas été détectée.

Ces faits indiquent que la voie réactionnelle d'oxydation A (Figure 8) est favorisée sur les catalyseurs Pd_{0,5}Au_{0,5}/C et Pd_{0,3}Au_{0,7}/C.

1.4 – Electrooxydation du NaBH_4 sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$

L'activité catalytique de ces matériaux a été également évaluée pour l'oxydation du borohydrure de sodium. Les courbes de polarisation enregistrées sur ces catalyseurs en régime de diffusion naturelle sont présentées sur la Figure 61.

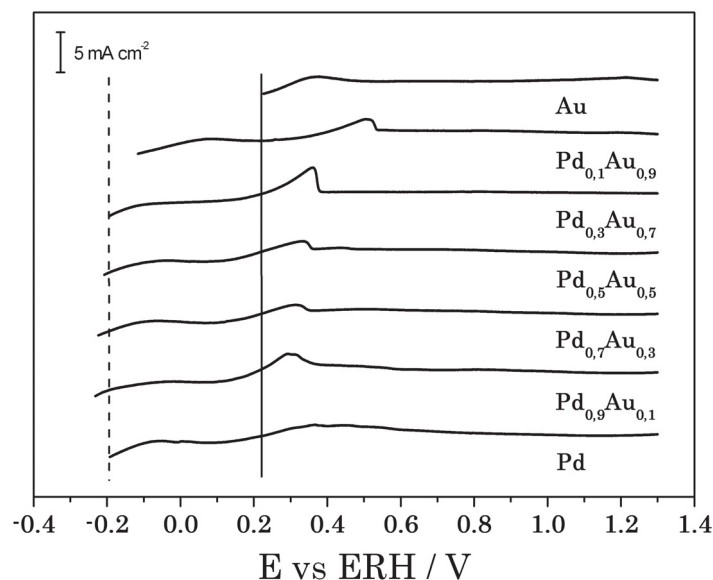


Figure 61 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$
($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$).

Il peut être observé que le potentiel en circuit ouvert, sur tous les catalyseurs bimétalliques, est très proche du potentiel mesuré sur le catalyseur Pd/C . Ce fait se vérifie également pour les matériaux contenant moins de palladium, parce que cet élément est un catalyseur actif pour la BOR et conduit à une surtension inférieure à celle observée sur l'or. Comme l'ont montré les caractérisations voltammétriques, la concentration de palladium en surface est supérieure à la composition nominale des nanoparticules quelle que soit cette dernière, ce qui confère à tous les catalyseurs bimétalliques une activité pour la BOR proche de celle du catalyseur monométallique Pd/C dès les bas potentiels.

Immédiatement après le début de la vague d'oxydation, entre -0.1 et 0.1 V vs RHE, un plateau de courant est atteint sur les catalyseurs bimétalliques, comme sur le catalyseur de palladium pur. Pour les potentiels supérieurs à 0.1 V vs ERH, un pic de courant se superpose au plateau d'oxydation sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ traduisant un changement au niveau du mécanisme réactionnel. L'hydrogène produit dès le début de la vague d'oxydation est alors oxydé par le palladium ; cette réaction se produit en même temps que la réaction d'oxydation du borohydrure sur d'autres sites de palladium. Ce pic de courant d'oxydation se déplace vers les potentiels les plus élevés avec l'augmentation de la teneur en or du catalyseur. Ce fait est en accord avec les résultats de caractérisation

électrochimique de ces matériaux en milieu NaOH seul, où il était apparu que la dilution des atomes de palladium à la surface des alliages par les atomes d'or rendait la surface du catalyseur moins active vis-à-vis de l'interaction avec l'hydrogène.

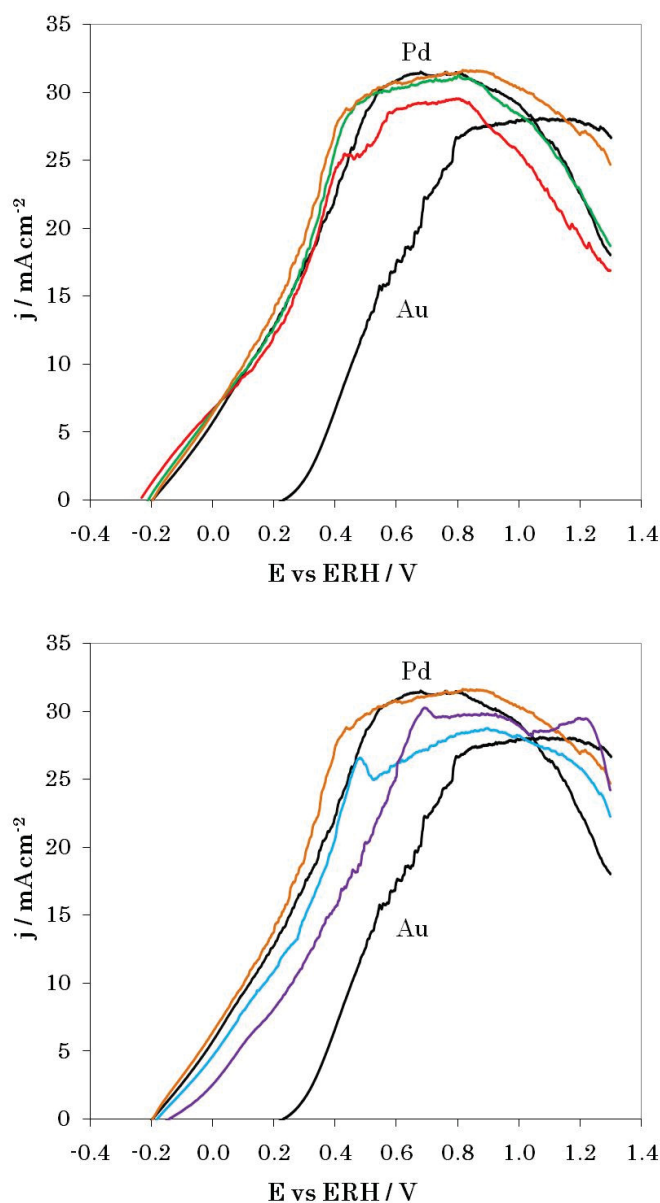


Figure 62 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$:
 $\text{Pd}_{0,9}\text{Au}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,7}\text{Au}_{0,3}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,1}\text{Au}_{0,9}$ (—)
 ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$).

Les courbes de polarisation obtenues en utilisant l'électrode à disque tournant avec $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$ et $\Omega = 1600 \text{ tr.min}^{-1}$ sont présentées sur la Figure 62 et la Figure 63, respectivement. Les catalyseurs contenant au moins 50% d'atomes de palladium dans leur composition nominale montrent une activité équivalente à celle du catalyseur monométallique Pd/C. Des perturbations du courant liées à la présence d'hydrogène à la surface du catalyseur sont observables entre 0.2 et 0.4 V vs ERH sur les courbes de

polarisation enregistrées à 400 tr.min⁻¹ sur le catalyseur Pd_{0,9}Au_{0,1}/C et le catalyseur Pd_{0,3}Au_{0,7}/C. En regardant plus en détail la Figure 61, il apparaît que ces deux catalyseurs sont les matériaux qui exhibent le pic de courant avec l'intensité la plus importante à 0,3 V vs ERH, potentiel auquel est sensé se produire l'oxydation de l'hydrogène présent à la surface du palladium. A 1600 tr.mn⁻¹, ce phénomène est très atténué, en raison de l'évacuation des bulles d'hydrogène de la surface du catalyseur par la rotation rapide de l'électrode.

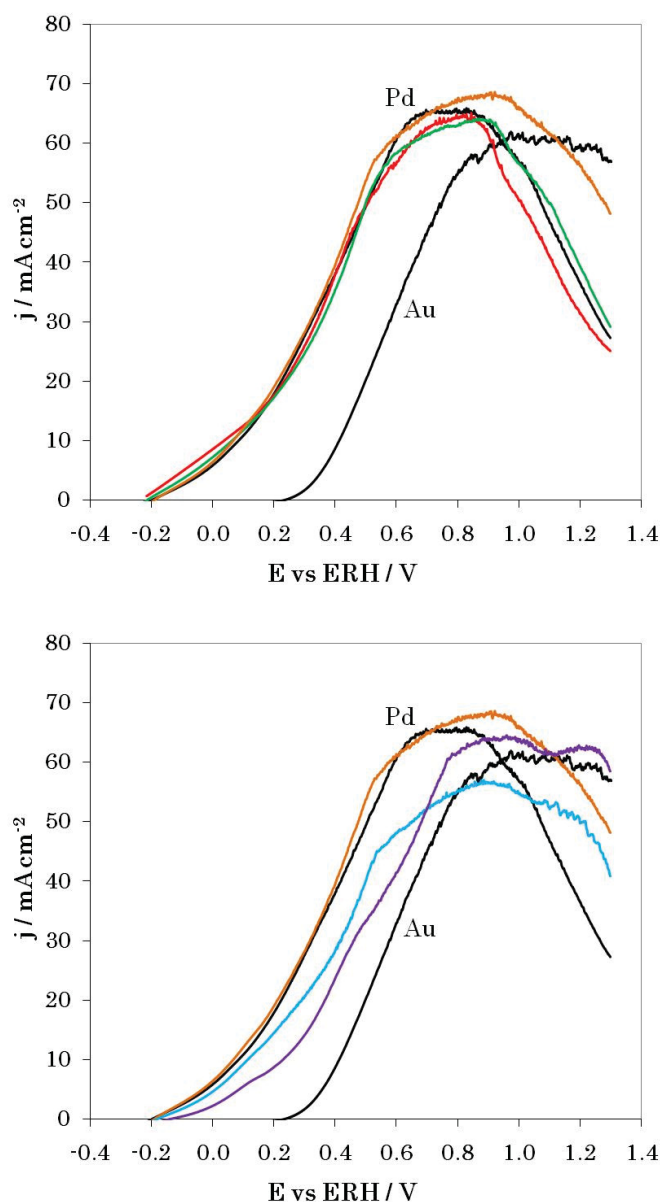


Figure 63 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs Pd_xAu_{1-x}/C :
 Pd_{0,9}Au_{0,1} (—) ; Pd_{0,7}Au_{0,3} (—) ; Pd_{0,5}Au_{0,5} (—) ; Pd_{0,3}Au_{0,7} (—) ; Pd_{0,1}Au_{0,9} (—)
 ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 1600 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les catalyseurs Pd_{0,3}Au_{0,7}/C et Pd_{0,1}Au_{0,9}/C présentent un potentiel de début d'oxydation du NaBH₄ plus proche de celui obtenu sur le palladium pur que sur l'or pur, ce

qui confirme que même avec une concentration atomique de palladium faible, l'activité catalytique à bas potentiels des catalyseurs bimétalliques est considérablement supérieure à celle obtenue avec le catalyseur Au/C. L'analyse des valeurs du courant enregistré pour les potentiels supérieurs à 1 V vs ERH, indique que les catalyseurs les plus riches en or sont les plus actifs dans ce domaine de potentiel, en raison du fait que la surface de palladium oxydée est moins active pour la BOR.

En accord avec ce qui a été vérifié sur les catalyseurs Pd/C et Au/C, les valeurs de courant pour les potentiels supérieurs à 0,5 V vs ERH doublent quand la vitesse de rotation de l'électrode est augmentée de $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$ à $\Omega = 1600 \text{ tr.min}^{-1}$. Ceci montre que dans ce domaine de potentiel, la réaction est contrôlée par la diffusion des ions BH_4^- .

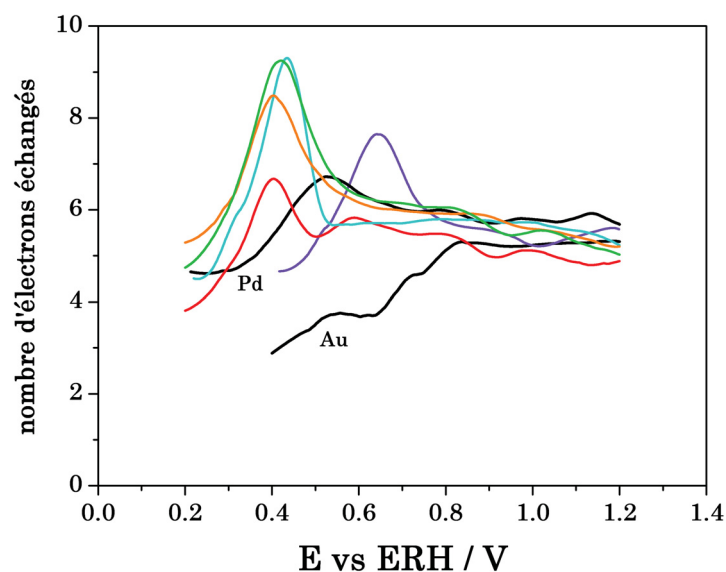


Figure 64 – Nombre d'électrons échangés au cours de la BOR sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$: $\text{Pd}_{0,9}\text{Au}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,7}\text{Au}_{0,3}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,1}\text{Au}_{0,9}$ (—).

Le nombre d'électrons échangés, calculé à partir du potentiel pour lequel les valeurs du courant enregistrées pour les différentes vitesses de rotation de l'électrode ne sont plus superposées, montre que dans le domaine de potentiel compris entre 0,3 V et 0,5 V vs ERH un nombre d'électrons supérieur à celui calculé pour le catalyseur Pd/C est obtenu pour les catalyseurs bimétalliques. Le pic présent sur la Figure 64 à 0,4 V vs ERH est lié à l'oxydation simultanée du borohydrure et de l'hydrogène présent à la surface catalytique. Le catalyseur $\text{Pd}_{0,1}\text{Au}_{0,9}/\text{C}$ montre un comportement identique mais décalé vers des potentiels plus élevés, ce qui est attribué à la moindre concentration de palladium à la surface. L'analyse de la courbe de polarisation enregistrée sur ce catalyseur à $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$, présentée sur la Figure 62, indique qu'à environ 0,6 V vs ERH, potentiel auquel le courant enregistré sur le catalyseur Au/C est perturbé par la formation de bulles d'hydrogène sur l'électrode, un pic de courant apparaît sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,1}\text{Au}_{0,9}/\text{C}$. Ce fait

indique que le palladium présent à la surface de ce catalyseur est actif pour l'oxydation de l'hydrogène dans cette gamme de potentiel. Pour les potentiels les plus élevés, entre 5 à 6 électrons sont échangés sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$, ce qui indique que la BOR est orientée vers le chemin réactionnel direct. Néanmoins, la BOR par la voie directe est incomplète, comme cela a été vérifié sur les catalyseurs Pd/C et Au/C.

Tableau 11 – Paramètres cinétiques de la BOR sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$.

Catalyseur	$j_0 / \text{mA.cm}^{-2}$	$b' / \text{mV.dec}^{-1}$	Potentiel / V vs ERH
Pd/C	$3,26 \times 10^{-2}$	205	0,2 → 0,4
$\text{Pd}_{0,9}\text{Au}_{0,1}/\text{C}$	$7,01 \times 10^{-1}$	352	0,2 → 0,4
$\text{Pd}_{0,7}\text{Au}_{0,3}/\text{C}$	$1,31 \times 10^0$	449	0,15 → 0,35
$\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$	$5,13 \times 10^{-1}$	335	0,15 → 0,35
$\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}/\text{C}$	$1,59 \times 10^0$	512	0,2 → 0,4
$\text{Pd}_{0,1}\text{Au}_{0,9}/\text{C}$	$1,83 \times 10^{-1}$	318	0,4 → 0,6
Au/C	$3,16 \times 10^{-5}$	149	0,5 → 0,7

Les paramètres cinétiques de la BOR ont été déterminés pour les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$, en considérant la valeur j_0 déterminé pour le catalyseur Pd/C. Le calcul a été fait dans un intervalle de potentiels de 0,2 V pour tous les catalyseurs.

Les catalyseurs bimétalliques contenant plus de palladium ($\text{Pd}_{0,9}\text{Au}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,7}\text{Au}_{0,3}/\text{C}$) présentent des valeurs de la pente de Tafel plus élevées que celles calculées sur le palladium. Toutefois, le courant d'échange j_0 est encore plus élevé que celui déterminé sur le catalyseur Pd/C indiquant une bonne activité intrinsèque de ces catalyseurs pour la BOR. L'activité du catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$ est plus proche de celle du Pd/C.

Sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}/\text{C}$, les paramètres b' et j_0 sont encore proches des valeurs déterminées sur les catalyseurs plus riches en palladium. Ceci est certainement lié à la composition de la surface de ce catalyseur, elle-même riche en palladium. Cependant, le mécanisme réactionnel semble être complexe parce que les courbes de polarisation montrent plusieurs pics de courant entre -0,2 V et 0,6 V vs ERH.

Lorsque l'alliage ne contient que 10% at. de palladium, l'activité catalytique se rapproche de celle de l'or, même si le potentiel d'équilibre en circuit ouvert est considérablement inférieur à celui enregistré sur le catalyseur Au/C. De plus, les atomes de palladium présents à la surface rendent ce catalyseur actif entre 0,4 et 0,7 V vs ERH pour l'oxydation de l'hydrogène produit à bas potentiels, ce qui n'est pas le cas avec le catalyseur d'or pur.

2 – Les catalyseurs bimétalliques Pd_xNi_{1-x}

Dans la recherche de la diminution de la teneur de métaux nobles au sein des électrocatalyseurs, le nickel a été utilisé comme élément pour la synthèse de catalyseurs bimétalliques avec le palladium. Le choix de cet élément est basé sur les travaux réalisés sur l'électrooxydation des alcools sur des catalyseurs contenant du nickel [181,182] ainsi que des recherches effectuées pour l'oxydation du borohydrure sur ce matériau. Plusieurs structures bimétalliques composées par du palladium et par du nickel ont été synthétisées.

2.1 – Caractérisations physicochimiques des catalyseurs Pd_xNi_{1-x}

Un matériau monométallique composé par du nickel (Ni_{40%}/C) a tout d'abord été préparé par la méthode de synthèse microémulsion. L'analyse de ce catalyseur par DRX montre que le nickel présente une structure amorphe. Aucun pic de diffraction relatif à la structure cristalline cfc typique de cet élément est observable (Figure 65).

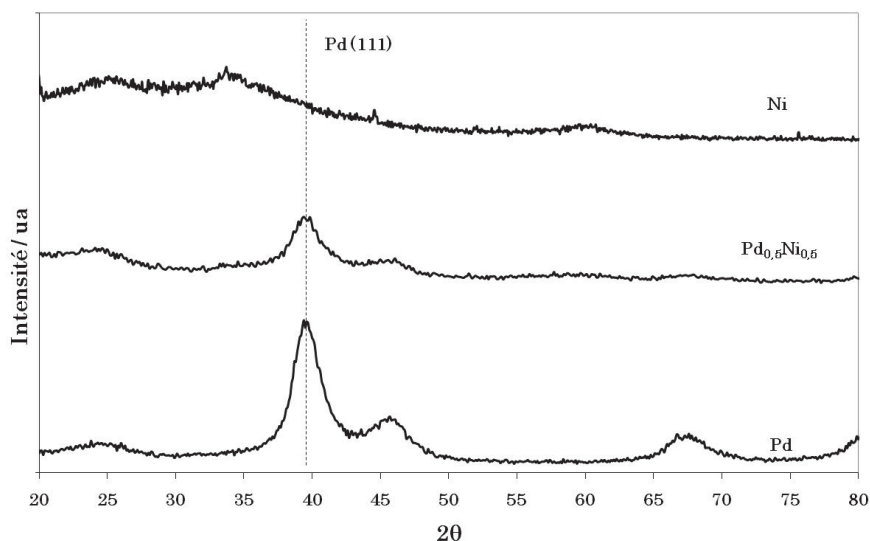


Figure 65 – Spectres DRX des catalyseurs Pd_xNi_{1-x}/C.

L'analyse ATG-ATD (Figure 66) a permis de vérifier que les particules de nickel sont composées d'une phase Ni(OH)₂. Selon Freitas [183], cette espèce est identifiée par la perte de masse qui se produit à environ 280 °C, correspondant à la réaction (51) :



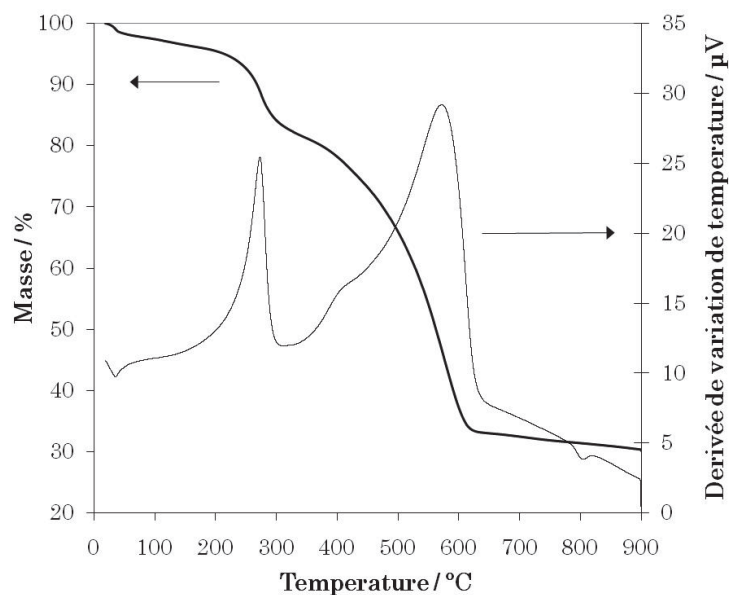


Figure 66 – ATG/ATD sur le catalyseur Ni/C réalisé sous air ($\Delta T = 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$)

Un catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$ synthétisé par la méthode microémulsion « water in oil » a été analysé par MET (Figure 67) et DRX (Figure 65). La taille moyenne des particules isolées est d'environ 5,5 nm, ce qui indique que l'ajout de nickel implique une augmentation de la taille des particules en comparaison avec celle obtenue pour le catalyseur monométallique Pd/C.

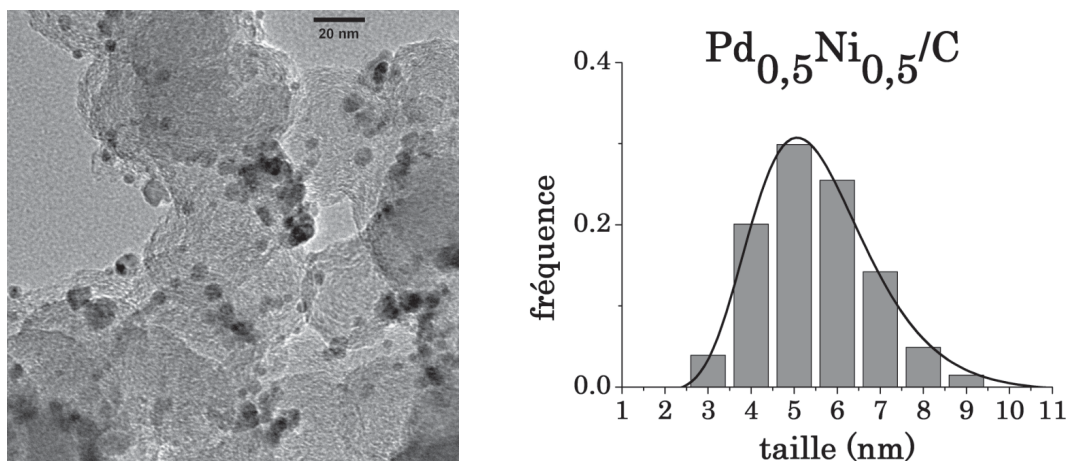


Figure 67 – Cliché MET et distribution de la taille des particules du catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$.

La taille des cristallites des catalyseurs Pd/C et $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$ a été calculée en utilisant la formule de Scherrer (équation (52)) [184] appliqué au plan cristallographique Pd (111) :

$$L = \frac{\lambda}{\text{FWHM} \cdot \cos \theta} \quad (52)$$

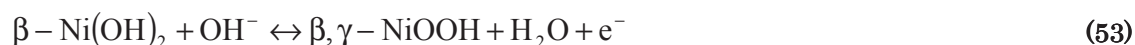
où, L est la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde du faisceau incident, $FWHM$ est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction correspondant au plan (111) situé sur l'angle de Bragg θ (demi-angle de déviation).

La taille des cristallites de palladium calculée pour le catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$ est beaucoup plus petite que la taille moyenne des particules mesurée par l'analyse des clichés MET, comme l'indique le Tableau 12 où sont comparées les données de caractérisations physicochimiques des catalyseurs Pd/C et $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$. Sur le catalyseur Pd/C , la taille moyenne des particules est identique à celle des cristallites indiquant que les nanoparticules de palladium sont monocristallines avec la structure octaèdre tronqué, présentée sur la Figure 11. L'écart entre la taille des cristallites calculée sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$ et le diamètre des particules suggère que les particules ont une structure complexe. La présence de nickel au sein du catalyseur a été confirmée par l'analyse élémentaire ICP-OES. En tenant compte de ces faits, il semble probable que les nanoparticules bimétalliques soient formées par de petites structures amorphes d'hydroxydes de nickel décorant des particules du palladium.

Tableau 12 – Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Pd/C et $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$.

	Pd	$\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$
ATD-ATG [% en masse]	36	43
DRX		
Paramètre de maille calculé [nm]	0,3938	0,3942
Paramètre de maille massif [nm]	0,3889	
Taille des cristallites [nm]	4,0	3,4
MET		
Diamètre moyen [nm]	4,0	5,5
ICP-OES		
Composition atomique [%]	Pd	54
	Ni	46

Les voltammogrammes enregistrés sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ en milieu alcalin sont présentés sur la Figure 68. La présence de nickel au sein de ces matériaux est confirmée par les pics de courant liés aux réactions d'oxydation et de réduction du nickel (équation (53)) situés à 1,4 V et 1,3 V vs ERH, respectivement.



Selon Grdeń et al. [185], la réaction d'oxydoréduction décrite par l'équation (53) met en jeu une structure de multicouche d'oxydes, ce qui ne permet pas de lier directement la coulométrie de la réaction de réduction avec la composition de surface. Par ailleurs, le pic

négalif de courant situé à environ 0,65 V vs ERH est lié à la réduction des oxydes de surface du palladium (pic C1 sur la Figure 21). On constate que la coulométrie associée à cette réaction sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ varie dans le même sens que la concentration atomique de palladium au sein du matériau. Ce fait montre que la proportion de palladium à la surface des nanoparticules varie en fonction de la teneur atomique de ce métal dans la composition massique des catalyseurs, considérant que les nanoparticules des composés bimétalliques PdNi ont une taille moyenne identique quelle que soit la composition atomique.

Il est possible de vérifier sur la Figure 68 que la zone hydrogène des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ riches en palladium présente une forme différente de celle mesurée sur le catalyseur Pd/C.

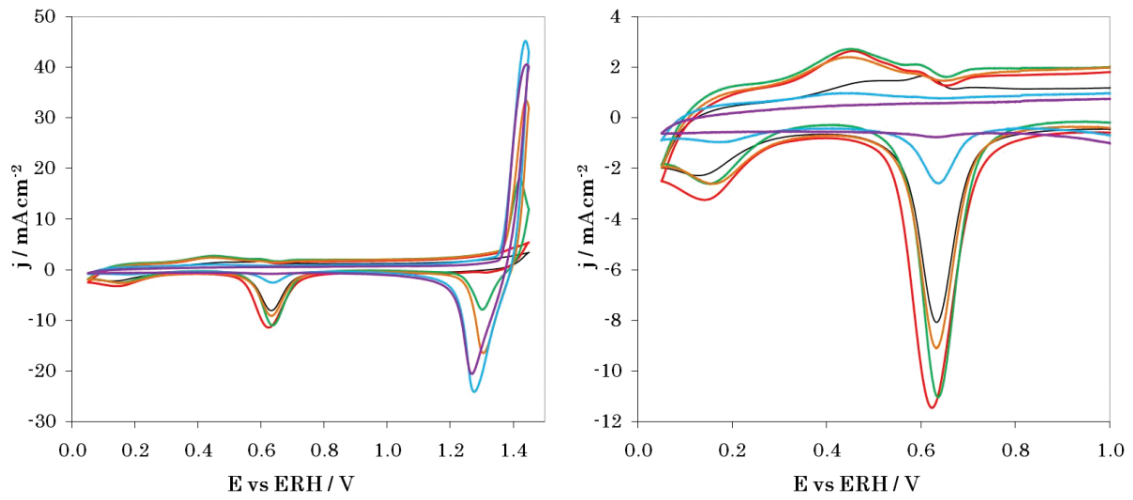


Figure 68 – Voltammogrammes des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ en milieu alcalin.
 Pd (—) ; $\text{Pd}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$ (—)
 ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 M NaOH, $T = 20^\circ\text{C}$).

Le pic de courant d'oxydation, dont le maximum est situé à environ 0,45 V vs ERH, est exacerbé et semble être lié à une réaction dérivée de l'interaction entre le palladium et le nickel. Cependant, dans ce domaine de potentiels, les réactions d'oxydation des hydrures de nickel formés à plus bas potentiel ainsi que l'oxydation du nickel métallique peuvent se produire [185], selon les équations (54) et (55), respectivement :



De plus, comme il a été montré par Hoshi et al. [138], dans cette zone de potentiels, la désorption de l'hydrogène absorbé dans la maille du palladium peut également se produire. Le pic de courant d'oxydation situé à 0,6 V vs ERH, attribué à l'oxydation de l'hydrogène adsorbé sur le palladium n'est pas influencé par la présence de nickel en comparaison avec le catalyseur Pd/C, ce qui prouve que du palladium métallique est présent en surface des nanoparticules.

Les caractérisations physicochimiques menées sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ indiquent que la structure de nanoparticules bimétalliques $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}$ est complexe. Les deux métaux sont en interaction mais un alliage ordonné n'est pas formé. Il semble que des clusters amorphes de nickel se trouvent en interaction avec du palladium métallique.

2.2 – Electrooxydation du glycérol sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}$

Les courbes de polarisation enregistrées pour l'oxydation du glycérol sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ et Pt/C sont présentées sur la Figure 69.

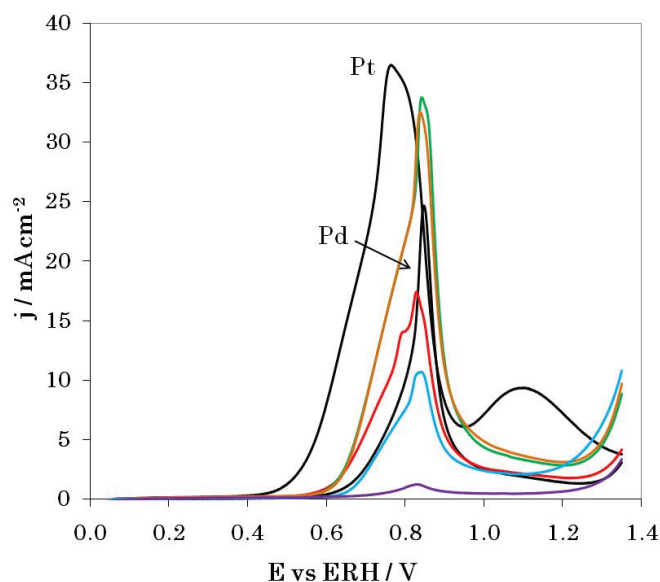


Figure 69 – Courbes de polarisation de l'oxydation du glycérol, enregistrées lors du troisième cycle voltammétrique sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$:

$\text{Pd}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$ (—)
($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20^\circ\text{C}$).

Le potentiel de début de la réaction d'oxydation sur les catalyseurs bimétalliques est identique à celui mesuré sur Pd/C. D'après la littérature [186], la présence des espèces oxydées de types NiO et/ou NiOOH est nécessaire à l'oxydation de molécules organiques sur le nickel, mais ces composés ne sont formés qu'à hauts potentiels. Pour les potentiels inférieurs, seul le palladium catalyse l'oxydation du glycérol. Cependant, les valeurs de courant enregistrées pour les potentiels supérieurs à 0,6 V vs ERH sur les catalyseurs avec

une concentration atomique nominale de palladium égale ou supérieure à 50% indiquent une cinétique plus importante en comparaison avec le catalyseur Pd/C. Ce fait peut être attribué au transfert d'espèces OH^- de la surface $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vers les espèces organiques adsorbées à proximité, sur la surface de palladium, où la réaction d'oxydation se produit. L'augmentation de l'activité catalytique peut être, alors, attribuée à un mécanisme bifonctionnel identique à celui proposé par plusieurs auteurs pour l'amélioration de l'activité électrocatalytique de l'oxydation du méthanol sur le platine modifié par du ruthénium [187,188]. Le CO produit au cours de la réaction d'oxydation du méthanol migre de la surface du platine vers des clusters de ruthénium et y est oxydé par des espèces OH générés par ce dernier métal [189,190].

Le matériau qui présente la meilleure activité catalytique avec la moindre concentration atomique de palladium correspond au $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$. Une étude par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* a été conduite pour déterminer les intermédiaires réactionnels sur ce catalyseur. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 70.

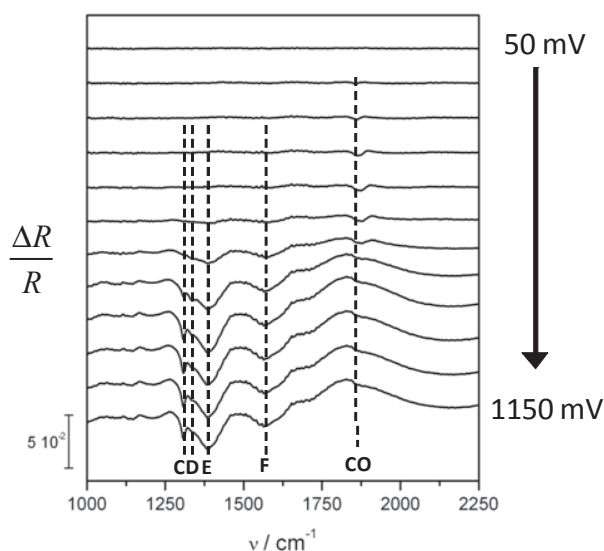


Figure 70 – Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$ entre 0,05 V et 1,2 V vs ERH ($\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20^\circ\text{C}$).

L'adsorption du glycérol sur le palladium à bas potentiels est dissociative, comme l'indique la présence de la bande d'absorption située à environ 1870 cm^{-1} , caractéristique du CO ponté adsorbé sur la surface. La bande D (dihydroxyacétone) apparaît dès le début de la réaction d'oxydation, suivie par l'apparition des bandes C, E et F, attribuées aux espèces carboxylates liées à l'oxydation des carbones primaires du glycérol. Ce résultat indique que l'oxydation du glycérol sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$ suit un mécanisme très proche de celui proposé pour le palladium, avec une cinétique plus élevée au début de la réaction. Ce fait

est important en raison du fait que la moitié des atomes de palladium constituant le catalyseur peut être échangée par un autre métal, moins coûteux et plus abondant, tout en améliorant l'activité catalytique et en conservant la sélectivité. Néanmoins, la production de CO peut contribuer à l'empoisonnement de la surface du catalyseur.

2.3 – Electrooxydation du NaBH_4 sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}$

Les courbes de polarisation obtenues pour l'électrooxydation du NaBH_4 sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ sont présentées sur la Figure 71. Comme cela a déjà été constaté avec les catalyseurs bimétalliques composés de palladium et d'or, le palladium est le matériau catalytique actif à bas potentiels. La valeur du potentiel en circuit ouvert est proche de celle mesurée sur le catalyseur monométallique Pd/C et augmente avec la diminution de la teneur en Pd dans les matériaux, à l'exception des catalyseurs $\text{Pd}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$.

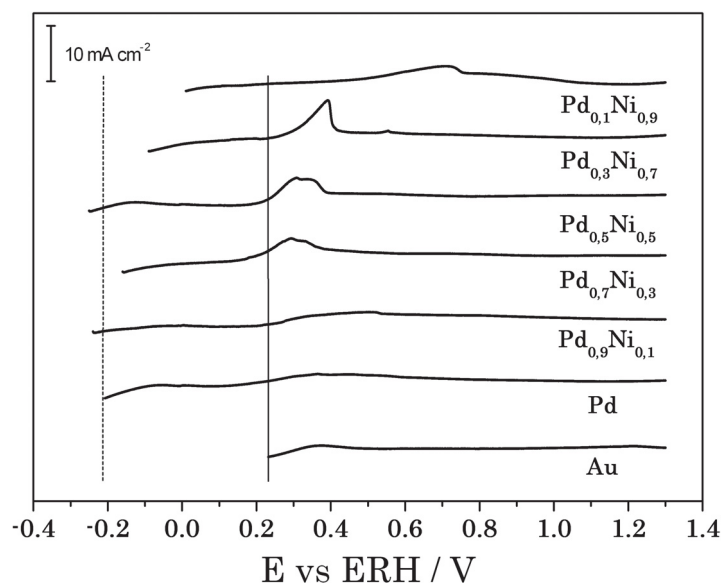


Figure 71 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$

($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$).

De même que sur le palladium pur et les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$, un plateau de courant est atteint pour les potentiels immédiatement supérieurs au début de la vague d'oxydation. Le mécanisme de la réaction semble être le même que celui proposé pour le catalyseur Pd/C. Pour les potentiels supérieurs à 0,1 V vs ERH, un pic de courant apparaît avec les catalyseurs bimétalliques en raison du fait que l'hydrogène généré par l'hydrolyse du BH_4^- à bas potentiels est oxydé par le palladium. Ce pic se déplace vers des potentiels plus élevés avec l'augmentation de la teneur en nickel au sein du catalyseur, mais la coulométrie associée à la réaction d'oxydation de l'hydrogène est plus importante que celle mesurée sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$. Ce fait semble être lié à l'interaction entre le nickel et le

palladium. La caractérisation de ces matériaux par voltammétrie cyclique en milieu alcalin (Figure 68) a permis de mettre en évidence que la présence de nickel au sein des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ perturbait le mode d'interaction de l'hydrogène avec la surface du palladium.

Les courbes de polarisation enregistrées utilisant l'électrode à disque tournant pour les vitesses $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$ et $\Omega = 1600 \text{ tr.min}^{-1}$ sont présentées sur la Figure 72 et la Figure 73, respectivement. Le catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$ est le plus actif des matériaux $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ synthétisés. Ce matériau montre une activité identique à celle du catalyseur Pd/C .

Le potentiel à courant nul sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}/\text{C}$ est similaire à celui relevé sur Pd/C , mais la vitesse de la réaction au début de la BOR est considérablement plus faible. Même si le mécanisme réactionnel sur ces catalyseurs semble être identique à celui proposé pour la BOR sur le palladium, la réaction d'hydrolyse paraît être favorisée à bas potentiels par la présence de nickel.

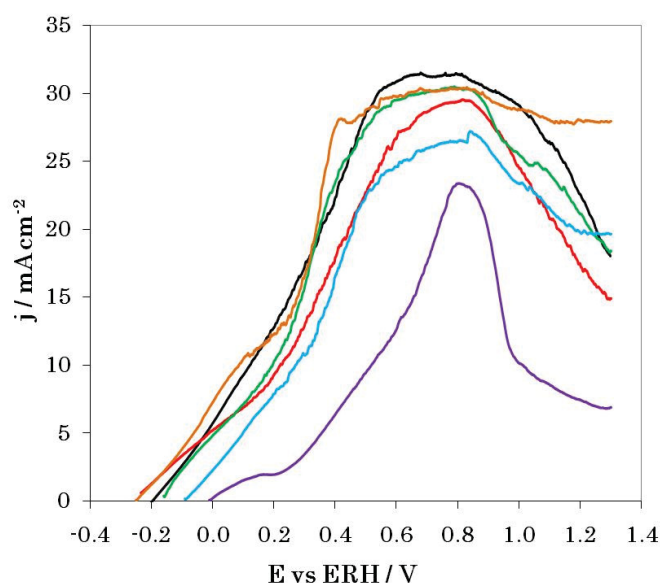


Figure 72 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$:
 Pd (—) ; $\text{Pd}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$ (—)
($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Les catalyseurs de composition atomique présentant une teneur en palladium inférieure à 50% at. sont moins actifs que le catalyseur Pd/C . Le plateau de diffusion n'est pas atteint sur certains de ces matériaux. L'oxydation du borohydrure sur ces catalyseurs est perturbée par le dégagement important d'hydrogène, dès les bas potentiels.

Considérant l'activité des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ pour les potentiels inférieurs à 0 V vs ERH, les courants enregistrés sont plus importants quand $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$ que quand $\Omega = 1600 \text{ tr.min}^{-1}$. Ce fait est lié à l'activité supérieure de ces catalyseurs pour l'hydrolyse du borohydrure à bas potentiels. L'hydrogène généré au cours de la réaction est plus

difficilement éliminé de la surface par la force centrifuge quand les vitesses de rotation de l'électrode sont faibles ce qui peut perturber la BOR. Le temps de séjour des espèces intermédiaires de la BOR à la surface de l'électrode semble alors avoir une influence sur l'activité catalytique.

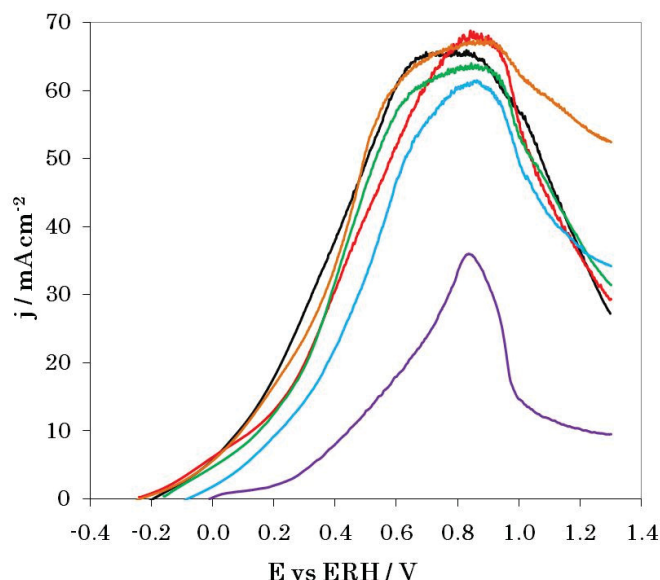


Figure 73 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$:
Pd (—) ; $\text{Pd}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$ (—)
($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 1600 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Le calcul du nombre d'électrons échangés (Figure 74) montre que dans le domaine de potentiel compris entre 0,3 V et 0,5 V vs ERH, les catalyseurs $\text{Pd}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$ conduisent à un nombre d'électrons échangés supérieur à celui calculé pour le palladium seul. L'analyse des courbes de polarisation de la Figure 72 et de la Figure 73 montre que le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}/\text{C}$ est moins actif que le palladium seul et que les compositions $\text{Pd}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}$ et $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$. Ce fait est confirmé par le calcul du nombre d'électrons échangés à bas potentiels, où il apparaît que cette composition du matériau conduit à un catalyseur moins actif pour l'oxydation de l'hydrogène que les catalyseurs $\text{Pd}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$. Entre 5 et 6 électrons sont échangés à hauts potentiels pour toutes les compositions à l'exception du catalyseur $\text{Pd}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$. Un mécanisme complexe semble se produire sur ce catalyseur. La BOR peut être catalysée par le palladium présent en faible concentration à la surface de ce catalyseur et le nickel peut aussi oxyder le borohydrure avec un échange de 4 électrons, selon Indig et al. [66]. Même si le nickel catalyse la BOR, la densité de courant mise en jeu doit être considérablement plus faible que celle enregistrée sur le palladium, l'or et le platine. Un régime purement contrôlé par la diffusion n'est pas atteint sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{C}$.

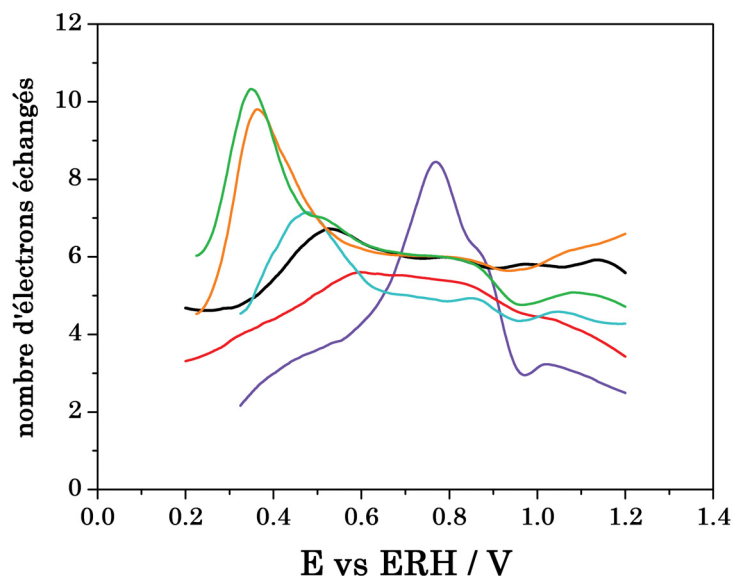


Figure 74 – Nombre d'électrons échangés au cours de la BOR sur les catalyseurs Pd (—) ; Pd_{0,9}Ni_{0,1} (—) ; Pd_{0,7}Ni_{0,3} (—) ; Pd_{0,5}Ni_{0,5} (—) ; Pd_{0,3}Ni_{0,7} (—) ; Pd_{0,1}Ni_{0,9} (—).

Les paramètres cinétiques ont été calculés pour la BOR sur ces catalyseurs et les résultats sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 – Paramètres cinétiques de la BOR sur les catalyseurs Pd_xNi_{1-x}/C.

Catalyseur	$j_0 / \text{mA.cm}^{-2}$	$b' / \text{mV.dec}^{-1}$	Potentiel / V vs ERH
Pd/C	$3,26 \times 10^{-2}$	205	0,2 → 0,4
Pd_{0,9}Ni_{0,1}/C	$5,00 \times 10^{-2}$	233	0,2 → 0,4
Pd_{0,7}Ni_{0,3}/C	$4,96 \times 10^{-3}$	193	0,3 → 0,5
Pd_{0,5}Ni_{0,5}/C	$1,44 \times 10^{-1}$	233	0,1 → 0,2
Pd_{0,3}Ni_{0,7}/C	$2,03 \times 10^{-1}$	352	0,2 → 0,4
Pd_{0,1}Ni_{0,9}/C	$4,23 \times 10^{-2}$	335	0,3 → 0,5

La valeur de la pente de Tafel est proche de celle calculée sur le catalyseur Pd/C, pour les catalyseurs bimétalliques composés par au moins 50% at. de palladium. D'un autre côté, le dégagement d'hydrogène au cours de la réaction, sur les catalyseurs Pd_xNi_{1-x}/C est non négligeable indiquant un faible rendement de l'utilisation du combustible.

3 – Les catalyseurs bimétalliques $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}$

L'étude du comportement électrochimique de surfaces de platine et de palladium modifiées par la présence d'atomes de bismuth a permis d'accroître la compréhension de la nature de ces modifications et de la structure des matériaux [191-193]. En outre, l'augmentation de l'activité catalytique du platine et du palladium vis-à-vis de l'oxydation de petites molécules organiques induite par leur modification par du bismuth [194-200] a également fait l'objet d'un intérêt croissant au cours des dernières décennies.

Cependant, la synthèse contrôlée de nanocatalyseurs possédant des propriétés similaires aux surfaces de composés massiques, relativement bien étudiées, n'est pas triviale. Des nanoparticules à base de palladium, contenant de faibles concentrations atomiques de bismuth, allant jusqu'à 30%, ont été synthétisées par la méthode microémulsion et déposées sur un substrat de carbone Vulcan XC 72. La masse totale de métal dans la composition des catalyseurs est de 40% comme pour les catalyseurs étudiés auparavant.

3.1 – Caractérisations physicochimiques des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}$

La caractérisation de ces matériaux par MET a montré que la présence de bismuth au sein des catalyseurs à base de palladium induisait une augmentation de la taille moyenne des particules isolées d'environ 1 nm, par rapport au catalyseur Pd/C. Malgré la présence d'agglomérats, l'analyse de la Figure 75 et de la Figure 77 montre que les nanoparticules sont disséminées de façon homogène sur le support.

Des mesures de DRX ont été réalisées pour déterminer la microstructure des catalyseurs. Les spectres enregistrés sont présentés sur la Figure 76. Il peut être constaté que les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$ présentent la structure cristalline cfc du palladium.

La valeur des paramètres de la maille cristalline de ces matériaux a été calculée en utilisant l'équation (29) et les résultats sont présentés dans le Tableau 15. On observe que les catalyseurs bimétalliques ont une structure cristalline identique à celle déterminée pour les nanoparticules de palladium qui forment le catalyseur Pd/C. Le pic de diffraction relatif au plan cristallin (111) du palladium est déplacé vers les valeurs inférieures de 2θ sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}/\text{C}$. Ce fait indique une augmentation du paramètre de la maille cristalline (élargissement de la maille) par rapport à celui du catalyseur Pd/C.

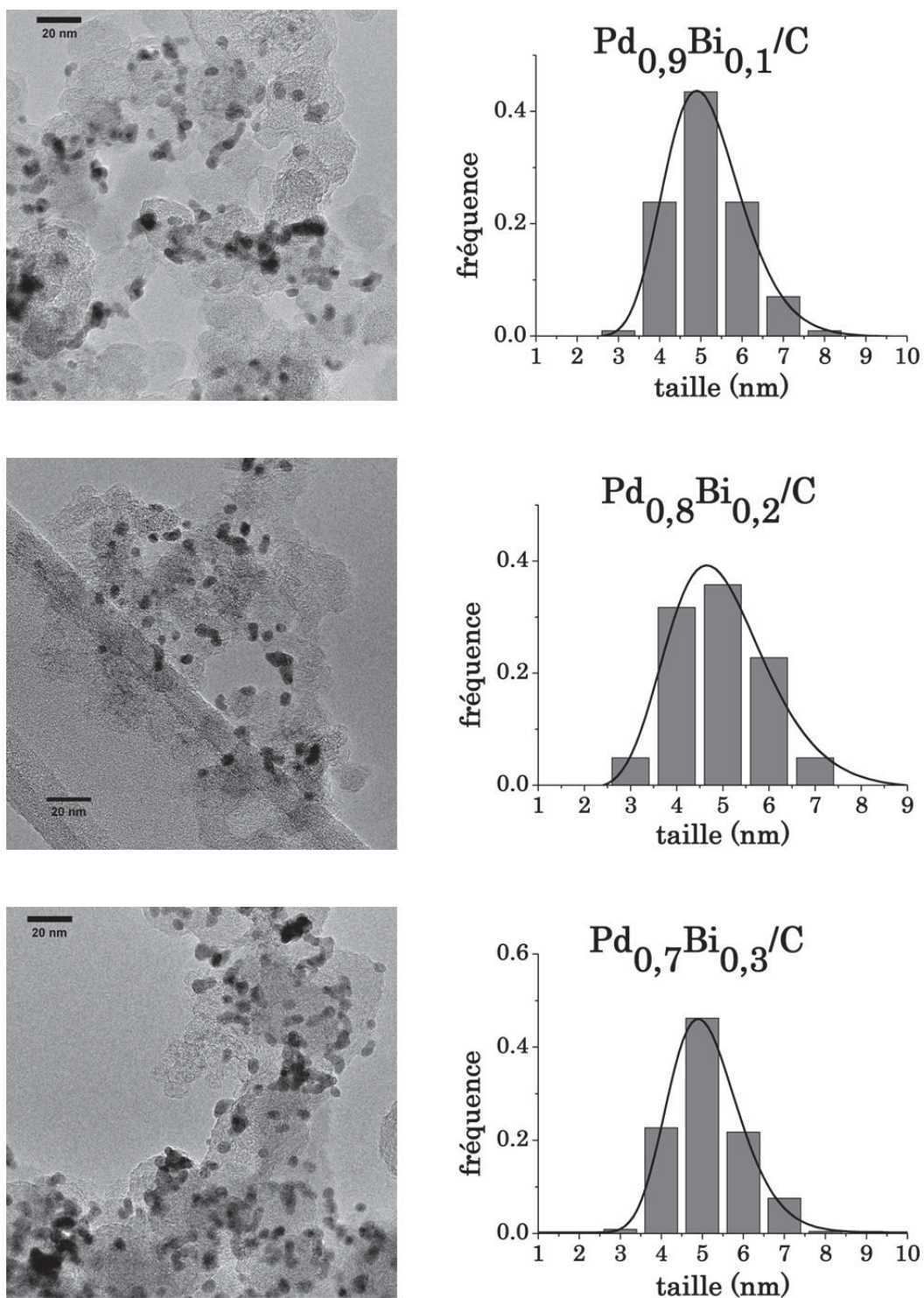


Figure 75 – Clichés MET et distribution de la taille des particules composant les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$ synthétisés.

En outre, pour les compositions atomiques contenant plus de 20% de bismuth, d'autres pics sont détectés sur les diffractogrammes. Ces pics de diffraction sont attribués à des structures du type Bi_2O_3 (JCPDS-ICDD no. 41-1449, no. 27-0050, no. 45-1344, no. 27-0051).

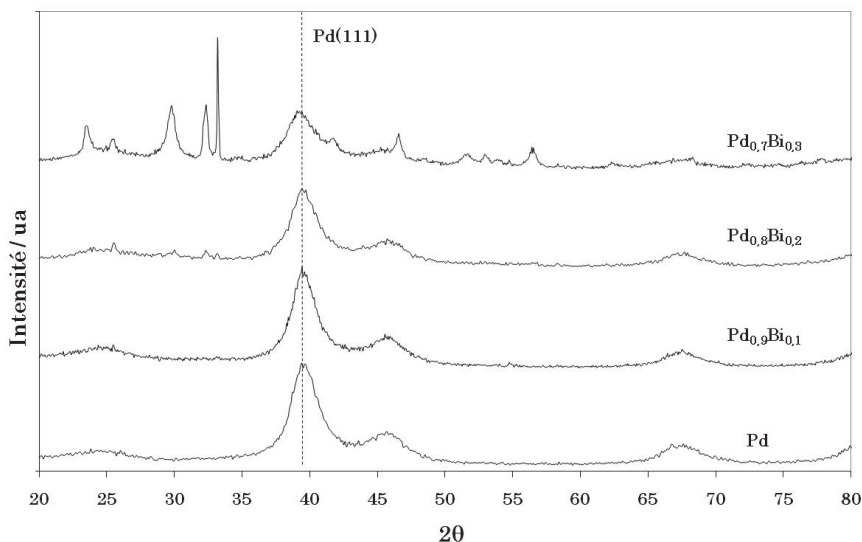


Figure 76 – Spectres de DRX obtenus sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$.

Lors de la caractérisation de ces catalyseurs par MET, l'ensemble de l'échantillon a été analysé pour vérifier l'homogénéité de la dissémination des nanoparticules sur le support carboné. Les clichés enregistrés sur une zone de 500 nm x 500 nm sont présentés sur la Figure 77. L'analyse de ces images sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}/\text{C}$ permet de mettre en évidence l'existence de zones noires, composés par des amas de métal. Ce type de structures a été seulement trouvé pour ces deux compositions de catalyseurs.

La caractérisation par EDX de la région située à l'intérieur de la circonférence indiquée sur l'image MET de la Figure 77, obtenue pour le catalyseur $\text{Pd}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}/\text{C}$, est présentée sur la Figure 78. Ces structures sont composées principalement par du bismuth. Une corrélation entre l'apparition de ces structures et les pics de diffraction enregistrés sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}/\text{C}$ est évidente. Le bismuth qui se trouve isolé du palladium sur le support carboné présenterait une structure du type Bi_2O_3 .

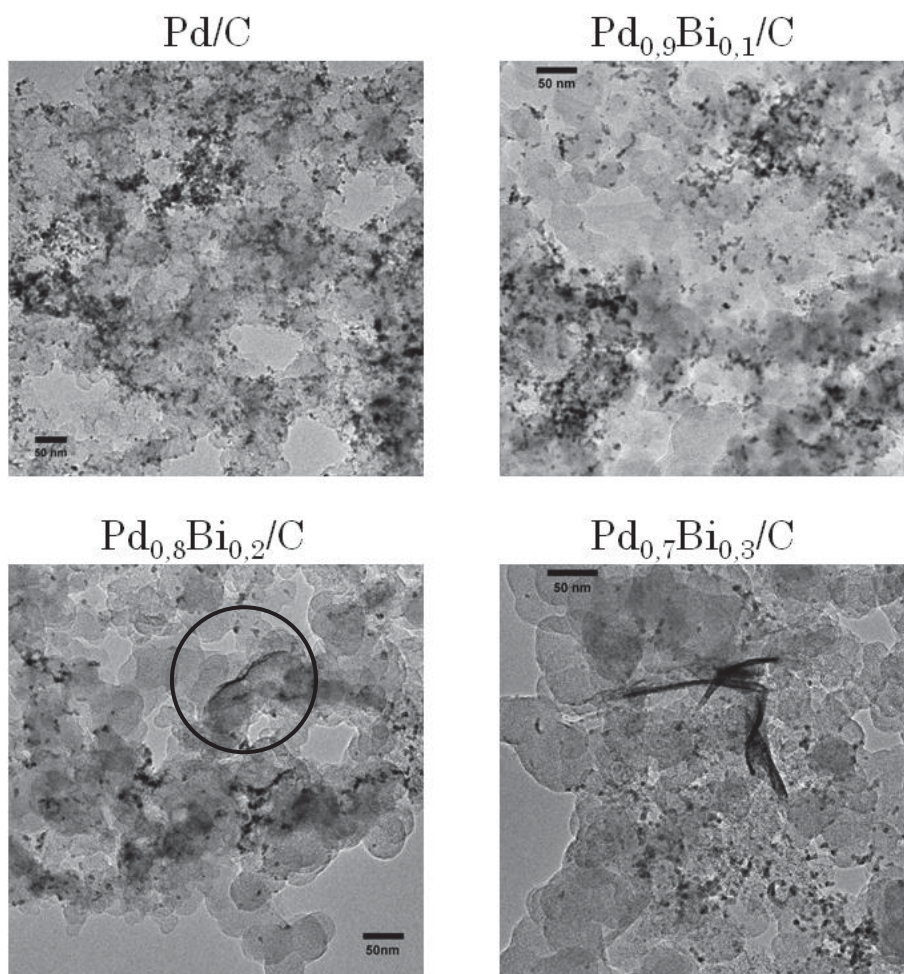


Figure 77 – Clichés MET des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$.
Vu d'ensemble d'une surface de 500 nm x 500 nm.

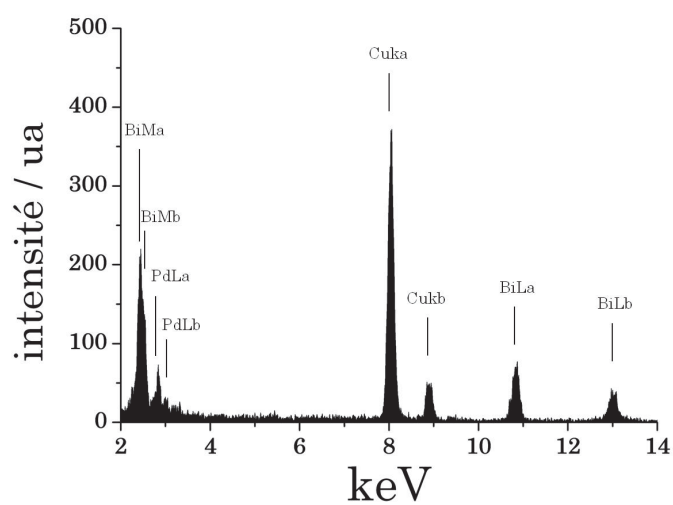


Figure 78 – Spectre EDX du catalyseur $\text{Pd}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}/\text{C}$ pour la zone indiquée sur la Figure 77.

Pour mieux comprendre la structure de ces matériaux et l'interaction entre le palladium et le bismuth, des mesures XPS ont été effectuées sur les catalyseurs Pd/C, Pd_{0,9}Bi_{0,1}/C et Pd_{0,7}Bi_{0,3}/C. L'analyse des résultats s'appuie sur les données disponibles dans le *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [201].

Le spectre des niveaux d'énergie de l'orbitale 3d du palladium sur le catalyseur monométallique Pd/C est présenté sur la Figure 79. Ce spectre montre deux pics asymétriques séparés par 5,3 eV, liés au nombre quantique total de la spin-orbitale Pd 3d_{5/2} et Pd 3d_{3/2}. Le signal enregistré pour l'orbitale Pd 3d_{5/2} peut être déconvolué en deux pics. Un premier pic situé à 336,4 eV est attribué au composé PdO tandis que le pic qui se trouve à 337,6 eV est attribué à la présence de PdO₂. Ce fait montre que le palladium dans les couches atomiques près de la surface des nanoparticules dans le catalyseur Pd/C n'est pas métallique, mais se trouve sous divers degrés d'oxydation.

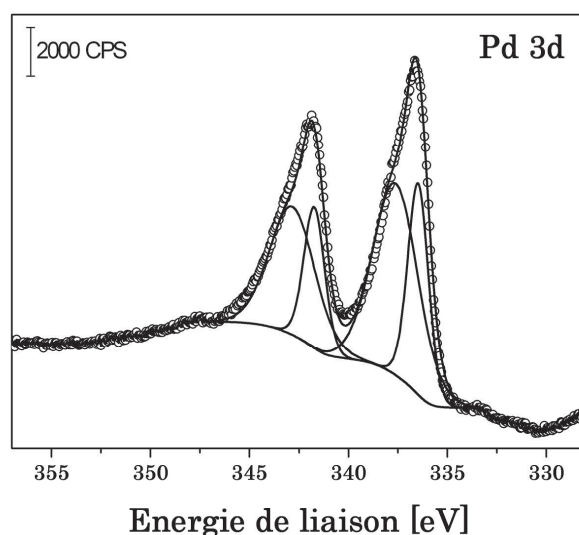


Figure 79 – Spectre XPS de l'orbitale 3d du palladium sur le catalyseur Pd/C.

Considérant les spectres XPS enregistrés sur le catalyseur Pd_{0,9}Bi_{0,1}/C (Figure 80) il est possible de vérifier que la forme du signal obtenu pour l'orbitale 3d du palladium est identique à celle obtenue pour le catalyseur Pd/C, mais que sa position est déplacée d'environ 1 eV vers les énergies de liaison plus faibles. La déconvolution du signal Pd 3d_{5/2} donne deux pics situés à 335,7 eV et 336.8 eV. Le premier est attribué au palladium métallique tandis que le second est attribué à la présence de PdO. Une interaction entre les atomes de palladium et de bismuth, présents à la surface du catalyseur, semble se produire conduisant à inhiber l'oxydation du palladium. De plus, l'analyse du spectre de l'orbitale 4f du bismuth montre l'existence de deux signaux asymétriques possédant des pics séparés par 5,4 eV, qui correspondent aux orbitales Bi 4f_{7/2} et Bi 4f_{5/2}. La déconvolution du signal correspondant à l'orbitale Bi 4f_{7/2} conduit à deux pics situés à 158,9 eV et 159,4 eV. L'espèce

Bi_2O_3 est attribuée au premier pic. En tenant compte de ce qui a été publié par Casella et al. [192] et les données présentes sur le *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [201], le deuxième pic est lié à la présence de l'espèce $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

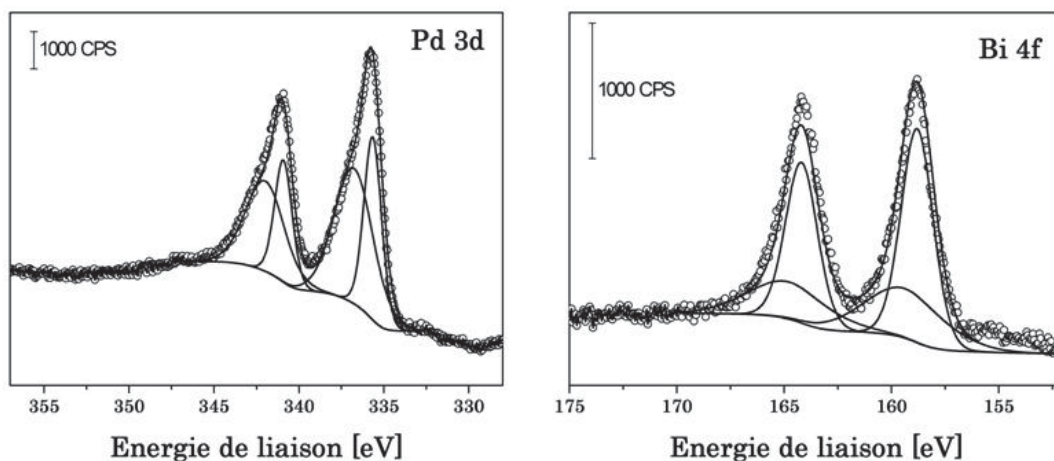


Figure 80 – Spectre XPS de l'orbitale 3d du palladium et de l'orbitale 4f bismuth sur le catalyseur $\text{Pd}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}/\text{C}$.

L'intégration des signaux déconvolués permet de déterminer la composition des premières couches atomiques composant les nanoparticules des catalyseurs. Les résultats sont présentés dans le Tableau 14. Par ce calcul, il est possible de confirmer que la concentration de bismuth à la surface du catalyseur $\text{Pd}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}/\text{C}$ est légèrement supérieure à la concentration nominale, vérifiée par ICP-OES (Tableau 15).

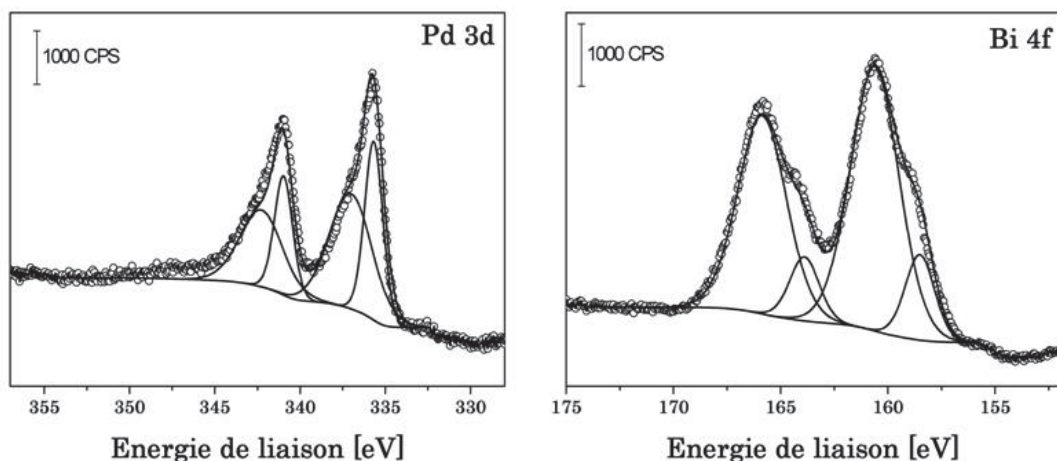


Figure 81 – Spectre XPS de l'orbitale 3d du palladium et de l'orbitale 4f bismuth sur le catalyseur $\text{Pd}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}/\text{C}$.

L'analyse par XPS du catalyseur $\text{Pd}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}/\text{C}$ montre que le spectre enregistré pour l'orbitale 3d du palladium est déplacé de 1 eV vers les énergies de liaison plus faibles par

rapport à ce qui a été observé sur le catalyseur Pd/C. En accord avec ce qui a été déterminé sur le catalyseur Pd_{0,9}Bi_{0,1}/C, la présence de bismuth au sein de ce catalyseur a un effet inhibiteur pour l'oxydation de la surface du palladium quand cette dernière est exposée à l'air.

En ce qui concerne l'orbitale 4f du bismuth, le spectre obtenu sur Pd_{0,7}Bi_{0,3}/C diffère de celui enregistré sur le catalyseur Pd_{0,9}Bi_{0,1}/C. La déconvolution du signal obtenu pour l'état 4f_{7/2} donne un premier pic situé à 158,5 eV, qui correspond à la structure Bi₂O₃. Le deuxième pic, situé à 160,6 eV correspondrait à un état très oxydé du bismuth, probablement le Bi₂O₄ ou encore une structure du type Bi(OH)₃. Cette dernière structure semble correspondre aux amas de bismuth qui se trouvent directement distribués sur le support carboné et qui ne sont pas en interaction avec le palladium.

Tableau 14 – Données de la caractérisation par XPS des catalyseurs Pd_xBi_{1-x}/C.

	Pd 3d [eV]	Bi 4f [eV]	Pd [% at.]	Bi [% at.]	O [% at.]	C [% at.]	Composé	Bi/Metal	Pd/Metal
Pd	336.4		1.58				PdO		
	337.6		3.13				PdO ₂		
Total [% at.]			4.71		14.40	80.89			
Pd_{0,9}Bi_{0,1}	335.7		0.79				Pd		
	336.8		1.29				PdO		
		158.9		0.25			Bi ₂ O ₃		
		159.4		0.14			Bi(OH) ₃		
Total [% at.]			2.08	0.39	8.19	89.34		16%	84%
Pd_{0,7}Bi_{0,3}	335.6		0.58				Pd		
	337.0		0.86				PdO		
		158.5		0.20			Bi ₂ O ₃		
		160.6		1.04			Bi ₂ O ₄ ou Bi(OH) ₃		
Total [% at.]			1.44	1.24	7.61	89.71		46%	54%

La détermination de la concentration de palladium et de bismuth au sein des couches atomiques de la surface de ce catalyseur montre que les deux éléments sont présents avec une concentration identique. La surface du catalyseur est plus riche en bismuth que le cœur puisque la composition massique du catalyseur déterminée par ICP-OES est de 67% at. en palladium et 33% at. en bismuth (Tableau 15). Le bismuth peut se trouver en interaction avec le palladium ou directement disséminé sur le support sous la forme d'agglomérats ayant une taille de l'ordre des dizaines de nanomètres (Figure 77). Ce fait justifie la différence entre les résultats obtenus par XPS et par ICP-OES.

Les voltammogrammes enregistrés sur les catalyseurs Pd_xBi_{1-x}/C en milieu alcalin sont présentés sur la Figure 82. La présence de bismuth dans la composition de ces matériaux a un effet inhibiteur pour les réactions d'adsorption/absorption de l'hydrogène sur le palladium. Ce fait est observable même sur le matériau Pd_{0,9}Bi_{0,1}/C qui présente la plus

faible concentration atomique en bismuth parmi les catalyseurs bimétalliques $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$ synthétisés. Casella et Contursi [192] ont constaté un effet similaire sur des électrodes de palladium modifiées par des adatoms de bismuth.

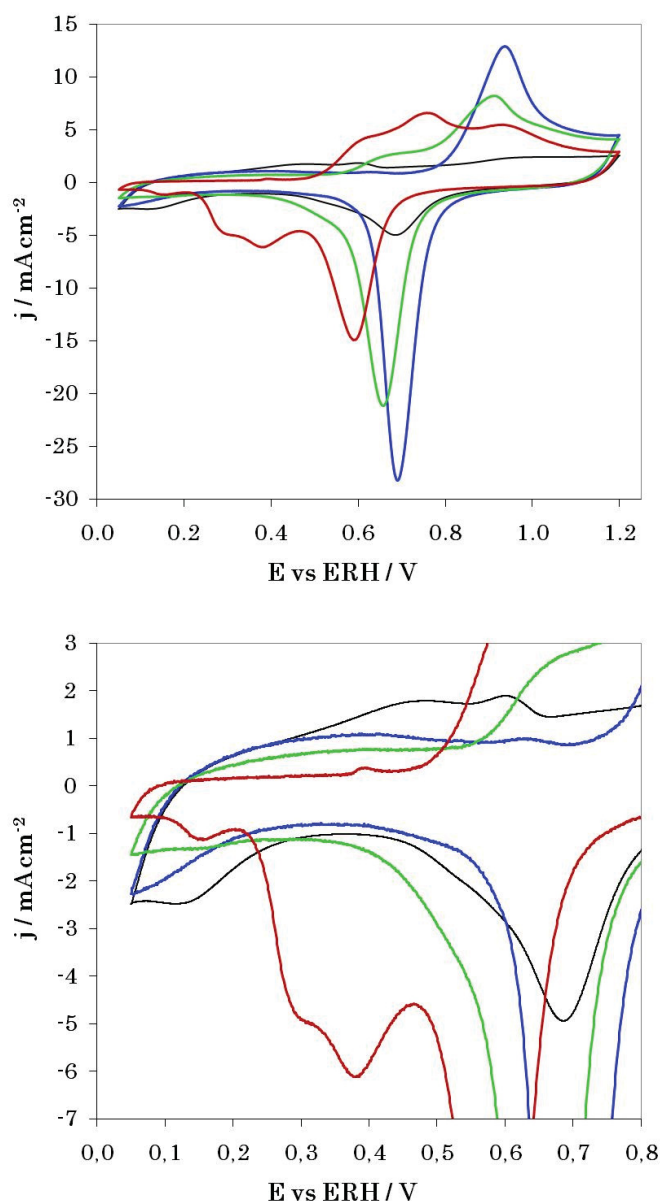


Figure 82 – Voltammogrammes des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$ en milieu alcalin.

Pd (—) ; $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}$ (—)

($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 M NaOH , $T = 20^\circ\text{C}$).

La comparaison entre les voltammogrammes présentés sur la Figure 82, obtenus sur les catalyseurs Pd/C et $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, permet de mettre en évidence que l'amplitude des pics de courant situés à $0,45 \text{ V vs ERH}$ et $0,6 \text{ V vs ERH}$ est beaucoup plus faible sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ par rapport au catalyseur monométallique. Comme cela a été discuté lors de la caractérisation physicochimique du catalyseur Pd/C , ces pics sont attribuables à la désorption de l'hydrogène absorbé sur les surfaces Pd (111) et Pd (100), respectivement

[138]. Ce fait confirme que le bismuth est en interaction avec le palladium à la surface des nanoparticules.

Sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}/\text{C}$ l'insertion et la désorption de l'hydrogène sur le palladium est encore plus limitée par la présence de bismuth. Ce fait suggère que le taux de recouvrement de la surface de palladium par le bismuth est plus important que celui du catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Un comportement identique est vérifié pour le catalyseur $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}/\text{C}$ mais d'autres pics de courant apparaissent sur les voltammogrammes enregistrés sur ce matériau.

Pour des valeurs de potentiels plus élevées, un pic de courant attribué à des phénomènes d'oxydation de surface est présent entre 0,9 et 0,95 V vs ERH. Un courant d'oxydation apparaît sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ à partir de 0,7 V vs ERH. Ce potentiel correspond à l'oxydation de la surface de palladium en milieu alcalin, selon l'équation (33) [140].

En considérant le diagramme potentiel-pH en milieu aqueux du bismuth [139], la phase oxyde Bi_2O_3 est présente sous sa forme hydraté $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Cette espèce est insoluble en solution alcaline [139]. L'oxydation du bismuth en milieu aqueux peut se produire dès 0,48 V vs ESH, selon l'équation (56) :



L'oxydation du bismuth, décrite par l'équation (56), peut être gouvernée par l'oxydation simultanée de la surface de palladium. Au cours de la variation négative de potentiel, un pic de courant négatif est observable à 0,7 V vs ERH sur ce catalyseur. Ce pic est attribué à la réduction des oxydes de surface formés lors de la variation positive du potentiel, y compris celles des oxydes de bismuth [192]. Ce fait indique que le processus redox du bismuth qui se produit sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ est lié à celui se produisant sur le palladium, ce qui met en évidence l'interaction entre les deux éléments au sein du catalyseur.

Sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}/\text{C}$, deux pics redox quasi réversibles sont observés à partir de 0,55 V et de 0,75 V vs ERH. Le pic de courant mettant en jeu une coulométrie plus importante, qui apparaît pour les potentiels supérieurs à 0,75 V vs ERH, correspond à l'oxydation de la surface bimétallique composée de bismuth et de palladium, comme cela a été précédemment montré pour le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Le pic de courant observé dès 0,55 V vs ERH semble correspondre à l'oxydation des amas de bismuth qui se trouvent isolés du palladium et directement disséminés sur le support carboné. Ces structures de bismuth, qui ne sont pas en interaction avec le palladium présenteraient un comportement redox proche de celui prédit par la thermodynamique [139] et décrit par l'équation (56).

Des amas de ce type ont également été identifiés par imagerie MET sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}/\text{C}$. En tenant compte des résultats XPS et ICP-OES obtenus sur ce matériau, il se peut que la quantité de bismuth directement distribuée sur le support par rapport à celle en interaction avec le palladium soit supérieure sur ce matériau à celle sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}/\text{C}$. Cette hétérogénéité de la distribution du bismuth au sein du catalyseur peut conduire à l'apparition des divers pics de courant présents sur le voltammogramme de la Figure 82. Sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}/\text{C}$, la présence plus importante de bismuth peut aussi causer d'autres types d'interactions avec le palladium, puisqu'une augmentation de la valeur du paramètre de la maille cristalline a été déterminée à partir de la caractérisation par DRX.

3.2 – Résumé des caractérisations physicochimiques des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}$

Les caractérisations physicochimiques des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$ ont permis de vérifier que ces matériaux possèdent la composition atomique nominale attendue. La masse métallique supportée sur le carbone est aussi en accord avec la valeur nominale ce qui indique que les cations métalliques de départ ont été complètement réduits lors de la synthèse. La présence de bismuth au sein des catalyseurs engendre une augmentation de la taille des nanoparticules isolées d'environ 1 nm par rapport au catalyseur Pd/C . Un résumé des données de caractérisation physicochimique effectuée sur ces catalyseurs est présenté dans le Tableau 15.

Tableau 15 – Données de caractérisation physicochimique des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$.

	Pd	$\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$	$\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}$	$\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}$
ATD-ATG [% en masse]	36	38	38	37
DRX				
Paramètre de maille calculé [nm]	0,3938	0,3938	0,3939	0,3958
Paramètre de maille massif [nm]	0,3889			
MET				
Diamètre moyen [nm]	4,0	5,2	4,9	5,2
ICP-OES				
Composition atomique [%] Pd		92	84	67
Composition atomique [%] Bi		8	16	33

En outre, les mesures effectuées par XPS et par voltammétrie montrent qu'au moins une partie des atomes de bismuth au sein des catalyseurs est en interaction avec le palladium. Ce fait cause l'inhibition de la réaction d'adsorption/absorption de l'hydrogène sur le palladium.

3.3 – Electrooxydation du glycérol sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}$

Les courbes de polarisation enregistrées au cours du troisième cycle voltammétrique en milieu 0,1 M glycérol + 1 M NaOH sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$ sont présentées sur la Figure 83. On peut observer que ces matériaux montrent une activité électrocatalytique pour l'oxydation du glycérol plus élevée par comparaison avec le palladium seul et proche de celle du catalyseur Pt/C.

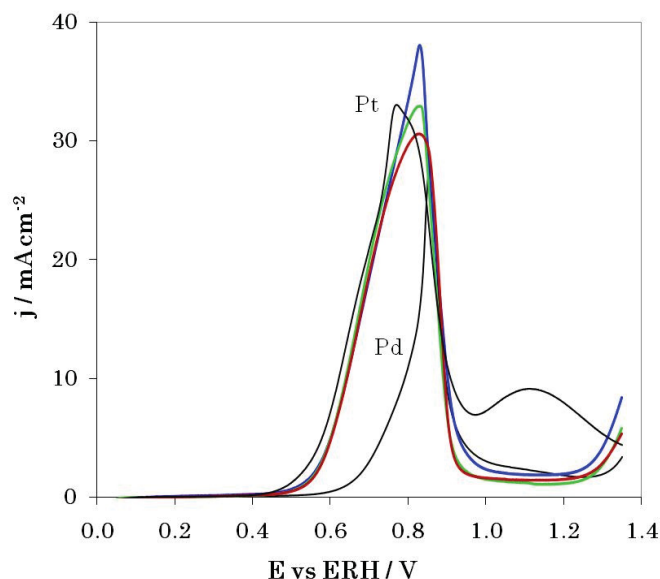


Figure 83 – Courbes de polarisation de l'oxydation du glycérol, obtenues lors du troisième cycle voltammétrique sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$:

$\text{Pd}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}$ (—) ; $\text{Pd}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$ (—)

($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20^\circ\text{C}$).

Le potentiel de début de la vague d'oxydation est situé à environ 0,45 V vs ERH sur tous les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$. Les valeurs de courant enregistrées entre 0,5 V et 0,8 V vs ERH sur ces matériaux sont très supérieures aux valeurs obtenues sur le catalyseur Pd/C, dans le même domaine de potentiel. Ce fait est signe d'une vitesse de réaction plus élevée sur les catalyseurs bimétalliques que sur le palladium seul, ce qui démontre qu'une interaction entre le palladium et le bismuth est effectivement impliquée.

Les catalyseurs contenant du bismuth se désactivent au delà du potentiel auquel la surface de palladium s'oxyde (0,9 V vs ERH).

Lors de l'enregistrement des courbes de polarisation, trois cycles ont été effectués pour chaque vitesse de variation de potentiel en allant de 5 mV.s^{-1} jusqu'à 100 mV.s^{-1} . Au total, 15 cycles ont été enregistrés. La comparaison entre la courbe de polarisation obtenue lors de la variation positive de potentiel réalisée au cours du premier et du troisième cycle réalisés à 5 mV.s^{-1} sur ces catalyseurs est présentée sur la Figure 84.

Il est possible d'observer que les catalyseurs $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}/\text{C}$ montrent une amélioration considérable de l'activité catalytique entre le premier cycle et le troisième. Au-delà du quatrième cycle, les courbes enregistrées deviennent identiques.

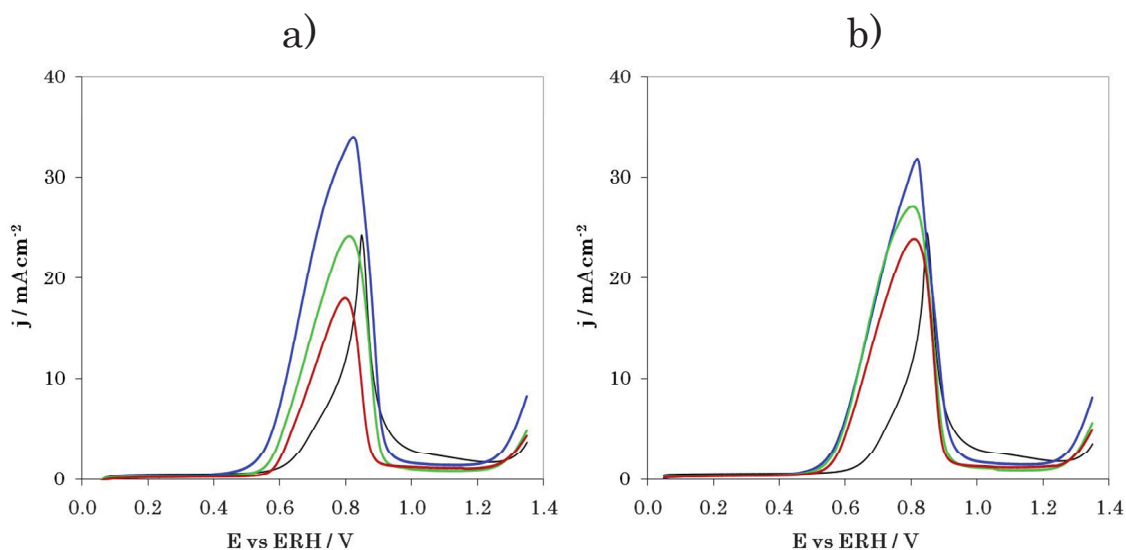


Figure 84 – Courbes de polarisation de l'oxydation du glycérol sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$: a) 1^{er} cycle ; b) 3^{ème} cycle. Pd (—) ; $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}$ (—) ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20^\circ\text{C}$).

Il est également remarquable que l'activité du catalyseur Pd/C diminue entre le premier et le troisième cycle dans la zone de potentiel située entre 0,6 V et 0,8 V vs ERH. Ce fait doit être relié à l'empoisonnement de la surface par du CO formé aux cours de la réaction (Figure 30).

Trois voltammogrammes ont été enregistrés sur ces catalyseurs en milieu NaOH seule après la réalisation des 15 cycles voltamétriques pour l'oxydation du glycérol. Le troisième voltammogramme obtenu en milieu support pour chaque catalyseur a été comparé avec celui enregistré avant l'oxydation du glycérol (catalyseur frais). L'analyse des changements de surface peut alors être réalisée. Les courbes enregistrées sont présentées sur la Figure 85 pour tous les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$.

L'analyse des voltammogrammes enregistrés sur le catalyseur Pd/C montre qu'une faible perte de surface active se produit, probablement liée au cyclage à des potentiels élevés, mais la structure de la surface reste identique au cours de l'expérience.

Sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ on note une perte de la charge électrique mise en jeu lors des réactions d'oxydoréduction de la surface. L'apparition à bas potentiels de pics de courant liés aux réactions d'insertion et désorption de l'hydrogène sur le palladium est aussi observable. Ce fait indique qu'une part du bismuth se dissout au cours des cycles voltamétrique ce qui engendre la perte d'activité catalytique constatée sur ce catalyseur (Figure 84).

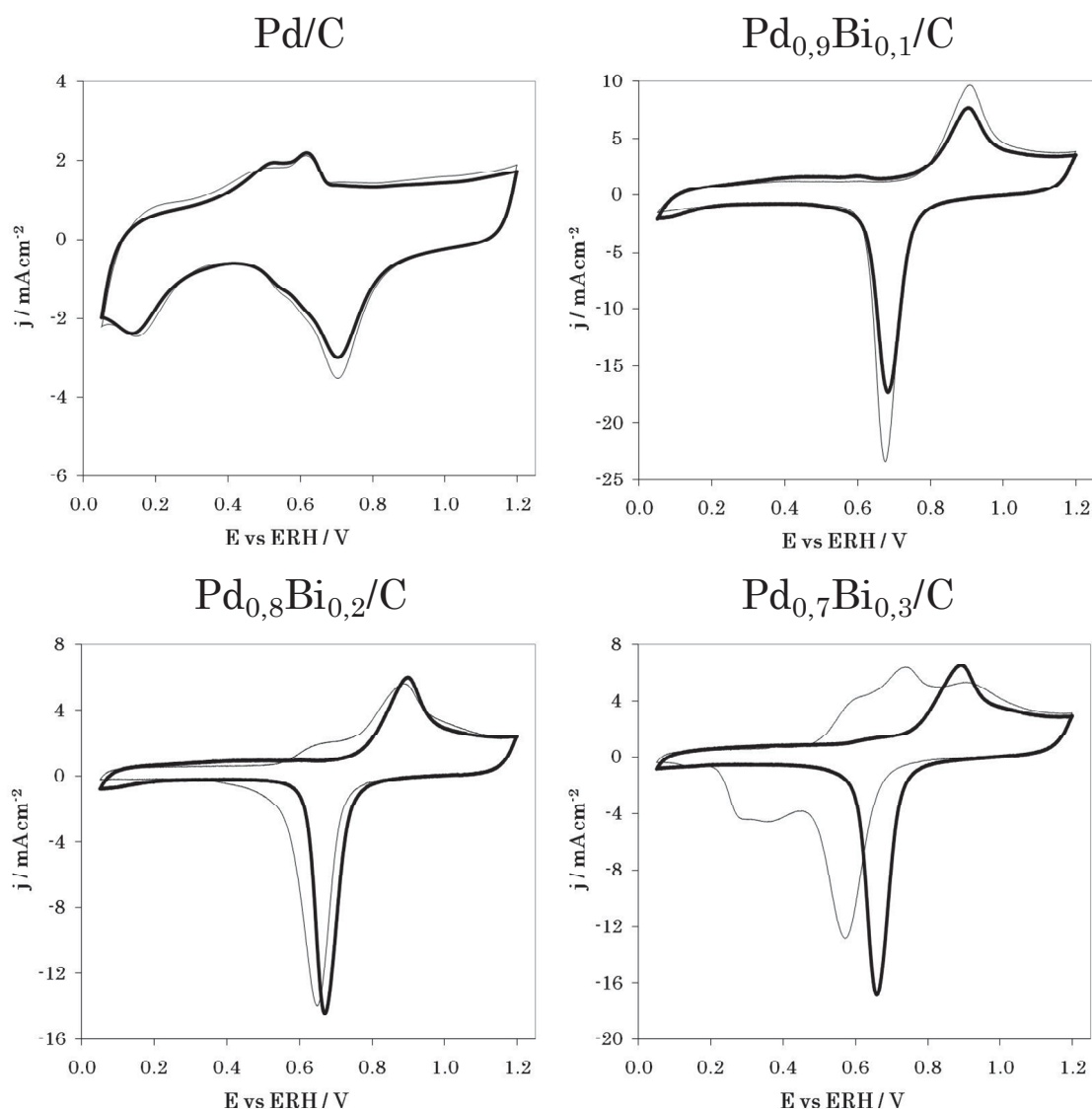


Figure 85 – Voltammogrammes des catalyseurs Pd_xBi_{1-x}/C en milieu alcalin, enregistrés : (—) catalyseur frais ; (---) après 15 cycles d'oxydation du glycérol entre 0,05 V et 1,35 V vs ERH ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 M NaOH, $T = 20^\circ \text{C}$).

Des changements importants sur les voltammogrammes sont observés au cours du cyclage sur les catalyseurs Pd_{0.8}Bi_{0.2}/C et Pd_{0.7}Bi_{0.3}/C. Cependant, pour ces catalyseurs, la zone hydrogène du palladium semble moins affectée. L'allure des voltammogrammes enregistrés après le cyclage tend à ressembler à celle du catalyseur Pd_{0.9}Bi_{0.1}/C frais, aux différences près que pour le catalyseur Pd_{0.7}Bi_{0.3}/C un pic d'oxydation centré à 0,6 V vs RHE perdure et que la zone hydrogène du palladium est moins ou pas visible. Ce fait semble indiquer qu'une partie du bismuth déposé sur le carbone est dissout par le cyclage à hauts potentiels, et peut se redéposer sur le palladium lors de la variation négative du potentiel. On note que sur les catalyseurs Pd_{0.8}Bi_{0.2}/C et Pd_{0.7}Bi_{0.3}/C, la charge électrique, attribuée précédemment aux réactions d'oxydation et de réduction du bismuth directement disséminé

sur le support carboné, disparaît au cours des cycles. Selon ces observations il semble probable que ces structures de bismuth soient caractérisées par des interactions faibles avec le support. Les cations de bismuth qui se solubilisent, en restant à la proximité de la surface peuvent être réduits et redéposés sur la surface de palladium. Le maintien de l'inhibition des réactions d'insertion et de désorption de l'hydrogène sur le palladium sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}/\text{C}$ semble indiquer que la dissolution d'une partie du bismuth et sa redéposition sur le palladium sont suffisants pour assurer un taux de recouvrement élevé de la surface de palladium par cet élément pendant la totalité de l'expérience électrochimique.

Du fait que l'activité catalytique vis-à-vis de l'électrooxydation du glycérol est identique sur tous les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$ et que la structure $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ est celle qui est la plus stable, l'analyse des intermédiaires réactionnels par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* a été effectuée sur ce dernier catalyseur. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 86.

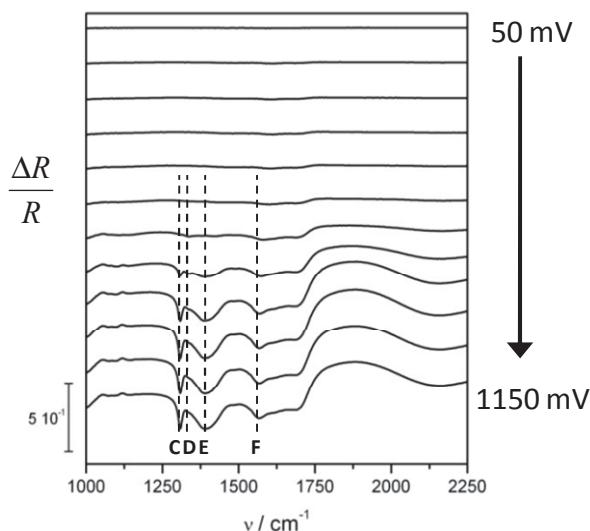


Figure 86 – Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ entre 0,05 V et 1,2 V vs ERH ($\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20^\circ\text{C}$).

Les spectres obtenus sur ce catalyseur ne présentent pas de bandes d'absorption relatives au CO adsorbé, contrairement à ce qui a été observé sur le catalyseur Pd/C (Figure 30). Ce fait indique que l'adsorption du glycérol sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ n'est pas dissociative, ce qui peut être corrélé avec la présence de bismuth à la surface du palladium. A l'exception de ce constat, l'oxydation du glycérol se produit selon un chemin réactionnel identique à celui vérifié sur le catalyseur Pd/C . La bande D (dihydroxyacétone) apparaît dès le potentiel de début d'oxydation, mais la réaction se produit ensuite par l'oxydation des alcools primaires du glycérol comme l'indique la présence des bandes C, E et F. En tenant compte des deux chemins réactionnels considérés dans cette étude (Figure 8),

les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge *in situ* montrent que ce catalyseur favorise la voie réactionnelle A.

3.4 – Electrooxydation du NaBH_4 sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}$

L'activité des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$ vis-à-vis de l'électrooxydation du borohydrure a été évaluée. L'influence de la présence de bismuth à surface des nanoparticules de palladium sur leur interaction avec l'hydrogène a été étudiée. Les courbes de polarisation enregistrées sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$ en régime de diffusion naturelle, sont présentées sur la Figure 87.

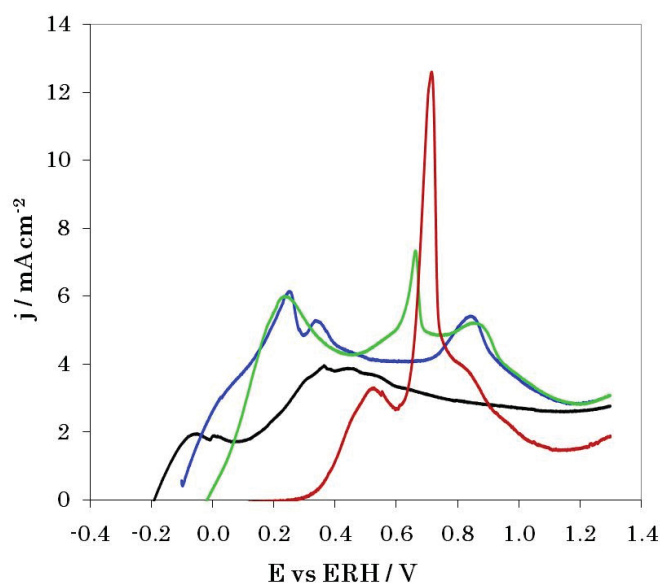


Figure 87 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$:

Pd (—) ; $\text{Pd}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}$ (—) ; $\text{Pd}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}$ (—)

($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les potentiels de début de la vague d'oxydation se situent à des valeurs d'autant plus élevées sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}/\text{C}$, en comparaison avec le palladium seul, que la quantité de bismuth est élevée, c'est-à-dire que le recouvrement des nanoparticules de palladium par du bismuth devient plus important. La courbe de polarisation obtenue sur le catalyseur $\text{Pd}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}/\text{C}$ présente deux pics de courant entre 0,2 V et 0,4 V vs ERH qui correspondent à l'oxydation de l'hydrogène. La présence de bismuth à la surface des nanoparticules a une influence sur la première étape de la BOR par comparaison avec le catalyseur Pd/C . Même si cette étape met en jeu l'hydrolyse partielle du borohydrure, puisque des bulles d'hydrogène se forment à la surface de l'électrode, la cinétique de cette réaction semble être limitée par la présence de bismuth. De plus, la présence de ce métal inhibe l'activité catalytique du palladium vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène. Ce fait est démontré par la suppression de l'insertion et de la désorption de

l'hydrogène sur ces catalyseurs (Figure 82). Plusieurs pics de courant sont observables pour les potentiels supérieurs à 0,5 V vs ERH. Ces pics sont liés à des phénomènes d'oxydation de la surface. Notamment, le pic de courant situé à environ 0,7 V vs ERH sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}/\text{C}$ paraît être lié à l'oxydation du borohydrure sur la surface oxydée.

Les courbes de polarisation enregistrées en utilisant l'électrode à disque tournant avec $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$ et $\Omega = 1600 \text{ tr.min}^{-1}$ sont présentées sur la Figure 88 et la Figure 89, respectivement. Comme cela a été vérifié par l'expérience réalisée en régime de diffusion naturelle (Figure 87), le potentiel en circuit ouvert est environ 0,2 V plus élevé sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}/\text{C}$ que sur le Pd/C . Cependant, les courants obtenus au début de la BOR sont supérieurs sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ par rapport au palladium seul, ce qui indique une cinétique de réaction plus importante. De plus, les valeurs de courant mesurées pour les différentes vitesses de rotation de l'électrode sur les catalyseurs bimétalliques, dans la zone limitée par la diffusion des ions BH_4^- entre la solution électrolytique et l'électrode ($E > 0,5 \text{ V vs ERH}$), sont supérieures à celles obtenues sur le catalyseur Pd/C . En confrontant les valeurs de courant mesurées sur le plateau de diffusion pour les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$ avec celles calculées théoriquement (Tableau 6), il peut être proposé que la BOR se produise sur ces matériaux avec un échange de 8 électrons à hauts potentiels. Dans ce domaine de potentiel la réaction semble être contrôlée seulement par la diffusion du borohydrure.

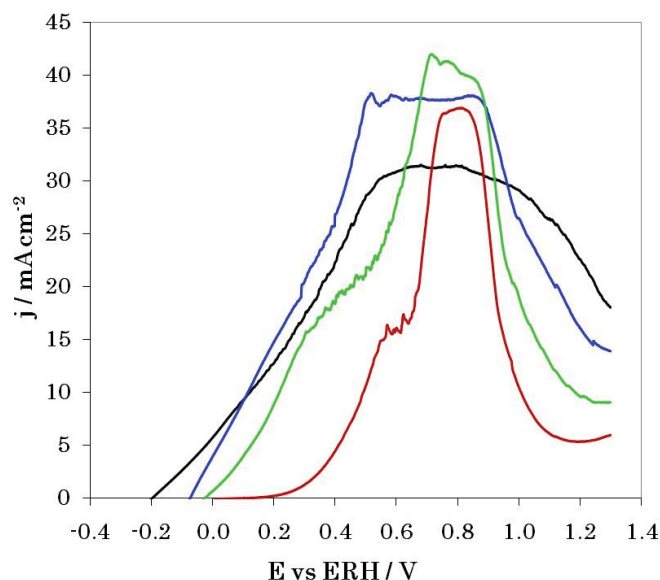


Figure 88 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$:

Pd (—) ; $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}$ (—)

($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

L'analyse des courbes enregistrées sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}/\text{C}$ pour les différentes vitesses de rotation de l'électrode (Figure 88 et Figure 89) permet de vérifier que l'activité

de ce matériau n'est pas stable, en accord avec ce qui a été constaté dans le paragraphe précédent concernant l'oxydation du glycérol. Les expériences réalisées avec l'électrode à disque tournant ont été conduites en faisant une séquence de cinq mesures, en augmentant la vitesse de rotation de l'électrode à chaque nouvelle mesure. La structure de ce catalyseur change parce que la dissolution du bismuth se produit. L'analyse de la Figure 89 montre que l'activité catalytique augmente avec le nombre de cycles voltamétriques, et se rapproche de celle du catalyseur $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}/\text{C}$. En raison de ce fait, la détermination des paramètres cinétiques n'a pas été effectuée sur ce dernier catalyseur.

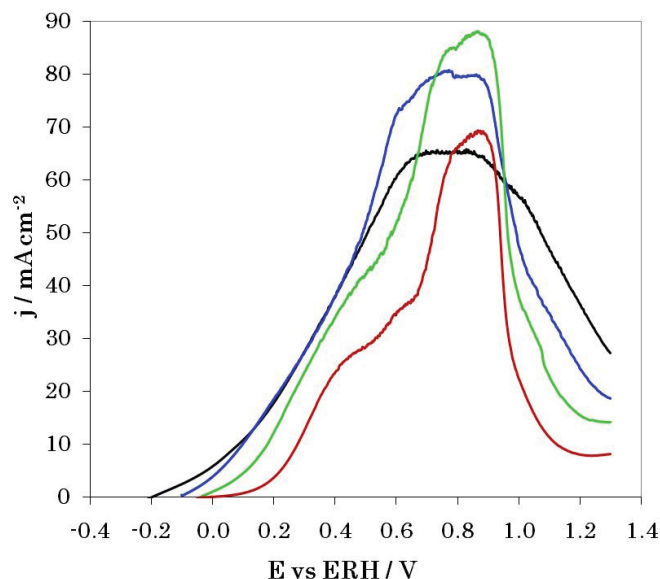


Figure 89 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$:

Pd (—) ; $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}$ (—)

($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 1600 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Le nombre d'électrons échangés a été calculé à partir de l'équation de Koutechý-Levich et les résultats sont présentés sur la Figure 90. Ce calcul indique que la BOR semble évoluer sur ces catalyseurs par la voie d'oxydation directe à hauts potentiels avec 8 électrons échangés. Ce résultat peut être attribué d'une part au fait que la présence de bismuth au sein des catalyseurs induit un changement du mécanisme réactionnel de la BOR sur le palladium par un effet d'adotome et d'autre part au fait que pour les potentiels supérieurs à $0,48 \text{ V vs ERH}$, le bismuth peut se trouver en milieu aqueux sous la forme $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Ceci peut conduire à l'augmentation de la disponibilité d'espèces hydroxyles à la proximité de la surface, permettant le maintien d'un pH élevé favorisant l'oxydation directe du borohydrure.

La courbe présentée sur la Figure 90 pour le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ montre un pic situé à $0,5 \text{ V vs ERH}$. Ce fait est caractéristique de l'oxydation de l'hydrogène sur le palladium comme cela a déjà été discuté précédemment. Ceci confirme le moindre recouvrement de la surface de palladium par le bismuth pour ce matériau ce qui le rend toujours actif pour

l'oxydation de l'hydrogène. Dans cette zone de potentiel, le nombre d'électrons échangés est supérieur à 8 ce qui indique que la BOR se produit par un mécanisme complexe, mettant en jeu les réactions d'oxydation directe et d'hydrolyse du borohydrure.

L'analyse de la courbe obtenue pour le catalyseur $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}/\text{C}$ indique que ce matériau ne présente pas d'activité pour l'oxydation de l'hydrogène. Ce fait est en accord avec la discussion effectuée dans le paragraphe 3.1, dédié à la caractérisation physicochimique de ce type de catalyseurs. Le taux de recouvrement de la surface de palladium par les atomes de bismuth est plus importante que pour le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ ce qui limite les réactions d'insertion et désorption de l'hydrogène sur ce matériau (Figure 82). Cette propriété diminue l'importance de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur le palladium libérant des sites catalytiques pour l'oxydation du borohydrure ou d'autres espèces intermédiaires.

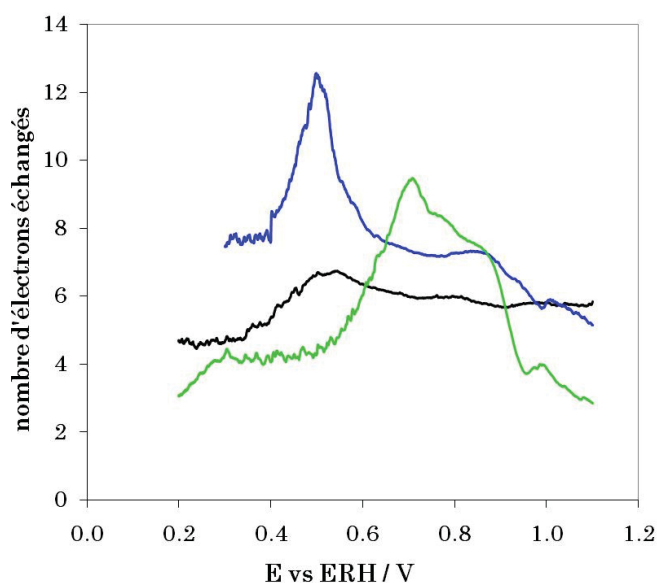


Figure 90 – Nombre d'électrons échangés au cours de la BOR sur les catalyseurs :

Pd (—) ; $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}$ (—).

Les paramètres cinétiques calculés pour le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ sont présentés dans le Tableau 16 et indiquent que l'activité de ce matériau pour la BOR est proche de celle du palladium seul. Le courant d'échange j_0 est plus élevé d'un ordre de grandeur sur le catalyseur bimétallique que sur le catalyseur Pd/C . Cependant, le potentiel en circuit ouvert est environ 0,2 V plus élevé.

Tableau 16 – Paramètres cinétiques de la BOR sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$.

Catalyseur	$j_0 / \text{mA.cm}^{-2}$	$b' / \text{mV.dec}^{-1}$	Potentiel / V vs ERH
Pd/C	$3,26 \times 10^{-2}$	205	0,2 → 0,4
$\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$	$4,76 \times 10^{-1}$	344	0,2 → 0,4

4 – Le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$

Un nanocatalyseur bimétallique à base de platine avec une concentration atomique de 10% en bismuth a été synthétisé. L'influence de ce deuxième métal sur le platine a été étudiée et l'activité catalytique de ce matériau vis-à-vis des réactions d'oxydation du glycérol et du borohydrure de sodium a été évaluée.

4.1 – Caractérisations physicochimiques du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$

La caractérisation par MET du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, montre que la présence de bismuth au sein des nanoparticules n'agit pas sur la taille moyenne des particules isolées, comparable à celles du catalyseur monométallique de platine. Malgré la présence d'agglomérats, la Figure 91 indique que les particules métalliques se trouvent disséminées de façon homogène sur le support.

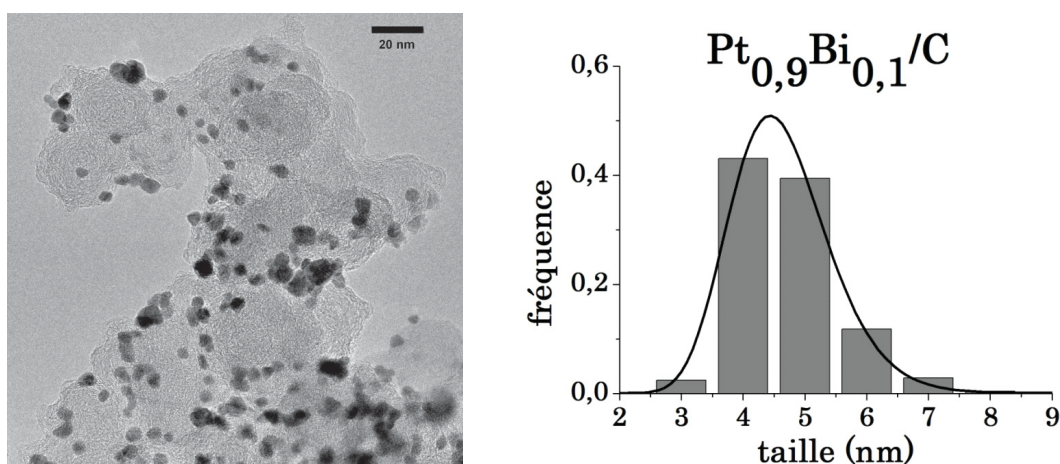


Figure 91 – Cliché MET et distribution de la taille des particules du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$.

Des mesures DRX ont été effectuées pour déterminer la microstructure de ce catalyseur. L'analyse des spectres présentés sur la Figure 92 permet de constater que le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ possède la structure cristalline cfc du platine. Ce fait a été également vérifié sur les matériaux bimétalliques composés par le palladium et le bismuth.

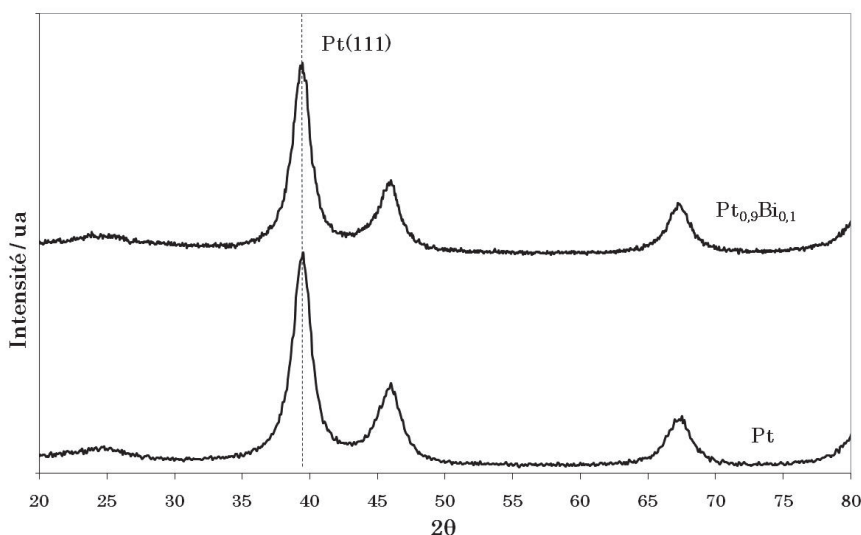


Figure 92 – Spectre de DRX obtenu sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$.

Le résumé des données de caractérisation physicochimique de ce matériau est présenté dans le Tableau 17. Il est possible de constater que le paramètre de maille du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ a la même valeur que celui déterminé pour le Pt/C . Ce fait montre que le catalyseur bimétallique présente une structure cristalline identique à celle des nanoparticules de platine qui composent le catalyseur Pt/C . Ceci indique que le bismuth doit se trouver majoritairement sur la surface des nanoparticules parce que l'insertion de cet élément dans la maille cristalline du platine produirait un changement de la distance interatomique. Une telle interaction serait mesurable par DRX.

Tableau 17 – Données de caractérisation physicochimique du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$.

	Pt	$\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$
ATD-ATG [% en masse]	37	36
DRX		
Paramètre de maille calculé [nm]	0,3942	0,3943
Paramètre de maille massif [nm]	0,3924	
MET		
Diamètre moyen [nm]	5,3	4,7
ICP-OES		
Composition atomique [%]		
Pt		90
Bi		10

Des mesures XPS ont été réalisées sur les catalyseurs Pt/C et $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Les spectres obtenus pour les orbitales 4f du platine et du bismuth sont présentés sur la Figure 93 et la Figure 94. Un résumé des résultats obtenus par XPS sur ces matériaux est présenté dans le Tableau 18.

Le spectre des niveaux d'énergie de l'orbitale 4f du platine sur le catalyseur monométallique Pt/C (Figure 93) montre l'existence de deux pics asymétriques séparés par 3,35 eV, liés aux états orbitaux Pt 4f_{7/2} et Pt 4f_{5/2}. La déconvolution du signal enregistré pour l'orbitale Pt 4f_{7/2} donne deux pics situés à 71,3 eV et 72,2 eV. Le premier correspond au platine métallique et le deuxième est attribué à l'espèce Pt(OH)₂. Ce fait suggère que les atomes de surface composant les nanoparticules de platine stockés sous air, possèdent un degré d'oxydation supérieur à zéro. Toutefois, les mesures XPS montrent que l'état d'oxydation des atomes de platine composant les nanoparticules du catalyseur Pt/C est inférieur à celui du palladium sur le matériau Pd/C.

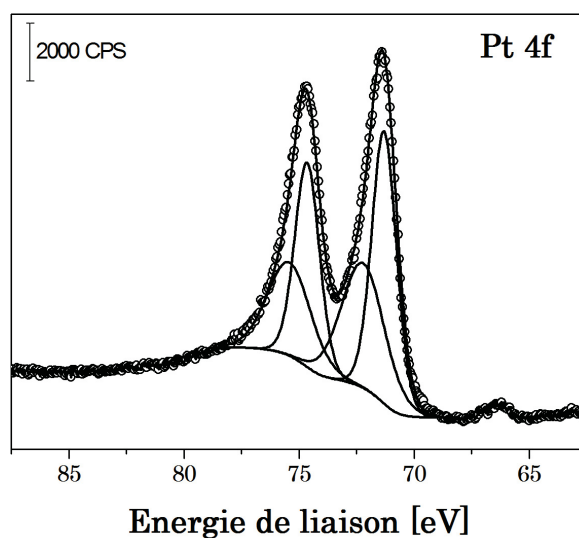


Figure 93 – Spectre XPS de l'orbitale 4f du platine sur le catalyseur Pt/C.

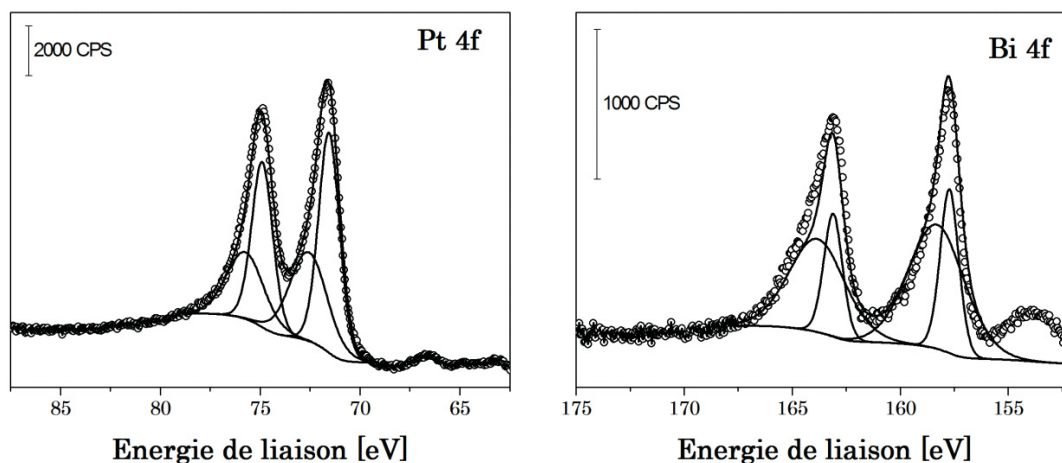


Figure 94 – Spectre XPS de l'orbitale 4f du platine et de l'orbitale 4f bismuth sur le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C.

Le platine présente le même état d'oxydation lorsqu'il se trouve en interaction avec le bismuth ou seul, au sein du catalyseur Pt/C. Néanmoins, le pourcentage atomique de platine qui se trouve sous la forme $\text{Pt}(\text{OH})_2$ est inférieur en présence de bismuth confirmant l'influence de ce dernier métal.

En outre, l'analyse par XPS des catalyseurs contenant du bismuth, indique que cet élément présente un état d'oxydation inférieur en présence de platine à celui vérifié en présence de palladium. Ce fait est signe d'une interaction différente du bismuth avec le platine et le palladium.

Tableau 18 – Données de la caractérisation par XPS des catalyseurs $\text{Pt}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$.

	Bi 4f [eV]	Pt 4f [eV]	Bi [% at.]	Pt [% at.]	O [% at.]	C [% at.]	Composé	Bi/Metal	Pt/Metal
Pt		71,3		1,29			Pt		
		72,2		1,72			$\text{Pt}(\text{OH})_2$		
Total [% at.]				3,01	6,24	90,76			
$\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$		71,5		1,37			Pt		
		72,6		0,99			$\text{Pt}(\text{OH})_2$		
	157,7		0,09				Bi		
	158,3		0,20				Bi_2O_3		
Total [% at.]			0,29	2,36	5,64	91,72		11%	89%

La détermination par XPS de la concentration de platine et de bismuth au sein des couches atomiques de surface du catalyseur bimétallique est en accord avec les résultats déterminés par ICP-OES. Ce fait confirme que le bismuth doit être principalement disséminé au sein des couches atomiques superficielles des nanoparticules ce qui est en accord avec les résultats de Kimura et al. [198]. Les auteurs ont analysé l'interaction du bismuth avec la surface Pt (111) par XPS, et ont conclu que le bismuth était principalement concentré ou adsorbé à la surface du platine et que la structure électronique du platine n'est pas affectée par l'incorporation du bismuth.

Les voltammogrammes enregistrés en milieu alcalin sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ sont présentés sur la Figure 95. La présence de bismuth dans la composition de ce matériau a un effet inhibiteur pour les réactions d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur le platine. Ce résultat, obtenu sur des nanostructures est accord avec d'autres études [191,202], conduites sur des électrodes massiques.

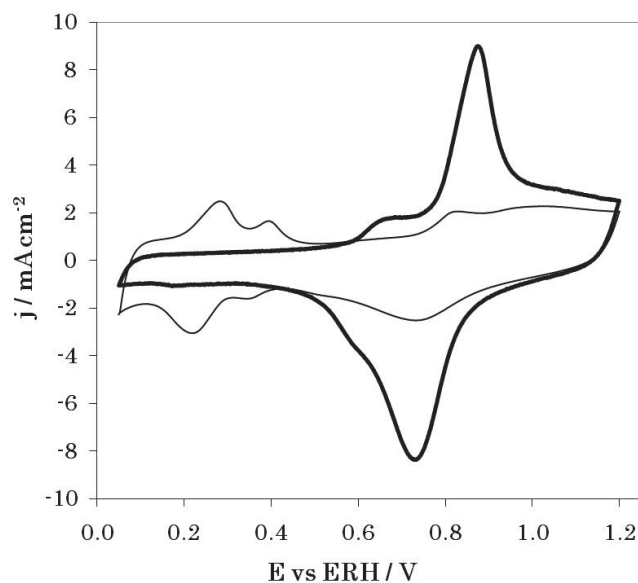


Figure 95 – Voltammogramme du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ en milieu alcalin :

Pt (—) ; $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$ (—) ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 M NaOH , $T = 20^\circ\text{C}$).

La réaction d'oxydation de la surface se produit à un potentiel inférieur à celui relevé sur le catalyseur Pt/C . Deux pics de courant liés à des réactions redox quasi réversibles sont observables. Le premier commence à $0,55 \text{ V vs ERH}$ et le deuxième à $0,75 \text{ V vs ERH}$. Un comportement identique a été vérifié sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}/\text{C}$. De même, la réaction redox caractérisée par le pic de courant débutant à $0,55 \text{ V vs ERH}$ peut être attribuée au bismuth qui se trouve directement disséminé sur le support carboné. De la même manière que sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}/\text{C}$, des particules de bismuth isolées sur le support ont été identifiées par MET/EDX (Figure 96).

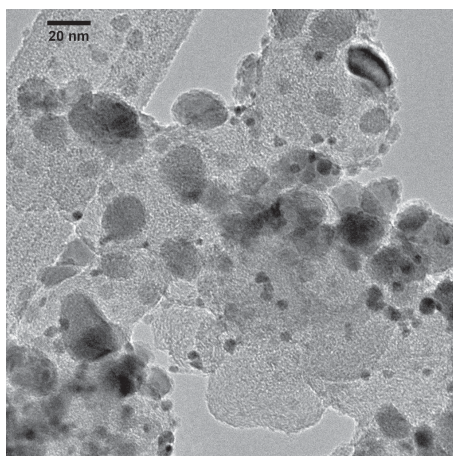


Figure 96 – Clichés MET d'une zone du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$.

Vu d'ensemble d'une surface de $210 \text{ nm} \times 210 \text{ nm}$.

4.2 – Electrooxydation du glycérol sur le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C

La courbe de polarisation enregistrée au cours du troisième cycle voltammétrique de l'oxydation du glycérol sur le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C est présentée sur la Figure 97. Il est possible d'observer que ce matériau montre une activité électrocatalytique pour l'oxydation du glycérol plus élevée que celle mesurée sur le catalyseur Pt/C.

La présence de bismuth sur le platine oriente le début de l'oxydation vers les bas potentiels. La vague d'oxydation commence à environ 0,2 V vs ERH. Les valeurs de courant enregistrées pour les potentiels inférieurs à 0,9 V vs ERH sont plus importantes que celles obtenues sur le catalyseur Pt/C. Le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C se désactive au delà de cette valeur de potentiel en raison de l'oxydation de la surface du platine.

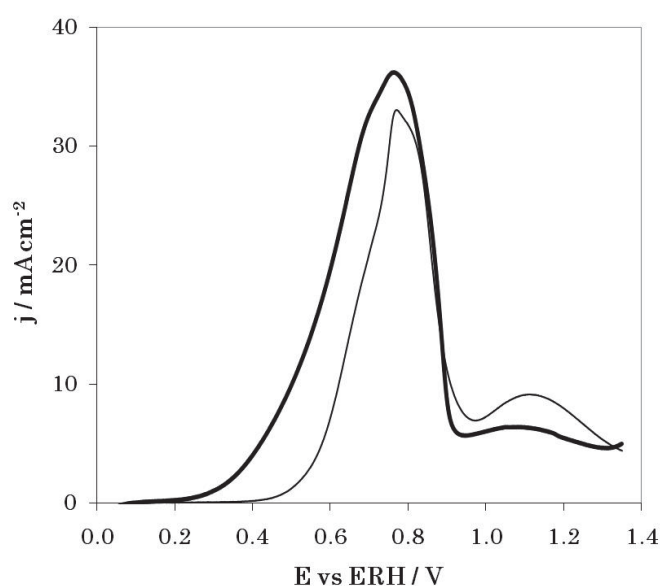


Figure 97 – Courbes de polarisation de l'oxydation du glycérol, obtenue lors du troisième cycle voltammétrique : Pt (—) Pt_{0,9}Bi_{0,1} (—)

($\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Pour mieux comprendre l'influence du bismuth sur le mécanisme réactionnel de l'oxydation du glycérol, l'identification des intermédiaires réactionnels a été effectuée par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ*. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 98.

Les spectres ne montrent pas les bandes d'absorption caractéristiques du CO adsorbé à bas potentiels, contrairement à ce qui a été observé sur le catalyseur Pt/C (Figure 35). Ce fait indique que l'adsorption du glycérol sur le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C n'est pas dissociative, signe que la présence de bismuth à la surface du platine influence le mode d'adsorption du glycérol sur le catalyseur. De plus, la formation de l'espèce Bi(OH)₃ à bas potentiels peut permettre l'augmentation de la concentration des espèces hydroxyles à la proximité de la surface catalytique, comme cela a été discuté lors de l'analyse des résultats obtenus sur les

catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$. L'importance du maintien de la concentration des espèces hydroxyles au cours de la réaction d'oxydation a été récemment mis en évidence pour l'oxydation du glycérol sur une électrode d'or [203].

Différentes espèces intermédiaires produites au cours de l'électrooxydation du glycérol sont identifiées par cette technique. Au début de la réaction, à bas potentiels, la formation de l'espèce dihydroxyacétone est favorisée (bande D), indiquant que la fonction alcool secondaire est la première à s'oxyder sur ce catalyseur. Par ailleurs, la discussion faite lors de l'analyse des résultats obtenus sur le catalyseur Pt/C et la confrontation avec les travaux disponibles dans la littérature montrent que cette étape est la première à se produire sur le platine. La présence du bismuth au sein du catalyseur, bloque des sites préférentiels pour l'adsorption du glycérol sur le platine. Dans ce cas, une seule fonction alcool peut s'adsorber à la fois sur la surface ce que inhibe la dissociation du glycérol à bas potentiels.

Pour les potentiels plus élevés, la bande D disparaît donnant place aux bandes C et E, attribuées aux fonctions carboxylates liées à l'oxydation des alcools primaires du glycérol. De plus, la position de la bande F accompagne le changement du mécanisme réactionnel. A bas potentiels, lorsque la bande D correspond au produit majoritaire formé, la bande F est localisée à 1580 cm^{-1} , tandis qu'à potentiels plus élevés, lorsque les bandes C et E deviennent les plus importantes, la bande F se déplace vers 1570 cm^{-1} .

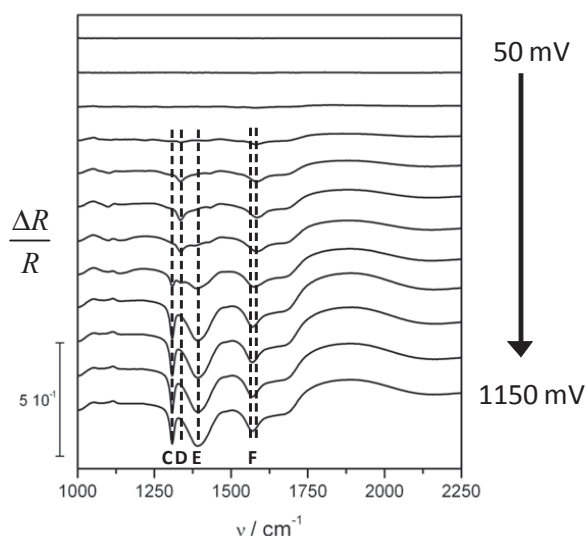


Figure 98 – Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur $\text{Pt}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}/\text{C}$ entre 0,05 V et 1,2 V vs ERH ($\nu = 1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

La réaction semble être fortement contrôlée par le potentiel imposé à l'électrode en raison du fait que la bande D est inexistante lorsque l'oxydation des alcools primaires se produit. Ce catalyseur semble favoriser la voie réactionnelle B à bas potentiels. Un changement du mécanisme réactionnel se produit pour les hauts potentiels, favorisant la voie réactionnelle A (Figure 8).

L'augmentation de l'activité électrocatalytique par rapport au catalyseur Pt/C peut être attribuée à un effet synergétique entre le platine et le bismuth et par le mécanisme bifonctionnel. Tout d'abord la présence de bismuth inhibe l'adsorption dissociative du glycérol ce qui limite l'empoisonnement de la surface par du CO. En outre, la comparaison entre les résultats infrarouge obtenus sur ce catalyseur et ceux obtenus sur le Pt/C (Figure 35 et Figure 37), montre que sur le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C, l'oxydation de la fonction alcool secondaire se produit dans un domaine de potentiels différent de celui où les fonction alcools primaires sont oxydées. Ce fait montre que la présence de bismuth a une influence sur le mode d'adsorption du glycérol et que pour les potentiels plus élevés, l'oxydation du bismuth peut apporter des espèces hydroxyles pour compléter la réaction d'oxydation, assurant un pH élevé à la surface.

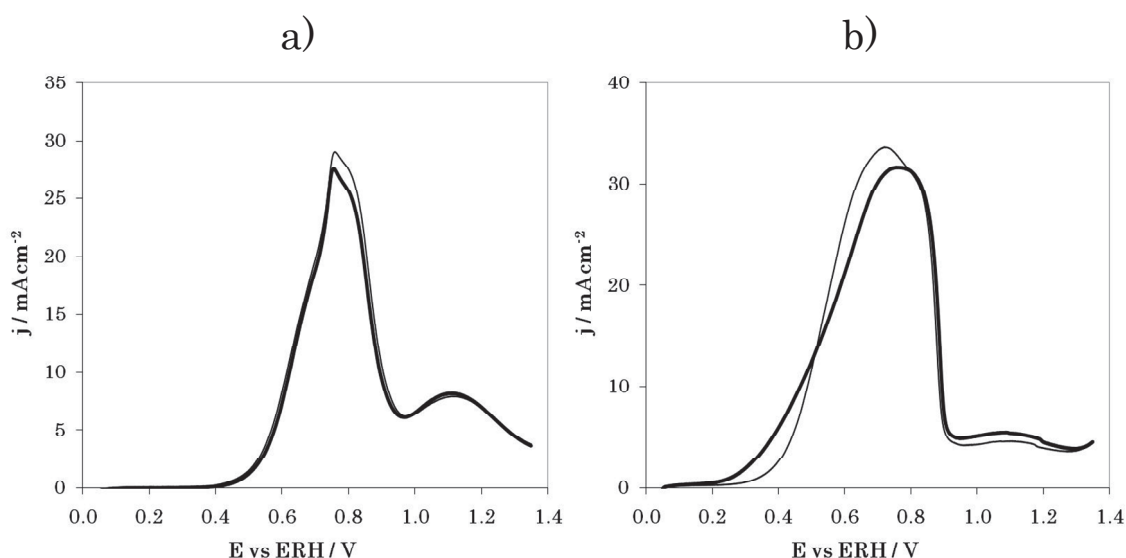


Figure 99 – Influence du cyclage sur les courbes de polarisation enregistrés au cours du 1^{er} cycle (—) et du 3^{ème} cycle (—) de l'oxydation du glycérol sur les catalyseurs : a) Pt/C ; b) Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, T = 20 °C).

La stabilité du catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C a été évaluée et comparée à celle du platine monométallique dans des conditions identiques. La Figure 99 montre l'évolution de l'activité de ces matériaux entre la 1^{ère} et la 3^{ème} courbe de polarisation, enregistrées au cours de l'oxydation du glycérol. On observe que l'activité du catalyseur Pt/C est légèrement plus faible au cours du cyclage, probablement dû à l'empoisonnement de la surface par du CO. A la fin des 15 cycles voltammétriques réalisés lors de l'expérience, la surface active du platine est peu affectée (Figure 100). La comparaison entre les trois premières courbes de polarisation enregistrées sur le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C (Figure 99 b)) montre une augmentation de l'activité à bas potentiel au cours des premiers cycles qui se stabilise par la suite.

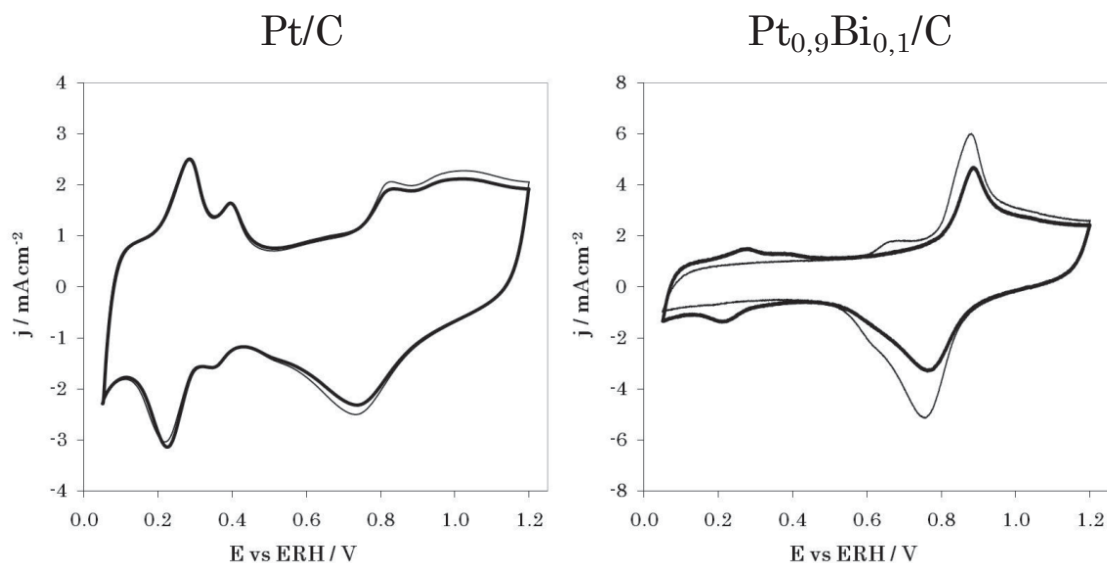


Figure 100 – Voltammogrammes enregistrés sur les catalyseurs Pt/C et Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C en milieu alcalin : (—) catalyseur frais ; (—) après 15 cycles d'oxydation du glycérol entre 0,05 V et 1,35 V vs ERH ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 M NaOH, $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

La comparaison des voltammogrammes enregistrés avant et après les expériences d'oxydation du glycérol montre un changement de la structure de la surface du catalyseur (Figure 100). Les réactions d'adsorption/désorption de l'hydrogène sont observables, signe d'un moindre recouvrement de la surface par le bismuth. Ce fait est lié à la dissolution du bismuth par le cyclage à hauts potentiels.

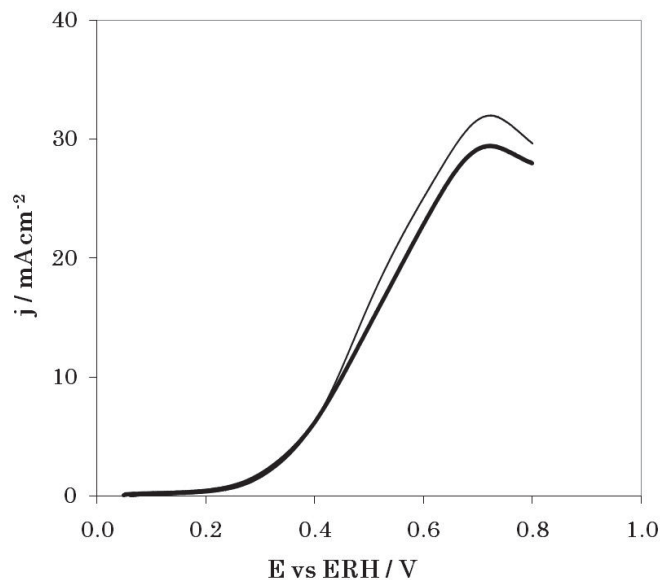


Figure 101 – Influence du cyclage sur les courbes de polarisation enregistrées au cours du 1^{er} cycle (—) et du 3^{ème} cycle (—) de l'oxydation du glycérol sur le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $E_{\text{max}} = 0,8 \text{ V vs ERH}$).

Pour étudier l'influence du cyclage à hauts potentiels sur la stabilité de ce catalyseur, une expérience a été conduite en gardant les mêmes conditions opératoires à l'exception de la limite supérieure de potentiel qui a été fixée à 0,8 V vs ERH. La première et la troisième courbe de polarisation sont présentées sur la Figure 101. Il est possible de constater une activité plus faible pour les potentiels supérieurs lors du troisième cycle en raison du blocage de la surface par des espèces adsorbées lors des cycles précédents, mais le potentiel de début de la vague d'oxydation reste stable au cours de l'expérience.

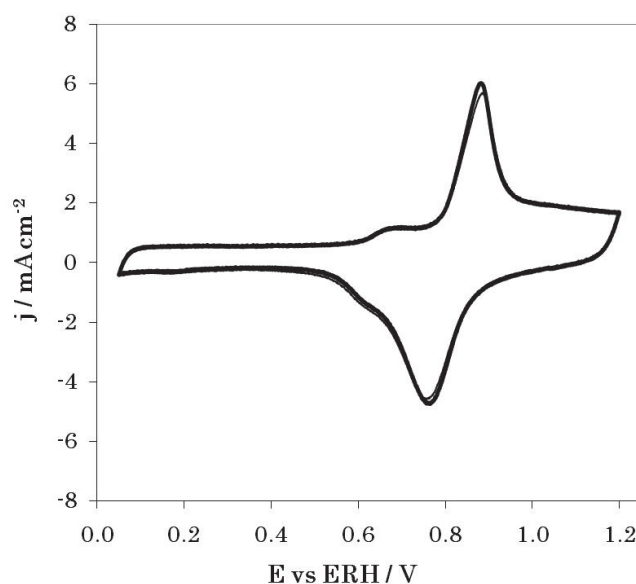


Figure 102 – Voltammogrammes enregistrés sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ en milieu alcalin :
 (—) catalyseur frais ; (—) après 15 cycles d'oxydation du glycérol entre
 0,05 V et 0,8 V vs ERH ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 M NaOH, $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Les voltammogrammes obtenus en milieu support avant et après l'oxydation du glycérol entre 0,05 V et 0,8 V vs ERH sont présentés sur la Figure 102. Aucun changement n'est observable indiquant que le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ est stable pour une utilisation dans cette gamme de potentiel. Ce fait montre que ce matériau est un électrocatalyseur stable en milieu alcalin, quand le potentiel appliqué à l'électrode reste inférieur à celui à partir duquel l'oxydation de surface du platine se produit.

4.3 – Electrooxydation du NaBH_4 sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$

La courbe de polarisation enregistrée sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ pour l'oxydation du borohydrure de sodium en régime de diffusion naturelle, est présentée sur la Figure 103.

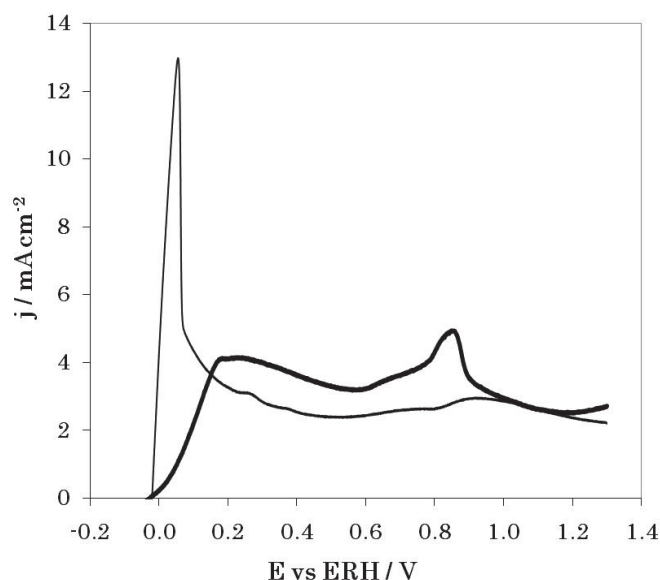


Figure 103 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs Pt/C et $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$: Pt (—) ; $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$ (—) ; ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$).

La présence de bismuth dans la composition du catalyseur produit un changement considérable de l'activité catalytique entre $-0,05 \text{ V}$ et $0,2 \text{ V}$ vs ERH par rapport à celle mesurée sur le catalyseur Pt/C . Pourtant, le potentiel de début de la vague d'oxydation est identique pour les deux catalyseurs. Le pic de courant mesuré au début de la BOR sur le platine est supprimé sur le catalyseur bimétallique. La formation de bulles d'hydrogène n'a pas été détectée à la surface de l'électrode dans le domaine de potentiel considéré au cours de l'expérience. De la même manière que sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$, un courant lié à l'oxydation du borohydrure sur la surface oxydée du catalyseur est observable entre $0,6$ et $0,9 \text{ V}$ vs ERH.

Les courbes de polarisation enregistrées en utilisant l'électrode à disque tournant avec les vitesses de rotation $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$ et $\Omega = 1600 \text{ tr.min}^{-1}$ sont présentées sur la Figure 104. Il est possible d'observer que les valeurs de courant sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ sont plus faibles que celles obtenues sur le platine seul entre 0 et $0,2 \text{ V}$ vs ERH, ainsi que cela a été vérifié en régime de diffusion naturelle. Néanmoins, sur le catalyseur contenant du bismuth, les courbes de polarisation obtenues avec les différentes vitesses de rotation de l'électrode sont séparées à partir du potentiel à courant nul. Ce fait indique que la réaction d'oxydation est contrôlée par la diffusion du borohydrure entre la solution électrolytique et l'électrode dès les bas potentiels.

Malgré ce fait, un plateau de courant purement limité par la diffusion n'est pas atteint sur ce catalyseur. Les valeurs de courant enregistrées entre 0,3 et 0,9 V vs ERH avec une rotation de l'électrode de $\Omega = 1600 \text{ tr.min}^{-1}$ ne sont pas doubles de celles mesurées avec $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$. Ce fait a aussi été remarqué sur le catalyseur Pt/C, ce qui indique que dans ce domaine de potentiel la BOR se produit selon un mécanisme mixte, contrôlé par la diffusion du ion borohydrure et par le transfert de charge. De plus, les intermédiaires formés au cours de la BOR sur ces catalyseurs peuvent bloquer partiellement la surface catalytique. Ces intermédiaires peuvent encore être oxydés ou diffuser vers la solution électrolytique.

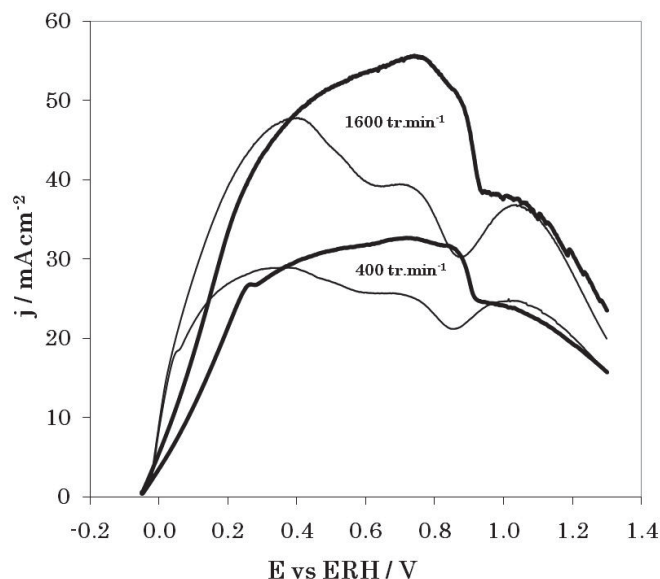


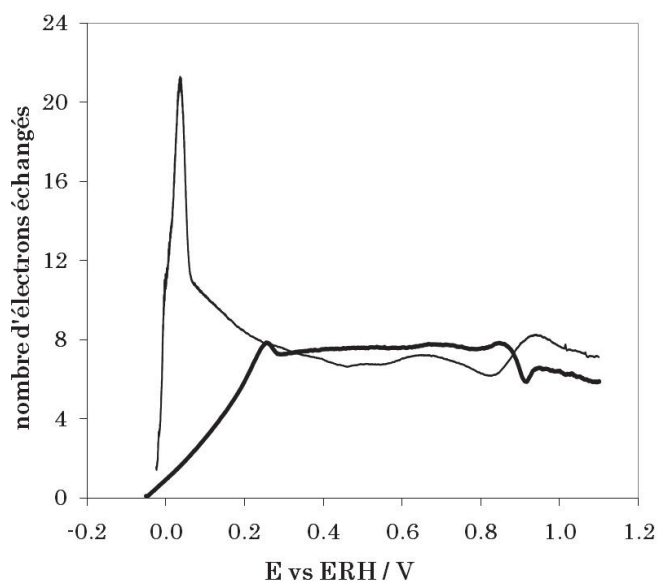
Figure 104 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs Pt/C et Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C en régime de diffusion forcée : Pt (—) ; Pt_{0,9}Bi_{0,1} (---)

($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 400 \text{ et } 1600 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$).

La Figure 105 montre l'évolution du nombre d'électrons échangés en fonction du potentiel d'électrode, calculé par l'équation de Koutechý-Levich sur le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C. L'analyse des résultats permet de confirmer que la présence de bismuth supprime le pic correspondant à l'oxydation de l'hydrogène à bas potentiels sur le platine.

La BOR se produit avec un échange de 8 électrons pour les potentiels supérieurs à 0,2 V vs ERH. La génération de bulles d'hydrogène au cours de l'expérience n'a pas été détectée ce qui semble confirmer que le borohydrure s'oxyde selon la voie réactionnelle directe (équation (9)) sur ce catalyseur.

Toutefois, puisque aucun plateau de diffusion n'est observé et que les valeurs maximales du courant mesuré sont considérablement plus faibles que les valeurs théoriques attendues quand 8 électrons sont échangés quand un régime purement contrôlé par la diffusion du borohydrure est atteint (Tableau 6), cela suggère que pour les potentiels élevés, la BOR est contrôlée par un régime mixte diffusion/transfert de charge.



**Figure 105 – Nombre d'électrons échangés au cours de la BOR sur les catalyseurs :
Pt (---) ; Pt_{0,9}Bi_{0,1} (—).**

Les paramètres cinétiques de la BOR sur le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C ont été calculés et sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 – Paramètres cinétiques de la BOR sur le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C.

Catalyseur	$j_0 / \text{mA.cm}^{-2}$	$b' / \text{mV.dec}^{-1}$	Potentiel / V vs ERH
Pt/C	$2,87 \times 10^{-1}$	232	0,05 → 0,25
Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C	$2,06 \times 10^{-1}$	233	0,25 → 0,45

Le catalyseur bimétallique montre une activité identique à celle du platine seul, présentant des valeurs de la pente de Tafel et du courant d'échange j_0 du même ordre de grandeur que le catalyseur Pt/C. Cependant, les valeurs de courant enregistrées sur le catalyseur bimétallique sont plus faibles à bas potentiels que sur le platine seul. Ce fait est lié au fait que le catalyseur Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C n'est pas actif pour les réactions de dégagement et d'oxydation de l'hydrogène. La réaction d'hydrolyse du borohydrure (équation (10)) se produit au potentiel d'équilibre thermodynamique sur le catalyseur Pt/C.

5 – Le catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}$

En tenant compte de l'activité et de la stabilité du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ pour l'électrooxydation du glycérol et du borohydrure, un catalyseur trimétallique PdPtBi a été synthétisé avec l'objectif de réduire l'utilisation de platine dans la composition du catalyseur.

5.1 – Caractérisations physicochimiques du catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$

La caractérisation par MET de ce catalyseur montre que la présence de bismuth a peu d'influence sur la taille moyenne des particules isolées en comparant avec les valeurs mesurées sur les catalyseurs monométalliques et les catalyseurs $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 106. Le comptage effectué indique que les particules ont une taille moyenne comprise entre les valeurs trouvées pour les catalyseurs $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, de l'ordre de 4,5 nm (Tableau 20).

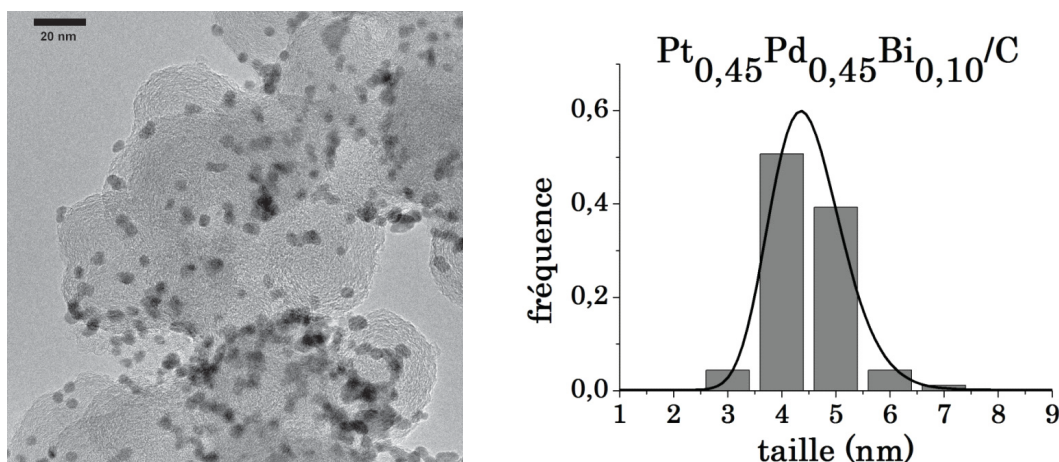


Figure 106 – Cliché MET et distribution de la taille des particules du catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$.

Les mesures DRX sur ce catalyseur et la comparaison avec les diffractogrammes obtenus pour les catalyseurs Pd/C , Pt/C , $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ sont présentées sur la Figure 107. En raison de la proximité de la position des pics de diffraction de la structure cfc du palladium et du platine, l'application de la loi de Vegard n'est pas faisable de façon triviale pour déterminer le degré d'alliage entre les deux métaux.

Cependant, le calcul du paramètre de la maille cristalline indique que cette composition equiatomique entre le Pd et le Pt, présente la structure de la maille cristalline du platine.

Aucun pic de diffraction attribué au bismuth n'a pas été détecté. Il semble que le bismuth se trouve majoritairement à la surface des nanoparticules, à la manière d'adatoms comme il a été proposé pour les catalyseurs $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$.

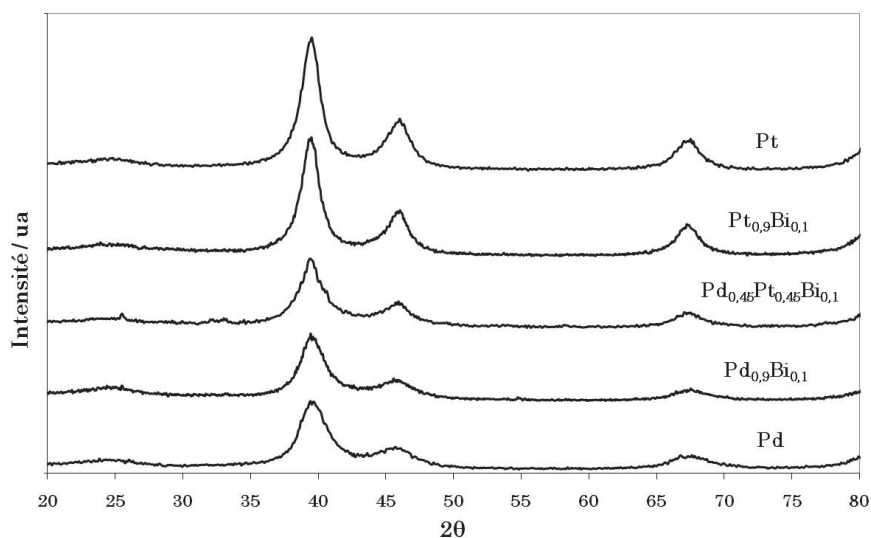


Figure 107 – Spectres de DRX obtenus sur les catalyseurs mono et plurimétalliques composés de platine, palladium et bismuth.

La Figure 108 présente l'image MET à haute résolution d'une particule de ce catalyseur. Il est possible de constater que la particule est polycristalline. L'analyse EDX réalisée sur cette particule montre qu'elle est composée par les trois métaux.

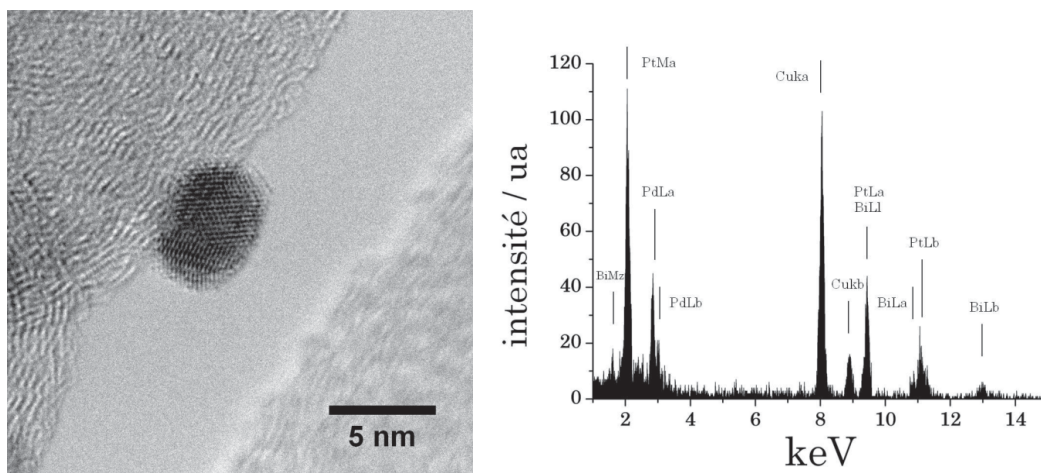


Figure 108 – HRTEM et spectre EDX d'une particule composant le catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$.

Les données des caractérisations physicochimiques obtenues par les diverses techniques, sont présentées dans le Tableau 20. L'analyse ICP-OES confirme que la composition d'ensemble du matériau correspond à la composition atomique nominale.

Tableau 20 – Données de caractérisation physicochimique du catalyseur Pd_{0,45}Pt_{0,45}Bi_{0,1}/C.

	Pd	Pd_{0,45}Pt_{0,45}Bi_{0,1}	Pt
ATD-ATG [% en masse]	36	38	37
DRX			
Paramètre de maille calculé [nm]	0,3938	0,3943	0,3942
Paramètre de maille massif [nm]	0,3889		0,3924
MET			
Diamètre moyen [nm]	4,0	4,5	5,3
ICP-OES			
Composition atomique [%]	Pd	43	
	Pt	45	
	Bi	12	

Les spectres XPS obtenus sur le catalyseur Pd_{0,45}Pt_{0,45}Bi_{0,1}/C sont présentés sur la Figure 109. Leur interprétation est identique à celle faite sur les catalyseurs PdBi et PtBi.

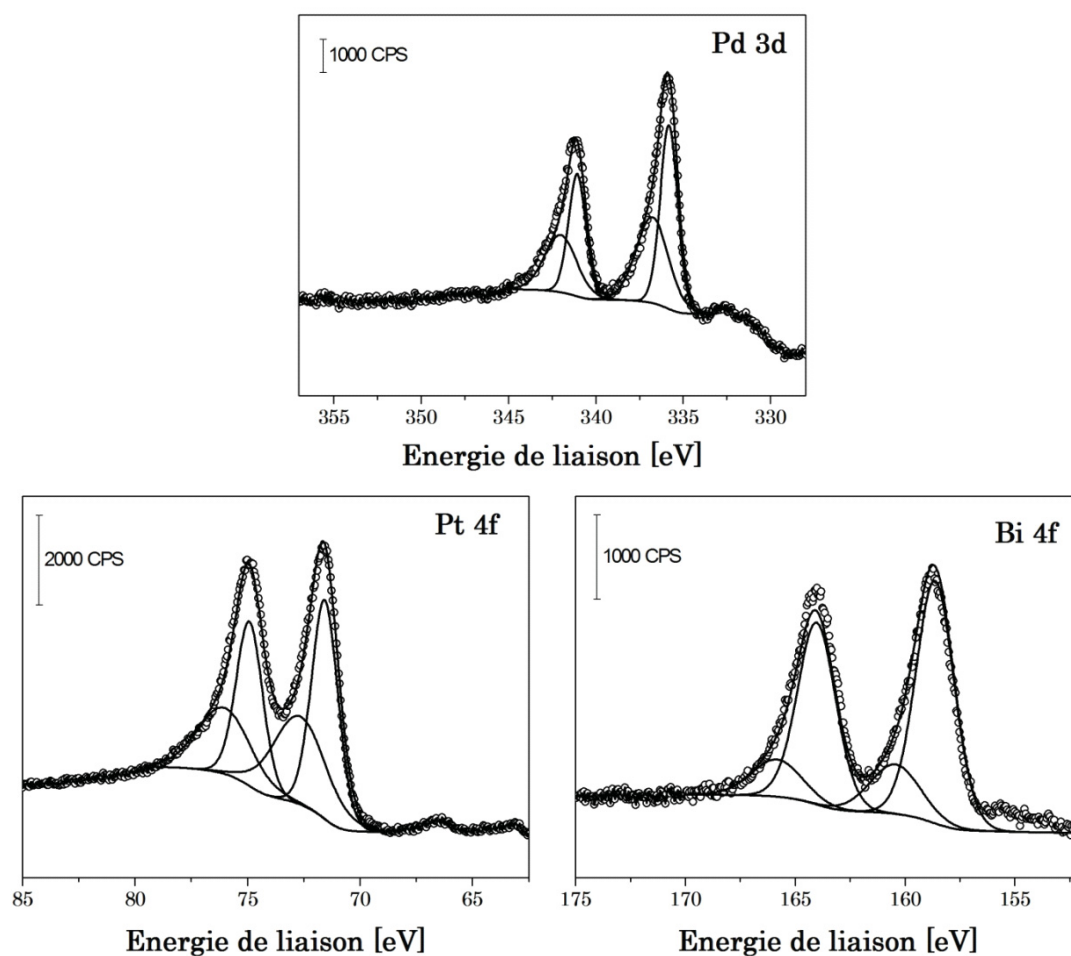


Figure 109 – Spectre XPS des orbitales 4f du platine et du bismuth et de l'orbitale 3d du palladium sur le catalyseur Pd_{0,45}Pt_{0,45}Bi_{0,1}/C.

L'analyse XPS de ce catalyseur indique que le palladium et le platine présentent le même état d'oxydation que celui déterminé sur les matériaux $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Le bismuth semble être dans un état plus oxydé que celui déterminé sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. L'interaction électronique entre le palladium et le platine peut influencer celle entre le bismuth et ces deux métaux. La composition atomique de ce catalyseur déterminée par l'analyse XPS montre une concentration de bismuth légèrement supérieure à la valeur nominale, ce qui pourrait confirmer sa présence à la surface des nanoparticules.

Tableau 21 – Données de la caractérisation par XPS du catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$.

Pd 3d [eV]	Bi 4f [eV]	Pt 4f [eV]	Pd [% at.]	Bi [% at.]	Pt [% at.]	O [% at.]	C [% at.]	Composé	Bi/Metal	Pd/Metal	Pt/Metal
335.8			0.85					Pd			
336.7			0.74					PdO			
	71.60				0.96			Pt			
	72.70				0.77			Pt(OH) ₂			
	158.6			0.52				Bi ₂ O ₃			
	160.4			0.14				Bi(OH) ₃			
Total [at.%]			1.59	0.66	1.73	8.93	87.09		17%	40%	43%

Les voltammogrammes enregistrés en milieu alcalin sur ce matériau et un catalyseur préparé par la même méthode de synthèse avec la composition $\text{Pd}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}/\text{C}$ sont présentés sur la Figure 110. L'influence du bismuth sur les particules bimétalliques $\text{Pd}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ est identique à celle vérifiée sur les catalyseurs PdBi et PtBi, avec une teneur similaire en bismuth.

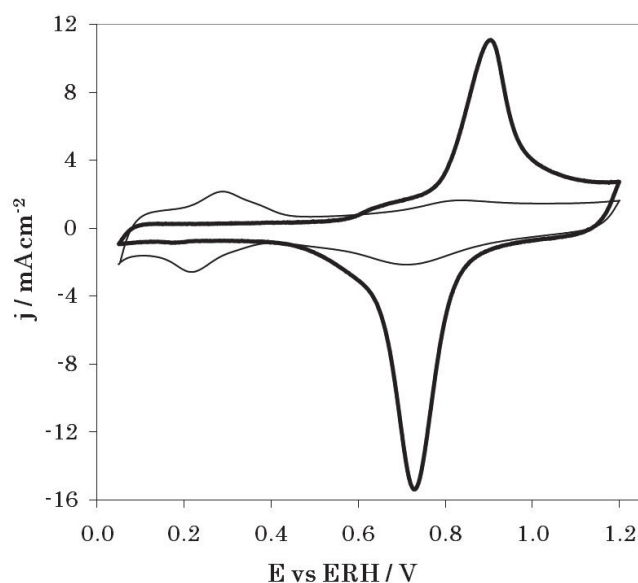


Figure 110 – Voltammogrammes des catalyseurs $\text{Pd}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}/\text{C}$ (—) et $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ (—) en milieu alcalin ($v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, 1 M NaOH , $T = 20^\circ\text{C}$).

La présence de bismuth a un effet inhibiteur pour les réactions d'adsorption/absorption de l'hydrogène sur le catalyseur. Ce fait indique que ce métal se trouve disséminé à la surface des nanoparticules et en interaction avec le Pd et le Pt.

Il semble que les particules bimétalliques $\text{Pd}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ aient un comportement électrochimique proche de celui du platine. La densité de courant mesurée entre 0,05 V et 0,6 V vs ERH est similaire à celle enregistrée sur le catalyseur Pt/C indiquant que l'interaction de ce catalyseur avec l'hydrogène est proche de celle du platine seul. En outre, les réactions d'oxydation et de réduction de la surface se produisent à des potentiels identiques à ceux observés sur le platine. De plus, les résultats obtenus par DRX montrent que la structure cristalline de ces nanoparticules est celle du platine, formant un alliage par substitution des atomes de platine par des atomes de palladium.

Le voltammogramme du catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ en milieu alcalin indique que l'oxydation de la surface doit se produire selon un mécanisme identique à celui proposé pour le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ (Figure 95). Néanmoins, les valeurs du courant d'oxydoréduction des pics situés à 0,9 V et 0,75 V vs ERH, sont plus élevées que celles mesurées sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, et se rapprochent des valeurs enregistrées sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$. Ceci peut être attribué à la nature mixte de la structure de la surface, composée par le palladium et le platine en interaction avec le bismuth.

5.2 – Electrooxydation du glycérol sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$

L'activité de ce matériau vis-à-vis de l'électrooxydation du glycérol a été étudiée et comparée à celle des catalyseurs $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, Pt/C et Pd/C (Figure 111). Le début de la réaction d'oxydation se produit au même potentiel que sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, ce dernier étant 0,2 V et 0,3 V plus négatif que la valeur mesurée sur le platine et le palladium monométalliques, respectivement.

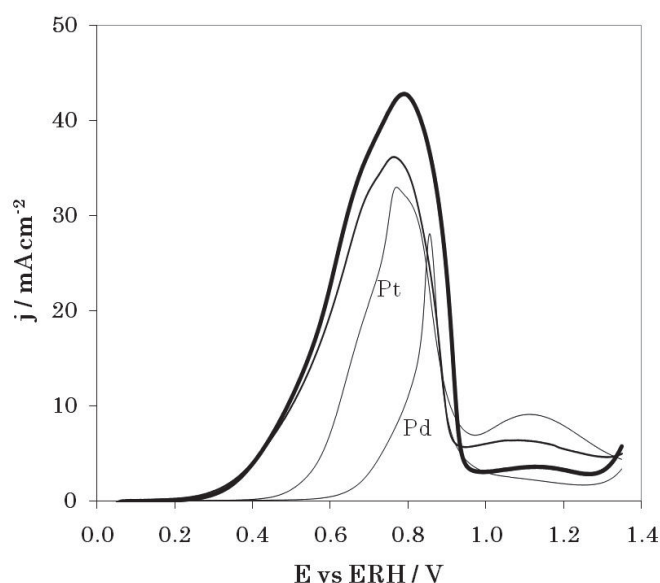


Figure 111 – Courbes de polarisation de l'oxydation du glycérol, obtenue lors du troisième cycle voltamétrique : $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$ (—) $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}$ (—)
($\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20^\circ\text{C}$).

La densité de courant mesurée est fortement réduite à des potentiels supérieurs à 0,8 V vs ERH où la surface catalytique s'oxyde. Pour comprendre l'influence de la structure physicochimique de la surface catalytique sur le mécanisme réactionnel, des expériences de spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* ont été conduites sur ce catalyseur. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 112.

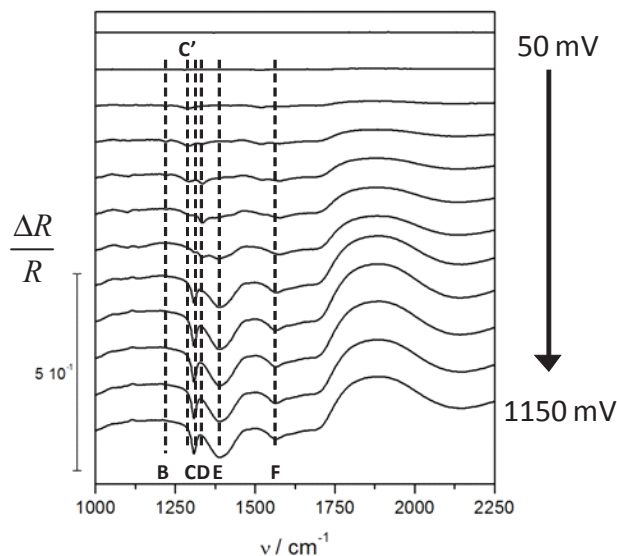


Figure 112 – Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ entre 0,05 V et 1,2 V vs ERH ($\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$, 0,1 M glycérol, 1 M NaOH, $T = 20^\circ\text{C}$).

Au début de la réaction d'oxydation, à bas potentiels, les bandes d'absorption B et C' apparaissent. Il semble que la première étape réactionnelle mette en jeu l'espèce glycéraldéhyde suivie par la production de dihydroxyacétone (bande D). L'espèce glycéraldéhyde n'a pas été détectée sur les autres catalyseurs contenant du bismuth. Cela peut être dû à l'équilibre existant entre la formation de l'aldéhyde par oxydation de la première fonction alcool primaire du glycérol et son isomérisation en dihydroxyacétone, ce qui peut masquer la détection de la fonction aldéhyde. Si la cinétique de la réaction d'oxydoréduction est dans ce cas très supérieure à celle de l'isomérisation, la détection de l'aldéhyde devient possible.

L'augmentation du potentiel oriente la réaction vers le mécanisme identifié sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Pour des potentiels intermédiaires, la production de dihydroxyacétone est favorisée et pour les potentiels les plus élevés, l'oxydation des alcools primaires du glycérol conduit à la formation des espèces carboxylates (glycérate, tartronate ou mesoxalate). L'analyse mécanistique sera complétée par l'analyse en chromatographie des produits de réaction issus des expériences de chronoampérométrie. Les résultats seront présentés dans le chapitre V.

5.3 – Electrooxydation du NaBH_4 sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$

La courbe de polarisation de la BOR enregistrée en régime de diffusion naturelle sur ce catalyseur est présentée sur la Figure 113 et comparée avec celle obtenue sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Dans ces conditions, l'activité catalytique des deux matériaux est similaire, présentant la même valeur de potentiel pour le début de la réaction.

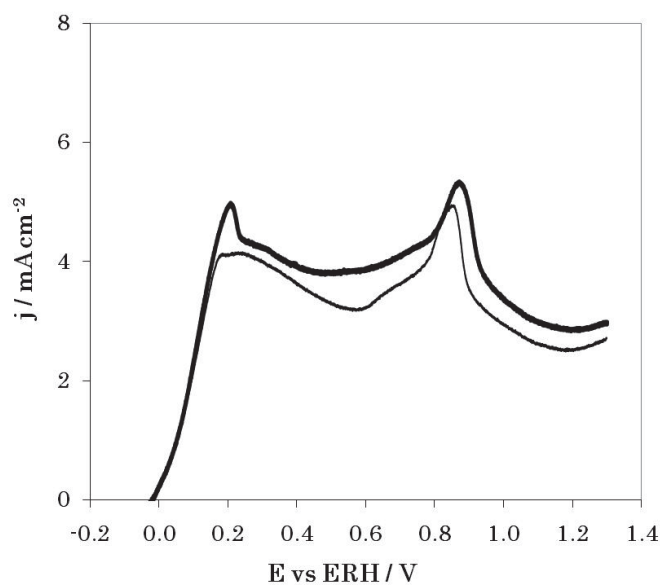


Figure 113 – Courbes de polarisation de la BOR sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$:

$\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}$ (—)

($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 0 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$).

En faisant tourner l'électrode (Figure 114) on constate que le comportement des deux catalyseurs pour la BOR devient différent.

D'une part, la cinétique de la réaction à bas potentiels est plus lente sur le catalyseur trimétallique. D'autre part, pour les potentiels supérieurs à $0,3 \text{ V vs ERH}$, les valeurs du courant mesuré sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ sont plus importantes. Même si un plateau de courant clairement défini n'est pas atteint dans cette gamme de potentiel, les densités de courant enregistrées pour les différentes vitesses de rotation de l'électrode correspondent à la valeur théorique pour un échange de 7 électrons par ion borohydrure oxydé (Tableau 6). Ce fait peut être attribué à la présence de palladium au sein du catalyseur. Comme cela a été discuté précédemment, la BOR est contrôlée par la diffusion du borohydrure sur le palladium dans la gamme des hauts potentiels.

La surface catalytique se désactive pour les potentiels supérieurs à $0,9 \text{ V vs ERH}$, en raison de l'oxydation de la surface.

En outre, il est possible d'observer que les courbes obtenues pour les différentes vitesses de rotation d'électrode sont séparées dès le potentiel à courant nul, montrant que la réaction est limitée par l'apport de matière sur tout le domaine de potentiel considéré.

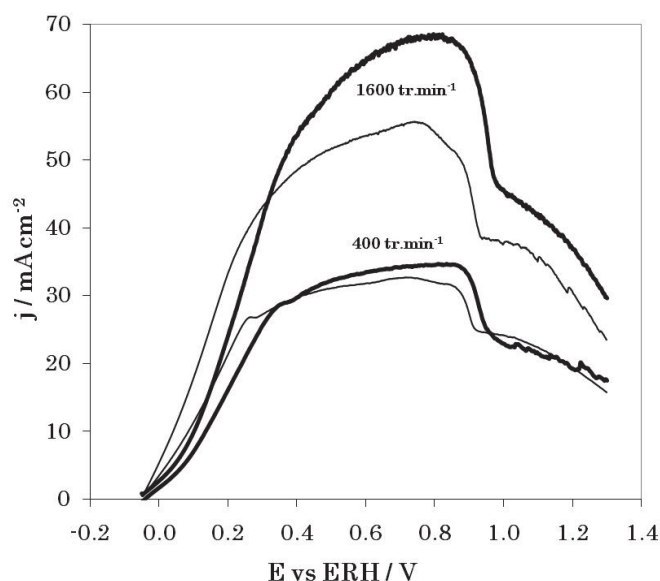


Figure 114 – Courbes de polarisation de la BOR sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ en régime de diffusion forcée : $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}$ (—) ($v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, 10^{-2} M NaBH_4 , 1 M NaOH , $\Omega = 400$ et 1600 tr.min^{-1} , $T = 20^\circ \text{C}$).

Le nombre d'électrons échangés au cours de la BOR sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ a été calculé en utilisant l'équation (40). Les résultats sont donnés sur la Figure 115.

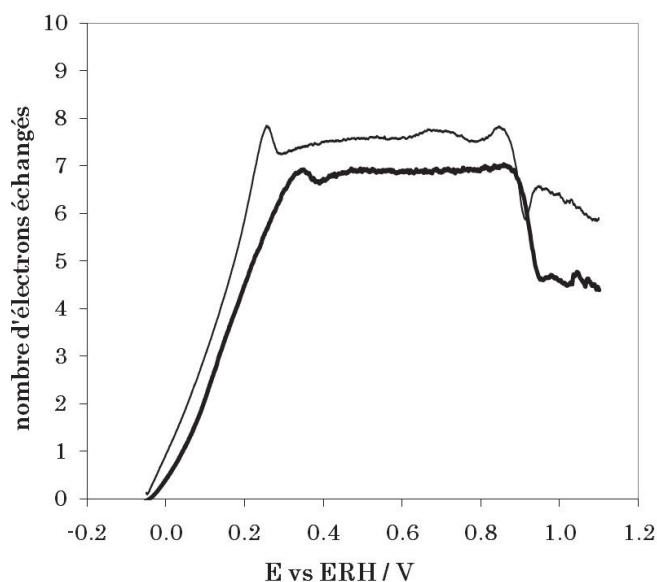


Figure 115 – Nombre d'électrons échangés au cours de la BOR sur les catalyseurs : $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}$ (—) .

L'activité de ce catalyseur est proche de celle du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Malgré le fait que le potentiel de début de la vague d'oxydation soit similaire sur les deux matériaux, le catalyseur trimétallique présente des densités de courant plus faibles, par rapport au catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, pour les potentiels inférieurs à 0,3 V vs ERH. Environ 7 électrons sont échangés pour les potentiels supérieurs à 0,3 V vs ERH.

Tableau 22 – Paramètres cinétiques de la BOR sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$.

Catalyseur	$j_0 / \text{mA.cm}^{-2}$	$b' / \text{mV.dec}^{-1}$	Potentiel / V vs ERH
$\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$	$4,76 \times 10^{-1}$	344	0,2 → 0,4
$\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$	$2,06 \times 10^{-1}$	233	0,25 → 0,45
$\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$	$6,54 \times 10^{-2}$	213	0,25 → 0,45

Les paramètres cinétiques de la BOR sur le catalyseur trimétallique montrent que ce matériau a une activité similaire à celle du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Il est remarquable que 50% des atomes de platine aient été substitués par le palladium, en gardant une activité catalytique comparable à celle du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, le plus actif et sélectif pour la BOR par la voie réactionnelle directe, parmi tous les catalyseurs synthétisés.

V – Conclusions sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs

1 – L'électrooxydation du glycérol

Lors de la présentation et la discussion des résultats concernant l'électrooxydation du glycérol sur les différents catalyseurs, il a été constaté que l'analyse par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* ne pouvait pas, en soit, permettre la détection de tous les produits de réaction, notamment en ce qui concerne l'identification des différents ions carboxylates produits au cours de la réaction.

Une étude préliminaire par chromatographie a été menée pour déterminer, de façon qualitative, les produits de la réaction. Les résultats de cette étude ont été analysés et comparés à ceux obtenus par spectroscopie IR. Ceci a permis de proposer deux mécanismes réactionnels selon la structure des catalyseurs.

L'oxydation du glycérol a été effectuée en imposant un potentiel constant à l'électrode de travail, pendant une durée de temps suffisante pour assurer la conversion d'environ 50% du glycérol. Le protocole de l'expérience a été décrit dans le paragraphe 3.2 du chapitre dédié à la partie expérimentale. Un résumé des produits détectés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est présenté dans le Tableau 23.

Tableau 23 – Produits de l'oxydation du glycérol à potentiel constant, détectés par CLHP (0,1 M glycérol, 1 M NaOH, T = 20 °C)

(**Glyt** : glycérate ; **Dihyd** : dihydroxyacétone ; **Tar** : tartronate ; **Hydpyr** : hydroxypyruvate ; **Mesox** : mesoxalate ; **Glyco** : glycolate ; **Oxal** : oxalate ; **Form** : formiate).

Catalyseur	Potentiel / mV vs ERH	Produits détectés par CLHP				
Pd_{0,45}Pt_{0,45}Bi_{0,1}/C	250	Glyt / Dihyd	Tar			
	450	Glyt / Dihyd	Tar			
	600	Glyt / Dihyd	Tar	Mesox		
	800	Glyt / Dihyd	Tar	Mesox		
Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C	550	Glyt / Dihyd	Tar			
	850	Glyt / Dihyd	Tar	Mesox	Oxal	Form
Pd_{0,9}Bi_{0,1}/C	850	Glyt / Dihyd	Tar	Mesox	Oxal	Form
Au/C	1000	Glyt / Dihyd	Hydpyr / tar	Glyco	Oxal	Form

Le domaine de potentiel étudié sur chaque catalyseur a été choisi en tenant compte de l'analyse faite par spectroscopie IR de réflexion *in situ*. Les espèces mises en jeu au cours de la réaction, qui ont été identifiées par cette technique, sont produites selon le potentiel appliqué à l'électrode.

Le catalyseur Pd_{0,45}Pt_{0,45}Bi_{0,1}/C est actif pour l'électrooxydation du glycérol avec la plus faible surtension. L'analyse des produits de réaction obtenus à 250 mV vs ERH, montre que l'oxydation du glycérol se fait par « attaque » des fonctions alcool primaires. Ce fait confirme

qu'une réaction d'isomérisation du glycéraldéhyde en dihydroxyacétone peut se produire dès les bas potentiels, puisqu'aucune trace de l'espèce glycéraldéhyde n'a été détectée par CLHP. Toutefois, dans les conditions d'opération choisies pour la CLHP, les espèces dihydroxyacétone et l'ion glycérate présentent un temps de rétention très proches ce qui rend difficile leur séparation. Malgré ce fait, l'ion glycérate semble être le produit majoritaire à bas potentiels. De plus, des traces de tartronate ont été détectées.

L'augmentation de la valeur du potentiel appliqué à l'électrode, augmente la sélectivité de la réaction vers la production de tartronate et de mesoxalate. Pourtant, la production de glycérate est observée sur toutes les expériences à différents potentiels sur ce catalyseur. Ce fait indique que l'oxydation du glycérol se fait en plusieurs étapes. Les fonctions alcool primaire sont d'abord oxydées en carboxylates puis l'alcool secondaire du tartronate est oxydé produisant du mesoxalate.

Un mécanisme identique semble se produire sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, mais à des potentiels supérieurs, notamment sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Cependant, les expériences réalisées à 850 mV vs ERH sur ces catalyseurs montrent que une liaison C-C de l'ion mesoxalate peut être cassée produisant de l'oxalate. Dans ce cas, des traces de formiate ont également été détectées.

Un mécanisme est alors proposé pour l'électrooxydation du glycérol sur ces catalyseurs (Figure 116).

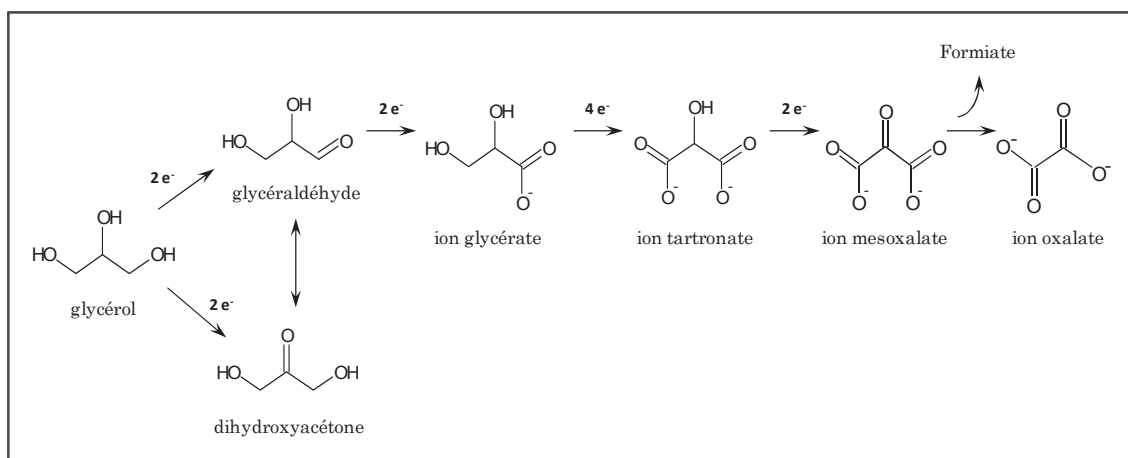


Figure 116 – Schéma réactionnel proposé pour l'électrooxydation du glycérol sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$.

L'analyse de l'électrooxydation du glycérol sur le catalyseur Au/C par spectroscopie IR de réflexion *in situ* a montré que l'alcool secondaire du glycérol pouvait être oxydé produisant la dihydroxyacétone. Cette espèce ne passerait pas seulement par une étape d'isomérisation et serait plus avant oxydé en hydroxypyruvate. Ces deux molécules ont été détectées par CLHP parmi les produits d'oxydation du glycérol à 1 V vs ERH sur le catalyseur Au/C .

Le potentiel appliqué est très élevé ce qui doit favoriser la rupture de la liaison C-C, probablement lorsque l'espèce hydroxypyruvate est produite. Une telle valeur de potentiel a été choisie en raison du fait que le courant électrique mesuré sur ce catalyseur pour les bas potentiels était très faible.

La réaction d'électrooxydation du glycérol sur le catalyseur d'or nanodispersé semble être complexe. Malgré ce fait, la voie réactionnelle B (Figure 8) semble se produire. Un mécanisme est proposé pour l'oxydation du glycérol sur le catalyseur Au/C (Figure 117).

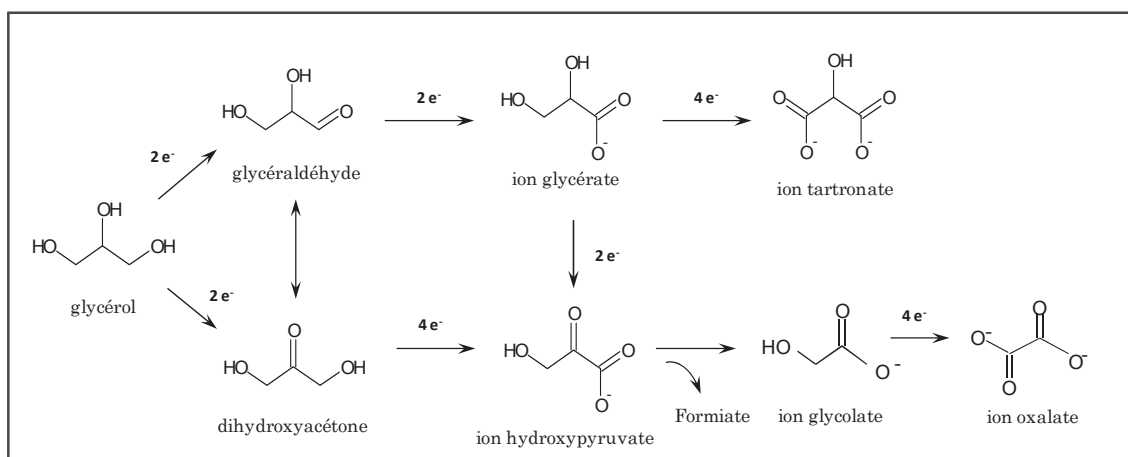


Figure 117 – Schéma réactionnel proposé pour l'électrooxydation du glycérol sur le catalyseur Au/C.

Le fait que l'oxydation de l'alcool secondaire du glycérol puisse conduire à la production d'hydroxypyruvate est intéressant. Cette molécule possède une valeur commerciale élevée (Tableau 2). Sa production par oxydation électrochimique du glycérol est un moyen peu coûteux présentant aussi peu d'impact au niveau environnemental.

Mis à part l'hydroxypyruvate, les produits d'oxydation obtenus sur les catalyseurs à base de palladium et de platine possèdent eux mêmes une grande valeur ajoutée. L'électrosynthèse de glycérate ou de tartronate semble être possible à bas potentiels avec une sélectivité importante.

Des réacteurs chimiques basés ayant une configuration de piles à combustible alcalines peuvent alors être conçus pour la cogénération d'énergie électrique et de produits chimiques à haute valeur ajoutée. Le glycérol, étant une ressource largement disponible et peu coûteuse, peut être utilisé comme combustible pour ces systèmes.

La sélectivité de la réaction d'électrooxydation du glycérol doit dépendre de plusieurs paramètres, tels que : la nature du catalyseur, le potentiel de l'électrode, le pH, la concentration de glycérol, la température et le temps de séjour au sein de l'électrode. Une étude quantitative de l'influence de ces paramètres sur la sélectivité vis-à-vis d'un produit spécifique doit être effectuée pour un transfert de cette technologie à l'échelle industrielle.

L'optimisation des performances électriques en pile à combustible directement alimentée par le glycérol a fait partie d'une autre thèse réalisé dans le cadre du projet AMELI-0Pt [204]. Les résultats les plus marquants, utilisant les catalyseurs innovants les plus actifs synthétisés au cours de ce travail ont fait l'objet d'une publication [205].

2 – L'électrooxydation du borohydrure de sodium

L'utilisation du borohydrure de sodium comme combustible pour pile alcaline a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières années. La réaction d'oxydation du borohydrure de sodium a été étudiée sur différents catalyseurs au cours de ce travail. La recherche a été orientée vers la synthèse de matériaux qui catalysent l'électrooxydation directe du borohydrure selon l'équation (9), sans passer pour une étape d'hydrolyse, avec dégagement d'hydrogène.

La BOR est une réaction limitée par la diffusion du borohydrure entre la solution électrolytique et l'électrode. En raison de ce fait, cette réaction a été étudiée en utilisant l'électrode à disque tournant. Cette étude a permis de déterminer le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction sur chaque catalyseur ainsi que les paramètres cinétiques de la réaction sur ces matériaux.

Un résumé sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs les plus actifs vis-à-vis de l'oxydation directe du borohydrure est présenté dans le Tableau 24.

Tableau 24 – Etude de la BOR sur les différents catalyseurs, en fonction du potentiel dans les conditions : 10^{-2} M NaBH₄, 1 M NaOH

(**D** : oxydation directe ; **Hyd** : hydrolyse ; **H₂ ox** : oxydation de l'hydrogène issue de l'étape d'hydrolyse ; **BH₃OH⁻ ox** : oxydation de l'espèce BH₃OH⁻).

	Potentiel / V vs ERH											
Catalyseur	-0,2	-0,1	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	
Au massique						D → 8 e ⁻						
Au/C						Hyd + D		D → env. 6 e ⁻				
Pt/C				Hyd + H ₂ ox		(H ₂ ox + D) → env. 6 e ⁻						
Pd/C	Hyd + BH ₃ OH ⁻ ox				H ₂ ox + D			D → 6 e ⁻				
Pd _{0,5} Au _{0,5} /C	Hyd + BH ₃ OH ⁻ ox				H ₂ ox + D			D → 6 e ⁻				
Pd _{0,5} Ni _{0,5} /C	Hyd + BH ₃ OH ⁻ ox			H ₂ ox + D				D → 6 e ⁻				
Pd _{0,8} Bi _{0,2} /C				(Hyd + D) → 4 e ⁻					D → 8 e ⁻			
Pd _{0,9} Bi _{0,1} /C			Hyd + H ₂ ox + D					D → 8 e ⁻				
Pt _{0,9} Bi _{0,1} /C			D → 8 e ⁻ (contrôle mixte diffusion/transfert de charge)									
Pd _{0,45} Pt _{0,45} Bi _{0,1} /C			D → 7 e ⁻ (faible dégagement d'H ₂)									

En ce qui concerne les catalyseurs nanostructurés monométalliques, le palladium est celui qui présente le potentiel de début de réaction le plus faible. Ce fait a été attribué à

une étape d'hydrolyse partielle suivie par l'oxydation incomplète d'une espèce intermédiaire, possiblement le BH_3OH^- . Cependant, de faibles courants ont été mesurés et le taux d'utilisation du combustible dans ce domaine de potentiel reste faible. De plus, l'interaction entre l'hydrogène produit par hydrolyse du BH_4^- et le palladium rend l'étude de la BOR relativement complexe. L'hydrogène peut s'absorber dans la maille métallique lorsque le potentiel de l'électrode est négatif, puis être oxydé à des potentiels plus élevés.

Par ailleurs, le platine présente un potentiel de début de réaction d'oxydation du borohydrure 0,2 V plus élevé que celui observé sur le palladium. Ce catalyseur est très actif pour l'hydrolyse du borohydrure, même au potentiel en circuit ouvert. Lorsqu'un courant électrique est demandé, l'hydrogène formé par hydrolyse est oxydé. Cette réaction se produit entre 0 et 0,2 V vs ERH. L'étude de la BOR sur le catalyseur Pt/C montre que celle-ci est aussi une réaction complexe en raison de la compétition entre trois réactions sur la surface catalytique : la réaction d'hydrolyse, l'oxydation de l'hydrogène et l'oxydation du borohydrure.

Le catalyseur Au/C a montré une certaine activité pour la réaction d'hydrolyse du borohydrure. Parce que l'or ne montre pas d'activité catalytique pour l'oxydation de l'hydrogène dégagé, une partie de la surface peut rester bloquée pour l'oxydation du borohydrure. Environ 6 électrons sont échangés dans la région de potentiels où la BOR est purement limitée par la diffusion.

Les catalyseurs bimétalliques $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$ ont montré une activité similaire à celle du palladium seul. L'influence du deuxième métal semble être différente sur ces catalyseurs. Le catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$ est un alliage ordonné présentant une surface plus riche en palladium tandis que sur le catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$, des clusters de nickel doivent se trouver à la surface en interaction avec le palladium.

L'incorporation d'une faible quantité d'atomes de bismuth au palladium et au platine, inhibe l'interaction de ces métaux avec l'hydrogène. Ce fait a une influence sur la réaction d'hydrolyse du borohydrure ainsi que sur la réaction d'oxydation de l'hydrogène produit par cette voie. Cependant, la réaction d'hydrolyse du borohydrure est toujours vérifiée sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$. Pourtant, le potentiel de début de la BOR est déplacé vers les potentiels plus positifs et environ 8 électrons sont échangés à hauts potentiels.

Le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ n'est pas actif pour l'hydrolyse du borohydrure, et de ce fait devient le catalyseur le plus sélectif pour l'oxydation directe du borohydrure avec 8 électrons échangés dès les bas potentiels. Un catalyseur trimétallique $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ a été synthétisé pour réduire la charge en platine au sein du matériau. Ce catalyseur montre une activité identique à celle du catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, tout en étant un peu moins sélectif vis-à-vis de BOR par la voie directe. Un faible dégagement d'hydrogène se produit sur ce catalyseur. Malgré ce fait, environ 7 électrons sont échangés.

L'activité de certains catalyseurs a été évaluée en pile à combustible DBFC, utilisant un catalyseur Pt/C à la cathode. Les résultats sont présentés sur la Figure 118.

Le catalyseur Pd/C présente le potentiel en circuit ouvert le plus élevé. Ce résultat est conforme aux mesures voltammétriques et aussi aux études effectuées par Santos et Sequeira [166].

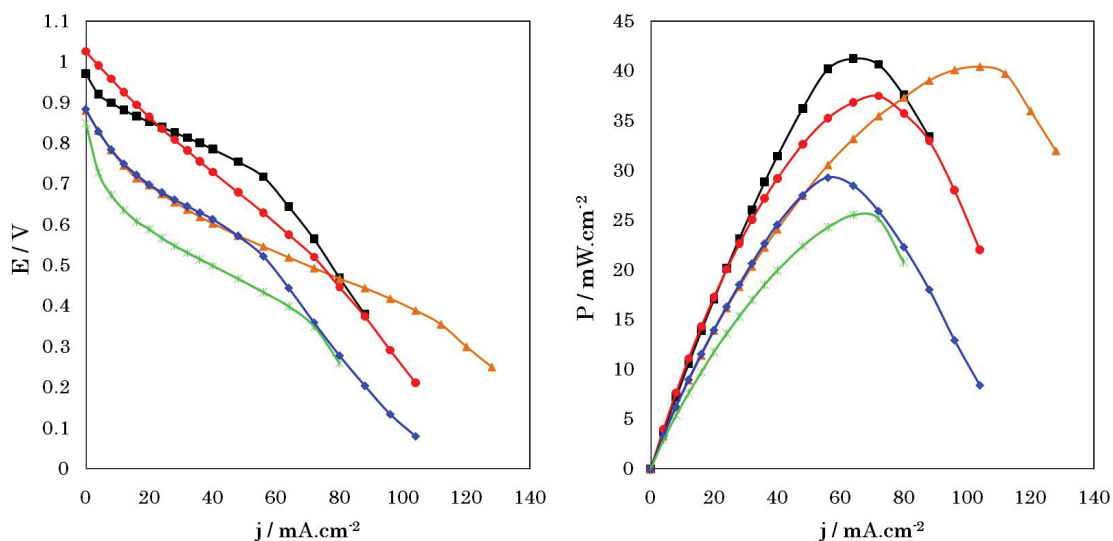


Figure 118 – Influence de la composition de l'anode sur les courbes de polarisation et de puissance en DBFC (Pd (—) ; Pt (—) ; $\text{Pd}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$ (—) ; $\text{Pd}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}$ (—) ; $\text{Pt}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$ (—))
(2 M NaBH_4 , 1 M NaOH , $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $D_{\text{O}_2} = 40 \text{ ml.min}^{-1}$, $D_{\text{comb}} = 4 \text{ ml.min}^{-1}$).

Toutes les mesures sont perturbées par le dégagement d'hydrogène à l'exception du catalyseur $\text{Pt}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}/\text{C}$. La suppression de l'activité catalytique du platine pour l'oxydation de l'hydrogène en présence de bismuth pour le catalyseur $\text{Pt}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}/\text{C}$ engendre une chute du potentiel de 0,1 V à 0,2 V sur la courbe de polarisation. Malgré ce fait, le taux d'utilisation du combustible est le plus important sur ce catalyseur parce que le dégagement de l'hydrogène est très faible, même dans des conditions de fonctionnement de la DBFC. Il est possible de constater que la résistivité de l'assemblage membrane électrode est élevée, ce qui conduit à l'obtention de faibles densités de courant en raison de la chute de potentiel lié aux pertes ohmiques.

Nonobstant les faibles densités de puissance obtenues, certainement liées à la non optimisation de la préparation de l'AME, le catalyseur $\text{Pt}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}/\text{C}$ semble être un catalyseur intéressant pour une application en DBFC. L'étude de la BOR sur ce catalyseur a montré que la modification de la surface du platine par des adatoms de bismuth peut orienter la BOR vers la voie réactionnelle directe à bas potentiel. De plus, l'utilisation à la cathode de catalyseurs du type FePc, inactifs pour l'oxydation du borohydrure [35] limiterait la depolarization de la cathode par crossover de combustible à travers la membrane.

Des piles DBFC sans membrane et alimentées directement par la solution électrolytique contenant le combustible et de la soude, peuvent aussi être développées en raison du fait que des catalyseurs sélectifs pour la BOR par la voie directe et pour l'ORR en présence de borohydrures sont disponibles.

VI – Conclusion générale et perspectives

L'objet de l'étude de cette thèse était le développement de nanocatalyseurs anodiques pour une application en pile à combustible à membrane alcaline solide (SAMFC), en considérant deux combustibles différents : le glycérol parce qu'il est une ressource non valorisée de l'industrie des biogazoles et du bioéthanol et le borohydrure de sodium parce qu'il permet d'atteindre de forte densité de puissance. La contribution des travaux menés au cours de cette thèse aux projets de recherche qui l'encadrent (le projet BODIPAC financé par l'ANR et le projet AMELI-OPT financé par le CNRS) s'est portée sur deux axes principaux. D'une part, les travaux ont visé la synthèse et la caractérisation des matériaux catalytiques et d'autre part, l'analyse de leur activité et de leur sélectivité vis-à-vis des réactions d'oxydation du glycérol et du NaBH_4 .

Les catalyseurs ont été synthétisés par une méthode colloïdale du type microémulsion « water in oil ». Les nanoparticules métalliques ainsi obtenues ont été ensuite disséminées sur un support carboné. Le choix des matériaux catalytiques s'est basé sur les informations disponibles dans la littérature ainsi que sur les travaux précédemment réalisés au laboratoire. Une attention particulière a été consacrée à la caractérisation de la structure et de la composition des catalyseurs synthétisés en utilisant différentes techniques physicochimiques (MET, EDX, DRX, XPS, ATD-ATG, ICP-OES, voltammétrie cyclique, etc.). Les résultats obtenus ont permis d'accéder à divers paramètres structuraux, tels que la taille moyenne des particules et l'homogénéité de leur dissémination sur le support, la structure cristalline des nanoparticules, le degré d'alliage, l'interaction intermétallique et la composition atomique de la surface des nanoparticules dans le cas des catalyseurs plurimétalliques. Ces résultats ont permis de corrélérer l'activité et la sélectivité catalytiques à la structure surfacique des catalyseurs synthétisés.

Dans un premier temps, trois nanocatalyseurs monométalliques du type Pd/C, Pt/C et Au/C ont été synthétisés. Leur activité vis-à-vis de l'électrooxydation du glycérol et du borohydrure de sodium (BOR) a été évaluée. Les nanoparticules métalliques composant ces catalyseurs ont une taille moyenne comprise entre 4 nm (Pd/C) et 8 nm (Au/C). Le palladium étant un catalyseur peu étudié pour la réaction d'oxydation du NaBH_4 , les résultats obtenus au cours de cette thèse ont permis de proposer, pour la première fois, un mécanisme réactionnel pour la BOR dans un large domaine de potentiel sur ce catalyseur. Le potentiel en circuit ouvert de la BOR sur le catalyseur Pd/C est situé à environ -0,2 V vs ERH. Malgré ce potentiel très négatif, qui est intéressant pour une application en pile à combustible, la BOR se produit avec une étape d'hydrolyse ce qui induit un faible rendement faradique à bas potentiels. L'hydrogène ainsi généré est en partie oxydé lorsque le potentiel de l'électrode se situe entre 0,1 V et 0,4 V vs ERH, zone dans laquelle, la désinsertion de l'hydrogène du palladium, observée en l'absence de borohydrure, se produit. La BOR est une réaction complexe sur le palladium en raison de son affinité pour l'hydrogène qui peut s'absorber dans son réseau cristallin aux potentiels auxquels la BOR se produit. Cette étude a également mis en évidence que la BOR ne se produit pas par la

voie directe avec 8 électrons échangés sur le catalyseur Au/C, lequel met jeu l'hydrolyse du borohydrure. Le catalyseur Pt/C est le plus actif à bas potentiels en raison de son activité pour la réaction d'hydrolyse du borohydrure et de l'oxydation *à posteriori* de l'hydrogène ainsi produit.

L'électrooxydation du glycérol sur le catalyseur Pd/C se produit selon un mécanisme similaire à celui du catalyseur Pt/C mais à un potentiel environ 0,2 V supérieur. L'analyse des intermédiaires réactionnels par spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* a montré que l'adsorption du glycérol à bas potentiels est dissociative sur les surfaces de palladium et de platine. Les espèces carboxylates sont les produits majoritaires de l'oxydation du glycérol dans la zone des fortes densités de courant. Cependant, la première étape de la réaction peut se produire par l'oxydation de la fonction alcool secondaire, produisant le dihydroxyacétone. Cette espèce peut s'isomériser en glycéraldéhyde qui ensuite s'oxydera en glycérate.

La réaction d'électrooxydation du glycérol a été aussi étudiée sur un catalyseur Au/C. Ce catalyseur est actif pour la réaction en milieu alcalin à des potentiels considérablement plus faibles qu'en milieu acide. Les analyses des intermédiaires réactionnels et des produits de réaction indiquent que la réaction peut se produire par l'oxydation de la fonction alcool secondaire en allant jusqu'à la production du ion hydroxypyruvate. En outre, l'électrooxydation du glycérol est très sensible à la structure cristalline de la surface d'or comme l'ont montré plusieurs auteurs. Ce paramètre peut influencer la sélectivité de la réaction sur ce métal de manière plus importante que sur le platine ou le palladium.

Les produits de réaction détectés sur les catalyseurs monométalliques sont des espèces plus oxydées par rapport à celles proposées dans la littérature pour l'oxydation du glycérol sur des électrodes massiques d'or et de platine. Ce fait peut être attribué au temps de séjour plus important des espèces produites au cours de la réaction au sein de la couche catalytique quand des nanocatalyseurs sont utilisés.

Pour atteindre l'objectif de réduire la quantité de platine dans la composition des catalyseurs, plusieurs matériaux bimétalliques à base de palladium ont été synthétisés. L'interaction de ce métal avec l'or et le nickel a été tout d'abord étudiée.

Les catalyseurs Pd_xAu_{1-x}/C forment des alliages ordonnés, riches en palladium à la surface. Quand il y a au moins 50% d'atomes de palladium dans la composition atomique de ces catalyseurs, l'activité catalytique pour la BOR est identique à celle du Pd/C. L'or n'étant catalytique pour la BOR qu'à plus haut potentiel, ce métal dans les catalyseurs Pd_xAu_{1-x}/C n'a que peu d'influence sur le mécanisme réactionnel à bas potentiels. Il a été montré par voltammétrie cyclique en milieu support que la présence d'or dans les compositions Pd_{0,9}Au_{0,1}/C, Pd_{0,7}Au_{0,3}/C et Pd_{0,5}Au_{0,5}/C n'avait que peu d'influence sur l'interaction du palladium avec le l'hydrogène. Un effet de synergie entre les deux éléments se produit comme le montre l'activité des catalyseurs Pd_{0,3}Au_{0,7}/C et Pd_{0,1}Au_{0,9}/C pour la BOR. Cet effet synergétique, lié à la « dilution » du palladium par l'or en surface des nanoparticules,

permet aussi d'expliquer l'augmentation de l'activité catalytique des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ vis-à-vis de l'oxydation du glycérol par rapport aux catalyseurs monométalliques Pd/C et Au/C . Toutefois, ces catalyseurs sont moins actifs que le platine. Les résultats obtenus par spectroscopie IR de réflexion *in situ* sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0,5}\text{Au}_{0,5}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,3}\text{Au}_{0,7}/\text{C}$ montrent que l'augmentation de la concentration d'or dans la composition du catalyseur conduit à la dilution des atomes de palladium en surface ce qui a un effet inhibiteur pour l'adsorption dissociative du glycérol à bas potentiels. Cette interaction entre les deux métaux réduit l'empoisonnement de la surface par le CO. Le mécanisme réactionnel sur ces catalyseurs est celui proposé pour le palladium. Les produits majoritaires de la réaction sont des espèces carboxylates.

Les caractérisations physicochimiques des catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ indiquent que les nanoparticules métalliques qui forment ces matériaux ont une structure complexe, présentant la structure cristalline du palladium. Il semblerait que le nickel soit présent autour des nanoparticules de palladium sous la forme de petites structures amorphes d'hydroxydes de nickel. L'interaction entre ces structures et le palladium a été vérifiée par voltammétrie cyclique. L'activité de ces catalyseurs vis-à-vis de la BOR est identique à celle du catalyseur Pd/C quand la composition bimétallique est composée par au moins 50% at. de palladium.

Un mécanisme bifonctionnel semble intervenir entre les deux métaux lors de l'oxydation du glycérol. Le début de la vague d'oxydation sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ se produit au même potentiel que pour le catalyseur Pd/C . Le nickel ne montre pas d'activité catalytique pour l'oxydation du glycérol dans le domaine de potentiel étudié et pourtant, sa présence dans la composition des catalyseurs augmente la vitesse de la réaction d'oxydation. Le mécanisme réactionnel identifié est identique à celui proposé pour le palladium. Considérant le catalyseur $\text{Pd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$, l'ajout de nickel conduit à une réduction importante de la teneur en palladium au sein des catalyseurs en augmentant l'activité catalytique pour l'oxydation du glycérol. De plus le nickel est un métal moins coûteux et largement disponible.

En tenant compte des données disponibles dans la littérature relative à l'électrocatalyse par des adatoms ainsi que les récents travaux réalisés au sien du laboratoire, l'influence du bismuth sur les nanocatalyseurs de palladium et de platine a été étudiée. Les catalyseurs synthétisés par la méthode « water in oil », sont composés par des nanoparticules de palladium ou de platine décorés par des adatoms de bismuth. Quand la teneur en bismuth au sein du catalyseur bimétallique augmente, des amas de bismuth ont été trouvés directement disséminés sur le support. Ces dernières structures ne sont pas stables sur le domaine de potentiel étudié. La présence de bismuth à la surface des nanoparticules de palladium et de platine inhibe les réactions d'absorption/adsorption de l'hydrogène sur ces métaux. Les résultats obtenus par voltammétrie indiquent que le taux

de recouvrement du palladium par des adatoms de bismuth augmente avec la teneur de cet élément dans la composition des matériaux.

La réaction d'hydrolyse du borohydrure, produisant de l'hydrogène est considérablement limitée sur les catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Bi}_{1-x}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Cependant, le potentiel de début de la réaction d'oxydation est déplacé vers les potentiels plus élevés. Environ 8 électrons sont échangés à hauts potentiels sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}/\text{C}$. Sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, le calcul par l'équation de Koutechy-Levich indique que 8 électrons sont échangés dès les bas potentiels sans que de l'hydrogène soit dégagé en quantité mesurable. Ces faits indiquent que ce catalyseur est actif pour la réaction d'oxydation directe du borohydrure. Les tests en pile ont montré que l'activation de la BOR est plus difficile sur le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ que sur le Pt/C , en accord avec les mesures voltammétriques. Ce résultat est lié à la réaction d'hydrolyse du borohydrure à bas potentiels et l'oxydation par la suite de l'hydrogène produit sur le catalyseur de platine pur. Malgré cela, le rendement faradique est maximisé sur le catalyseur contenant du bismuth ce qui indique une meilleure efficacité de l'utilisation du combustible, même si le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ présente une surtension relativement élevée par rapport à la valeur théorique du potentiel d'équilibre de la BOR par la voie directe.

Le catalyseur $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ présente une activité identique à celle du Pt/C pour l'oxydation du glycérol en milieu alcalin ce qui représente un gain d'environ 0,2 V sur le potentiel de début de la vague d'oxydation par rapport au catalyseur Pd/C . Les catalyseurs $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ sont les plus actifs pour l'électrooxydation du glycérol, présentant une surtension d'environ 0,2 V plus faible par rapport au catalyseur Pt/C . La présence de bismuth inhibe l'adsorption dissociative du glycérol à bas potentiels sur tous ces catalyseurs.

Un mécanisme réactionnel a été proposé pour l'électrooxydation du glycérol sur les catalyseurs $\text{Pd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$ et $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Les fonctions alcool primaire du glycérol sont oxydées en carboxylates produisant majoritairement les ions glycérate et tartronate. La production des ions mesoxalate ainsi que la rupture d'une liaison C-C peuvent se produire à hauts potentiels. Finalement l'analyse de l'état de la surface avant et après cyclage suggère que ces catalyseurs sont stables dans le domaine de potentiel d'application d'une anode en pile à combustible.

La recherche de nouvelles formes de stockage et de conversion d'énergie a stimulé les investissements dans la recherche et développement sur les piles à combustible. Même si ces études ont majoritairement ciblée le développement des PEMFC pour des applications à basse température, les limitations inhérentes à ce type de piles à combustible ont permis à d'autres systèmes de se développer simultanément, notamment les piles alcalines alimentées par des alcools ou des borohydrures.

Cependant, l'oxydation des alcools en SAMFC se produit avec une cinétique lente. De plus, les catalyseurs disponibles présentent une surtension considérable pour leur

électrooxydation. En raison de ces faits, les piles à combustible alimentées par des alcools conduisent à de faibles densités de puissance. Malgré cela, l'oxydation des alcools, notamment du glycérol, peut conduire à la production de molécules avec une valeur commerciale élevée. Dans ce travail, il a été montré que l'électrooxydation contrôlée du glycérol produit diverses espèces selon le potentiel de l'électrode ainsi que la composition du catalyseur. Outre une application en pile à combustible pour la production d'énergie, le glycérol peut être utilisé comme molécule de départ pour la synthèse de composés à haute valeur ajoutée tels que le glycérate, l'hydroxypyruvate, le glycéraldéhyde, etc. Dans ce cas, des réacteurs chimiques basés sur la pile à combustible alimentée directement à glycérol peuvent être développés pour la cogénération d'énergie électrique et de produits chimiques à haute valeur ajoutée. Cette étude a montré la faisabilité de ces systèmes. Cependant, une étude quantitative pour optimiser les conditions opératoires vis-à-vis de la sélectivité vers la production d'un composé spécifique est nécessaire avant de l'industrialisation d'un procédé de ce type.

D'un autre côté, les borohydrures sont un moyen de stockage d'hydrogène qui suscite de plus en plus d'intérêt. Leur électrooxydation directe est une réaction qui met en jeu un échange de 8 électrons à un potentiel plus négatif que celui de l'oxydation de l'hydrogène. Ce fait donne un intérêt à leur utilisation comme combustible pour les SAMFC. Diverses études disponibles dans la littérature ont montré que les piles à combustible alimentées directement en borohydrures peuvent avoir une densité de puissance intéressante pour les applications de faible ou moyenne puissance. Cependant, l'électrooxydation directe des borohydrures avec une faible surtension n'est pas une réaction triviale, conduisant à une faible efficacité de l'utilisation du combustible.

Dans ce travail, l'étude de l'oxydation du borohydrure de sodium a été effectuée sur différents catalyseurs. Les modifications de la surface du platine et du palladium par des adatoms de bismuth change radicalement la BOR sur les catalyseurs bimétalliques en comparaison avec les métaux purs. Le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{B}_{0,1}/\text{C}$ s'est montré actif pour l'oxydation directe du borohydrure de sodium dès les bas potentiels. Malgré le fait que d'autres études soient encore nécessaires pour mieux comprendre le mécanisme de la BOR sur ces matériaux, le résultat obtenu avec le catalyseur $\text{Pt}_{0,9}\text{B}_{0,1}/\text{C}$ montre que les piles à combustible alimentées directement en borohydrures peuvent être conçues pour produire de l'énergie électrique avec un rendement énergétique élevé. La récupération du produit de réaction de l'oxydation complète du borohydrure, le BO_2^- , et son recyclage pourrait permettre la conception d'un cycle énergétique basé sur l'utilisation des borohydrures.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques :

-
- [1] – W. R. Grove, *Phil. Mag.* 14 (1839) 127.
- [2] – W. R. Grove, *Phil. Mag.* 15 (1839) 287.
- [3] – W. R. Grove, *Phil. Mag.* 21 (1842) 417.
- [4] – F. T. Bacon, *Electrochim. Acta* 14 (1969) 569.
- [5] – <http://aboutfuelcells.wordpress.com/2007/06/04/ludwig-mond-and-charles-langer/>.
- [6] – P. Costamagna, S. Srinivasan, *J. Power Sources* 102 (2001) 242.
- [7] – G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2007) 507.
- [8] – Lindström O. A critical assessment of fuel cell technology. Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1993.
- [9] – K. Haraldsson, A. Folkesson, P. Alvfors, *J Power Sources* 145 (2005) 620.
- [10] – M. Saxe, A. Folkesson, P. Alvfors, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4295.
- [11] – M. Saxe, A. Folkesson, P. Alvfors, *Energy* 33 (2008) 689.
- [12] – K. Stolzenburg, V. Tsatsami, H. Grubel, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 7114.
- [13] – <http://www.fuelcellinsider.org/2010/05/japan's-ene-farm-experience-stories-from-first-contact-with-the-customer/>.
- [14] – M. Cavarroc, A. Ennadjaoui, M. Mougnot, P. Brault, R. Escalier, Y. Tessier, J. Durand, S. Roualdès, T. Sauvage, C. Coutanceau, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 859.
- [15] – G. H. Miley, N. Luo, J. Mather, R. Burton, G. Hawkins, L. Gu, E. Byrd, R. Gimlin, P. J. Shrestha, G. Benavides, J. Laystrom, D. Carroll, *J. Power Sources* 165 (2007) 509.
- [16] – J. Ma, N. A. Choudhury, Y. Sahai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 183.
- [17] – G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Gjlali, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 507.
- [18] – J. A. Vega, W. E. Mustain, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1638.
- [19] – N. Alexeyeva, K. Tammeveski, A. Lopez-Cudero, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 794.
- [20] – C.-C. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 135.
- [21] – Y. Wang, L. Li, L. Hu, L. Zhuang, J. Lu, B. Xu, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 662.

-
- [22] – L. Geniès, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1317.
 - [23] – L. Demarconnay, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3232.
 - [24] – N. Markovic, H. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc* 144 4 (1997) 1591.
 - [25] – M. S. El-Deab, T. Ohsaka, *J. Electroanal. Chem.* 553 (2003) 107.
 - [26] – L. Demarconnay, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4513.
 - [27] – H. Meng, P. K. Shen, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 588.B.
 - [28] – B. Li, J. Prakash, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1162.
 - [29] – S. Baranton, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.* 590 (2006) 100.
 - [30] – R. Chen, H. Li, D. Chu, G. Wang, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20689.
 - [31] – N. Sehlotho, T. Nyokong, *J. Electroanal. Chem.* 595 (2006) 161.
 - [32] – L. Mao, K. Arihara, T. Sotomura, T. Ohsaka, *Chem. Commun.* (2003) 2818.
 - [33] – L. Mao, K. Arihara, T. Sotomura, T. Ohsaka, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2515.
 - [34] – H. Cheng, K. Scott, *J. Electroanal. Chem.* 596 (2006) 117.
 - [35] – J. Ma, J. Wang, Y. Liu, *J. Power Sources* 172 (2007) 220.
 - [36] – S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.* 577 (2005) 223.
 - [37] – M. Piana, M. Boccia, A. Filpi, E. Flammia, H. A. Miller, M. Orsini, F. Salusti, S. Santiccioli, F. Ciardelli, A. Pucci, *J. Power Sources* 195 (2010) 5875.
 - [38] – K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abea, M. Matsuoka, Z. Ogumi, *J. Power Sources* 150 (2005) 27.
 - [39] – C. Coutanceau, L. Demarconnay, C. Lamy, J.-M. Léger, *J. Power Sources* 156 (2006) 14.
 - [40] – S. C. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelly, P. J. Petillo, S. L. Sharp-Goldman, M. Binder, *J. Power Sources* 84 (1999) 130.
 - [41] – C. Ponce de Leon, F. C. Walsh, D. Pletcher, D. J. Browning, J. B. Lakeman, *J. Power Sources* 155 (2006) 172.
 - [42] – M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, *Appl. Catal. B Env.* 93 (2010) 354.
 - [43] – N. A. Hampson, M. J. Willars, B. D. McNicol, *J. Power Sources* 4 (1979) 191.
 - [44] – S. Wasmus, A. Küver, *J. Electroanal. Chem.* 461 (1999) 14.

-
- [45] – B. D. McNicol, D. A. J. Rand, K. R. Williams, *J. Power Sources* 83 (1999) 15.
- [46] – P. K. Shen, C. Xu, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 184.
- [47] – C. Xu, Z. Tian, P. K. Shen, S. P. Jiang, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2610.
- [48] – V. Bambagioni, C. Bianchini, A. Marchionni, J. Filippi, F. Vizza, J. Teddy, P. Serp, M. Zhiani, *J. Power Sources* 190 (2009) 241.
- [49] – W. X. Yin, Z. P. Li, J. K. Zhu, H. Y. Qin, *J. Power Sources* 182 (2008) 520.
- [50] – S. J. Lao, H. Y. Qin, L. Q. Ye, B. H. Liu, Z. P. Li, *J. Power Sources* 195 (2010) 4135.
- [51] – M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4434.
- [52] – H. Fukuda, A. Kondo H. Noda, *J. Biosci. Bioeng.* V92 N5 (2001) 405.
- [53] – Glycerine Market Report, Oleoline, Montmorency, France, issue 71, 2005.
- [54] – L. Prati, P. Spontoni, A. Gaiassi, *Top. Catal.* 52 (2009) 288.
- [55] – A. Kahyaoglu, B. Beden, C. Lamy, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1489.
- [56] – M. Avramov-Ivić, J.-M. Léger, C. Lamy, V. Jović, S. Petrović, *J. Electroanal. Chem.* 308 (1991) 309.
- [57] – M. Avramov-Ivic, J.-M. Léger, B. Beden, F. Hahn, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 351 (1993) 285.
- [58] – G. Yildiz, F. Kadirgan, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 725.
- [59] – L. Roquet, E. M. Belgsir, J.-M. Léger, C. Lamy, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2387.
- [60] – R. Adžić, M. Avramov-Ivić, *J. Catal.* 101 (1986) 532.
- [61] – C. Bianchini, P. K. Shen, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4183.
- [62] – F. Alcaide, P.-L. Cabot, E. Brillas, *J. Power Sources* 153 (2006) 47.
- [63] – V. Bambagioni, M. Bevilacqua, J. Filippi, A. Marchionni, A. Marchionni, S. Moneti, F. Vizza, C. Bianchini, *Chimica Oggi – Chemistry Today* 28 (2010) VII.
- [64] – R.L. Pecsok, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 2862.
- [65] – U. B. Demirci, P. Miele, *C. R. Chimie* 12 (2009) 943.
- [66] – M.E. Indig, R.N. Snyder, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 1104.
- [67] – M.M. Kreevoy, R.W. Jacobson, *Ventron Alembic* 15 (1979) 2.
- [68] – S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjua, N. C. Spencer, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binder, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 969.

-
- [69] – S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjua, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binder, J. Power Sources 85 (2000) 186.
- [70] – B. H. Liu, J. Q. Yang, Z. P. Li, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 9436.
- [71] – B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, Electrochim. Acta 49 (2004) 3097.
- [72] – D.A. Finkelstein, N. Da Costa, J.L. Cohen, H.D. Abruna, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 19700.
- [73] – M. Chatenet, M.B. Molina-Concha, J.-P. Diard, Electrochim. Acta 54 (2009) 1687.
- [74] – P.I. Iotov, S.V. Kalcheva, A.M. Bond, Electrochim. Acta 54 (2009) 7236.
- [75] – E. Gyenge, Electrochim. Acta 49 (2004) 965.
- [76] – M.H. Atwan, C.L.B. Macdonald, D.O. Northwood, E.L. Gyenge, J. Power Sources 158 (2006) 36.
- [77] – M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, Eric Chainet, Electrochim. Acta 51 (2006) 5459.
- [78] – P. Krishnan, T.-H. Yang, S.G. Advani, A.K. Prasad, J. Power Sources 182 (2008) 106.
- [79] – B. Molina Concha, M. Chatenet, C. Coutanceau, F. Hahn, Electrochem. Commun. 11 (2009) 223.
- [80] – M. Chatenet, F. H. B. Lima, E. A. Ticianelli, J. Electrochem. Soc. 157 5 (2010) 697.
- [81] – F. A. Coowar, G. Vitins, G. O. Mepsted, S. C. Waring, J. A. Horsfall, J. Power Sources 175 (2008) 317.
- [82] – J.I. Martins, M.C. Nunes, R. Koch, L. Martins, M. Bazzaoui, Electrochim. Acta 52 (2007) 6443.
- [83] – G. Rostamikia, M.J. Janik, Electrochim. Acta 55 (2010) 1175.
- [84] – E. Gyenge, M. Atwan, D. Northwoodb, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A150.
- [85] – B.H. Liu, Z.P. Li, S. Suda, Electrochim. Acta 49 (2004) 3097.
- [86] – M.H. Atwan, D.O. Northwood, E.L. Gyenge, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 3116.
- [87] – B. Molina Concha, M. Chatenet, Electrochim. Acta 54 (2009) 6119.
- [88] – B. Molina Concha, M. Chatenet, Electrochim. Acta 54 (2009) 6130.
- [89] – B.H. Liu, Z.P. Li, S. Suda, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) 398.
- [90] – K. Wang, J. Lu, L. Zhuang, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 7456.
- [91] – V.W.S. Lam, E.L. Gyenge, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) B1155.
- [92] – M. Kubokawa, M. Yamashita, K. Abe, Denki Kagaku 36 (1968) 788.

- [93] – J. Q. Yang, B. H. Liu, S. Wu, *J. Power Sources* 194 (2009) 824.
- [94] – Z. P. Li, B. H. Liu, J. K. Zhu, S. Suda, *J. Power Sources* 163 (2006) 555.
- [95] – B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *J. Power Sources* 175 (2008) 226.
- [96] – M. H. Atwan, D. O. Northwood, E. L. Gyenge, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1323.
- [97] – V.W.S. Lam, E.L. Gyenge, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B1155.
- [98] – Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, N. Morigasaki, S. Suda, *J. Alloys Compd.* 356-357 (2003) 469.
- [99] – L. Wang, C. Ma, Y. Sun, S. Suda, *J. Alloys Compd.* 391 (2005) 318.
- [100] – L. Wang, C. Ma, X. Mao, J. Sheng, F. Bai, F. Tang, *Electrochem. Commun.* 7 (2007) 1477.
- [101] – Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, S. Suda, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A868.
- [102] – R. Jamard, A. Latour, J. Salomon, P. Capron, A. Martinent-Beaumont, *J. Power Sources* 176 (2008) 287.
- [103] – R. Jamard, J. Salomon, A. Martinent-Beaumont, C. Coutanceau, *J. Power Sources* 193 (2009) 779.
- [104] – U. B. Demirci, F. Garin, *J. Alloys Compd.* 463 (2008) 107.
- [105] – D. Xu, P. Dai, X. Liu, C. Cao, Q. Guo, *J. Power Sources* 182 (2008) 616.
- [106] – X.-L. Ding, X. Yuan, C. Jia, Z-F. Ma, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 11077.
- [107] – R. Chamoun, U. B. Demirci, Y. Zaatar, A. Khoury, P. Miele, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 6583.
- [108] – N. Patel, R. Fernandes, A. Miotello, *J. Catal.* 271 (2010) 315.
- [109] – H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 205.
- [110] – F. Schubert, K. Lang, W. Schabacher, A. Burger, Patent US 3077376, 1963.
- [111] – Z. P. Li, N. Morigazaki, B. H. Liu, S. Suda, *J. Alloys Compd.* 349 (2003) 232.
- [112] – Y. Kojima, T. Haga, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 989.
- [113] – L. Kong, X. Cui, H. Jin, J. Wu, H. Du, T. Xiong, *Energy Fuels* 23 (2009) 5049.
- [114] – Z. P. Li, B. H. Liu, J. K. Zhu, N. Morigazaki, S. Suda, *J. Alloys Compd.* 437 (2007) 311.
- [115] – A. Habrioux, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2009.

-
- [116] – S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A : Gen.* 265 (2004) 207.
 - [117] – J. Solla Gullón, Universidad de Alicante, Espagne, 2003, p. Thèse de Doctorat.
 - [118] – L. Demarconnay, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2006.
 - [119] – C. Tojo, M. C. Blanco, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, *Langmuir* 13 (1997) 1970.
 - [120] – H. Ingelsten, R. Bagwe, A. Palmqvist, M. Skoglundh, C. Svanberg, K. Holmberg, D. O. Shah, *J. Colloid Interface Sci.* 241 (2001) 104.
 - [121] – I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.* 110 (2004) 49.
 - [122] – S. Brimaud, Université de Poitiers, 2008, p. Thèse de Doctorat.
 - [123] – A. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New York, 2001.
 - [124] – F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 863.
 - [125] – H. Hiano, E. Iguchi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16544.
 - [126] – B. Beden, C. Lamy, dans R. J. Gale (Ed.), *Spectroelectrochemistry, Theory and Practice*, Plenum Press, New York, 1988.
 - [127] – Marcin Wojdyr, 2008, <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>.
 - [128] – B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., New York, 1990.
 - [129] – W. S. Rasband, ImageJ, US National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
 - [130] – R. Sellin, J.-M. Clacens, C. Coutanceau, *Carbon* 48 (2010) 2244.
 - [131] – R. Sellin, C. Grolleau, S. Arrii-Clacens, S. Pronier, J.-M. Clacens, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21735.
 - [132] – H. Zhang, J. Gromek, G. Fernando, S. Boorse, H. Marcus, *J. Phase. Equil.* 23 (2002) 246.
 - [133] – P.-H. Jen, Y.-H. Hsu, S. Lin, *Catal. Today* 123 (2007) 133.
 - [134] – D. G. Narehood, S. Kishore, H. Goto, J. H. Adair, J. A. Nelson, H. R. Gutiérrez, P. C. Eklund, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 952.
 - [135] – W. Dong, V. Ledentu, Ph. Sautet, A. Eichler, J. Hafner, *Surf. Sci.* 411 (1998) 123.
 - [136] – L. Jewell, B. Davis. *Appl. Catal. A : Gen.* 310 (2006) 1.
 - [137] – M. H. Martin, A. Lasia, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6317.
 - [138] – N. Hoshi, N. Nakamura, N. Maki, S. Yamaguchi, A. Kitajima, *J. Electroanal. Chem.* 624 (2008) 134.

-
- [139] – J. Van Muyder, M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C, Gauthier-Villars & Cie, Paris, 1963.
- [140] – M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7583.
- [141] – M. Grdeń, J. Kotowski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.* 4 (2000) 273.
- [142] – C.-C. Hu, T.-C. Wen, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 495.
- [143] – K. Juodkazis, J. Juodkazytė, V. Jasulaitienė, A. Lukinskas, B. Šebeka. *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 503.
- [144] – B. Beden, A. Cetin, A. Kahyaoglu, D. Takky, C. Lamy, *J. Catal.* 104 (1983) 135.
- [145] – A. Chen, C. Lipkowski, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 682.
- [146] – H. A. Andreas, B. E. Conway, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6510.
- [147] – Ara N. Kahyaoglu, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1981.
- [148] – C. Grolleau, Université de Poitiers, 2009, p. Thèse de Doctorat.
- [149] – N. Marković, B. Grgur, P. Ross, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5405.
- [150] – A. Pozio, M. Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, *J. Power Sources* 105 2002 13.
- [151] – C. Coutanceau, M. Croissant, T. Napporn, C. Lamy, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 579.
- [152] – N. Hoshi, M. Nakamura, N. Maki, S. Yamaguchi, A. Kitajima, *J. Electroanal. Chem.* 624 (2008) 134.
- [153] – C. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, third edition, Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI, USA, 1981.
- [154] – W. Ketchie, M. Murayama, R. Davis, *J. Catal.* 250 (2007) 264.
- [155] – F. Porta, L. Prati, *J. Catal.* 224 (2004) 397.
- [156] – Y.-X. Jiang, S.-G. Sun, N. Ding, *Chem. Phys. Lett.* 344 (2001) 463.
- [157] – J. Koutecký et V. G. Levich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 117 (1957) 441.
- [158] – A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, 2nd ed. ; John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2001; p337-p341.
- [159] – G. Denuault, M. V. Mirkin, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 308 (1991) 27.
- [160] – M. Chatenet, M. B. Molina-Concha, N. El-Kissi, G. Parrou, J.-P. Diard, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4426.

-
- [161] – M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, *Electrochim. Acta* 56 (2010) 580.
 - [162] – J. A. Gardiner, J. W. Collat, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1208.
 - [163] – J. A. Gardiner, *Diss. Abstr.* 25 (1965) 6945.
 - [164] – J. A. Gardiner, J. W. Collat, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1692.
 - [165] – J. H. Morris, H. J. Gysling, D. Reed, *Chem. Rev.* 85 (1985) 51.
 - [166] – D. Santos, C. Sequeira, *J. Electroanal. Chem.* 627 (2009) 1.
 - [167] – M. Kubokawa, M. Yamashita, K. Abe, *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* 36 (1968) 778.
 - [168] – Z.P. Li, B.H. Liu, K. Arai, S. Suda, *J. Alloys Compd.* 648 (2005) 404.
 - [169] – L. C. Nagle, J. F. Rohan, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (5) (2005) C77.
 - [170] – L. C. Nagle, J. F. Rohan, *J. Electrochem. Soc.* 153 (11) (2006) 773.
 - [171] – X. Genga, H. Zhanga, Y. Maa, H. Zhong, *J. Power Sources* 195 (2010) 1583.
 - [172] – J. K. Lee, J. Lee, J. Hanc, T.-H. Lim, Y.-E. Sungd, Y. Tak, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3474.
 - [173] – J. Solla-Gullón, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* 554-555 (2003) 273.
 - [174] – Y. Tanga, H. Zhang, H. Zhong, T. Xu, H. Jin, *J. Power Sources* 196 (2011) 3523.
 - [175] – S.Y. Shen, T.S. Zhao, J.B. Xu, Y.S. Li, *J. Power Sources* 195 (2010) 1001.
 - [176] – Z. Liu, X. Zhang, L. Hong, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 925.
 - [177] – ASM Handbook, Volume 3, Alloy Phase Diagram; ASM International, US, 1992.
 - [178] – A. J. Rand, R. J. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 36 (1972) 57.
 - [179] – A. Habrioux, E. Sibert, K. Servat, W. Vogel, B. Kokoh, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 10329.
 - [180] – N.W Smirnova, O. A. Petrii, A. Grzejdzia, *J. Electroanal. Chem.* 251 (1988) 73.
 - [181] – P. K. Shen, C. Xu, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 184.
 - [182] – Z. Liu, X. Zhang, L. Hong, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 925.
 - [183] – M. B. J. G. Freitas, *J. Power Sources* 93 (2001) 163.
 - [184] – B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., NY, 1990.
 - [185] – M. Grdeń, A. Czerwiński, J. Golimowski, E. Bulska, B. Krasnodębska-Ostręga, R. Marassi, S. Zamponi, *J. Electroanal. Chem.* 460 (1999) 30.

-
- [186] – I. G. Casella, T. R. I. Cataldi, A. M. Salvi, E. Desimoni, *Anal. Chem.* 65 (1993) 3143.
- [187] – M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 267.
- [188] – M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 275.
- [189] – H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1795.
- [190] – Y. Y. Tong, H. S. Kim, P. K. Babu, P. Waszczuk, A. Wieckowski, E. Olfield, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 468.
- [191] – J. Clavilier, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* 243 (1988) 419.
- [192] – I. G. Casella, M. Contursi, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 649.
- [193] – C. Roychowdhury, F. Matsumoto, V. B. Zeldovich, S. C. Warren, P. F. Mutolo, M. Ballesteros, U. Wiesner, H. Abruña, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3365.
- [194] – S. Motoo, M. Watanebe, *J. Electroanal. Chem.* 98 (1979) 203.
- [195] – M. Shibata, N. Furuya, M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 263 (1989) 97.
- [196] – B. Beden, F. Kadirgan, C. Lamy, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.* 142 (1982) 171.
- [197] – E. Casado-Rivera, D. J. Volpe, L. Alden, C. Lind, C. Downie, T. Vazquez-Alvarez, A. Angelo, F. J. DiSalvo, H. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4043.
- [198] – H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, Y. Inaya, *Appl. Catal. A* 96 (1993) 217.
- [199] – A. Lopez-Cudero, F. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 416.
- [200] – L. Demarconnay, S. Brimaud, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.* 601 (2007) 169.
- [201] – C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Mouilenberg (Eds.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, 1978.
- [202] – U. W. Hamm, D. Kramer, R. S. Zhai, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 2969.
- [203] – D. Z. Jeffery, G. A. Camara, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1129.
- [204] – A. Ilie, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2010.
- [205] – A. Ilie, M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, S. Martemianov, *J. Power Sources* 196 (2011) 4965.