

THÈSE

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

Ecole Doctorale : Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, analytique

Présentée par

Patrick URCHAGA

**PREPARATION ET CARACTERISATIONS
PHYSICOCHIMIQUES DE NANOPARTICULES DE PLATINE A
DISTRIBUTIONS DE TAILLE ET DE FORME CONTROLEES**

Directeurs de thèse
Christophe COUTANCEAU, Professeur
Stève BARANTON, Maître de Conférences

JURY

M. G. JERKIEWICZ, Professeur (Queens University - Canada)	Rapporteur
M. C. HENRY, Directeur de Recherche au C.N.R.S. (Université d'Aix - Marseille)	Rapporteur
Mme E. SAVINOVA, Professeur (Université de Strasbourg)	Examineur
M. P. BRAULT, Directeur de Recherche au C.N.R.S. (Université d'Orléans)	Examineur
M. A. LE VALANT, Maître de Conférences (Université de Poitiers)	Examineur
M. S. BARANTON, Maître de Conférences (Université de Poitiers)	Examineur
M. C. COUTANCEAU, Professeur (Université de Poitiers)	Examineur

Résumé :

Des nanoparticules de platine non supportées ont été préparées par différentes voies de synthèses colloïdales. Les méthodes mises en œuvre ont permis d'obtenir une collection d'objets de forme variable dans une gamme de taille nanométrique. Différentes techniques de caractérisations ont été utilisées pour la détermination de paramètres comme la taille et la forme (microscopie) ou encore la structure superficielle (électrochimie) des nanocristaux. Ainsi, il a été démontré que les nanoparticules préparées exposent des fractions variables de surface orientées (111) et (100) et de défauts en accord avec leurs formes. L'étude de nanoparticules de platine de formes contrôlées apparaît aujourd'hui comme le lien manquant entre les catalyseurs industriels et les surfaces monocristallines. La réaction d'électro-oxydation du monoxyde de carbone a été étudiée afin d'apporter des informations sur les mécanismes mis en jeu à la surface des nanoparticules. Les résultats obtenus mettent clairement en évidence une forte dépendance du signal électrochimique et plus précisément du potentiel d'oxydation à la structure superficielle exposée par les nanoparticules. Enfin, la possibilité d'un nouveau mécanisme à plus bas potentiel sans adsorption dissociative de l'eau a aussi été mise en avant.

Mots clé : Electrocatalyse, Nanoparticules, Platine, MET, Formes, Structure superficielle, Electro-oxydation de CO

Abstract: Preparation and physicochemical characterizations of size and shape controlled platinum nanoparticles

Unsupported platinum nanoparticles were prepared by using some different colloidal synthesis procedures. These methods lead to the preparation of a collection of object including a wide range of shape in nanometric scale. Size and shape of nanocrystals were determined by microscopy while superficial structure was obtained by electrochemical methods. It was evidenced that platinum nanoparticles expose variable fractions of surface oriented domains (111) or (100) and defect sites in agreement with the observed shapes. Study of well-defined shaped nanoparticles now appears as the missing link between carbon supported platinum nanoparticles and platinum single crystal surfaces. Carbon monoxide electro-oxidation was studied on these samples in order to give some information about the mechanisms occurring at nanoparticles surface. Results point out a strong effect of the superficial structure of platinum particles on the voltammetric signal and particularly the oxidation potential. Finally, another oxidation mechanism not involving water dissociative adsorption is supposed to occur at lower potential.

Keywords: Electrocatalysis, Nanoparticles, Platinum, TEM, Shape, Superficial structure, CO electro-oxidation

Table des matières

Introduction	1
I. Etude bibliographique	3
1. Nanoparticules, aspects généraux	5
1.1. Intérêts et domaines d'applications.....	5
1.2. Lien entre la structure et le comportement catalytique d'un matériau	6
1.2.a. Introduction à la catalyse hétérogène	6
1.2.b. Influence de la forme sur la surface	6
1.2.c. Influence de la taille sur la surface	8
1.2.d. Discussion sur la forme, la taille et le comportement	10
1.3. Du catalyseur à l'objet d'étude	11
1.3.a. Catalyseurs supportés	11
1.3.b. Les surfaces monocristallines.....	13
1.3.c. Les nanoparticules modèles	14
2. Méthodes de synthèse	15
2.1. Généralités	15
2.1.a. La nucléation	16
2.1.b. La croissance	20
2.2. Méthodes de synthèse mises en œuvre.....	22
2.2.a. Méthode de synthèse par microémulsion "water in oil"	22
2.2.b. Synthèses de nanoparticules présentant une orientation de surface préférentielle	26
II. Description des protocoles expérimentaux mis en œuvre	33
1. Nettoyage de la verrerie	35
2. Méthodes de synthèses	35
2.1. Synthèses de particules sphériques	36

2.1.a.	Principe	36
2.1.b.	Mode opératoire, matériel et méthode.....	36
2.1.c.	Récupération du catalyseur	37
2.2.	Méthode PA-H ₂	37
2.2.a.	Principe	37
2.2.b.	Mode opératoire, matériel et méthode.....	38
2.2.c.	Récupération du catalyseur	39
2.3.	Méthode TTAB.....	40
2.3.a.	Principe	40
2.3.b.	Mode opératoire, matériel et méthode.....	41
2.3.c.	Récupération du catalyseur	41
3.	Mesures électrochimiques	42
3.1.	Voltammétrie cyclique	42
3.1.a.	Principe.....	42
3.1.b.	Matériel et méthode	42
3.2.	Caractérisation de la surface exposée par les nanoparticules	46
3.2.a.	Principe	46
3.2.b.	Matériel et méthode	48
3.3.	CO stripping.....	49
3.3.a.	Intérêt.....	49
3.3.b.	Méthode.....	50
3.4.	Infrarouge in situ	50
3.4.a.	Intérêt.....	50
3.4.b.	Appareillage.....	51
3.4.c.	Cellule électrochimique	52
3.5.	Nanobalance électrochimique à cristal de quartz.....	53
3.5.a.	Principe	53
3.5.b.	Le cristal de quartz	53

3.5.c. Théorie.....	55
3.5.d. Matériel et méthode	56
3.6. Microscopie	58
3.6.a. Microscopie électronique en transmission	58
3.6.b. Microscopie électronique à balayage	60

III. Caractérisations physiques et électrochimiques des nanocristaux préparés.....63

1. Microscopie électronique en transmission.....	65
1.1. Conditions d'étude et influences sur l'image.....	66
1.2. Nanoparticules obtenues par W/O	66
1.3. Nanoparticules obtenues par PA-H ₂	67
1.3.a. Nanoparticules d'orientation préférentielle (111).....	68
1.3.b. Nanoparticules d'orientation préférentielle (100).....	70
1.3.c. Nanoparticules d'orientation mixte	72
1.4. Nanoparticules obtenues par TTAB.....	73
1.5. Discussion des résultats obtenus par la microscopie électronique en transmission.....	75
1.5.a. Taille des cristaux	76
1.5.b. Forme des nanoparticules.....	76
2. Caractérisation électrochimique	78
2.1. Caractéristiques de la zone hydrogène	78
2.1.a. Signal voltammétrique du platine en milieu acide.....	78
2.1.b. Influence de la structure superficielle sur le profil de la zone hydrogène.....	80
2.2. Obtention d'un signal électrochimique stable et propre.....	83
2.2.a. Domaine de potentiel de travail.....	83
2.2.b. Nettoyage des surfaces	84
2.3. Description des voltammogrammes en milieu support.....	86
2.3.a. Cas de nanoparticules quasi sphériques	86
2.3.b. Nanoparticules d'orientation préférentielle (111).....	87
2.3.c. Nanoparticules d'orientation préférentielle (100).....	88

2.3.d.	Nanoparticules d'orientation mixte	90
2.4.	Caractérisation par adsorption d'adatoms.....	91
2.4.a.	Effet de l'adsorption de germanium sur la structure superficielle	92
2.4.b.	Résultats et discussion sur les synthèses	93
2.5.	Discussion générale sur la caractérisation des objets d'étude	97
IV.	CO stripping, généralités, description des signaux et corrélations avec les paramètres structuraux	101
1.	La problématique du CO en électrocatalyse	103
1.1.	Etat de l'art sur l'oxydation de CO	104
1.2.	Retour aux fondamentaux (Un peu de théorie).....	108
2.	Présentation des résultats.....	110
2.1.	Cas d'une électrode massive polycristalline.....	110
2.1.a.	Signal de la zone hydrogène.....	112
2.1.b.	Electro-oxydation du CO sur électrode polycristalline.....	113
2.2.	Electro-oxydation de CO sur nanoparticules non supportées	115
2.2.a.	Oxydation du CO sur particules sphériques	115
2.2.b.	Oxydation du CO sur les particules d'orientation préférentielles (111)	116
2.2.c.	Oxydation du CO sur les particules d'orientation préférentielle (100)	117
2.2.d.	Oxydation du CO sur les nanoparticules d'orientation mixte	119
2.3.	Analyse quantitative : extraction de la charge Faradique.....	120
3.	Discussion préliminaire	124
3.1.	Effet de l'adsorption de CO sur la structure superficielle	124
3.2.	Considérations sur le pré-pic d'oxydation.....	125
3.3.	Considérations sur le massif d'oxydation.....	126
3.3.a.	Influence de la taille et de la distance interparticulaire sur la multiplicité du signal	126
3.3.b.	Influence de la structure superficielle.....	127
4.	Expériences complémentaires	130
4.1.	Electro-oxydation progressive d'une couche saturante de CO.....	130
4.2.	Destruction progressive des surfaces.....	132

5.	Considérations sur le profil d'oxydation	137
5.1.	Le pré-pic d'oxydation	137
5.2.	Le massif d'oxydation	137
V.	Etude par des techniques <i>in-situ</i> et introduction au mécanisme de réaction.....	139
1.	Nanobalance électrochimique à cristal de quartz.....	141
1.1.	Obtention de la masse molaire de l'adsorbat	142
1.2.	Etude des processus d'adsorption en milieu support	143
1.3.	Electro-oxydation de CO suivie par EQCN	147
1.4.	Discussion sur les expériences de nanobalance électrochimique à cristal de quartz.....	152
2.	Etude par spectroscopie infrarouge <i>in-situ</i> de la réaction d'électro-oxydation de CO	154
3.	Etude de l'oxydation de CO par chronoampérométrie.....	164
3.1.	Déroulement des expériences.....	164
3.2.	Description des signaux obtenus.....	165
3.3.	Description des modèles utilisés et résultats.....	170
3.3.a.	Modèle Eley-Rideal.....	172
3.3.b.	Modèle Langmuir-Hinshelwood.....	173
3.4.	Application des modèles et discussion.....	177
4.	Discussion générale	179
4.1.	La position des pics et leurs attributions.....	179
4.2.	Sur les mécanismes mis en jeu.....	181
4.2.a.	Pré-pic d'oxydation.....	181
4.2.b.	Massif d'oxydation du CO	182
VI.	Conclusion générale	185
	Références bibliographiques	191
	Annexes	201

Introduction

Les nanoparticules font l'objet d'un grand nombre de travaux et sont aujourd'hui très largement utilisées dans des applications comme l'électronique, l'optique ou encore les industries chimiques. Ce dernier secteur est de loin l'utilisation la plus courante des nanoparticules. Ce type d'objet présente des propriétés physico-chimiques différentes du même matériau massif ce qui permet des applications variables. En catalyse, les deux principaux intérêts des nanoparticules sont la réduction du coût de production en minimisant la masse utilisée pour une surface identique et le fait que le comportement catalytique d'un matériau peut être variable en fonction de la taille et de la forme des cristaux. Il apparait donc possible de créer des catalyseurs plus performants en modifiant ces deux paramètres. En électrocatalyse, le platine fait l'objet d'un grand nombre d'études pour ses bonnes propriétés catalytiques. Dans le but de développer des applications telles que la pile à combustible, il est nécessaire de travailler au développement d'électrocatalyseurs plus performants. Pour ceci, il faut acquérir une connaissance fine des mécanismes ayant lieu à la surface du catalyseur.

Les travaux menés sur les réactions de catalyse hétérogène indiquent dans la majorité des cas une forte dépendance à la structure superficielle du catalyseur. Or dans le cas des matériaux appliqués, souvent supportés sur un autre matériau, il est difficile d'accéder aux informations structurales fines et donc de corrélérer le comportement électrocatalytique avec l'état de surface. Le travail présenté dans ce manuscrit est une étude fondamentale de l'effet de la structure superficielle de nanoparticules de platine sur leur comportement électrocatalytique. Pour ceci, il est nécessaire dans un premier temps de préparer des échantillons de nanoparticules de platine présentant différentes surfaces. L'étape de caractérisation qui suit leur synthèse est importante pour déterminer leur taille, leur forme ou encore leur structure superficielle.

Dans un second temps, ce manuscrit présente des résultats obtenus pour l'étude des interactions entre le platine et le monoxyde de carbone (CO). Un nombre très important de travaux a déjà été publié sur ce sujet en catalyse hétérogène et en électrocatalyse. En effet, les caractéristiques du platine en font un matériau indispensable pour certaines applications comme la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Or en cours de

fonctionnement, un empoisonnement du platine par le monoxyde de carbone est généralement observé du fait de la présence de CO au sein de l'hydrogène obtenu par reformage d'un composé organique (CH_4 ...) et utilisé pour alimenter l'anode. Cet empoisonnement entraîne alors une désactivation progressive du catalyseur et donc une baisse de performance du générateur électrochimique. Ce problème est aussi présent lors d'applications aux piles à combustible à oxydation directe d'alcool car le monoxyde de carbone est produit comme intermédiaire réactionnel durant l'oxydation des alcools. Parmi les travaux menés sur les interactions entre le platine et le CO, un grand nombre d'études a été effectué sur des surfaces monocristallines massives de platine car ces surfaces sont bien caractérisées. Enfin, plusieurs études ont été menées sur des catalyseurs supportés sur poudre de carbone plus proches des catalyseurs effectivement utilisés pour des applications telles que les piles à combustible. Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués sur des nanoparticules de platine non supportées. En effet, l'étude de ces objets apparaît comme un bon moyen de relier les résultats obtenus sur les monocristaux avec le comportement des catalyseurs supportés.

Après une étude bibliographique et une description des différentes techniques mises en œuvre, les méthodes de synthèse des nanoparticules utilisées seront présentées ainsi que leur caractérisation par microscopie électronique et l'étude électrochimique permettant d'accéder aux informations concernant leur structure (taille, forme, arrangement cristallin des surfaces). Enfin, l'étude de la réaction d'oxydation d'une couche saturante de CO sera présentée. Les résultats obtenus seront alors discutés afin de mettre clairement en évidence l'effet de la structure superficielle de nanoparticules de platine sur l'activité catalytique pour la réaction d'oxydation de CO adsorbé.

I. Etude bibliographique

1. Nanoparticules, aspects généraux

1.1. Intérêts et domaines d'applications

Les nanoparticules sont des matériaux dont la taille est inférieure à 100 nm dans les trois dimensions de l'espace. Initialement, la synthèse de nanoparticules tenait plus de l'art que de la technique et seules quelques équipes de recherche avaient le savoir-faire nécessaire à leur élaboration. L'étude des mécanismes mis en jeu lors de la formation de nanoparticules a permis d'obtenir une compréhension des étapes importantes de synthèse. Depuis, différentes méthodes de synthèses reproductibles ont été développées pour la fabrication de catalyseurs adaptés à leurs applications.

L'utilisation de nanoparticules présente un double intérêt. Ces matériaux exhibent des comportements uniques par rapport aux matériaux massifs. Ainsi, à l'échelle nanométrique, des propriétés optiques, magnétiques, électroniques ou encore catalytiques très intéressantes peuvent être observées [1, 2]. Ces particularités semblent être attribuables à la taille et la forme des cristaux. Depuis ces observations, les domaines d'applications des nanomatériaux ne cessent de croître. De plus, ces matériaux trouvent notamment leur utilité dans les procédés de catalyse hétérogène. Un catalyseur permet de diminuer l'énergie d'activation d'une réaction suite à l'adsorption d'au moins un des réactifs. Le catalyseur n'est pas transformé au cours la réaction et n'apparaît pas dans le bilan réactionnel, seuls les atomes de surface (étant des sites d'adsorption) sont considérés comme actifs ce qui justifie la nécessité de diminuer la taille des particules pour accroître le rapport surface / volume. L'utilisation de catalyseurs nanostructurés permet donc d'obtenir de grandes surfaces développées avec de faibles masses de matériau. Cela est motivé notamment par le fait que les matériaux généralement utilisés en catalyse hétérogène sont des métaux nobles (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir...) dont le prix est très élevé.

1.2. Lien entre la structure et le comportement catalytique d'un matériau

1.2.a. Introduction à la catalyse hétérogène

Le domaine de la catalyse hétérogène traite des réactions ayant lieu entre plusieurs phases physiques (solide/gaz, solide/liquide). Les mécanismes réactionnels peuvent différer en fonction de la réaction étudiée mais, ils présentent toujours une étape d'adsorption ou de chimisorption d'au moins un des réactifs à la surface du catalyseur. La réaction a alors lieu à la surface du catalyseur et sera suivie de la désorption du produit de réaction. En électrocatalyse, le principe est le même si l'on considère un transfert électronique entre l'électrode et les molécules adsorbées.

La réaction en phase adsorbée peut entraîner une diminution de l'énergie de l'état de transition et donc de la barrière d'activation, ce qui permet de diminuer les températures de réactions tout en conservant une conversion convenable des réactifs. De plus, l'utilisation de catalyseurs permet aussi des réactions thermodynamiquement favorisées mais dont la vitesse sans catalyseur est très faible voire nulle. Dans le cas de l'électrocatalyse, les performances du catalyseur ont une influence sur la vitesse de réaction et sur la surtension de la réaction.

La structure superficielle du catalyseur a donc des conséquences sur l'adsorption des réactifs, et par extension, sur l'activité catalytique du matériau choisi. Ainsi, plusieurs facteurs comme la présence de défauts de surface ou encore l'orientation cristalline peuvent influencer les cinétiques de réaction. La composition chimique du catalyseur permet aussi de modifier son comportement catalytique.

1.2.b. Influence de la forme sur la surface

La forme des nanocristaux va avoir une influence sur la structure superficielle de l'objet. Dans les conditions d'équilibre thermodynamique, la forme d'une nanoparticule est définie par le théorème de Wulff [3, 4]. Les composés cristallins de type cubiques à faces centrés (cfc) présentent trois surfaces orientées de bas indices de Miller qui ont les orientations (111), (100) et (110) représentées en Figure 1. L'énergie de ces surfaces est telle que les domaines (111) sont plus stables que les domaines (100) eux même plus stables que

les domaines d'orientation (110) [5]. De manière générale, les surfaces d'orientation (110) ne sont pas considérées comme significativement présentes pour des nanoparticules, un nanocristal sera donc composé d'un mélange de surfaces d'orientations (111) et (100).

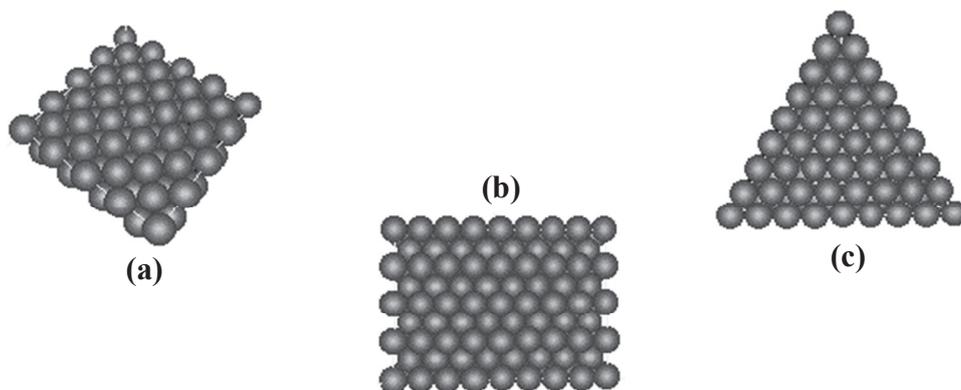


Figure 1: Représentation des orientations cristallines de bas indices de Miller pour un composé cfc comme le platine. (100) en (a), (110) en (b) et (111) en (c).

Du point de vue de la construction de Wulff, la forme énergétiquement favorisée sera celle dont les distances des faces par rapport au centre du cristal sont proportionnelles à l'énergie de surface selon l'équation (1.1)

$$\frac{\gamma_{(100)}}{\gamma_{(111)}} = \frac{d_{(100)}}{d_{(111)}} \quad (1.1)$$

où γ représente l'énergie de surface des différentes faces et d la distance entre les faces et le centre des nanoparticules [6]. La forme d'équilibre d'un composé cfc est donc l'octaèdre tronqué satisfaisant à cette égalité présentant 6 faces carrées de symétrie (100) et 8 faces hexagonales orientées (111) représentée sur la Figure 2.

Cependant, les constructions de Wulff sont des formes déterminées à l'équilibre thermodynamique et pour une température de 0 K or, les synthèses de nanomatériaux ne sont pas effectuées à l'équilibre [7]. La présence d'un agent de surface, l'utilisation de solvants différents et même la température de synthèse vont avoir une grande influence sur le produit de synthèse.

Un contrôle de la cinétique de croissance des différentes surfaces du platine à l'aide d'un agent de surface adéquat permet d'obtenir différentes formes [8, 9], allant des polyèdres classiques avec différents niveaux de troncature aux structures dites maclées ou même

branchées beaucoup moins stables. Seules les structures correspondantes aux polyèdres réguliers classiques seront décrites ici, quelques-unes sont représentées sur la Figure 2

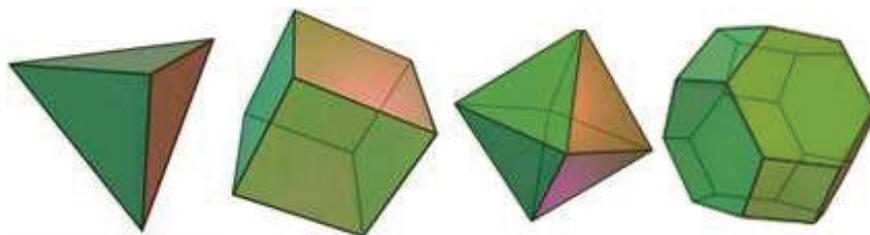


Figure 2: Représentation de quelques formes classiques, de gauche à droite : tétraèdre, cube, octaèdre et octaèdre tronqué.

La structure superficielle de ces nanocristaux est différente en termes d'orientation cristalline. Ainsi, un octaèdre ou un tétraèdre sont des formes n'exposant que des domaines d'orientation (111), alors que le cube expose six faces d'orientation (100). Enfin, le cuboctaèdre présente en surface un mélange de ces deux orientations. La préparation de cubes tronqués ou d'octaèdres tronqués entraîne aussi la formation de surfaces mixtes dont les proportions de chaque orientation sont dépendantes du niveau de troncature.

Il est important de noter que quelle que soit la forme des nanoparticules, les différentes faces seront séparées par des arêtes et des coins formés d'atomes de faible coordination.

1.2.c. Influence de la taille sur la surface

Les caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules sont souvent reliées à leur taille [2,9-11]. Cependant, un effet de taille est difficile à mettre en évidence car la modification de la taille d'une nanoparticule a des conséquences sur sa surface et sur les proportions de faces d'orientations différentes qui y sont présentes.

En effet, pour des matériaux nanométriques, la dispersion (proportion d'atomes de surface d'une particule) devient non négligeable. La Figure 3 représente l'évolution de la dispersion atomique au sein d'une nanoparticule en fonction de la taille de cette dernière, le calcul présenté correspond à un modèle cubique pour le platine. On remarque que pour des particules de 10 nm contenant environ 70000 atomes, la proportion d'atomes de surface s'élève à 11%, pour une taille de 5 nm la dispersion passe à 20% pour environ 8000 atomes. Enfin, des particules de 2 nm exposent environ 50% d'atomes de surface pour 500 atomes au

total. Les nanoparticules utilisées en catalyse ont donc une grande proportion d'atomes de surface ce qui entraîne une diminution de la coordination moyenne des atomes. Plus précisément, la diminution de la taille entraîne une augmentation de la proportion d'atomes faiblement coordonnés comme les atomes constituant les faces mais surtout les atomes dits de bord ou de coins. Ainsi, pour des particules d'environ 2 nm, 20% des atomes de surface correspond à des atomes faiblement coordonnés. Pour des particules sphériques, cette proportion serait largement plus élevée de par l'absence de faces bien définies. Le modèle cubique est présenté, mais les travaux de modélisations menés sur des cristaux de formes variées sont en accord avec ces résultats [9, 11, 12].

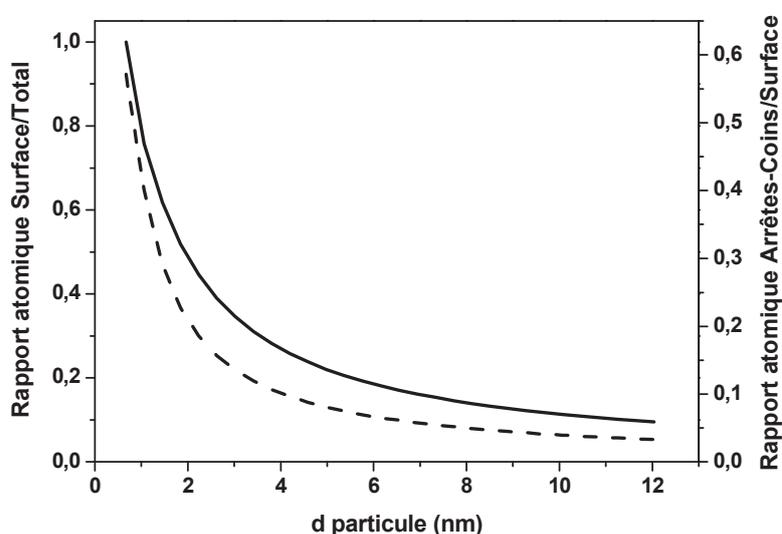


Figure 3: Evolution de la proportion d'atome de surface par rapport au nombre total d'atome (trait plein) et proportion d'atome faiblement coordonnés en surface (tirets) en fonction de la taille pour un modèle cubique (Pt).

Il peut alors être remarqué que l'effet de taille constaté pour les nanoparticules pourrait aussi être attribué à un effet de la structure superficielle car ces deux paramètres sont étroitement liés.

Les calculs réalisés par Van Hardeveld et Hartog [13] sur des modèles correspondant à différentes formes de cristaux indiquent clairement la modification des proportions de sites catalytiques en fonction de la taille des cristaux. Ainsi, on remarque que la diminution de la taille d'une particule dans des conditions idéales (conservation de la forme sans troncature)

entraîne une augmentation de la proportion de sites de faibles coordinations (atomes d'arrêtes et de coins) par rapport aux atomes constituant les faces.

1.2.d. Discussion sur la forme, la taille et le comportement

L'étude des nanomatériaux a permis de mettre en évidence leurs propriétés uniques [1, 11], parfois totalement différentes de celles du même matériau considéré à l'état massif ; ces différences peuvent concerner des caractéristiques physiques ou catalytiques.

Les propriétés physiques des matériaux peuvent être fortement influencées par la taille des particules. Notamment, une contraction du paramètre de maille avec la diminution de la taille des nanoparticules est couramment observée [11]. Cette contraction est associée à la forte pression du milieu extérieur vers le centre de la particule et aux fortes contraintes de surface.

Certaines solutions colloïdales présentent une variation de leur couleur avec la taille et la forme des nanoparticules métalliques présentes, due à la résonance de plasmons de surface [11, 14, 15]. L'or et l'argent sont les métaux les plus connus pour présenter ce phénomène à l'état de nanoparticules. Brièvement, la présence d'une forte densité électronique confinée dans un faible volume entraîne la formation d'ondes électromagnétiques créées par la vibration collective des électrons. Cette vibration est à l'origine des variations de couleur en fonction de la taille et de la forme des nanoparticules par interaction entre la lumière visible et l'onde électromagnétique se propageant à la surface des nanoparticules.

Une forte dépendance de la température de fusion est aussi observée pour un grand nombre de matériaux en fonction de la taille des particules [11, 16, 17]. Ainsi, la température de fusion de nanoparticules d'or de 2,5 nm est de l'ordre de 800 K contre 1336 K pour l'or massif. Des observations similaires ont aussi été effectuées pour d'autres métaux. Cette variation de la température de fusion avec la taille des particules métalliques a été initialement calculée par Pawlow [18] et indique une dépendance de la température de fusion avec le diamètre de la particule et son énergie de surface sachant que l'énergie de surface d'une particule augmente à mesure que la taille diminue.

Enfin, le comportement catalytique de nanoparticules va aussi être dépendant de facteurs comme la taille ou encore la forme des cristaux [9, 19, 20, 21, 22, 23]. En effet,

différents travaux menés sur l'activité catalytique de nanomatériaux ont démontré que certaines réactions catalytiques sont sensibles à la structure de la surface [24-26]. Pour ces réactions, la nature du site d'adsorption en termes de structure cristalline ou de coordination a une influence sur l'activité du catalyseur. Dans certains cas [2, 9, 22], la structure superficielle du catalyseur permet même de contrôler la sélectivité de la réaction de manière à n'obtenir qu'un seul produit de réaction.

Différentes études montrent aussi l'influence de la présence de sites considérés comme des défauts par rapport à une surface orientée (sites de faible coordination) sur l'activité du catalyseur [27]. Ces travaux indiquent que ce type de site présente des énergies d'adsorption et des cinétiques de réactions plus importantes. Nous pouvons citer ici comme exemple la réaction d'électrooxydation du monoxyde de carbone sur des surfaces d'or. Ainsi, l'or à l'état massif ne présente pas d'activité catalytique envers le CO alors que les nanoparticules d'or peuvent oxyder le CO [28, 29].

Il est donc très important de disposer de moyens pour caractériser les surfaces des matériaux dans le but d'améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels pour lesquels ils sont utilisés comme catalyseurs. Il serait alors possible de mettre en évidence les paramètres ayant une influence sur l'activité, la sélectivité ou la tolérance d'un matériau catalytique dans le but de produire des catalyseurs plus performants. L'étude d'objets nanoscopiques présentant une surface dont la complexité est réduite au maximum (avec une orientation de la surface selon un plan cristallographique largement majoritaire) est un moyen d'accroître la compréhension des phénomènes catalytiques à la surface d'un nanomatériau.

1.3. Du catalyseur à l'objet d'étude

1.3.a. Catalyseurs supportés

De manière générale, les catalyseurs sont dispersés à la surface d'un support permettant une meilleure exposition. En fonction de l'application visée, le substrat utilisé sera différent. En effet, un bon support doit présenter une grande surface spécifique afin de garantir une bonne dissémination des nanoparticules mais aussi une stabilité correcte dans le temps lorsqu'il est exposé aux conditions d'utilisation (milieux acides ou basiques, température élevée, par exemple).

Ainsi, dans le domaine de la dépollution ou du raffinage catalytique, le support doit présenter une bonne stabilité thermique dans la gamme de température de travail. Il est aussi possible d'utiliser des supports présentant des caractéristiques chimiques permettant la réalisation de mécanismes complexes, dans ce cas, le support devient le lieu d'une partie de la réaction. Par exemple, des zéolithes peuvent être utilisées pour leurs propriétés acides ou basiques contrôlables [30].

En électrocatalyse, la question du support est aussi très importante. L'application d'un catalyseur au domaine de l'électrocatalyse nécessite l'utilisation de supports présentant une bonne conductivité électronique mais aussi une stabilité dans le domaine de potentiel considéré pour l'application visée, sous peine d'observer une oxydation (accompagnée d'une corrosion) du support et un décrochage des nanoparticules. L'environnement chimique d'utilisation des électrocatalyseurs peut également présenter des conditions de pH, température ou pression aggravant les phénomènes de dégradation du support. Une grande majorité des électrocatalyseurs est donc dispersée sur des supports carbonés. Ce matériau présente les qualités nécessaires à des applications en pile à combustible en termes de conduction électronique et de résistance à la corrosion et peut aussi être modifié par voie chimique afin d'améliorer ou d'apporter de nouvelles propriétés à la couche catalytique [31, 32].

Les catalyseurs supportés sont sous une forme adaptée à l'application réelle ; ces objets d'études sont extrêmement complexes. En effet, ils sont composés de nanoparticules disséminées à la surface d'un carbone pulvérulent (le carbone Vulcan XC72 de chez Cabot étant parmi les plus répandus), l'interaction entre le métal et le support sera donc à prendre en compte. De plus, un liant polymère est souvent ajouté à l'encre catalytique pour permettre une bonne cohésion de la couche catalytique. On remarque donc rapidement qu'une étude fondamentale des processus catalytique menée sur des catalyseurs supportés sera très difficile de par le nombre très important de facteurs ayant une influence sur le comportement catalytique [33].

Afin d'obtenir des résultats permettant de tirer des conclusions liées exclusivement au métal catalytique, il est donc nécessaire d'utiliser des objets d'études plus simples et dont la morphologie peut être bien décrite. Dans ce but, de nombreuses études ont été menées sur des

monocristaux macroscopiques présentant une surface préférentiellement orientée selon un plan cristallographique donné.

1.3.b. Les surfaces monocristallines

Les surfaces monocristallines de bas indices de Miller ont été très largement utilisées afin de comparer leur activité électrocatalytique [34]. Pour la fabrication de ces électrodes, un appareillage spécial doit être utilisé et, il est nécessaire d'acquérir un certain savoir-faire. La préparation de monocristaux dans des conditions propres a longtemps été un défi mais les travaux de Clavilier et al. [35, 36] ont permis de mettre au point une méthode de préparation reproductible de surfaces de bonne qualité.

L'étude des électrodes monocristallines a ouvert la voie à la compréhension des mécanismes de réactions sensibles à la surface. Des travaux menés sur des réactions comme l'adsorption de l'hydrogène [35] ou des réactions d'oxydation de différents composés organiques [34, 36, 37] indiquent que le comportement catalytique est fortement dépendant de la surface exposée.

De plus, en modifiant l'angle de polissage de l'électrode, des défauts de surfaces peuvent être introduits volontairement sous forme de marches atomiques. De cette manière, la longueur moyenne d'une marche atomique peut être modifiée [38]. Ces électrodes sont généralement utilisées afin de mimer le comportement électrocatalytique de nanoparticules qui présentent des surfaces orientées et des défauts cristallins et les résultats généralement présentés indiquent un fort changement du comportement catalytique par rapport à une surface exempte de défauts [39, 40, 41].

Cependant, l'étude de surfaces monocristallines est difficilement transposable au comportement catalytique de nanoparticules. En effet, les contraintes de surface diffèrent entre une électrode massive et des nanoparticules, de plus, il reste très difficile de mimer les défauts de surface présents sur les nanoparticules. Les nanocristaux présentent des atomes d'arrêtes et de coins dont la coordination est très faible comparée à celle des atomes présents sur les faces ou sur les défauts introduits dans une surface à marches d'électrode monocristalline, ce qui va nécessairement entraîner une différence de comportement. La compréhension des mécanismes réactionnels observés sur les nanomatériaux doit donc passer par l'étude d'objets présentant les caractéristiques intrinsèques aux nanoparticules. La

synthèse de nanoparticules modèles semble être le lien nécessaire entre l'étude des surfaces de monocristaux macroscopiques et le comportement des catalyseurs employés dans un système technologique électrocatalytique [9].

1.3.c. Les nanoparticules modèles

Les échantillons modèles sont le meilleur moyen d'étudier le comportement de nanoparticules et l'effet de la structure superficielle [23]. Dans ce cas, les nanoparticules ne sont pas dispersées sur un substrat ce qui permet de grandement simplifier le système d'étude. De plus, des méthodes de caractérisations physique et électrochimique permettent d'avoir accès aux caractéristiques importantes que sont la taille, la forme et la structure superficielle des échantillons.

L'intérêt de ces échantillons réside dans le fait que ces nanoparticules exposent des proportions déterminées de domaines correspondant aux bas indices de Miller (111) et (100), les autres sites étant considérés comme des défauts de surface (marches atomiques, coins, arrêtes).

Pour un métal présentant une structure cristalline de type cubique à faces centrées, des nanoparticules de formes cubiques sont supposées exposer six faces d'orientation (100), le tétraèdre et l'octaèdre exposent quant à eux des domaines d'orientation pure (111) alors que le cuboctaèdre ou l'octaèdre tronqué présentent une combinaison de ces deux types de surfaces.

Le comportement de ces échantillons sera alors comparé avec le comportement électrochimique de nanoparticules sphériques ayant une morphologie proche de celle des catalyseurs supportés. De nombreuses méthodes de synthèse permettent la préparation de nanoparticules avec un contrôle de leur taille et de leur forme, cependant, la maîtrise de ces techniques et leur reproductibilité reste délicate. La compréhension des mécanismes de formation des particules est nécessaire à l'obtention d'échantillons présentant une grande proportion de surfaces de bas indices de Miller.

2. Méthodes de synthèse

2.1. Généralités

Différentes méthodes de synthèse de matériaux nanostructurés existent pour des applications en électrocatalyse, le choix pour l'utilisation d'une méthode plutôt qu'une autre va dépendre du matériau à préparer et de son application [42, 43].

Ainsi, la nécessité d'augmenter le taux d'utilisation de catalyseurs à base de métaux rares a motivé la mise au point de méthodes de préparation de matériaux finement divisés, dont les plus courantes sont les suivantes :

- L'imprégnation d'un substrat plus ou moins poreux par un précurseur métallique suivie d'une réduction en phase gaz ; cette méthode peut aussi être comparée à la réduction d'un *spray* de précurseur permettant la fabrication de très fine particules pour un coût modéré. Cependant, dans le cas d'imprégnation, l'interaction entre le précurseur et le support est de première importance.
- Des méthodes physiques comme la pulvérisation plasma ou l'ablation laser permettent la préparation de matériaux nanostructurés. Dans le cas de la pulvérisation plasma, les catalyseurs produits présentent généralement une très bonne activité [44]
- Les méthodes de synthèses par voies colloïdales sont de loin les méthodes les plus utilisées dans la préparation de catalyseurs appliqués à l'électrocatalyse. Pour ceci, il convient de dissoudre un précurseur métallique dans un solvant approprié, le précurseur est ensuite réduit à l'état métallique en présence d'un tensio-actif. Les propriétés du milieu de synthèse vont alors permettre la formation de solutions colloïdales contenant le matériau dispersé sous forme de nanoparticules stabilisé par le tensio-actif. Les catalyseurs préparés pour ces travaux ont tous été obtenus par voies colloïdales.

Le contrôle des paramètres réactionnels permet alors la préparation de catalyseurs de différentes morphologies. Les mécanismes permettant la formation de nanoparticules de taille et de formes contrôlées sont largement discutés [8, 9, 45]. La compréhension des étapes des synthèses colloïdales est de première importance de façon à mettre au point et à améliorer des méthodes de synthèses. Malgré les différences de milieux réactionnels et de matériaux, la

préparation de catalyseurs homogènes en taille et forme nécessite des conditions spécifiques. Les deux étapes importantes au cours d'une synthèse sont l'étape de nucléation ou de germination et l'étape de croissance des germes. Les mécanismes mis en jeu lors de ces deux étapes ne sont pas à ce jour totalement élucidés tant l'étude de ces objets reste difficile.

2.1.a. La nucléation

L'étape de nucléation est très importante car la forme du germe produit va avoir une influence sur la morphologie de la particule obtenue.

Les mécanismes de nucléations et de croissance sont très largement discutés dans la littérature, cependant, la taille des cristaux ainsi que leur durée de vie sont deux paramètres qui font que l'observation d'un nucléus est très difficile. Dans un article de revue, Xia et al. [45] discutent des mécanismes de nucléation et de croissance. Deux mécanismes sont proposés comme possibles pour cette étape.

Lors de synthèses par décomposition d'un sel précurseur (sous l'effet de la température, d'ultrasons ou d'un agent réducteur par exemple) la nucléation a lieu en suivant le mécanisme proposé par LaMer et al. [46] représenté sur la Figure 4.

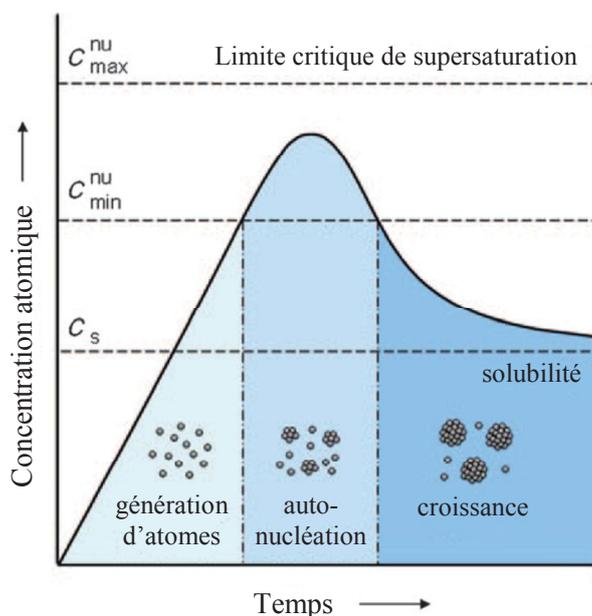


Figure 4: Représentation des différentes étapes du mécanisme de nucléation/croissance proposé par LaMer [46].

Dans ce cas, la décomposition du précurseur entraîne une augmentation rapide de la concentration en atomes métalliques (degré 0) au sein du mélange réactionnel. Une fois la concentration en atomes supérieure à la concentration de sursaturation, les atomes isolés commencent à s'agglomérer en petits "*clusters*". Après leur formation, les nucléi vont croître rapidement en consommant les atomes métalliques présents ce qui entraîne la diminution de la concentration d'atomes isolés. Si la concentration diminue assez rapidement en dessous de la sursaturation, il n'y aura pas formation de nouveaux nucléi et seuls ceux déjà présent dans le mélange réactionnel vont former des nanoparticules, la taille des particules formées sera donc homogène.

Cependant, la formation d'atomes de platine métalliques isolés lors de la synthèse n'est pas thermodynamiquement favorisée, et a été exclue dans le cas du platine [47] et d'autres métaux nobles [48, 49]. Le mécanisme de nucléation-croissance de LaMer ne semble donc pas être applicable au platine. Des travaux de modélisation menés sur le cas du platine [50, 51] indiquent la formation de "*clusters*" de platine dont le degré d'oxydation est supérieur à 0. Ces études ont été effectuées sur le produit d'hydrolyse du précurseur métallique, en l'occurrence $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ obtenu par vieillissement d'une solution diluée de précurseur PtCl_4^{2-} , qui est un complexe très largement utilisé dans le domaine des synthèses colloïdales. La première étape proposée pour la formation du nucleus consiste en la formation d'un dimère $\text{Pt}^{\text{I}}\text{-Pt}^{\text{II}}$ à la suite d'une réaction entre précurseurs partiellement réduit et un précurseur non réduit, la liaison Pt-Pt se forme alors directement après la réduction partielle d'un des complexes. La formation de dimère au sein de solution aqueuse a déjà été observée pour le platine réduit par du CO en milieu HCl [52] mais aussi dans le cas de l'argent [53]. Avec l'argent, la formation de trimères de forme triangulaire semble être la cause de la formation dans des conditions particulières de synthèse de nanoplaques triangulaires. Une fois le dimère $\text{Pt}^{\text{I}}\text{-Pt}^{\text{II}}$ formé, l'adduction d'un second électron au système entraîne alors la formation du dimère de Pt^{I} . L'affinité électronique du dimère étant plus importante que celle du complexe de platine, les électrons provenant du réducteur seront alors additionnés au dimère excluant ainsi la formation de Pt(0) isolé dans le système. Ces dimères formés peuvent alors être considérés comme étant les précurseurs à la formation des nucléi par création de "*clusters*" de platine au degré d'oxydation différent de 0. La croissance de ces nucléi entraînant ensuite la formation du germe.

L'addition d'un complexe à un *cluster* ou encore la perte d'un ligand du *cluster* suite à un échange électronique peuvent alors entraîner une augmentation de la vitesse de croissance d'un nanocristal. Le mécanisme de croissance des nuclei a largement été discuté et, dans le cas du platine, la croissance est généralement admise comme ayant lieu selon un mécanisme de croissance autocatalytique [54, 55]. Les travaux de modélisation sont en accord avec ces observations indiquant que la voie la plus favorable de croissance correspond à l'addition du précurseur métallique non réduit à la surface d'un *cluster*. Une fois additionné, le platine perd ses ligands très rapidement et se retrouve alors inséré dans le *cluster*. La réduction du *cluster* n'est pas nécessaire, ces études ont été effectuées sur des *clusters* métallique ou non réduit mais avec des ligands chloro permettant de conserver la neutralité du système. Ceci indique que la surface du *cluster* est probablement composée d'ions métalliques de degré d'oxydation I ou II coordonnés par des ligands ou solvatés. L'effet observé des agents de surfaces ioniques (Br^- , Cl^- ...) ou encore de polymères sur la croissance des cristaux peut être corrélé avec une interface cristal/solvant comprenant des ions métalliques non réduits qui faciliterait alors l'adsorption de la molécule [45]. La réduction des précurseurs ajoutés au nucléi serait alors permise par transfert d'électrons entre l'agent réducteur et le cluster ce qui est en accord avec le concept de réduction autocatalytique.

Les deux modes de formation cités précédemment sont les mécanismes les plus couramment admis et les conditions de réduction, à savoir la concentration en précurseur ainsi que la vitesse de réduction, vont avoir une influence sur le mode de formation du nucléus. Cependant, la taille des objets produits et la vitesse de réaction font qu'il est très difficile de produire un modèle sûr. Dans les deux cas, il apparaît une croissance des nucléi formés par agglomération d'atomes métalliques ou de complexes ensuite réduits. Cette étape mène alors à la formation d'un germe.

L'état de germe est atteint une fois que la taille du nucléi arrive à une valeur critique dépendante du métal. Cette valeur correspond à la taille d'une particule dont le nombre d'atomes la constituant fait qu'il devient impossible de modifier la structure du cristal car l'énergie nécessaire est trop importante.

La structure adoptée par le germe va alors avoir une influence sur le produit de la synthèse résultant de la croissance de ces entités [56, 57]. Ainsi, la formation de germes présentant un ou plusieurs plans de maillage va permettre la formation de nanoparticules dites

maclées de formes icosaédrique ou décaédrique qui sont des formes peu stables. Par ailleurs, il est aussi possible de préparer des plaques par croissance d'un germe présentant des défauts d'empilement. Enfin, un germe monocristallin permet la formation de nanoparticules de formes classiques, assez stables (cubiques, octaédriques, cuboctaédriques par exemple).

Le contrôle de la morphologie finale des nanocristaux passe donc par la formation sélective de germes de manière à favoriser la formation de germes monocristallins ou maclés. Cependant, le contrôle de la population de germe reste délicat car la formation des nucléi est déterminée par des facteurs thermodynamiques propre à l'élément synthétisé et par le facteur cinétique correspondant à la vitesse d'addition des atomes sur le nucléus.

D'un point de vu thermodynamique, la stabilité de la particule est dictée par l'énergie libre de surface mais aussi par les contraintes internes ou surfaciques du cristal. Comme précédemment cité, les cristaux vont avoir une tendance à minimiser leur énergie interfaciale en exposant un maximum de surface d'orientation (111) ou (100), les domaines (111) étant les plus stables, permettant ainsi de contrebalancer l'augmentation des contraintes. Cette diminution d'énergie libre permet aussi aux structures maclées d'être stable pour de faibles tailles car elles exposent une grande proportion de surface (111). Cependant, des études théoriques indiquent que lorsque ce germe croit rapidement, la diminution de l'énergie de surface ne suffit plus à compenser les contraintes qui sont proportionnelles au volume du cluster entraînant la transformation du germe maclé en germe monocristallin [6, 58]. La taille critique de transformation de l'icosaèdre en décaèdre puis du décaèdre en octaèdre tronqué (ou en cuboctaèdre) est fortement dépendante du métal utilisé.

De manière générale, la préparation de nanoparticules de formes hors équilibre nécessite un contrôle cinétique afin de maintenir une stabilité relative des germes avant la croissance. Ceci passe par la diminution de la vitesse de réduction des atomes en modifiant le mode d'introduction des réactifs mais aussi en agissant sur le pouvoir réducteur de l'agent utilisé. Ce qui permet alors de créer des germes plats ou encore des décaèdres dont la croissance conduit à la formation de particules de morphologies contrôlées par le milieu de synthèse.

2.1.b. La croissance

Après formation du germe, la structure cristalline de la particule est définie [56, 57]. L'étape de croissance correspond à l'augmentation de la taille des particules par réduction de précurseur métallique à la surface du germe. Au cours de cette étape, l'atome métallique va se déposer sur la surface puis diffuser jusqu'à atteindre un site sur lequel se trouvent des atomes de faible coordination (défaut dans la surface, marche atomique, arrête) ou il va s'incorporer. En effet, un atome seul sur une surface parfaite est très fortement instable et va alors migrer en surface de manière à trouver un site lui offrant une coordination plus élevée.

Les germes dits monocristallins vont alors avoir une tendance à croître pour former des particules ayant la forme d'octaèdre, de cuboctaèdre ou de cubes avec différents niveaux de troncature. L'obtention d'une forme particulière et déterminée est fonction de la vitesse d'addition d'atomes métalliques sur les différentes faces cristallines, et le contrôle de la vitesse de croissance des faces cristallines permet donc un contrôle de la forme finale.

Pour ceci, l'utilisation d'agents de surface est très importante : la chimisorption d'un agent de surface va en effet avoir une forte influence sur la forme finale du cristal. Les agents de surface sont utilisés pour leur affinité préférentielle pour une surface d'orientation particulière [9]. L'addition d'un atome sur cette surface nécessite alors la désorption de l'agent de surface. Par conséquent, plus une molécule sera fortement adsorbée, plus la croissance de la surface sera limitée.

L'orientation présentant la plus faible vitesse de croissance sera alors majoritairement présente en surface du nanocristal final. Par exemple, pour un germe de platine présentant une forme d'octaèdre tronqué avec des domaines de surface d'orientation (111) et (100), l'adsorption sélective d'une molécule ou d'un ion sur les faces (100) va entraîner la diminution de la vitesse de croissance de ces faces. Les atomes vont alors se déposer sur les domaines d'orientation (111) et ainsi entraîner l'élargissement des domaines (100) qui seront alors protégés par l'adsorption de l'agent de surface. La forme finale obtenue sera alors le cube exposant des domaines de surface (100). Ainsi l'effet d'un agent de surface peut être considéré sous un point de vue thermodynamique, l'adsorption d'un agent de surface entraînant la diminution de l'énergie libre de surface et donc la stabilisation du cristal.

Un grand nombre de composés peut alors être utilisé afin de stabiliser les surfaces. Les plus courants sont les ions bromures ou chlorures connus pour s'adsorber préférentiellement sur certaines surfaces. Ces ions peuvent venir du sel métallique précurseur ou alors être ajoutés par le biais de sels (KBr par exemple) ou d'agent de surface de la famille des CTAB ou des CTACl (Bromure ou Chlorure de CétyleTriméthylAmmonium) dans lesquels ils agissent comme contre ions. Dans ce dernier cas, l'effet stabilisant est apporté par la chaîne carbonée mais aussi par le contre ion ce qui permet une très large application de ces composés [9].

D'autres agents de surface comme de petites molécules présentant des fonctions acides (citrate), des polymères organiques (PolyVinylPyrrolidone) ou ioniques (polyacrylate de sodium) sont aussi très utilisés.

Bien que les travaux déjà menés aient permis de mettre en évidence certains faits, il reste toujours difficile de bien connaître les mécanismes entraînant la formation de nanoparticules de forme contrôlée. Dans certains cas, il semble que des impuretés présentes dans les réactifs aient aussi une forte influence sur le résultat de la synthèse. Une très faible quantité de molécule semble alors suffire à totalement modifier le produit de la réaction [59].

2.2. Méthodes de synthèse mises en œuvre

Trois méthodes de synthèses colloïdales ont été mises en œuvre en fonction du type de surface visé dans ces travaux de thèse. Les solutions colloïdales sont des solutions liquides (solvant) contenant en leur sein une dispersion homogène de soluté solide finement divisé (de taille inférieure à 100 nm). La méthode microémulsion "water in oil" a été utilisée pour la synthèse de nanoparticules de forme dite sphérique présentant une structure proche de celle des nanoparticules utilisées dans des systèmes électrocatalytiques appliqués (piles à combustible et électrolyseurs par exemple). Les synthèses des objets présentant des orientations préférentielles de surface ont été quant à elles réalisées par des méthodes en phase aqueuse avec ajout d'un agent de surface permettant de modifier la cinétique de réduction du sel précurseur et donc assurant un contrôle de la forme des nanoparticules produites. Malgré le grand nombre de méthodes de synthèses de nanoparticules à forme contrôlée publiées [60, 61, 62, 63], seules deux voies de synthèses orientées ont été appliquées : une mettant en jeu le polyacrylate de sodium (PA) et une autre avec le Bromure de TétradécylTriméthylAmmonium (TTAB) comme agents de surface. Le choix a été motivé par le fait que les conditions de synthèses et les agents de surface utilisés pour favoriser l'obtention d'une forme donnée des nanoparticules métalliques peuvent affecter fortement le comportement catalytique [64]. Dans certains cas par exemple, seul un traitement thermique permet un nettoyage de la surface au prix d'une reconstruction de la nanoparticule vers une forme plus stable [65]. Or, comme nous le verrons plus tard, les deux méthodes choisies permettent un nettoyage chimique des surfaces catalytiques conduisant à l'obtention de mesures électrochimique de qualité.

2.2.a. Méthode de synthèse par microémulsion "water in oil"

Une microémulsion est une phase liquide continue au sein de laquelle une seconde phase liquide non miscible dans le solvant est dispersée et stabilisée par un film interfacial en formant des nanogouttes. Le domaine de taille de la phase liquide dispersée est de l'ordre de quelques nanomètres. Ces systèmes sont composés d'une phase aqueuse, d'une phase organique (apolaire, souvent un alcane comme l'heptane) et d'un tensioactif (présentant une partie hydrophile et une partie hydrophobe). Il a rapidement été établi que l'ajout d'un tensioactif dans un mélange de deux phases non miscible pouvait permettre une solubilité du

composé minoritaire dans la phase continue de solvant [66, 67]. Pour de faibles quantités de tensioactif, celui-ci va se disperser sous forme de monomères et le système restera biphasique, cependant, à partir d'une certaine concentration appelée la concentration micellaire critique, les monomères de tensioactifs vont former des assemblages appelés micelles, directes ou inverses [68]. Dans le cas de dispersion d'un alcane au sein d'une phase aqueuse continue, les micelles se forment avec la partie polaire du tensioactif vers l'extérieur (vers la phase aqueuse) et elles sont alors nommées micelles directes. Dans le cas de la dispersion d'une faible quantité d'eau au sein d'une phase apolaire, les micelles se forment avec la partie apolaire vers l'extérieur et sont appelées micelles inverses.

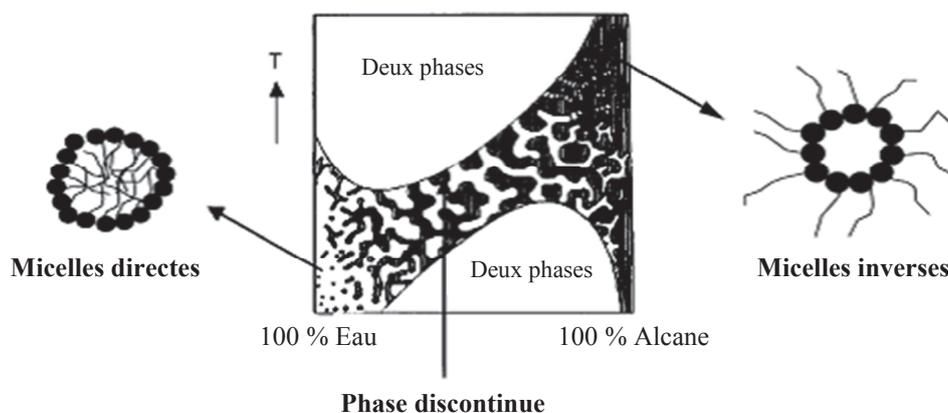


Figure 5: Structure d'une microémulsion en fonction de la fraction de phase aqueuse et de la température pour une concentration fixe en tensioactif [68].

La Figure 5 représente schématiquement l'équilibre du système binaire eau – alcane en fonction de la température. Cet équilibre apparaît donc comme très sensible aux variations de température. Ainsi, une microémulsion "oil in water" sera sensible à une augmentation de la température alors que dans le cas inverse, c'est la diminution de température qui entraîne la destruction des domaines aqueux. Dans les deux cas, le résultat est l'apparition de deux phases distinctes sans dispersion.

Les applications possibles de ce genre de systèmes sont nombreuses et s'étendent de la récupération d'hydrocarbures à la synthèse de nanomatériaux [69, 70]. L'état de microémulsion est thermodynamiquement stable, homogène d'un point de vue macroscopique (milieu translucide) mais hétérogène au niveau microscopique avec la présence de phases discontinues de soluté. La structure interne d'une microémulsion pour des phases et une

température données dépend de la proportion des trois constituants. Un diagramme ternaire est représenté sur la Figure 6, le domaine de stabilité et les structures dépendent des phases utilisées.

Les différentes structures micellaires observables sont très variables allant des micelles sphériques, lamellaires, ou encore cubiques avec la forme directe ou inverse selon la nature du solvant et du soluté [71].

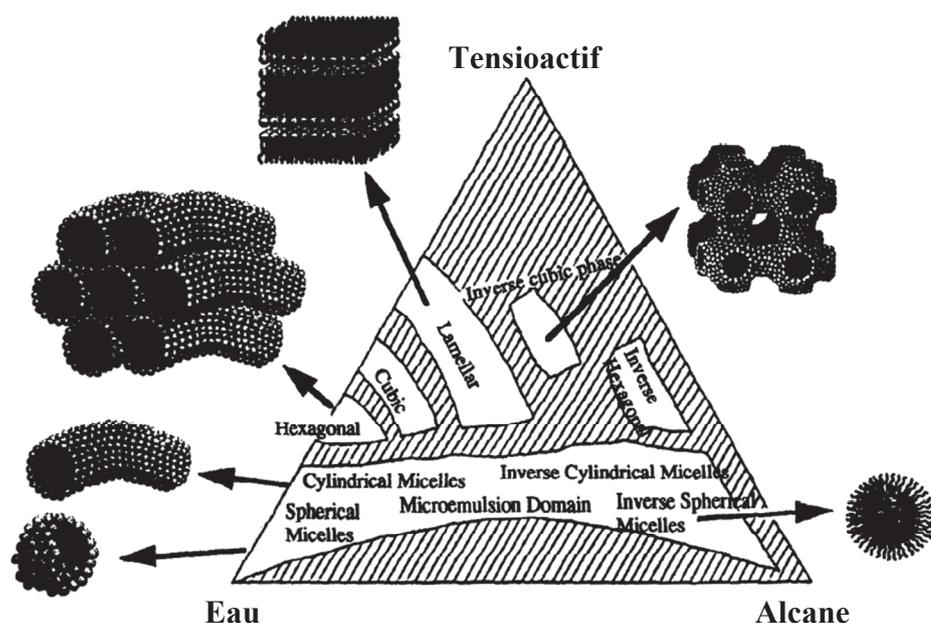


Figure 6: Diagramme ternaire d'un mélange eau-alcane-tensioactif montrant les différentes structures micellaires observables [71].

Dans le cas de synthèses de nanoparticules métalliques, le système "water in oil" (abrégé W/O par la suite) est très intéressant car les sels précurseurs (les ions complexes chloroplatinates par exemple) ainsi que les agents réducteurs couramment utilisés (le borohydrure de sodium ou l'hydrazine par exemple) sont solubles en phase aqueuse. Les nano-gouttelettes d'eau stabilisées au sein de la phase apolaire sont alors considérées comme des nanoréacteurs au sein desquels la quantité de réactif est très faible. La préparation de nanoparticules métalliques dans des systèmes W/O a dans un premier temps été rapportée par Boutonnet et al. [72]. Depuis, un grand nombre d'articles traitent de catalyseurs supportés ou non obtenus par voie W/O [73, 74, 75].

Lors de ces synthèses, une première émulsion contenant le précurseur métallique est mélangée avec une seconde émulsion contenant l'agent réducteur. Les micelles au sein d'une microémulsion sont en perpétuel mouvement ce qui entraîne un grand nombre de collisions. La formation d'un canal entre les deux micelles se produit, qui permet l'échange de matière et donc la réduction du précurseur métallique [75, 76, 77]. Une fois la réduction commencée, le germe créé va croître au cours d'autres échanges inter-micellaires jusqu'à atteindre sa taille finale. L'agent tensioactif utilisé permet alors de stabiliser la particule par adsorption et ainsi d'éviter le phénomène d'agglomération. L'utilisation de co-tensioactif comme des CTAB a aussi été rapportée, permettant alors une meilleure stabilisation des particules formées [77].

Le type de tensioactif utilisé va avoir une incidence sur la cinétique de réduction du précurseur métallique [76, 78]. La solubilité du tensioactif au sein de la phase continue ainsi que l'effet du caractère anionique de certains tensioactifs sont des paramètres importants en termes de cinétique réactionnelle. De plus, d'autres travaux [79, 80] indiquent qu'un changement de phase continue ou de tensioactif permet aussi de modifier la rigidité du film interfacial. Ce paramètre va alors avoir une influence sur la formation du canal micellaire créé lors des collisions entre deux micelles, car plus le film sera rigide et plus la probabilité de création d'un canal sera faible. De plus, l'inversion de courbure de l'interface entre les phases aqueuse et organique permettant la formation du canal sera variable [77]. Un film flexible permettra alors le passage de germe d'une micelle à l'autre et donc la croissance par agglomération.

Pour un système défini, la variation de la quantité de tensioactif va avoir une incidence sur la taille des micelles inverses. Ce facteur est caractérisé par le rapport $n_{\text{eau}}/n_{\text{tensioactif}}$, plus le rapport est faible et plus le nombre de micelles contenues dans l'émulsion sera grand. Ceci va donc entraîner une diminution de la taille moyenne des micelles inverses et donc de la quantité de précurseur métallique contenue dans chaque micelle. De cette manière, il est possible de modifier la taille des particules [70, 75]. Ainsi, des particules de cuivre de taille variable (2 à 10 nm) ont été obtenues en faisant varier le rapport $n_{\text{eau}}/n_{\text{tensioactif}}$ de 1 à 10 [81]. Malgré ces observations, il reste difficile d'affirmer que la taille des micelles a une influence directe sur la taille des nanocristaux produits car le nombre d'atomes formant les particules finales ne peut pas être comparé au nombre d'atomes initialement présent au sein de la

micelle [70], la croissance pouvant également avoir lieu par échange dynamique entre les micelles contenant le précurseur et un germe déjà formé.

Enfin, la nature de l'agent réducteur et le rapport molaire $n_{\text{réducteur}}/n_{\text{précurseur}}$ ont une influence sur la morphologie des particules produites [72]. Les principaux agents réducteurs étudiés dans ce type de méthodes sont l'hydrogène, par bullage, l'hydrazine en phase aqueuse et le borohydrure de sodium. Ces trois réducteurs vont induire des vitesses de réduction différentes. L'hydrazine et le borohydrure de sodium sont de bons réducteurs et la réaction sera quasi instantanée lors du mélange des émulsions. Enfin, le dihydrogène permet une réduction très lente du précurseur métallique. La vitesse de réduction a une influence directe sur la taille des nanoparticules en fin de réaction [70, 79, 80]. La taille finale des nanoparticules va dépendre fortement de la vitesse de nucléation au sein des micelles. De manière générale, plus la nucléation sera rapide et plus les particules présenteront de faibles tailles.

Le nombre de paramètres influents sur le produit de synthèses (température ou rapport des quantités de matière de chaque réactif par exemple) et surtout le nombre de composés utilisables lors de cette synthèse (solvants, tensioactifs, sels précurseurs, agents réducteurs) donnent une idée de la difficulté à maîtriser cette méthode de synthèse. Cependant, une fois les différents paramètres expérimentaux déterminés, cette méthode est parfaitement reproductible et peut être appliquée dans un grand nombre de domaines nécessitant la synthèse de particules très finement divisées avec une distribution de taille assez étroite.

2.2.b. Synthèses de nanoparticules présentant une orientation de surface préférentielle

Un grand nombre de méthodes de synthèse de nano-cristaux permet aujourd'hui le contrôle de la taille et de la forme de nanoparticules. Les méthodes utilisées au cours de ces travaux de thèse nécessitent l'ajout d'un agent de surface afin de stabiliser les particules, dont le rôle diffère légèrement selon la méthode de synthèse utilisée. Deux méthodes ont été utilisées pour la production de nanoparticules de formes cubiques, octaédriques et cuboctaédriques, exhibant respectivement des domaines de surface orientés selon les plans (100), (111) ou une combinaison de ces deux types de domaines.

- **Synthèse en présence de polyacrylate**

La méthode de synthèse dite "polyacrylate" (notée PA) est une des méthodes permettant l'obtention de nanoparticules à formes contrôlées intéressante pour une application à l'électrocatalyse parce que le tensioactif ajouté dans le milieu réactionnel est hydrosoluble et ne présente qu'une faible interaction avec les surfaces de platine. Ceci permet d'effectuer la synthèse en milieu aqueux et un nettoyage aisé des surfaces métalliques, Pour cette méthode de synthèse, le dihydrogène a été choisi comme agent réducteur. La préparation de nanoparticules de platine par réduction par le dihydrogène a été rapporté par Rampino et Nord [82] dans les années 1940. Le principe de cette méthode s'appuie sur la réduction d'une solution de sel de platine de faible concentration (environ 1.10^{-4} mol.L⁻¹) par de l'hydrogène en présence d'un polymère de grande masse moléculaire agissant comme agent de surface.

Cette synthèse fut ensuite étudiée par Henglein et al. [83] qui mirent en évidence l'influence du vieillissement du sel précurseur (K₂PtCl₄) sur la cinétique de réduction. En effet, pour permettre une réduction plus rapide par l'hydrogène, il est nécessaire d'utiliser une solution vieillie dans laquelle les ligands chloro ont été échangés par des ligands aquo par l'intermédiaire d'une réaction d'aquation des ions platinieux. Ceci peut être mis en relation avec les observations reportées sur l'importance de l'échange de ligands pour la formation de nucléi [50, 51]. Un article plus récent indique que la formation de nanocubes de platine se produit lorsqu'un sel de platine PtCl₆²⁻ est utilisé après échange de ligand induit par irradiation UV [84] alors que sans échange de ligand, la formation d'octaèdres tronqués est favorisée.

Cette méthode de synthèse fut aussi très largement étudiée et mise en œuvre par l'équipe d'El Sayed [85, 86, 87, 88, 89] afin de mettre en évidence les facteurs influents sur le produit de synthèse et d'étudier le comportement et la stabilité des nanoparticules [22]. Ces auteurs rapportent la préparation de nanocubes ou de tétraèdres avec de grandes sélectivités en forme (supérieures à 60%) en modifiant le rapport PA/Pt^{II} pour un pH fixé à 7 et l'utilisation de polyacrylate d'une masse moléculaire de 2100. Un rapport de PA/Pt^{II} de 1 correspond à une faible concentration en PA et mène à la formation de nanocubes tandis qu'un rapport de 5 permet la préparation de tétraèdres [85, 87]. Ensuite, l'influence du pH initial de la solution sur les formes obtenues a été étudiée par cette même équipe. Après avoir fixé le pH initial de

la solution à 9, la synthèse de nanoparticules cubiques a été rapportée avec des sélectivités assez élevées et ce indépendamment du rapport PA/Pt (1 ou 5) [89, 90].

Depuis les années 1995, le mécanisme de réduction du platine par H₂ en présence de polyacrylate a été étudié par un nombre croissant d'équipes de recherches, conduisant à des résultats très hétérogènes. Ainsi, Inaba et al. ont présenté une étude sur l'influence de trois paramètres importants que sont la température, la longueur de chaîne du polymère et le rapport PA/Pt [91]. Les résultats indiquent la formation majoritaire de cubes (environ 50%) pour un rapport PA/Pt fixé à 12 et un polymère d'une masse moléculaire de 5100. La température est aussi un facteur important, pour des mêmes conditions opératoires (avec des valeurs du rapport PA/Pt, du pH et de la masse moléculaire du polyacrylate identiques à celles données précédemment), une diminution de la température de synthèse entraîne la formation de nanoparticules présentant des formes moins bien définies avec une distribution de taille large. Lorsque la synthèse se déroule à 60°C, la formation de très petites particules est observée avec des formes irrégulières. A basses températures, les étapes de nucléation et de croissance ne sont pas clairement séparées du fait de la faible vitesse de réduction du sel métallique alors qu'à températures plus élevées, la cinétique rapide de réduction entraîne la formation d'un grand nombre de germes et donc de particules plus petites. Enfin, une étude sur la longueur de chaîne polymérique met en évidence le pouvoir couvrant trop faible d'un polymère de masse moléculaire 2100 entraînant une agglomération des nanocristaux. A l'inverse, l'utilisation d'un polymère plus long (PA 15000) permet la formation de nanoparticules facettées qui présentent des aspérités de surface d'environ 1 à 2 nm pouvant être dues à l'encombrement stérique empêchant une adsorption homogène du polymère sur la surface.

L'équipe de recherche dirigée par Juan Miguel Feliu à l'université d'Alicante a aussi publié un grand nombre d'articles sur les synthèses de nanoparticules de formes contrôlées traitants de la caractérisation électrochimique de surface [92, 93, 94] et l'étude du comportement catalytique [95, 96, 97, 98, 99]. Ces articles présentent des synthèses sélectives de nanocubes, nanooctaèdres ou encore nanocuboctaèdres. La nature du sel métallique précurseur utilisé semble permettre d'orienter les synthèses. Ainsi, la synthèse de nanocubes de platine utilise le sel de platine II (K₂PtCl₄) après vieillissement de la solution et sans ajuster le pH avant introduction d'hydrogène ; un sel de platine IV est en revanche utilisé pour

l'obtention de nanoparticules octaédriques présentant des domaines de surfaces d'orientation (111), ou pour la formation de nanoparticules présentant des domaines de surfaces selon les deux orientations (111) et (100) (octaèdres tronqués ou cuboctaèdres). De manière générale, le rapport PA/Pt est fixé à 5 à l'exception de quelques synthèses de nanocubes de platine. Plus récemment [98, 99], l'influence du temps de dégazage à l'argon ou de bullage à l'hydrogène a été étudiée pour orienter les synthèses vers la production de nanoparticules avec une sélectivité plus importante des formes obtenues. Pour la formation d'octaèdres, le dégazage est réduit à 5 min contre 20 en général et le bullage d'hydrogène à 1 min. La présence d'oxygène dans le milieu de synthèse est supposée modifier la croissance des cristaux entraînant la formation de surface majoritairement orientées (111) avec une faible contribution de (100).

Les différentes observations faites sur les paramètres agissant sur la morphologie des nanocristaux ont permis de faire des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu durant la synthèse. L'étape de nucléation entrainerait la formation de germes tétraédriques ou ayant la forme d'octaèdre tronqué [87, 100]. La croissance se poursuit alors *via* un mécanisme autocatalytique de réduction du sel sur la surface des germes [54, 55]. La formation des différentes formes observées est le résultat de la vitesse de réduction du sel métallique sur les différentes surfaces du platine. De plus, le pH va avoir un effet sur l'agent de surface car le polyacrylate présente des fonctions acides carboxyliques qui vont être dissociées ou non selon le pH imposé pendant la synthèse. Une étude du mode d'adsorption du polyacrylate à la surface de nanocristaux en fonction du pH ou du rapport PA/Pt indique un fort effet de ces deux paramètres sur l'allure des spectres infrarouge obtenus, traduisant différents modes d'adsorption [89]. Cependant, la compréhension fine du mécanisme de formation des différentes formes de nanoparticules n'est pas encore complète. La comparaison entre les différents travaux réalisés est assez difficile car un grand nombre de paramètres entrent en jeu dans ces synthèses. La température, la longueur de chaîne du polymère tout comme le taux d'aquation du sel métallique ne sont pas toujours mentionnées alors qu'ils sont également des paramètres ayant une influence constatée et cette lacune rend très difficile la reproduction de résultats publiés par un autre laboratoire.

- **Synthèse en présence de TTAB**

La multiplication des études sur les synthèses de nanoparticules de taille et de forme contrôlées a permis la mise au point de nouvelles méthodes grâce à la compréhension des mécanismes mis en jeu. Parmi les agents de surface les plus utilisés pour la synthèse de nanocristaux présentant des surfaces orientées, les CTAB sont des molécules intéressantes [9]. Cette famille de tensioactifs correspond à des ammoniums quaternaires présentant trois fonctions méthyles et une chaîne de longueur variable avec un contre ion halogénure (Cl^- pour les CTAC et Br^- pour les CTAB). La préparation en présence de chaînes CTAB ou de CTAC de nanoparticules d'or ou de palladium de taille et de forme contrôlées est déjà largement admise [101, 102, 103]. Les CTAB sont des tensioactifs qui ne présentent qu'une faible interaction avec les surfaces métalliques et évitent donc le blocage de sites actifs. La synthèse de nanoparticules de platine de morphologies contrôlées en présence de C_{14}TAB (aussi noté TTAB, bromure de tétradécyltriméthylammonium) a d'abord été rapportée par Lee et al. [104] en 2006. Cette même équipe a depuis publié plusieurs articles traitants de l'activité des nanoparticules [105, 106] obtenues par cette méthode de synthèse, du comportement du tensioactif et du nettoyage des particules [107, 108]. Ces articles présentent la synthèse de nanoparticules de platine pures sans ajout d'un métal co-réduit avec des morphologies différentes et de grandes sélectivités de taille et de forme. La synthèse d'échantillons présentant de grandes sélectivités en cuboctaèdres (90%), en cubes (70%) ou de nanoparticules poreuses à 100% y sont décrites. Selon la forme désirée, la quantité de sel métallique, le rapport TTAB/Pt ainsi que le mode de réduction doivent être contrôlés. Le principe consiste à mélanger une solution de sel de platine (K_2PtCl_4) de faible concentration (de 1 mmol.L^{-1} à 2 mmol.L^{-1} selon la forme désirée) avec une quantité déterminée de TTAB en phase aqueuse. Lors de cette étape, la formation d'un précipité est observée alors que les deux composés seuls en phase aqueuse sont totalement solubles. Les spectres UV-visible enregistrés avec une solution contenant le sel métallique seul et après mélange avec l'agent de surface indiquent clairement la disparition de la bande d'absorption caractéristique du sel métallique (216 nm) et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 271 nm [104]. Il a été montré dans le cas de synthèses de nanoparticules de palladium en présence de TTAB que le complexe métallique (PdCl_4^{2-}) forme un nouveau complexe après mélange avec la solution de TTAB [103, 109] avec un échange de ligands pour créer un complexe métal-tensioactif de la forme $(\text{TTA})_2\text{PdBr}_4$ qui est lui considéré comme le précurseur métallique. Il est donc

généralement admis dans le cas d'utilisation de chaînes CTAB avec les sels de platine que le même type d'échange de ligands a lieu avant la réduction, ceci permet même le transfert du précurseur dans une phase organique pour certaines voies de préparation [110, 111]. Le mélange réactionnel est alors porté à 50°C afin d'obtenir de nouveau une solution translucide avant de procéder à l'étape de réduction. L'ajout de borohydrure de sodium dans le milieu réactionnel permet la formation des nanocubes à condition que la surpression d'hydrogène dans le réacteur soit bien éliminée alors que l'utilisation d'une faible quantité de NaBH_4 combinée avec un faible débit d'hydrogène dans le volume mort du réacteur permet la formation de cuboctaèdres. Enfin, lorsque l'acide ascorbique est utilisé comme agent réducteur, le produit de synthèse est composé à 100% de nanoparticules dites poreuses. Cependant, ces sélectivités de formes sont aussi présentées comme étant le résultat des variations de pH entraînées par l'utilisation d'un mode de réduction ou d'un autre [104]. Cette assertion est appuyée par l'observation que l'ajout de borohydrure de sodium dans des proportions variables entraîne une augmentation de pH qui se situe entre 9 et 10 alors que l'utilisation d'hydrogène seul va fixer le pH aux alentours de 2 et entraîner la formation de nanoparticules de forme variables. Il a alors été mis en évidence que l'ajout de soude pour mimer l'augmentation de pH lié à la présence de borohydrure de sodium permet d'obtenir des échantillons avec des sélectivités en cubes importantes et ceci en utilisant les conditions citées pour former des cuboctaèdres ou encore une réduction par bullage d'hydrogène. Cependant, la synthèse menant à la meilleure sélectivité en cubes reste la méthode utilisant du borohydrure de sodium comme agent réducteur.

Dans ce cas, la présence de CTAB dans le milieu de synthèse semble permettre une forte diminution de la cinétique de réduction, de plus le domaine de pH basique entraîne une stabilisation du borohydrure de sodium. Ceci permet alors d'assurer un bon contrôle de la cinétique et donc de la croissance de formes présentant des domaines d'orientation (100).

II. Description des protocoles expérimentaux mis en œuvre

1. Nettoyage de la verrerie

Le nettoyage de la verrerie est une étape très importante tant pour les synthèses de matériaux que pour la verrerie utilisée en électrochimie. La présence de particules adsorbées sur le verre peut en effet entraîner une modification des processus de germination et croissances mis en jeu dans les différentes synthèses utilisées. Pour éviter ceci, la verrerie utilisée lors des synthèses est préalablement lavée avec de l'eau régale (1/3 acide nitrique et 2/3 acide chlorhydrique) pour retirer les traces de métaux précédemment synthétisés. En électrochimie, les réactions étudiées sont des réactions de surface, il est donc de première nécessité d'éviter l'adsorption de molécules polluantes à la surface des nanoparticules. Si un composé organique est présent dans la cellule électrochimique, il peut se solubiliser dans l'électrolyte puis s'adsorber à la surface de l'électrode de travail. Dans ce cas, soit la molécule va irréversiblement bloquer un site actif ou alors, si il y a transfert de charge, un pic de courant non désiré apparaîtra. La verrerie utilisée pour les mesures électrochimiques est nettoyée à l'aide d'une solution fortement oxydante. La verrerie est plongée pendant 24h dans une solution acidifiée de permanganate de potassium. Après une journée, la verrerie est rincée par une solution contenant 1/3 d'un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (50/50 v/v) et 2/3 d'une solution peroxyde d'hydrogène. Enfin, la verrerie est abondamment rincée à l'eau MilliQ (18 M Ω .cm, Millipore) bouillante avant d'être stockée en eau.

2. Méthodes de synthèses

Lors de ces travaux, plusieurs méthodes de synthèses ont été utilisées afin d'obtenir des nanoparticules de platine présentant différentes formes et donc différentes orientations cristallographiques de surface. Les défis étaient de fabriquer des échantillons présentant la meilleure sélectivité possible en forme afin d'avoir une orientation de surface préférentielle mais aussi d'avoir les moyens de nettoyer ces nanoparticules des produits organiques généralement utilisés lors de ces synthèses de façon à pouvoir faire les mesures électrochimiques dans de bonnes conditions.

2.1. Synthèses de particules sphériques

2.1.a. Principe

Cette méthode s'appuie sur les propriétés intrinsèques aux microémulsions, c'est-à-dire la formation, de micelles inverses de tensioactif entourant des nanogouttes de phase aqueuse au sein d'une phase continue d'hydrocarbure. Ceci permet ainsi de considérer ces gouttelettes comme des nanoréacteurs et donc d'avoir une certaine maîtrise sur la quantité de sel métallique présent au sein d'une micelle. La méthode consiste en la réduction du sel métallique en phase aqueuse par ajout d'une seconde microémulsion contenant l'agent réducteur. De cette manière, il est possible d'obtenir des nanoparticules métalliques de taille contrôlée avec une distribution de taille assez étroite.

Les différents composés utilisés pour cette méthode sont l'eau ultrapure, de l'heptane comme hydrocarbure et du Brij30[®] comme tensioactif.

2.1.b. Mode opératoire, matériel et méthode

Pour cette méthode, deux réacteurs en Pyrex sont utilisés. Ces réacteurs présentent un double corps permettant de contrôler la température du mélange réactionnel pendant la synthèse car une variation de température peut perturber l'état de la microémulsion et donc mener à un produit de synthèse non désiré. Les proportions de chaque constituant utilisé lors de cette voie de synthèse ont une influence directe sur la morphologie de la microémulsion obtenue. Typiquement, les deux microémulsions sont préparées par mélange de 27,35 ml de n-heptane (99,9 %, Acros Organics) avec 5,60 ml de brij30[®] (Sigma-Aldrich) et 1 ml de phase aqueuse. La phase aqueuse est composée de sel de platine $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,9 %, Alfa Aesar) à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ pour la première émulsion et de borohydrure de sodium à une concentration de $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$ pour la seconde émulsion. Le rapport $n_{(\text{eau})}/n_{(\text{Brij30}^{\text{®}})}$ utilisé s'élève donc à 3,8 et l'agent réducteur a été ajouté en fort excès ($n_{(\text{NaBH}_4)}/n_{(\text{Pt})} = 15$) afin d'assurer une réduction totale de la quantité de platine initialement introduite. Une fois le mélange effectué, les réacteurs sont agités manuellement, la formation d'une microémulsion se traduit par l'apparition d'un milieu translucide macroscopiquement homogène. Les réacteurs sont alors thermostatés à 25°C pendant 20 min afin d'avoir une température stable. Ensuite, l'émulsion contenant l'agent réducteur est ajoutée à la première émulsion sous agitation manuelle. On

observe un changement rapide de la coloration du mélange réactionnel du jaune pâle au noir intense traduisant une réduction rapide du sel de platine. Lors de la réduction, un dégagement gazeux est aussi observé. La réduction est alors poursuivie pendant 30 min en agitant manuellement et en évacuant la surpression de gaz produit. Après 30 min, on n'observe plus de dégagement gazeux indiquant que la réaction de réduction est terminée. Reste alors à récupérer les nanoparticules ainsi formées.

2.1.c. Récupération du catalyseur

Une fois la réduction menée jusqu'à son terme, un grand volume d'acétone est ajouté au mélange réactionnel afin de déstabiliser la microémulsion. Lors de cette étape, une partie du Brij30[®] présent à la surface des nanoparticules formées va se désorber rendant la récupération plus aisée. Il est possible de récupérer les nanoparticules par précipitation/redispersion mais l'utilisation d'une centrifugeuse rend la séparation plus rapide. Le brut de synthèse est alors centrifugé à 12000 rpm pendant 30 min de façon à récupérer un maximum de produit au fond des tubes. Le fond est ensuite dispersé dans un mélange eau/acétone (50/50 v/v) avant une nouvelle centrifugation. Cette étape est répétée trois fois puis, de l'eau MilliQ pure est utilisée pour nettoyer les nanoparticules. Après cinq étapes de nettoyage à l'eau, les nanoparticules sont redispersées dans un faible volume d'eau ultrapure et stockées dans un pilulier propre.

2.2. Méthode PA-H₂

Comme discuté dans la partie bibliographie, la méthode polyacrylate est une voie de synthèse aujourd'hui beaucoup utilisée pour la préparation de nanoparticules de platine présentant des orientations préférentielles de surface. Cette méthode est connue pour être compatible avec une utilisation en électrocatalyse [97, 98] en terme de propreté de surface.

2.2.a. Principe

Brièvement, le principe de cette voie de synthèse consiste en la réduction d'une solution très faiblement concentrée en sel de platine par l'hydrogène en phase aqueuse en présence de polyacrylate de sodium comme agent de surface. La réduction à une cinétique très lente et il est donc primordial de bien contrôler les différents facteurs influençant la réaction

soit la température mais aussi l'exposition de la solution à la lumière qui entraîne une réduction non désirée du sel métallique induite par les rayonnements solaire.

2.2.b. Mode opératoire, matériel et méthode

Les différents articles rapportant cette méthode de synthèse ne précisent pas de manière général la géométrie, le volume ou encore le type de bulleur utilisé lors des synthèses présentées. Deux réacteurs de géométrie et de volume similaire ont donc été utilisés lors de ces travaux. Il semble logique que la forme du réacteur, en particulier la surface d'échange entre l'atmosphère (saturée en hydrogène) et la solution (sel métallique et tensioactif) vont avoir un effet sur la cinétique de réduction du sel de platine et donc sur la morphologie finale des particules formées. Cependant, une étude systématique sur l'effet de la géométrie du réacteur et du bulleur n'a pas été effectuée dans ces travaux. Les réacteurs utilisés durant ces travaux sont quasi cylindrique avec un volume total d'environ 750 ml. Un double corps permet un contrôle de la température durant toute la durée de la synthèse par passage d'un fluide caloporteur. Les réacteurs sont munis d'une entrée de gaz permettant le bullage des différents gaz dans la solution *via* un capillaire plongeant au fond et enfin d'une sortie. Des vanes pointeau permettent de sceller hermétiquement les réacteurs après le bullage des gaz pour la durée de la synthèse afin d'éviter les entrées d'oxygène en cours de réduction.

Différents sels métalliques peuvent être utilisés selon le produit visé. Ainsi, des sels de platine au degré d'oxydation +IV comme K_2PtCl_6 ou $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ (99,9 %, Alfa Aesar) sont utilisés pour la synthèse de nanoparticules exposant une majorité de domaines de surface orientés (111) comme l'octaèdre ou le tétraèdre. Alors que le K_2PtCl_4 (99,9 %, Alfa Aesar) présentant l'ion platineu au degré +II sera quant à lui plutôt utilisé pour la synthèse d'échantillons présentant une orientation superficielle (100). Dans tous les cas, un volume de 250 ml de solution de sel métallique à $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ est préparé par dilution d'une solution mère. Ainsi préparée, cette solution doit être conservée durant 24 à 48h à l'abri de la lumière afin que l'échange de ligands ait lieu. Il est maintenant bien établi dans la littérature que le vieillissement des solutions de sel de platine a une grande influence sur la cinétique de réduction de ce même sel et donc par analogie sur la morphologie des nanoparticules formées. Les solutions métalliques ont toujours été vieilles avant utilisation. Il semble en effet difficile de pouvoir reproduire les synthèses alors que sur la durée de la synthèse, un sel n'ayant pas

encore subi la réaction d'aquation va avoir le temps de commencer l'échange de ligands. La cinétique de réduction du sel sera donc modifiée en cours de synthèse.

Les tensioactifs généralement cités dans les articles sont des acides acryliques ou des polyacrylates de sodium qui sont des polymères. De manière générale, les polyacrylates de sodium de masses molaires 2100 ou 5100 sont utilisés. Toutes les synthèses présentées dans ce manuscrit ont été effectuées en présence de polyacrylate de sodium de 2100 de masse molaire (Fluka). Rapidement, une solution mère de polyacrylate de sodium à 0,1 M exprimé en unité polymérique est préparée la veille de la synthèse afin de laisser le temps aux impuretés de sédimenter au fond du flacon avant de prélever la quantité nécessaire à la synthèse.

La solution de sel métallique est insérée dans le réacteur préalablement lavé et rincé avec de l'eau MilliQ. Ensuite, on ajoute la quantité nécessaire de polyacrylate afin d'avoir le rapport $n_{(PA(Polymère))}/n_{(Pt)}$ désiré en fonction de la forme visé. Le pH de la solution sera alors ajusté si nécessaire par ajout d'une solution diluée de KOH ou de HCl. Une fois le pH ajusté, le réacteur est fermé puis mis en température à 25°C pendant 30 min avant le bullage des gaz. Une fois le milieu correctement thermostaté, de l'argon (Qualité N, Air Liquide) est vigoureusement bullé au sein de la solution afin de dégazer le milieu. Le temps de dégazage peut varier en fonction de la morphologie désirée mais de manière générale, le milieu est désaéré durant 60 min avec un débit d'argon fixé à 280 ml.min⁻¹. L'hydrogène (Qualité N, Air Liquide) est alors bullé à son tour dans le milieu de synthèse pendant une durée de 5 ou 10 min à un débit de 320 ml.min⁻¹. Une fois le temps écoulé, les vannes pointeau sont fermées en commençant par la sortie pour éviter les entrées d'air. La pression d'hydrogène dans le réacteur n'est pas contrôlée mais, doit être proche de la pression atmosphérique. Après avoir soigneusement scellé le réacteur, celui-ci est conservé à l'abri de la lumière sous contrôle de température et sans agitation pendant toute la durée de la synthèse allant de 12 à 24h.

2.2.c. Récupération du catalyseur

A la fin de la synthèse, le réacteur est ouvert pour la récupération du produit de synthèse. Dans un premier temps, un changement de couleur est observé du quasi incolore avant réduction vers des couleurs allant du jaune pâle au doré assez intense traduisant la formation de colloïdes de platine. Ces colloïdes sont protégés par l'agent tensioactif ajouté et

aucune agglomération n'est observée. La formation de particules de couleur grise ou définissable à l'œil nu indique une erreur dans le protocole de synthèse ou la présence d'une pollution initialement dans le milieu de synthèse. Lors de cette synthèse, on ne sait pas exactement la quantité de platine réduit par l'hydrogène et donc le rendement de la synthèse. Toutefois, on observe une dépression dans le réacteur indiquant la consommation d'hydrogène durant la réaction. La présence de sel de platine toujours pas réduit impose de récupérer les échantillons dans des conditions particulières. Dans un premier temps, quelques pastilles de soude sont ajoutées dans le milieu post synthèse afin de stopper la réduction du platine et de faire précipiter les nanoparticules par agglomération. La sédimentation du produit de synthèse a lieu en 24 h. Le surnageant est alors retiré puis, les particules sont redispersées manuellement dans un grand volume d'eau MilliQ. Le nettoyage est alors effectué par de multiples étapes de sédimentation/dispersion dans de l'eau. Lors du nettoyage, il se peut que les particules ne sédimentent plus même après plusieurs semaines. Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter un peu de soude et de recommencer le nettoyage afin de retirer la soude ajoutée. Une fois l'échantillon propre, il sera dispersé dans un faible volume (1 à 2 ml) d'eau et stocké dans un pilulier propre.

2.3. Méthode TTAB

La méthode ici décrite est une méthode plus récente que les deux voies de synthèse précédemment citées. La synthèse de nanoparticules de platine poreuse, de forme cuboctaédrique ou cubique est possible en utilisant cette méthode et surtout, les sélectivités annoncées sont très importantes avec environ 90% de cubes. Pour ces travaux, seule la synthèse de nanocubes de platine a été effectuée.

2.3.a. Principe

Cette synthèse est effectuée en milieu aqueux et met en jeu un tensioactif de la famille des CTAB. Ces agents de surfaces sont utilisés depuis plus longtemps pour des synthèses de nanoparticules anisotropes de différents matériaux comme l'or ou le palladium. Le principe de la synthèse consiste en la réduction d'un sel de platine de degrés d'oxydation +II dont les ligands ont préalablement été échangés par le tensioactif. Ainsi, un sel de K_2PtCl_4 au contact d'une solution de TTAB va entraîner la formation d'un nouveau complexe du type $(TTA)_2PtBr_4$ qui sera ensuite réduit par ajout d'un agent réducteur. L'échange de ligands entre

le complexe métallique initial et le tensioactif a déjà été observé pour des synthèses utilisant des sels de palladium. Une fois les colloïdes formés, le tensioactif va s'adsorber à la surface des particules pour diminuer la vitesse de croissance des faces (100) donc, ici, l'intérêt du tensioactif est double.

2.3.b. Mode opératoire, matériel et méthode

Le réacteur de synthèse utilisé est un flacon cylindrique en Pyrex d'un volume de 20 ml muni d'un rodage. Dans un premier temps, 1 ml d'une solution de K_2PtCl_4 (99,9 %, Alfa Aesar) $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ est mélangé avec 5,9 ml d'eau et 2,5 ml d'une solution de TTAB (Puriss. p.a., Fluka) à $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$. Lors de ce mélange, on observe la formation assez rapide d'un précipité blanc alors que chacune des solutions séparément sont totalement incolore ce qui est en accord avec une réaction d'échange de ligands. Une fois le précipité bien formé, la solution est mise sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique enrobé de verre à une température de 50°C assurée par un bain marie et une plaque chauffante munie d'un système de régulation; de plus, un septum est ajouté pour fermer le flacon. La dissolution du nouveau complexe est alors observée laissant place à une solution translucide de couleur jaune pâle. Le mélange est alors laissé dans le bain marie 30 min pour avoir une température bien homogène. Ensuite, 0,6 ml d'une solution de borohydrure de sodium ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) refroidie dans de la glace sont ajoutés à l'aide d'une seringue *via* le septum. Pendant les 15 premières minutes de réduction, une aiguille est insérée dans le septum pour évacuer le dihydrogène produit par la réaction de décomposition du borohydrure. Contrairement à la méthode "water in oil", le changement de couleur n'est pas instantané indiquant une cinétique de réduction beaucoup plus lente dans le cas de cette voie de synthèse. Après le retrait de l'aiguille, la synthèse est poursuivie à 50°C sous agitation constante pendant six heures. On observe alors une coloration progressive du milieu réactionnel du jaune au marron indiquant la formation des colloïdes de platine.

2.3.c. Récupération du catalyseur

Une fois la synthèse terminée, le brut de synthèse est récupéré par centrifugation. Contrairement aux deux méthodes précédemment décrites pour lesquelles la majorité de l'échantillon est récupéré, cette synthèse ne semble pas produire un échantillon très homogène. Il est donc nécessaire de séparer les différentes particules. Dans un premier temps, le brut est centrifugé pendant 30 min à 3000 rpm afin de faire tomber les plus grosses

particules. Ensuite, le surnageant est centrifugé à 12000 rpm pendant 12 min dans le but de récupérer la fraction contenant les nanocubes. Une fois récupérés, les nanoparticules sont redispersées et centrifugées plusieurs fois afin de nettoyer les surfaces du tensioactif introduit durant la synthèse. Enfin, le fond du tube de centrifugation est dispersé dans un faible volume d'eau MilliQ.

3. Mesures électrochimiques

3.1. Voltammétrie cyclique

3.1.a. Principe

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste en l'enregistrement du courant de l'électrode de travail pendant une variation linéaire et triangulaire du potentiel de cette même électrode. Le signal électrochimique ainsi obtenu est un voltammogramme et est strictement dépendant de l'électrolyte et du matériau d'électrode utilisé. Le montage nécessaire à l'expérience doit être constitué de trois électrodes qui sont l'électrode de travail sur laquelle ont lieu les réactions étudiées, une électrode de référence permettant le contrôle du potentiel de l'électrode de travail et enfin, une contre électrode ayant le rôle de faire circuler les électrons produits ou consommés à l'électrode de travail. De cette manière, l'activité des différentes espèces présentes dans l'électrode de référence reste constante et donc son potentiel sera fixe pendant la durée des expériences. La variation du potentiel de l'électrode de travail (par rapport à la référence) ainsi que le transfert d'électrons entre la contre électrode et l'électrode de travail sont assurés par un potentiostat.

3.1.b. Matériel et méthode

Les expériences d'électrochimie présentées dans ce rapport ont toutes été effectuées en milieu acide sulfurique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ préparé par dilution d'acide sulfurique 96 % (Suprapur, Merck) dans de l'eau ultrapure MilliQ dont la résistivité est de $18 \text{ M}\Omega\text{.cm}$ (Millipore). Le milieu électrolytique est préalablement désaéré par bullage d'azote (Qualité U, Air Liquide)

- **Cellule de mesure électrochimique**

La Figure 7 représente le schéma de la cellule utilisée durant cette étude. La cellule ainsi que tous les éléments utiles sont en verre Pyrex.

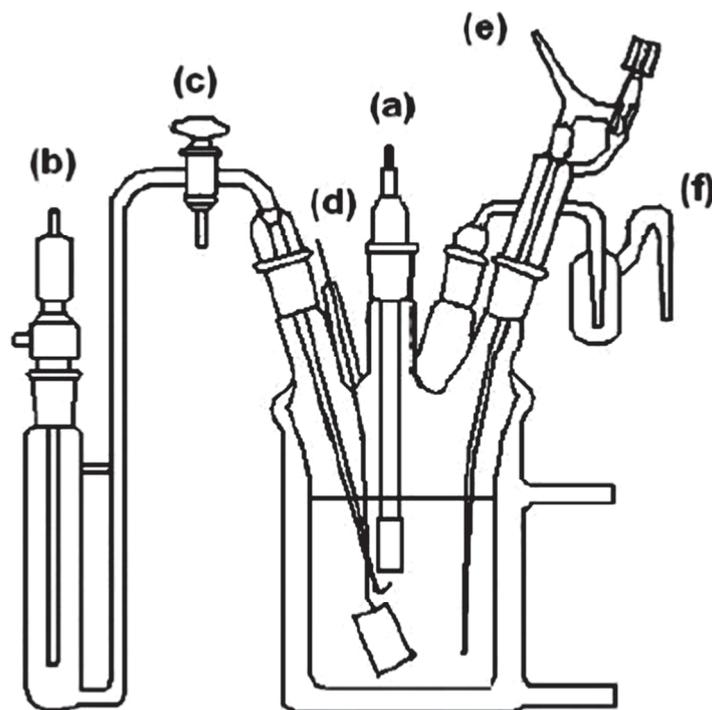


Figure 7: Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes classiquement utilisée pour l'étude des catalyseurs

La cellule électrochimique utilisée présente six rodages afin d'y insérer tous les éléments nécessaires :

- Une électrode de travail (a), composée d'un collecteur en or sur lequel sont déposées les échantillons.
- Une électrode réversible à hydrogène ou encore ERH (b) comme référence reliée à la cellule électrochimique *via* un pont de Luggin (c).
- Une contre électrode (d) faite d'une plaque de carbone vitreux de grande surface.
- Enfin, une quatrième électrode constituée d'un fil de platine peut être utilisée lors d'insertion de l'électrode de travail à potentiel contrôlé.

- Un dégazeur composé d'un capillaire plongeant au fond de la cellule ainsi qu'un bulleur de sortie permettent le passage des différents gaz utilisés au sein de l'électrolyte ou en atmosphère de cellule.

Le potentiostat utilisé lors des expériences de voltammétrie cyclique classique est un potentiostat analogique EG&G PAR Model 362 (Princeton Applied Research) interfacé avec un ordinateur et une carte d'acquisition permettant de récupérer le signal sous format numérique. Tous les potentiels donnés dans ce manuscrit sont rapportés à l'ERH.

- **Préparation de l'électrode de travail**

Avant toutes études, l'électrode de travail doit être préparée. Les conditions de propretés appliquées durant ce travail impose la préparation du collecteur d'or utilisé comme substrat pour les différents échantillons de platine. L'embout d'or est fabriqué à partir d'un fil d'or (99,995 %, Alfa Aesar) dont une extrémité est fondue à l'aide d'une flamme propane/air afin de former une petite boule. La boule est alors emboutie jusqu'à obtention d'une surface quasi plane comme décrit en Figure 8. L'embout est ensuite poli sur une feutrine avec de l'alumine A1 de façon à retirer les pollutions grossières insérées durant la fabrication et à diminuer au maximum la rugosité de la surface.

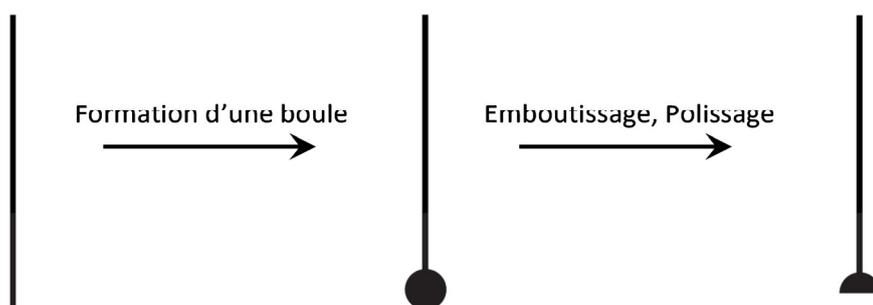


Figure 8: Représentation schématique de la préparation du collecteur d'or pour des mesures électrochimiques.

Avant le dépôt de l'encre catalytique, l'embout est soigneusement trempé à l'aide d'une flamme à hydrogène trois fois dans de l'acide nitrique 68 % (Normapur, VWR) puis dans de l'eau MilliQ afin de retirer les éventuels polluants organiques. Afin de garantir la propreté de la surface de l'or, il est nécessaire de toujours conserver une goutte d'eau à la

surface de l'électrode durant les étapes de transferts au cours desquelles une surface nue serait exposée aux polluants contenus dans l'air.

Afin de vérifier la propreté du collecteur d'or mais aussi du milieu de travail, le voltammogramme du collecteur est tracé avant le dépôt du catalyseur. Ce voltammogramme est très dépendant de la propreté du système. La Figure 9 représente le voltammogramme type d'une surface d'or propre dans un milieu de travail propre. Dans un premier temps, un courant de double couche très faible est enregistré entre 0,05 et 1,3 V/ERH suivie d'une région composée d'un massif de pics correspondant à la formation des oxydes de surfaces. Cette région doit être composée de quatre pics et d'un plateau à plus haut potentiel. Ensuite, pendant la variation négative de potentiel, un simple pic de réduction des oxydes fin et centré est observé à 1,2 V/ERH. Enfin, on retrouve un courant capacitif de très faible intensité.

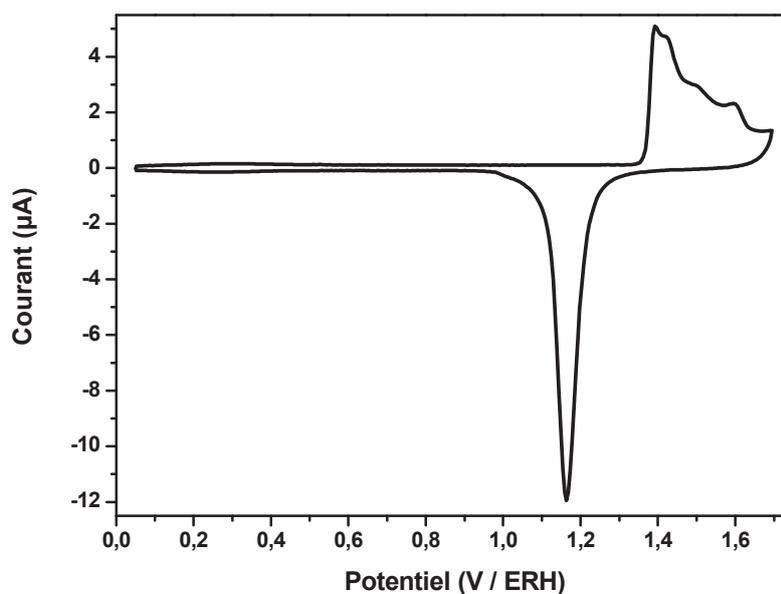


Figure 9: Voltammogramme du collecteur d'or utilisé comme support aux nanoparticules de Pt pour les mesures électrochimiques. H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0.05 \text{ V.s}^{-1}$.

Un courant de double couche plus important, l'apparition d'un pic parasite ou encore une modification de la forme de la zone de formation ou de réduction des oxydes sont autant de preuves de pollution du milieu électrochimique. Tous les résultats présentés dans ce manuscrit obtenus en cellule électrochimique classiques ont été enregistrés sur des surfaces d'or présentant un voltammogramme similaire à celui présenté en Figure 9.

Une fois la propreté du système vérifiée, l'électrode de travail est retirée de la cellule, rincée à l'eau MilliQ puis séchée sous flux d'azote. La quantité nécessaire d'encre catalytique est alors déposée à la surface du collecteur avec une seringue puis séchée sous azote. Une fois le dépôt sec, l'électrode est rincée abondamment avec de l'eau puis transférée dans la cellule avec une goutte d'eau en surface. L'insertion de l'électrode est effectuée sous contrôle de potentiel, typiquement à 0,1 V/ERH à l'aide d'une dérivation avec une quatrième électrode. En effet, l'étude de nanoparticules de formes contrôlées impose une fenêtre de potentiel de travail stricte afin d'éviter la reconstruction de la surface entraînée par l'insertion d'oxygène dans le réseau cristallin du platine. Ainsi, la zone d'étude est définie par une borne inférieure en potentiel fixée à 0,05 V/ERH afin d'éviter la formation de dihydrogène moléculaire à la surface alors que la borne supérieure en potentiel est fixée à 0,8 V/ERH correspondant à la zone de courant capacitif juste avant d'observer la formation des oxydes de surface.

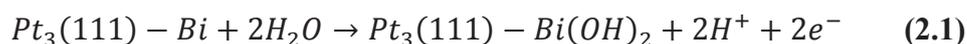
3.2. Caractérisation de la surface exposée par les nanoparticules

3.2.a. Principe

Même si une étude approfondie du profil voltammétrique de la zone hydrogène permet de se faire une idée précise sur le type de surface exposées par les échantillons, une caractérisation de la proportion de domaines bidimensionnels orientés peut être mise en œuvre. Cette technique de caractérisation électrochimique s'appuie sur les différents travaux effectués sur l'oxydation d'adatoms adsorbés sur les différentes surfaces orientées de bas indice de Miller (soit (111), (100), (110)) [112, 113]. Il a dans un premier temps été démontré que des adatoms comme le germanium ou le bismuth peuvent s'adsorber spontanément sur les surfaces du platine. Dans ce cas, le taux de recouvrement peut être contrôlé en fonction du temps d'exposition de la surface du platine avec l'adatome. De plus, les processus électrochimiques mis en jeu avec ces composés sont des réactions dites sensible à la surface, c'est-à-dire que le potentiel de pic (oxydation ou réduction) est dépendant de la structure superficielle du matériau catalytique. Dans le cas du bismuth (+III) sur électrode monocristalline [112], les potentiels d'oxydation sont respectivement 0,61 V/ERH, 0,825 V/ERH et 0,915 V/ERH pour des surfaces d'orientations (111), (100) et (110) respectivement. Il est important de noter que l'adsorption de bismuth à la surface du platine est un phénomène

irréversible même après cyclage électrochimique à plus haut potentiel. Le bismuth apparaît donc comme un bon composé pour déterminer la proportion de domaines bidimensionnels d'orientation (111) par extraction de la charge Faradique associée au pic d'oxydation centré à 0,61 V/ERH. De la même manière, le germanium est aussi un composé ayant la faculté de s'adsorber spontanément à la surface du platine et présente une sensibilité à la structure superficielle [113]. Ainsi, après adsorption de germanium, on observe un pic d'oxydation du germanium centré à 0,54 V/ERH pour des surfaces d'orientation (100) alors que les plans cristallographiques de symétrie (111) présentent un pic à 0,73 V/ERH mais la couche adsorbée n'est pas stable dû à la dissolution du germanium. Enfin, sur des domaines (110), le germanium a une tendance à se désorber rapidement. Ceci indique que le germanium peut être utilisé comme adatome sonde pour la détermination de la quantité de domaines d'orientation (100).

Les réactions mises en jeu dans les processus électrochimiques pour ces deux adatoms ont été discutées, et il est admis que le germanium s'adsorbe sur le platine de manière quadrivalente et échange deux électrons lors de l'oxydation ou de la réduction. Pour le Bi, l'adsorption occupe trois atomes de platine et échange aussi deux électrons lors des réactions redox. Les réactions ayant lieu sur le platine pour ces deux adatoms sont les équations (2.1) et (2.2) [114] :



A partir de ces réactions, on peut en déduire le facteur permettant de corrélérer la charge associée aux processus d'oxydation du Bi et du Ge avec la charge Faradique correspondant à l'adsorption/désorption de l'hydrogène sur les plans d'orientation (111) ou (100) respectivement. Ces valeurs théoriques sont de 0,67 pour le bismuth sur plans (111) et de 0,5 pour le germanium sur surfaces orientées (100). Cependant, les nanoparticules présentent des défauts de surfaces, des atomes de bord de plan et des marches qui peuvent entraîner une légère modification de ces valeurs. Pour pallier à ceci, Rodriguez et al. ont effectué des études sur électrodes à marches présentant des terrasses orientées de longueur variable séparées par des marches atomiques afin de mimer les surfaces rencontrées sur des nanoparticules [93, 114]. Ces études ont permis de déterminer les droites d'étalonnage pour le bismuth et le

germanium. Ces valeurs ont ensuite été appliquées sur des échantillons de nanoparticules avec succès [94, 96]. Les valeurs obtenues par cette méthode sont les suivantes :

$$Q_{Bi} = (0,64 \pm 0,02)Q_{H(111)} \quad (2.3)$$

$$Q_{Ge} = (0,56 \pm 0,03)Q_{H(100)} \quad (2.4)$$

Malgré une légère différence, ces valeurs sont en accord total avec les valeurs théoriques. Lors de la caractérisation de la proportion de domaines bidimensionnels orientés, les valeurs précédemment cités ont été utilisées.

3.2.b. Matériel et méthode

La caractérisation de la proportion de domaines orientés est effectuée sur des nanoparticules propres afin d'éviter tous problèmes de compétition d'adsorption. Le caractère irréversible de l'adsorption du bismuth nous oblige à déterminer dans un premier temps la quantité de domaines d'orientation (100) par adsorption de germanium. Pour ceci, une solution de Ge^{4+} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est préparée par dissolution de GeO_2 (99,99%, Fluka) dans de la soude 1 mol.L^{-1} . L'électrode de travail est alors plongée dans la solution de germanium pendant 5 min sans contrôle de potentiel. Ensuite, cette électrode est rincée puis plongée dans l'électrolyte sous contrôle de potentiel à 0,15 V/ERH et des cycles voltammétrique sont alors appliqués entre 0,05 et 0,6 V/ERH avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de $0,05 \text{ V.s}^{-1}$. L'obtention d'un signal électrochimique stable nécessite trois ou quatre cycles. L'électrode de travail est alors abondamment rincée à l'eau MilliQ puis le profil voltammétrique de la zone est tracé afin de vérifier que l'adsorption de germanium n'affecte peu ou pas du tout la forme de la zone hydrogène. Une solution de Bi^{3+} est ensuite préparée par saturation d'une solution d' H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ par de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (99,9995%, Alfa Aesar). L'électrode est alors plongée dans cette solution pour une durée de 5 min avant d'être rincée et insérée dans la cellule électrochimique à un potentiel de 0,2 V/ERH; des voltammogrammes sont alors enregistrés entre 0,05 et 0,75 V/ERH jusqu'à obtention d'un profil stable. Le genre de profil généralement obtenu est représenté sur la Figure 10.

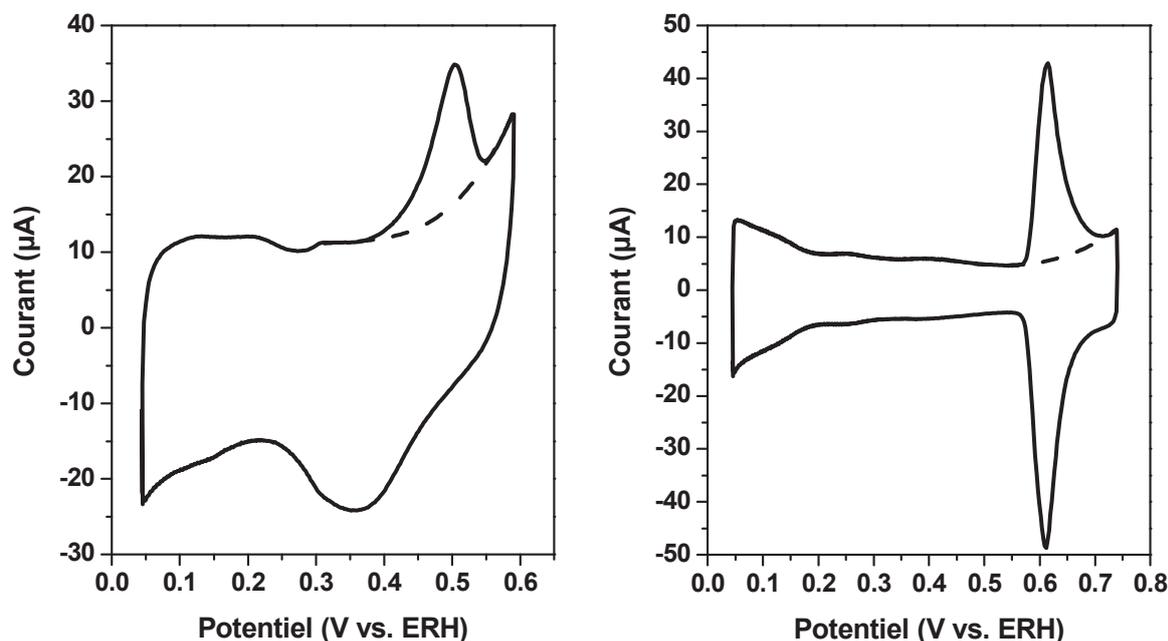


Figure 10: Voltammogrammes obtenus après adsorption de Ge⁴⁺ (a) et de Bi³⁺ (b) pour une surface de Pt présentant les deux types d'orientations cristalline en grande quantité.

Ainsi, la même électrode est caractérisée d'abord par adsorption de germanium puis par adsorption de bismuth. Afin de bien vérifier que l'adsorption de germanium ne modifie pas la surface de nos échantillons, la même expérience a été effectuée avec une nouvelle électrode pour les deux adatoms. Les résultats obtenus sont les mêmes que ceux déterminés sur une seule et même électrode. Lors du calcul, il est nécessaire de retirer le courant capacitif du signal. Pour ceci, une ligne de base est déterminée sur la gamme précédent et suivant le pic d'oxydation. Lors de cette étape, il est possible de faire une légère erreur, mais cela n'excède pas les 5% de différence entre deux mesures. Les courants capacitifs retirés sont représentés en tirets sur la Figure 10.

3.3. CO stripping

3.3.a. Intérêt

L'électro oxydation du monoxyde de carbone est une réaction très étudiée en électrocatalyse, en particulier pour des catalyseurs à base de platine. Lors des expériences de voltammétrie, le CO est utilisé dans deux buts distincts. Dans un premier temps, la très forte

affinité du monoxyde de carbone pour le platine peut être utilisée pour déplacer les pollutions organiques encore présentes à la surface des nanoparticules après nettoyage. Des études précédemment effectuées au sein de notre équipe "*électrocatalyse*" [33] ont déjà démontré que le monoxyde de carbone est une molécule permettant un nettoyage efficace des surfaces de platine. Dans un second temps, une fois la surface propre, la réaction d'électro-oxydation du CO a été étudiée afin d'apporter une certaine compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la réaction. Il est important de préciser que les résultats présentés dans ce manuscrit ont tous été obtenus après un premier CO stripping dit « de nettoyage ».

3.3.b. Méthode

Les expériences présentées dans ce rapport ont été effectuées pour des taux de recouvrement maximum en CO soit une monocouche saturante. Pour ceci, le potentiel de l'électrode de travail est fixé à 0,1 V/ERH et du monoxyde de carbone (Qualité N47, Air Liquide) est bullé au sein de l'électrolyte pendant 5 min afin de saturer l'électrolyte et donc la surface de platine. Durant l'adsorption, un faible courant anodique est enregistré jusqu'à la saturation entraînant un retour à un courant nul. L'électrolyte est alors désaéré par bullage d'azote pendant 30 min. Une variation positive de potentiel est ensuite appliquée jusqu'à 0,8 V/ERH à la vitesse de variation linéaire de 0,02 V.s⁻¹ puis trois cycles entre 0,05 et 0,8 V/ERH afin de vérifier que l'oxydation est totale.

3.4. Infrarouge *in situ*

3.4.a. Intérêt

La spectroscopie infrarouge *in-situ* est une méthode très utile en électrocatalyse car elle permet de déterminer les chemins réactionnels pour différentes réactions et donc d'avoir accès aux mécanismes de ces processus. Dans le cas du monoxyde de carbone, l'intérêt de la spectroscopie infra rouge est de pouvoir déterminer les modes d'adsorption du CO à la surface du platine. L'évolution de l'énergie de liaison carbone platine peut aussi être approximée en cours de réaction. L'acquisition des spectres IR en cours d'expériences doit être suffisamment rapide car l'enregistrement a lieu durant la variation de potentiel, il est donc nécessaire de diminuer la vitesse de variation linéaire de potentiel. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est donc la méthode utilisée car elle permet d'obtenir le

spectre à partir d'une source continue et donc de pouvoir faire plusieurs acquisitions en cours de variation de potentiel. Plusieurs géométries peuvent être utilisées, la réflectance totale atténuée (ATR) et la spectroscopie d'absorption en réflexion sont des méthodes couramment appliquées en électrocatalyse. Dans notre cas, le système est en réflexion sur la surface de l'électrode de travail, ce qui permet d'observer les réactions à la surface du catalyseur et non comme en ATR. En effet, cette dernière méthode permet certes d'obtenir des spectres très propres car la contribution de la couche d'électrolyte n'est pas observée mais le rayon incident arrive par le dessous de l'électrode ce qui impose des films très fins afin de voir les réactions ayant lieu sur le catalyseur.

3.4.b. Appareillage

Les analyses spectroscopiques infrarouges *in-situ* ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS 66V dont la partie échantillon a été modifiée afin de pouvoir accueillir une cellule électrochimique. Afin de ne pas observer le signal du CO₂ atmosphérique au cours des analyses, le système est mis sous vide lors des expériences à l'aide d'une pompe.

Le principe de fonctionnement réside sur l'émission de rayonnement infrarouge à l'aide d'une source continue (Globar) en carbure de tungstène ou de silicium. Ce rayonnement entre alors dans un interféromètre de Michelson composé d'une séparatrice en KBr et de deux miroirs plan, un derrière (mobile) et l'autre au-dessus de la séparatrice (fixe). La séparatrice permet alors de transmettre une partie du signal vers le premier miroir et de réfléchir le reste sur le miroir fixe. Ces mêmes radiations sont alors à leur tour réfléchies sur la séparatrice qui va de nouveau transmettre ou réfléchir une partie de ce signal. Le miroir mobile permet alors d'avoir un certain déphasage entre les deux signaux par augmentation ou diminution de la distance entre la séparatrice et le miroir mobile. Lorsque le miroir mobile est à la même distance que le miroir fixe, le chemin optique est le même pour les deux faisceaux mais, un déphasage va apparaître lorsque le miroir mobile n'est plus à la position d'équilibre. Enfin, les radiations arrivent au niveau du détecteur en se recombinant avec le déphasage (somme constructive ou destructive). Le détecteur utilisé est un détecteur de type MCT (HgCdTe) fonctionnant à très basse température (refroidi à l'azote liquide). Le signal enregistré est un interférogramme correspondant à la variation d'intensité en fonction du déphasage, la

transformé de Fourier de ce signal permet alors d'obtenir la variation d'intensité en fonction du nombre d'onde soit le spectre d'absorption IR.

3.4.c. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée pour les expériences d'infrarouge *in situ* sont spécialement conçues au laboratoire, une représentation schématique est donnée sur la Figure 11. Cette cellule comporte une fenêtre en fluorure de calcium transparente aux rayonnements infrarouge moyen (1000 à 3000 cm^{-1}) à la base. Le montage comporte une contre électrode faite d'un fil d'or de grande surface, une électrode de référence réversible à hydrogène reliée à la solution électrolytique par un capillaire. Enfin, un disque d'or de 8 mm est utilisé comme électrode de travail sur laquelle les nanoparticules sont déposées.

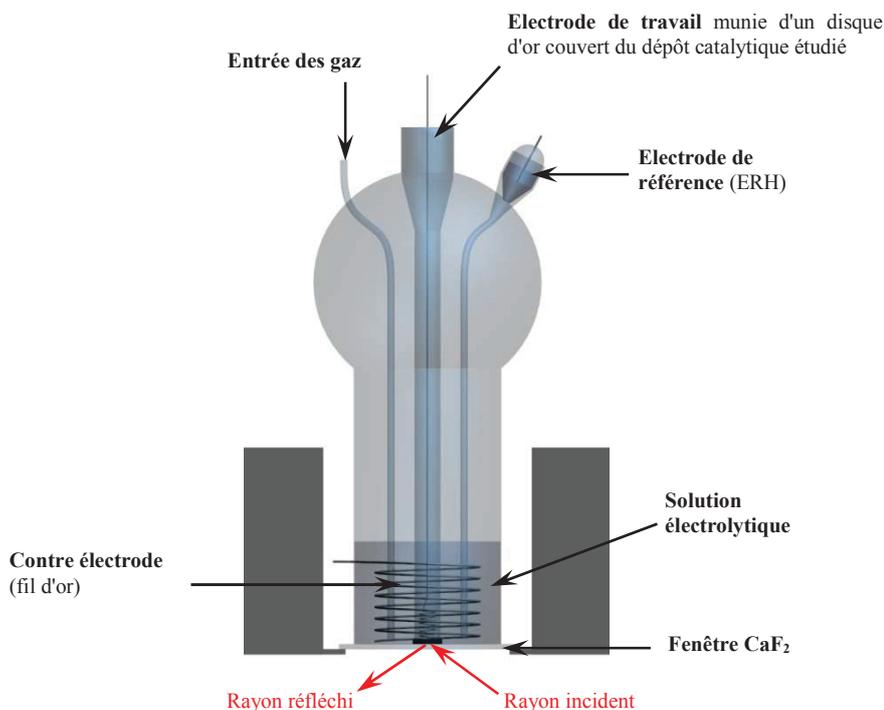


Figure 11: Schéma d'une cellule électrochimique pour l'étude *in-situ* par spectroscopie d'infra-rouge.

La géométrie de la cellule permet de pouvoir plaquer l'électrode de travail contre la fenêtre en CaF₂ pour que le rayonnement infrarouge puisse se réfléchir sur l'électrode en traversant une très faible couche d'électrolyte (d'une épaisseur inférieure à $5\text{ }\mu\text{m}$).

3.5. Nanobalance électrochimique à cristal de quartz

3.5.a. Principe

La nanobalance à cristal de quartz est une technique largement appliquée aujourd'hui dans des domaines très variés nécessitant la détection de faible variation de masse dont le principe s'appuie sur les propriétés piézoélectriques d'un cristal de quartz [115]. Un composé piézoélectrique a la capacité de se polariser électriquement sous l'effet de contraintes de pression sur le cristal, inversement, l'effet piézoélectrique inverse correspond à la déformation du cristal sous l'effet de l'application d'un champ électrique. L'application d'un champ électrique alternatif dans un cristal de quartz entraîne ainsi la vibration de celui-ci à une fréquence définie. L'onde acoustique induite se propage alors dans le volume du cristal et entraîne un mouvement de cisaillement parallèle aux faces de ce dernier. La fréquence de vibration est dépendante de plusieurs facteurs physiques du matériau utilisé dont la masse du cristal ou des composés présents à la surface. Ces observations ont permis de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de tels systèmes dans la détection de polluants atmosphériques ou encore la détermination d'épaisseur de couche déposées. Initialement, les systèmes utilisant cette technique de détection étaient appliqués en phase gaz ou dans le vide avec les deux côtés du cristal dans le même environnement car, il était admis que la pression d'un liquide sur le cristal perturberait la vibration de celui-ci, rendant toutes mesures inexploitable. Cependant, il a été démontré la faisabilité de cette expérience qui a alors ouvert de nouvelles possibilités de mesures en phase aqueuse ou encore *in situ*. Dans le cas d'une application *in situ* de la nanobalance à quartz en électrochimie, la technique est nommée nanobalance électrochimique à cristal de quartz (ou EQCN pour *Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance*). Dans ce genre d'application, un des deux côtés du cristal est en contact avec la solution électrolytique et fonctionne comme électrode de travail alors que le second côté du cristal est au contact de l'air.

3.5.b. Le cristal de quartz

Le type de quartz utilisé dans ces systèmes est le quartz de qualité alpha en raison des bonnes propriétés piézoélectrique de cette phase. Cette phase est un polymorphe dit de basse température par comparaison avec la phase bêta, formé à plus haute température qui ne

présente qu'un faible caractère piézoélectrique. La Figure 12 représente une vue schématique d'une face d'un cristal de quartz généralement utilisé lors de ce travail.

Dans un premier temps, les cristaux sont obtenus par découpe au sein d'un monocristal de quartz selon un angle précis. Les cristaux dits AT-cut sont taillés selon un angle de $+35^{\circ}15'$ par rapport à l'axe optique du cristal. Ceci permet d'obtenir des cristaux ayant un faible coefficient de température aux alentours de la température ambiante. Ceci est vrai pour des applications en phase gaz ou dans le vide, car en phase aqueuse, la température va avoir un effet sur la viscosité du solvant. Il reste donc très important de ne pas avoir de grands changements de température en cours d'expérience.

Ensuite, les deux faces du cristal sont recouvertes d'une mince couche dite d'accroche faite généralement de titane ou de chrome elle-même recouverte du matériau d'électrode en fonction de l'application du cristal. Durant ces travaux, les cristaux sont recouverts d'or permettant une étude électrochimique du platine après dépôt du catalyseur. Il est important de noter que toute la surface du cristal n'est pas recouverte de métal mais seule une surface bien définie. Dans le cas où les surfaces métalliques des deux côtés est différente, l'aire « oscillante » du cristal correspond à la plus faible surface métallique.

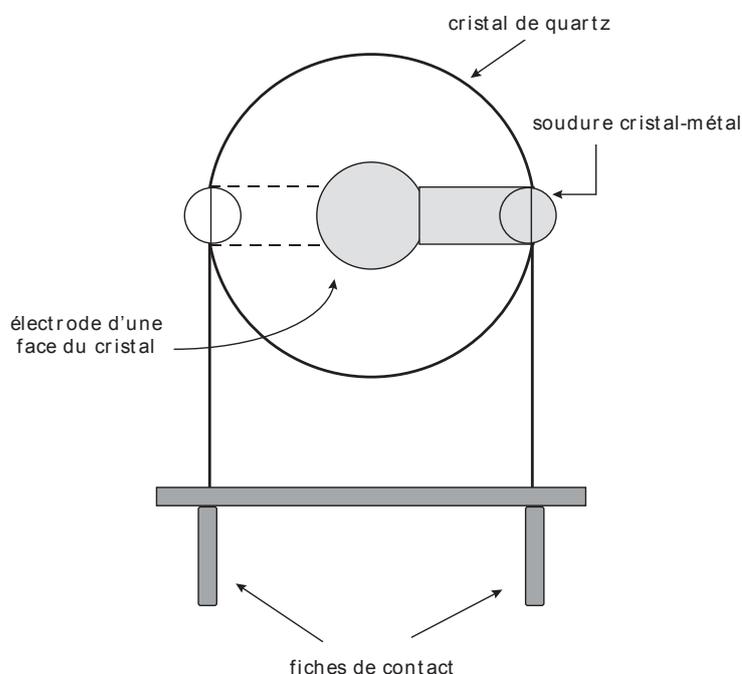


Figure 12: Schéma de la face d'un cristal de quartz généralement utilisé en nanobalance à cristal de quartz.

La Figure 12 représente la géométrie classique d'une électrode de quartz utilisée en EQCN. Le dépôt métallique se présente sous la forme d'un disque et d'une bande métallique permettant le contact électrique. La surface métallique peut alors être facilement obtenue, il est cependant inutile de prendre en compte la surface des bandes car, l'absence d'une même bande de l'autre côté ne permet pas la formation d'une onde acoustique dans cette zone.

3.5.c. Théorie

Les caractéristiques du cristal vont avoir une influence sur la fréquence de vibration de celui-ci. Ainsi, une proportionnalité peut être mise en évidence entre l'épaisseur du cristal et la fréquence d'oscillation selon l'équation (2.5) :

$$e_q = \frac{V_q}{2f_0} = \frac{\lambda_q}{2} \quad (2.5)$$

où, e_q est l'épaisseur du cristal, V_q est la vitesse de l'onde acoustique au sein du cristal, f_0 est la fréquence nominale de vibration et λ_q la longueur d'onde de l'onde vibratoire. Pour un cristal AT-cut, la célérité de l'onde acoustique dans le cristal est de 3340 m.s^{-1} . Cette épaisseur du cristal peut aussi être reliée à la masse du cristal en utilisant l'équation (2.6) :

$$e_q = \frac{M}{d_q A} \quad (2.6)$$

dans laquelle M est la masse du cristal, d_q la densité du quartz ($2,65 \text{ g.cm}^{-3}$) et A la surface du cristal oscillant, typiquement la surface du dépôt métallique sur le cristal. Si on combine ces deux équations, on obtient l'équation :

$$f_0 = \frac{V_q d_q A}{2M} = \frac{V_q d_q}{2m} \quad (2.7)$$

avec $m = M/A$ soit la masse par unité de surface. La surface prise en compte correspond à la surface du dépôt métallique car, l'onde acoustique se propage entre les deux électrodes est, l'amplitude de l'onde décroît à mesure que l'on s'éloigne du centre du dépôt. Ceci indique clairement que seules les variations de masse sur ces électrodes seront mesurées lors des expériences. Ainsi, pour de faible variation de masse sur l'électrode ΔM , une variation de fréquence Δf sera observée correspondant à la masse par unité de surface oscillant ($\Delta m = \frac{\Delta M}{A}$) qui peut s'exprimer suivant l'équation (2.8) :

$$f_0 + \Delta f = \frac{V_q d_q}{2(m+\Delta m)} = \frac{d_q N}{m+\Delta m} \quad (2.8)$$

Si l'on exprime la constante de fréquence d'un cristal de quartz ($N = \frac{V_q}{2}$) dont la valeur est de $1,67.10^5$ cm.Hz, et que l'on résout l'équation en approximant Δm comme négligeable devant m , on peut exprimer la variation de fréquence entraînée par la variation de masse par unité de surface de cristal.

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{d_q N} \Delta m \quad (2.9)$$

Enfin, si on remplace les constantes par leurs valeurs respectives, on obtient la relation (2.10) liant la variation de masse à la variation de la fréquence de vibration du cristal :

$$\Delta f = -2,26.10^{-6}.f_0^2.\Delta m = -C_f.\Delta m \quad (2.10)$$

dans laquelle f_0 est la fréquence de résonance du cristal en Hz, Δm la variation de masse en $g.cm^{-2}$ de cristal et Δf la variation de fréquence observée en Hz. Cette équation correspond à l'expression obtenue par Sauerbrey [116] et indique que plus la fréquence de vibration du cristal est élevée et plus la sensibilité en masse est importante. Cependant, d'autres facteurs non discutés ici peuvent avoir une influence sur la sensibilité du système comme la géométrie du cristal ou encore la vibration dans des modes harmoniques plus élevés.

A titre d'exemple, pour un cristal de quartz AT-cut dont la fréquence de vibration est de 10 MHz vibrant dans le mode fondamental, une variation de masse de $5,5$ $ng.cm^{-2}$ entraînera une diminution de la fréquence de vibration de 1 Hz sachant que pour des systèmes bien isolés, une précision de l'ordre de 0,1 Hz peut être obtenue.

3.5.d. Matériel et méthode

Le dispositif expérimental utilisé durant cette étude est composé d'une cellule électrochimique spécialement fabriquée permettant de placer le cristal sur le côté de la cellule *via* un porte cristal en téflon. Une étude de l'influence de la position du cristal sur le signal obtenu n'indique pas de différence significative selon que le cristal soit sur le côté ou en dessous [117]. L'utilisation de Téflon n'a pas d'influence particulière sur le signal électrochimique et permet de bien nettoyer le système complet.

Dans un premier temps, l'échantillon est déposé sur une des faces du cristal puis séché à température ambiante. Le cristal est ensuite monté sur le porte cristal avec précaution de façon à ne pas le briser ou trop le serrer. L'étanchéité est garantie par des joints toriques (Viton). Ensuite, le porte cristal est assemblé avec la cellule électrochimique. Cette cellule comprend une contre électrode en carbone vitreux, une électrode de référence à hydrogène et un système permettant le bullage de gaz au sein de l'électrolyte.

Le schéma présenté sur la Figure 13 correspond au type de porte cristal utilisé lors des expériences présentées.

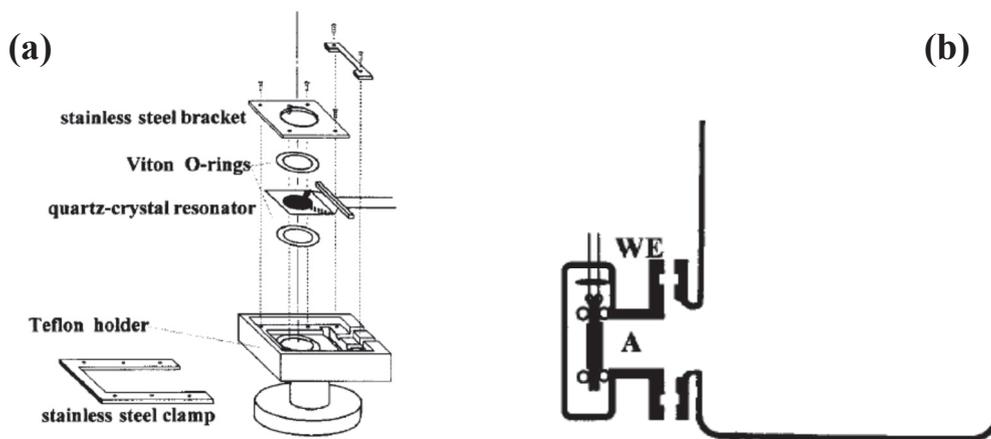


Figure 13: Schéma d'assemblage du porte cristal en téflon (a) et positionnement du porte cristal sur la cellule électrochimique (b) [117].

La cellule électrochimique est placée dans une cage de Faraday afin d'isoler le montage de toutes perturbations électromagnétiques. Ensuite, le potentiostat et l'analyseur de fréquence sont reliés aux électrodes.

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus sur deux systèmes différents qui seront présentés par la suite. Il est important de noter que malgré la simplicité de la technique, il y a quelques impératifs au bon fonctionnement de la nanobalance. La quantité d'échantillon à déposer sur le cristal doit être contrôlée pour ne pas engendrer de variation trop importante de la fréquence de vibration. De plus, l'assemblage du cristal avec le porte cristal peut créer des zones de contraintes sur le cristal qui perturbent gravement le signal. Dans une autre mesure, il est aussi nécessaire d'éviter au maximum de grandes variations de

température malgré l'utilisation de cristaux coupés AT. Ces précautions sont très importantes pour l'obtention de résultats reproductibles avec un faible niveau de bruit en masse.

Le premier système utilisé est composé d'un analyseur de fréquence (PAR, modèle QCM 917) connecté à un potentiostat (PAR, modèle 263A) en seconde voie. Ainsi, le courant à l'électrode de travail est mesuré tout en enregistrant la variation de fréquence du cristal après conversion en +10 -10V. La tension est ensuite transformée en variation de fréquence puis en variation de masse en utilisant la constante de cristal préalablement déterminée pour ce système [118].

Le second montage est constitué d'une nanobalance électrochimique ELCHEMA model-700 dont l'analyseur de fréquence fonctionne différemment du premier système. Avec ce montage, une fréquence différentielle est enregistrée entre le cristal de quartz étudié et un cristal de référence ce qui permet de diminuer le bruit dû aux vibrations environnantes. Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé à l'aide d'un potentiostat ELCHEMA PS305. Enfin, les acquisitions sont effectuées par le logiciel Voltscan 3.0. La conversion entre la variation de fréquence et la variation en masse est effectuée suite à des étalonnages par dépôt en sous tension d'adatoms de cuivre [118].

3.6. Microscopies électroniques

La microscopie électronique a été utilisée dans le but de déterminer la morphologie des nanoparticules préparées. Dans cette partie, les méthodes de microscopie mises en œuvre durant ces travaux vont être brièvement décrites.

3.6.a. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une méthode directe de caractérisation de la taille et de la forme des nanoparticules. Sur le principe, la microscopie électronique fonctionne comme la microscopie optique classique qui met en jeu les interactions entre la matière et la lumière (photons). Cependant, les tailles observées sont beaucoup plus faible (plus faible que la longueur d'onde de la lumière). Afin de les observer, il est donc nécessaire d'utiliser des électrons comme source de lumière. Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission est schématisé sur la Figure 14.

Les électrons sont dans un premier temps produits et accélérés dans le canon à électrons. Plusieurs type de sources peuvent être utilisées en microscopie électronique comme le LaB6, ou encore le FEG qui diffèrent de par l'énergie et la cohérence du faisceau. Une fois les électrons extraits, ils sont accélérés sous l'effet de la tension accélératrice appliquée entre la cathode et l'anode.

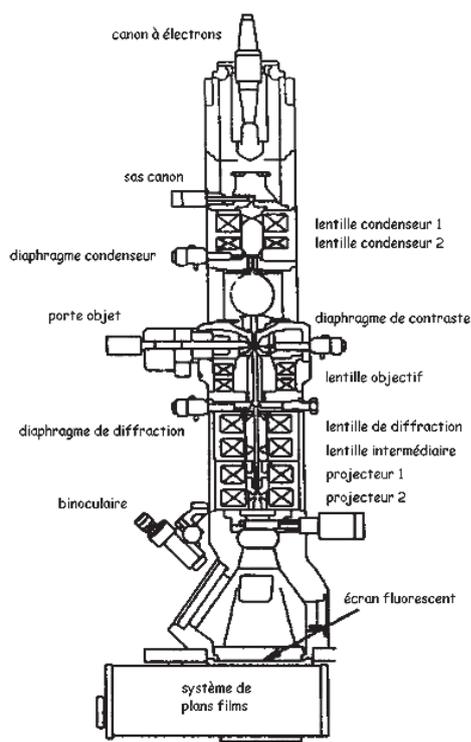


Figure 14: Représentation schématique du mode de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission.

Le faisceau électronique est ensuite focalisé par un ensemble de lentilles électromagnétiques placées dans la colonne du microscope. Ceci permet d'avoir un faisceau cohérent au niveau de l'échantillon et d'éviter toute divergence des électrons.

Ces électrons vont alors traverser l'échantillon avec plus ou moins d'interaction selon l'épaisseur et la densité de la zone traversée. Lors de l'interaction avec l'échantillon, une partie des électrons est transmise et va concourir à la formation d'une image dite en transmission. Cependant, des électrons vont être diffractés par les différents plans cristallins de la matière observée. Ces électrons diffractés sont recombinaés avec les électrons transmis afin d'obtenir des images de microscopie en haute résolution. L'image représentée est alors

une image de la probabilité de présence électronique et donc de l'arrangement atomique même si on ne peut pas dire que l'on observe les atomes à proprement dire.

Le microscope utilisé est un JEOL (200keV) modèle JEM 2100 avec un canon LaB₆ dont la résolution est de 0,19 nm. L'échantillon est préparé par dépôt d'une goutte d'eau contenant les nanoparticules à observer à la surface d'une grille de cuivre carbonée. La grille est ensuite séchée à température ambiante avant d'être introduite dans la chambre d'observation.

3.6.b. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie ou plutôt la topographie d'un échantillon. Cette technique utilise aussi des électrons comme source de lumière mais le mode de fonctionnement est légèrement différent car les électrons ne sont pas transmis par l'échantillon. La formation de l'image résulte donc de la détection des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés par la matière. Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage est représenté sur la Figure 15.

Comme pour la MET, un canon à électrons assure la production d'un faisceau stable en énergie. Ces électrons sont alors focalisés par un système de lentilles électromagnétiques de manière à produire un faisceau très fin. Ce rayonnement électronique percute alors l'échantillon entraînant des interactions entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon. Ces interactions avec l'échantillon donnent alors lieu à la formation de plusieurs types d'émission de rayonnement. Ainsi, l'énergie des électrons incidents peut être en partie transmise aux atomes qui éjectent alors un électron dit électron secondaire. Ces électrons ont une faible énergie et sont émis par les atomes des premières couches atomiques. Une fois collectés, ils permettent d'obtenir une image très précise de la surface car l'émission d'électrons est dépendante de la profondeur de la zone observée. D'autres électrons sont aussi produit par rétrodiffusion élastique des électrons incidents, ce rayonnement d'énergie très importante permet des analyses de contraste de phase pour des matériaux plurimétalliques car l'interaction des électrons incident avec les atomes de l'échantillon dépend du numéro atomique. Enfin d'autres rayonnements sont aussi produit comme l'émission d'électron Auger ou encore de rayons X, mais cela ne sera pas discuté ici.

De manière générale, un MEB classique présente un détecteur d'électrons secondaires et un détecteur d'électrons rétrodiffusés permettant déjà une observation poussée de la topographie de l'échantillon. La collecte de ces électrons secondaires est assurée par l'application d'un champ électrique de faible intensité entre l'échantillon et le détecteur permettant de les dévier sans affecter le rayon incident.

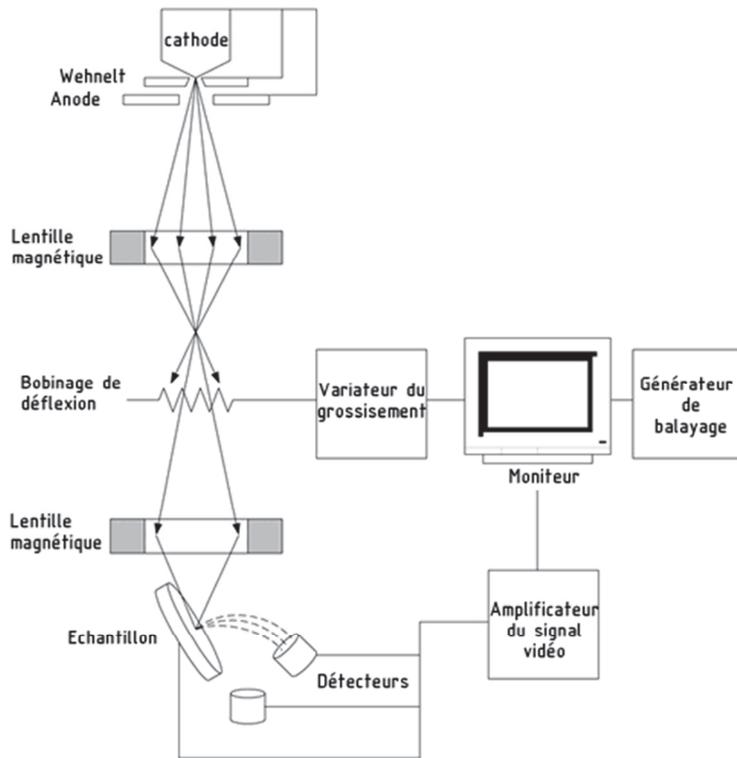


Figure 15: Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

III. Caractérisations physiques et électrochimiques des nanocristaux préparés

Avant de débiter l'étude du comportement électrocatalytique des échantillons, il est nécessaire de bien connaître leur structure. La taille, la forme et l'état de surface de ces échantillons doivent notamment être correctement caractérisés. Plusieurs méthodes de caractérisations ont donc été utilisées afin d'obtenir les informations désirées.

Dans un premier temps, la microscopie électronique en transmission sera utilisée de manière à estimer la taille et à visualiser les formes principales des nanocristaux synthétisés. Cette méthode permet d'accéder rapidement aux caractéristiques morphologiques des échantillons mais aussi d'approximer l'orientation superficielle des nanoparticules.

Dans un second temps, des méthodes électrochimiques de voltammétrie cyclique permettant l'étude du profil de la zone hydrogène, ou la caractérisation de la proportion de domaines orientés par oxydation de dépôts en sous tension d'adatoms métalliques seront utilisées afin de déterminer précisément la structure superficielle des nanoparticules préparées.

Une détermination la plus précise possible des caractéristiques morphologiques des nanoparticules est de première importance de manière à relier les observations faites sur le comportement catalytique avec la structure des échantillons et donc à mettre en évidence les mécanismes mis en jeu dans la réaction étudiée.

1. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique est un outil permettant une étude rapide de la morphologie générale des échantillons. Les images présentées ont toutes été obtenues en mode champs clair, c'est-à-dire que les particules observées forment des projections dont le contraste est plus élevé que le fond continu gris causé par le film carboné de la grille. Le contraste de l'image dépend de la nature des éléments traversés par le faisceau mais aussi de l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, les nanoparticules apparaîtront en niveau de gris sur un fond continu en fonction de leur épaisseur. Enfin, le niveau de gris permet aussi d'obtenir des informations sur le niveau de troncature des objets.

1.1. Conditions d'étude et influences sur l'image

En raison de la faible quantité observée au sein des échantillons, la caractérisation des matériaux s'appuie sur l'hypothèse que les synthèses conduisent à une homogénéité de taille et de forme des nanoparticules. De manière générale, plus la quantité d'échantillon déposée sur la grille sera importante et plus l'observation sera difficile. De plus, les échantillons doivent être préalablement nettoyés avant observation de manière à éviter la présence résiduelle de l'agent de surface qui gêne énormément l'obtention d'une image claire. En effet, la présence d'un composé organique (surtout dans le cas du polyacrylate) en grande quantité sur la grille entraîne la formation d'un film de carbone sous le faisceau électronique. Ce film rend alors l'image très floue et l'observation quasi impossible.

D'un autre côté, la présence résiduelle de tensioactif permet d'éviter l'agglomération des particules au sein des échantillons. Cette agglomération augmente à mesure que les surfaces sont propres et rend alors la quantification de taille et de forme très difficile. Cependant, la caractérisation par microscopie électronique à transmission reste une méthode plus rapide que les méthodes électrochimiques, et nécessite une moindre propreté.

1.2. Nanoparticules obtenues par W/O

La Figure 16 représente une image MET obtenue pour l'échantillon préparé par la voie microémulsion "water in oil" précédemment décrite, il sera par la suite nommé Pt-WO.

Pour obtenir cette image, le brut de synthèse a seulement été préalablement dilué dans l'acétone sans nettoyage plus poussé. En effet, lorsqu'un protocole complet de nettoyage des nanoparticules est appliqué, l'observation et l'analyse des images n'est plus possible à cause de la forte agglomération observée.

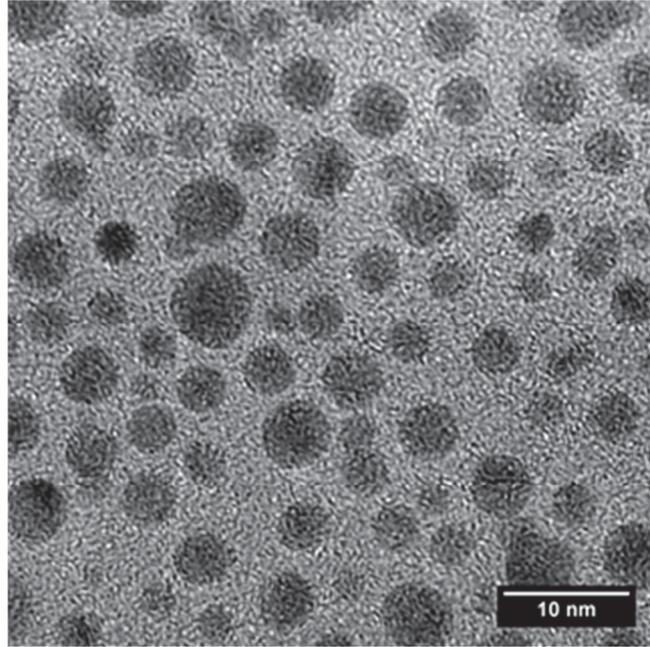


Figure 16: Image MET d'un brut de synthèse obtenu par la méthode microémulsion "water in oil".

Sur ce cliché, les projections observées sont majoritairement de forme circulaire : cette méthode de synthèse conduit à la formation de nanoparticules de platine de forme quasi sphérique. La taille de ces nanocristaux varie de 2 à 6 nm avec une taille moyenne de 4 nm ce qui est cohérent avec les observations précédemment faites pour ce genre de synthèse. La récupération de cet échantillon s'effectue après de multiples étapes de centrifugation. Les plus petites particules sont donc séparées des autres et la dispersion de taille est rendue plus étroite. Cependant, après nettoyage, le comptage n'est plus possible. Enfin, les particules observées ne semblent pas présenter de faces ou d'angles bien définis ce qui indique que la surface de ces objets ne doit pas être composée de grands domaines orientés mais plutôt d'une surface fortement hétérogène avec la présence de domaines de cohérence de très petite taille séparés par des défauts cristallins.

1.3. Nanoparticules obtenues par PA-H₂

La méthode de synthèse utilisant le polyacrylate de sodium comme tensio-actif a été appliquée pour la préparation d'échantillons présentant des orientations préférentielles. L'objectif était ici de disposer d'échantillons de particules présentant des formes définies comme le tétraèdre, l'octaèdre, l'octaèdre tronqué, le cuboctaèdre ou encore le cube.

1.3.a. Nanoparticules d'orientation préférentielle (111)

Les particules d'orientation préférentielle (111) sont supposées présenter des formes tétraédriques et octaédriques avec différents niveaux de troncature. Les images MET de moyenne et haute résolution représenté en Figure 17 proviennent d'un échantillon de particule de platine obtenu par réduction d'une solution de platine (+IV) par de l'hydrogène en présence de PA2100 avec un rapport polymère/Pt égal à 5. Pour obtenir ces formes, le pH du milieu de synthèse a été fixé à 7. Cet échantillon sera nommé par la suite Pt-PA1. Il est important de noter que cette synthèse a été effectuée plusieurs fois et a mené à chaque fois à des échantillons ayant une morphologie similaire. Obtenir une telle reproductibilité de taille et de forme est un excellent résultat. Enfin, le même produit de synthèse a été obtenu indépendamment du fait que le sel précurseur soit H_2PtCl_6 ou K_2PtCl_6 indiquant que la présence de potassium n'a pas d'influence sur les nanoparticules produites.

La Figure 17a correspond à une image de moyenne résolution de l'échantillon Pt-PA1. Cette image montre un fort taux d'agglomération des nanoparticules de platine, ce qui rend l'observation difficile. Tous les échantillons de nanoparticules de platine obtenus par une méthode utilisant le polyacrylate comme tensio-actif ont présenté le même taux d'agglomération lors des études en microscopie électronique à transmission. La majorité des projections observables est de forme rhomboédrique ou triangulaire avec des angles et bords bien définis ce qui indique la formation de particules facettées. En projection 2-D, une forme octaédrique "déposée sur le côté" donnera un losange alors qu'un tétraèdre conduira à la formation d'une image triangulaire. Le cas d'un octaèdre projeté en 2-D selon son axe principal (permettant alors la formation d'une projection carrée) est ici écarté car la probabilité pour un octaèdre de se poser sur une de ses pointes semble très faible. La taille de ces projections se situe entre 10 et 12 nm pour les octaèdres (mesurée selon l'axe principal de l'octaèdre) et à environ 7 nm pour les tétraèdres observés.

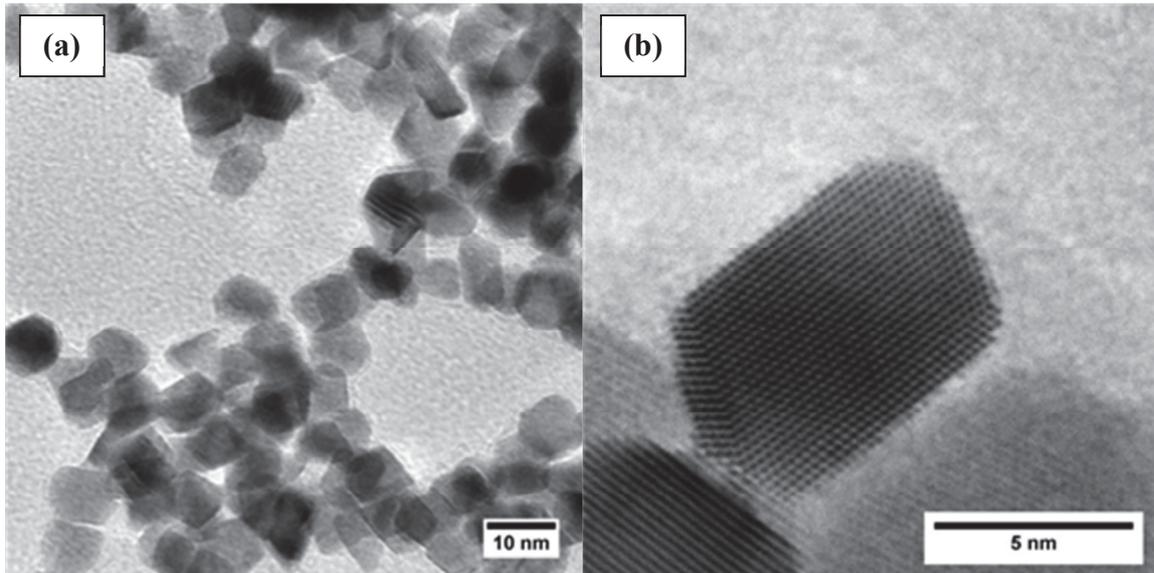


Figure 17: Image MET de moyenne résolution (a) et haute résolution (b) de l'échantillon Pt-PA1.

La Figure 17b correspond à l'image de MET haute résolution d'un octaèdre de platine issu de la même synthèse. Cette image de résolution atomique est très intéressante car l'octaèdre observé présente des faces non symétriques. La figure de diffraction obtenue sur cette zone de l'image (non présentée) indique des distances de 0,227 nm et 0,195 nm correspondant respectivement à des plans de famille (111) et (200). Les angles relevés entre les raies sont compris entre 54 et 70 ° ce qui valide de la présence de surfaces (111) sur les faces et (100) au niveau des troncatures des coins de l'octaèdre. Cette forme est ici observée selon l'axe de zone [110]. L'observation d'une majorité de projections rhomboédrique pour cet échantillon est en accord avec la présence majoritaire de surface (111). Sur les faces, la présence de défauts cristallins de surface comme des marches atomiques est visible. Les pointes de la majorité des octaèdres ne semblent pas être totalement formées ce qui indique un certain niveau de troncature des nanocristaux. Sur cet échantillon, peu d'octaèdres parfaits ont été remarqués. Ceci ne signifie pas qu'il n'y en a pas car, le fort taux d'agglomération des particules ne permet pas d'obtenir facilement et en grand nombre des images de cristaux isolés. De plus, l'étude des clichés obtenus indique que l'agglomération semble survenir entre faces de la même orientation ce qui ne permet pas de bien définir les formes.

1.3.b. Nanoparticules d'orientation préférentielle (100)

L'échantillon présenté dans ce paragraphe a été obtenu par réduction par de l'hydrogène d'une solution de platine au degré d'oxydation +II en présence de PA2100 avec un rapport polymère/ Pt^{II} = 1 et en ajustant le pH à 7. La formation de nanoparticules cubiques a aussi été rapportée par réduction de ce même précurseur mais pour un pH basique ajusté à 9 [89, 90]. Cependant, les essais menés au cours de nos travaux en utilisant les conditions décrites dans ces articles se sont toujours soldés par un échec en termes de forme des nanoparticules obtenues. Il est important de souligner que le protocole de vieillissement du sel métallique est primordial pour le bon déroulement de cette synthèse, la vitesse de réduction du sel métallique étant fortement dépendante du processus préalable d'aquation. Ainsi, à pH 9, cinq jours sont nécessaires pour réaliser la réduction complète du précurseur non vieilli est alors qu'une seule journée est nécessaire lorsque le sel métallique est préalablement vieilli plusieurs jours, la cinétique de réduction va alors avoir une incidence sur la structure du produit de synthèse. Cet échantillon sera par la suite référencé comme Pt-PA2, correspondant à la seconde voie de synthèse utilisant le PA comme tensio-actif.

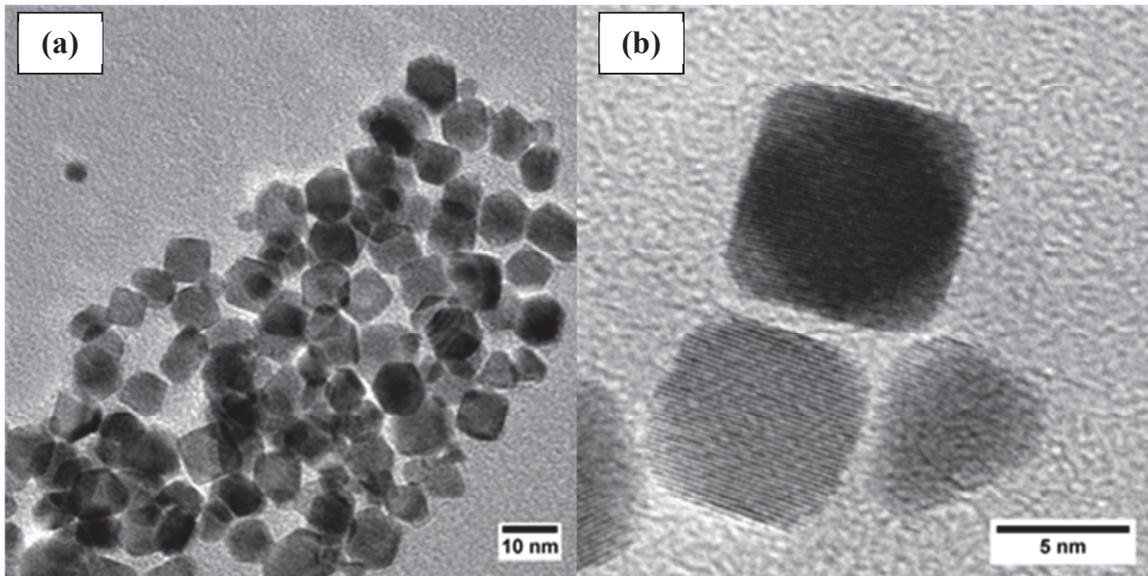


Figure 18: Images MET moyenne résolution (a) et haute résolution (b) de l'échantillon Pt-PA2.

La Figure 18 montre des images MET caractéristiques de l'échantillon obtenu en suivant le protocole de synthèse décrit précédemment. A nouveau, la reproductibilité de la synthèse a été vérifiée sur plusieurs échantillons et s'est avérée très satisfaisante.

La Figure 18a permet de mettre en évidence que l'échantillon PA2 conduit aussi à un fort taux d'agglomération des nanoparticules, ce qui pose des problèmes d'observation de l'échantillon similaires à ceux soulevés précédemment. Cependant, l'agglomération apparaît légèrement moins importante dans cet échantillon et l'adsorption face à face est moins flagrante. Dans le cas présent, le faible ratio polymère/Pt^{II} utilisé lors de la synthèse a permis d'effectuer des analyse MET des bruts de synthèse sans nettoyage préalable avec une bonne résolution, même si une gangue organique enveloppant les particules est visible. La présence résiduelle de tensioactif à la surface a permis une moindre agglomération des nanoparticules. Cependant, le faible ratio polymère/Pt^{II} a aussi induit la formation de quelques petites particules. Les étapes de nettoyage par sédimentation appliquées par la suite permettent une séparation efficace des plus petites particules. Sur cette image, les projections observées présentent un grand nombre de formes différentes de celles obtenus lors des synthèses précédentes. Ainsi, les projections 2-D sont bien souvent beaucoup plus proches du carré que du losange. De manière générale, des projections carrées sont associées à la présence de cubes posés sur une des faces. La sélectivité en formes cubiques semble assez faible pour cette synthèse (inférieure à 30%) mais, aucun octaèdre n'a été observé dans le produit de synthèse. La taille des particules, déterminée comme étant la longueur de l'arrête du cube, est plus petite que pour l'échantillon Pt-PA1 et se situe majoritairement entre 8 et 10 nm. L'image haute résolution (Figure 18b) présente une projection carrée correspondant à un cube observé selon l'axe de zone [001] et dont les plans (200) diffractent ($d = 0,2 \text{ nm}$ à 90°) ce qui permet de valider la présence en surface de domaines orientés (100). Enfin, les coins du cube présenté en Figure 18b apparaissent en niveau de gris ce qui indique un certain niveau de troncature des nanocristaux. Ceci est en accord avec l'hypothèse de la croissance initiale d'octaèdres tronqués avec diminution de la vitesse de croissance des faces (100). Cependant, l'observation de projections triangulaires dans le produit de synthèse permet aussi d'envisager la formation initiale de tétraèdre. D'un point de vue thermodynamique, un tétraèdre est une forme stable car son énergie de surface est minimisée par une exposition maximale de domaines (111). La croissance de ces germes mènera donc à la formation de ces particules.

1.3.c. Nanoparticules d'orientation mixte

Pour la préparation de cet échantillon, le challenge consiste soit à conserver la forme d'équilibre des nanoparticules au cours de leur croissance (octaèdre tronqué) ou alors de produire des cuboctaèdres. Ces deux formes géométriques sont très proches, le cuboctaèdre correspond à la forme obtenue suite à la croissance préférentielle d'un octaèdre tronqué dont la vitesse de croissance des domaines (111) est légèrement plus rapide que celle des domaines (100). Autrement dit, le cuboctaèdre est une forme située entre l'octaèdre tronqué et le cube. Selon le niveau de troncature, les proportions de faces d'orientations (111) et (100) vont différer.

Les images MET représentatives de l'échantillon présenté en Figure 19 correspondent au produit de la réduction d'une solution de platine (+II) par de l'hydrogène en présence de PA2100 avec un rapport polymère/Pt(+II) de 1. Pour cette synthèse, le pH de la solution n'est pas ajusté, la valeur obtenue est donc aux alentours de 9, l'échantillon sera nommé Pt-PA3 par la suite. Ce protocole de préparation peut être modifié, et il est aussi possible d'obtenir des échantillons similaires avec un rapport polymère/Pt(+II) de 5. Cependant, pour des raisons de facilité de nettoyage, l'utilisation d'une moindre quantité d'agent de surface est préférable.

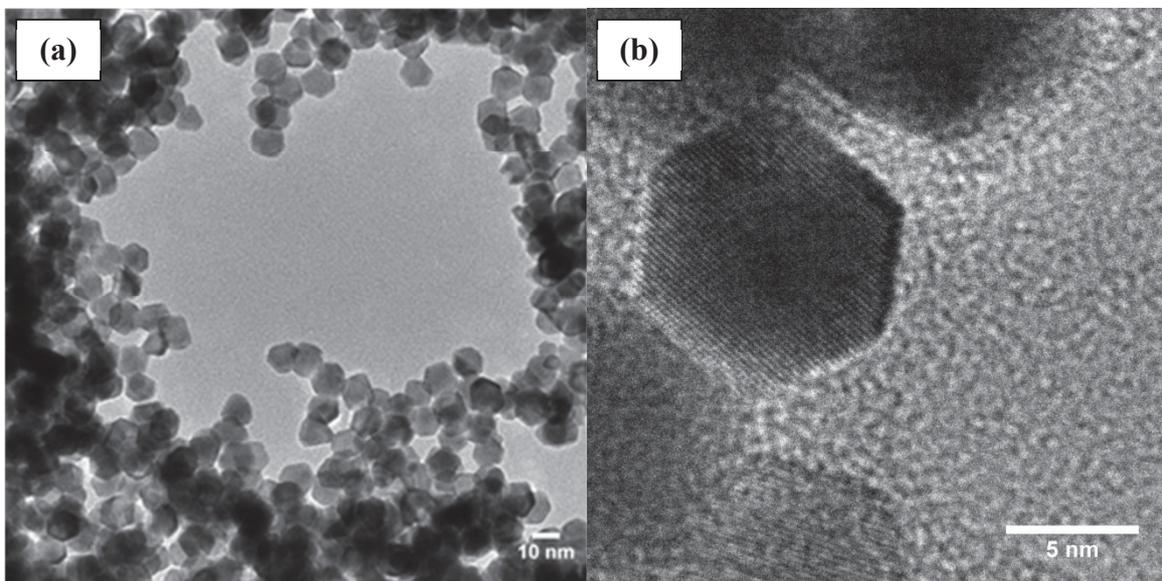


Figure 19: Images MET en moyenne résolution (a) et haute résolution (b) de l'échantillon Pt-PA3.

La Figure 19a présente une image moyenne résolution de l'échantillon Pt-PA3, sur cette image, le grand nombre de projections de formes hexagonales est remarquable (> 70%). Tous les hexagones observables ne sont pas réguliers et symétriques ce qui peut être dû soit à des formes différentes soit à des angles d'observation différents. Ces projections peuvent être attribuées à la présence de cuboctaèdre ou d'octaèdre tronqué dans le produit de synthèse, selon leur orientation sur la grille. Une étude HAADF ou en microscopie électronique à 3-dimensions permettrait de bien définir les formes produites lors de la préparation mais ce type de technologie n'a pas été appliqué pour ces travaux. La taille des particules produites est comprise dans une gamme étroite entre 8 et 10 nm (selon la plus grande dimension) comme pour l'échantillon Pt-PA2. Dans ce cas, le changement de pH (de 7 à 9) semble permettre la diminution de la vitesse de croissance des domaines (111) ou à l'inverse permettre l'augmentation de la vitesse de réduction du précurseur sur les faces d'orientations (100) ; en effet ce genre de formes est préférentiellement obtenu lorsque les deux types de surfaces présentent des vitesses de croissances similaires. Le changement de mode d'adsorption du polymère sur le platine en milieu basique (observé par El-Sayed et al. [89]) peut être la cause de la modification de morphologie du produit final. La photographie à plus fort grossissement d'une belle projection hexagonale présentée en Figure 19b indique que l'agglomération est favorisée entre faces bien définies une fois l'agent de surface retiré (ici avec la particule située en bas à gauche de l'image).

1.4. Nanoparticules obtenues par TTAB

Les images MET présentées sur la Figure 20 ont été obtenues pour des nanoparticules de platine préparées *via* la méthode préalablement décrite en présence de TTAB comme agent de surface et par réduction par ajout de borohydrure de sodium. Cet échantillon sera nommé Pt-TTAB.

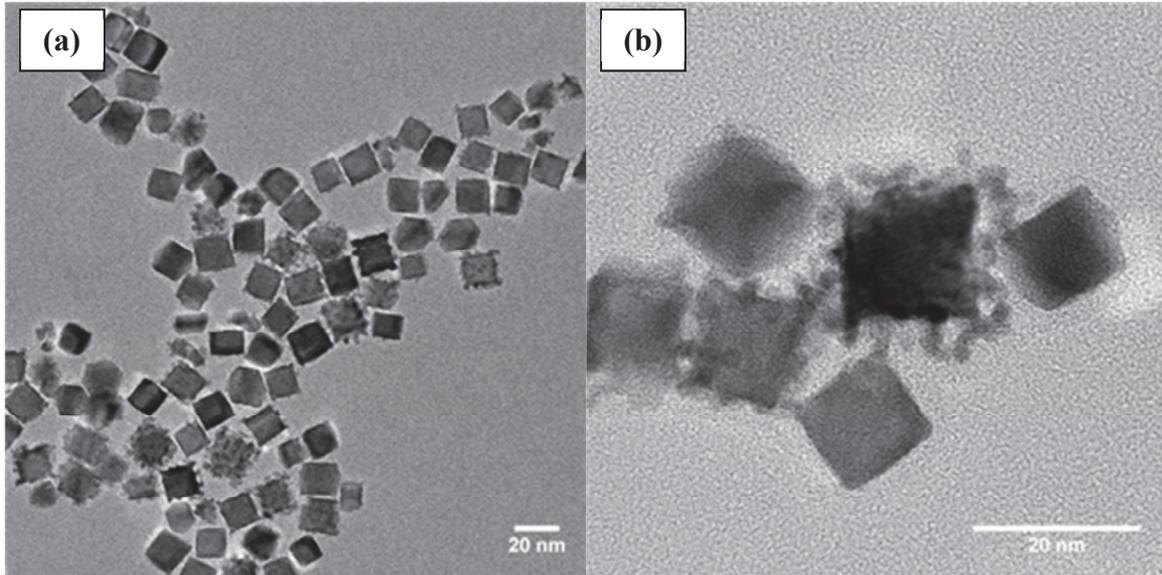


Figure 20: Image MET moyenne résolution (a) et haute résolution (b) de l'échantillon Pt-TTAB.

Sur ces images, un grand nombre de projection carrée ou rectangulaire est observable, dont l'analyse conduit à une taille moyenne d'environ 12 nm (en considérant l'arrête des cubes). Comme précédemment expliqué, les projections carrées sont représentatives de la formation de nanoparticules de forme cubique dont l'orientation cristalline de surface correspond à des domaines (100), les rectangles peuvent être attribués à des particules exposants des domaines (100) mais dont la longueur est plus grande selon une des directions de l'espace. Cependant, contrairement à la synthèse effectuée en présence de polyacrylate de sodium, les cubes produits ne présentent peu voir pas du tout de troncature ce qui laisse présager un fort taux d'orientation superficielle. Ces images montrent aussi la présence de très petites particules de formes non définies, dont la taille, de l'ordre du nm ou moins, ce qui laisse penser qu'il s'agit de nucléi. En effet, l'étude des clichés haute résolution semble indiquer qu'il s'agit bien de particules et non de protubérances sur les faces. De plus, de tels objets ont été observés de manière isolée à partir des bruts de synthèse, ce qui semble indiquer un processus d'agglomération de ces petites particules sur certaines plus grosses particules au cours des étapes de nettoyage. La présence de ces petites particules a été observée pour chaque synthèse effectuée alors que les articles relatant la préparation de ces nanocristaux ne rapportent en aucun cas leur formation [104, 105, 106]. Ceci peut s'expliquer par une mauvaise séparation des étapes de nucléation et croissance au cours de la synthèse. Il est important de noter que dans le cas des synthèses précédemment décrites (microémulsion

"water in oil" et PA), la quasi-totalité des échantillons est récupérée alors que pour cette synthèse, des étapes de séparation des particules sont nécessaires. Ceci traduit une certaine hétérogénéité dans le produit de synthèse, composé de particules de taille et de forme différentes. Une première étape de centrifugation permet le retrait des plus grosses particules ; puis une seconde étape de centrifugation est effectuée pour décanter les particules dans les gammes de taille et de forme visées. La proportion réelle de nanocubes dans le brut de synthèse n'a pas été étudiée au cours de ces travaux mais la quantité de matériau non récupérée semble assez importante cependant, après centrifugation la forme majoritaire (hors petites nanoparticules) est le cube et ceci avec une très forte sélectivité. L'image haute résolution (Figure 20) ne permet pas d'obtenir la résolution atomique sûrement à cause de la présence résiduelle d'agent de surface adsorbé sur les nanoparticules.

1.5. Discussion des résultats obtenus par la microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique permet dans un premier temps d'étudier la morphologie générale des catalyseurs préparés en termes de taille et de forme mais aussi d'homogénéité des synthèses. Lors de ces observations, la taille des nanocristaux a été approximée car, pour des particules de formes contrôlées, la définition de la taille reste délicate ; contrairement au cas de particules « sphériques » où le diamètre est une bonne estimation de la taille, dans le cas de nos particules à formes présentant des angles définis, différentes caractéristiques géométriques peuvent être représentatives de la "taille" : arrêtes, diagonales, etc. De plus, l'hétérogénéité de forme rencontrée pour certains échantillons ne permet pas d'obtenir une distribution de taille représentative. Ainsi, pour un octaèdre, la longueur correspondant au plus grand axe est mesurée, il en est de même pour les projections hexagonales. Enfin, pour les cubes, la longueur correspondant à l'arrête du cube est prise en compte. La forte agglomération des nanocristaux après nettoyage est aussi un facteur empêchant une détermination précise de la distribution en taille mais aussi en forme. Seules des tendances ont été extraites à partir des clichés de microscopie.

1.5.a. Taille des cristaux

Les nanoparticules présentant la plus faible taille sont les particules préparées par la voie microémulsion "water in oil". Cette voie de synthèse a conduit à l'obtention de nanoparticules d'environ 4 nm de diamètre avec une distribution de taille étroite comprise entre 2 et 6 nm. Ce domaine de taille est cohérent avec les résultats déjà obtenus sur des catalyseurs préparés par cette voie de synthèse [73, 74, 96].

De manière générale, les particules préparées en présence de polyacrylate de sodium ont des tailles comprises dans une gamme assez restreinte entre 8 et 12 nm. L'échantillon d'octaèdre conduit aux valeurs de tailles les plus élevées, mais dans ce cas, la longueur du plus grand axe des octaèdres a été mesurée. Les formes menant aux tailles les plus faibles sont le cube et le cuboctaèdre, avec des valeurs de l'ordre de 8-10 nm. Ces valeurs de tailles sont supérieures à celles mesurées sur l'échantillon Pt-WO, cependant, la formation de faces bien définies entraîne nécessairement une augmentation de taille.

Enfin, les nanoparticules préparées par voie TTAB présentent des tailles un peu plus élevées comprises entre 10 et 14 nm pour les plus grosses avec une moyenne située à 12 nm, les petites particules observées ne sont pas prises en compte dans ce résultat. Dans ce cas, l'hétérogénéité du produit de synthèse peut être mise en cause. Il serait peut-être nécessaire de mettre en place une méthode de séparation plus adaptée. Il est aussi possible que toute la procédure de préparation ne soit pas exactement décrite dans le protocole de synthèse. Ainsi, une étape de "digestion" comme l'Ostwald "ripening" (ou digestion d'Ostwald) pourrait permettre une diminution de la proportion de petites particules au profit des plus grosses. Cependant, le développement de ce type de technique nécessite une étude plus poussée sur la synthèse elle-même ce qui n'est pas le but de ces travaux.

1.5.b. Forme des nanoparticules

La forme des nanocristaux a été déduite à partir de projections en deux dimensions. Durant ce travail, les projections de formes rhomboédriques ont été associées à la présence d'octaèdres, les projections carrées à des cubes, les projections triangulaires à des tétraèdres et enfin les projections hexagonales à la présence d'octaèdres tronqués. Même si plusieurs études valident ces hypothèses [5, 33, 56, 119], les niveaux de gris observés sur certaines

images présentées semblent aussi indiquer la formation de formes non définies comme des plaques carrées ou triangulaires.

En termes de formes, les échantillons produits présentent des morphologies très différentes ce qui permet alors d'avoir des structures superficielles variables d'un échantillon à l'autre.

L'échantillon préparé par voie microémulsion "water in oil" présente des nanoparticules quasi sphériques. Ces particules n'indiquent pas de faces bien définies, ce qui laisse prévoir une très faible orientation de la surface. Ce type de nanoparticules correspond à la morphologie classiquement observée pour les électrocatalyseurs supportés généralement utilisés au sein des électrodes de PEMFC.

Les autres méthodes de synthèse développées dans cette thèse ont conduit à des échantillons composés de particules non sphériques avec un contrôle relatif de la forme et de la taille pour chaque synthèse, de manière reproductible. Ceci est déjà un résultat important puisqu'il va permettre d'avoir à disposition des objets présentant à l'échelle nanométrique différentes orientations cristallines de surface et d'étudier leur comportement électrochimique. Ainsi, l'échantillon présentant une grande proportion d'octaèdre ou de tétraèdre (Pt-PA1) doit exposer une majorité de domaines de surface d'orientation (111), alors que les échantillons composés de cubes (Pt-PA2 et Pt-TTAB) sont supposés présenter des domaines de surface d'orientation (100). Enfin, la formation d'octaèdres tronqués ou encore de cuboctaèdres (Pt-PA3) doit conduire à une mixité de surfaces (111) et (100).

Le taux d'orientation des nano-surfaces est alors fortement dépendant de la sélectivité des synthèses mises en œuvre. La méthode PA permet la formation de particules présentant des formes, cependant, la faible sélectivité observée surtout pour les cubes risque d'entraîner une diminution de la proportion de domaines orientés (100) alors que pour la méthode TTAB, c'est la présence de petites particules qui est suspectée de diminuer le taux d'orientation globale de l'échantillon car ces particules présentent une très grande surface spécifique en comparaison avec les cubes de taille plus importante.

Des méthodes de caractérisations électrochimiques doivent alors être mises en place de manière à obtenir les caractéristiques réelles des surfaces des échantillons étudiés. Contrairement au MET, l'électrochimie permet d'avoir accès à la structure superficielle

moyenne des échantillons étudiés. Lors de ces études, seules les surfaces qui sont électrochimiquement actives seront caractérisées ce qui va alors permettre de relier le comportement catalytique avec la structure de surface des échantillons.

2. Caractérisations électrochimiques

2.1. Caractéristiques de la zone hydrogène

Avant de décrire les voltammogrammes correspondant aux objets de platine provenant des méthodes de synthèse présentées précédemment, il est nécessaire de rappeler les caractéristiques du signal électrochimique enregistré en milieu acide sur des électrodes de platine et surtout l'influence des paramètres structuraux sur ce signal. Cette partie sera principalement focalisée sur le profil de courant de la zone hydrogène.

2.1.a. Signal voltammétrique du platine en milieu acide

La voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel reste à ce jour la méthode la plus simple et la plus rapide pour avoir accès aux caractéristiques de surface des catalyseurs étudiés. Cette technique permet de mesurer la surface active ou spécifique des catalyseurs mais aussi de déterminer l'arrangement cristallin de surface.

Le voltammogramme d'une surface polycristalline de platine obtenu en milieu acide (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) est représenté en Figure 21. Le signal observé sur cette figure est considéré comme une référence et est largement connu dans le domaine de l'électrocatalyse.

Lors de la variation positive de potentiel, le courant enregistré dans la gamme de potentiel de 0,05 à 0,45 V est attribué à la réaction de désorption de l'hydrogène selon la réaction (3.1), puis, le faible courant constant enregistré entre 0,45 et 0,8 V correspond au courant capacitif de double couche. L'oxydation de la surface du platine est observée pour des potentiels supérieurs à 0,8 V (réaction (3.2)). Lors de la variation négative de potentiel, un pic de courant attribué à la réduction des oxydes de surface (réaction (3.3)) est observé avec un maximum de pic situé vers 0,75 V. Enfin, le courant enregistré à partir de 0,45 V correspond à l'adsorption d'hydrogène sur le platine selon la réaction (3.4).

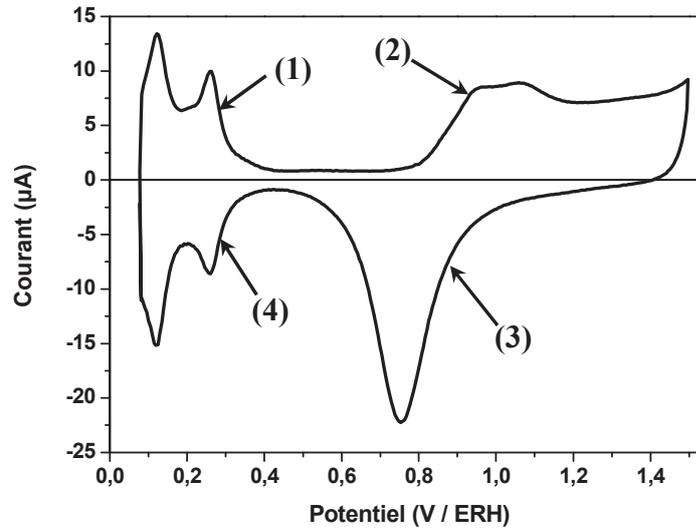
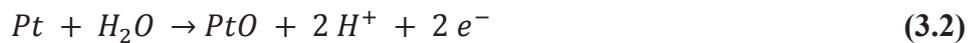


Figure 21: Voltammogramme d'une surface polycristalline de Pt en milieu support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, à $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.



La forme du voltammogramme ainsi que la position des pics de courant dépend non seulement du matériau étudié et de sa structure superficielle, mais aussi de l'électrolyte support utilisé. Dans cette étude, l'intégralité des travaux a été effectuée en milieu acide sulfurique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Lors de la mesure de la surface active du catalyseur, la charge associée au phénomène d'adsorption/désorption de l'hydrogène est intégrée. Cette valeur permet alors le calcul de la surface active en utilisant la valeur de charge standard de $210 \mu\text{C.cm}^{-2}$ généralement admise pour la désorption d'une monocouche d'hydrogène adsorbée sur une surface polycristalline [120]. La charge correspondant aux oxydes (formation ou réduction) ne peut pas être considérée pour la surface active car le type d'oxydes formés dépend de la limite supérieure de potentiel.

2.1.b. Influence de la structure superficielle sur le profil de la zone hydrogène

La forme de la zone hydrogène, en termes de multiplicité de pics et d'intensité relative est fortement dépendante de la structure de la surface exposée. Deux paramètres importants, l'arrangement cristallographique de surface, c'est à dire la coordination des sites réactionnels, et la contribution de l'hétérogénéité de ces surfaces vont avoir une influence sur le profil de zone H. En effet, les nanocristaux vont exhiber à leur surface un mélange des trois plans cristallographiques de bas indice de Miller et une densité importante de défauts de surface.

- **Orientation cristalline de surface**

Depuis les travaux menés sur la fabrication de surfaces monocristallines propres, l'étude du signal électrochimique de ces orientations dans différents milieu électrolytique a permis d'apporter une meilleur compréhension du comportement électrochimique du platine. Le profil de courant enregistré dans la zone de potentiel correspondant à la zone hydrogène donne une mesure des interactions entre le site d'adsorption et l'adsorbat, ici l'hydrogène. Les interactions entre les espèces adsorbées sont aussi à prendre en compte. Une bonne approche du problème consiste à considérer chaque pic constituant le signal comme un état d'adsorption particulier, une isotherme d'adsorption peut alors être attribuée pour un état d'adsorption donné [121, 122]. Chaque état d'adsorption va alors correspondre à des sites de coordination propres, le potentiel de pic peut alors être directement corrélé avec une certaine orientation cristalline.

L'étude des surfaces monocristallines permet d'illustrer ce fait car les signaux électrochimiques obtenus pour les différentes surfaces de bas indice de Miller sont très différents en termes de position, de multiplicité et d'intensité de pic. Les voltammogrammes de la zone hydrogène pour ces surfaces sont présentés en Figure 22 [123].

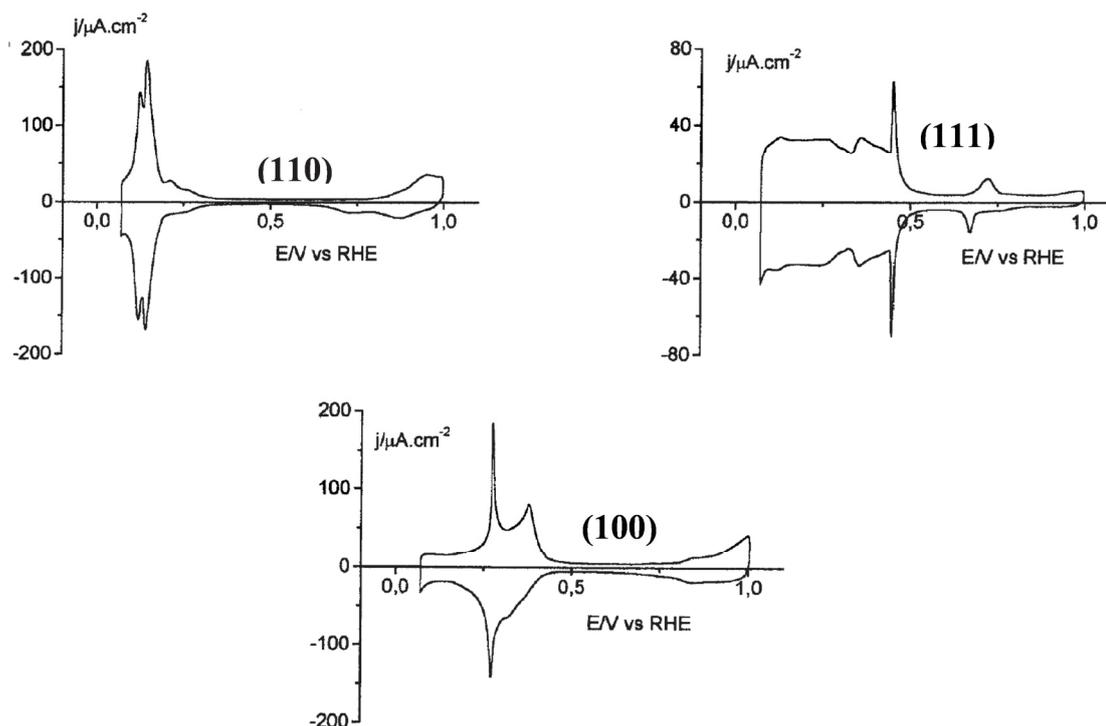


Figure 22: Profils de zone hydrogène obtenus en milieu support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les surfaces monocristallines de bas indices de Miller [123].

Ainsi, le voltammogramme d'une surface d'orientation (110) présente un pic intense et réversible qui peut aussi être dédoublé pour un potentiel d'environ 0,12 V correspondant à l'adsorption/désorption d'hydrogène. La contribution du courant au-delà de 0,2 V est négligeable. Un monocristal d'orientation (111) présente un voltammogramme plus complexe. Le signal enregistré pour des potentiels inférieurs à 0,3 V correspond à l'adsorption/désorption réversible d'hydrogène tandis que le signal dans la gamme des potentiels supérieurs à 0,3 V est quant à lui attribué à l'adsorption/désorption d'anions sulfates et hydrogensulfates sur les domaines (111). Enfin, le plan d'orientation (100) présente une multiplicité de pics entre 0,25 et 0,5 V, constituée de deux pics principaux à 0,26 et 0,37 V correspondant à la réaction d'adsorption/désorption d'hydrogène. L'intensité relative des différents pics dépend de la méthode de préparation du monocristal et en particulier de l'étape de trempe qui a une influence sur la densité de défauts de surfaces. Une trempe en milieu réducteur (eau saturée par H_2) permettra d'exacerber la contribution à haut potentiel (0,37 V), la rendant majoritaire. Ces pics sont donc attribuables à la désorption de l'hydrogène sur des domaines d'orientation (100) de tailles différentes, les contributions à

hauts potentiels sont attribuées aux domaines d'orientation (100) présentant un ordre à grande échelle [121].

- **Hétérogénéité des sites de surface**

Le signal électrochimique enregistré dans le cas de surfaces de platine polyorientées correspondra alors à la somme des contributions des différents plans de bas indice de Miller à la surface mais aussi de l'hétérogénéité des sites superficiels. En effet, le modèle d'adsorption de l'hydrogène sur les surfaces met en jeu une contribution des interactions entre les espèces adsorbées [94, 121, 124]. Ainsi, les pics observés sur les surfaces monocristallines sont très fins car les états d'adsorption sont très bien définis. Dans le cas de ce type de surfaces, l'affinement du signal peut être interprété en termes d'interactions attractives entre les espèces adsorbées. Cependant, l'introduction de défauts de surfaces ou encore la formation de surfaces présentant une forte hétérogénéité de sites va entraîner une diminution des interactions attractives qui se traduit alors par l'élargissement des pics de la zone hydrogène [94, 124]. Ceci peut aussi être interprété en termes de différence d'énergie des états d'adsorption pour des sites hétérogènes. Les surfaces polycristallines ou encore les nanoparticules présentent couramment des pics assez larges en accord avec ces observations. Ainsi, la largeur des pics enregistrés donne une estimation de l'homogénéité des sites de surface des nanoparticules préparées. Le premier pic de la zone hydrogène situé à environ 0,12 V est généralement attribué à une orientation superficielle (110) mais aussi à la désorption d'hydrogène sur les sites au voisinage hétérogène comme les marches ou coins entre les domaines orientés [94]. De la même manière, l'homogénéité des domaines d'orientation (100) a une influence sur le pic à environ 0,27 V. Dans le cas d'une face bien définie, la charge sera transférée en majorité à des potentiels supérieurs à 0,3 V alors que la diminution de la taille des domaines entraîne l'augmentation de l'intensité du pic à 0,27 V. Ce dernier a donc été attribué aux sites d'orientation (100) isolés ou aux sites situés sur des domaines (100) mais au voisinage de marches ou de défauts [94, 121]. L'introduction de défauts de surface entraîne donc une modification du signal vers des états d'adsorption moins énergétiques soit dans les deux pics principaux (à 0,12 et 0,27 V) avec en plus un élargissement de la contribution.

Une étude du signal électrochimique enregistré pour chaque échantillon permet donc d'avoir accès à l'orientation globale des surfaces par analogie avec les voltammogrammes des

surfaces monocristallines. Cette étude a été totalement effectuée en milieu acide sulfurique car les états d'adsorption sont mieux définis que dans le cas de l'utilisation d'un électrolyte à base d'acide perchlorique. De plus, la finesse et la symétrie du signal obtenu permettent une appréciation du niveau de propreté du système.

2.2. Obtention d'un signal électrochimique stable et propre

L'étude du profil voltammétrique des échantillons préparés doit être effectuée sur des surfaces propres et stables. Pour ceci, le domaine de potentiel de travail doit être défini afin de conserver la structure des nanocristaux dans le temps. Dans un second temps, il est nécessaire d'appliquer un protocole de nettoyage de la surface n'ayant pas d'influences sur la structure superficielle des nanoparticules.

2.2.a. Domaine de potentiel de travail

Lors des études classiquement effectuées sur les matériaux à base de platine, l'obtention d'un signal électrochimique stable nécessite une étape d'activation électrochimique par cyclage électrochimique dans une large gamme de potentiel à grande vitesse de variation de potentiel. Le passage répété dans la zone de formation/réduction d'oxydes puis dans celle d'adsorption/désorption d'hydrogène permettant alors l'obtention d'une surface propre et stable dans le temps [125]. Durant ce traitement, une reconstruction de la surface a lieu en raison de l'insertion d'oxygène dans le réseau cristallin du platine. Dans notre cas, une telle procédure d'activation électrochimique n'est pas applicable parce que les surfaces étudiées ne sont pas stables à haut potentiels ; la reconstruction de la surface entraînée par ce procédé va irrémédiablement modifier l'orientation cristalline [33, 126]. La limite supérieure de potentiel est donc fixée à 0,8 V, soit juste avant le début de l'oxydation du platine. Les études effectuées sur ce type de nanoparticules sont généralement réalisés avec la même valeur de potentiel supérieur ou jusqu'à 0,9 V [96, 97, 98]. Cependant, cette valeur de limite supérieure de potentiel ne permet pas le nettoyage des surfaces par oxydation des polluants organiques adsorbés à la surface.

2.2.b. Nettoyage des surfaces

Tout au long de ces travaux, une attention particulière a été apportée à la propreté du système électrochimique utilisé de manière à éviter une possible mauvaise interprétation due à la présence de polluants sur les surfaces étudiées.

Pour ce faire, il est nécessaire de travailler dans un milieu propre (cellule et électrolyte) et surtout d'utiliser des surfaces métalliques dénuées de polluants. Malgré l'efficacité du protocole de nettoyage post synthèse, comme l'étude par microscopie électronique a permis de le vérifier, l'électrochimie nécessite un niveau de propreté extrêmement élevé qui ne peut pas être totalement obtenu par simple "rinçage à l'eau" des nanoparticules. La forte sensibilité des surfaces de platine aux polluants, et plus encore au monoxyde de carbone, peut cependant être utilisée pour parfaire le nettoyage de la surface : un déplacement des résidus organiques de synthèse (restes de tensio-actif principalement) au profit de l'adsorption du CO. La grande sensibilité des méthodes électrochimiques à l'état de surface impose ce type de prétraitement pour travailler sur des surfaces propres.

Le monoxyde de carbone est donc utilisé pour sa grande affinité pour les surfaces de platine. Dans un article portant sur l'empoisonnement de surfaces monocristallines et de nanoparticules par ajout de tensio-actif, Solla-Gullón et al. [123] indiquent que l'utilisation de monoxyde de carbone en complément d'un nettoyage chimique préalable classique permet de récupérer plus de 95% de la surface initiale. Lorsque le CO est dissout dans l'électrolyte, il va très rapidement se chimisorber à la surface du platine. La forte interaction entre le CO et le Pt entraîne alors la substitution des molécules polluantes préalablement adsorbées (typiquement un résidu d'agent de surface non retiré par les techniques de nettoyage des nanoparticules) par du CO. Une fois la surface saturée par le CO, une variation positive de potentiel est appliquée jusqu'à 0,8 V à une vitesse de variation linéaire en potentiel de 0,02 V.s⁻¹ pour réaliser alors l'oxydation du CO en CO₂ et permettre la régénération de sites du platine libres. Cependant, il a été remarqué que lorsque l'échantillon n'est pas assez propre initialement, le monoxyde de carbone ne suffit plus au nettoyage des surfaces. Seul un nouveau nettoyage chimique par sédimentation permet de récupérer des surfaces propres.

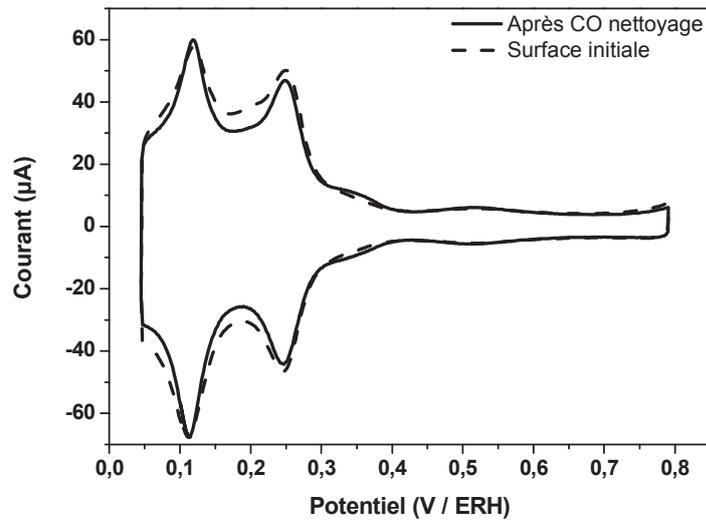


Figure 23: Voltammogrammes de l'échantillon Pt-WO relatif à la surface initiale après dépôt sur l'électrode et après une étape de nettoyage au CO. Milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, vitesse de variation de potentiel $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$.

La Figure 23 présente le voltammogramme obtenu pour l'échantillon préparé par voie microémulsion "water in oil" avant et après avoir appliqué le protocole de nettoyage électrochimique par le monoxyde de carbone. Le voltammogramme tracé en ligne discontinue est celui enregistré avant le nettoyage électrochimique avec CO. Il apparaît clairement que la surface de l'échantillon n'est pas totalement propre avant nettoyage et ce malgré plusieurs cycles de variation de potentiel jusqu'à $0,8 \text{ V}$. Ceci se remarque par la présence de pics de courants mal définis et non réversibles dans la gamme de potentiel correspondant à la zone hydrogène. De plus, un faible courant anodique est enregistré pour les hauts potentiels (supérieurs à $0,6 \text{ V}$). La contribution de ce courant dans la zone capacitive peut être attribuée au courant d'oxydation de polluants tel que l'agent de surface. Cependant, il faut noter que ce voltammogramme a été obtenu sur des surfaces de nanoparticules nettoyées par centrifugation ; la méthode de nettoyage appliquée à nos échantillons apparaît donc assez efficace à la vue du profil de la zone hydrogène.

Le voltammogramme obtenu après nettoyage de la surface par adsorption et oxydation du CO (Figure 23, ligne pleine) présente un signal bien mieux défini avec des pics plus fins. De plus, les pics voltamétriques apparaissent plus réversibles. L'affinement des pics constituant la zone hydrogène après nettoyage au CO a été observé pour chaque échantillon

étudié. L'élargissement des pics lorsque la surface n'est pas suffisamment propre peut s'expliquer par le fait que la présence de tensioactif à la surface des nanocristaux modifie les interactions dans la couche adsorbée.

Il est difficile d'affirmer que cette procédure permet un nettoyage total de la surface, mais la forme du voltammogramme après nettoyage et le fait que d'autres procédures de nettoyage par le CO ne permettent pas d'améliorer le profil du voltammogramme indiquent tout de même un très bon niveau de nettoyage. Tous les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus suite à une première étape de nettoyage par CO stripping.

2.3. Description des voltammogrammes en milieu support

2.3.a. Cas de nanoparticules quasi sphériques

Le signal électrochimique en milieu support après nettoyage de la surface obtenu sur une électrode composée de nanoparticules quasi sphériques obtenues par la méthode microémulsion "water in oil" est présenté en Figure 24.

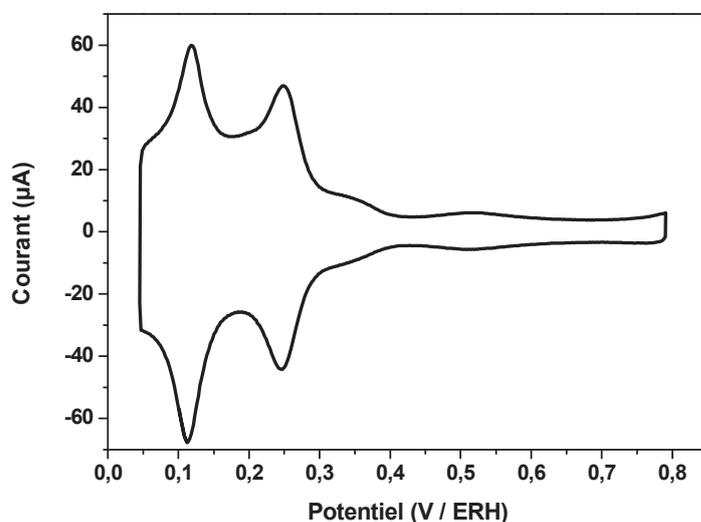


Figure 24: Voltammogramme de l'échantillon Pt-WO en milieu support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

Sur cette figure, deux pics larges centrés à 0,12 et 0,26 V sont visibles. Ils correspondent respectivement à l'adsorption/désorption d'hydrogène sur les sites de défauts et les sites isolés (100). Une légère contribution de courant entre 0,3 et 0,4 V correspond à la

désorption de l'hydrogène sur les domaines bidimensionnels étendus d'orientation (100). Enfin, un dernier pic très large de faible intensité centré sur 0,5 V est attribué à l'adsorption/désorption d'anions sur les domaines (111). Comme précédemment indiqué, la largeur des pics de la zone hydrogène est due à l'hétérogénéité de la surface en termes de sites exposés, de plus, la faible intensité du courant dans la gamme de potentiels correspondant aux domaines bidimensionnels d'orientations (100) et (111) indique une très faible orientation globale de surface. Ces observations sont en accord avec les images MET qui ne présentent pas de surfaces bien définies.

2.3.b. Nanoparticules d'orientation préférentielle (111)

La méthode de synthèse en présence de polyacrylate de sodium a été adaptée pour permettre la préparation de nanoparticules de platine dont la forme majoritaire, révélée par MET, est l'octaèdre avec différents niveaux de troncature. Ces particules doivent donc exposer une grande proportion de domaines d'orientation cristalline (111). Le voltammogramme obtenu en milieu support après l'étape de nettoyage au CO est représenté en Figure 25.

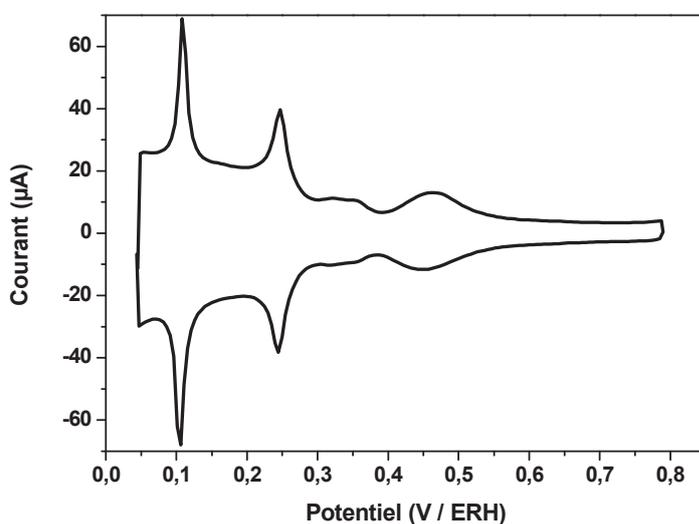


Figure 25: Voltammogramme de l'échantillon Pt-PA1 en milieu support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

Sur ce voltammogramme, le profil voltammétrique obtenu est très différent de celui présenté précédemment. Tout d'abord, les pics de la zone hydrogène sont très bien définis et

surtout beaucoup plus fins que ceux enregistrés dans le cas de particules préparées par microémulsion "water in oil". La finesse des pics indique que la surface est homogène et présente donc de grands domaines orientés. L'intensité relative des différentes zones de courant est aussi très différente. Ainsi, le pic situé à 0,12 V est très intense alors que les intensités du pic à 0,26 V et de ceux dans la gamme de 0,3 à 0,4 V sont faibles. Enfin, le courant correspondant au processus centré à 0,47 V est très marqué. Ces observations confirment que la surface de cet échantillon présente une orientation préférentielle (111) avec une faible contribution des domaines d'orientation (100). La forme et la position du premier pic (à 0,12 V) très intense et de la contribution à 0,47 V ressemblent très fortement aux signaux obtenus sur les électrodes monocristallines d'orientation (111) à marches [40, 41, 127]. Pour ce genre d'électrode, le signal centré à 0,12 V correspond à la désorption d'hydrogène sur les sites d'orientation (110) constituants les marches atomiques entre les terrasses d'orientation(111).

2.3.c. Nanoparticules d'orientation préférentielle (100)

Deux méthodes de préparation ont mené à la formation de nanoparticules dont les formes préférentielles sont supposées conduire à l'obtention d'une majorité de domaines de surface d'orientation (100). Cependant, la faible sélectivité de la méthode de synthèse utilisant le PA comme tensio-actif et la formation de petites particules non orientées par la méthode de synthèse utilisant le TTAB comme agent de surface risquent d'avoir une incidence sur le niveau d'orientation globale de la surface des particules de ces échantillons. Les voltammogrammes respectifs des échantillons présentant une grande proportion de particules cubiques sont présentés en Figure 26.

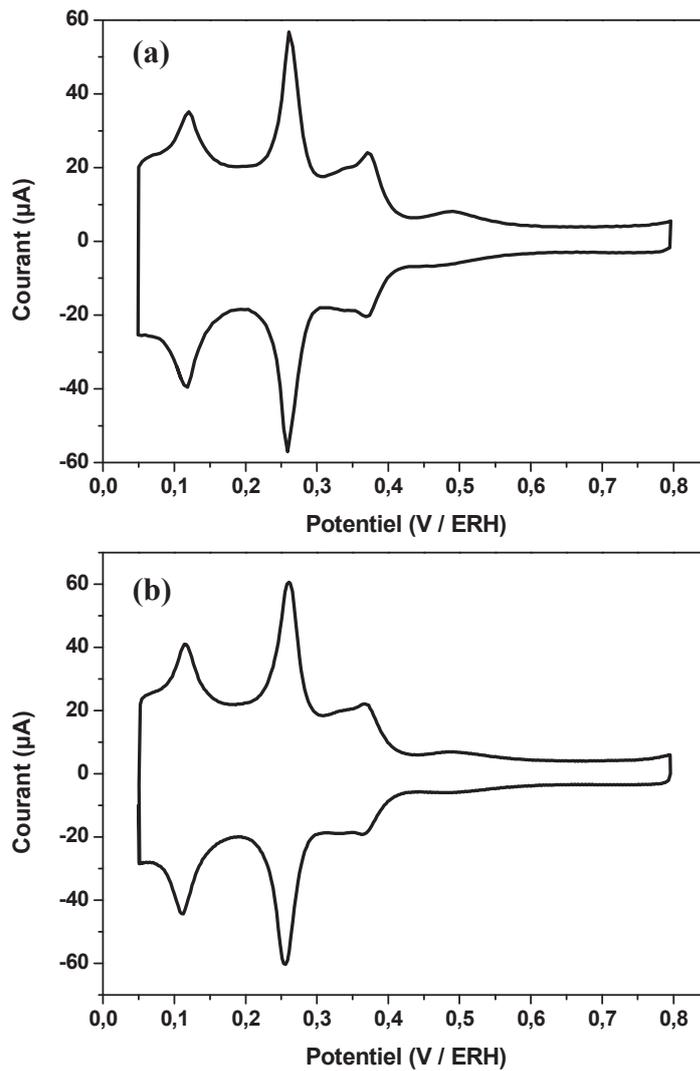


Figure 26: Voltammogrammes de l'échantillon Pt-PA2 (a) et de l'échantillon Pt-TTAB (b) en milieu support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

Pour ces échantillons, les caractéristiques propres à la présence de domaines orientés (111) sont peu intenses. Le pic centré à $0,47 \text{ V}$ correspondant à l'adsorption/désorption d'anions est très faible tandis que le pic situé à $0,26 \text{ V}$ attribué aux sites isolés d'orientation (100) et le massif de pics entre $0,3$ et $0,4 \text{ V}$ présentent des contributions de fortes intensités. Ce massif est composé de deux pics localisés à $0,35$ et $0,37 \text{ V}$ et attribués à l'adsorption/désorption d'hydrogène sur les domaines bidimensionnels d'orientation (100) avec un ordre à courte et longue distance [94]. La forte contribution de courant dans le massif de pics, et plus particulièrement sous le pic centré à $0,37 \text{ V}$, indique la présence de domaines d'orientation (100) étendus. La forme du profil de courant dans la gamme de potentiel

comprise entre 0,2 et 0,4 V rappelle le voltammogramme d'une surface monocristalline d'orientation (100) [127]. Ces deux échantillons présentent donc le profil correspondant à une surface préférentiellement orientée (100). La comparaison des deux profils électrochimique obtenus montre dans un premier temps qu'ils sont très similaires ce qui indique que dans l'hypothèse où il resterait quelques traces d'agent de surface, ces derniers n'affectent pas le signal. Cependant, le pic à 0,26 V semble plus large pour l'échantillon préparé en présence de TTAB que pour celui obtenu par voie PA. De plus, le dernier pic centré à 0,37 V dans le massif est plus intense dans le cas de particules obtenues en présence de PA. Ces observations peuvent être corrélées à la présence des petites particules sur certains des nanocubes qui vont perturber l'environnement énergétique des faces sur lesquelles elles sont posées ; et la taille apparente des domaines de cohérence mesurée par voltammétrie cyclique apparaîtra donc sous-estimée. Enfin, l'échantillon obtenu par voie PA présente un pic à 0,5 V légèrement plus marqué que celui enregistré sur les nanoparticules synthétisées par la voie de synthèse TTAB, ce qui traduit la présence d'une plus grande proportion de domaines d'orientation (111), ce qui est en accord avec la faible sélectivité de cette synthèse.

2.3.d. Nanoparticules d'orientation mixte

Enfin, une dernière synthèse par voie PA a été mise en place de manière à préparer des nanoparticules dont la forme majoritaire est l'octaèdre tronqué ou le cuboctaèdre en fonction de la troncature. Le signal électrochimique obtenu sur la surface de ces particules en milieu support après nettoyage est présenté en Figure 27.

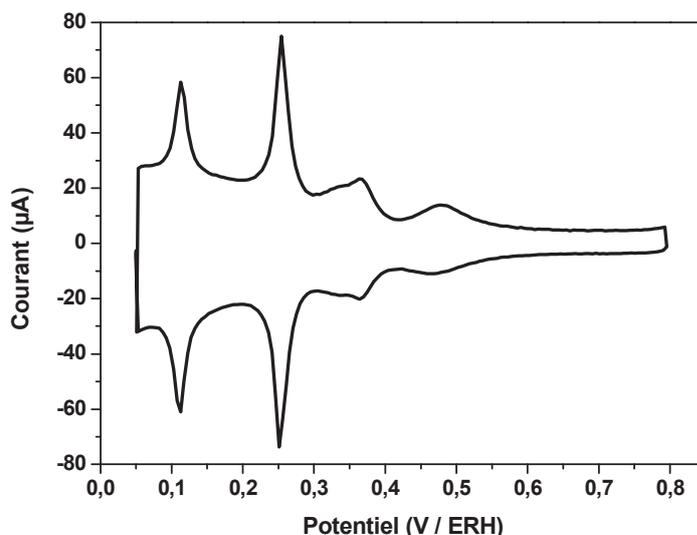


Figure 27: Voltammogramme de l'échantillon Pt-PA3 en milieu support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

Cet échantillon présente dans la zone d'adsorption/désorption d'hydrogène deux pics bien définis à 0,12 et 0,26 V avec des intensités assez élevées. Ces deux pics sont très fins ce qui est en accord avec l'observation faite en microscopie indiquant la formation de nanoparticules bien facettées avec une grande sélectivité de forme et surtout une faible dispersion de taille. Ces observations indiquent la présence de faces bien définies. Pour ce qui est de la structure superficielle, les caractéristiques des domaines (100) et (111) sont clairement présentes avec un signal intense dans le massif de pics situé entre 0,30 et 0,4 V et un pic large centré à 0,5 V. Il apparaît donc que la surface est majoritairement composée de domaines bidimensionnels orientés. La surface de ces nanoparticules présente un mélange de domaines orientés (100) et (111) et les caractéristiques électrocatalytiques de cet échantillon mixte permettront de faire le lien entre les résultats obtenus avec les objets présentant majoritairement soit des domaines de surface d'orientation (100), soit des domaines (111).

2.4. Caractérisation par adsorption d'adatomes

Les méthodes de caractérisation de la surface par adsorption d'adatomes permettent d'avoir accès à la proportion de domaines orientés. Elles sont donc un complément aux études de microscopie électronique et de voltammétrie présentées dans les paragraphes précédents.

Cette technique s'appuie sur l'adsorption d'adatoms sur les surfaces d'une électrode de platine. Ces adatoms présentent alors des processus redox dits dépendant de la structure superficielle, c'est-à-dire que le potentiel de pic associé à ce processus est variable selon que l'adatome est adsorbé sur un type de face ou sur un autre. Lors des mesures, la caractérisation par adsorption/désorption le germanium a toujours été effectuée avant la caractérisation par adsorption de bismuth car le Bi reste irrémédiablement adsorbé à la surface du platine.

2.4.a. Effet de l'adsorption de germanium sur la structure superficielle

La détermination de la proportion de domaines orientés est effectuée sur la même électrode par adsorption de germanium pour l'évaluation des domaines d'orientation (100), puis par adsorption de bismuth pour les faces (111). Il est donc important, entre les deux expériences, de vérifier que l'adsorption de Ge à la surface des nanocristaux n'a pas entraînée de modification significative de la structure superficielle. Pour ceci, un voltammogramme de la zone hydrogène est tracé entre les deux étapes et le profil de la zone H est comparé à celui obtenu avant adsorption du germanium.

La Figure 28 compare les profils de la zone hydrogène enregistrés avant et après l'expérience d'adsorption et de désorption de germanium pour un échantillon exposant une grande proportion de domaines (111) afin de vérifier les éventuels changements induits sur ce type de surface.

Cette figure montre clairement que le signal n'est que très peu perturbé par l'expérience d'adsorption/désorption de germanium. Un léger élargissement des deux pics principaux de la zone hydrogène est observé, de plus le pic localisé à 0,12 V perd un peu en intensité. Cependant la charge mise en jeu dans la zone hydrogène reste identique indiquant que le germanium n'empoisonne pas la surface du catalyseur. Le massif de pics correspondant aux domaines bidimensionnels étendus d'orientation (100) présente une légère perte d'intensité. Cependant, cette perte n'indique pas nécessairement la destruction de ces domaines car un léger déplacement du pic large localisé à 0,5 V correspondant à l'adsorption des anions sur surfaces (111) est observé. Cette dernière contribution est mieux définie après adsorption de germanium et ce pic s'affine légèrement ce qui peut expliquer la diminution de la contribution entre 0,3 et 0,4 V. En effet, il serait nécessaire de faire une déconvolution des

différentes contributions afin de retirer la contribution du pic centré à 0,47 V sous le massif des domaines (100) étendus. Cette observation est confortée par la diminution du courant à 0,4 V entre les deux pics après adsorption de germanium. Enfin, l'adsorption de germanium ne modifie pas de manière significative la charge mise en jeu dans le processus à 0,47 V. La structure superficielle des échantillons ne semble donc pas être très sensible à l'adsorption d'adatoms. Durant ces travaux, quelques échantillons ont été étudiés par adsorption de bismuth après étude au germanium ou sur la surface initiale afin de vérifier cette observation et les résultats obtenus sont similaires avec environ 5 % de marge d'erreur ce qui indique un faible effet de l'adsorption de Ge sur les surfaces.

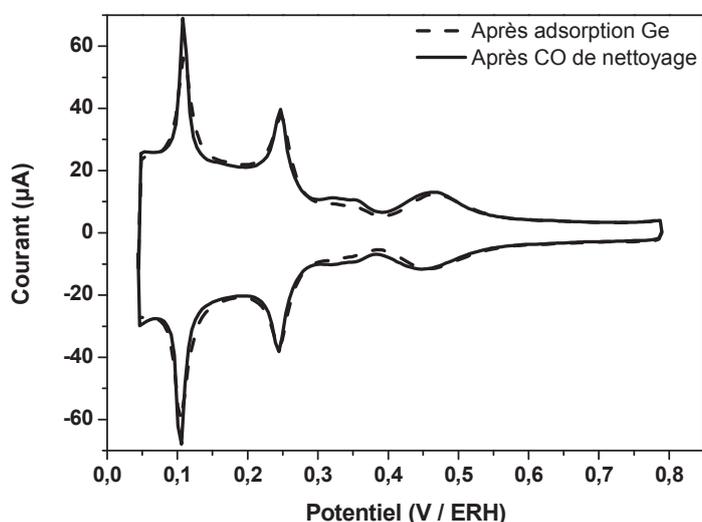


Figure 28: Comparaison des profils de zone hydrogène pour l'échantillon Pt-PA1 sur une surface propre et après adsorption de Ge. Etude de l'effet du Ge sur la structure superficielle. Milieu support H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, $v = 0,05$ V.s⁻¹.

2.4.b. Résultats et discussion sur les synthèses

Le calcul de la proportion de domaines orientés nécessite un certain nombre d'approximations qui sont présentées par la suite. Dans un premier temps, la charge Faradique correspondant aux processus de désorption de l'hydrogène doit être extraite. Pour ceci, le courant de double couche (contribution capacitive) doit être soustrait. La valeur de l'intensité du courant de la double couche est mesurée dans le domaine de potentiel entre 0,6 et 0,8 V et elle est considérée comme constante sur toute la gamme de potentiel de travail. L'utilisation de catalyseurs non supportés permet d'éviter de grosses erreurs sur la mesure et l'extraction

de la contribution de la double couche car le courant Faradique est très important devant la contribution capacitive en comparaison avec des catalyseurs supportés.

Après soustraction du courant de double couche, le signal est intégré de manière à extraire la charge Faradique de désorption de l'hydrogène entre 0,05 et 0,4 V, soit juste avant le pic correspondant à l'adsorption d'anions sur les domaines bidimensionnels d'orientation (111). La surface active de l'électrode est alors déterminée en prenant comme référence la valeur de charge standard égale à $210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ largement admise dans la littérature [120]. Une légère erreur peut être introduite due à la contribution du pied de pic (celui centré à 0,47 V) dans la zone de potentiel correspondant à la désorption de l'hydrogène sur les domaines (100) étendus. Cependant, cette erreur entrainera une sous-estimation de la détermination de la proportion globale de domaines orientés.

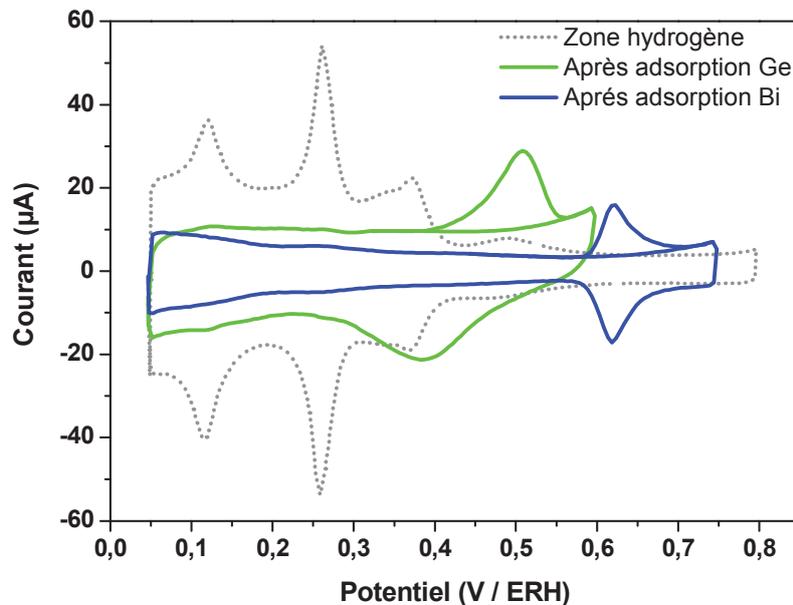


Figure 29: Exemple de voltammogrammes obtenus lors de la procédure de caractérisation de la proportion de domaines orientés par adsorption de Germanium et de Bismuth.

Après adsorption d'adatomes, un signal stable est enregistré présentant le pic d'oxydation de l'adatome considéré. De manière générale, les voltammogrammes obtenus après adsorption d'adatomes dont un exemple est donné en Figure 29 (ainsi qu'en Figure 10) sont très proche des voltammogrammes présentés dans la littérature [93, 94]. La forme du signal ne permet pas le retrait d'une ligne de base constante, cette ligne de base est alors

Caractérisations physiques et électrochimique des nanocristaux préparés

déterminée par régression du signal avant et après le pic. Les droites d'étalonnages préalablement obtenues permettent alors la conversion de la charge d'oxydation de l'adatom en charge correspondant au processus d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur les domaines considérés. Les proportions de domaines bidimensionnels orientés (111) et (100) obtenues pour chacun des échantillons préparés sont présentées dans le Tableau 1.

L'échantillon préparé par la méthode microémulsion "water in oil" présente un faible taux d'orientation de surface, ce qui est en cohérence avec les observations précédemment effectuées par MET et électrochimie. En effet, la microscopie électronique indique la formation de petites particules de forme quasi sphérique. Sur les clichés, la surface des particules est apparue composée de petits domaines. En effet, la sphéricité des particules ainsi que la taille des cristaux ne permettent pas la formation de domaines ordonnés étendus, la surface de ces particules doit donc être assez complexe. L'étude de la zone hydrogène ne met pas non plus en évidence les caractéristiques de la présence de domaines orientés en grande quantité, mais indique clairement l'hétérogénéité des sites de surfaces (de par la largeur des pics), ce qui confirme les observations faites précédemment.

Tableau 1: Résultats de la caractérisation de l'orientation superficielle des différents catalyseurs préparés obtenus par adsorption de Ge^{4+} et de Bi^{3+} .

	Taille (nm)	% Domaines (111)	% Domaines (100)	% Orientation globale
Pt-WO	3 - 5	8	15	23
Pt-PA1	10 - 12	45	16	61
Pt-PA2	8 - 10	16	38	54
Pt-PA3	8 - 10	40	30	70
TTAB	10 - 12	12	40	52

L'échantillon Pt-PA1 dont l'observation au MET indique la formation de nanocristaux de platine de forme majoritairement octaédrique avec différents niveaux de troncature présente une grande proportion de domaines d'orientation (111). La proportion totale de domaines orientés (111) et (100) confondus s'élève à plus de 60 % ce qui indique que la

méthode de synthèse en présence de polyacrylate de sodium permet un grand facettage des nanoparticules. La proportion de domaines d'orientation (111) est largement supérieure à celle de domaines (100), lesquelles s'élèvent respectivement à 45 et 15%. Au regard des images TEM, la présence de domaines d'orientation (100) semble être due aux différentes tronçatures observées. Ceci peut s'expliquer par la croissance d'un octaèdre tronqué *via* la réduction préférentielle du précurseur sur les domaines (100). Cependant, un manque d'apport de réactif ou une cinétique trop lente de réduction du plaine II ne permettent pas l'élimination totale de la contribution des faces (100). Néanmoins, la proportion de domaines d'orientation cristalline (111) reste très élevée ce qui va permettre de faire l'étude du comportement électrocatalytique de ce type de face à l'échelle nanométrique.

La caractérisation de l'échantillon Pt-PA2 par adsorption d'adatoms montre que les proportions de domaines orientés sont différentes de celles déterminées dans le cas précédent. Tout d'abord, il est important de noter que la proportion totale de domaines orientés est inférieure à celle de l'échantillon d'octaèdre tronqué. Ceci peut être attribué aux niveaux de tronçatures élevés observés sur les nanocristaux. De plus, cette voie de synthèse semble produire une plus grande proportion de nanoparticules de formes non définies qui exposent des surfaces désordonnées. En plus de ces observations, le ratio de domaines (100) est plus élevé que celui des faces (111), mais l'écart entre les proportions de chaque face est inférieur à celui observé pour l'échantillon Pt-PA1 ce qui indique une moindre sélectivité de la synthèse en termes de domaines orientés. La formation de tétraèdres exposant des surfaces (111), même dans une faible proportion, et de particules de forme non définie expliquent cette plus faible sélectivité en domaines orientés de surface, tandis que parallèlement aucun cube n'a été observé dans l'échantillon Pt-PA1.

L'échantillon Pt-PA3 présente quant à lui une très grande proportion des deux types d'orientations cristallines, avec une proportion globale de domaines orientés de surface d'environ 70%. Ce facettage peut être considéré comme très important à la vue de la grande proportion de sites constituant les arrêtes, coins et marches atomiques en surface des nanocristaux. La première observation des nanoparticules par microscopie électronique avait déjà indiquée la formation de nanoparticules présentant des bords nets et surtout une très grande sélectivité de forme et de taille. Le profil de la zone hydrogène de cet échantillon présente des pics très fins, ce qui confirme aussi un fort taux de facettage. Les proportions de

domaines orientés représentent 40% de faces (111) et environ 30 % pour les domaines (100). Il est important de noter que ce catalyseur présente quasiment autant de domaines d'orientation (111) que l'échantillon Pt-PA1 et autant de sites d'orientation (100) que l'échantillon Pt-PA2. Le comportement électrocatalytique de ce catalyseur est donc supposé être mixte et permettre de faire un lien entre les comportements électrocatalytiques des catalyseurs présentant majoritairement des domaines de surface (100) ou (111).

Enfin, la caractérisation de l'échantillon préparé en présence de TTAB comme agent de surface indique, comme dans le cas de l'échantillon Pt-PA2, que la proportion de domaines orientés (100) est importante. Cette proportion s'élève à 42% contre seulement 15% de domaines d'orientation (111). Cet échantillon présente donc une meilleure sélectivité en faces exposées qui peut être reliée à la très faible proportion de nanoparticules tétraédriques ; de plus les cubes formés sont quasiment parfaits avec une troncature négligeable. Cependant, contrairement à la méthode PA (surtout dans le cas de Pt-PA2), l'optimisation de la méthode de récupération des particules aurait dû permettre d'obtenir une proportion de domaines (100) bien supérieure. La perte d'orientation cristalline de surface semble être imputable à la formation de petites particules observées au MET dont la surface est désordonnée. Le taux de facettage de cet échantillon reste tout de même non négligeable et surtout du même ordre que celui de l'échantillon Pt-PA2 ce qui va permettre la comparaison du comportement de nanoparticules exposant des surfaces très proches en structure superficielle, mais préparées par l'intermédiaire de deux voies de synthèses différentes mettant en jeu des agents de surface spécifiques.

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont en accord avec les observations précédemment effectuées sur les clichés de microscopie électronique et sur les profils de la zone hydrogène enregistrés pour chaque catalyseur.

2.5. Discussion générale sur la caractérisation des objets d'étude

Pour résumer, la préparation de nanoparticules de morphologies différentes a été effectuée. Les échantillons produits ont été caractérisés par microscopie électronique à

transmission afin de déterminer la taille et la forme des nanocristaux obtenus. Les tailles des nanoparticules sont du même ordre pour les cinq synthèses mises en œuvre. Celles-ci s'étendent de 4 nm pour les particules quasi sphériques préparées par la voie microémulsion "water in oil", alors que le domaine de taille est compris entre 8 et 12 nm pour les échantillons présentant des particules de formes définies à surfaces planes. Cette faible différence de taille ne doit pas avoir une grande influence sur le comportement électrochimique car de manière générale, les effets de taille ne sont observés de manière significative que pour des particules de très faible taille, typiquement inférieur à 2-3 nm [128]. De plus, il reste difficile de préparer des particules exposant des domaines d'orientation bien définis de tailles plus petites, proches de celles de particules utilisées pour une application dans les électrodes de PEMFC par exemple (typiquement 3-4 nm). En effet, le processus menant à la formation de nanoparticules de formes contrôlées met en jeu un mécanisme de croissance d'un germe nécessitant alors la croissance du cristal dans différentes directions ; de plus, la diminution de la taille entraînerait l'augmentation de la proportion de sites désordonnés (arrêtes, coins, troncature) par rapport aux sites constituant les domaines orientés. De manière générale, les clichés de microscopie sont en accord avec la littérature relative à ces méthodes de préparation voir présentent des formes mieux définies par rapport aux articles de références sur la méthode PA [83, 91, 96, 98, 99, 100], sauf dans le cas de la synthèse TTAB [104, 105, 106] où les petite particules "sphériques" n'ont jamais été encore décrites.

Pour compléter les observations par microscopie électronique, les échantillons ont été étudiés par électrochimie. Dans un premier temps, il est important de noter que les surfaces étudiées présentent des réponses électrochimiques avec des états d'adsorption bien réversibles indiquant un haut niveau de propreté du système mais aussi de l'électrode et des particules de platine. La préparation de nanoparticules de formes contrôlées peut être réalisée *via* plusieurs méthodes de synthèses impliquant chacune un tensio-actif particulier. Cependant, la forte interaction entre l'agent de surface et le platine ou encore l'ajout d'un autre métal peut avoir une grande incidence sur la disponibilité des sites réactionnels allant même dans certain cas jusqu'à rendre impossible l'étude du comportement électrochimique des nanoparticules synthétisées [33, 60]. Les différents profils de zones hydrogène enregistrés sur les nanoparticules synthétisées par les méthodes développées au cours de cette thèse montrent que les agents de surfaces utilisés peuvent être facilement retirés de la surface par des nettoyages successif à l'eau puis par une première étape de nettoyage par CO stripping. De

cette manière, l'obtention de pics de courants réversibles et bien définis a été assurée pour tous les échantillons étudiés.

Enfin, l'utilisation d'une méthode d'évaluation de la fraction de domaines orientés de surface par adsorption d'adatoms a permis de mettre en évidence la structure superficielle des échantillons. Les proportions de domaines orientés sont du même ordre que les valeurs déterminées au cours d'autres études [93, 94, 98]. Enfin, il est important de noter que les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation sont totalement en accord les uns avec les autres.

Les méthodes de synthèse mises en œuvre durant ce travail ont permis la préparation d'une collection d'objets dont les structures sont différentes mais présentant tous des surfaces propres, sans molécules organique adsorbées. Un premier échantillon composé de nanoparticules de platine de forme quasi sphérique a été préparé afin de mimer le comportement des nanoparticules de platine généralement utilisées dans les électrodes de systèmes PAC. Bien que cet échantillon présente une morphologie très proche de celle des catalyseurs supportés d'électrodes de pile, la contribution du support carboné est éliminée de manière à simplifier le système. Afin de mettre en évidence le comportement des surfaces de platine, d'autres méthodes de synthèse ont été mises en œuvre de manière à produire des nanoparticules exhibant des structures superficielles variables en termes d'orientation cristalline. Ces méthodes de synthèse ont permis la préparation d'échantillons avec une bonne sélectivité pour les différents domaines de surface exposées. Ainsi, des échantillons exposant une majorité de domaines d'orientation (111), de domaines (100) ou encore une proportion équivalente de chaque type de domaine ont été synthétisés et caractérisés.

La caractérisation des surfaces exposées est très importante dans cette étude afin de pouvoir relier les observations faites sur les monocristaux avec le comportement catalytique de nanoparticules supportées. A la vue des échantillons produits, il semble qu'une étude du comportement catalytique de nos échantillons puisse permettre l'obtention de résultats utiles au développement d'électrocatalyseurs plus performants [23], tolérants et sélectifs que les catalyseurs actuels. En effet, la structure cuboctaédrique est la forme d'équilibre des nanoparticules cfc de platine ; cette structure consiste en un arrangement de facettes (100) et (111) séparées par des arrêtes constituées d'atomes de faible coordination qui miment électrochimiquement les surfaces (110) [94]. Par conséquent, les études sur les nanocubes,

nanotétraèdres/nanooctaèdres de platine ne peuvent que procurer une meilleure compréhension et un lien entre le comportement électrochimique des monocristaux de platine ou des surfaces vicinales à marches et les nanoparticules réelles de formes "sphériques".

**IV. CO stripping, généralités,
description des signaux et corrélations
avec les paramètres structuraux**

1. La problématique du CO en électrocatalyse

Les études visant la compréhension des interactions entre le CO et le Pt n'ont cessé de se multiplier depuis une cinquantaine d'année et l'intérêt des chercheurs pour ce domaine reste très vif [129, 130]. Les problématiques liées au développement de la pile à combustible ont conduit les chercheurs en électrocatalyse à étudier les mécanismes d'adsorption mais surtout d'oxydation du CO sur le platine. La raréfaction annoncée des ressources fossiles, notamment le pétrole, mène aujourd'hui la société à se tourner vers de nouveaux moyens de production d'énergie plus efficaces et pouvant être plus respectueux de l'environnement en fonction de la source primaire d'énergie utilisée pour la production d'hydrogène. Les différents systèmes de piles à combustible mis au point permettraient de produire de l'énergie électrique pour des applications variées. Ainsi, ce type de générateurs électrochimiques peut permettre la production de grande quantité d'électricité au sein de PEMFCs pour des applications stationnaires ou embarquées à bord d'un véhicule permettant alors l'alimentation d'un moteur électrique pour la propulsion automobile. Ces deux domaines d'applications sont actuellement ceux principalement visés par les différents programmes européens du JTI FCH et américains du DOE.

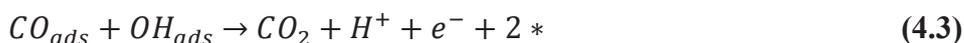
Cependant, le développement de ces systèmes à grande échelle reste conditionné par la levée de plusieurs verrous scientifiques et technologiques. La production, le transport et le stockage à bas coût de grande quantité d'hydrogène restent aujourd'hui des points clés qui doivent être résolus. Deux voies majoritaires sont étudiées, la première consiste en l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène et d'oxygène de très grande pureté. Cependant, les coûts associés à cette voie de production sont encore élevés. Une seconde possibilité de production d'hydrogène consiste à effectuer la réaction de vaporeformage de composés organiques. Cette dernière méthode permet la production d'hydrogène en grand volume pour des coûts de revient assez faible mais l'hydrogène produit contient une quantité non négligeable de monoxyde de carbone [131, 132]. De plus, si le composé organique est issu de la biomasse (éthanol par exemple), l'impact environnemental de ce procédé est diminué par rapport à l'utilisation de sources fossiles d'énergie. Une alternative à l'utilisation d'hydrogène consiste en la combustion directe d'alcools au sein des piles à combustible. Ces composés sont beaucoup plus simple à produire, acheminer et à stocker. De plus, leur densité d'énergie spécifique théorique élevée en fait des candidats très intéressants [133]. Néanmoins,

lors de l'oxydation d'alcools comme le méthanol (MeOH) ou l'éthanol (EtOH), du CO est formé comme intermédiaire réactionnel [37, 134, 135]. Que l'anode de la pile à combustible soit alimentée par de l'hydrogène de reformage ou des alcools, les mêmes problèmes liés à la présence de CO vont être observés. Ainsi, le CO va progressivement empoisonner la surface des catalyseurs à base de platine du fait de sa forte affinité avec le Pt. En effet, les systèmes ici considérés (PEMFC) fonctionnent à basses températures (environ 70-100°C), ce qui ne permet pas d'éviter ni l'utilisation du platine comme catalyseur, ni le fort empoisonnement de sa surface. La grande surtension associée à la réaction d'oxydation du CO diminue alors dramatiquement les performances de la PEMFC [136].

La nécessité d'utiliser des catalyseurs à base de platine pour les anodes de PEMFC a alors concouru au grand nombre d'articles aujourd'hui disponibles traitant de ce sujet. Les différents travaux précédemment menés sur le CO ont déjà permis de mettre en évidence le caractère complexe de la réaction d'oxydation de ce composé, pourtant simple. Le CO est aujourd'hui considéré comme une molécule clé, dont l'étude de l'interaction avec le catalyseur peut permettre la compréhension de l'activité catalytique des surfaces de platine et donc le développement de catalyseurs plus performants pour des applications en PEMFC. Enfin, la forte affinité du CO pour les surfaces de platine permet l'utilisation de ce composé comme molécule sonde pour l'étude de la structure des surfaces [134, 137, 138].

1.1. Etat de l'art sur l'oxydation de CO

Les travaux effectués par Gilman [139, 140] ont conduit à décrire la réaction d'électrooxydation du CO par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, dans lequel deux espèces en phase adsorbée (CO_{ads} et OH_{ads}) sur des sites de platine (*) interagissent selon les réactions suivantes :



Après adsorption du CO (étape 4.1), le mécanisme d'oxydation fait intervenir deux étapes de transfert électronique menant alors à la formation de CO_2 qui se désorbe

spontanément, laissant alors deux sites libres (*). La première étape (4.2) correspond à l'adsorption dissociative de l'eau conduisant à la formation des espèces hydroxyles de surface. La seconde étape (4.3) peut encore être décomposée en deux étapes élémentaires, dont la première purement chimique correspondant à la formation d'une espèce carboxylique adsorbée (COOH_{ads}) se produit donc sans transfert électronique. La formation de carboxyles adsorbés au cours de l'oxydation de CO a en effet été observée par spectroscopie infrarouge *in situ* [141]. De plus, certaines simulations numériques indiquent que cette voie réactionnelle est favorable d'un point de vue énergétique [142]. La seconde étape élémentaire implique le transfert simultané d'un électron et d'un proton, et la désorption du CO_2 . Le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood correspond au mécanisme généralement admis par la communauté scientifique.

Le mécanisme présenté précédemment souligne l'importance de la répartition des espèces CO et OH adsorbées à la surface du catalyseur sur la vitesse de la réaction [41, 143, 144]. Ainsi, la vitesse de diffusion des réactifs adsorbés joue un rôle important dans la réactivité globale de la surface. Deux cas limites peuvent alors permettre l'expression la vitesse de la réaction. Le premier cas est nommé l'approximation du champ moyen (mean field approximation) et le second correspond au modèle de nucléation et croissance. Dans le cas de l'approximation du champ moyen, les réactifs sont considérés comme bien mélangés sur la surface. Les espèces OH_{ads} sont réparties sur les sites de défauts (principalement) et le CO adsorbé à la surface diffuse rapidement vers ces sites pour permettre la réaction d'oxydation. Cette approximation est valable si la vitesse de diffusion du CO à la surface est plus rapide que la réaction elle-même afin de permettre une répartition homogène des réactifs en cours de réaction. Dans le cas opposé, si la diffusion des espèces et en particulier du CO est considérée comme très lente devant la vitesse de réaction, la réaction est considérée comme suivant un mécanisme de nucléation croissance. C'est-à-dire que l'adsorption d'OH se déroule comme précédemment prévu sur des sites de faible coordination initialement ce qui permet le début de réaction (nucléation) entre le CO et les OH. Le CO étant considéré comme fixe, ce sont les espèces OH en s'adsorbant sur les sites libérés par la réaction qui vont attaquer le CO adsorbé. Cette réaction permet alors la formation d'îlots d' OH_{ads} par réadsorption d'hydroxyles sur les sites libres après oxydation de CO. Ces deux types de mécanismes permettent de modéliser les résultats obtenus sur des échantillons réels mais, l'approximation de champ moyen semble toutefois mieux adaptée aux résultats classiquement

obtenus [41, 143, 145, 146]. Ces deux cas sont considérés comme des cas limites pour du CO ne pouvant pas diffuser ou au contraire, une diffusion très rapide à la surface. Il est aussi possible d'approximer un cas où la vitesse de diffusion du CO limite l'apport de réactif aux sites de défauts comme étant le lieu de la réaction comme l'indiquent les travaux menés sur électrodes à marche d'orientation (111) [40, 41]. Dans ce cas, l'adsorption des espèces oxygénées (typiquement OH) est considérée comme ayant lieu sur ce type de site et la distance entre les sites d'adsorption des OH va avoir un effet sur la cinétique de réaction [143]. La réaction sera donc gouvernée par la vitesse d'apport du CO jusqu'aux marches ou défauts, c'est à dire la vitesse de diffusion du CO sur les domaines orientés.

La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone a été étudiée sur des surfaces monocristallines [145, 147], des électrodes à marches [40, 41, 146, 148], des catalyseurs nanostructurés supportés sur carbone [10, 149] et des nanoparticules non supportées [23, 96, 150]. La multiplicité des profils voltammétriques d'électro-oxydation du CO que l'on peut trouver dans la littérature en fonction du type d'électrode de platine, indique clairement que cette réaction est sensible à la structure superficielle du catalyseur en termes d'orientation cristalline [150, 151] ou de densité de défauts [40, 41, 152]. Ainsi, les voltammogrammes généralement observés présentent plusieurs pics d'oxydation à des potentiels variables [130]. Une grande variété de résultats est enregistrée pour les surfaces bien définies, pour lesquels les conclusions divergent car la présence de proportions variables de défauts même en faible quantité va affecter le signal.

Pour des surfaces polyorientées où la proportion de défauts devient importante (électrode massive polycristalline, électrode à marches, nanoparticules), le profil d'oxydation est maintenant largement reconnu [130, 153]. Ce signal est souvent composé d'un pré-pic pour des potentiels compris entre 0,3 et 0,6 V. Ce pré-pic n'est pas observé dans toutes les études et l'origine de ce signal n'est toujours pas élucidée malgré le grand nombre de travaux menés à ce sujet. Puis, un pic intense et large correspondant à une oxydation massive de CO est observé à des potentiels plus élevés, qui peut être en fait séparé en deux contributions distinctes. Enfin à hauts potentiels, un pic intense et fin d'oxydation du CO apparaît. L'origine du processus d'oxydation du CO à très faibles potentiels ainsi que celle de la formation des deux pics distincts à plus hauts potentiels, dont les intensités relatives sont

variables, est de première importance afin d'apporter la compréhension nécessaire à la mise au point de catalyseurs tolérants au CO.

Le type de signal enregistré sur des surfaces polyorientées est représenté sur la Figure 30 Cette figure ne correspond pas à un voltammogramme réel mais permet de différencier les différentes zones de potentiel donnant lieu à la formation d'un signal électrochimique, telles que décrites ci-dessus.

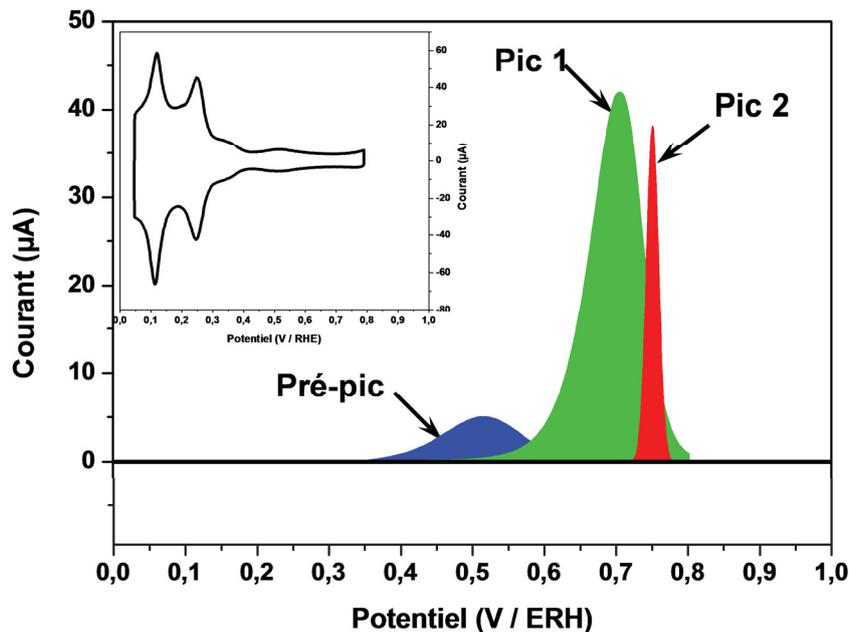


Figure 30: Représentation des différentes contributions généralement observées sur des surfaces polycristallines lors de l'oxydation d'une couche saturante préalablement adsorbée de CO.

Le profil d'oxydation obtenu au cours des expériences de CO stripping est fortement dépendant d'un grand nombre de paramètres expérimentaux comme le potentiel d'adsorption, le taux de recouvrement de l'électrode en CO_{ads} ou encore l'électrolyte support utilisé. Ainsi, le pré-pic d'oxydation ne sera observé que dans des conditions bien définies [153] nécessitant un recouvrement maximal de l'électrode par du CO.

Certaines études pointent une dépendance du potentiel d'oxydation du CO à des paramètres structuraux du catalyseur comme la taille ou l'agglomération des particules. Ces travaux ont été effectués sur des échantillons de particules supportées. Dans un premier temps, Maillard et al. [149, 154] rapportent un effet négatif pour des particules de tailles

inférieures à 3 nm sur le potentiel d'oxydation, c'est-à-dire que plus la taille des particules est petite, plus le potentiel d'oxydation du CO est élevé. Cet effet est attribué à une vitesse de diffusion du CO plus faible à la surface des petites particules en raison d'une énergie d'adsorption plus forte du CO. Une étude similaire menée par Arenz et al.[10] sur ce paramètre ne présente pas d'effet significatif de la taille sur le profil de courant d'oxydation du CO. Un autre point de vue développé dans plusieurs autres travaux présente l'agglomération de particules comme étant à l'origine de la multiplicité de pics [155, 156]. Ainsi, López-Cudero et al. présentent l'apparition d'un pic dans la gamme de potentiels du pic 1 de la Figure 30 à mesure que l'agglomération des nanoparticules est supposée augmenter en raison de l'augmentation de la charge métallique sur le support carboné. Un mécanisme interparticulaire d'oxydation du monoxyde de carbone est alors avancé comme à l'origine de ce pic [156]. Ce mécanisme propose que le CO adsorbé sur une surface d'une particule puisse être oxydé par réaction avec une espèce hydroxyle adsorbée sur une particule adjacente dans l'agglomérat. Cependant, le grand nombre de travaux menés sur l'oxydation du CO adsorbé sur des catalyseurs à base de platine ne s'accordent pas toujours. La disparité des résultats obtenus semble alors venir du mode de préparation du catalyseur, de la propreté de surface et de l'histoire de l'électrode. Le grand nombre de facteurs pouvant avoir une influence sur le résultat final explique la difficulté à tirer des conclusions définitives sur les mécanismes menant à la multiplicité de pics. De plus, les effets précédemment énoncés ne permettent pas d'expliquer le comportement des surfaces d'électrodes massives de platine [157, 158].

1.2. Retour aux fondamentaux (Un peu de théorie)

A partir de l'équation globale de la réaction d'oxydation du CO, il est possible de déterminer l'enthalpie libre standard de réaction en utilisant les enthalpies libres standard de formation des différentes espèces mises en jeu, et donc de remonter au potentiel standard du couple RedOx CO₂/CO.



L'enthalpie libre de réaction peut alors être calculée à partir des enthalpies libres de formation des composés en utilisant l'équation (4.7) :

$$\Delta G_R^0 = \Delta G_f^0(CO_2) - (\Delta G_f^0(CO) + \Delta G_f^0(H_2O)) = -19,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.7)$$

Cette valeur d'enthalpie libre de réaction donne accès à la différence de potentiel entre la cathode et l'anode du système considéré. La valeur obtenue est de 0,104 V ce qui donne une valeur de potentiel standard du couple CO₂/CO de -0,104 V. L'expression du potentiel de Nernst de ce couple est :

$$E_{CO_2/CO} = E_{CO_2/CO}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{CO_2} \cdot a_{H^+}^2}{a_{CO}} \right) \quad (4.8)$$

$$E_{CO_2/CO} = E_{CO_2/CO}^0 + 0,03 \text{Log} \left(\frac{a_{CO_2}}{a_{CO}} \right) - 0,06 \text{pH} \quad (4.9)$$

L'expression du potentiel du couple CO₂/CO indique que le potentiel thermodynamique d'oxydation du CO est proche de 0, voire même négatif, dépendant de l'activité en CO et CO₂ mais aussi du pH. Cependant, le potentiel d'initiation de l'oxydation de CO est rarement inférieur à 0,4 V ce qui démontre la forte surtension de réaction d'oxydation. L'adsorption tardive des espèces hydroxyles sur le platine peut être la cause de cette observation. En effet, le calcul avec les enthalpies libres ne prend pas en compte le passage de l'état libre à l'état adsorbé sur l'électrode (pour l'eau et le CO) ce qui va nécessairement modifier le potentiel.

La surtension de réaction peut aussi être exprimée en termes d'énergie supplémentaire à apporter au système. Pour une réaction mettant en jeu deux électrons comme l'oxydation du CO, une différence de potentiel de 0,1 V correspond dans les conditions standards à une énergie supplémentaire de 19,2 kJ.mol⁻¹. La multiplicité de pics observée en CO stripping témoigne de fortes augmentations de $\Delta_r G^0$ au cours de la même réaction d'oxydation du CO adsorbé en CO₂. Ainsi, l'origine de cette différence d'énergie libre de réaction reste aujourd'hui mal comprise par la communauté des chercheurs en électrocatalyse.

Le but de ce travail est de comprendre l'origine de la multiplicité de pics observée pendant le CO stripping en étudiant la réaction d'oxydation d'une couche saturante préalablement adsorbée de monoxyde de carbone sur des nanosurfaces de platine bien caractérisées. Les études précédemment effectuées sur des électrodes monocristallines

apportent déjà des éléments de compréhension, mais sont difficilement transposables aux nanoparticules qui présentent des sites de surfaces différents surtout en termes de défauts.

Les résultats présentés dans la partie suivante ont été obtenus en cellule électrochimique classique avec différentes électrodes de platine.

2. Présentation des résultats

2.1. Cas d'une électrode massive polycristalline

L'étude du signal obtenu lors de l'oxydation d'une couche saturante de CO a d'abord été effectuée sur une surface polycristalline de platine afin d'obtenir le profil voltammétrique d'une surface polyorientée massive. Cette électrode a subi deux traitements différents. Dans un premier temps un polissage fin à l'aide de suspensions aqueuses d'alumine (taille de grains de 1, 0,3 et 0,05 μm) permettant l'obtention d'une surface polie « miroir » non orientée. Le second traitement consiste à recuire l'électrode de platine à l'aide d'une flamme à hydrogène durant un certain temps. Une fois l'embout chauffé à blanc (environ 1000°C) celui-ci est rapidement trempé dans de l'eau ultra pure (18,2 M Ω .cm, Millipore) afin de modifier la structure de surface de l'électrode.

Ces électrodes ont alors été étudiées électrochimiquement en milieu support puis pour l'électro-oxydation du CO. Une fois l'étude électrochimique effectuée, la surface de l'électrode a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de vérifier l'effet du traitement thermique sur les cristallites.

La Figure 31 présente les clichés MEB obtenus pour le même embout après polissage manuel et après traitement thermique. L'embout est préalablement traité pendant 5 minutes dans de l'eau régale diluée à 60°C. Des zones précises ont été préalablement repérées de manière à photographier les mêmes domaines.

Ces images révèlent les cristallites sous forme contrastée. De manière générale, les zones les plus sombres correspondent à des zones plus profondes que les zones claires. L'attaque effectuée avec la solution d'eau régale diluée va différer en fonction de l'arrangement de surface exposée par les cristallites, concourant à la formation du contraste car les plans les moins denses vont être préférentiellement attaqués par l'eau régale. Cette

différence de vitesse d'attaque permet alors de mettre en évidence les cristallites et les joints de grain. Les clichés laissent aussi apparaître les rayures engendrées par l'étape de polissage. L'image obtenue après traitement thermique (Figure 31b) présente une surface plus lisse avec moins de rayure, la température de traitement semble permettre la fusion en surface et donc le réarrangement des atomes.

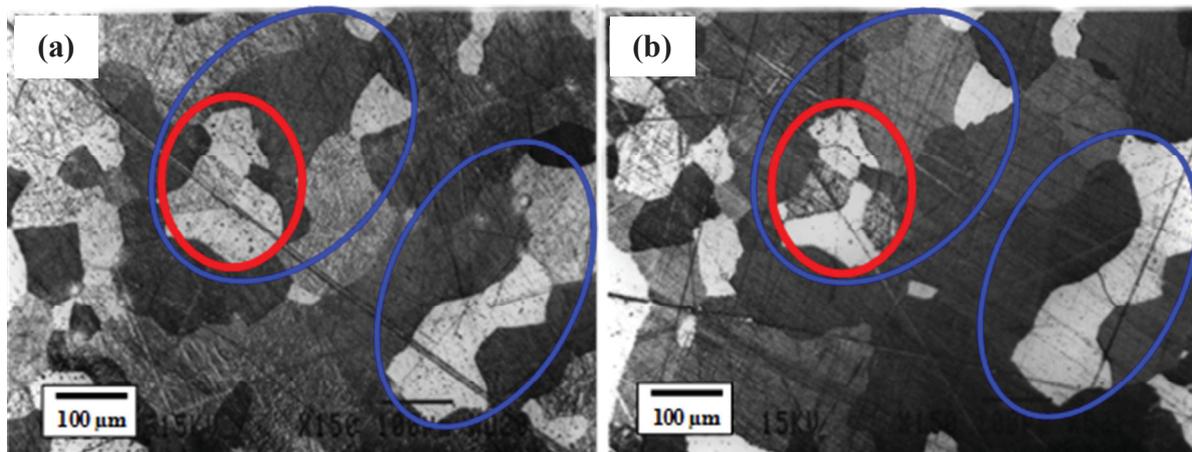


Figure 31: Images MEB de l'électrode polycristalline après polissage (a) et après traitement thermique (b) d'une zone repérée.

D'un point de vue morphologique, les deux images montrent la présence de cristallites dont la taille peut varier de 50 à environ 200 μm. Ces cristallites sont séparés des cristallites voisins par des joints de grain clairement mis en évidence par l'attaque chimique. Les deux surfaces photographiées ne présentent pas de différences significatives, la taille des cristallites reste majoritairement identique et un grand nombre de cristaux est observé sans modifications majeures sur les deux clichés. Les zones entourées de bleu sont des mises en avant de cristaux similaires facilement reconnaissables de par leur forme et leur taille. La comparaison de certaines zones (entourées de cercles rouge) semble mettre en évidence un contraste plus important entre les cristallites après traitement thermique ; il semble que cela soit plus lié à l'efficacité de l'attaque chimique mise en place qu'à la formation de nouveaux cristaux durant le recuit ou la trempe. L'observation plus précise du cliché obtenu après polissage indique quand même de légères différences de contraste, indiquant la présence de plusieurs cristaux. Ces observations montrent que le traitement thermique n'affecte pas la morphologie générale de l'électrode (taille et forme des cristallites).

2.1.a. Signal de la zone hydrogène

Le signal électrochimique de ces deux électrodes a été enregistré en milieu support H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de manière à vérifier l'effet du traitement thermique suivi d'une trempe sur le profil de la zone hydrogène. Comme pour les études précédentes, un nettoyage au CO a été effectué de manière à obtenir une zone hydrogène présentant des pics d'adsorption/désorption réversibles et stables. Les voltammogrammes enregistrés sont présentés sur la Figure 32.

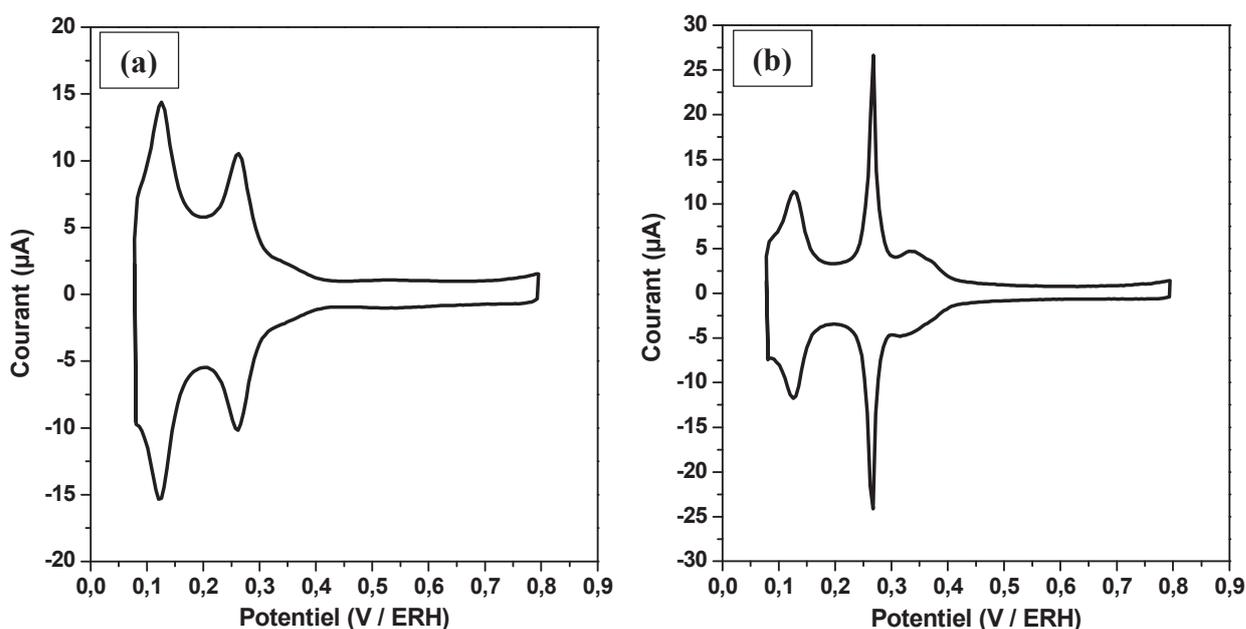


Figure 32: Voltammogrammes pour une électrode polycristalline après polissage (a) et après traitement thermique (b), milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Ces deux figures correspondent aux voltammogrammes de la zone hydrogène pour les deux électrodes polycristallines. Le voltammogramme de l'électrode après polissage comprend deux pics larges centrés à 0,12 et 0,26 V. Ce signal ressemble à celui généralement enregistré pour une électrode de Pt massive polyorientée. De plus, ce voltammogramme présente les mêmes caractéristiques que celui enregistré sur les nanoparticules obtenues par voie microémulsion "water in oil" (Pt-WO). En revanche, le profil de zone hydrogène de l'électrode après traitement thermique et trempe présente quelques différences significatives. Les deux pics observés sont aux mêmes potentiels que dans le cas de Pt-WO et de l'électrode massive polie, mais le second pic (centré à 0,26 V) est très intense et fin alors que le premier pic reste large. Un dernier signal large est observé entre 0,3 et 0,45 V en plus de ces deux

contributions. La présence de cette dernière caractéristique confirme un changement de structure superficielle entraîné par le traitement thermique appliqué. Ainsi, après traitement, la surface semble composée de terrasses d'orientation cristalline définie. La forme générale du voltammogramme est en accord avec la présence de domaines d'orientation (100) bidimensionnels de faible taille, confirmé aussi par la présence du pic fin à 0,26 V et le massif de pics entre 0,3 et 0,45 V. Par comparaison avec les voltammogrammes enregistrés sur les nanoparticules, ce signal ressemble à celui observé sur les échantillons Pt-PA2 et Pt-TTAB, mais sans la contribution de courant à 0,37 V attribuée aux grands domaines bidimensionnels d'orientation (100).

2.1.b. Electro-oxydation du CO sur électrode polycristalline

Une fois l'électrode nettoyée, du CO a été adsorbé de manière à couvrir la surface d'une couche saturante de CO. Hors contre-indication, toutes les expériences de CO stripping présentées dans ce manuscrit ont été effectuées pour des surfaces totalement saturées. Après saturation de la surface et dégazage de l'électrolyte par bullage d'azote, une variation linéaire de potentiel est appliquée de manière à oxyder le monoxyde de carbone adsorbé. La Figure 33 présente les profils d'oxydation de CO_{ads} obtenus pour les deux électrodes étudiées.

Sur cette figure, le tracé en rouge correspond au signal d'une première variation linéaire de potentiel et le tracé noir est obtenu lors d'une variation cyclique subséquente de potentiel. Le tracé noir est similaire à celui du voltammogramme en milieu support précédemment décrit, ce qui indique que la totalité du CO adsorbé a été préalablement oxydée lors de la première variation positive de potentiel (tracé rouge) et que l'adsorption de CO ne modifie pas la surface. La Figure 33a correspond à l'expérience de CO stripping sur l'électrode après polissage. Lors de la première variation positive de potentiel à partir du potentiel d'adsorption (0,1 V), l'absence de zone hydrogène indique bien que le recouvrement de la surface par le CO est total, bloquant les sites d'adsorption. Un faible courant d'oxydation est alors enregistré entre 0,4 et 0,65 V, ce signal correspond à la pré-vague d'oxydation de CO. Le voltammogramme présente ensuite un massif d'oxydation composé d'un pic large avec un maximum à 0,726 V très intense et un épaulement centré à 0,785 V. La dérivée première $\partial I/\partial E$, présentée sous les voltammogrammes dans la Figure 33, permet de déterminer la position des pics avec une faible erreur.

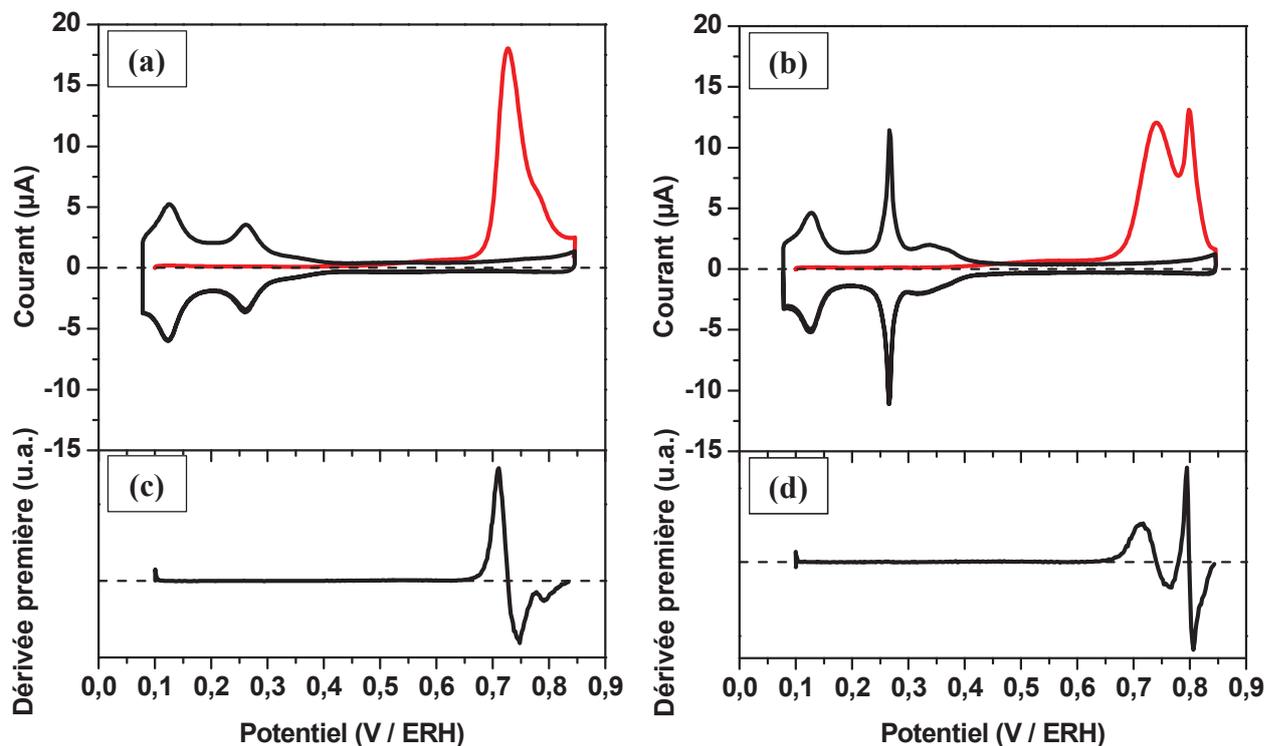


Figure 33: Voltammogrammes d'électrooxydation d'une couche saturante de CO adsorbée sur électrode polycristalline après polissage (a) et après traitement thermique (b). Dérivée première $\partial I/\partial E$ de la première variation positive de potentiel pour l'électrode polycristalline après polissage (c) et après traitement thermique (d). Milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Après traitement thermique (Figure 33b), le profil enregistré présente un comportement différent de celui de l'électrode polyorientée. Tout d'abord, le pré-pic d'oxydation est plus intense et légèrement plus large (entre 0,35 et 0,65 V). Puis, deux pics bien définis sont enregistrés. Un premier pic assez large centré à 0,738 V et un second pic plus fin à un potentiel de 0,796 V. Ces deux contributions peuvent être mises en relation avec les deux pics précédemment observés sur l'électrode polie. La présence de ce second pic dans le massif d'oxydation semble être liée aux modifications de la structure superficielle de l'électrode suite au traitement thermique. Ces observations concourent à valider la formation de domaines orientés répartis à la surface de l'électrode car la réaction étudiée est sensible à la structure de la surface.

L'étude menée sur l'électrode massive permet dans un premier temps de confirmer la sensibilité de la réaction d'oxydation de CO à la structure de la surface. En outre, ces observations tendent à discréditer les effets d'agglomération sur la multiplicité de pic car les deux électrodes présentent une distance inter-cristallites minimale avec la présence de joints de grains entre les cristaux mais des signaux électrochimiques variables. De plus, l'apparition d'un second pic à haut potentiel peut difficilement être attribuée à un effet de taille tant la taille des cristallites est hors du domaine nanométrique. La présence de différents pics semble plutôt liée à l'arrangement cristallin exposé et à la présence de défauts (marches, rayures, etc.).

Cette étude est un préliminaire à l'étude menée sur l'oxydation de CO sur les nanoparticules préparées qui va être traitée dans la prochaine partie.

2.2. Electro-oxydation de CO sur nanoparticules non supportées

Comme présenté précédemment, les nanoparticules préparées durant ces travaux exposent différents types de structures superficielles en termes d'arrangement de surface et de défauts. Les voltammogrammes d'oxydation de CO sont donc supposés présenter des profils variables.

2.2.a. Oxydation du CO sur particules sphériques

Le voltammogramme d'électro-oxydation d'une couche saturante de CO est présenté sur la Figure 34a. Le tracé rouge correspond à la première variation linéaire positive de potentiel. Comme dans le cas de l'électrode polycristalline, un courant nul est observé dans la gamme de potentiel correspondant à la zone hydrogène attestant de la saturation de la surface. Durant la variation de potentiel, un faible courant d'oxydation est enregistré à partir d'environ 0,5 V correspondant au pré-pic. Ensuite apparaît le massif principal composé d'un pic principal centré sur 0,712 V (Pic I) est d'un épaulement clairement observé sur la dérivée première (Figure 34b) pour un potentiel de 0,754 V (Pic II).

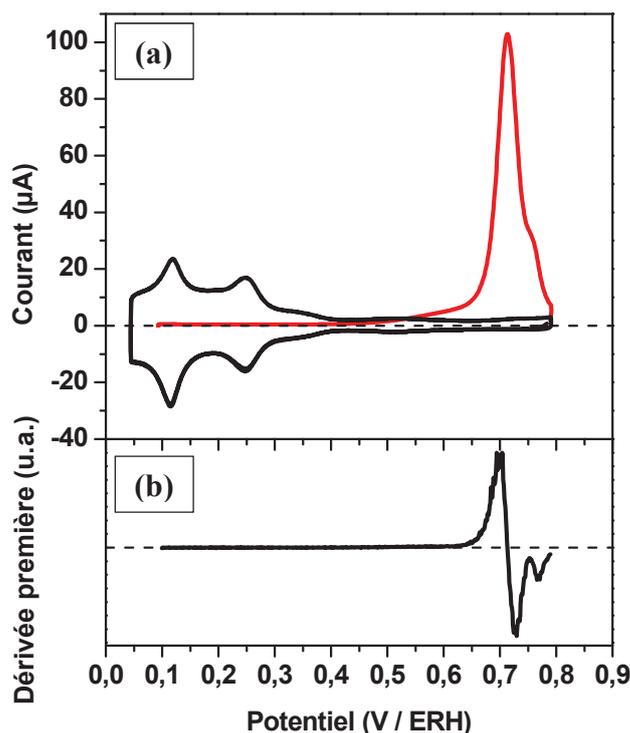


Figure 34: Voltammogramme d'électro-oxydation d'une couche saturante de CO adsorbée sur Pt-WO (a), dérivée première $\partial I/\partial E$ de la première variation positive de potentiel (b). Milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Le signal obtenu pour des nanoparticules sphériques est similaire à celui observé pour une électrode massive polycristalline polie (Figure 33a). Dans chacun des cas, le profil voltammétrique obtenu en milieu support présente une zone hydrogène composée de pics larges en accord avec une forte hétérogénéité de sites. Lors de l'oxydation de la couche saturante de CO, un massif composé d'un pic principal et d'un second pic moins intense à plus haut potentiel est observé dans une gamme de potentiel assez étroite. Les potentiels déterminés au maximum du pic I sont similaires à $\pm 0,02 \text{ V}$ près pour les deux électrodes ; ceci indique que la diminution de la taille des cristallites à environ 10 nm n'a pas une influence importante sur le comportement électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du CO.

2.2.b. Oxydation du CO sur les particules d'orientation préférentielles (111)

Le signal obtenu lors de l'oxydation d'une couche saturante de CO sur les particules dont la forme dominante est octaédrique est représenté sur la Figure 35a.

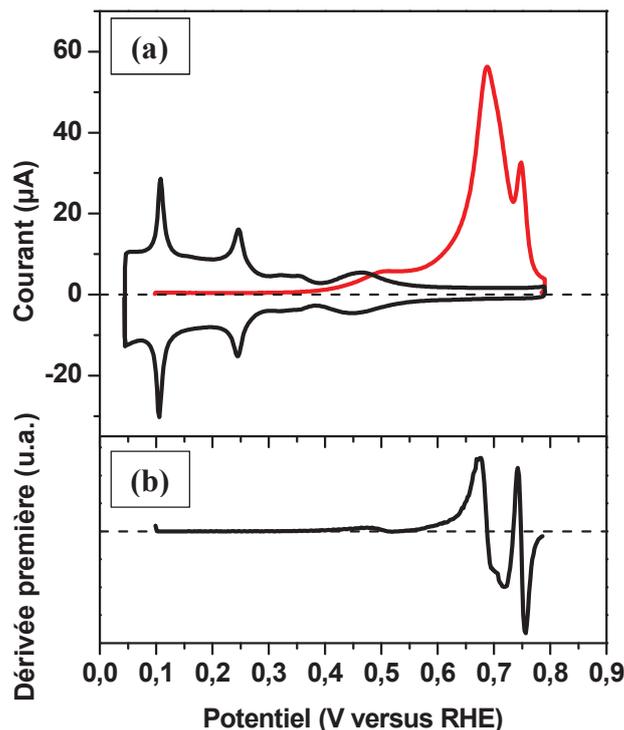


Figure 35: Voltammogramme d'électro-oxydation d'une couche saturante de CO adsorbée sur Pt-PA1 (a), dérivée première $\partial I/\partial E$ de la première variation positive de potentiel (b). Milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

Comme pour les autres surfaces étudiées, les particules préparées par voie PA avec une orientation préférentielle en domaine (111) laissent apparaître un pré-pic d'oxydation du CO entre 0,4 et 0,6 V. Cette contribution est largement plus intense pour cet échantillon que pour les cas précédemment présentés. Apparaît ensuite le massif principal formé d'un pic large avec un maximum à 0,70 V correspondant au pic I et d'un second pic fin clairement défini centré à 0,76 V. Le tracé de la dérivée première du signal (Figure 35b) présente une inflexion dans le pic principal (Pic I) indiquant que ce pic large est au moins composé de deux contributions. Néanmoins, la faible différence de potentiel ne permet pas de bien séparer les deux contributions.

2.2.c. Oxydation du CO sur les particules d'orientation préférentielle (100)

Deux voies de synthèses ont menées à la formation de nanoparticules avec une quantité non négligeable de cubes. Ces échantillons présentent des surfaces avec une forte

contribution de domaines d'orientation (100). Les Figure 36 (a) et (b) illustrent les signaux obtenus lors de l'oxydation d'une couche saturante de CO pour les deux échantillons.

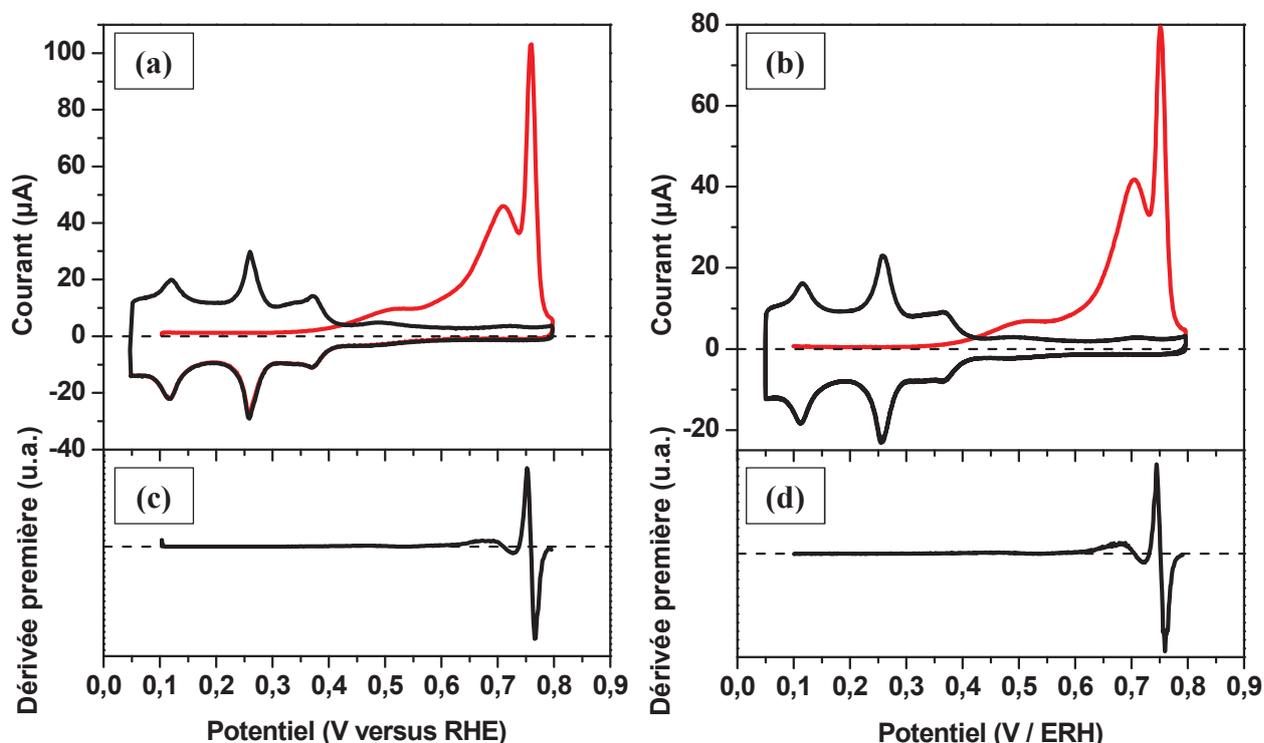


Figure 36: Voltammogramme d'électro-oxydation d'une couche saturante de CO adsorbée sur Pt-PA2 (a) et Pt-TTAB (b), dérivée première $\partial I/\partial E$ de la première variation positive de potentiel pour Pt-PA2 (c) et Pt-TTAB (d). Milieu H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ à $v = 0,02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les profils d'oxydation de CO obtenus pour ces deux échantillons sont différents de ceux enregistrés dans les cas précédents. Un pré-pic intense peut être observé entre 0,35 et 0,6 V comme dans le cas de l'échantillon Pt-PA1. Puis, le massif de pics est clairement composé des deux mêmes pics que ceux décrits précédemment situés à des potentiels similaires mais dont les intensités relatives sont inversées. En effet, le second pic (pic II) est très intense devant le premier. Contrairement à l'échantillon Pt-PA1, la dérivée première ne fait pas apparaître de points d'inflexion dans la gamme de potentiel correspondant au premier pic, qui pourtant reste large. Ce pic ne semble donc pas composé de plusieurs contributions, ou alors une des contributions est très intense devant l'autre.

Comme pour l'étude du profil de la zone hydrogène, le signal obtenu lors de l'expérience de CO stripping ne présente pas de différences significatives entre les deux échantillons indiquant que la totalité du tensioactif a été retirée par l'étape de nettoyage ou

alors que le tensioactif résiduel n'engendre pas de signal perturbateur. L'apparition du second pic d'oxydation de manière intense ne peut donc pas être attribuée à une pollution de la surface. Enfin, comme dans le cas de la zone hydrogène, la présence de petites particules au sein de l'échantillon Pt-TTAB ne semble pas avoir une forte incidence sur le signal électrochimique enregistré en oxydation de CO adsorbé.

2.2.d. Oxydation du CO sur les nanoparticules d'orientation mixte

L'échantillon considéré expose une forte proportion de domaines présentant les deux orientations cristalline de surface (100) et (111). Le voltammogramme obtenu en oxydation d'une couche saturante de CO sur l'échantillon Pt-PA3 est présenté sur la Figure 37a.

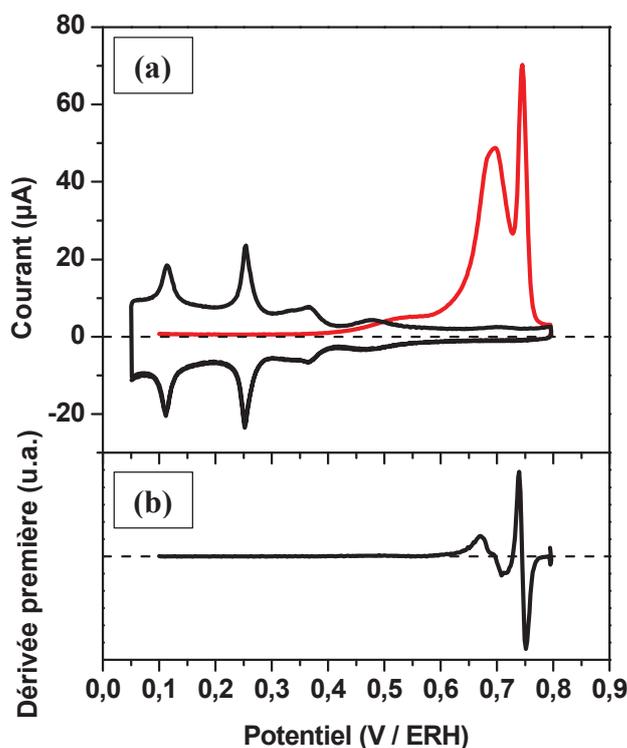


Figure 37: Voltammogramme d'électro-oxydation d'une couche saturante de CO adsorbée sur Pt-PA3 à 0.02 V.s^{-1} (a), dérivée première $\partial I/\partial E$ de la première variation positive de potentiel (b). Milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Sur ce voltammogramme, les mêmes pics que ceux décrits précédemment sont observés. Tout d'abord, un pré-pic assez intense apparaît, toujours dans la gamme de potentiel entre 0,4 et 0,6 V. Le massif est composé des deux pics déjà observés, le pic I centré à 0,71 V

et le pic II fin à 0,76 V. Comme dans le cas de l'échantillon Pt-PA1, une asymétrie du pic I est mise en évidence sur la courbe de la dérivée première présentée sur la Figure 37b, ce qui indique la présence de deux pics se superposant au sein de ce pic I. La largeur du pic et l'aspect aplati autour du maximum de pic sont en accord avec cette hypothèse. Il est important de noter que le pic II apparaît avec une intensité élevée. L'apparition d'une asymétrie du pic I, comme pour l'échantillon Pt-PA1 présentant une forte proportion de domaines de surface d'orientation (111), d'un pic II intense, comme dans le cas des échantillons Pt-PA2 et Pt-TTAB présentant une forte proportion de domaines de surface d'orientation (100), semblent confirmer le comportement intermédiaire de ce catalyseur modèle dont la surface présente une orientation mixte (111) et (100).

2.3. Analyse quantitative : extraction de la charge Faradique

L'exploitation des résultats obtenus lors de l'oxydation d'une couche saturante de CO préalablement adsorbée nécessite l'extraction de la charge Faradique mise en jeu dans le processus. Cette correction permettra de déterminer le taux de recouvrement en CO en comparant la charge correspondant à l'oxydation du CO adsorbé avec la charge mesurée dans de la zone de désorption d'hydrogène.

Ainsi, le courant capacitif doit donc être soustrait du courant total mesuré dans le voltammogramme. Contrairement au cas de la zone hydrogène, une ligne droite ne peut pas être tirée pour réaliser cette opération, ceci parce que la présence de CO adsorbé à la surface entraîne une forte diminution du courant capacitif. Ce fait peut aisément être vérifié sur les figures présentant les voltammogrammes de l'oxydation du CO. La difficulté réside dans le fait que le CO est progressivement oxydé et désorbé de la surface ce qui va alors permettre la réadsorption des espèces du milieu support. Le courant capacitif va alors augmenter à mesure que le taux de recouvrement de CO diminue jusqu'à atteindre la valeur correspondant à celle mesurée dans le milieu support seul.

La méthode de retrait de la charge capacitive utilisée au cours de ce travail est effectuée comme ceci ; dans un premier temps, une ligne droite correspondant à la valeur du courant mesurée dans la gamme de potentiels entre 0,1 et 0,3 V est soustraite du signal jusqu'à environ 0,6 V, soit juste avant le massif principal d'oxydation. Cette hypothèse a été

faite suite à la mesure du courant capacitif d'une électrode après avoir oxydé la charge correspondante au pré-pic par excursion dans la gamme de potentiel correspondant à cette zone soit jusqu'à 0,57 V (Figure 38). Ce courant capacitif est du même ordre de grandeur que celui enregistré sur la surface totalement bloquée avec une initiation de l'oxydation à environ 0,5 V correspondant au pied du massif d'oxydation. De plus, la zone hydrogène n'est toujours pas clairement visible après l'oxydation du CO conduisant à la charge sous le pré-pic. La couche de CO restante, bien que diminuée, permet toujours un blocage important de la surface avec une très faible récupération de la zone hydrogène.

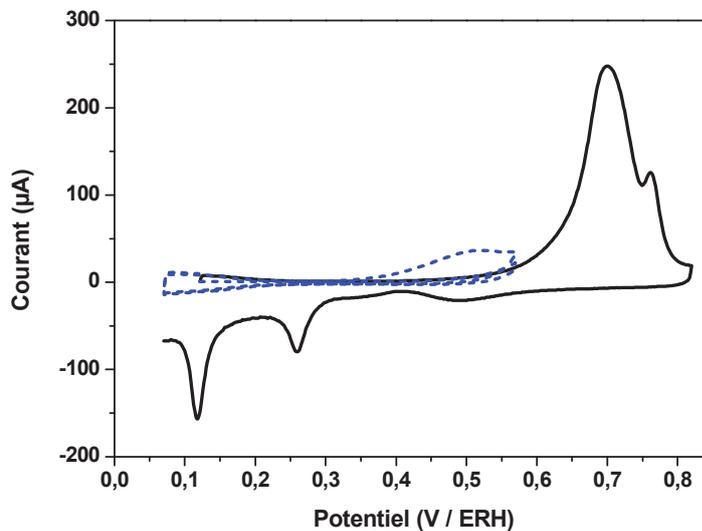


Figure 38: Oxydation d'une couche saturante de CO sur Pt-PA1 en deux étapes: oxydation du pré-pic avec $E_{sup} = 0,57$ V (pointillés bleu) suivie de l'oxydation de la charge restante avec $E_{sup} = 0,8$ V (trait noir). Milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

Pour des potentiels plus élevés, la correction du courant capacitif est effectuée proportionnellement au taux de recouvrement de la surface en CO, par augmentation progressive vers la valeur du courant capacitif mesuré sur la surface libre de CO (courant à 0,8 V après le massif). Ainsi, lorsque 50 % de la charge totale impliquée dans le massif de pics sont atteints, il est supposé que la moitié de la couche double est récupérée, la couche capacitive augmente alors rapidement dans le domaine de potentiels présentant un signal intense. Un exemple de retrait de la contribution capacitive est présenté sur la Figure 39.

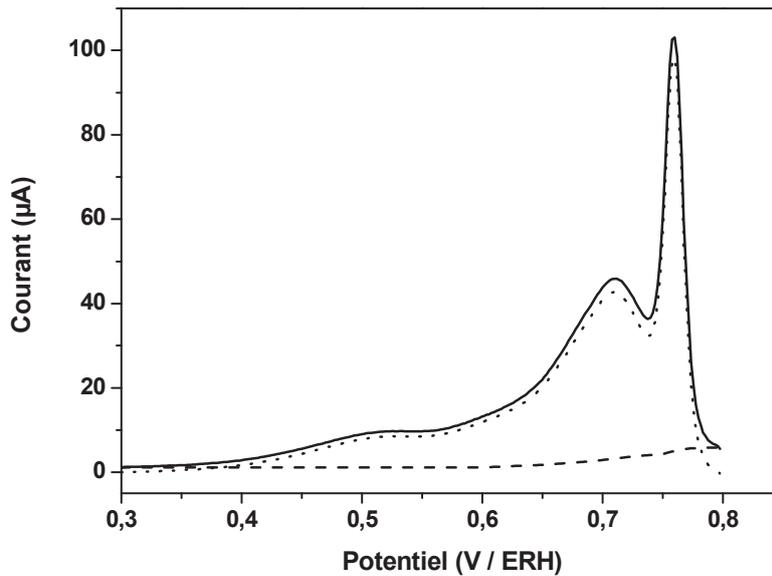


Figure 39: Méthode de retrait de la couche capacitive mise en œuvre au cours des travaux présentés dans ce manuscrit de thèse. L'échantillon Pt-PA2 est utilisé ici comme exemple pour illustrer cette correction.

Le retrait convenable de la couche capacitive est nécessaire à la détermination de la charge associée à l'oxydation de CO. Cette méthode de calcul est discutée par certains auteurs [159, 160] mais, malgré quelques approximations, elle permet la détermination acceptable de la charge mise en jeu et l'évaluation du taux de recouvrement en CO. Ceci permettra au moins de vérifier que les expériences menées impliquent bien l'oxydation d'une couche saturante de CO et que le taux de recouvrement est quasi-constant d'une expérience à l'autre. De plus, après retrait de cette contribution, les signaux ont été déconvolués de manière à comparer la charge mise en jeu dans les pics I et II du massif d'oxydation. Lors de la déconvolution présentée sur la Figure 40, la contribution du pré-pic a été ignorée. Malgré l'observation de deux contributions dans le pic I pour les échantillons Pt-PA1 (Figure 35) et Pt-PA3 (Figure 37), la déconvolution n'a pas permis la détermination stricte de la position et de la charge correspondante à ces deux contributions du fait de la faible séparation des signaux. Les résultats sont donc donnés pour le pic I et le pic II qui sont clairement séparables. La modélisation du pic I nécessite tout de même l'introduction d'au moins deux composantes afin de minimiser le résidu mais, sans la connaissance exacte de la position et de la largeur de chaque pic il n'est pas possible de donner des valeurs de charges ayant un sens réel.

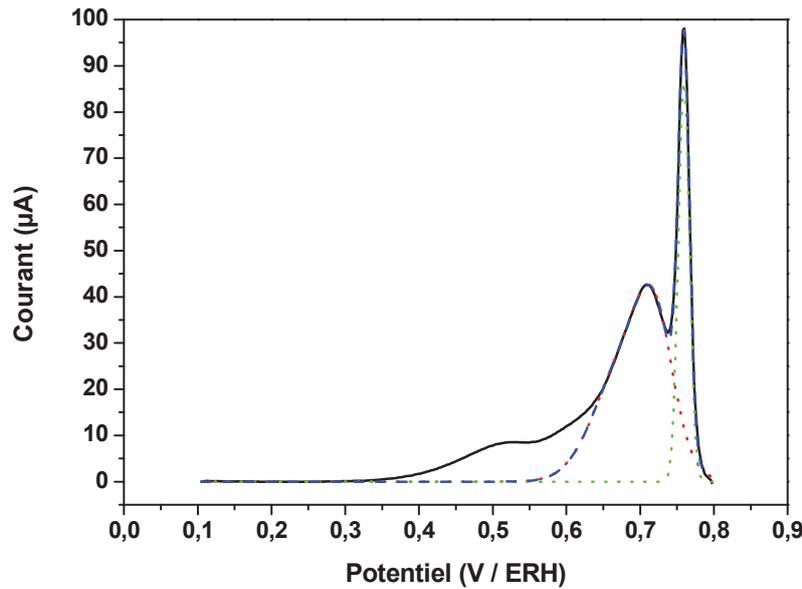


Figure 40: Déconvolution du signal obtenu en oxydation d'une monocouche de CO sur Pt-PA2. La contribution du pré-pic n'est pas prise en compte.

Le Tableau 2 répertorie les résultats obtenus par déconvolution du signal. Les charges respectives attribuables aux pics I et II seront discutées ultérieurement. Le calcul du rapport entre la charge d'oxydation du CO (pré-pic compris) et la charge correspondante à la zone hydrogène permet une appréciation du taux de recouvrement en CO (θ_{CO}). Les surfaces étudiées laissent apparaître des taux de recouvrement en CO de l'ordre de 80 à 90 %; cependant, les deux échantillons dont la surface expose une forte proportion de domaines orientés (111) donnent des valeurs plus élevées avec 106 % pour Pt-PA. Ces θ_{CO} élevés ne sont pas en accord avec les valeurs classiquement observées et sont attribuables à une surestimation de la charge réelle d'oxydation de CO [161]. En effet, à mesure que la surface de platine est découverte, les anions et l'eau vont s'adsorbés de nouveau avec une contribution Faradique. L'apparition du signal de désorption des anions à 0,47 V lors de la variation retour après oxydation de CO valide cette observation. La mesure du taux de recouvrement en CO reste donc approximative en utilisant cette méthode. Les valeurs calculées indiquent quand même que le taux de recouvrement en CO est du même ordre pour tous les échantillons étudiés soit environ 85 %.

Tableau 2: Récapitulatif des charges Faradiques calculées par déconvolution des signaux obtenus (pic I et pic II) et estimation du taux de recouvrement en CO

Echantillon	% (111)	% (100)	$Q_{CO}/2Q_H$	% $Q_{Pic I}$	% $Q_{Pic II}$
Pt-WO	8	15	0,87	90	10
Pt-PA1	45	16	1,06	88	12
Pt-PA2	16	38	0,83	71	29
Pt-PA3	40	30	0,96	74	26
Pt-TTAB	12	40	0,88	68	32

3. Discussion préliminaire

3.1. Effet de l'adsorption de CO sur la structure superficielle

Pour chaque échantillon étudié, le voltammogramme obtenu après l'oxydation de la couche saturante de CO (2nd cycle de potentiel) présente le même profil de la zone hydrogène que celui obtenu en milieu support après le CO de nettoyage (décrit dans le chapitre III). Ceci indique que l'adsorption et l'oxydation de monoxyde de carbone n'entraîne pas de modifications significatives de l'état de surface dans la gamme de potentiels étudiée. Cette observation est en accord avec les différents travaux déjà menés sur ce type d'objets [33, 96, 123]. Cependant, le premier processus d'adsorption et oxydation de CO sur une surface de Pt (appelé CO-stripping de nettoyage) entraîne une légère modification du signal avec l'affinement des pics de la zone hydrogène. Le CO semble donc avoir un léger pouvoir ordonnant sur la surface mais, une fois réordonnée, la structure superficielle reste stable durant les autres expériences d'oxydation, hors excursion à des potentiels élevés.

Le Tableau 3 résume les observations faites à partir des différentes courbes voltammétriques enregistrées précédemment. Pour plus de clarté, les différentes zones vont être discutées. Deux domaines de potentiels ont été observés au cours des expériences de CO

stripping. La gamme des bas potentiels est caractérisée par l'apparition d'un pré-pic d'oxydation à partir d'environ 0,35 V, tandis que celle des hauts potentiels est caractérisée par la présence d'un massif de pics d'oxydation formé d'au moins deux composantes. Les résultats obtenus sur les différents échantillons de nanoparticules ainsi que pour l'électrode massive polycristalline permettent d'obtenir quelques précisions sur l'origine de cette multiplicité de pics d'oxydation du CO.

Tableau 3: Récapitulatif des différents signaux d'oxydation enregistrés sur les surfaces de platine étudiées en termes de position en potentiel

Echantillon	Surface	ΔE Pré-Pic (V)	$E_{\text{Pic I}}$ (V)	Largeur Pic I	$E_{\text{Pic II}}$ (V)
Pt-Poly	Poly Massif	0,400-0,640	0,727	0,051 V	0,772
Pt-TT	Poly Massif traité	0,355-0,620	0,738	0,054 V	0,796
Pt-WO	Poly Nano	0,48-0,65	0,712	0,042 V	0,754
Pt-PA1	Maj (111) Nano	0,39-0,60	0,697	0,062 V	0,758
Pt-PA2	Maj (100) Nano	0,35-0,60	0,708	0,055 V	0,759
Pt-PA3	Mixte Nano	0,40-0,60	0,701	0,064 V	0,752
Pt-TTAB	Maj (100) Nano	0,355-0,590	0,710	0,055 V	0,757

3.2. Considérations sur le pré-pic d'oxydation

Comme précédemment expliqué, l'observation du pré-pic est dépendante d'un certain nombre de facteurs. Le plus important est le potentiel d'électrode lors de l'admission du CO dans le milieu électrolytique. De manière générale, une adsorption à bas potentiel entraîne l'apparition du pré-pic car elle permet un taux de recouvrement maximal. Cependant, le pré-pic n'est pas observé sur des surfaces monocristallines bien définies même pour une adsorption à bas potentiel [162, 163] alors que l'introduction volontaire de défaut va entraîner son apparition.

Durant ces travaux, une forte différence d'intensité du pré-pic a été observée en selon les surfaces étudiées. Ainsi, les surfaces polycristallines conduisent à l'obtention d'un pré-pic de très faible intensité, une meilleure définition du pré-pic est toutefois observée après traitement thermique et orientation de la surface de la même électrode. L'échantillon Pt-WO laisse aussi apparaître une pré-vague d'oxydation de faible intensité alors que ce même signal est intense pour les échantillons dont les particules exposent des faces bien définies. Sur ces surfaces, l'oxydation de la couche débute à partir d'environ 0,35 V.

Ces observations semblent démontrer que l'observation du pré-pic d'oxydation du CO est conditionnée par la présence de domaines orientés assez étendus mais aussi de défauts de surface. La faible densité de défauts sur les monocristaux de bonne qualité pourrait alors expliquer l'absence d'un pré-pic observable pour ce type de surface.

3.3. Considérations sur le massif d'oxydation

3.3.a. Influence de la taille et de la distance interparticulaire sur la multiplicité du signal

De manière générale, l'oxydation massive du CO n'est observée qu'à partir de 0,6 V avec la présence de deux pics d'intensité variable clairement définis. Cette caractéristique du signal d'oxydation d'une monocouche de CO sur Pt a été vérifiée sur toutes les surfaces étudiées dans ce travail. Les potentiels de pic reportés dans le Tableau 3 indiquent que le pic I et le pic II sont respectivement situés à environ 0,71 V et 0,76 V dans le cas des nanocristaux. Une différence de potentiel de pic d'environ 0,030 V vers des valeurs plus positives a été observée entre les échantillons de nanoparticules et les surfaces massives. Cette différence est faible au regard de la gamme de taille des échantillons considérés, et de plus les électrodes massives présentent généralement un déplacement positif de potentiel pour les processus électrochimiques. La variation de potentiel sera donc par la suite considérée comme relative à la taille de l'électrode et ne remet pas en cause la labellisation des signaux composant le massif d'oxydation.

Enfin, l'étude menée sur l'électrode massive permet de mettre en avant le fait que pour une même électrode du point de vue morphologique (taille de cristallites, distance interparticulaire), le signal électrochimique peut être composé du pic I intense mais aussi

présenter un second pic d'oxydation intense à plus haut potentiel sans modification de la morphologie. De plus, la comparaison des profils voltammétriques obtenus pour deux échantillons polyorientés de tailles largement différentes (Pt-WO et électrode polycristalline non traitée) démontre que la taille n'a pas non plus d'effet significatif sur le profil de courant en termes de multiplicité de pic dans la gamme étudiée.

3.3.b. Influence de la structure superficielle

Les résultats obtenus indiquent que la structure superficielle a une forte influence sur le profil voltammétrique d'oxydation du monoxyde de carbone en termes d'intensité relative entre les pics I et II. Dans le cas de surfaces polyorientées comme celle des particules de l'échantillon Pt-WO, mais aussi celle de l'électrode polycristalline non recuite, le profil d'oxydation du CO présente un seul pic intense (Pic I) centré à un potentiel d'environ 0,71 V dans le cas des nanoparticules. Ce pic est associé à un épaulement à plus haut potentiel (environ 0,75 V) correspondant au Pic II. La charge relative au second pic est d'environ 10 % de la charge totale mise en jeu.

Dans le cas de nanoparticules d'orientation préférentielle (100), le profil voltammétrique laisse apparaître un pic II très intense en regard du pic I. Les signaux obtenus sur les autres échantillons présentent aussi ce second pic, mieux défini dans les cas de nanoparticules de formes contrôlées. Dans un premier temps, l'apparition de ce pic a été attribuée à la présence de domaines orientés bien définis [96]. Cependant, le calcul de la charge Faradique mise en jeu dans la contribution du pic II indique que l'intensité de ce pic est dépendante de la proportion de domaines d'orientation (100). Ainsi, 25 à 30 % de la charge impliquée sous le signal correspondant au massif de pic d'oxydation provient de la contribution du pic II dans le cas d'échantillons fortement orientés (100) comme Pt-PA3, Pt-PA2 et PA-TTAB. La proportion de domaines d'orientation (111) ne présente pas d'influence majeure sur l'intensité du pic II.

Le profil de courant d'oxydation du CO obtenu pour ces échantillons est proche de celui observé sur l'électrode polycristalline après recuit dans une flamme d'hydrogène. L'étude du profil de zone hydrogène de l'électrode polycristalline traitée thermiquement indique clairement une modification de la structure superficielle de l'électrode vers la formation de surfaces d'orientation (100). La proportion de domaines orientés n'a pas pu être

déterminée pour des raisons expérimentales. A la vue de la zone hydrogène, l'orientation engendrée par le traitement thermique semble correspondre à la présence de petits domaines (100) isolés aléatoirement répartis à la surface. Enfin, les caractéristiques liées à une orientation (111) de domaines de surface n'ont pas été remarquées sur les voltammogrammes. L'apparition du pic II avec une intensité importante sur le voltammogramme de CO stripping après traitement thermique permet de confirmer que ce pic d'oxydation à haut potentiel correspond à l'oxydation du monoxyde de carbone adsorbé sur les domaines d'orientation cristalline (100). La présence du pic II de faible intensité pour l'échantillon Pt-WO confirme bien une certaine orientation de la surface en accord avec la caractérisation par adatomé. Par analogie, l'épaule à plus haut potentiel observé pour l'électrode polycristalline non traitée indique que les surfaces polyorientées comportent une faible proportion de domaines d'orientation (100).

Enfin, les voltammogrammes obtenus pour les échantillons dont la surface est composée d'une forte proportion de domaines (111) sont caractérisés de manière générale par un pic I asymétrique et très intense. Les dérivées premières $\partial I/\partial E$ laissent apparaître une inflexion dans la gamme de potentiels correspondant au pic I, mettant en évidence la présence de deux contributions dans ce pic d'oxydation. De plus, la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic I montre que les échantillons composés de domaines de surface d'orientation (111) en proportion importante présentent une largeur plus élevée d'environ 0,010 V que celle relevée pour les échantillons Pt-TTAB et Pt-PA2 dont la surface comporte une faible proportion de domaines d'orientation (111). Cette différence de largeur atteint 0,020 V lorsque la comparaison est faite avec la largeur à mi-hauteur mesurée sur le voltammogramme enregistré avec les nanoparticules sphériques, lesquelles ne présentent quasiment pas de domaines de surface d'orientation (111).

La surface des particules sphériques est majoritairement composée de sites de défauts, tels que des marches atomiques, alors que les échantillons Pt-PA1 et Pt-PA3 présentent des surfaces (111) étendues séparées par des défauts de surface. La contribution des défauts pour ces derniers s'élève à 30-40 % de la surface. Le premier pic du massif semble donc lié à l'oxydation du CO impliquant ces deux types de surfaces, ce qui explique l'asymétrie de ce pic, observée à chaque fois que la surface présentait des domaines orientés (111) en proportion importante. De plus, le potentiel de pic I varie légèrement selon les objets étudiés.

Ainsi, l'échantillon Pt-WO donne un pic I centré sur 0,71 V alors qu'un déplacement vers les potentiels négatifs d'environ 0,010-0,020 V est observé pour les échantillons présentant des domaines (111). Enfin, le déplacement en potentiel du pic I est moindre dans le cas de particules présentant une faible proportion de domaines d'orientation (111) et aucune inflexion n'est observée dans le profil de pic. Ces observations laissent penser que le massif de pics d'oxydation du monoxyde de carbone sur les électrodes de platine est en fait composé de trois contributions : à haut potentiel, le pic II correspondrait à la contribution des domaines de surface d'orientation (100) et à plus bas potentiel, au sein du pic I, les contributions des domaines de surface d'orientation (111) et des défauts de surface s'exprimeraient. Une première contribution notée pic Ia serait alors attribuable au CO sur les domaines (111) et une seconde, notée pic Ib pour les sites de défauts à un potentiel plus élevé comme présenté sur la Figure 41 pour l'échantillon Pt-PA3 pour lequel toutes les contributions sont reportées.

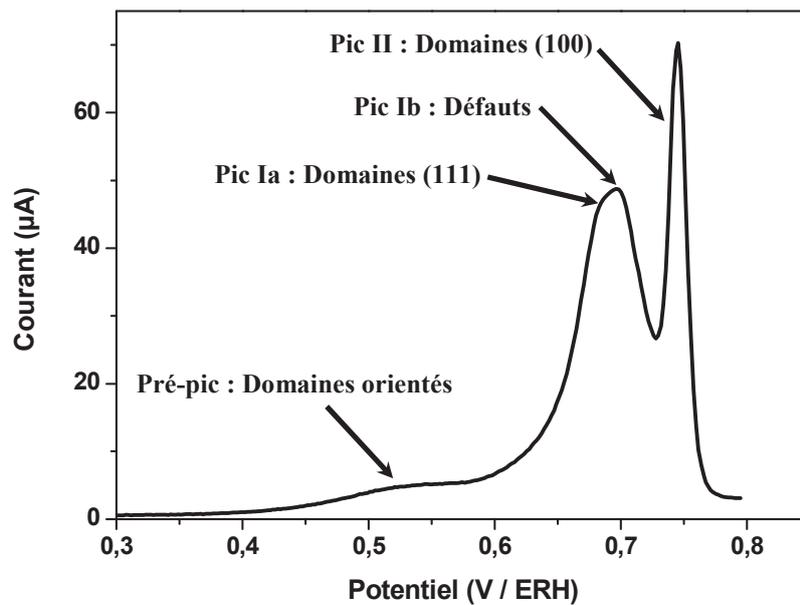


Figure 41: Représentation des différentes contributions observées pour la réaction d'oxydation du CO sur Platine. Attribution dans le cas de l'échantillon Pt-PA3 sur la base des résultats précédemment présentés.

Cependant, l'attribution des différents pics du profil d'oxydation du CO nécessite des expériences complémentaires qui vont être discutées dans la partie suivante.

4. Expériences complémentaires

Dans cette partie, quelques résultats vont être décrits puis discutés dans le but de confirmer les observations déjà présentées.

4.1. Electro-oxydation progressive d'une couche saturante de CO

Cette expérience consiste à oxyder une couche saturante de CO par l'application de plusieurs cycles de variation en potentiel. Dans un premier temps, la limite supérieure de potentiel a été fixée à 0,7 V de manière à oxyder une quantité de CO jusqu'à un potentiel situé dans la zone de potentiel du pic I. Après plusieurs cycles voltammétriques jusqu'à 0,7 V, une fois le courant d'oxydation résiduel jugé assez faible, la limite de potentiel a été élevée à 0,8 V afin d'oxyder la totalité du CO restant à la surface. Cette étude a été effectuée sur un échantillon présentant une forte proportion des deux types de domaines cristallins obtenu par la voie PA. Le voltammogramme d'oxydation classique de cet échantillon est très proche de celui obtenu avec l'échantillon Pt-PA3.

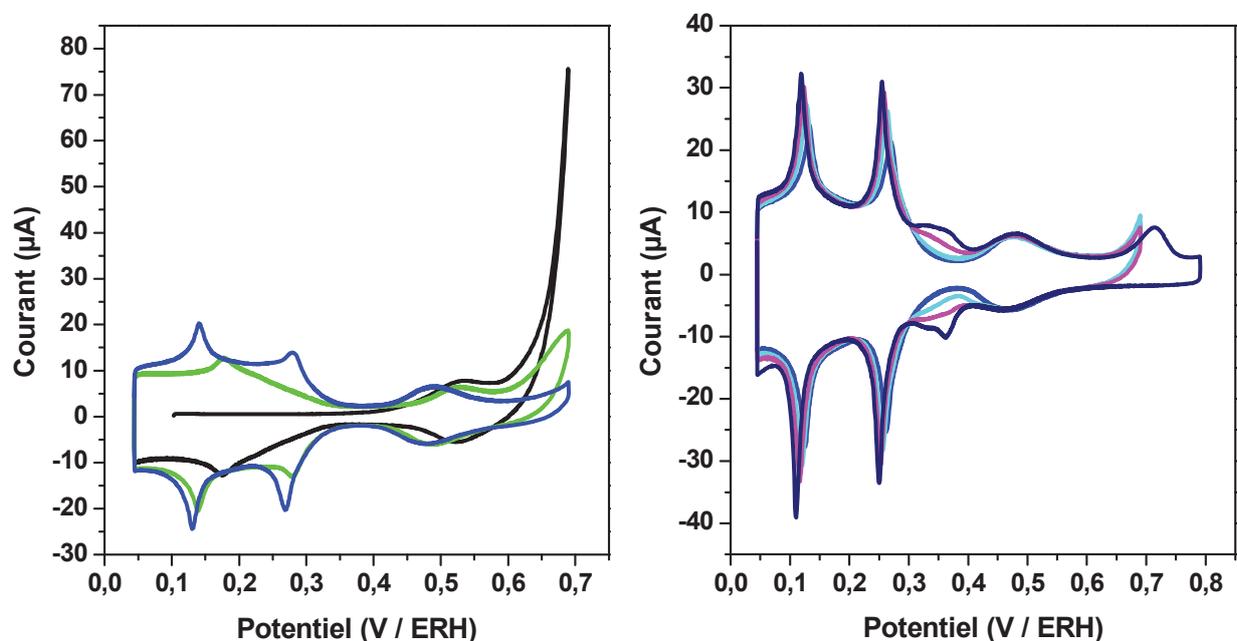


Figure 42: Oxydation progressive d'une couche saturante de CO sur nanoparticules d'orientation mixte. Trois premiers cycles (a), quatre derniers cycles (b) ; $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$.

Pour plus de clarté, les trois premiers cycles sont séparés des quatre derniers cycles d'oxydation. La Figure 42a correspond aux trois premiers cycles d'oxydation de la couche saturante de CO. Lors du premier cycle (en noir), le pré-pic est observé à partir d'environ 0,4 V, suivi d'une oxydation massive de CO entre 0,6 et 0,7 V. Cette gamme de potentiel correspond à la première moitié de celle du pic I soit plutôt dans le domaine du pic Ia observé pour les échantillons Pt-PA1 et Pt-PA3. Durant la variation négative relative au premier cycle, un large pic est enregistré à environ 0,52 V. Ce signal est réversible car il est aussi enregistré au même potentiel durant la seconde variation positive de potentiel (en vert). Malgré une position proche de celle du pré-pic, ce signal ne peut pas être attribué à un processus électrochimique correspondant au couple CO_2/CO . De plus, les expériences déjà effectuées (exemple en Figure 38) indiquent clairement qu'une fois le CO oxydé dans le pré-pic, il ne peut réapparaître que dans un électrolyte saturé en CO, ce qui n'est pas le cas. Cette contribution à 0,52 V est donc attribuable à l'adsorption/désorption d'anions HSO_4^- sur les domaines d'orientation (111). En effet, la variation négative de potentiel du second cycle laisse apparaître le signal classique des anions alors que la zone hydrogène n'est toujours pas bien définie. Après 2 cycles jusqu'à 0,7 V la zone hydrogène présente deux pics de faibles intensités à 0,14 et 0,28 V (en bleu clair). Ceci indique que les sites isolés d'orientation (100) ainsi que les sites d'orientation (110) et de défauts sont en grande partie toujours occupés par le CO. En contrepartie, les caractéristiques du voltammogramme mettent en évidence l'accessibilité des surfaces orientées (111) tant aux anions qu'à l'hydrogène. Le déplacement du signal des anions vers les potentiels positifs dans le premier cycle peut être attribué à la présence du CO résiduel adsorbé sur les surfaces (111) diminuant alors l'ordre de la surface. Un déplacement vers les potentiels positifs du même genre est observé sur les électrodes (111) à mesure que la densité de marches atomique est augmentée [127]. Les domaines (111) semblent être libérés du CO à plus bas potentiel, c'est-à-dire plus facilement que les autres sites de surface, ce qui est en accord avec l'observation d'une contribution à plus bas potentiel, dans le pic I (pic Ia), relative à cette orientation superficielle. De plus, le signal de la zone hydrogène correspondant aux sites de défauts ne sont récupérés qu'après les domaines (111) (à partir du cycle 3) ce qui atteste aussi l'attribution de la zone nommée pic Ib aux défauts de surface.

Au cours des deux premiers cycles voltammétriques, une oxydation massive du CO est observée à partir d'environ 0,6 V. A partir du 3^{ième} cycle, le potentiel d'initiation devient plus

positif (environ 0,65 V) avec un signal de faible intensité. Les cycles consécutifs (Figure 42b), pour lesquels la borne supérieure reste toujours fixée à 0,7 V présentent une récupération progressive de la zone hydrogène et en particulier des deux pics principaux. Le 5^{ème} cycle montre le début de la récupération du massif de pic entre 0,3 et 0,4 V correspondant à l'adsorption/désorption de l'hydrogène sur les domaines bidimensionnels (100). Pour récupérer l'intégralité de la surface, la limite supérieure de potentiel a été fixée à 0,8 V. Le voltammogramme obtenu (en bleu foncé) présente alors un pic assez large à environ 0,72 V alors que la variation négative de potentiel laisse apparaître un massif bien défini entre 0,3 et 0,4 V attestant de la récupération des domaines bidimensionnels (100) étendus. Il est important de noter que le profil de courant dans la gamme de potentiel entre 0,05 et 0,3 V n'est pas modifié après l'oxydation totale du monoxyde de carbone ce qui montre que seul les domaines (100) sont responsables du signal à 0,72 V. Cette dernière contribution peut être mise en relation avec le pic II précédemment attribué à cette orientation. Cependant, l'oxydation partielle de la couche saturante de CO entraîne un déplacement négatif du pic ainsi qu'un élargissement.

4.2. Destruction progressive des surfaces

Les expériences de destructions progressives des surfaces ont été effectuées afin de confirmer l'influence de la structure superficielle sur le profil de courant correspondant à l'oxydation d'une couche saturante de CO. L'excursion à des potentiels élevés (jusqu'à 1,2 V) permet l'insertion d'oxygène dans le réseau cristallin, ce qui va entraîner la destruction des domaines orientés. Ce point est clairement observable sur les voltammogrammes obtenus en milieu support.

Les résultats présentés sur la Figure 43a se rapportent aux voltammogrammes de la zone de désorption de l'hydrogène enregistrés en milieu support H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹. Les profils de zones hydrogène ont été enregistrés après des étapes de destruction successives consistant en trois cycles de potentiel jusqu'à une borne supérieure de 1,2 V (jusqu'à 12 cycles) de manière à effectuer une destruction lente des surfaces. Les trois échantillons étudiés montrent un comportement similaire. Dans un premier temps, le traitement imposé à l'électrode entraîne une destruction assez rapide des domaines bidimensionnels (100) indiquée par la forte modification du massif de pic entre 0,3 et 0,4 V. Ceci est observable

même pour l'échantillon Pt-PA1 dont la surface expose une faible quantité de domaines d'orientation (100). Un élargissement des pics de la zone hydrogène est aussi observable et semble être attribuable à l'hétérogénéité des sites superficiels créés suite à l'insertion/désorption d'oxygène. Le cyclage électrochimique a aussi pour effet de diminuer la charge du pic large à 0,47 V attribué à l'adsorption d'anions sur les domaines (111). Ces derniers domaines orientés semblent moins sensible au traitement car un nombre de cycles plus important est nécessaire à une destruction significative des terrasses.

Pour finir, en plus de l'élargissement des deux pics principaux de la zone hydrogène, le premier pic à 0,12 V présente une augmentation d'intensité alors que le second pic (0,26 V) perd un peu en intensité. Ceci montre une augmentation de la proportion de sites de faible coordination ou ayant un voisinage hétérogène. La quantité de sites (100) isolés reste à peu près constante.

Les observations faites sur le profil de la zone hydrogène après destruction progressive de la surface indiquent que le passage répété dans la zone des oxydes entraîne la destruction des terrasses bien orientées pour tous les échantillons.

Après chaque étape de destruction des surfaces, du CO a été adsorbé selon le protocole habituel de manière à former une couche saturante. Les profils d'oxydation de CO relatif aux différents états de surface sont reportés sur la Figure 43b pour les 3 échantillons considérés. La lecture de bas en haut permet de visualiser les voltammogrammes de CO stripping sur la surface initiale puis après 3, 6, 9 et 12 cycles de destruction jusqu'à 1,2 V.

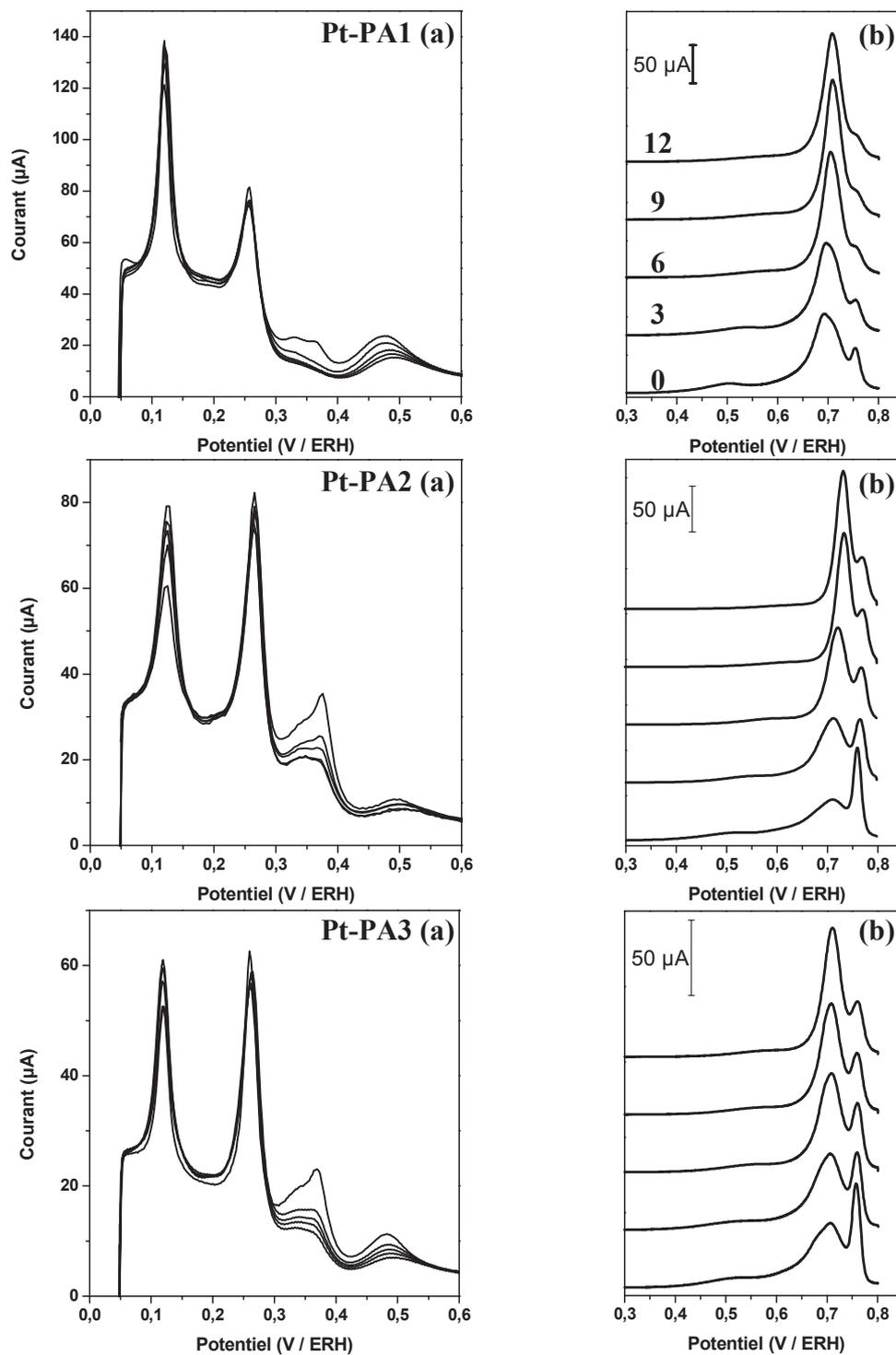


Figure 43: Voltammogrammes en milieu support (a) et pendant l'électro-oxydation du CO adsorbé après 0 à 12 cycles modulo 3 jusqu'à 1,2 V (b) pour les échantillons Pt-PA1, Pt-PA2 et Pt-PA3 ; milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

L'observation des signaux de CO stripping obtenus sur les échantillons Pt-PA2 et Pt-PA3 dont la surface présente une forte proportion de domaines d'orientation (100) montre que le pic II du massif est très sensible au traitement de la surface. Ainsi, à mesure que les domaines d'orientations (100) sont détruits, l'intensité du pic II diminue. Le profil de la zone hydrogène indique surtout la destruction des domaines bidimensionnels étendus alors que les sites isolés (100) ne subissent pas de modifications majeures. Ceci confirme que le pic d'oxydation situé à environ 0,76 V est attribuable à l'oxydation de CO adsorbé sur des domaines bidimensionnels étendus d'orientation (100). La contribution des sites isolés doit être contenue dans le pic I car la proximité des défauts va permettre une oxydation plus aisée. La destruction des domaines (111) n'est pas significative sur l'échantillon Pt-PA2, le pic II ne peut donc pas être attribué à cette orientation comme il a été vérifié précédemment à l'aide de l'électrode polycristalline.

L'asymétrie du pic I est toujours observée pour les objets dont la surface est fortement orientée (111) lors de l'enregistrement du voltammogramme de CO stripping sur la surface initiale avec les deux contributions (Ia et Ib). Cependant, un affinement de ce pic a lieu à mesure que les étapes de destruction sont effectuées. A la vue du comportement de l'échantillon Pt-PA1, l'affinement du pic I ne peut pas être causé par la destruction des surfaces (100) car les grands domaines (100) sont détruits après seulement 3 cycles alors que le pic I reste assez large. La perte des domaines d'orientation (111) validée par la disparition progressive du pic à 0,47 V en milieu support semble être à l'origine de cette modification. Après 12 cycles de destruction, le voltammogramme de CO stripping de l'échantillon Pt-PA1 présente un profil analogue à celui obtenu sur les nanoparticules sphériques obtenues par voie microémulsion "water in oil" avec un pic fin centré à 0,71 V et un épaulement à environ 0,75 V. Les voltammogrammes obtenus en milieu support indiquent que la proportion de domaines orientés diminue au profit de la quantité de défauts de surface. Le pic I fin enregistré sur les surfaces détruites peut alors être attribué à la présence de défauts correspondant à la position du pic Ib. La contribution à plus bas potentiel (pic Ia) qui disparaît au cours du traitement de l'électrode ne peut alors correspondre qu'à l'oxydation de CO sur les surfaces d'orientation (111) ce qui est en accord avec les observations faites à partir des profils de la zone hydrogène des échantillons.

Enfin, une dernière observation peut être réalisée à l'aide de ces résultats. Comme il a été expliqué précédemment, une pré-vague d'oxydation de CO est observée sur les échantillons dont la surface est orientée, laquelle débute à environ 0,35-0,4 V. Les voltammogrammes de CO stripping montrent que l'intensité de la pré-vague d'oxydation diminue avec l'augmentation du nombre de cycles à haut potentiels. En fin d'expérience la contribution du pré-pic d'oxydation a quasiment disparu. La création de défauts de surfaces suite à la destruction des domaines semble être la cause de la disparition du pré-pic d'oxydation. Ces observations révèlent l'importance de la présence conjuguée de domaines bien orientés et de défauts de surface pour que l'oxydation de CO à bas potentiel puisse avoir lieu.

5. Considérations sur le profil d'oxydation

5.1. Le pré-pic d'oxydation

De manière générale, l'oxydation du CO sur Pt débute à partir de potentiels situés entre 0,35 et 0,5 V par un faible courant d'oxydation. Cette contribution du signal est fortement discutée dans la littérature car elle est supposée permettre la libération d'un certain nombre de sites de surface à bas potentiel par rapport au potentiel d'initiation de l'oxydation massive (environ 0,6 V). La compréhension du mécanisme mis en jeu durant ce processus est donc de première importance pour le développement de catalyseurs à base de platine.

Les différents résultats présentés dans cette partie vont tous dans la même direction, à savoir que l'observation d'un pré-pic d'oxydation est conditionnée par deux facteurs importants qui sont la présence de domaines bidimensionnels ordonnés et la présence d'une proportion assez importante de défauts de surfaces. La forme du pré-pic ainsi que le domaine de potentiel de ce signal semblent aussi dépendants du type d'orientation de surface mais les résultats obtenus ne permettent pas de valider cette hypothèse de manière univoque.

Une étude plus importante sur le pré-pic d'oxydation va être décrite dans le chapitre suivant par des méthodes *in situ* de caractérisation mais aussi d'un point de vue mécanistique.

5.2. Le massif d'oxydation

Une première étude du profil d'oxydation d'une couche saturante de monoxyde de carbone réalisée sur les différentes surfaces de platine étudiées montre la présence de deux contributions clairement définies dans le massif. Les résultats obtenus sur les nanocristaux de surface définies et caractérisées, et sur l'électrode polycristalline indiquent clairement que le pic II à plus haut potentiel (environ 0,76 V) correspond à l'oxydation de CO adsorbé sur les domaines bidimensionnels étendus d'orientation (100). Cette surtension supplémentaire à l'oxydation de CO peut être due à une plus forte interaction du CO avec les surfaces d'orientation (100) qui entrainerait une diminution de la mobilité du CO sur ces surfaces.

L'étude du pic I indique la présence de deux contributions au sein de ce même pic qui ont été décrites comme pic Ia et Ib. Les différents voltammogrammes de CO stripping

obtenus présentent des profils de pic I variables en largeur et symétriques ou non. La proportion de domaines d'orientation (111) s'avère être la cause de l'élargissement du signal, en raison de l'apparition d'une contribution à plus bas potentiel (environ 0,69 V) correspondant au pic I_a entraînant alors une asymétrie dans le pic. Ceci montre que les domaines d'orientation (111) sont très actifs pour la réaction d'oxydation du CO. La récupération très rapide du signal d'adsorption des anions suite à l'oxydation partielle d'une couche saturante de CO valide cette conclusion.

Pour résumer, le signal d'oxydation d'une monocouche de CO sur Pt présente un pré-pic d'oxydation à bas potentiel mettant en jeu une faible charge. Ce pré-pic est dépendant de la présence de défauts de surfaces mais aussi de domaines orientés ((100) ou (111)). Ce signal est suivi d'un massif d'oxydation entre 0,6 et 0,8 V composé de trois contributions. Une première contribution vers 0,69 V est attribuable à l'oxydation de CO adsorbé sur des domaines bidimensionnels d'orientation (111). L'observation claire de ce signal est dépendante non seulement de la proportion de domaines mais aussi de leur taille. Un second signal d'oxydation du CO, localisé très proche du premier (environ 0,71 V), implique des sites de défauts correspondant à des marches atomiques, des bords de faces ou des coins. Les sites ayant un voisinage hétérogène sont aussi à considérer dans ce signal. La somme de ces deux contributions donne lieu à la formation du pic I observé en CO stripping. La proximité des deux signaux rend leur différenciation très difficile mais les résultats présentés vont dans la même direction. Enfin, un dernier pic a été observé à plus haut potentiel (environ 0,76 V), ce pic est clairement défini et différenciable du pic I. Ce pic correspond à l'oxydation de CO adsorbé sur des domaines bidimensionnels étendus d'orientation (100). Une plus faible vitesse de diffusion du CO sur ces surfaces pourrait être responsable de cette différence de potentiel d'oxydation.

La forme du voltammogramme relatif à l'oxydation d'une couche saturante de CO est donc la somme des toutes ces contributions dans des proportions dépendant strictement de la structure superficielle de l'électrode. Le contrôle de la morphologie de surface des catalyseurs peut donc permettre d'influencer le potentiel d'oxydation du CO.

V. Etude par des techniques *in-situ* et introduction au mécanisme de réaction

L'étude électrochimique des objets synthétisés au cours des travaux de cette thèse a mis en évidence différents comportements catalytiques en fonction de la structure superficielle des nanocatalyseurs de platine. La caractérisation de la taille, de la forme et surtout de l'arrangement des surfaces exposées permet une discussion plus approfondie des résultats. Pour apporter de nouveaux éclaircissements sur le comportement de tels objets exhibant des nanosurfaces, l'interaction entre les nanoparticules de platine et le monoxyde de carbone a été étudiée par l'intermédiaire de méthodes *in-situ* comme la nanobalance électrochimique à cristal de quartz et la spectroscopie infra-rouge de réflexion. Ces deux techniques donnent des informations sur les phénomènes ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte. Enfin, une dernière partie traitera du mécanisme d'électro-oxydation de CO sur Pt en s'intéressant plus particulièrement au domaine de potentiels correspondant au pré-pic d'oxydation du CO adsorbé. Cette étude portera sur des expériences de chronoampérométries réalisées à différents potentiels dont les réponses transitoires de courant en fonction du temps seront modélisées pour permettre de proposer des mécanismes d'oxydation du CO adsorbé.

Les résultats présentés et discutés dans ce chapitre ne concernent que les catalyseurs préparés par voie PA dont les comportements ont été comparés aux particules quasi-sphériques (Pt-WO). Les électrodes massiques n'ont pas été étudiées pour des raisons purement pratiques. Enfin, le catalyseur Pt-TTAB, dont la surface est majoritairement orientée (100), présentant un comportement similaire à celui de l'échantillon Pt-PA2 n'a pas été étudié, le choix a été fait de privilégier le mode de synthèse PA pour la comparaison des comportements.

1. Nanobalance électrochimique à cristal de quartz

La nanobalance électrochimique à cristal de quartz (aussi nommée EQCN pour Electrochemical Quartz Cristal Nanobalance) est un outil permettant d'accéder à la variation de la masse de l'électrode en fonction du potentiel d'électrode. Au cours des expériences, la masse de Pt déposée sur le cristal de quartz est supposée constante. La variation de masse enregistrée sera donc égale à la variation de masse à l'interface électrode/électrolyte correspondant aux différents adsorbats. Dans un premier temps, la variation de masse

enregistrée en milieu support sera décrite puis l'étude de l'oxydation de CO sur les mêmes électrodes sera effectuée.

De cette manière, il est théoriquement possible de déterminer la nature des molécules présentant des processus d'adsorption avec transfert de charge. Cependant, la complexité de ces processus (adsorption Faradique ou non Faradique, et nature de l'adsorbat) rend l'exploitation des résultats très délicate. En particulier, les travaux de cette étude étant réalisés en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, comme pour le reste des expériences, la forte adsorption des anions HSO_4^- ou SO_4^{2-} sur le Pt rend l'interprétation des résultats présentés dans cette partie assez difficile. Cependant, les processus électrochimiques se produisant dans certaines zones de potentiel sont suffisamment simples pour rendre exploitables les mesures enregistrées.

1.1. Obtention de la masse molaire de l'adsorbat

Lors de l'adsorption ou de la désorption d'une espèce A avec transfert électronique, la charge Faradique mise en jeu peut être exprimée comme suit :



$$Q = \frac{m_{ads}}{M_{ads}} nF \quad (5.2)$$

avec Q, la charge Faradique mise en jeu dans le processus, m_{ads} la masse d'adsorbat, M_{ads} la masse molaire de ce même composé, n le nombre d'électrons mis en jeu et F la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$). Une relation existe alors entre la variation de masse et la charge Faradique du processus.

$$m_{ads} = M_{ads} \frac{Q}{nF} \quad (5.3)$$

Le coefficient directeur de la droite donne alors accès à la masse molaire de l'adsorbat divisée par le nombre d'électrons mis en jeu. Cette méthode a été proposée par Uchida et al. [164] et est aujourd'hui largement utilisée pour la détermination de la masse molaire des adsorbats.

Les tracés de Δm en fonction de Q ont été effectués pour les expériences réalisées en milieu support seul et pour les expériences de CO stripping afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes d'adsorptions sur l'électrode. Afin de mieux comprendre les

mécanismes observés par EQCN, la masse des espèces adsorbées ou désorbées est exprimée par mole d'électrons échangés calculée suivant l'équation (5.4) :

$$M_{ads/e^-} = \frac{M_{ads}}{n} = m_{ads} \frac{F}{Q} \quad (5.4)$$

Le produit de la pente du tracé par le Faraday permet alors le calcul de M_{ads/e^-} qui est exprimée en gramme par mole d'électrons échangés (g.mol.e^{-1}) avec un signe positif dans le cas d'une adsorption (prise de masse sur l'électrode), ou négatif pour une désorption.

Pour des raisons de clarté et de facilité de lecture, les résultats obtenus en utilisant cette méthode seront résumés dans des tableaux.

1.2. Etude des processus d'adsorption en milieu support

Les voltammogrammes obtenus en milieu support sur les différents échantillons sont présentés avec les variations de masse enregistrées au cours de la variation de potentiel sur la Figure 44 et la Figure 45. Le Tableau 4 donne les résultats obtenus en traitant les données des tracés de $\Delta m=f(Q)$ pour chaque expérience.

Tableau 4: Valeurs de M/n obtenues en milieu support pour les deux domaines de la zone hydrogène et le domaine de potentiel d'adsorption des anions. La gamme de potentiel étudiée est indiquée.

Echantillon	M/n(0,05-0,2 V) (g.mol.e ⁻¹)	M/n(0,2-0,4 V) (g.mol.e ⁻¹)	M/n(0,45-0,55 V) (g.mol.e ⁻¹)
Pt-WO	6,5	15,8	128,2
Pt-PA1	6,2	15	81,7
Pt-PA2	Nd ⁽¹⁾	12,6	94,05
Pt-PA3	7	14,9	77,3

⁽¹⁾ : Valeur proche de zéro et pas assez de points pour une régression valable

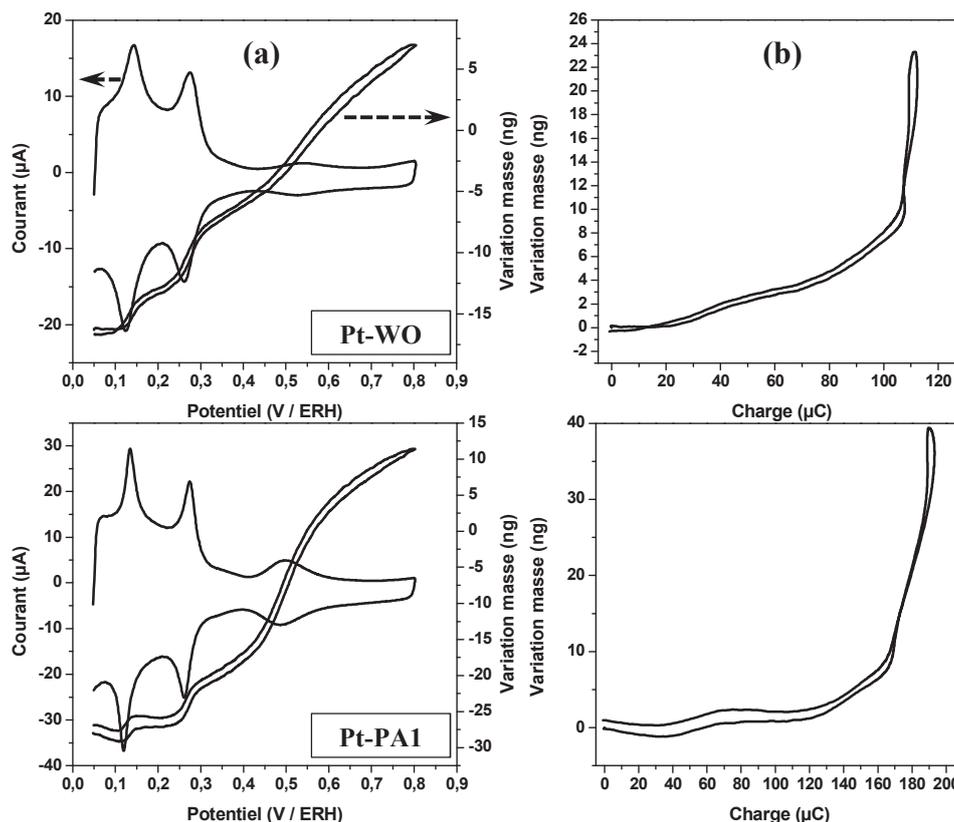


Figure 44: Voltammogrammes et variations de masse obtenues en milieu support pour les échantillons Pt-WO et Pt-PA1 par EQCN (colonne (a)), tracés de $\Delta m = f(Q)$ relatifs à ces expériences (colonne (b)). Milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, à $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

Dans un premier temps, l'observation des profils de courants obtenus en milieu support indique que les systèmes électrochimiques utilisés dans les deux cas permettent une étude dans des conditions propres. Cette conclusion est tirée de la similarité des voltammogrammes obtenus en cellule classique (présentés en partie caractérisation) et de ceux présentés sur la Figure 44(a) et la Figure 45(a). De manière générale, les caractéristiques propres aux différents états d'adsorption de l'hydrogène ou des anions sont clairement définies. Seul l'échantillon Pt-PA2 présente une faible pollution indiquée par le courant anodique enregistré après 0,7 V.

Les variations de masse enregistrées à l'interface électrode électrolyte sont reportées sur l'axe de droite. En considérant les réactions d'adsorption/désorption de l'hydrogène, une diminution de la masse est attendue avec une valeur de 1 g.mol^{-1} . Or, les résultats indiquent dans tous les cas une augmentation de masse durant la désorption de l'hydrogène. Le tracé de $\Delta m=f(Q)$ donne des valeurs d'environ $+15 \text{ g.mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ dans la zone de potentiel entre 0,2 et 0,4

V. Les valeurs obtenues à des potentiels inférieurs à 0,2 V ne s'accordent pas toutes entre elles même si la tendance indique plutôt une prise de masse. Cette augmentation de masse suite à la désorption de l'hydrogène est attribuée à la réadsorption d'eau de manière non Faradique ce qui est en accord avec la valeur obtenue de + 15 g.mol⁻¹ contre 17 théoriquement. Ce comportement a déjà été mis en avant lors de précédentes études par EQCN [165, 166]. La désorption de l'hydrogène semble donc avoir lieu selon la réaction (5.5).

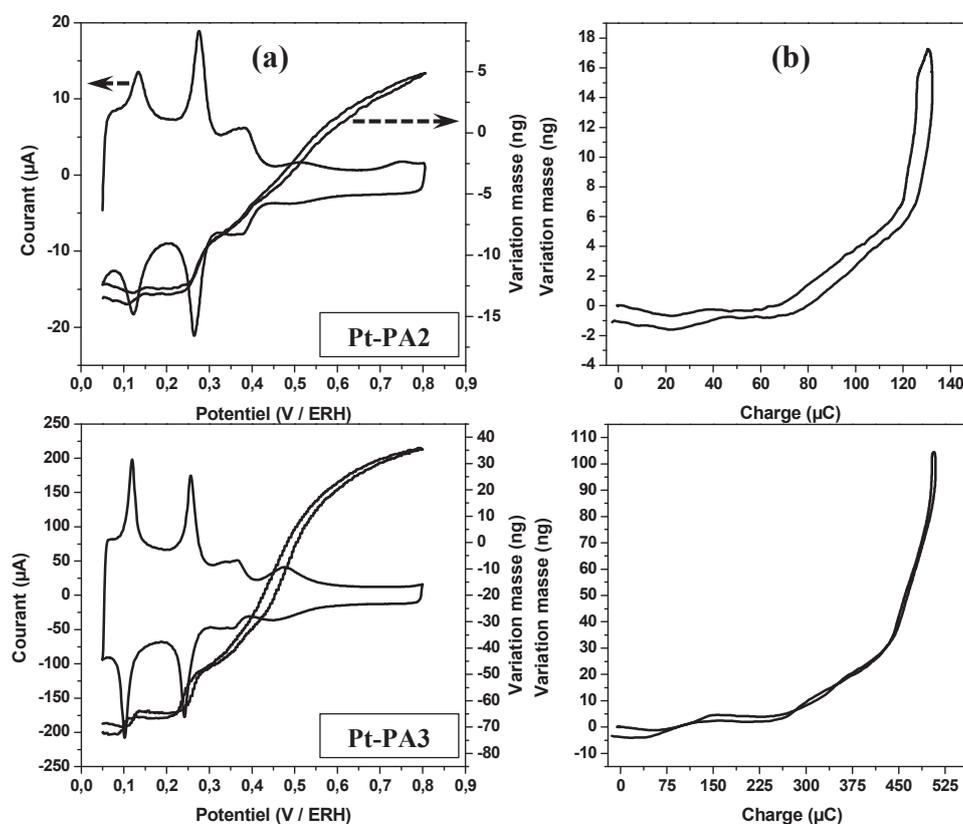
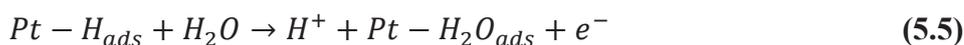


Figure 45: Voltammogrammes et variations de masse obtenues en milieu support pour les échantillons Pt-PA2 et Pt-PA3 par EQCN (colonne (a)), tracés de $\Delta m = f(Q)$ relatifs à ces expériences (colonne (b)). Milieu H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, à $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

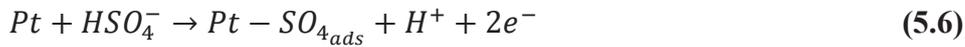
Cette observation est supportée par la faible dépendance de la fréquence à la concentration d'anions au sein de l'électrolyte [165]. La perte de masse enregistrée pour certains des catalyseurs avant 0,2 V peut être attribuée aux conditions expérimentales (appareil, contraintes sur le cristal, propreté...) ou à des modes d'adsorption de l'eau

différents en fonction des surfaces exposées. Les résultats obtenus ne permettent cependant pas de comparaisons fiables dans cette gamme de potentiel car aucune tendance n'est observable.

Malgré cette différence, la désorption de l'hydrogène semble être associée à la réadsorption progressive de la couche d'eau interfaciale. Une adsorption d'anions ne peut pas être exclue mais en considérant la valeur de M/n obtenue, il semble plus probable que ce soit l'eau qui s'adsorbe à la surface sans échange électronique. Ce mécanisme est le même sur toute la gamme de potentiel de la zone hydrogène jusqu'à 0,4 V soit juste après le massif attribué aux domaines bidimensionnels d'orientation (100) indiqué par une pente constante.

Une augmentation plus importante de la masse à la surface de l'électrode est ensuite observée entre 0,4 et 0,5 V. Cette augmentation de masse est généralement attribuée à l'adsorption d'anions provenant de l'électrolyte [166] ; cette hypothèse est confirmée dans notre cas par le fait que l'augmentation de masse sur l'électrode se produise dans la même gamme de potentiel que celle où le signal électrochimique attribué à l'adsorption des anions HSO_4^- ou SO_4^{2-} sur les domaines d'orientation (111) est observé. La masse molaire élevée des anions (94 ou 95 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'anion non hydraté) explique la forte variation de masse enregistrée dans cette gamme de potentiel. L'augmentation de masse dans cette zone de potentiel est fortement dépendante du type majoritaire de surface exposée par les nanoparticules. Ainsi, une faible augmentation de masse est enregistrée sur les électrodes préparées avec des échantillons de Pt-WO et de Pt-PA2, alors qu'une augmentation plus importante de masse est enregistrée sur les électrodes préparées avec les échantillons Pt-PA1 et Pt-PA3 dont les surfaces exposent de fortes proportions de domaines d'orientation (111). Les pentes calculées par régression de la courbe $\Delta m=f(Q)$ sont comprises entre 80 et 130 $\text{g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$ avec les valeurs les plus importantes pour les échantillons exposant une faible proportion de domaines (111). Il semble donc que l'adsorption des anions se déroule suivant des processus différents selon le type de surface exposée. La valeur d'environ 130 $\text{g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$ obtenue pour l'échantillon Pt-WO est en accord avec celle de 135 $\text{g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$ mesurée par Santos et al. [166] sur électrode polycristalline de platine. Une telle variation a été attribuée à l'adsorption d'anions HSO_4^- dihydratés : ($\text{HSO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}$), qui correspondent à une masse molaire moléculaire de $M = 133 \text{ g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$. Les pentes déterminées pour les échantillons présentant de fortes proportions d'orientation de surface (111) sont inférieures à 96 $\text{g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$ ce

qui semble indiquer que l'adsorption d'anions SO_4 se produit avec échange de deux électrons. Etant donné la faible concentration des espèces SO_4^{2-} au sein de l'électrolyte (la constante de dissociation de la seconde acidité est égale à $10^{-1,9}$), cette adsorption doit alors avoir lieu selon la réaction suivante :



Cependant, l'interprétation de ces variations de masse et des pentes associées est compliquée par la présence simultanée du processus d'adsorption de l'eau qui probablement se produit continuellement sur toute la gamme de potentiels étudiée. Ainsi l'adsorption d'une plus forte proportion d'eau par rapport à celle des anions entraînera une plus grande pente de masse en raison de la faible charge Faradique mesurée. Des travaux supplémentaires avec changement d'électrolyte et de concentration seraient nécessaires à la compréhension des phénomènes d'adsorptions sur ce type d'électrodes.

1.3. Electro-oxydation de CO suivie par EQCN

Les expériences d'EQCN précédemment réalisées en milieu électrolyte support seul ont montré que le niveau de propreté de la cellule et de l'électrode était suffisant pour ne pas perturber les mesures électrochimiques. Ainsi, l'étude de l'oxydation d'une couche saturante de CO préalablement adsorbé (CO stripping) a pu être effectuée en s'assurant que les effets observés n'étaient pas induits par une quelconque pollution du système. Comme un certain nombre de travaux a déjà été effectué sur l'étude de l'oxydation du CO sur des électrodes à base de platine par EQCN [167, 168, 169, 170], une comparaison et une confrontation de nos résultats avec ceux de la littérature pourront être réalisées, malgré des méthodes d'exploitation différentes.

Les voltammogrammes enregistrés durant l'oxydation d'une monocouche saturante de CO sont reportés sur la Figure 46(a) et la Figure 47(a) (axe de gauche). Comme dans le cas des expériences de CO stripping précédentes réalisées en cellule électrochimique classique, l'absence de courant Faradique dans la gamme de potentiel de la zone hydrogène indique clairement un recouvrement maximal de la surface et un blocage des sites catalytiques. Les profils voltammétriques obtenus sont en accord avec les observations précédentes avec l'apparition d'un pré-pic d'oxydation marqué pour les électrodes préparées avec les

échantillons de particules dont la surface montre une forte proportion de domaines orientés (soit pour les échantillons Pt-PA1, Pt-PA2 et Pt-PA3). Les intensités relatives des pics I et II du massif d'oxydation et leur position sont aussi conformes à ce qui était attendu, ce qui confirme que l'utilisation d'un système électrochimique comprenant un cristal de quartz comme électrode n'affecte que très peu le signal obtenu.

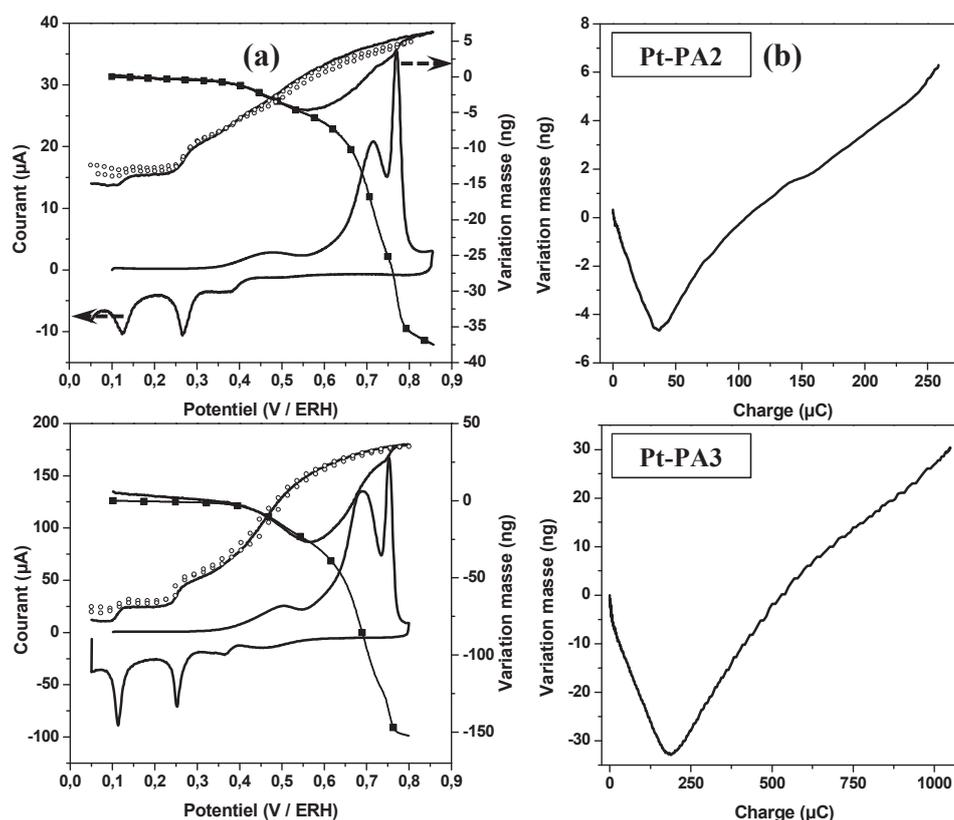


Figure 46: Voltammogrammes et variations de masse obtenues en oxydation de CO pour les échantillons Pt-WO et Pt-PA1 par EQCN (a), tracés de $\Delta m = f(Q)$ relatifs à ces expériences (b). Milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, à $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

Les variations de masse enregistrées au cours de l'oxydation de la couche de CO sont aussi présentées sur la Figure 46(a) et la Figure 47(a) (axe de droite). Les profils de variation de masse lors de l'oxydation du CO adsorbé présentent des comportements similaires quel que soit l'échantillon de particules étudié. Tout d'abord, aucune variation significative de la masse n'est observée lors de la variation de potentiel entre celui d'admission du CO (0,1 V) et celui d'initiation de la réaction (environ 0,35-0,45 V selon le catalyseur). La masse de l'électrode semble diminuer très légèrement ce qui peut être dû à un effet de la variation de potentiel sur la structure de la couche double. Ensuite, à partir du début du pré-pic

d'oxydation (environ 0,35 V pour les électrodes préparées avec les échantillons de particules présentant une forte proportion de domaines orientés à leur surface, et environ 0,45 V pour l'électrode préparée à partir de l'échantillon Pt-WO), une forte diminution de la masse se produit. Cette diminution de masse se poursuit jusqu'au potentiel d'initiation du massif principal d'oxydation soit environ 0,55 V. A partir de ce potentiel, une inversion de la variation de masse est alors observée. Dans la gamme de potentiel correspondant au massif d'oxydation, une forte augmentation de la masse de l'électrode est enregistrée à mesure que la surface se découvre du CO. Ces trois domaines de potentiel ont également été observés au cours d'autres études du CO stripping par EQCN [167,168,169]. Le Tableau 5 récapitule les valeurs de M_{ads}/n calculées sur différents domaines de potentiel (domaines linéaires sur le tracé de $\Delta m = f(Q)$).

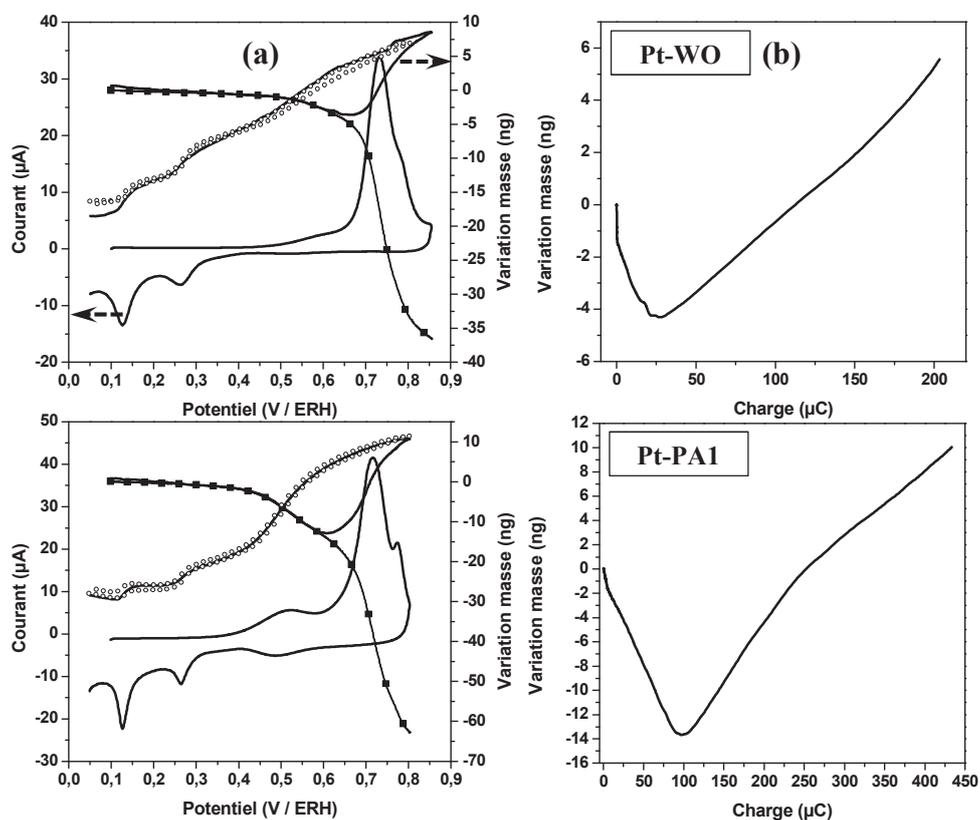


Figure 47: Voltammogrammes et variations de masse obtenues en oxydation de CO pour les échantillons Pt-WO et Pt-PA1 par EQCN (a), tracés de $\Delta m = f(Q)$ relatifs à ces expériences (b). Milieu H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, à $v = 0,02$ V.s⁻¹.

Tableau 5: Valeurs de M/n obtenues en cours de l'oxydation d'une couche de CO pour les différents domaines du signal. La gamme de potentiel est indiquée.

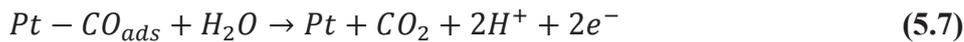
Echantillon	M/n(Pré-pic) (g.mol⁻¹)	M/n(Pied Pic I) (g.mol⁻¹)	M/n(Pic I) (g.mol⁻¹)	M/n(Pic II) (g.mol⁻¹)
Pt-WO	-13,2		5,2 ^(a)	
Pt-PA1	-14,1	9,5		5,2 ^(b)
Pt-PA2	-13,4	8,5	Nd ^(c)	3,8
Pt-PA3	-16	10,1	5,0	5,5

^(a) : Un seul domaine linéaire sur toute la gamme du massif d'oxydation

^(b) : Pas de différence de pente entre le pic I et le pic II

^(c) : Pas de linéarité observée dans la gamme de potentiels du sommet de pic I

La variation de masse théorique à l'électrode a été calculée en considérant la réaction d'oxydation du CO présentée ci-dessous et la charge Faradique impliquée lors de la variation positive de potentiel. Ce calcul est effectué pour une perte de masse de 14 g.mol⁻¹ correspondant à la réaction d'oxydation du CO globale suivante:



La courbe théorique de variation de masse (carrés et trait) est reportée dans tous les cas étudiés afin de la comparer avec le signal expérimental (ligne pleine) sur la Figure 46(a) et la Figure 47(a). Dans la gamme de potentiel correspondant au pré-pic d'oxydation, la courbe de masse mesurée sur l'électrode se superpose quasi parfaitement à celle calculée, et ce jusqu'au potentiel d'initiation du pic I. Dans la gamme de potentiels considérée, l'adsorption des anions et de l'eau a normalement lieu en milieu électrolyte support seul, entraînant une augmentation de la masse de l'électrode. Dans le cas de l'oxydation d'une couche saturante de CO préalablement adsorbée, la diminution de la masse, et l'accord avec la variation de masse calculée, indiquent que malgré une diminution du taux de recouvrement en CO (la charge sous le pré-pic d'oxydation correspond environ à 10 % de la charge totale d'oxydation du CO adsorbé), aucune adsorption d'eau ou d'anion ne se produit sur les sites laissés libres.

L'occupation de la surface par du CO semble empêcher l'adsorption d'autres espèces, peut-être pour des raisons d'encombrement stérique.

Les tracés de $\Delta m = f(Q)$ présentés sur la Figure 46(b) et la Figure 47(b) permettent de confirmer cette observation. Dans un premier temps, la droite obtenue présente un coefficient directeur proche de -14 g.mol_e^{-1} dans la zone du pré-pic. Puis dans le domaine de potentiels correspondant au massif d'oxydation du CO, des pentes positives sont observées dont les valeurs sont comprises entre $+4$ et $+10 \text{ g.mol}_e^{-1}$. Il faut noter que pour les échantillons dont la surface présente des orientations préférentielles, deux ou trois domaines linéaires présentant des pentes différentes peuvent être observés pour l'oxydation du CO alors qu'une droite unique est observée pour l'échantillon Pt-WO (Figure 46). D'une manière générale, les domaines linéaires correspondent à la gamme de potentiel du pied du pic I pour le premier (correspondant au pic Ia, déterminé dans le chapitre précédent à l'aide de la dérivée $\partial I/\partial E$), puis à la gamme de potentiels correspondant au sommet du pic I (pic Ib, toujours d'après l'étude de la dérivée $\partial I/\partial E$) pour le second et enfin dans la gamme de potentiel du pic II pour le dernier.

La reprise de masse de l'électrode dans le domaine de potentiel correspondant au massif d'oxydation du CO semble bien, dans ce cas, attribuable à l'adsorption d'eau (dissociative ou non) et d'anions, comme cela a déjà été observée en milieu support. Sur cette gamme de potentiels, le profil de masse de l'électrode est très difficile à interpréter et à exploiter. En effet, en accord avec un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, le CO est dans un premier temps oxydé en présence d'OH adsorbés en libérant deux sites catalytiques sur lesquels peuvent alors s'adsorber de l'eau, des espèces hydroxyles OH ou encore les anions avec transfert de charge. La pente observée sur cette gamme de potentiel est le résultat de la somme des contributions de chaque processus d'adsorption/désorption ayant lieu à l'interface électrode-électrolyte. Les valeurs de pentes obtenues semblent indiquer une reprise de masse plus importante dans la gamme de potentiels du pied de pic I (correspondant au processus d'oxydation impliqué sous le pic Ia). Dans cette gamme de potentiels, non seulement les sites des surfaces (111) sont libérés et permettent l'adsorption des ions sulfates, mais les sites libérés du CO au cours du pré-pic, mais non accessibles alors pour de nouveaux processus d'adsorption, le deviennent. Cette dernière hypothèse serait en accord avec l'observation d'une contribution dans le pic I à bas potentiel (pic Ia) attribuable à l'oxydation

de CO sur ces domaines orientés. Les valeurs de pentes correspondantes dans la gamme de potentiels proche du maximum du pic I ou dans la gamme de potentiels du pic II (soit entre 0,7 et 0,8 V) sont plus faibles, de l'ordre 4 à 6 $\text{g}\cdot\text{mol}_e^{-1}$, ce qui pourrait indiquer une réadsorption d'une plus faible fraction d'anions dans ce domaine de potentiels.

Il est important de noter que dans la gamme de potentiels entre 0,6 et 0,8 V, l'intégralité de la contribution au courant de la couche capacitive est retrouvée comme en atteste le voltammogramme dans le sens de variation négative de potentiel avec la variation de masse. Cette comparaison indique que lors de la variation négative du potentiel le profil de variation de masse est identique à celui obtenu en milieu électrolyte support (Figure 46a et Figure 47a, représentée par des cercles), ce qui confirme une récupération totale de la double couche par adsorption d'eau et d'anions au cours de l'oxydation massive de la couche de CO. Cette dernière observation montre clairement que lors de la libération progressive de la surface, le CO est remplacé par les espèces provenant de l'électrolyte.

1.4. Discussion sur les expériences de nanobalance électrochimique à cristal de quartz

Les expériences de nanobalance électrochimique à cristal de quartz ont permis de mettre en évidence certains processus d'adsorption au cours de la variation cyclique du potentiel d'électrode. Les variations de masse enregistrées en milieu support dans le domaine de la zone de désorption d'hydrogène sont en accord avec les observations effectuées par d'autres auteurs sur les surfaces de platine [165, 166]. Lorsque l'hydrogène est désorbé de la surface de platine, il est rapidement remplacé par une couche d'eau adsorbée sans échange d'électron sur les sites. Le domaine de potentiels correspondant à l'adsorption des anions a aussi été étudié. Les résultats pour cette gamme de potentiels sont délicats à interpréter en raison du nombre assez important de processus Faradiques ou non ayant lieu simultanément. Une augmentation plus forte de la masse à l'électrode a toutefois été remarquée pour les échantillons dont la surface est majoritairement orientée (111), ce qui confirme que l'adsorption d'anions de l'électrolyte s'effectue sur ce type de domaines de surface.

Les résultats obtenus lors des expériences d'électro-oxydation du CO préalablement adsorbé sont eux aussi très intéressants. Ils mettent en évidence trois domaines de potentiels qui peuvent être aisément reliés à ceux observés lors de l'enregistrement du profil

électrochimique. Dans un premier temps, la masse sur l'électrode reste quasi constante jusqu'à environ 0,35 V. Ensuite, durant l'oxydation du CO dans la gamme de potentiel donnant naissance au pré-pic, une perte de masse a été enregistrée. Cette variation est en accord avec un mécanisme d'oxydation de CO sans que la désorption du CO oxydé en CO₂ des sites de surface ne soit compensée par l'adsorption d'eau ou d'anions issus de l'électrolyte : la couche de CO restant adsorbé bloque l'accessibilité de la surface aux ions hydroxyles OH et aux anions. Enfin, une brusque variation de masse positive enregistrée au cours de l'oxydation massive du CO (dans la gamme de potentiels correspondant au pic I et II) montre que la contribution de double couche (réadsorption d'eau et d'anion) est récupérée progressivement. Ce processus est validé par l'observation du profil du voltammogramme enregistré lors de la variation linéaire négative de potentiel après oxydation de la totalité de la couche adsorbée de CO.

Au regard de ces résultats, il apparaît qu'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood nécessitant l'adsorption dissociative d'eau est difficilement concevable pour décrire le processus d'oxydation du CO dans la gamme de potentiels correspondant au pré-pic. En revanche, en se basant sur les résultats de variation de masse à l'électrode, un tel mécanisme est totalement probable dans la gamme de potentiels correspondant à l'oxydation massive du CO (pics I et II).

2. Etude par spectroscopie infrarouge *in-situ* de la réaction d'électro-oxydation de CO

La spectroscopie infrarouge *in-situ* permet d'étudier la nature des adsorbats (intermédiaires) et des produits de réaction à la surface de l'électrode ou dans l'électrolyte à proximité de l'électrode au cours d'une variation de potentiel. Cette technique est généralement utilisée afin de mettre en évidence des chemins réactionnels pour des réactions d'oxydation ou de réduction électrocatalytique de molécules. Dans le cas de la réaction d'oxydation électrochimique d'une couche saturante de CO préalablement adsorbée, les résultats obtenus doivent permettre d'obtenir des informations sur le mode d'adsorption de la molécule de CO en fonction du potentiel d'électrode. Ainsi, de manière générale, deux bandes d'absorption peuvent être observées : la première à environ 1870 cm^{-1} correspond au CO adsorbé de façon pontée et la seconde située entre 2010 et 2100 cm^{-1} est attribuée au CO adsorbé linéairement [130]. La position de ces bandes peut aussi varier légèrement en fonction du potentiel de l'électrode et du taux de recouvrement en CO (avancement de la réaction). L'étude de l'évolution de ces différents paramètres permettra de proposer des hypothèses sur les interactions entre l'adsorbat et la surface de platine ainsi qu'entre les adsorbats eux-mêmes.

Afin de suivre l'évolution des différentes bandes d'absorption infrarouge avec un maximum de précision, un spectre IR a été enregistré tous les 10 mV après accumulation de 256 interférogrammes. Pour ceci, la vitesse de variation linéaire de potentiel est fixée à $0,2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ($0,0002\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), valeur 100 fois inférieure à celle de la variation de potentiel appliquée à l'électrode dans les études de CO stripping réalisées précédemment au cours de ces travaux. Les potentiels de maximum de pic vont donc être déplacés vers des valeurs plus négatives [150]. Les voltammogrammes de CO stripping enregistrés durant ces expériences sont présentés sur la Figure 48 et en Annexe I.

Dans un premier temps, il est important de remarquer que les domaines de potentiels correspondant au pré-pic ou au massif d'oxydation sont séparés de manière bien définie (ce phénomène est lié à la faible vitesse de variation linéaire de potentiel choisie pour ces mesures). Par ailleurs, le profil voltammétrique ne présente en aucun cas de pollutions

organiques qui seraient facilement visibles étant donné la faible vitesse de variation de potentiel. Ceci indique que la réalisation de l'expérience dans la configuration nécessaire à l'étude infrarouge *in-situ* (fenêtre en CaF₂ et électrode plaquée contre la fenêtre) n'a pas d'influence significative sur le signal électrochimique obtenu hormis le déplacement des pics de courant vers de plus bas potentiels induits par la plus faible vitesse de variation de potentiel. Le processus ne semble pas non plus être affecté par le transport de matière au sein du film mince d'électrolyte coincé entre l'électrode et la fenêtre de CaF₂.

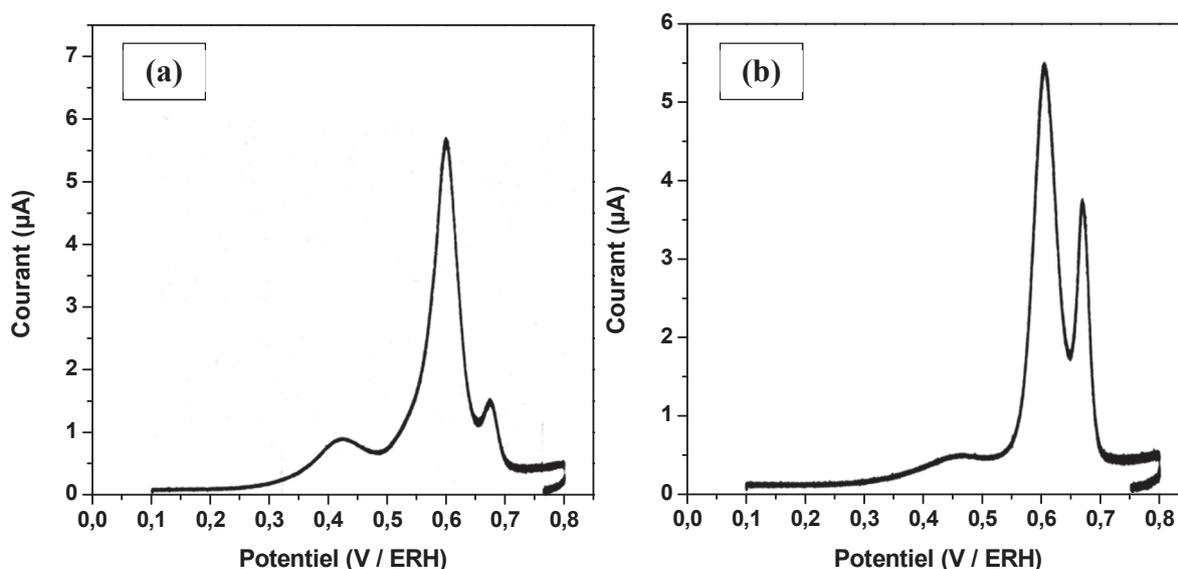


Figure 48: Voltammogrammes d'oxydation d'une couche saturante de CO lors du suivi *in-situ* par spectroscopie infra-rouge pour l'échantillon PtPA1 (a) et Pt-PA2 (b). Milieu H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ à $v = 0,2 \text{ mV.s}^{-1}$.

Comme nous l'avons présenté précédemment, le profil d'oxydation du CO comporte un pré-pic dans une gamme de potentiel allant d'environ 0,3 V à environ 0,5 V dans lequel un faible courant d'oxydation du CO est enregistré. Cette gamme de potentiel est déplacée de 50 à 100 mV vers des potentiels négatifs en comparaison avec celle du pré-pic enregistré à 20 mV.s⁻¹. Ce pré-pic est ensuite suivi du massif d'oxydation à partir d'environ 0,55 V, composé de deux pics principaux nommés pic I et pic II respectivement centrés à 0,60 et 0,68 V. Ces observations montrent que la diminution de la vitesse de variation de potentiel entraîne un déplacement des signaux électrochimiques d'environ 100 mV vers les bas potentiels. La diminution de la vitesse de variation du potentiel rend la séparation des deux contributions dans le pic I (Ia et Ib) plus difficile, ce qui peut être dû soit à une faible différence entre les

vitesse de diffusion du CO sur les surfaces désordonnées et les domaines orientés (111) vers les sites Pt-OH_{ads}, soit à des cinétiques réactionnelles du même ordre.

Lors de l'acquisition du signal infrarouge, un grand nombre de spectres a été enregistré pour chaque expérience. Les intensités des spectres présentés ont été traitées en représentant le signal sous la forme $\Delta R/R$ selon l'équation (5.8) :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_E - R_{E_{Ref}}}{R_{E_{Ref}}} \quad (5.8)$$

Selon la bande d'absorption étudiée, les réflectivités de référence ($R_{E_{Ref}}$) ne seront pas les mêmes. Ainsi, pour l'étude des bandes d'absorption relatives au CO (linéaire ou ponté), la référence est prise en fin d'expérience à un potentiel d'électrode suffisamment élevé pour que cette dernière soit totalement découverte de CO. Inversement, pour l'étude de l'évolution de la bande d'absorption relative à la formation de CO₂, la référence est prise en début d'expérience à un potentiel suffisamment bas (le potentiel d'admission de 0,1 V est utilisé dans ce cas) pour lequel il est admis que ce composé n'est pas présent à la surface du Pt ou dans l'électrolyte à proximité de l'électrode.

Les séries de spectres infrarouges obtenus pour les échantillons Pt-PA1 et Pt-PA2 sont présentées sur Figure 49, les autres séries de spectres correspondant aux autres catalyseurs de platine sont reportées en Annexe II. Pour plus de clarté, la figure ne représente que les spectres enregistrés tous les 20 mV alors que les acquisitions ont été effectuées tous les 10 mV. Les Figure 49 (a) et (c) montrent les spectres d'absorbance calculés avec la référence prise à 0,1 V. Sur ces figures, une bande clairement visible centrée à 2342 cm⁻¹ et attribuée à la vibration du CO₂ commence à apparaître à environ 0,3 V. Ce potentiel correspond au début de la vague d'oxydation conduisant au pré-pic. Le signal électrochimique observé dans le pré-pic correspond donc bien à l'oxydation de CO en CO₂. Ces résultats confirment ceux obtenus lors des expériences de nanobalance électrochimique à cristal de quartz. L'intensité de cette bande d'absorption augmente à mesure que le potentiel augmente. Cette augmentation de l'intensité du pic d'absorption infrarouge est due à l'accroissement de la vitesse de réaction (pic de courant à partir de 0,55 V) mais aussi à l'accumulation de CO₂ au sein du film d'électrolyte entre la fenêtre et l'électrode.

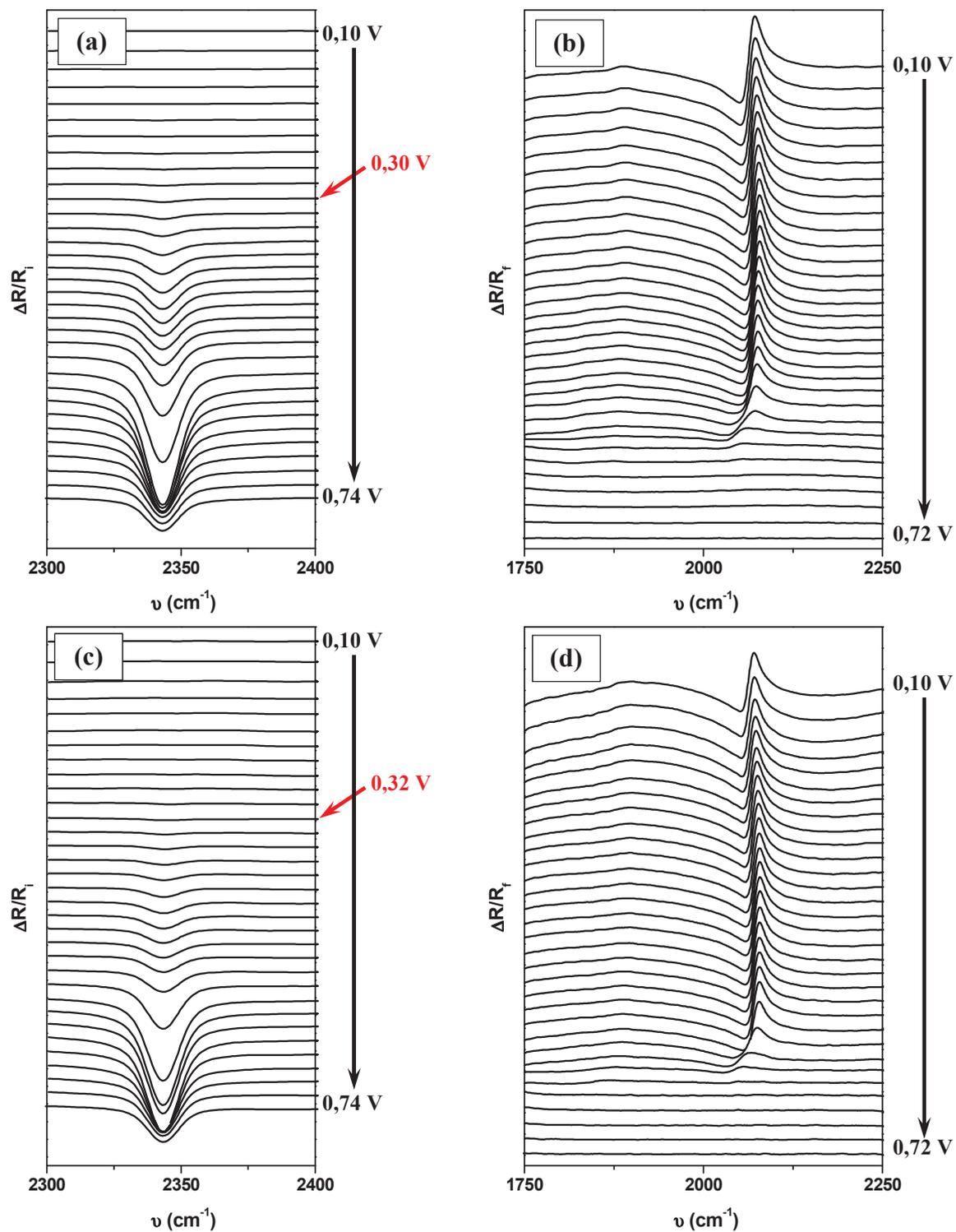


Figure 49: Spectres infra-rouge d'absorbance de la bande d'absorption du CO₂ pour Pt-PA1 (a) et Pt-PA2 (c), de la zone de vibration du CO_L et CO_P pour Pt-PA1 (b) et Pt-PA2 (d) enregistrés en cours d'oxydation d'une couche saturante de CO à $\nu = 0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Sur les Figure 49 (b) et (d) les bandes d'absorption dues aux vibrations d'élongation de la liaison C-O de la molécule de CO liée à la surface de Pt de manière pontée (CO_P) à 1874 cm^{-1} et linéaire (CO_L) entre 2050 et 2060 cm^{-1} sont observées. La bande d'absorption du CO_P est difficile à exploiter en raison de la faible intensité et de la largeur du signal. Cependant, la position du pic exprimée en nombre d'onde reste stable à 2 cm^{-1} près. La bande d'absorption correspondant au CO_L est plus intense ce qui tend à indiquer que ce mode d'adsorption du CO sur les surfaces de platine considérées est majoritaire. Malgré le manque d'indications quantitatives déductibles de ces expériences, ceci corrobore les taux de recouvrements calculés précédemment, dont les valeurs ne permettent pas d'envisager une adsorption majoritaire selon le mode pontée. Les spectres consécutifs montrent une variation de l'intensité et de la position de la bande d'adsorption relative au CO_L adsorbé avec le potentiel.

L'évolution de l'intensité de la bande d'absorption du CO_L pour les échantillons Pt-PA1 et Pt-PA2 est représentée sur la Figure 50. Les résultats obtenus sur les autres types de surface sont reportés en Annexe III.

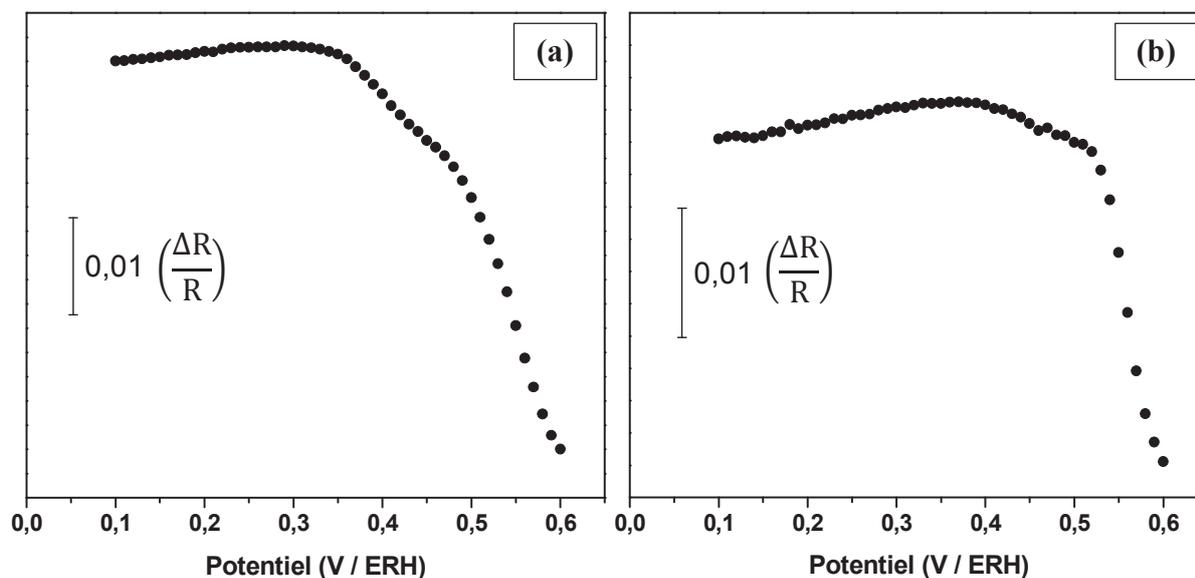


Figure 50: Evolution de l'intensité de la bande de vibration du CO_L enregistrée en cours d'oxydation d'une couche saturante de CO pour l'échantillon Pt-PA1 (a) et Pt-PA2 (b).

La Figure 50 montre que l'intensité de la bande d'absorption attribuée à la vibration du CO_L est dans un premier temps quasi-constante, montrant une très légère augmentation sur la gamme de potentiels avant le pré-pic. Cette variation n'est pas significative et peut difficilement être expliquée. Le changement du mode d'adsorption du CO, le CO_P se

transformant en CO linéaire lors de l'augmentation du potentiel pourrait être une explication à ce comportement. Cette hypothèse est ici soutenue par la disparition de la bande du CO_P peu avant l'initiation de la réaction d'oxydation. Cependant, les résultats obtenus sur les différents échantillons ne montrent pas toujours le même comportement en ce qui concerne la bande du CO_P et l'évolution de l'intensité de la bande relative au CO_L dans cette gamme de potentiels. En effet, l'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption liée au CO_L est flagrante entre 0,1 et 0,35 V pour l'échantillon Pt-PA2 alors que les échantillons Pt-WO et Pt-PA3 (Annexe III) ne présentent pas la même tendance. La faible définition de la bande du CO_P ne permet pas de valider un changement de mode d'adsorption du CO. Pour des potentiels supérieurs à 0,35 V, l'intensité de la bande d'adsorption liée au CO_L diminue, ce qui est en accord avec l'oxydation de CO et la production de CO₂ sur la gamme de potentiel correspondant au pré-pic. Ceci entraîne la diminution du taux de recouvrement en CO. Puis, une brusque diminution de l'intensité de la bande d'absorption liée au CO_L est observée à partir de 0,5-0,55 V en accord avec le profil voltammétrique qui montre une oxydation massive de l'adsorbat.

Les valeurs de positions de la bande du CO_L en fonction du potentiel sont présentées sur la Figure 51. Sur cette figure, plusieurs zones sont indentifiables. Sur la gamme de potentiel allant de 0,1 V à 0,3 V, la valeur du nombre d'onde de la vibration liée au CO_L augmente linéairement sans modification du taux de recouvrement en CO. La pente représentée par les droites noires est d'environ + 36 cm⁻¹.V⁻¹ pour tous les échantillons ce qui est en accord avec les résultats généralement obtenus sur des surfaces de platine [171]. L'effet Stark, correspondant à l'effet du champ électrique appliqué sur l'interface électrode électrolyte, est généralement évoqué comme étant à l'origine de ce déplacement de la bande d'absorption infrarouge du CO [172, 173]. Une autre possibilité serait un effet direct du potentiel de l'électrode sur l'énergie de liaison Pt-CO [172]. Ces deux hypothèses sont possibles et permettent d'expliquer le déplacement linéaire de la position de la bande d'absorption du CO_L observée expérimentalement.

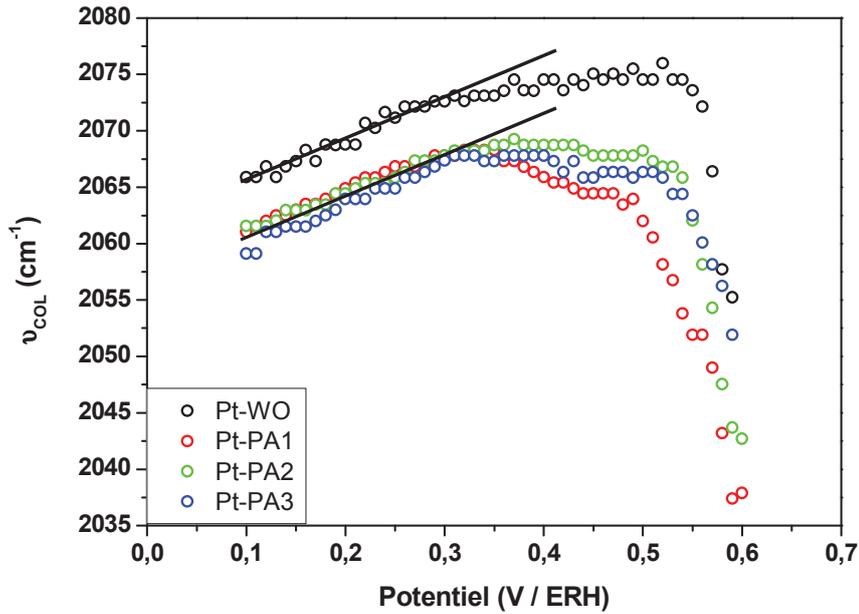


Figure 51: Evolution de la position de la bande de vibration du CO_L en cours d'oxydation d'une couche saturante de CO pour les échantillons étudiés.

Il est possible de déduire des informations sur l'évolution de la force de liaison Pt-CO à partir de la position de la bande d'absorption. Bien que les calculs DFT ne mettent pas en évidence de corrélation directe entre la force de liaison Pt-CO et la fréquence de vibration C-O [174], un grand nombre de publications s'appuie sur cette hypothèse pour expliquer la position de la bande infrarouge d'absorption du CO. Lorsque que le nombre d'onde de la bande augmente, la force de liaison C-O augmente ce qui peut être interprété comme une diminution de l'interaction du CO avec le Pt. Ceci peut aussi être dû aux interactions latérales dipôle-dipôle qui perturbent les molécules et augmentent la force de liaison C-O [171, 175, 176, 177]. L'effet est aussi attribué à des différences d'énergie de liaison Pt-CO sur des nanoparticules de tailles différentes [10, 178]. Dans ce cas, la plus forte interaction du CO avec les atomes faiblement coordonnés, dont la proportion augmente pour les particules de petites tailles, entraîne un déplacement de la bande vers de plus faibles fréquences.

La Figure 51 indique que la bande d'absorption relative au CO_L est localisée à des valeurs de nombre d'onde plus élevées sur toute la gamme de potentiels étudiée dans le cas de l'échantillon Pt-WO, les autres échantillons de nanoparticules de platine présentent en moyenne des positions de la bande d'absorption à des valeurs de nombre d'onde 6 cm^{-1} plus faibles. Ce résultat est en désaccord avec les observations généralement effectuées pour des

nanoparticules de taille différentes [10]. Ainsi, généralement, le nombre d'onde de la bande de vibration de CO_L augmente avec la taille de particule. Or dans notre cas, la bande est située à des valeurs de nombre d'onde plus faibles pour des particules d'environ 4 nm que celles mesurées pour des particules de 10 à 12 nm. Dans un article sur l'effet de taille, Arenz et al. [10] présentent un déplacement positif de la position des bandes d'absorption de seulement 2 cm^{-1} entre des particules de 5 et de 30 nm alors qu'un déplacement de 11 cm^{-1} est enregistré entre des particules de 1 et 5 nm. L'effet de la taille des particules est donc discutable pour les échantillons étudiés durant ce travail dont les tailles varient de 4 à 12 nm en fonction des échantillons. Le déplacement peut alors être attribuable à la présence de domaines bidimensionnels d'orientation cristalline définies qui doit avoir une influence sur le mode d'adsorption du CO. Cependant, les interactions latérales sont supposées être plus importantes sur des faces bien définies ce qui entrainerait un déplacement de la bande vers des nombres d'onde plus élevés. Une autre possibilité s'appuierait sur la différence d'énergie de surface des particules provenant tout simplement du mode de préparation des échantillons. Ainsi, la réduction rapide des sels métalliques dans le cas de la synthèse "water in oil" doit entrainer la minimisation de l'énergie superficielle des nanoparticules. En revanche, la synthèse PA permet de conserver des formes non stables dont l'énergie de surface doit être plus importante. Cette différence d'énergie de surface peut entrainer une faible différence du taux de recouvrement en CO pouvant être à l'origine de ce changement de position de la bande d'absorption. Cependant, les voltammogrammes de CO stripping enregistrés pour chacun des échantillons de particules de Pt présentent tous les caractéristiques de surface totalement bloquées à bas potentiels. En conclusion, en l'état actuel des observations, seules des hypothèses peuvent être proposées. De plus, le déplacement de la bande d'absorption, de l'ordre de 5 cm^{-1} , est inférieur à la résolution expérimentale de 8 cm^{-1} mais cette tendance semble confirmée. Des expériences supplémentaires avec des particules provenant de différentes voies de préparation et présentant différents taux de facettage pourraient être réalisées pour tirer des conclusions solides sur ce phénomène.

A partir de 0,3 V, soit au potentiel d'initiation de l'oxydation du CO, la position de la bande dévie de la pente normale attribuée à l'effet Stark. Une diminution de la pente (toujours positive) est observée pour l'échantillon Pt-WO alors que la pente devient négative pour les échantillons présentant une orientation superficielle définie. Cette inversion de pente semble d'autant plus flagrante que la proportion de domaines orientés de surface (111) est importante,

comme l'indique la Figure 51. Ce phénomène est attribué à la relaxation de la couche adsorbée de CO. En effet, la couche saturante de CO formée à 0,1 V est une couche très compacte entraînant une augmentation des interactions entre espèces adsorbées [171, 176, 177]. L'oxydation d'une faible proportion de CO donnant naissance au pré-pic semble alors permettre la formation d'une couche moins compacte et donc plus stable (bien que toujours saturante). La diminution du nombre d'onde de la bande d'absorption atteste bien de l'augmentation de l'interaction entre le Pt et le CO. Il est à noter que la position de la bande d'absorption reste constante sur un domaine d'environ 70 mV à partir de 0,43 V, ce qui pourrait supporter l'hypothèse d'un changement de structure de la couche de CO adsorbée entraînant la formation d'une nouvelle structure stable de CO [179, 180, 181, 182]. Enfin, à partir d'environ 0,55 V, la position de la bande décroît rapidement vers de plus faibles valeurs de nombre d'onde. Ce déplacement se produit sur la gamme de potentiels correspondant à l'oxydation massive du CO dans les pics I et II. Cette oxydation massive entraîne une diminution rapide des interactions répulsives CO/CO et donc un accroissement de la force de liaison Pt-CO. A partir d'environ 0,6 V la position du signal ne peut plus être déterminée précisément en raison de la faible intensité de la bande d'absorption.

La formation de différentes structures superficielles de CO adsorbé à la surface du platine a déjà été mise en évidence par un certain nombre d'auteur [137, 179, 180, 181, 182]. Des expériences utilisant les techniques de microscopie à effet tunnel (STM) [137, 179] ou encore de diffraction des rayons X (SXS) [180, 181, 182] ont mis en évidence ces surstructures. Wakisaka et al. [179] ont montré un changement de la structure de CO adsorbé sur des surfaces (100) lors de l'oxydation d'une faible proportion d'adsorbat dans le domaine de potentiel du pré-pic. La nouvelle structure obtenue est stable lors d'une variation négative de potentiel dans un électrolyte saturé à l'azote alors que le changement de structure est réversible dans le cas d'un milieu saturé en CO. Le même type de comportement a été observé par Marković et al. [180, 181, 182] par diffraction de rayons X sur des surfaces d'orientation (111) et (100). Ce comportement peut être dû à la déstabilisation de la couche de CO adsorbé entraînée par la variation positive de potentiel qui permet alors l'oxydation d'une certaine quantité de CO afin de minimiser les interactions latérales. Il est important de mettre en parallèle le fait qu'une fois que la partie de CO adsorbé conduisant à la charge associée au pré-pic est oxydée, le retour à plus bas potentiel en milieu dépourvu de CO dissout ne permet pas de récupérer le pré-pic. De plus, les travaux effectués par Samjeské et al. [183] indiquent

qu'après l'oxydation de la partie de CO donnant le pré-pic et un retour à bas potentiels, l'étude par infrarouge de la surface lors du cycle voltammétrique suivant laisse apparaître la pente due à l'effet Starck sur une gamme de potentiel plus élevé, sans déviation mais à une position plus basse en nombre d'onde. Les observations réalisées sur les structures superficielles, par infrarouge et par électrochimie, apparaissent reliées les unes aux autres et s'accordent parfaitement. Ainsi, l'oxydation du CO dans le pré-pic représente entre 10 et 15 % de la charge totale. La désorption de cette partie du CO sous forme de CO₂ permet la relaxation de la couche superficielle vers une forme plus stable du CO adsorbé et donc plus fortement liée au Pt comme en atteste la déviation de la position de la bande d'absorption par rapport à celle prédite par l'effet Starck au cours du pré-pic. La couche ainsi formée bloque toujours la totalité des sites catalytiques. Cette surstructure de CO sera alors stable sur la gamme de potentiel allant jusqu'au début de l'oxydation massive du CO dans les pics I et II, menant à une forte augmentation de l'énergie d'adsorption du CO.

Ces hypothèses peuvent aussi expliquer le comportement des surfaces monocristallines bien définies qui ne présentent pas de pré-pic. Ce genre de surface présente un ordre cristallin à grande échelle, la structure de CO formée sera donc elle aussi étendue ce qui demande alors une grande énergie pour la reconstruction de la structure. Ceci peut impliquer également que la structure superficielle des atomes de Pt ordonnée à grande distance sur la surface ne permette pas la formation d'une couche compacte de CO toujours pour la raison que l'énergie requise pour l'organisation du CO sous sa structure compacte serait trop importante.

3. Etude de l'oxydation de CO par chronoampérométrie

Les études précédemment présentées indiquent clairement que la réaction d'oxydation du CO a lieu en suivant les mêmes mécanismes sur tous les types de nanocristaux préparés. Les courants transitoires d'oxydation du CO ont donc été enregistrés sur l'échantillon Pt-PA2 dont la surface expose une forte proportion de domaines d'orientation (100).

3.1. Déroulement des expériences

Lors de ces expériences, une couche saturante de CO a dans un premier temps été adsorbée à la surface du catalyseur après nettoyage. Le potentiel d'admission du CO est le même que précédemment, soit 0,1 V. L'électrolyte est ensuite dégazé durant 30 min par bullage d'azote. La procédure électrochimique appliquée est représentée sur la Figure 52.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées comme suit. Une fois l'électrolyte saturé en N₂, un saut de potentiel est appliqué à l'électrode de travail à partir du potentiel d'admission jusqu'au potentiel de mesure. Différentes zones de potentiel ont été étudiées. Les courants transitoires ont été enregistrés pour E = 0,4 V, soit à l'initiation du pré-pic, pour E = 0,5 V, ce qui correspond au maximum d'intensité du pré-pic, pour E = 0,6 V, correspondant au potentiel d'initiation du massif d'oxydation, et enfin pour 0,7 V, potentiel de maximum du pic I d'oxydation de CO. Une fois le saut de potentiel appliqué, le courant à l'électrode de travail a été enregistré sur une période de 600 s. Il a été admis que cette durée permettait une oxydation totale de la part de CO oxydable au potentiel d'étude considéré. Enfin, après la période de 600 s d'enregistrement du courant transitoire, une variation linéaire de potentiel est appliquée à l'électrode dans le sens négatif jusqu'à 0,05 V afin d'observer la récupération de la zone hydrogène entraînée par l'oxydation de la couche de CO, puis dans la continuité un cycle voltammétrique complet est enregistré entre 0,05 V et 0,8 V de manière à oxyder la totalité de la couche de CO restant éventuellement encore adsorbé.

La même procédure a été appliquée en milieu support pour une électrode libre de CO afin de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'un courant nul. Dans chacun des cas étudiés, le courant enregistré atteint la valeur de 0 μ A en moins de 5 sec ce qui est accord

avec la constante de temps d'un processus capacitif. La correction de la contribution capacitive pour une électrode saturée en CO ne risque pas d'introduire de grandes erreurs car le courant capacitif est beaucoup plus important pour une électrode libre que pour une électrode saturée en CO. La contribution capacitive est donc supposée être plus faible pour une électrode saturée en CO au cours des expériences ici présentées, cependant, la mesure directe de cette contribution n'est pas possible pour une surface couverte en CO.

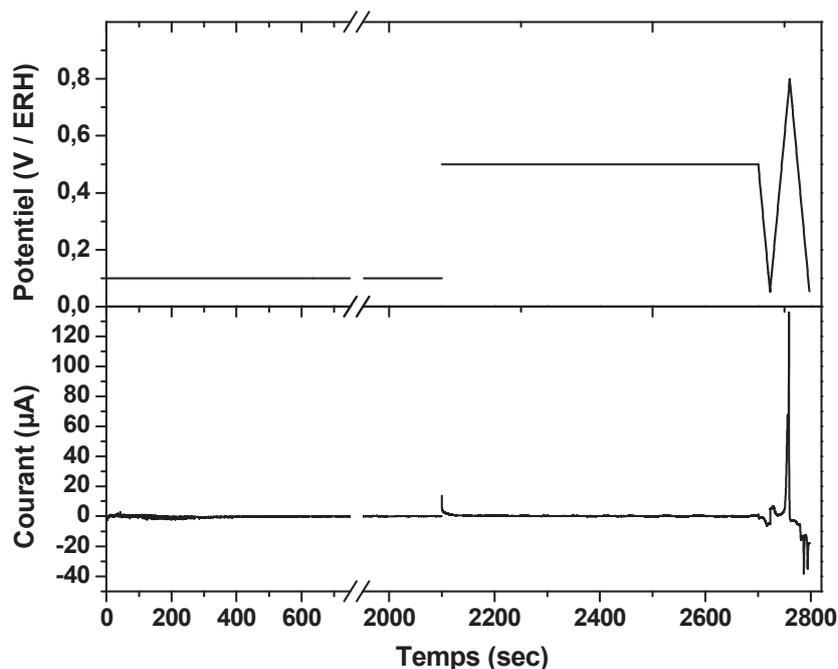


Figure 52: Procédure de potentiel appliquée durant les expériences d'oxydation d'une couche saturante de CO par chronoampérométrie. Expérience pour $E = 0,5$ V.

3.2. Description des signaux obtenus

Les courants transitoires enregistrés aux différents potentiels sont reportés sur Figure 53. L'allure des courbes est variable selon le saut de potentiel appliqué. Ainsi, les signaux obtenus pour des potentiels dans le pré-pic d'oxydation (à 0,4 ou 0,5 V, Figure 53 (a) et (b)) présentent une diminution du courant sous une forme exponentielle. Le temps nécessaire à l'obtention d'un courant nul est compris entre 100 et 200 s ce qui est trop long pour être attribué à un processus capacitif. Les profils de courant obtenus dans ces cas sont différents de ceux présentés pour l'oxydation de CO *via* un mécanisme Langmuir-Hinshelwood sur les

surfaces de platine [41, 184, 185]. Un mécanisme du type Eley-Rideal peut alors être envisagé pour modéliser ce comportement.

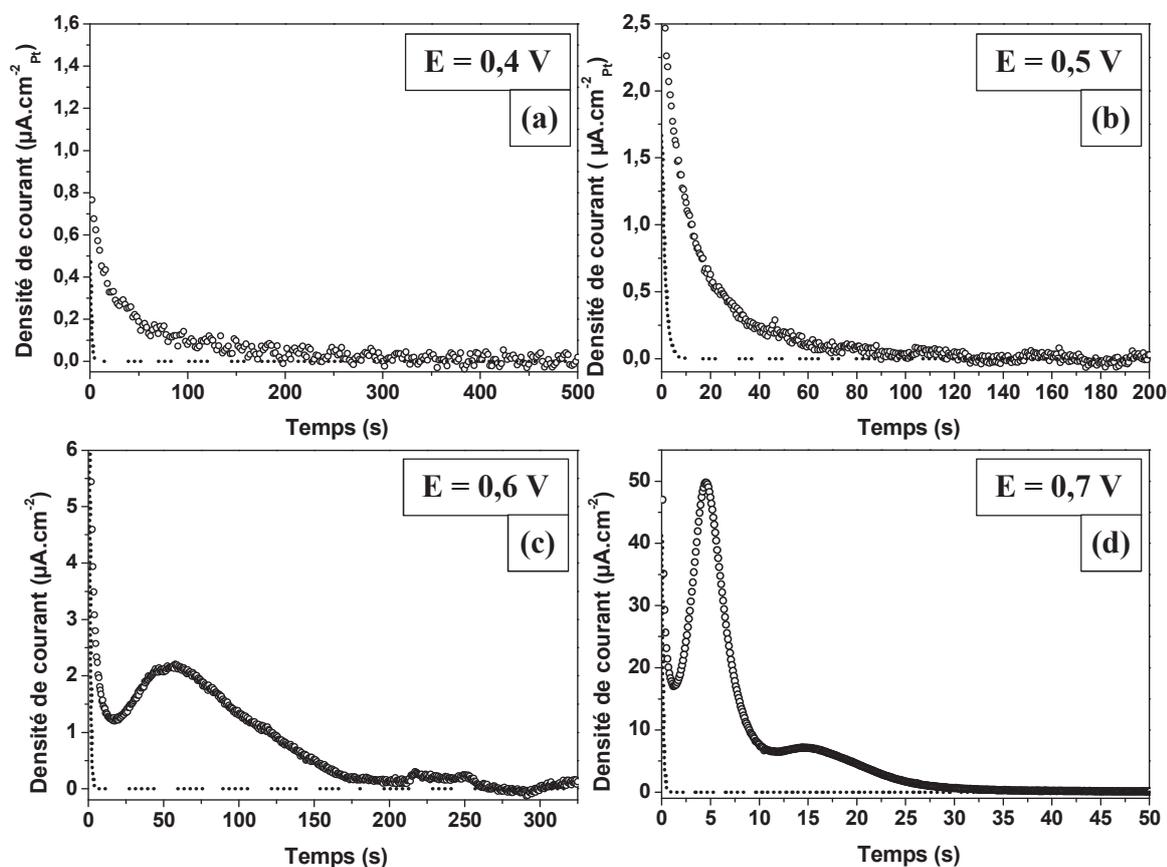


Figure 53: Courants transitoires obtenus pour Pt-PA2 durant l'oxydation d'une couche saturante de CO par chronoampérométrie à $E = 0,4$ V (a), $0,5$ V (b), $0,6$ V (c) et $0,7$ V (d). Adsorption de CO à $E = 0,1$ V, H_2SO_4 $0,5$ mol.L⁻¹. Signal obtenu en milieu support (pointillés).

Les courants transitoires enregistrés pour des potentiels plus élevés (Figure 53 c et d) présentent des allures différentes et plus complexes. Dans un premier temps, le courant suit la même évolution que précédemment sous forme d'une exponentielle décroissante sur une durée trop importante pour être attribuable à un processus capacitif. Ensuite, pour des temps plus élevés, un seul pic large est enregistré à $0,6$ V, tandis qu'à $0,7$ V deux pics sont obtenus. Les pics observés sont assez larges et asymétriques. Il faut noter que le temps nécessaire pour atteindre 0 μ A est d'environ 150 s à $0,6$ V alors qu'il n'est que de 30 s à $0,7$ V. Les profils de courants obtenus pour ces deux potentiels semblent donc être composés de la somme d'une exponentielle décroissante, comme dans les cas correspondant à des potentiels dans le

domaine du pré-pic, et de signaux typiques d'un mécanisme Langmuir-Hinshelwood [41, 184, 185] pour des temps plus élevés.

Ces deux contributions avec dans un premier temps l'oxydation de la charge correspondant au pré-pic suivie ensuite de l'oxydation massive selon deux mécanismes différents peuvent être mises en relation avec les expériences de chronoampérométries menées sur alliage Pt-Pd avec un suivi EQCN effectuées par Siwek et al. [167]. Les résultats présentés dans cet article montrent dans un premier temps une exponentielle décroissante du courant pour de faible temps avec une variation de masse à l'électrode égale à -14 g.mol_e^{-1} . Ensuite, à plus haut potentiels, un pic asymétrique classique (Langmuir-Hinshelwood) avec une augmentation de la masse d'environ $+6 \text{ g.mol}^{-1}$ a été observé. L'allure du profil de courant transitoire et les variations de masse par mole d'électrons échangée sont donc assez similaires à celles obtenues pour l'échantillon Pt-PA2. Un mécanisme mettant en jeu l'eau au sein de l'électrolyte est alors évoqué pour l'initiation de la réaction. Il est important de noter que malgré la différence en termes de matériaux, les pentes obtenues sont très proches des valeurs calculées dans ces travaux de thèse à l'aide des résultats de nanobalance électrochimique obtenus pour le pré-pic et le massif d'oxydation.

Les voltammogrammes enregistrés après les sauts de potentiel sont présentés sur la Figure 54. Sur ces profils de courant, un certain nombre d'informations sur la zone hydrogène récupérée ainsi que sur la quantité de CO restant adsorbé peut être déduit. Les voltammogrammes obtenus après les expériences de chronoampérométries effectuées dans la zone du pré-pic (Figure 54 a et b) présentent l'apparition d'un faible courant Faradique dans la zone hydrogène. Ceci indique que le taux de recouvrement en CO a diminué suite au saut de potentiel jusqu'à 0,4 ou 0,5 V. Pour ces deux cas, la variation positive montre la disparition totale du pré-pic d'oxydation alors que les pics I et II ne sont pas modifiés de manière significative. Ces observations montrent que les courants transitoires enregistrés dans le pré-pic contiennent bien la contribution Faradique attribuable à la charge du pré-pic. Seule une légère diminution de la charge correspondant au pic I est observable après le tracé du courant transitoire à 0,5 V alors que le pic II reste inchangé.

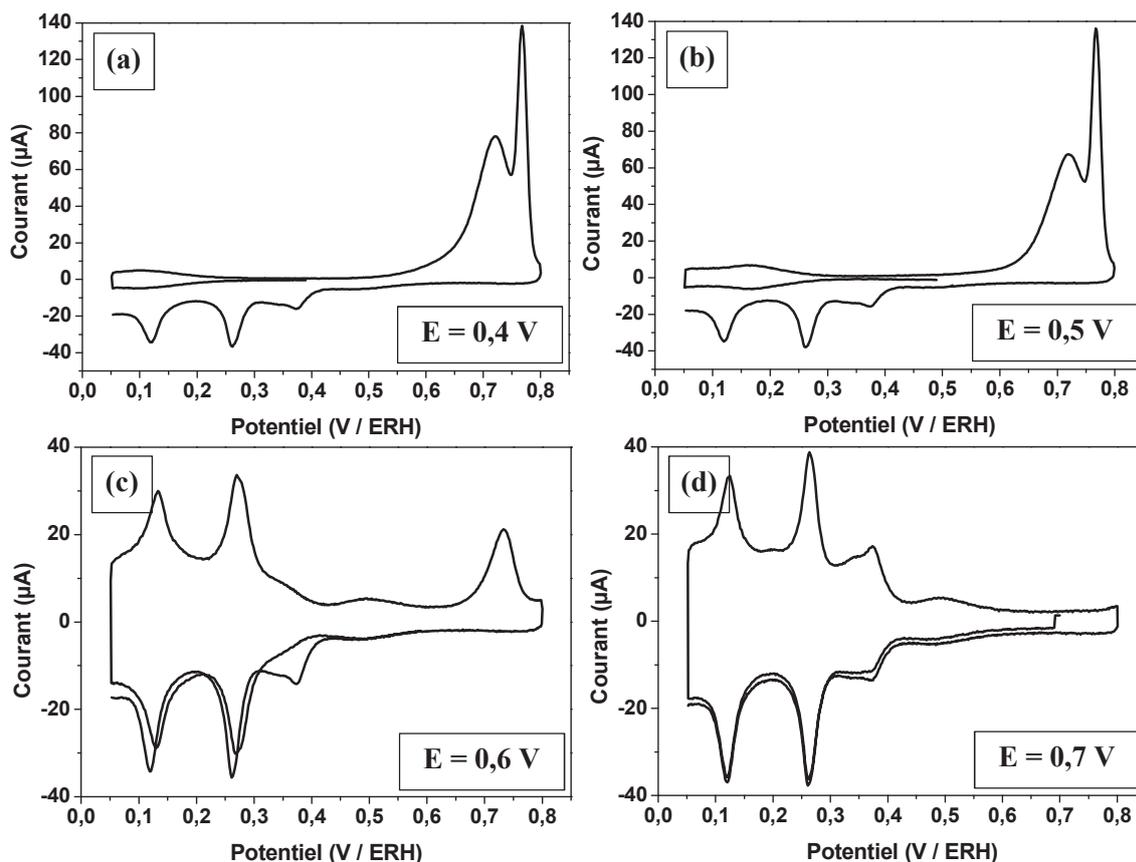


Figure 54: Voltammogrammes d'oxydation du CO restant après les expériences de chronoampérométries à 0,4 V (a), 0,5 V (b), 0,6 V (c) et 0,7 V (d). Variation initiale négative de potentiel. Milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0,02 \text{ V.s}^{-1}$.

Le signal enregistré après la chronoampérométrie à 0,6 V (Figure 54 c) est très différent. La première variation négative de potentiel laisse apparaître une zone hydrogène plus importante indiquant une oxydation massive préalable du CO adsorbé. Ceci est normal car le potentiel d'étude est situé au niveau du potentiel d'initiation du massif d'oxydation. La contribution des grands domaines d'orientation (100) située entre 0,3 et 0,4 V est cependant absente lors de cette variation de potentiel alors que cette contribution est récupérée après oxydation du CO restant. Ceci confirme bien que l'oxydation du CO adsorbé sur les domaines bidimensionnels d'orientation cristalline (100) a lieu à plus haut potentiel que pour les autres types de surfaces. Le pic d'oxydation du CO restant après la chronoampérométrie à 0,6 V peut donc être attribué au CO adsorbé sur les faces (100). Il est intéressant de remarquer que le potentiel de pic est déplacé d'environ 30 mV vers des potentiels négatifs (environ 0,73 V) en comparaison avec la position du pic II pour l'oxydation d'une monocouche de CO (environ 0,76 V).

Le courant transitoire d'oxydation obtenu après un saut de potentiel jusqu'à 0,7 V (Figure 53 c) est composé de deux pics d'oxydation, un premier relativement étroit et un second pour des temps plus élevés moins intense et asymétrique. La zone hydrogène enregistrée après cette expérience (Figure 54 c) est récupérée en totalité dès la première variation de potentiel. De plus, aucun pic d'oxydation de CO n'est observé ce qui montre que le saut de potentiel à 0,7 V permet l'oxydation totale de la couche saturante. Ceci paraît normal car le potentiel choisi pour cette expérience est situé aux alentours du maximum d'intensité du pic I du massif d'oxydation du CO, or dans la partie traitant des expériences de CO stripping suivi par infrarouge il avait été souligné qu'en régime quasi-stationnaire (vitesse de variation de potentiel très faible), la totalité du CO était oxydée à environ 0,7 V. La comparaison des profils de chronoampérométrie obtenus à 0,6 et 0,7 V ainsi que des voltammogrammes successifs à ces expériences indique que le second pic observé pour des temps plus importants dans le cas du profil de courants transitoires à 0,7 V correspond bien à l'oxydation de CO sur les domaines d'orientation (100).

La récupération totale de la zone hydrogène, sans modifications significatives en comparaison avec un voltammogramme déjà obtenu avec ce genre de nanoparticules indique aussi que les expériences menées sur cet échantillon n'ont pas d'influence significative sur la structure superficielle des particules même après 10 min à un potentiel de 0,7 V.

Les résultats précédemment décrits montrent un processus d'oxydation du CO adsorbé qui implique différents mécanismes avec des constantes de temps différentes. Dans un premier temps, l'oxydation du CO conduisant à la charge située sous le pré-pic se produit avec une décroissance exponentielle du courant transitoire. Ce signal est alors suivi pour des potentiels supérieurs à 0,6 V d'une ou deux contributions sous forme de pics asymétriques de courant indiquant des mécanismes de type Langmuir-Hinshelwood. Il semble que l'oxydation préalable du pré-pic soit nécessaire afin de permettre le second mécanisme. Afin de vérifier ceci, une première chronoampérométrie a été enregistrée sur une surface saturée en CO à 0,5 V afin d'oxyder la charge du pré-pic. Un second saut de potentiel a alors été appliqué jusqu'à 0,7 V pour oxyder la charge restante. Les profils de courants obtenus sont présentés sur la Figure 55.

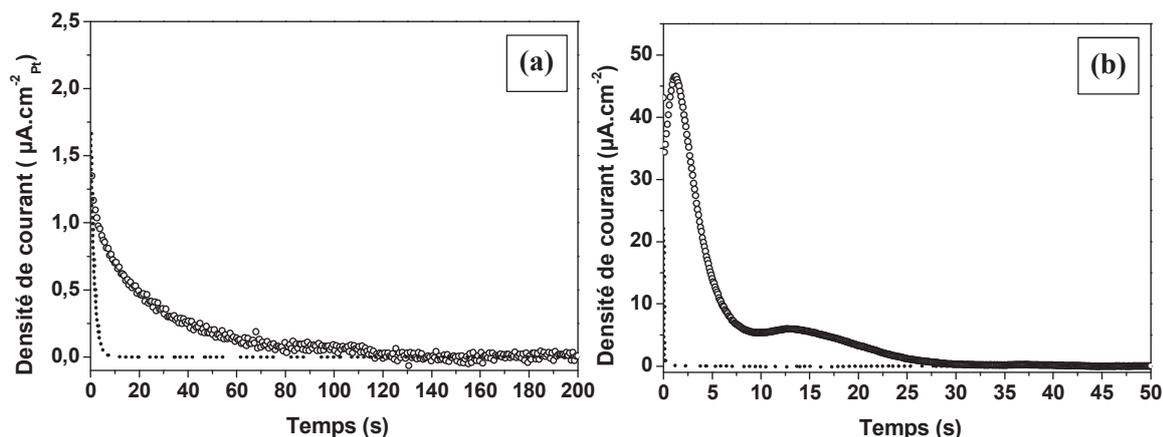


Figure 55: Oxydation d'une couche saturante de CO sur Pt-PA2 en deux étapes successives. Première chronoampérométrie à $E = 0,5$ V (a) pour 600 sec suivie d'une seconde chronoampérométrie à $E = 0,7$ V (b).

Le courant transitoire d'oxydation du CO dans le pré-pic à 0,5 V (Figure 55 a) présente le même type de profil que dans la première expérience. Lors du saut de potentiel à 0,7 V (Figure 55 b), le profil de courant présente bien les deux pics décrits précédemment mais pour des temps inférieurs d'environ 3 à 4 secondes. Ce temps de 3 s est proche du temps nécessaire pour effectuer la première étape de l'oxydation (exponentielle décroissante) à 0,7 V pour une électrode saturée (Figure 53 d). L'oxydation est alors directement observée sans délai *via* un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood alors que l'allure décroissante attribuable à la charge du pré-pic est plutôt en accord avec un mécanisme de type Eley-Rideal. Ces observations confirment bien que le pré-pic d'oxydation est une étape nécessaire à l'initiation du mécanisme classique de type Langmuir-Hinshelwood pour le cas d'une surface totalement bloquée.

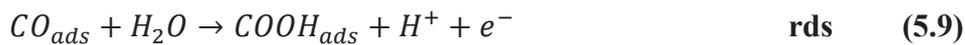
3.3. Description des modèles utilisés et résultats

Les résultats obtenus à partir des expériences d'EQCN indiquent que l'oxydation du monoxyde de carbone préalablement adsorbé se déroule sans réadsorption d'espèces hydroxyles OH, d'eau ou d'anions dans la gamme de potentiel correspondant au pré-pic. Cette observation remet en cause le mécanisme Langmuir-Hinshelwood généralement proposé pour le processus d'oxydation du CO adsorbé, puisqu'il a aussi été montré que l'adsorption d'une monocouche de CO entraîne un blocage total de la surface de platine, même pour l'adsorption d'hydrogène. L'étude par infra-rouge *in-situ* confirme qu'il y a bien

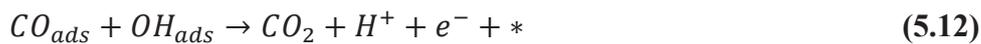
oxydation de CO en CO₂ dans le pré-pic. De plus, elle montre une déviation de la position de la bande d'absorption des CO_L rapport à celle découlant de l'effet Stark, ce qui est en accord avec un processus de relaxation de la couche de CO qui conduirait à favoriser l'adsorption d'espèces réactives une fois la couche réarrangée. Enfin, les courants de chronoampérométrie enregistrés pour des potentiels situés dans le pré-pic exhibent un comportement différent de celui qui rend compte d'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. Pour des potentiels plus élevés, où l'oxydation du CO adsorbé se déroule de manière massive, les résultats d'EQCN peuvent s'interpréter au travers d'un processus de réadsorption progressive de l'eau, des anions et aussi d'espèces hydroxyles permettant alors au mécanisme en phase adsorbée de se dérouler. La corrélation entre tous ces résultats semble indiquer que l'oxydation d'une couche saturante de CO à lieu selon un premier mécanisme de type Eley-Rideal par attaque directe de l'eau dans la couche double suivi à plus haut potentiel de deux mécanismes Langmuir-Hinshelwood.

A partir de ces observations les profils de courants obtenus lors des mesures par chronoampérométrie ont été modélisés pour confirmer ou infirmer les hypothèses relatives aux types de mécanismes impliqués pour l'oxydation d'une couche de CO préalablement adsorbée. Pour ceci, les deux étapes suivantes sont proposées :

- Une première étape considère le mécanisme de type Eley-Rideal présenté ci-dessous:



- Une seconde étape considère un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood tel que décrit ci-après:



Dans ces équations de réactions électrochimiques, le sigle * correspond à un site catalytique libre pour l'adsorption d'espèces provenant de l'électrolyte. Dans la gamme de potentiel où la réaction est censée suivre un mécanisme de type Eley-Rideal, le choix a été fait

de ne pas représenter de sites réactionnels accessibles à la suite de l'oxydation du CO adsorbé. En effet les expériences d'EQUCN ont montré qu'aucune réadsorption n'était observée dans la gamme de potentiels du pré-pic entre 0,3 et 0,55 V.

3.3.a. Modèle Eley-Rideal

La vitesse de réactions correspondant aux équations (5.9) et (5.10) peut être écrite de manière simple en considérant la seconde réaction comme très rapide (réaction (5.10)) et des cinétiques du premier ordre. L'expression obtenue est la suivante :

$$\frac{j}{nF\Gamma_m} = \frac{-d\theta_{CO}}{dt} = k^{ER} a_{H_2O} (\theta_{CO} - 0,9) \quad (5.13)$$

où j est la densité de courant par unité de surface ($A.cm^{-2}$), n le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique soit 2, F la constante de Faraday ($96\ 485\ C.mol^{-1}$), Γ_m la concentration maximale de CO par unité de surface ($mol.cm^{-2}$), θ_{CO} le taux de recouvrement de la surface considéré égal à 1 initialement, k^{ER} la constante de vitesse du mécanisme Eley-Rideal et a_{H_2O} l'activité de l'eau au proche de l'électrode. Les calculs effectués sur les voltammogrammes de CO stripping montrent que le pré-pic correspond à environ 10 % de la charge totale d'oxydation du CO, ce qui explique le facteur $(\theta_{CO} - 0,9)$ permettant d'obtenir une vitesse de réaction nulle pour ce mécanisme lorsque le taux de recouvrement en CO atteint 90 %. L'équation de vitesse de réaction peut être simplifiée sous la forme suivante :

$$\frac{j}{nF\Gamma_m} = \frac{-d\theta_{CO}}{dt} = k_{app}^{ER} (\theta_{CO} - 0,9) \quad (5.14)$$

avec $k_{app}^{ER} = k^{ER} \cdot a_{H_2O}$ qui correspond à la constante de vitesse apparente. En faisant l'hypothèse que l'activité de l'eau au sein de la double couche est constante durant l'avancement de la réaction et que le nombre d'électrons échangés est toujours égal à 2 (supporté par le fait que la réadsorption d'OH ou d'anions n'est pas observée dans les expériences d'EQUCN et que la désorption entraîne alors une perte de 14 g de molécules adsorbées par mole d'électrons échangée), il est possible de déterminer une solution à l'équation (5.14).

$$j = 0,1nF\Gamma_m k_{app}^{ER} e^{-k_{app}^{ER} t} \quad (5.15)$$

Cette équation sera utilisée pour modéliser les allures décroissantes observées pour les mesures par chronoampérométrie effectuées dans le domaine de potentiel correspondant au pré-pic et pour des temps faibles lors des expériences enregistrées à 0,6 et 0,7 V.

Ces dernières expériences, à plus haut potentiels, laissent apparaître un ou deux pics de courants en plus de la première décroissance exponentielle de la valeur du courant transitoire pour les temps courts. Ce comportement est attribué à un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, permis par la libération de sites sur lesquels les espèces OH peuvent s'adsorber. L'asymétrie de ces signaux, indiquée par un pied de pic de courant qui traîne pour des temps plus élevés, montre que la diffusion des espèces à la surface du Pt et en particulier du CO jusqu'aux sites actifs (OH_{ads}) est un facteur limitant à prendre en compte. La diffusion du CO est prise en compte en accord avec les observations effectuées sur des monocristaux de platine présentant des surfaces à marches [40, 41, 146, 186] qui indiquent que la présence de défauts, considérés comme des sites préférentiels pour l'adsorption dissociative de l'eau, a un effet direct sur l'activité catalytique des surfaces. Il semble donc plus probable que le CO diffuse depuis une surface jusqu'à un site actif comprenant un OH_{ads} . Afin de prendre en compte le facteur de diffusion du CO sur la surface de platine, le modèle à une dimension développé par Koper et al. [143] a été appliqué avec de petites modifications.

3.3.b. Modèle Langmuir-Hinshelwood

Selon le modèle considéré, la diffusion du CO_{ads} à la surface d'un domaine orienté (100) suit la loi macroscopique de diffusion suivante :

$$\frac{\partial \theta_{\text{CO}}}{\partial t} = \frac{D \partial^2 \theta_{\text{CO}}}{\partial x^2} \text{ pour } 0 < x < L \quad (5.16)$$

L représente la longueur moyenne des domaines présentant une orientation cristalline à longue distance à la surface des nanoparticules de platine (il ne s'agit donc pas de sites isolés présentant ponctuellement une orientation cristalline). Il est ici considéré que les espèces hydroxyles s'adsorbent à chaque extrémités des domaines (100) et (111) et donc que la réaction entre CO_{ads} et OH_{ads} a lieu sur ces mêmes sites ce qui permet d'établir les conditions aux limites suivantes :

$$\frac{\partial \theta_{CO}}{\partial x} = -k^{LH} \theta_{CO} \theta_{OH} \text{ à } x = 0 \text{ et } x = L \quad (5.17)$$

Avec k^{LH} la constante de vitesse du mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, $\theta_{OH} = \theta_{max} - \theta_{CO}$ où θ_{OH} est le taux de recouvrement local des espèces OH à $x=0$ et $x=L$ et enfin θ_{max} est le taux de recouvrement local maximal en OH et CO. Cette hypothèse permet alors de décrire une surface totalement recouverte en CO avec un faible taux de recouvrement en OH, ce qui peut se produire après le pré-pic, pour lequel un mécanisme de type Eley-Rideal est envisagé, conduisant à un θ_{CO} égal à 0,9. L'utilisation des paramètres adimensionnels $\bar{x} = x/L$ et $\bar{t} = tD/L^2$, introduits par Koper et al. [143], permet de simplifier les équations (5.16) et (5.17) avec un seul paramètre ajustable $K = k^{LH}L/D$:

$$\frac{\partial \theta_{CO}}{\partial \bar{t}} = \frac{D \partial^2 \theta_{CO}}{\partial \bar{x}^2} \quad (5.18)$$

$$\frac{\partial \theta_{CO}}{\partial \bar{x}} = -k^{LH} \theta_{CO} \theta_{OH} \text{ à } x = 0 \text{ et } x = L \quad (5.19)$$

$$\theta_{CO}(\bar{t} = 0, \bar{x}) = 0,9 \quad (5.20)$$

Les solutions obtenues par la méthode des différences finies pour des valeurs de K variables sont présentées en Figure 56. Pour la résolution de ce modèle par la méthode des différences finies, des matrices d'au moins 10 millions de points ont été utilisées, afin d'obtenir une bonne fiabilité sur la fonction $I(t)$ obtenue. L'augmentation du facteur K , c'est-à-dire l'augmentation de la cinétique du mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood devant la diffusion du CO sur le Pt, entraîne alors la formation d'un pic asymétrique avec une traine de courant pour des temps plus élevés. Inversement, une faible valeur de K entraîne la formation d'un pic symétrique correspondant au modèle du champ moyen [187].

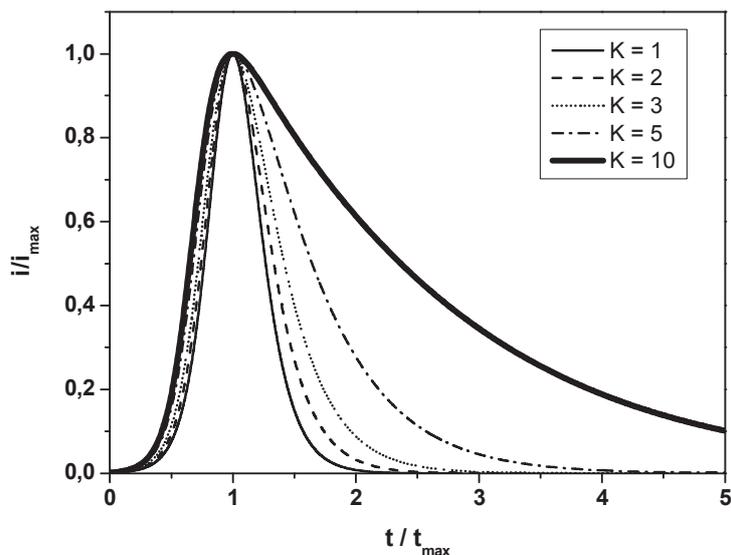


Figure 56: Allures de courants transitoires modélisées à partir du modèle Langmuir-Hinshelwood décrit par les équations (5.18 à 5.20) pour différentes valeurs de K .

L'effet de la variation de la valeur du taux de recouvrement initial en espèces hydroxyles adsorbées a été évalué en faisant varier la valeur de taux de recouvrement local θ_{OH} à $\bar{x} = 0$ et $\bar{x} = L$ entre $2,5 \cdot 10^{-7}$ et $0,15$. Les solutions obtenues, présentées sur la Figure 57, montrent que l'augmentation de θ_{OH} entraîne le déplacement du pic d'oxydation vers des temps plus faibles (le décalage est nommé t_{init}) correspondant au temps d'initiation de la réaction. Pour une modélisation plus aisée, le taux de recouvrement local en espèces hydroxyles sera fixé à $2,5 \cdot 10^{-4}$ pour toutes les modélisations présentées et les temps correspondant au maximum de pic seront juste déplacés afin de rendre compte de la modification des taux de recouvrements initiaux θ_{OH} .

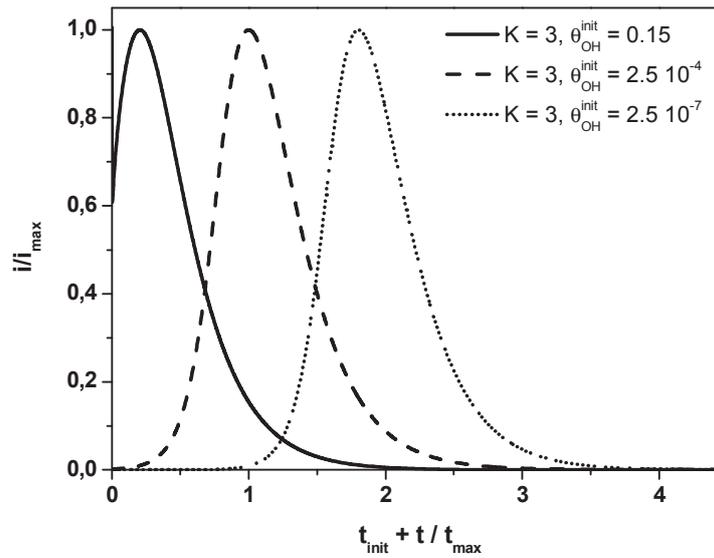


Figure 57: Vérification de l'effet de la variation du taux de recouvrement local en OH (θ_{OH}) sur le profil de courant transitoire.

La variation de θ_{CO} calculée selon le paramètre adimensionnel \bar{x} en fonction du temps à l'aide du modèle Langmuir-Hinshelwood pour une valeur de $K = 3$ est présentée sur la Figure 58.

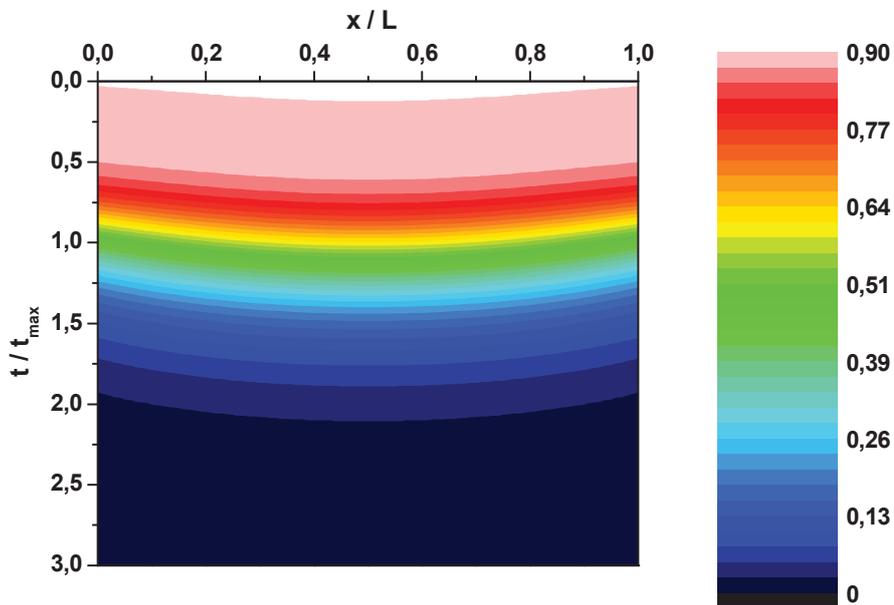


Figure 58: Représentation de l'évolution du taux de recouvrement en CO en fonction des paramètres x et t pour une valeur de K égale à 3.

3.4. Application des modèles et discussion

Les modélisations de courants transitoires obtenus à différents potentiels pour une surface initialement saturée en CO sont présentées sur la Figure 59. Il faut noter que dans tous les cas présentés, les signaux sont modélisés avec une contribution correspondant au courant capacitif. Les modélisations présentées sont donc les sommes des contributions Faradiques des processus de type Eley-Rideal et Langmuir-Hinshelwood (pour des potentiels supérieurs à 0,5 V).

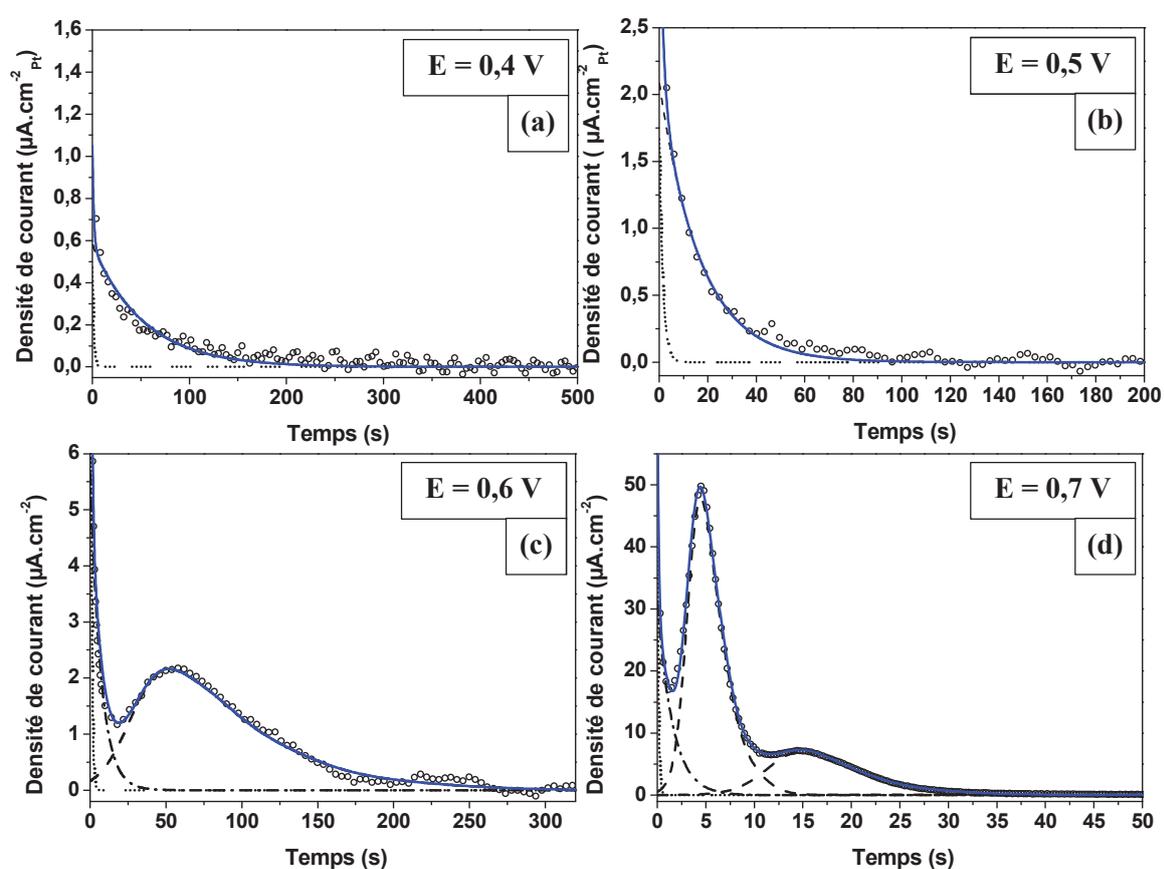


Figure 59: Modélisations des courants transitoires obtenus pour Pt-PA2 durant l'oxydation d'une couche saturante de CO par chronoampérométrie à $E = 0,4 \text{ V}$ (a), $0,5 \text{ V}$ (b), $0,6 \text{ V}$ (c) et $0,7 \text{ V}$ (d). Contribution Eley-Rideal (---), contribution Langmuir-Hinshelwood (—). Le trait bleu représente la somme des contributions.

La modélisation des courants transitoires à 0,4 et 0,5 V est très satisfaisante en prenant seulement en compte le modèle réactionnel de type Eley-Rideal ce qui permet de faire l'hypothèse que l'oxydation d'une couche saturante de CO adsorbé dans ce domaine de

potentiels se produit bien selon un unique mécanisme de type Eley-Rideal. De la même manière, pour les chronoampérométries réalisées à 0,6 et 0,7 V, la contribution décroissante est modélisée avec une exponentielle décroissante pour le mécanisme Eley-Rideal à faibles valeurs de temps et un ou deux pics selon le potentiel (0,6 ou 0,7 V respectivement) correspondant au modèle Langmuir-Hinshelwood pour des valeurs de temps plus importantes dans le but d'obtenir une superposition quasi parfaite des courbes expérimentales et simulées (l'asymétrie de tous les pics de courant enregistrés peut être décrite avec une valeur du facteur $K=3$).

Les paramètres extraits du modèle correspondant au mécanisme Eley-Rideal permettent le calcul de la vitesse apparente de réaction k_{app}^{ER} ainsi que le taux de recouvrement maximal par unité de surface Γ_m pour chaque saut de potentiel appliqué. Les résultats des différentes convolutions sont présentés dans le Tableau 6. Le tracé de la constante apparente en fonction du potentiel donne une valeur de constante cinétique apparente au potentiel standard du couple CO_2/CO (soit -0,104 V) $k_{app}^{0,ER} = 5,5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Enfin, une valeur moyenne du taux de recouvrement maximale de $2,0 \cdot 10^{-9} mol \cdot cm^{-2}$, soit environ $1,2 \cdot 10^{15}$ molécules $\cdot cm^{-2}$ a été calculée. Cette dernière valeur est très proche de la valeur de $1,31 \cdot 10^{15}$ molécules $\cdot cm^{-2}$ calculée pour l'adsorption d'hydrogène sur une surface polycristalline de platine en prenant la valeur standard de $210 \mu C \cdot cm^{-2}$ impliquée lors de la désorption d'une monocouche de platine.

Tableau 6: Récapitulatif des résultats déduits des modélisations du mécanisme de type Eley-Rideal lors de chronoampérométrie à différents potentiels.

Potentiel (V / ERH)	k_{app}^{ER} (s^{-1})	Γ_m ($mol \cdot cm^{-2}$)
0,4	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
0,5	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
0,6	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
0,7	$6,4 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$

4. Discussion générale

Les différentes études présentées au cours de cette dernière partie apportent un grand nombre d'informations et surtout de confirmations sur des observations déjà effectuées.

4.1. La position des pics et leurs attributions

Les différents résultats obtenus au cours des travaux menés dans cette thèse ont permis d'apporter de nouvelles connaissances sur l'activité catalytique des surfaces définies à l'échelle nanométrique. Ainsi, la réaction d'oxydation du CO adsorbé est sensible à la surface. Ce fait a été vérifié tout au long des travaux réalisés. Le signal classiquement obtenu pendant l'électro-oxydation d'une couche saturante de CO est constitué de deux zones principales qui sont le pré-pic correspondant à une oxydation à bas potentiel et un massif d'oxydation à plus hauts potentiels constitué de plusieurs contributions Faradiques.

Dans un premier temps, les résultats indiquent que l'observation d'un pré-pic bien défini est soumise à la présence de domaines de surface orientés (d'orientation (100) ou (111)) conjuguée avec une taille nanométrique de ces domaines. Ainsi, les nanoparticules dont la surface est composée d'une grande proportion de domaines orientés exhibent des courants de pré-pic plus intenses et étendus en potentiel que les nanoparticules sphériques majoritairement composées de sites de défauts en surface. La destruction des surfaces orientées par cyclage électrochimique à hauts potentiels entraîne dans le cas de particules facettées une forte diminution de la contribution Faradique du pré-pic ce qui valide cette hypothèse.

Les résultats obtenus pour les différentes surfaces de platine étudiées ont aussi permis de mettre en évidence la présence de trois contributions au sein du massif principal d'oxydation. Les charges mises en jeu dans ces contributions sont variables en fonction de l'état de surface des particules.

Une première contribution à bas potentiels, nommée pic Ia, a été attribuée à l'oxydation de CO adsorbé sur les surfaces d'orientation (111). Dans un premier temps, seuls les échantillons dont la surface est composée d'une forte proportion de domaines d'orientation cristalline (111) présentent le signal à environ 0,69 V mis en évidence par les dérivées

premières $\partial I/\partial E$. L'oxydation progressive d'une couche de CO adsorbé a mis en évidence une récupération du signal électrochimique lié à l'adsorption des anions sur les domaines de surface d'orientation cristalline (111) avant la récupération des signaux électrochimiques liés aux autres faces ou aux défauts (Figure 42). De plus, les résultats obtenus par EQCN durant l'oxydation de CO adsorbé indiquent une prise de masse très importante dans le domaine de potentiels correspondant au pic Ia pouvant être attribuée à une réadsorption rapide des anions sur les domaines (111). Toutes ces observations vont donc dans le même sens et confirment la présence de cette contribution et son attribution à l'oxydation du CO adsorbé sur les domaines d'orientation cristalline (111). Cependant, il n'a pas été possible de séparer clairement le pic Ia de la deuxième contribution constituant le pic I (nommée pic Ib) du fait de leur proximité en potentiel.

Le pic Ib a quant à lui été attribué à la présence de défauts de surface car ce signal est majoritaire dans le cas de surfaces désordonnées comme celles de l'échantillon Pt-WO et reste présent dans une moindre mesure dans le cas de tous les échantillons étudiés. De plus, la destruction progressive des domaines de surface orientés (sur les échantillons Pt-PA1, Pt-PA2 et Pt-PA3) mène à une augmentation progressive du signal électrochimique du pic Ib. Cette contribution n'est donc pas soumise à la présence de faces bien ordonnées mais bien à celle de défauts de surfaces (qui sont interprétés comme des sites isolés dans lesquels le platine présente un degré de coordination plus faible qu'au sein des domaines de surface orientés).

Enfin, une dernière contribution à plus haut potentiel a été observée. Cette contribution est bien séparée des deux autres ce qui permet une étude plus précise. La présence de ce signal s'est montrée très sensible à la proportion de domaines bidimensionnels d'orientation (100) lors de l'étude de l'oxydation d'une couche de CO adsorbé, tant par comparaison entre les échantillons présentant des proportions de domaines orientés (100) différentes que lors des expériences de destruction progressive des surfaces. Ainsi, seuls les échantillons Pt-PA2 et Pt-PA3 présentent le pic II de manière prononcée. Les résultats obtenus en oxydation partielle ou lors des chronoampérométries montrent que la récupération du signal de la zone hydrogène correspondant aux domaines bidimensionnels (100) en électrolyte support ne s'effectue que pour des potentiels d'oxydation supérieurs à environ 0,7 V alors qu'une limite de 0,6 V est suffisante pour la récupération du signal électrochimique correspondant à l'adsorption / désorption de l'hydrogène, l'eau et les anions sur les autres surfaces.

4.2. Sur les mécanismes mis en jeu

Les expériences menées au cours de ces travaux apportent des informations importantes en termes de mécanisme d'oxydation du CO adsorbé à la surface du platine. Pour plus de clarté, les différentes zones de courant vont être discutées.

4.2.a. Pré-pic d'oxydation

Les résultats présentés en nanobalance électrochimique à cristal de quartz indiquent pour tous les échantillons étudiés une diminution de la masse de l'électrode pendant le pré-pic d'oxydation du CO adsorbé. Cette variation de masse a mis en évidence la perte de 14g d'espèces adsorbées par mole d'électrons échangée. Ce résultat correspond à l'oxydation de CO en CO₂ sans remplacement par des espèces issues de l'électrolyte (eau ou anions).

L'étude infra-rouge *in-situ* dans la gamme de potentiels du pré-pic valide bien la production de CO₂ et la perte d'intensité de la bande d'absorption du CO pendant l'oxydation. Ce signal est accompagné d'un déplacement de la bande de vibration de CO indiquant la formation d'une couche plus fortement adsorbée traduisant une relaxation de la couche de CO. Ces observations sont à mettre en parallèle avec le changement de structure observé par des mesures STM ou SXS *in-situ* [179, 180, 181, 182] sur les surfaces d'orientation (111) ou (100) durant l'oxydation du pré-pic. Ainsi, les expériences menées dans cette thèse montrent qu'une fois la charge du pré-pic oxydée, il n'est pas possible de récupérer ce signal dans un milieu dépourvu de CO (Figure 38); de plus l'adsorption d'une couche saturante est nécessaire à l'observation de ce signal. Ce comportement est similaire à celui des structures de CO mises en évidence : la relaxation de la couche de CO n'est réversible que dans un milieu saturé en CO. Par analogie, le signal du pré-pic observé sur les échantillons étudiés est attribuable à l'oxydation d'une faible proportion de la couche (environ 10 %) menant à la relaxation de la structure. Cette nouvelle structure de CO permet tout de même un fort blocage des sites libérés comme en atteste les mesures effectuées par nanobalance et les très faibles courants enregistrés dans la zone hydrogène après l'oxydation du CO adsorbé dans une gamme de potentiel correspondant au pré-pic. Ces résultats tendent à discréditer le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood généralement admis en électrocatalyse, mais nécessitant l'adsorption d'espèces hydroxyles à la surface du platine couvert par la couche de CO adsorbé.

Les courants transitoires d'oxydation de CO enregistrés dans le domaine du pré-pic (0,4 ou 0,5 V) présentent un profil de courant très différent du profil généralement observé dans le cas d'une oxydation suivant le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Le modèle réactionnel utilisé pour modéliser ces signaux correspond à un modèle de type Eley-Rideal, soit un mécanisme d'oxydation du CO adsorbé en CO₂ avec l'échange de deux électrons et ne mettant en jeu que 10 % de la charge totale attribuée à l'oxydation complète de la couche de CO adsorbé. Les résultats obtenus pour les chronoampérométries à plus haut potentiel présentent toujours cette contribution en courant liée au mécanisme d'Eley-Rideal pour l'oxydation du CO. Ainsi, cette étude met en évidence que l'oxydation d'une faible proportion de la charge totale selon un mécanisme Eley-Rideal est préalable à l'initiation de la réaction Langmuir-Hinshelwood.

Pour résumer, la présence de surfaces bien définies et de défauts permet la formation d'une couche compacte de CO sur les domaines orientés alors que cette couche ne sera pas ordonnée sur une surface désordonnée. La création d'une structure compacte de CO à la surface du platine bloque alors l'accessibilité des sites de platine pour l'adsorption dissociative de l'eau. Or cette étape est nécessaire au déroulement du mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. L'oxydation d'une faible proportion de CO va alors avoir lieu par attaque directe de l'eau, entraînant une reconstruction de la couche de CO permettant alors l'adsorption d'espèces hydroxyles menant ensuite au massif de courant.

4.2.b. Massif d'oxydation du CO

De manière générale, le massif d'oxydation du CO est observé pour des potentiels supérieurs à 0,55 V et est composé des trois contributions précédemment citées.

Pour cette contribution au signal électrochimique d'oxydation du CO adsorbé, un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood est généralement admis. Les résultats obtenus durant ces travaux sont tous en accord avec ce mécanisme. Dans un premier temps, la variation de masse enregistrée en EQCN en cours de l'oxydation du CO montre une forte prise de masse dans la gamme de potentiel du massif d'oxydation. Cette augmentation de masse indique la réadsorption progressive des anions mais aussi de la couche d'eau et d'espèces hydroxyle au cours de la désorption du CO. Ainsi, une fois la couche de CO totalement oxydée, le signal électrochimique lié à l'adsorption / désorption des anions et de

l'eau est entièrement récupéré comme l'indique les variations de masse lors de la variation linéaire négative de potentiel. Contrairement à l'observation faite dans le domaine du pré-pic, ce comportement est en accord avec un mécanisme Langmuir-Hinshelwood qui nécessite l'adsorption d'eau sur les sites catalytiques. Ce comportement est validé par les profils de courants transitoires enregistrés pour des potentiels correspondant au massif d'oxydation. Ces profils montrent clairement la présence d'un ou deux signaux intenses sous forme de pics larges et asymétriques. L'asymétrie des pics enregistrés met clairement en évidence l'influence de la diffusion du CO vers les sites permettant l'adsorption dissociative d'eau. Ainsi, les résultats obtenus ont été modélisés de manière très satisfaisante en prenant en compte un modèle à une dimension décrivant un système pour lequel les OH s'adsorbent préférentiellement sur des sites actifs (typiquement des défauts comme des marches) situés de part et d'autre des domaines orientés sur lesquels est adsorbé le CO. Ainsi le CO présent à la surface doit diffuser jusqu'aux sites sur lesquels sont adsorbés les espèces hydroxyle (OH_{ads}) pour réagir. Il est important de noter que ce modèle décrit très bien le comportement observé sur des surfaces à marches qui souligne l'influence de la densité de défauts de surface sur l'activité catalytique des électrodes.

VI. Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de mettre en évidence les facteurs ayant une influence sur le signal enregistré en oxydation d'une couche saturante de monoxyde de carbone (CO) adsorbé à la surface des nanoparticules de platine. La compréhension des mécanismes menant à la libération des sites de surface est considérée comme très importante dans le but de développer des électrocatalyseurs plus performants et surtout plus tolérants à l'empoisonnement par le CO.

Afin de réaliser cette étude, il est de première importance de disposer de nanoparticules non supportées afin d'éviter les possibles effets du support sur le comportement électrochimique du catalyseur. Un grand nombre de travaux ont déjà été effectués pour l'étude des interactions Pt-CO à l'aide d'objets d'études très variables allant des surfaces monocristallines de platine aux nano-catalyseurs supportés plus proches de l'application industrielle. Ces études ont déjà permis de mettre en évidence certains paramètres influents sur le signal électrochimique d'oxydation de CO adsorbé. Cependant, les résultats obtenus avec des électrodes massives peuvent difficilement être comparés avec ceux observés sur des nano-catalyseurs dispersés à la surface d'un support. De plus, l'étude d'un système trop complexe rend la caractérisation structurale fine des catalyseurs impossible et ne permet donc pas de corrélérer avec précision les résultats avec les paramètres structuraux. Pour cette raison, l'étude s'est portée sur des nanoparticules de platine non supportées qui permettent de caractériser l'influence de l'orientation cristalline des nano-surfaces de platine de façon précise. L'utilisation de nanoparticules non supportées permet aussi une caractérisation plus poussée de la structure des nanoparticules en termes de taille, de forme et d'arrangement cristallin exposé par ces surfaces. Ce type d'objet est aujourd'hui considéré comme le lien manquant entre les surfaces orientées d'électrodes monocristallines et les nanoparticules supportées.

Les différentes études déjà effectuées sur les synthèses de nanoparticules de platine de tailles et de formes contrôlées durant ces dernières années ont permis la préparation d'une collection d'objets présentant des formes préférentielles. Ainsi, la méthode de synthèse par microémulsion "water in oil" a été mise en place pour la préparation de particules sphériques dont la taille est d'environ 4 nm. Ce type de nanoparticules est très proche des particules observables dans le cas de catalyseurs appliqués et le comportement de ces surfaces est considéré comme relativement proche de celui des nanocristaux supportés. Plusieurs autres

Conclusion générale

voies de synthèses ont été mises en œuvre afin de préparer des nanoparticules dont la forme et donc la structure superficielle est contrôlée. Pour ceci, deux synthèses se déroulant en phase aqueuse et mettant en jeu des agents de surface ayant une faible interaction pour le platine ont été effectuées. Ainsi, la réduction d'un sel de platine par du dihydrogène en présence de polyacrylate de sodium comme agent de surface a permis la formation d'objets de forme cubique, octaédrique ou encore cuboctaédrique avec des sélectivités convenables en fonction du rapport PA/Pt mais aussi du pH du milieu de synthèse. Ensuite, une seconde voie de synthèse par réduction d'un sel de platine par du borohydrure de sodium en présence de TTAB comme agent de surface a permis la préparation d'échantillons dont la forme majoritaire est le cube.

La gamme de taille des objets de formes contrôlées se situe entre 8 et 12 nm ce qui est plus important que la taille moyenne des particules sphériques mais l'obtention de formes définies entraîne une augmentation de la taille.

Avant l'étude de la réaction d'oxydation de CO adsorbé, les nano-objets synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses. La microscopie électronique a permis la détermination de la taille et de la forme de nanoparticules préparées. Les résultats obtenus indiquent que l'étude fine de la distribution de taille et de forme se heurte à la forte agglomération des particules durant l'étape de séchage limitant grandement les observations. Une étude microscopique plus poussée nécessiterait alors l'optimisation du mode de préparation des grilles afin d'obtenir une meilleure dissémination des particules.

La structure superficielle des échantillons préparés a été déterminée à l'aide de méthodes électrochimiques comme l'étude du profil de courant observé dans la gamme de potentiel correspondant à la zone hydrogène ou encore la détermination de la proportion de domaines orientés de surface par adsorption d'adatoms. Les résultats obtenus par ces techniques sont en accord entre eux et surtout valident les observations effectuées en microscopie électronique en terme de domaines orientés présents à la surface par rapport à la forme des nanoparticules. Ainsi, des échantillons exposant sélectivement une forte proportion de surfaces orientées (100), de domaines de surface d'orientation (111) ou encore les deux orientations en proportion équivalentes ont été obtenus à l'aide des différentes méthodes de synthèse développées.

Conclusion générale

Une fois caractérisés, les échantillons ont été utilisés pour l'étude de la réaction d'oxydation d'une couche de CO adsorbée. Ces travaux ont mis en évidence une forte dépendance du signal à la structure superficielle des échantillons. Afin d'apporter plus d'informations sur les paramètres influents sur le signal et en particulier la multiplicité de pics d'oxydation observée, une étude parallèle a été effectuée sur une électrode polycristalline massive présentant deux états de surface différents. Les résultats obtenus attestent bien de la dépendance de la multiplicité de pics d'oxydation du CO adsorbé à la structure superficielle exposée. De manière générale, deux domaines ont été observés; un premier domaine pour des bas potentiels donnant lieu à l'apparition d'un pré-pic d'oxydation puis une oxydation massive à plus haut potentiels composée de trois contributions.

Des mesures électrochimiques de l'évolution des courants transitoires ou des mesures de voltammétrie couplées à la spectroscopie infrarouge *in-situ* ou la nanobalance à cristal de quartz ont été menées de manière à attribuer les différentes composantes du signal électrochimique d'oxydation du CO adsorbé avec les paramètres structuraux. La présence d'un pré-pic d'oxydation du CO adsorbé a pu être attribuée à la présence de domaines de surface présentant aussi bien une orientation (111) que (100). Ce signal est également conditionné à une taille nanométrique des domaines orientés, et une forte densité de défauts entraîne la diminution de l'intensité du pré-pic.

A la suite du pré-pic, le massif d'oxydation laisse apparaître trois contributions attribuées à l'oxydation de CO adsorbé sur les domaines d'orientation (111), sur les sites isolés (ou les sites présentant une coordination plus faible que sur des faces bien définies) et sur les domaines bidimensionnels d'orientation cristalline (100) pour différentes valeurs de potentiel.

Enfin, l'oxydation de la couche de CO adsorbée mesurée par chronoampérométrie à différents potentiels a clairement mis en évidence deux mécanismes différents, le premier pour la gamme de potentiels correspondant au pré-pic avec un comportement de type Eley-Rideal validé par les résultats obtenus par la nanobalance électrochimique à cristal de quartz, menant ensuite à l'adsorption dissociative de l'eau afin de former les espèces hydroxyles adsorbées (OH_{ads}) qui peuvent ensuite réagir avec le CO après sa diffusion vers les sites d'adsorption des OH, suivant un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood.

Conclusion générale

Ainsi, la synthèse et l'étude de nanoparticules non supportées de formes et de tailles contrôlées a permis d'une part une caractérisation poussée des mécanismes d'oxydation du monoxyde de carbone, et d'autre part, de mieux comprendre l'effet de la taille nanométrique des domaines de surface considérés, établissant ainsi un lien entre les études de l'oxydation du CO sur des surfaces orientées de monocristaux massiques de platine et celles menées sur des nanoparticules supportées.

Les résultats obtenus lors de ces travaux indiquent que l'étude des mécanismes de réactions électrochimiques à l'aide d'objets modèles comme les nanoparticules de formes contrôlées ouvre la voie à une meilleure compréhension du comportement des catalyseurs nanostructurés supportés. L'étude fondamentale des mécanismes réactionnels et du comportement des surfaces catalytiques à l'échelle nanométrique est aujourd'hui nécessaire au développement de nouveaux catalyseurs plus performants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.*, (2010), **110**, 389-458
- [2] G. A. Somorjai, Y. G. Borodko, *Catal. Letter*, (2001), **76**, 1-5
- [3] G. Wulff, *Z. Kristallogr.* (1901), **34**, 449-530
- [4] L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* (1994), **57**, 603-649
- [5] Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, (2000), **104**, 1153-1175
- [6] F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.*, (2005), **77**, 371-423
- [7] C. R. Henry, *Prog. Surf. Science*, (2005), **80**, 92-116
- [8] J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia, *Nano Today*, (2009), **4**, 81-95
- [9] N. Semagina, L. Kiwi-Minsker, *Catal. Reviews*, (2009), **51**, 147-217
- [10] M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B. B. Bliznac, T. Tomoyuki, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), **127**, 6819-6829
- [11] K. Kinoshita, "Small-Particle Effects and Structural Considerations for Electrocatalysis, in Modern Aspect of Electrochemistry, Vol. 14, Plenum Press, 1982
- [12] C. R. Henry, *Nanosciences Tome 2 : Nanomatériaux*, eds Belin, 2004, Ch3
- [13] R. Van Hardeveld, F. Hartog, "Influence of Metal Particle Size", in *Advances in catalysis*, Vol 22, Academic Press, 1972
- [14] C. Noguez, *J. Phys. Chem. C*, (2007), **111**, 3806-3819
- [15] C. J. Murphy, T. K. San, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. X. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, *J. Phys. Chem. B*, (2005), **109**, 13857-13870
- [16] Q. S. Mei, K. Lu, *Prog. Mater. Sci.*, (2007), **52**, 1175-1262
- [17] C. Q. Sun, *Prog. Sol. Stat. Chem.*, (2007), **35**, 1-159
- [18] P. Pawlow, *Z. Physik Chemie*, (1908), **65**, 1-35
- [19] M. Haruta, *Catal. Today*, (1997), **36**, 153-166
- [20] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science*, (1998), **281**, 1647-1650
- [21] M. Subhramannia, V. K. Pilai, *J. Mat. Chem.*, (2008), **18**, 5858-5870
- [22] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, (2005), **109**, 12663-12676
- [23] J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, J. M. Feliu, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, In press
- [24] H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.*, (1926), **30**, 145-171
- [25] M. Boudart, *Catalysis by supported metals*, *Advances in Catalysis*, Vol 20, Academic Press, 1969
- [26] W. H. Manogue, J. R. Katzer, *J. Catal.*, (1974), **32**, 166-169
- [27] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.*, (2000), **45**, 71-129
- [28] D. Geng, G. Lu, *J. Nanoparticle Research*, (2007), **9**, 1145-1151
- [29] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *J. Catal.*, (2004), **223**, 232-235

Références bibliographiques

- [30] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, "Les Zéolythes, un nanomonde au service de la catalyse", EDP Sciences, 2006
- [31] P. Urchaga, M. Weissmann, S. Baranton, T. Girardeau, C. Coutanceau, *Langmuir*, (2009), **25**, 6543-6550
- [32] M. Weissmann, S. Baranton, J.-M. Clacens, C. Coutanceau, *Carbon*, (2010), **48**, 2755-2764
- [33] S. Brimaud, "Caractérisation des propriétés physique et électrochimique de nanoparticules de platine", PhD Thesis, Université de Poitiers, 2008
- [34] R. Adžić, "Reaction Kinetics and Mechanisms on Metal Single-Crystal Electrode Surfaces", in Modern aspects of electrochemistry, Vol 21, Plenum Press, 1990
- [35] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, (1980), **107**, 205-209
- [36] J. Clavilier, R. Durand, G. Guinet, R. Faure, *J. Electroanal. Chem.*, (1981), **127**, 281-287
- [37] C. Lamy, J. M. Leger, J. Clavilier, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, (1983), **150**, 321-326
- [38] J. Clavilier, D. Armand, S. G. Sun, M. Petit, *J. Electroanal. Chem.*, (1986), **205**, 267-277
- [39] T. H. Housmans, M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. B*, (2003), **107**, 8557-8567
- [40] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, E. Herrero, J. M. Feliu, R. A. van Santen, *J. Electroanal. Chem.*, (2000), **487**, 37-44
- [41] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B*, (2002), **106**, 12938-12947
- [42] K. Kinoshita, P. Stonehart, "Preparation and Characterization of Highly Dispersed Electrocatalytic Materials", in Modern Aspect of Electrochemistry, Vol. 12, Plenum Press, 1977
- [43] A. Esmailifar, S. Rowshanzamir, M. H. Eikani, E. Ghazanfari, *Energy*, (2010), **35**, 3941-3957
- [44] A. Caillard, C. Coutanceau, P. Brault, J. Mathias, J.-M. Léger, *J. Power Sources*, (2006), **162**, 66-73
- [45] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2009), **48**, 60-103
- [46] V. K. LaMer, R. H. Dinigar, *J. Am. Chem. Soc.*, (1950), **72**, 4847-4854
- [47] A. Henglein, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B*, (2000), **104**, 6767-6772
- [48] A. Henglein, *J. Phys. Chem. B*, (2000), **104**, 1206-1211
- [49] A. Henglein, *Langmuir*, (2001), **17**, 2329-2333
- [50] L. C. Ciacchi, W. Pompe, A. De Vita, *J. Am. Chem. Soc.*, (2001), **123**, 7371-7380
- [51] L. C. Ciacchi, W. Pompe, A. De Vita, *J. Phys. Chem. B*, (2003), **107**, 1755-1764
- [52] P. L. Gogging, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (1973), 2355-2359
- [53] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, M. Sadilek, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2007), **46**, 4917-4921
- [54] M. A. Watzky, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), **119**, 10382-10400
- [55] C. Besson, E. E. Finney, R. G. Finke, *Chem. Mater.*, (2005), **17**, 4925-4938
- [56] A. R. Tao, S. Habas, P. Yang, *Small*, (2008), **4**, 310-325

Références bibliographiques

- [57] Z. Peng, H. Yang, *Nano Today*, (2009), **4**, 143-164
- [58] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet, *J. Chem. Phys.*, (2002), **116**, 3856-3863
- [59] D. K. Smith, B. A. Korgel, *Langmuir*, (2008), **24**, 644-649
- [60] C. Wang, H. Daimon, Y. Lee, J. Kim, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, (2007), **129**, 6974-6975
- [61] J. Ren, R. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, (2007), **129**, 3287-3291
- [62] C.-K. Tsung, J. N. Kuhn, W. Huang, C. Aliaga, L.-I. Hung, G. A. Somorjai, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, (2009), **131**, 5816-5822
- [63] H. Song, F. Kim, S. Connor, G. A. Somorjai, P. Yang, *J. Phys. Chem. B*, (2005), **109**, 188-193
- [64] J. N. Kuhn, C.-K. Tsung, W. Huang, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, (2009), **265**, 209-215
- [65] Z. L. Wang, J. M. Petroski, T. C. Green, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, (1998), **102**, 6145-6151
- [66] T. P. Hoar, J. H. Schulman, *Nature*, (1943), **152**, 102-106
- [67] J. H. Schulman, W. Staerkenius, L. M. Prince, *J. Phys. Chem.*, (1959), **63**, 1677-1680
- [68] J.-J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomaecker, *Chem. Rev.*, (1995), **95**, 849-864
- [69] B. K. Paul, S. P. Moulik, *Curr. Science*, (2001), **80**, 990-1001
- [70] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, *Applied Catal. A : General*, (2004), **265**, 207-219
- [71] J. Liu, A. Y. Kim, L. Q. Wang, B. J. Palmer, Y. L. Chen, P. Bruinsma, B. C. Bunker, G. H. Exarhos, G. L. Graff, P. C. Rieke, G. E. Fryxell, J. W. Virden, B. J. Tarasevich, L. A. Chick, *Adv. Col. Int. Science*, (1996), **69**, 131-180
- [72] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *Colloid Surface*, (1982), **5**, 209-225
- [73] S. Brimaud, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger, F. Gérard, S. Pronier, M. Leoni, *J. Electroanal. Chem.*, (2007), **602**, 226-236
- [74] L. Demarconnay, S. Brimaud, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.*, (2007), **601**, 169-180
- [75] I. Capek, *Adv. Col. Int. Science*, (2004), **110**, 49-74
- [76] V. Pilai, P. Kumar, M. J. Hou, P. Ayyub, D. O. Shah, *Adv. Col. Int. Science*, (1995), **55**, 241-269
- [77] M. A. Lopez-Quintela, *Current Opinion in Col. Int. Science*, (2003), **8**, 137-144
- [78] H. H. Ingelsten, R. Bagwe, A. Palmqvist, M. Skoglundth, C. Svanberg, K. Holmberg, D. O. Shah, *J. Col. Int. Science*, (2001), **241**, 104-111
- [79] F. Barroso, M. de Dios, C. Tojo, M. C. Blanco, M. A. Lopez-Quintela, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, (2005), **270-271**, 78-82
- [80] M. de Dios, F. Barroso, C. Tojo, M. C. Blanco, M. A. Lopez-Quintela, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, (2005), **270-271**, 83-87
- [81] I. Lisiecki, M. P. Pileni, *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 3887-3896

Références bibliographiques

- [82] L. D. Rampino, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, (1941), **63**, 2745-2749
- [83] A. Henglein, B. G. Ershov, M. Malow, *J. Phys. Chem.*, (1995), **99**, 14129-14136
- [84] Y.-T. Yu, J. Wang, J.-H. Zhang, H.-J. Yang, B.-Q. Xu, J.-C. Sun, *J. Phys. Chem. C*, (2007), **111**, 18563-18567
- [85] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science*, (1996), **272**, 1924-1926
- [86] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.*, (1996), **8**, 1161-1163
- [87] J. M. Petroski, Z. L. Wang, T. C. Green, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, (1998), **102**, 3316-3320
- [88] J. M. Petroski, T. C. Green, M. A. El sayed, *J. Phys. Chem. A*, (2001), **105**, 5542-5547
- [89] J. M. Petroski, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A*, (2003), **107**, 8371-8375
- [90] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Nano Letters*, (2004), **4**, 1343-1348
- [91] M. Inaba, M. Ando, A. Hatanaka, A. Nomoto, K. Matsuzawa, A. Tasaka, T. Kinumoto, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Electrochimica Acta*, (2006), **52**, 1632-1638
- [92] J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, P. Rodríguez, E. Herrero, J. M. Feliu, J. Clavilier, A. Aldaz, *J. Phys. Chem. B*, (2004), **108**, 1373-1375
- [93] P. Rodríguez, E. Herrero, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Electrochimica Acta*, (2005), **50**, 4308-4317
- [94] J. Solla-Gullón, P. Rodríguez, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2008), **10**, 1359-1373
- [95] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, P. Rodríguez, E. Herrero, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Comm.*, (2004), **6**, 1080-1084
- [96] J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Comm.*, (2006), **8**, 189-194
- [97] J. C. Serrano-Ruiz, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, A. Sepúlveda-Escribano, A. Aldaz, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.*, (2008), **253**, 159-166
- [98] J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, A. López-Cudero, E. Garnier, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2008), **10**, 3689-3698
- [99] A. López-Cudero, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2009), **11**, 416-424
- [100] T. Teranishi, R. Kurita, M. Miyake, *J. Inorg. Org. Pol.*, (2000), **10**, 145-155
- [101] W. Niu, Z.-Y. Li, L. Shi, X. Liu, H. Li, S. Han, J. Chen, G. Xu, *Cryst. Growth Des.*, (2008), **8**, 4440-4444
- [102] T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), **126**, 8648-8649

Références bibliographiques

- [103] G. Berhault, M. Bausach, L. Bisson, L. Becerra, C. Thomazeau, D. Uzio, *J. Phys. Chem. C*, (2007), **111**, 5915-5925
- [104] H. Lee, S. E. Habas, S. Kweskin, D. Butcher, G. A. Somorjai, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2006), **45**, 7824-7828
- [105] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Letters*, (2007), **7**, 3097-3101
- [106] H. Lee, S. E. Habas, G. A. Somorjai, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, (2008), **130**, 5406-5407
- [107] Y. Borodko, L. Jones, H. Lee, H. Frei, G. A. Somorjai, *Langmuir*, (2009), **25**, 6665-6671
- [108] C. Aliaga, J. Y. Park, Y. Yamada, H. Sook Lee, C-K. Tsung, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C*, (2009), **113**, 6150-6155
- [109] B. Veisz, Z. Kiraly, *Langmuir*, (2003), **19**, 4817-4824
- [110] A. Demortière, C. Petit, *Langmuir*, (2007), **23**, 8575-8584
- [111] A. Demortière, P. Launois, N. Goubet, P.-A. Albouy, C. Petit, *J. Phys. Chem. B*, (2008), **112**, 14583-14592
- [112] J. Clavilier, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, (1988), **243**, 419-433
- [113] R. Gomez, M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, (1992), **340**, 349-355
- [114] P. Rodríguez, E. Herrero, J. Solla-Gullón, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Electrochimica Acta*, (2005), **50**, 3111-3121
- [115] D. A. Buttry, "Applications of the Quartz Crystal Microbalance to Electrochemistry", in *Electroanalytical Chemistry*, Vol 17, A. J. Bard (Ed), Marcel Dekker Inc., New York, (1991)
- [116] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, (1959), **155**, 206-222
- [117] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, A. Zolfaghari, J. Lessard, *Electrochem. Comm.*, (1999), **1**, 419-424
- [118] G. Vatankhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, B. E. Conway, *Electrochimica Acta*, (2003), **48**, 1613-1622
- [119] N. V. Long, M. Ohtaki, M. Uchida, R. Jalem, H. Hirata, N. Duc Chien, M. Nogami, *J. Colloid Int. Science*, (2011), **359**, 339-350
- [120] T. Biegler, D. A. J. Rand, R. Wood, *J. Electroanal. Chem.*, (1971), **29**, 269-277
- [121] D. Armand, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, (1987), **225**, 205-214
- [122] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, (2004), **562**, 23-31
- [123] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, (2000), **491**, 69-77
- [124] D. Armand, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, (1987), **233**, 251-265
- [125] F. Maillard, E. R. Savinova, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* (2007), **599**, 221- 232
- [126] J. Clavilier, J. M. Orts, R. Gómez, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, (1996), **404**, 281-289

Références bibliographiques

- [127] V. Climent, J. M. Feliu, *J. Sol. State Electrochem.*, **In press**
- [128] F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Faraday Discuss.*, (2004), **125**, 357-377
- [129] T. Iwasita, "Methanol and CO electrooxidation", Handbook of Fuel Cell-Fundamentals, Technology and Applications, W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm (Eds), John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2003, Vol. 2:Electrocatalysis, 603-624
- [130] C. Coutanceau, S. Baranton, C. Lamy, in "Modern Aspect of Electrochemistry: Theory and Experiment in Electrocatalysis", P. Balbuena, V. Subramanian (Eds), Springer Science + Business Media, New York, 2010
- [131] T. Ioroi, N. Fujiwara, Z. Siroma, K. Yasuda, Y. Miyazaki, *Electrochem. Comm.*, (2002), **4**, 442-446
- [132] L. F. Brown, *Int. J. Hydrogen Energy*, (2001), **26**, 442-446
- [133] C. Lamy, J. M. Léger, *Journal De Physique IV*, (1994), **4**, 253-281
- [134] B. Beden, C. Lamy, N. R. De Tacconi, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, (1990), **35**, 691-704
- [135] K. Franaszczuk, E. Herrero, P. Zenelay, A. Wieckowski, J. Wang, R. L. Massel, *J. Phys. Chem.*, (1992), **96**, 8509-8516
- [136] T. W. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, (1996), **408**, 141-147
- [137] I; Villegas, M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.*, (1994), **101**, 1648-1660
- [138] K. Yoshimi, M.-B. Song, M. Ito, *Surface Science*, (1996), **368**, 389-395
- [139] S. Gilman, *J. Phys. Chem.*, (1963), **67**, 1898-1905
- [140] S. Gilman, *J. Phys. Chem.*, (1964), **68**, 70-80
- [141] Y. Zhu, H. Uchida, M. Watanabe, *Langmuir*, (1999), **15**, 8757-8764
- [142] A. B. Anderson, N. M. Neshev, *J. Electrochem. Soc.*, (2002), **149**, E383-E388
- [143] M. T. M. Koper, N. P. Lebedeva, C. G. M. Hermse, *Faraday Discuss.*, (2002), **121**, 301-311
- [144] T. H. M. Housmans, C. G. M. Hermse, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, (2007), **607**, 69-82
- [145] P. Inkaew, W. Zhou, C. Korzeniewski, *J. Electroanal. Chem.*, (2008), **614**, 93-100
- [146] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, J. M. Campiña, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Electrochimica Acta*, (2009), **54**, 4459-4466
- [147] L. Palaikis, D. Zurawski, M. Hourani, A. Wieckowski, *Surf. Science*, (1988), **199**, 183-198
- [148] N. P. Lebedeva, A. Rodes, J. M. Feliu, M. T. M. Koper, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B*, (2002), **106**, 9863-9872
- [149] F. Maillard, E. R. Savinova, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B*, (2004), **108**, 17893-17904

Références bibliographiques

- [150] S. Brimaud, S. Pronier, C. Coutanceau, J. M. Léger, *Electrochem. Comm.*, (2008), **10**, 1703-1707
- [151] J. M. Léger, B. Beden, C. Lamy, S. Bilmes, *J. Electroanal. Chem.*, (1984), **170**, 305-317
- [152] N. Lebedeva, "Role of crystalline defects in electrocatalysis", Ph. D. thesis, University of Eindhoven, 2002
- [153] A. Cuto, M. C. Pérez, A. Rincón, C. Gutiérrez, *J. Phys. Chem.*, (1996), **100**, 19538-19544
- [154] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E. R. Savinova, S. Weinkauff, U. Stimming, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2005), **7**, 385-393
- [155] K. A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Electrochim. Acta*, (2000), **45**, 3283-3293
- [156] A. Lopez-Cudero, J. Sola-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, (2010), **644**, 117-126
- [157] N. M. Markovic, P. N. Jr. Ross, *Surf. Sci. Rep.*, (2002), **45**, 117-229
- [158] M. T. M. Koper, S. C. S. Lai, E. Herrero, in *Fuel Cell Catalysis : a Surface Science Approach* (Ed. M. T. M. Koper) 159-207, (Wiley&sons, Inc., Hoboken, NJ, 2009)
- [159] T. Lei, M. S. Zei, G. Ertl, *Surf. Science*, (2005), **581**, 142-154
- [160] M. J. Weaver, S. C. Chang, L. W. Leung, X. Jiang, M. Rubel, M. Szklarczyk, D. Zurawski, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, (1992), **327**, 247-260
- [161] R. Gómez, J. M. Feliu, A. Aldaz, M. J. Weaver, *Surf. Science*, (1998), **410**, 48-61
- [162] A. López-Cudero, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.*, (2005), **579**, 1-12
- [163] J. M. Feliu, J. M. Orts, A. Fernandez-Vega, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, (1990), **296**, 191-201
- [164] H. Uchida, M. Hiei, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, (1998), **452**, 97-106
- [165] F. Gloaguen, J. M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, (1999), **467**, 186-192
- [166] M. C. Santos, D. W. Miwa, S. A. S. Machado, *Electrochem. Comm.*, (2000), **2**, 692-696
- [167] H. Siwek, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2008), **10**, 3752-3765
- [168] W. Visscher, J. F. E. Gootzen, A. P. Cox, J. A. R. van Veen, *Electrochimica. Acta*, (1998), **43**, 533-547
- [169] M. Hachkar, T. Napporn, J.-M. Léger, B. Beden, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, (1996), **41**, 2721-2730
- [170] H. Uchida, H. Ozuka, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, (2002), **47**, 3629-3636
- [171] T. Iwasita, F. C. Nart, *Prog. in Surf. Science*, (1997), **55**, 271-340
- [172] D. K. Lambert, *Electrochim. Acta*, (1996), **41**, 623-630
- [173] M. Heinen, Y. X. Chen, Z. Jusys, R. J. Behm, *Electrochim. Acta*, (2007), **53**, 1279-1289
- [174] T. E. Shubina, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta*, (2002), **47**, 3621-3628

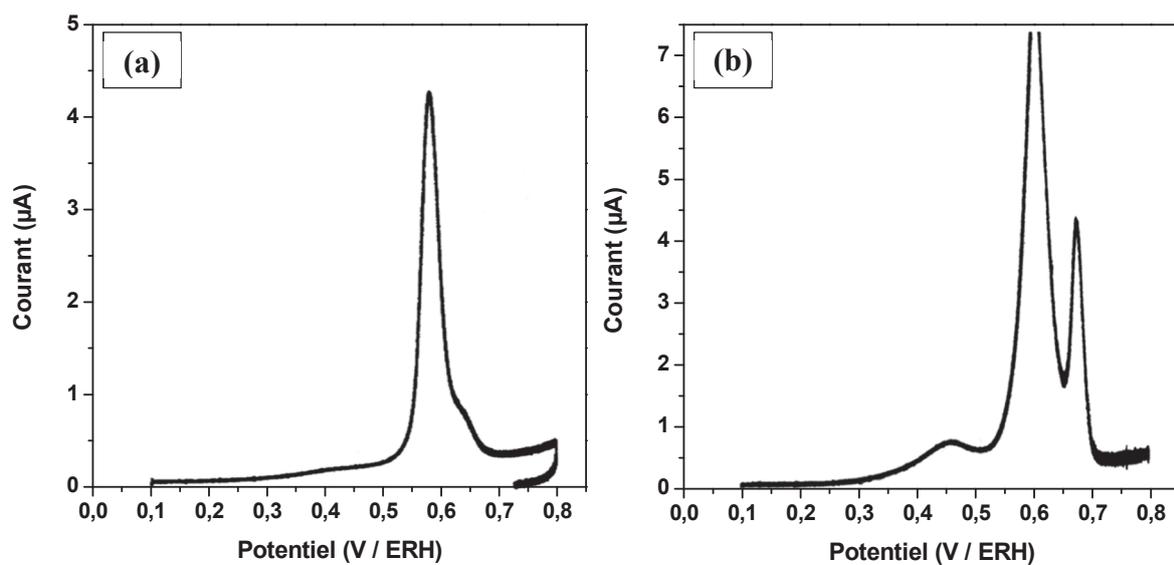
Références bibliographiques

- [175] S. C. Chang, M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.*, (1990), **92**, 4582-4594
- [176] C. Rice, Y. Y. Tong, E. Oldfield, A. Wieckowski, F. Hahn, F. Gloaguen, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Phys. Chem. B*, (2000), **104**, 5803-5807
- [177] S. Park, A. Wieckowski, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), **125**, 2282-2290
- [178] K. A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Electrochim. Acta*, (2001), **47**, 689-694
- [179] M. Wakisaka, T. Ohkanda, T. Yoneyama, H. Uchida, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, (2005), **21**, 2710-2712
- [180] C. A. Lucas, N. M. Marković, P. N. Ross, *Surf. Science*, (1999), **425**, L381-L386
- [181] N. M. Marković, B. N. Grgur, C. A. Lucas, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, (1999), **103**, 487-495
- [182] N. M. Marković, C. A. Lucas, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, (1999), **103**, 9616-9623
- [183] G. Samjeské, K.-I. Komatsu, M. Osawa, *J. Phys. Chem. C*, (2009), **113**, 10222-10228
- [184] G. Garcia, T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.*, (2009), **131**, 5384-5385
- [185] S. W. Lee, S. Chen, W. Cheng, N. Yabuuchi, Y.-T. Kim, T. Mitani, E. Vescovo, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.*, (2009), **131**, 15669-15677
- [186] J. T. Yates, *J. Vac. Technol. A*, (1995), **13**, 1359-1367
- [187] M. Bergelin, E. Herrero, J. M. Feliu, M. Wasberg, *J. Electroanal. Chem.*, (1999), **467**, 74-84

Annexes

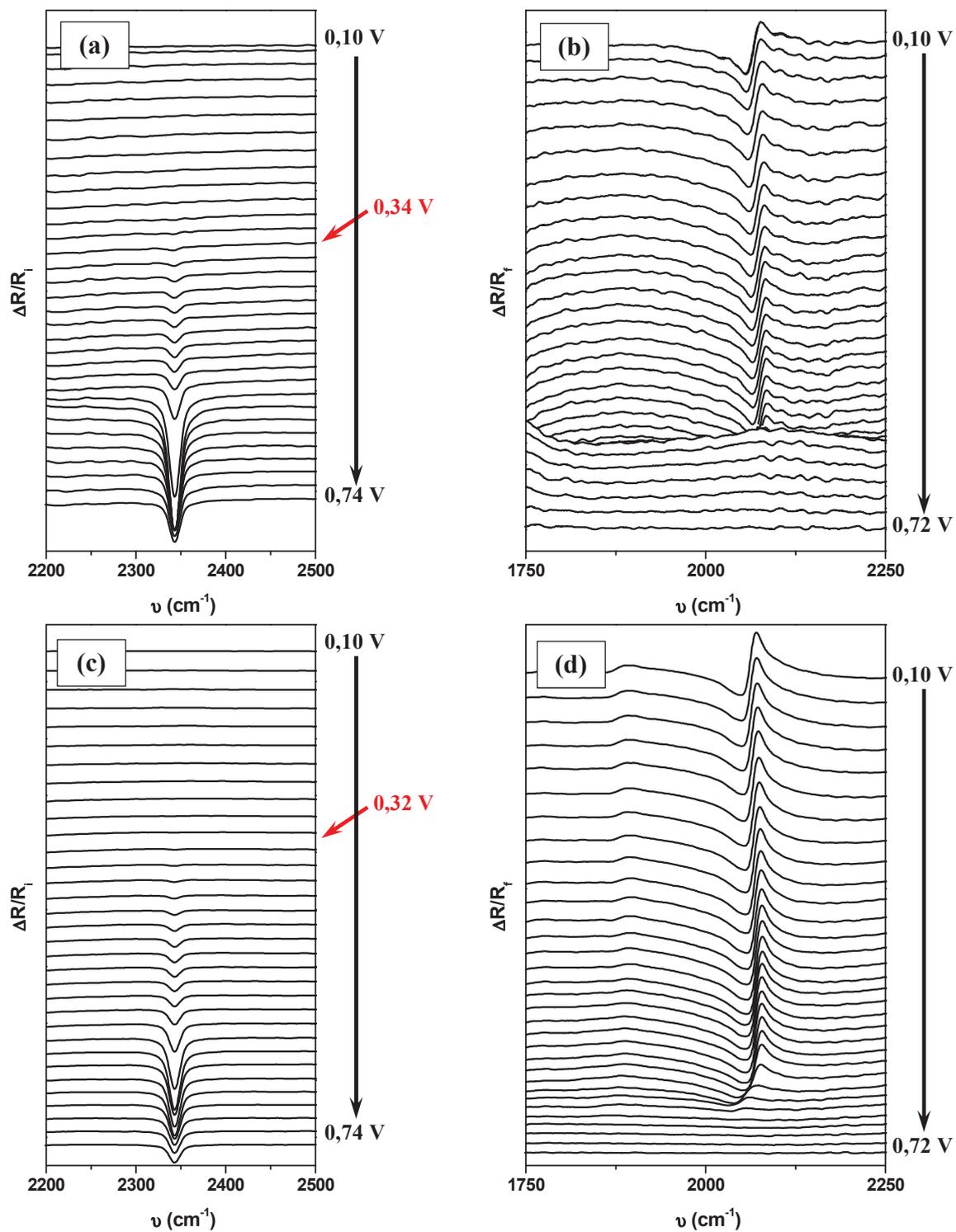
Annexe I

Voltammogrammes enregistrés durant l'oxydation de CO en suivi infra-rouge *in-situ* pour l'échantillon Pt-WO (a) et Pt-PA3 (b). Milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $v = 0,2 \text{ mV.s}^{-1}$.



Annexe II

Spectres infra-rouge d'absorbance de la bande d'absorption du CO_2 pour Pt-WO (a) et Pt-PA3 (c), de la zone de vibration du CO_L et CO_P pour Pt-WO (b) et Pt-PA3 (d) enregistrés en cours d'oxydation d'une couche saturante de CO à $v = 0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Annexe III

Représentation de l'évolution de l'intensité de la bande de vibration du COL enregistrée en cours d'oxydation d'une couche saturante de CO pour l'échantillon Pt-WO (a) et Pt-PA3 (b).

