

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

Présentée par :

Nurcan MAMACA

Synthèse et Caractérisation de Matériaux Électrocatalytiques pour l'Activation de la Molécule d'Eau : Application dans une Anode d'Électrolyseur de Type PEM

Directeur de Thèse : Boniface Kokoh

Codirecteurs de Thèse : Karine Servat et Teko W. Napporn

Soutenue le 4 Novembre 2011

devant la Commission d'Examen

JURY

Nicolas ALONSO-VANTE	Professeur, LACCO Université de Poitiers	Président
François LAPICQUE	Directeur de Recherche au CNRS, Université de Nancy	Rapporteur
Pierre MILLET	Professeur, Université Paris Sud Orsay	Rapporteur
Nicolas GUILLET	Docteur, CEA Grenoble	Examineur
André RAKOTODRAINIBE	Docteur, Ingénieur R&D HELION, Groupe AREVA	Examineur
Florence EPRON-COGNET	CR-HDR, LACCO Université de Poitiers	Examineur
Boniface KOKOH	Professeur, LACCO Université de Poitiers	Examineur

Sommaire

Introduction	6
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE	8
Historique	9
Electrolyse de l'eau	14
1. Principe et théorie de l'électrolyse.....	14
2. Approche Thermodynamique	15
3. Catalyseurs anodiques et cathodiques pour l'électrolyse de l'eau.....	18
a. Etude des catalyseurs monométalliques sous forme métallique et oxyde	18
b. Etude des catalyseurs bimétalliques	20
c. Etude des catalyseurs plurimétalliques	21
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE	26
Nettoyage de la verrerie	28
Synthèse des catalyseurs.....	28
4. La méthode Pechini-Adams	29
a. Matériaux synthétisés par la méthode Pechini-Adams	30
La résine de ruthénium.....	30
La résine d'iridium.....	31
La résine de niobium	31
Les résines de tantale et de titane	31
La résine d'étain.....	31
b. Préparation des catalyseurs.....	33

Préparation des catalyseurs bimétalliques.....	33
Préparation des catalyseurs trimétalliques.....	33
5. La méthode polyol	34
III. Méthodes de caractérisation	35
1. Méthode électrochimique	35
a. La voltammétrie cyclique.....	35
b. La chronoampérométrie et la chronopotentiométrie	35
c. Matériel électrochimique	36
d. Préparation de l'électrode de travail	37
2. Méthodes de caractérisation physique.....	38
a. Diffraction de rayons X (DRX)	38
b. Microscopie électronique à transmission (MET)	40
c. Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX)	41
d. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATD-ATG)	41
e. Mesure de la surface spécifique par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) ..	42
CHAPITRE 3 : CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX ANODIQUES POUR UNE APPLICATION DANS UN ELECTROLYSEUR	44
TYPE PEM	44
Matériaux obtenus par la méthode de synthèse Pechini-Adams.....	46
1. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle	46
Caractérisation des matériaux par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X	48
Caractérisation par microscopie électronique en transmission	49
a. Les matériaux monométalliques : l'oxyde d'iridium et l'oxyde de ruthénium	50
L'oxyde de ruthénium.....	50

L'oxyde d'iridium	51
b. Les matériaux bimétalliques : effet de la teneur en iridium	54
Composition catalytique $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$	54
Composition catalytique $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$	56
Composition catalytique $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$	57
c. L'effet de l'ajout d'un troisième métal : co-calcination des trois métaux	58
Etude des matériaux trimétalliques $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$	58
d. Ajout du troisième métal utilisé comme support	60
Les matériaux trimétalliques $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$	60
4. Caractérisation par diffraction des rayons X	63
a. Etude de la taille des cristallites	67
b. Etude du paramètre de maille	68
Les catalyseurs monométalliques.....	68
L'étude du paramètre de maille des matériaux bimétalliques.....	69
5. Mesure de la surface spécifique par la méthode Brunauer-Emmett-Teller.....	70
La méthode de synthèse polyol	71
Caractérisation par microscopie électronique en transmission	71
a. Les catalyseurs monométalliques et bimétalliques : l'oxyde de ruthénium et le matériau bimétallique $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$	71
Caractérisation par diffraction des rayons X	73
Effet de la méthode de synthèse	74

CHAPITRE 4 : ETUDE ELECTROCHIMIQUE EN ACTIVITE ET STABILITE DES MATERIAUX ANODIQUES EN VUE D'UNE APPLICATION EN ELECTROLYSEUR	77
Etude électrochimique des matériaux synthétisés par la méthode Pechini-Adams	79
Caractérisation électrochimique des matériaux monométalliques et bimétalliques.	79
a. Etude de la quantité de catalyseur à déposer pour la caractérisation électrochimique	79
b. Tests de reproductibilité sur les matériaux catalytiques $Ru_xIr_{(1-x)}O_2$	80
c. Comparaison des performances électrochimiques des catalyseurs $Ru_xIr_{(1-x)}O_2$	81
Courbes de polarisation.....	81
Etude de l'activité des matériaux par Chronoampérométrie et Chronopotentiométrie	83
Caractérisations électrochimiques des catalyseurs trimétalliques.....	86
a. Préparation des catalyseurs $Ru_xIr_ySn_zO_2$ et $Ru_xIr_yTi_zO_2$ par co-calcination	86
b. Étude électrochimique des catalyseurs : $Ru_xIr_yTa_zO_2$ et $Ru_xIr_yNb_zO_2$	89
Comparaison de l'activité électrochimique des catalyseurs bimétalliques et trimétalliques ...	92
Préparation des matériaux trimétalliques par mélange des poudres catalytiques.	94
Test sur la tenue temporelle des encres catalytiques	95
Etude du comportement des catalyseurs en présence de cérine	96
Effet du Nafion [®] dans la préparation des encres catalytiques.....	97
Etude de la capacitance des matériaux d'électrode	98
a. Etude des voltammogrammes des catalyseurs monométalliques et bimétalliques	98
b. Etude de la capacitance des catalyseurs trimétalliques.....	99
II. Etude électrochimique des catalyseurs synthétisés par la méthode polyol	101
1. Courbes de polarisation sur les matériaux d'électrode	101
a. Etude du comportement des catalyseurs monométalliques et bimétalliques	101
b. Effet du Nafion [®] dans l'encre catalytique.....	102

c. Effet de la température sur l'activité électrochimique de $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$	102
Etude chronoampérométrique	103
III. Comparaison des activités électrochimiques des matériaux obtenus par la méthode Pechini-Adams et par la méthode Polyol	104
IV. Etude en électrolyseur type pem de 5 cm^2	105
1. Etude des catalyseurs bimétalliques en cellule de 5 cm^2	105
2. Etude des catalyseurs trimétalliques en cellule de 5 cm^2	106
3. Comparaison des meilleures compositions de matériaux anodiques bimétalliques et trimétalliques	107
CONCLUSIONS	110
CONCLUSION GENERALE	112
ANNEXES	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	122

INTRODUCTION

Les besoins énergétiques actuels nécessitent de trouver une alternative aux énergies fossiles. Le dihydrogène serait une solution potentielle et est à l'heure actuelle un combustible déjà produit en quantité importante. En effet, chaque année sa production dite "chimique" représente près de 500 milliards de Nm^3 de dihydrogène [1,2] 1 % de cette production est uniquement à usage "énergétique" et est essentiellement utilisé pour les lanceurs spatiaux.

Le dihydrogène paraît comme un vecteur énergétique d'avenir incontournable. La part énergétique de l'hydrogène est donc vouée à croître fortement dans les années à venir. L'hydrogène est un candidat potentiel pour remplacer les vecteurs d'énergie produits à partir du pétrole pour les applications transports, même si cela peut paraître, à l'heure actuelle, très ambitieux.

Aujourd'hui, la production mondiale d'hydrogène est principalement assurée par deux procédés : le vapo-reformage de méthane ou de gaz naturel (Steam Methane Reforming ou SMR) et par électrolyse de l'eau, lesquels assurent respectivement 96 % et 4 % de la production mondiale. Le procédé SMR est intéressant car il peut produire des quantités supérieures à $1000 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 / \text{h}$ mais il présente l'inconvénient majeur d'émettre des gaz à effet de serre (CO_2). Au contraire, l'électrolyse de l'eau (qui ne nécessite que de l'eau et de l'électricité, laquelle peut être d'origine renouvelable ou nucléaire) constitue donc un mode de production d'hydrogène plus respectueux de l'environnement que les procédés utilisant les hydrocarbures.

La majorité de l'hydrogène électrolytique est produite par des électrolyseurs alcalins utilisant l'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte. L'électrolyse PEM (Proton Exchange Membrane) bénéficie d'une plus faible maturité que l'électrolyse alcaline puisque les premiers développements de générateurs d'hydrogène de type PEM furent initiés à la fin des années 60 aux Etats-Unis par General Electric Company pour des applications militaires, essentiellement spatiales et sous marines [3]. Les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons utilisent un électrolyte acide similaire à celui utilisé pour les piles à combustible PEM. Ils permettent d'atteindre de fortes densités de courant et de meilleurs rendements que les électrolyseurs alcalins commerciaux [4,5]. Ils présentent également l'avantage de

produire des gaz purs permettant par exemple d'alimenter des piles à combustible [6,7,8,9 10]

L'ensemble de ces atouts constitue donc des avantages majeurs pour cette méthode de production d'hydrogène qui, de plus, peut être couplée à des énergies « vertes » renouvelables telles que l'éolien, le solaire, etc.

Dans ce travail, l'électrolyse de l'eau et notamment l'étude des matériaux permettant de réduire les coûts de production et améliorer les performances de l'électrolyseur sont étudiées. Le premier chapitre présente une étude bibliographique détaillée des catalyseurs anodiques permettant de réduire la surtension et améliorer les performances en densité de courant. Ces catalyseurs sont utilisés dans le cadre des électrolyseurs d'eau de type membrane échangeuse de proton afin de produire du dihydrogène. Les différentes techniques utilisées dans le but de caractériser, par des méthodes physiques et électrochimiques, les catalyseurs synthétisés sont regroupés dans le second chapitre. Le troisième chapitre présente la caractérisation des catalyseurs par les méthodes physiques, notamment la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR), la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET). Le dernier chapitre analyse les résultats obtenus en électrochimie en termes de surtension, de densité de courant et de stabilité pour les différents matériaux d'électrodes préparés. Les compositions d'électrocatalyseurs anodiques présentant les meilleures performances électrochimiques ont été testées en cellule d'électrolyse de 5 cm² pour évaluer leur capacité à activer l'eau à une tension de cellule inférieure à 2 V pour une densité de courant de 2 A.cm⁻². La conclusion générale, récapitulant les principaux aspects de ce travail de thèse, présente également les perspectives à venir.

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

HISTORIQUE

Un peu d'histoire... De la découverte de l'électrolyse de l'eau à nos jours...

L'électrolyse de l'eau fut découverte par deux Hollandais en 1789 [11] : Adriaan Paets van Troostwijk (1752–1837), négociant, et Johan Rudolph Deiman (1743–1808), médecin. Tous deux ont réalisé ensemble l'électrolyse de l'eau : ils ont utilisé un tube en verre fermé au fond duquel ils ont inséré un fil d'or. Ce tube rempli d'eau a été retourné dans un b cher contenant également de l'eau. Un autre fil d'or a été positionné à la base du tube. Les deux fils ont été rapprochés tout en évitant le contact et connectés à un générateur électrostatique aux deux extrémités. Les décharges électriques produites par le générateur électrique a permis la production de gaz à la surface de chaque fil. Ce gaz récupéré au fond du tube a provoqué, par la poussée, une diminution du niveau d'eau. Lorsque la quantité de gaz produite a été suffisante pour que le contact entre le fil d'or et l'eau ne se fasse plus, la décharge a provoqué une étincelle qui a permis la recombinaison explosive des gaz en eau. Après avoir répété cette expérience, Troostwijk et Deiman ont conclu que celle-ci avait permis d'obtenir un mélange de gaz [12].

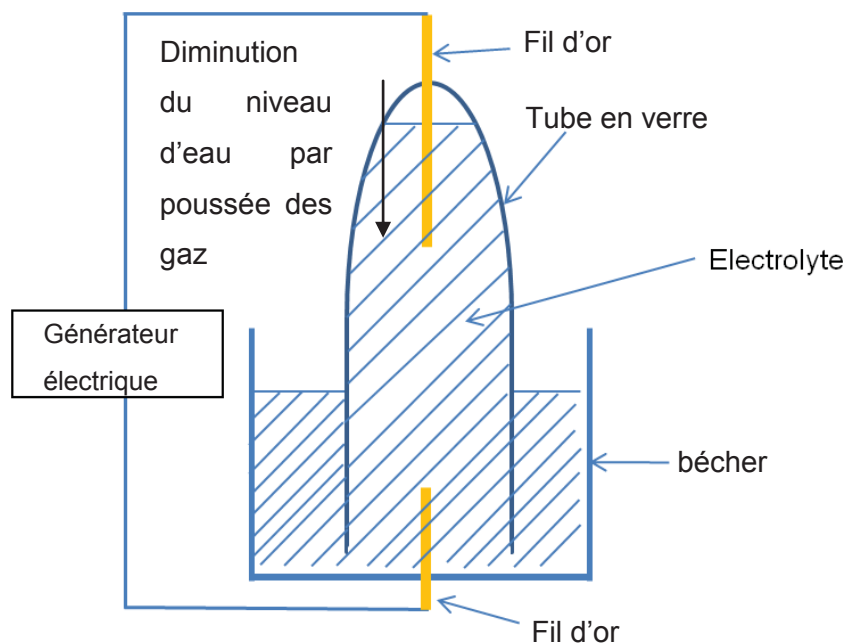


Figure 1 : Esquisse du premier électrolyseur d'eau

Adriaan Paets van Troostwijk et Johan Rudolph Deiman publient leurs travaux concernant leur découverte en français [13], hollandais [14] et allemand [15] ; leurs résultats seront confirmés par une publication de Gren en 1790 [16]. Ces résultats ont ensuite été confirmés et reconnus en Angleterre grâce à Pearson qui les dupliqua le 2 février 1797 à la «Royal Society » et les publia [17]. En 1784 [18] Cavendish démontre qu'un arc électrique pouvait convertir un mélange en hydrogène et oxygène dans un ratio de 2 :1 en eau. A son tour, Nicholson a marqué les mémoires car il a réalisé l'électrolyse de l'eau avec la cellule de Volta et a dissocié les deux gaz produits. Il a publié ces travaux dans son journal [19,20] ; c'est ainsi que la « paternité » de l'électrolyse lui a été accordée et, surtout lui fut reconnue dans le milieu scientifique.

Cette découverte a été abandonnée pendant quelques années puis reprise dans les années 1920 à 1970 avec son développement industriel pour la production du dihydrogène. Plus de la moitié de l'hydrogène produit à dessein est utilisée pour la production d'ammoniac (46 %) [21,22] et de méthanol (8 %). Le raffinage et la chimie utilisent de larges quantités d'hydrogène dont l'essentiel est disponible sur place en tant que sous-produit de procédés de raffinage (FCC, reformage catalytique) et de fabrications chimiques (production de chlore, d'éthylène, de styrène, ...). Une petite partie (< 4 %) est commercialisée en tant que gaz industriel dans des secteurs comme la soudure, l'industrie du verre, la fabrication de semi-conducteurs, la fabrication d'aliments et le transport spatial [23,24,25].

Par ailleurs, les demandes énergétiques grandissantes de ce siècle nécessitent de se tourner vers de nouvelles sources d'énergie et notamment le dihydrogène qui pourrait être l'une des alternatives à la pénurie des énergies fossiles. Après la crise pétrolière de 1970, le regain d'intérêt pour ce vecteur énergétique a été amplifié [26]. Depuis cette date des recherches ont été initiées afin d'améliorer l'efficacité des systèmes des électrolyseurs, notamment celles portant sur les matériaux permettant la séparation des gaz [27,28] ainsi que la configuration des cellules. Les questions environnementales, ainsi que la pénurie des énergies fossiles, ont mis en exergue l'importance du dihydrogène comme solution alternative. Les besoins énergétiques spécifiques dans le domaine aérospatial ont d'abord permis une maîtrise rapide de la technologie de l'électrolyseur de l'eau de type PEM. Les besoins militaires ont ensuite permis un développement remarquable des électrolyseurs en milieu alcalin fonctionnant à haute pression pour des applications sous marines.

Le concept d'électrolyse de l'eau a très rapidement été associé aux énergies renouvelables (cela est dû à une prise de conscience globale), dans un souci d'un processus viable pour l'environnement.

Les enjeux environnementaux et économiques pour la production du dihydrogène ont été répertoriés dans les travaux de R. Kothari [29]. La production du dihydrogène (Figure 2) provient essentiellement d'énergies fossiles (96 %). Les 4 % d'hydrogène moléculaire produit par électrolyse de l'eau nécessitent de nos jours une source d'énergie qui n'est pas dans sa totalité renouvelable.

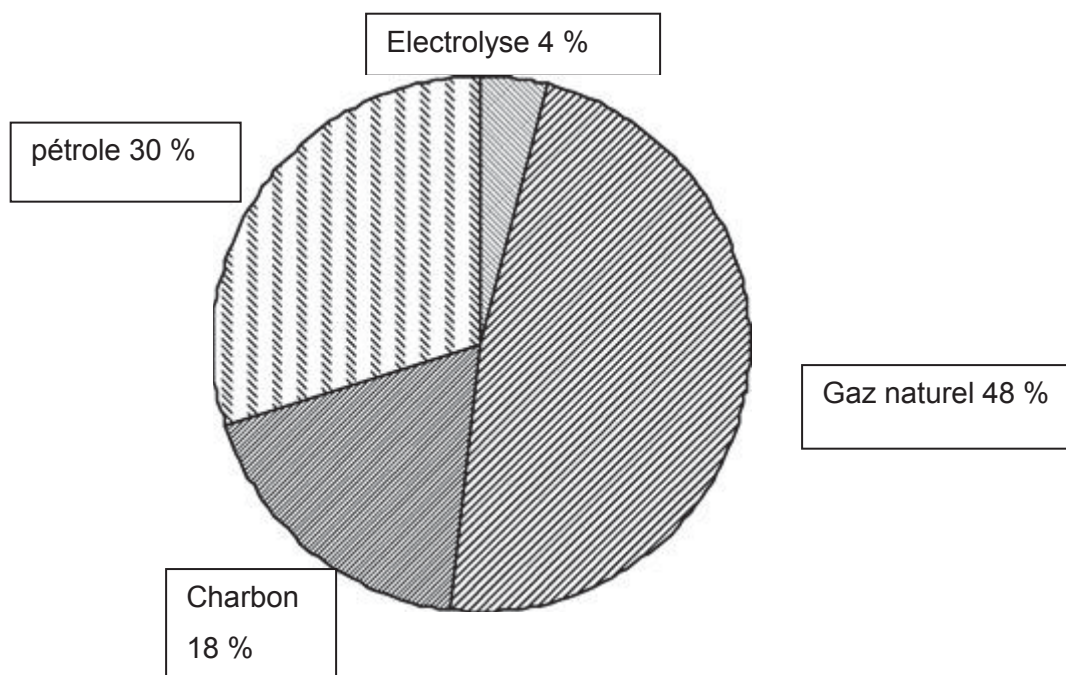


Figure 2 : Matière première utilisée pour la production de dihydrogène [29]

Le dihydrogène peut être obtenu à partir de combustibles liquides et gazeux. Il peut être produit par vapo-reformage (oxydation partielle des hydrocarbures) et la gazéification de charbon. Mais ces sources ne permettent pas l'obtention du dihydrogène pur. En effet, lors de la réaction, il y a production de dérivés tels que le dioxyde de carbone ou le monoxyde de carbone. Le Tableau 1 présente la production du dihydrogène par le procédé de vapo-reformage et la conversion de CO. Le Tableau 2 présente quant à lui la source de production de dihydrogène et des émissions de gaz (CO_2 et CO) par les procédés de l'oxydation partielle des hydrocarbures, la gazéification du charbon et l'électrolyse de l'eau [29]. Avec une alimentation en énergie électrique telle que les cellules photovoltaïques, l'éolien et l'hydraulique, l'électrolyse de l'eau permet de produire du dihydrogène pur sans émission de gaz à effet de serre.

Vapo-reformage et conversion de CO à partir de : $C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n+m/2)H_2$ $nCO + nH_2O \rightarrow nCO_2 + nH_2$					
	Réactions	H ₂ produit à partir de H ₂ O %	CO ₂ /H ₂ Nm ³ / Nm ³	Emission de CO ₂ ET CO par kg de H ₂ (à un rendement de 75 %)	
				CO ₂ (kg)	CO (kg)
Méthane	$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	50	0,25	7,33	
Ethane	$C_2H_6 + 4H_2O \rightarrow 2CO_2 + 7H_2$	57,1	0,29	8,38	
Pentane	$C_5H_{12} + 10H_2O \rightarrow 5CO_2 + 16H_2$	62,5	0,31	9,17	
Naphtha	$C_{10}H_{22} + 20H_2O \rightarrow 10CO_2 + 31H_2$	64,51	0,32	9,46	

Tableau 1 : Source de production de dihydrogène et émission de gaz (CO₂ et CO) par le procédé de vapo-reformage et conversion de CO à partir du méthane, éthane, pentane et naphtha [29]

Procédé	Réactions	H ₂ produit à partir de H ₂ O %	CO ₂ /H ₂ (Nm ³ / Nm ³)	Emission de CO ₂ ET CO par Kg de H ₂ (à un rendement de 75 %)	
				CO ₂ (kg)	CO (kg)
Oxydation partielle des hydrocarbures	$2C_nH_m + H_2O + 23/2O_2 \rightarrow nCO + nCO_2 + (m+1)H_2$ $2C_8H_{18} + H_2O + 23/2O_2 \rightarrow 8CO + 8CO_2 + 19H_2$	5.3	0,42	12,35	7,85
Gazéification du charbon	$CH_{0.8} + 0.6H_2O + 0.7O_2 \rightarrow CO_2 + H_2$	70	1	29,33	
Électrolyse	$2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$	100	0	0	

Tableau 2 : source de production de dihydrogène et émission de gaz (CO₂ et CO) par les procédés de l'oxydation partielle des hydrocarbures, de gazéification du charbon et de l'électrolyse [29]

Le développement de nouvelles méthodes pour la production du dihydrogène et l'amélioration des méthodes existantes s'avèrent nécessaires. Les résultats montrent que les ressources d'énergies renouvelables ne peuvent pas entièrement satisfaire la demande grandissante en énergie. Cependant, coupler ces différentes énergies renouvelables à un électrolyseur permettrait une production d'hydrogène plus conséquente.

Les progrès technologiques récents font que le dihydrogène reste un vecteur d'énergie « propre » et d'avenir car non polluante dès lors qu'elle est produite à partir de l'électrolyse de l'eau.

ELECTROLYSE DE L'EAU

1. PRINCIPE ET THEORIE DE L'ELECTROLYSE

La réaction de décomposition de l'eau par électrolyse est la suivante (1):



L'enthalpie de dissociation de cette réaction à 25 °C et à 1 bar est de $\Delta H = 285 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [30].

La décomposition de l'eau n'est donc pas un processus spontané et peut donc se faire par électrolyse dans différentes conditions. Comme cela est indiqué sur la Figure 3, la décomposition de l'eau peut être réalisée en milieu alcalin, acide et à haute température, dans les deux derniers cas, en utilisant respectivement les technologies PEM et SOFC [31].

Cette réaction se produit sur deux électrodes qui sont le siège respectivement d'une oxydation et d'une réduction.

Suivant les cas, les demi-réactions électrochimiques qui se déroulent à chaque électrode sont différentes, comme le présente la Figure 3. Cette réaction nécessite un apport de réactif et un apport d'énergie réalisé par l'intermédiaire d'un générateur de courant.

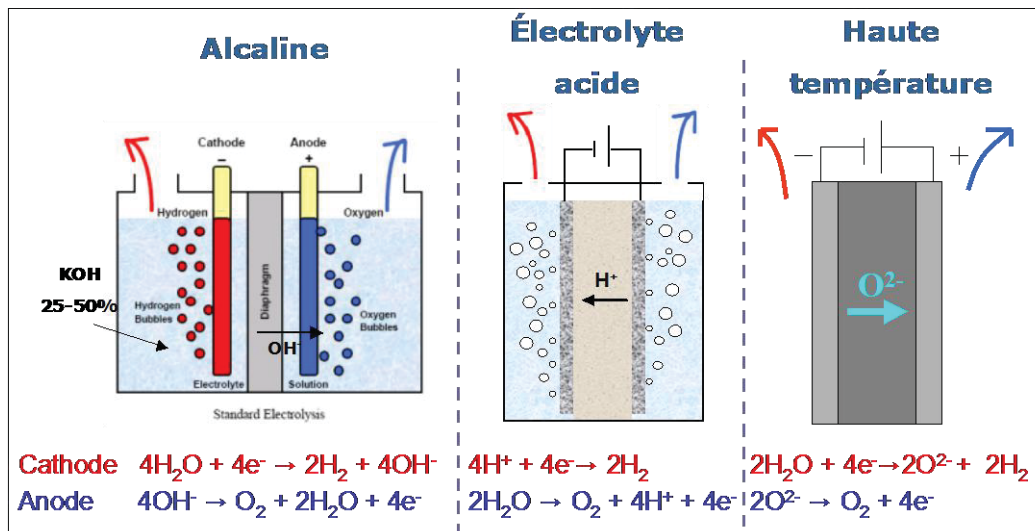


Figure 3 : Electrolyse de l'eau.

Seule l'électrolyse en milieu acide sera étudiée dans le cadre de ce travail.

A l'anode, la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène a lieu:



A la cathode, la réaction de réduction du proton a lieu:



Le système en milieu acide utilise une membrane échangeuse de protons qui est basée sur le concept de la pile à combustible basse température de type « Proton Exchange Membrane (PEM).

2. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

Le potentiel thermodynamique entre les électrodes est donné par la loi de Nernst appliquée à chaque électrode.

A l'anode :

$$E_a = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (4)$$

A la cathode :

$$E_c = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \right) \quad (5)$$

R : la constante des gaz parfaits

F : la constante de Faraday

T : la température en K

E^0 : le potentiel thermodynamique standard à 1 bar et à 298,15 K

a_X : l'activité de l'espèce X.

Ainsi :

$$\Delta E_{\text{thermo}} = E_a - E_c = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (6)$$

La tension thermodynamique d'électrolyse peut également s'exprimer en fonction de l'énergie de Gibbs de la réaction dépendante de la température T et de la pression P :

$$E(T, P) = E_a - E_c = \frac{\Delta_r G(T, P)}{2F} \quad (7)$$

La tension enthalpique ou thermoneutre V de décomposition de l'eau correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Elle est définie par :

$$V(T, P) = \frac{\Delta_r H^0(T, P)}{2F} \quad (8)$$

Dans les conditions standard de température et de pression ($T^0 = 298,15 \text{ K}$, $P^0 = 1 \text{ bar}$), le potentiel de décomposition de l'eau est $\Delta E^0 = 1,23 \text{ V}$ et le potentiel thermoneutre $V^0 = 1,48 \text{ V}$. Une tension supplémentaire de $T\Delta S^0/2F = 0,25 \text{ V}$ est donc nécessaire pour fournir la chaleur requise par la dissociation de la molécule d'eau.

A 25°C , la caractéristique courant-tension est représentée sur la Figure 4.

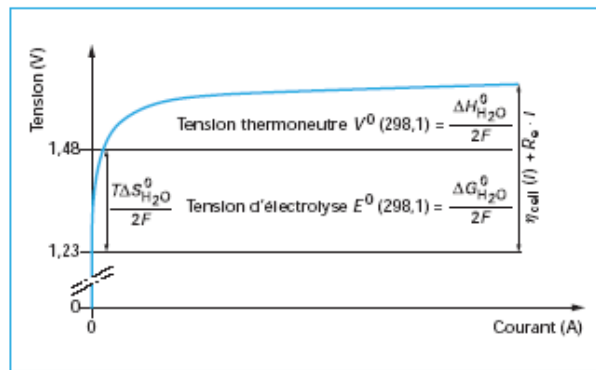


Figure 4 : Caractéristique courant-tension à 25°C [32]

Le graphique présenté sur la Figure 5, exprimant la tension en fonction de la température, met en évidence l'importance de la température. En effet, la tension thermodynamique ainsi que la tension enthalpique diminuent lorsque la température augmente. Dans leurs travaux, Ma et coll. [33] ont confirmé que l'augmentation de la température favorisait la dissociation de l'eau en diminuant la tension d'électrolyse.

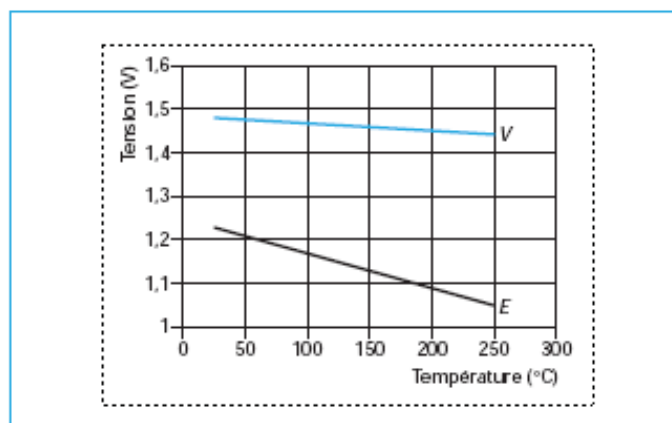


Figure 5 : Variations de la tension thermodynamique E et de la tension enthalpique V d'électrolyse de l'eau liquide avec la température [32].

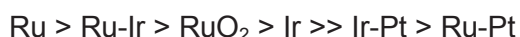
Différents métaux ont été étudiés comme catalyseurs pour la réaction de production du dihydrogène à la cathode. Le platine est un métal présentant une surtension négligeable comparé à d'autres métaux [34-35]. En revanche, la réaction anodique présente une surtension importante qui dépend beaucoup du métal étudié ; en effet, la réaction débute à un potentiel d'électrode de 2 V vs. ERH pour le platine et pour l'iridium à 1,45 V vs. ERH [38] mais aussi de la température. Cette problématique a suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche pour le développement de matériaux anodiques performants.

Pour l'électrolyse de l'eau, la surtension d'activation de la cathode est négligeable par rapport à celle de l'anode et la partie cinétique globale est majoritairement gouvernée par la réaction anodique.

3. CATALYSEURS ANODIQUES ET CATHODIQUES POUR L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU.

M.H. Miles et M.A. Thomason [36] ont étudié 31 métaux dans le cadre de la réaction de production du dihydrogène et de l'oxygène. Dans ces travaux les métaux présentant la plus grande activité vis-à-vis de la production du dihydrogène à la cathode ont été classés par ordre décroissant d'activité catalytique : $\text{Pd} > \text{Pt} \approx \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Re} > \text{Os} \approx \text{Ru} > \text{Ni}$.

En ce qui concerne le dégagement de l'oxygène, les matériaux étudiés se classent de la manière suivante : $\text{Ir} \approx \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Nb}$ [36]. Dans le cas des alliages binaires le classement suivant a été proposé [37] :



Les métaux présentant une activité catalytique intéressante pour la production d'oxygène sont donc le ruthénium ainsi que l'iridium. De nombreuses équipes se sont focalisées sur l'étude de ces matériaux afin d'améliorer les performances de l'électrolyseur lors de l'activation de l'eau.

a. Etude des catalyseurs monométalliques sous forme métallique et oxyde

Le ruthénium, l'iridium, les oxydes de ruthénium et d'iridium ont été largement étudiés dans la littérature, notamment par S. Song et son équipe [38]. Ils ont synthétisé des matériaux de ruthénium et d'iridium par réduction de sels précurseurs chlorés à l'aide de l'agent réducteur NaBH_4 . Les oxydes de ruthénium et d'iridium ont été préparés par le procédé dit de fusion type Adams. De l'oxyde d'iridium a également été préparé par la méthode polyol modifié. Les courbes de polarisation des différents catalyseurs anodiques synthétisés et des tests en électrolyseur ont été effectués. Le platine a été utilisé comme électrocatalyseur cathodique pour cette étude. Les résultats obtenus montrent que le ruthénium métallique présente la tension de cellule la plus faible, avec un début de réaction de production de l'oxygène à 1,35 V. Les oxydes de ruthénium et d'iridium présentent tous les deux une tension de cellule de 1,4 V ; quant à l'iridium métallique, la tension de cellule est de 1,45 V [38].

Les méthodes de synthèse (colloïdale ou Adams-fusion) ont été comparées pour les oxydes d'iridium. La méthode colloïdale présente les meilleurs résultats. Le catalyseur préparé par cette méthode présente une meilleure dispersion ainsi qu'une bonne conductivité et une structure cristalline. Lorsque les performances catalytiques sont comparés, l'oxyde de ruthénium présente la tension de cellule la plus faible pour la réaction de production de l'oxygène durant l'électrolyse de l'eau [39]. Le ruthénium, l'iridium et leurs oxydes ont une structure rutile et ce sont de très bons conducteurs (10^4 S.cm^{-1}) [40]. Les

résultats ont montré que ces métaux possédaient une activité électrocatalytique très importante vis-vis de la réaction d'évolution de l'oxygène [41]. Plusieurs équipes de recherche ont parallèlement étudié l'utilisation des oxydes de ruthénium et d'iridium dans le cadre des anodes dimensionnellement stables en milieu acide pour la production de l'oxygène et ont mis en évidence l'érosion ou la dissolution des électrocatalyseurs anodiques durant les tests de vieillissement [42]-[43]-[44].

Le mécanisme suivant a été proposé pour la réaction de production de l'oxygène sur les anodes à base d'oxyde d'iridium et de ruthénium [45]-[46] [47] :



où S désigne le site catalytique du matériau d'électrode

OH_{ads} et O_{ads} représentent les espèces hydroxyles et les atomes d'oxygène adsorbés.

L'étude de vieillissement [38] de ces catalyseurs a également été envisagée dans la littérature et a été réalisée par voltammétrie cyclique. Cette étude a porté sur la stabilité et l'activité dans le temps du ruthénium, l'iridium, l'oxyde d'iridium et l'oxyde de ruthénium. La dissolution des oxydes métalliques (RuO_2 et IrO_2) a été mise en évidence lors des tests de vieillissement [48,49]. L'étude du vieillissement du ruthénium métallique par voltammétrie cyclique a permis d'identifier deux pics : il s'agit des couples oxydant-réducteur (redox) $Ru(IV) / Ru(III)$, $Ru(V) / Ru(IV)$ [50,51]. Il est reconnu dans l'étude des électrodes anodiques dimensionnellement stables (DSA) que celle de Ru et RuO_2 ont une stabilité très faible à des potentiels anodiques élevés [52-53] car elles ont tendance à s'oxyder en RuO_4 , composé soluble et non conducteur. Il faut donc réussir à stabiliser le ruthénium tout en gardant ses propriétés catalytiques pendant la réaction de production de l'oxygène. L'étude de vieillissement par voltammétrie cyclique a aussi été réalisée sur l'iridium qui se montre plus stable que le ruthénium. Durant le test de vieillissement, la densité de courant reste constante même après 1000 cycles [38]. L'oxyde de ruthénium a un comportement similaire à celui du métal : la stabilité et l'activité diminuent au cours des cycles qui lui sont imposés. Cela est principalement dû à une conversion du RuO_2 en RuO_4 à des potentiels élevés. Toutefois, l'oxyde de ruthénium est plus stable que le ruthénium métallique.

En conclusion, l'iridium est très intéressant car il offre une stabilité à des potentiels anodiques élevés. L'iridium et ses oxydes associés à du ruthénium pourraient donc

permettre d'allier les performances du ruthénium lors de l'activation de l'eau à la stabilité du matériau d'électrode bimétallique résultant.

Les études effectuées par Doucet et Coll. [54] en cellule d'électrolyseur constitué d'une membrane de 250 cm² composé d'iridium à l'anode chargé de 1,2 mg.cm⁻² et composé de platine du côté cathodique chargé à 0,5 mg.cm⁻² ont permis d'obtenir pour une densité de courant de 400 mA.cm⁻² une tension de cellule de 1,88 V à une température de 47 °C [54].

D'autres tests en cellule d'électrolyse complète ont été réalisés par Millet et Coll. [55], une étude a été réalisée avec le platine comme catalyseur cathodique et l'iridium et le platine comme catalyseur anodique. Les performances obtenues avec le catalyseur anodique d'iridium sont supérieures. En effet pour une densité de courant de 600 mA.cm⁻² une tension de cellule de 1,78 V est obtenue. Cependant lorsque l'anode et la cathode sont constituées de platine la tension de cellule est de 2,25 V. Le catalyseur anodique à base d'iridium permet alors une diminution de la tension de cellule [55].

Grigoriev et Coll. [56] a utilisé l'iridium dans le compartiment anodique et une cathode de Pt40/Vulcan XC-72 pour l'étude des performances d'un électrolyseur de l'eau. Ils ont obtenu une tension de cellule de 1,68 V pour une densité de courant de 1 A cm⁻². Les résultats obtenus avec Pd40/Vulcan XC-72 en tant que catalyseur cathodique présente des performances légèrement plus faibles que les résultats obtenus précédemment. Des catalyseurs anodiques à base d'iridium et de platine ont également été testés les résultats obtenus montre que les meilleures performances en densité de courant sont obtenues sur l'électrocatalyseur d'iridium.

b. Etude des catalyseurs bimétalliques

L'équipe de Song [38] a étudié les catalyseurs bimétalliques en s'intéressant particulièrement au mélange Ru_{0.5}Ir_{0.5}O₂ préparé selon la méthode de fusion type Adams. Le test de vieillissement réalisé a mis en évidence une amélioration de l'activité et de la stabilité du RuO₂ dopée par de l'iridium [57].

Dans le cas d'une autre méthode de préparation, l'équipe de Rasten a également étudié le comportement électrocatalytique de l'oxyde d'iridium préparé par un procédé de pyrolyse à 340 °C dans du sel de nitrate fondu et ensuite recuit à différentes températures. Ces travaux ont permis de mettre en évidence l'importance de la température de recuit. En effet, la conductivité électrique du matériau augmente avec la température de recuit pour atteindre des performances électrochimique optimales lorsque le recuit est réalisé à 490 °C [58]. L'activité électrocatalytique a été étudiée pour des composées mixtes de type Ru_xIr_(1-x)O₂ où x représente un pourcentage molaire compris entre 0 < x < 50. Dans ce cas,

l'ajout de ruthénium améliore les propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réaction de production de l'oxygène, tout en gardant cependant de bonnes propriétés de conduction électronique [59].

Baglio et Coll. ont également testé des catalyseurs à base de ruthénium et d'iridium. Ils ont synthétisé ces matériaux en mélangeant une quantité appropriée de $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ afin d'obtenir un ratio atomique de Ir : Ru de 50:50 dans de l'eau désionisée ; la solution a été chauffée sous atmosphère d'air pour obtenir une résine qui a ensuite été pulvérisée puis nettoyée avant d'être calcinée à 500 °C. Leurs travaux ont essentiellement porté sur l'effet de la température de calcination des matériaux catalytiques entre 400 à 500 °C. Les tests en monocellule complète d'électrolyse ont été réalisés à différentes températures variant de 25 à 80 °C [60]. D'autres travaux dans la littérature, notamment ceux de l'équipe de Marshall [61], se sont également intéressés à des catalyseurs bimétalliques à base de ruthénium. Les matériaux ont été synthétisés par deux méthodes : la méthode polyol modifiée ainsi que la méthode de fusion type Adams. Pour stabiliser le catalyseur de base (Ru), différentes compositions d'oxydes bimétalliques ont été réalisées par ajout, soit d'iridium [57], soit d'étain [62]. De plus, il a été suggéré que l'ajout d'oxyde d'étain mais à un degré moindre celui de l'oxyde de titane, ne réduit pas l'activité de l'oxyde de ruthénium [63-64]. L'ajout de l'oxyde de titane aurait donc un effet plus inhibiteur que l'oxyde d'étain sur l'activité de l'oxyde de ruthénium. Ces auteurs ont par ailleurs étudié des catalyseurs bimétalliques composés d'oxydes d'étain et d'iridium. Ils ont montré de façon remarquable que les performances en tension de cellule et en densité de courant diminuent lorsque la teneur en étain augmente. Par conséquent, l'oxyde d'étain n'a pas d'effet promoteur sur les performances électrochimiques d'un catalyseur anodique à base d'iridium ; il a tendance à plutôt diminuer la conductivité électrique du matériau d'électrode.

Le mélange d'iridium et de ruthénium présente plusieurs avantages : il permet d'augmenter la stabilité durant la réaction de production de l'oxygène tout en diminuant par ailleurs le coût de production des électrodes. C'est pour ces raisons que l'étude des catalyseurs bimétalliques à base de ruthénium et d'iridium a suscité un intérêt considérable auprès de nombreuses équipes.

c. Etude des catalyseurs plurimétalliques

L'ajout d'un troisième métal présente différents intérêts, notamment celui d'améliorer les performances en tension de cellule et en densité de courant, mais également celui de réduire le coût des électrodes anodiques dans le cadre de l'électrolyse de l'eau. Ce troisième

métal peut être utilisé comme un support. Des travaux ont été réalisés sur différents types de catalyseurs plurimétalliques.

Marshall et Coll. ont étudié des composés trimétalliques et notamment les composés constitués de $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ [5]. Ces composés ont été synthétisés à partir d'une méthode d'hydrolyse aqueuse suivie d'une oxydation thermique. Le tantale a été ajouté comme troisième métal afin de réaliser des électrodes volumiques type DSA (Dimensionally Stable Anodes). En milieu acide, les électrodes anodiques constituées d'iridium et de tantale présentent une activité électrochimique et une stabilité vis-à-vis de la corrosion [65]. En revanche, les tests en électrolyseur montrent des performances plus importantes en densité de courant et en tension de cellule pour le composé $\text{Ir}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}\text{O}_2$, et des performances plus faibles pour le composé $\text{Ir}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_2$. Les résultats obtenus pour ces deux compositions restent plus intéressants que ceux obtenus sur le catalyseur monométallique IrO_2 . Par conséquent, l'ajout de tantale ne permet pas d'augmenter les performances électrochimiques de catalyseurs à base de Ru et Ir lors de l'activation de H_2O .

Cheng et Coll. [66] ont étudié l'ajout de molybdène pour des catalyseurs synthétisés par la méthode modifiée de fusion type Adams. L'ajout de ce troisième métal présente un réel intérêt ; en effet, la caractérisation électrochimique et les tests électrolytiques ont permis de mettre en évidence respectivement une faible taille de particules et une surface active plus importante sans détérioration de la conductivité.

De par leurs propriétés électrocatalytiques, les oxydes de certains métaux suscitent un grand intérêt pour oxyder la molécule d'eau. Leurs applications et leurs propriétés ont été revues par Trasatti [67-68]. Les oxydes métalliques les plus importants sont RuO_2 [69] et IrO_2 . Cependant, TiO_2 [70], Ta_2O_5 [71]-[72]-[73]-[74]-[75]-[76]-[77], SnO_2 [78]-[79]-[80]-[81] et ZrO_2 [82]-[83] sont les oxydes les plus utilisés dans le but d'améliorer la stabilité et la sélectivité des catalyseurs anodiques.

Les composés à base de niobium ont été très peu étudiés dans la littérature. Quelques équipes se sont intéressées à cet oxyde, notamment celle de Terezo et coll. [84]. Elle a étudié le catalyseur à base de $\text{RuO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ et a mis en évidence l'importance de la température de calcination ainsi que la composition molaire. L'effet de la température de calcination sur la structure des matériaux et celui de la capacitance en fonction de la composition molaire, permettent de mettre en évidence la structure la plus stable qui est $\text{RuO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 70:30 (% molaire) déposé sur du titane. Le composé Nb_2O_5 , synthétisé par cette méthode, présente une structure amorphe. Le composé $\text{Ti/IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ a également été étudié et l'effet de la température a été observé comme un paramètre influant sur la capacitance [85]. L'étude du composé Nb_2O_5 reste intéressante car il pourrait se substituer au

Ta₂O₅ ; en effet, il a des propriétés équivalentes tout en restant moins cher que Ta₂O₅. Ils ont étudié la réaction de production de l'oxygène et du chlore sur d'oxydes mixtes de Ti/[Ru_{0,3}+Ti_{0,6}+Ce_(0,1-x)]₂[Nb₂O₅]_x avec $0 \leq x \leq 0,1$. Dans ce cas l'activité électrocatalytique a été étudiée et les performances électrochimiques obtenues ont pu être attribuées à des facteurs électroniques provenant d'un effet de synergie entre le ruthénium et la cériine.

Dans le but d'améliorer les performances des électrolyseurs d'eau à membrane échangeuse de protons, d'autres équipes - et notamment celles de Ma [86] - se sont intéressées à des d'autres paramètres tels que les procédés de préparation des assemblages membrane-électrodes (AMEs), et au chargement en iridium, en Nafion[®] contenu dans le compartiment anodique. L'épaisseur de la membrane échangeuse de protons et la couche de diffusion des gaz ont aussi été étudiées. Les résultats obtenus par cette équipe montrent que le chargement anodique en iridium de 1,5 mg.cm⁻² présente les meilleures performances électrochimiques. La teneur massique de 10 % en Nafion[®] est le meilleur taux de charge dans la couche catalytique. Dans ce cas, la couche de diffusion des gaz est un feutre de carbone d'épaisseur 0,20 mm du côté anodique ainsi qu'une membrane Nafion[®] 112.

Conclusion

La bibliographie réalisée met en avant un large éventail de paramètres déjà étudiés dans le cadre de l'amélioration des performances des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons. De nombreux paramètres entrent en considération, tels que la préparation des membranes, les électrodes, mais également les taux de charge en catalyseur pour les électrodes anodique et cathodique. La préparation des encres catalytiques, la méthode de dépôt, la teneur en Nafion[®] contenu dans la partie anodique, ainsi que l'épaisseur de la membrane échangeuse de protons et la couche de diffusion des gaz sont autant de paramètres qui nécessitent une étude approfondie afin d'optimiser chacun d'eux et ainsi obtenir un électrolyseur performant.

De nombreux travaux ont été réalisés dans le cadre de la réaction de production de l'oxygène ; l'un des paramètres les plus importants est la nature (ou la composition) du catalyseur utilisé du côté anodique car il demeure le verrou du système étudié. En effet, un catalyseur efficace pourrait réduire la surtension et augmenter les performances en densité de courant. La compréhension des mécanismes réactionnels sur des catalyseurs bimétalliques, trimétalliques et plurimétalliques étant très complexe, ces matériaux peuvent toutefois être optimisés en les préparant à une taille nanométrique avec une bonne dispersion.

Toutefois, la production d'oxygène par électrolyse implique de ne pas disperser les catalyseurs synthétisés sur un support carboné. En effet, dans le cadre de l'électrolyse de l'eau le potentiel appliqué à l'électrode de travail conduirait à l'oxydation du carbone [87] selon la réaction (équation 9) suivante observée pour des potentiels supérieurs à 0,207 V vs. ESH :



Objectifs des travaux

L'objectif de ce travail de recherche est de développer des matériaux anodiques présentant une activité catalytique importante lors de la réaction d'oxydation de la molécule d'eau, mais également de réduire le coût de production de ces matériaux.

En effet, les présents travaux de recherche se fondent essentiellement sur l'étude des catalyseurs anodiques à base de ruthénium et iridium. De nouvelles méthodes de synthèse telles que la méthode Pechini-Adams et la méthode polyol seront privilégiées pour obtenir des métaux catalytiques sous forme oxyde et de taille nanométrique.

Des compositions catalytiques bimétalliques à base de ruthénium et d'iridium vont être réalisées avec ces deux méthodes de synthèse et l'effet d'un troisième métal sera également étudié.

Des catalyseurs trimétalliques, peu étudiés dans la littérature sous forme de RuIrTa, RuIrTi, RuIrNb et RuIrSn vont être synthétisés par la méthode Pechini-Adams. Leur caractérisation physicochimique et leur activité électrochimique feront l'objet d'études approfondies.

Ces études électrochimiques permettent de déterminer la composition catalytique la plus efficace à utiliser dans une monocellule d'électrolyse. L'objectif étant d'élaborer des oxydes métalliques qui permettent la décomposition rapide de la molécule d'eau lors de l'électrolyse pour obtenir une tension de cellule inférieure à 2 V et une densité de courant supérieure ou égale à 1 A.cm⁻².

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

2 Partie expérimentale

Cette partie décrit les différentes méthodes de synthèse utilisées dans le cadre de ce travail : méthodes Pechini-Adams et polyol. Les matériaux anodiques ainsi synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, notamment la microscopie électronique en transmission (MET), la microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR), la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET). Les méthodes utilisées pour évaluer les activités électrochimiques des catalyseurs synthétisés sont également détaillées dans ce chapitre.

NETTOYAGE DE LA VERRERIE

Avant de développer de façon plus étayée cette partie qui consiste à présenter le matériel et les méthodes utilisés pour ce travail de recherche, il est important de commencer par la description de l'étape de nettoyage. En effet, en électrochimie celle-ci est incontournable avant chaque expérience. Car, si des molécules organiques indésirables sont présentes, elles peuvent interagir avec l'électrolyte et/ou surtout avec le catalyseur étudié durant l'expérience, ce qui entraînera un signal électrochimique non souhaité (des pics d'oxydation ou de réduction).

Pour ces raisons, la verrerie a été régulièrement nettoyée dans une solution de permanganate acidifiée dans laquelle elle a été immergée durant vingt quatre heures. Ensuite, elle a été rincée dans un mélange contenant du peroxyde d'hydrogène à 33 % (VWR), de l'acide sulfurique 95 % (VWR) et de l'eau ultra pure milli Q dans les proportions en volume de 25/25/50. Pour finaliser l'étape de nettoyage, le matériel a été rincé plusieurs fois à l'eau ultra pure milli Q chaude et froide. Après cette étape, les différentes mesures électrochimiques ont pu être réalisées dans les conditions optimales ; elles sont détaillées dans les paragraphes suivants.

SYNTHESE DES CATALYSEURS

Au vu de la littérature exposée dans le chapitre précédent, les métaux envisagés pour l'électrolyse de l'eau dans le cas de la réaction de production d'oxygène sont le ruthénium, l'iridium, le tantale, le niobium, le titane et l'étain. Les matériaux monométalliques ont été dans un premier temps synthétisés pour comprendre d'abord leur activité catalytique spécifique avant de préparer des matériaux bimétalliques à base de Ru et Ir. Un troisième métal a ensuite été ajouté à la composition des catalyseurs pour servir de substrat support ou de favoriser la dispersion du catalyseur. En ce qui concerne la synthèse des matériaux catalytiques, les méthodes Pechini-Adams et polyol ont été choisies afin de former des oxydes métalliques de taille nanométrique et sans support de carbone.

4. LA METHODE PECHINI-ADAMS

La préparation des catalyseurs par la méthode Pechini-Adams permet l'obtention de nanomatériaux sous forme oxyde lorsque la calcination est réalisée sous atmosphère d'air ou d'oxygène. Cette préparation est basée sur une décomposition thermique de précurseurs polymériques. La résine polymérique résultante est obtenue en deux étapes [88] [89] [90] [91] [92] [93] :

- i) Une première étape consiste à former à 60 °C un ester à partir du mélange d'acide citrique et d'éthylène glycol. Une solution, soit aqueuse, soit isopropylique, de sel métallique précurseur est lentement dissoute dans l'ester tout en maintenant la température constante.
- ii) La température du mélange est ensuite portée à 90 °C pour permettre la formation de la résine polymérique comme cela est indiqué sur la Figure 6.

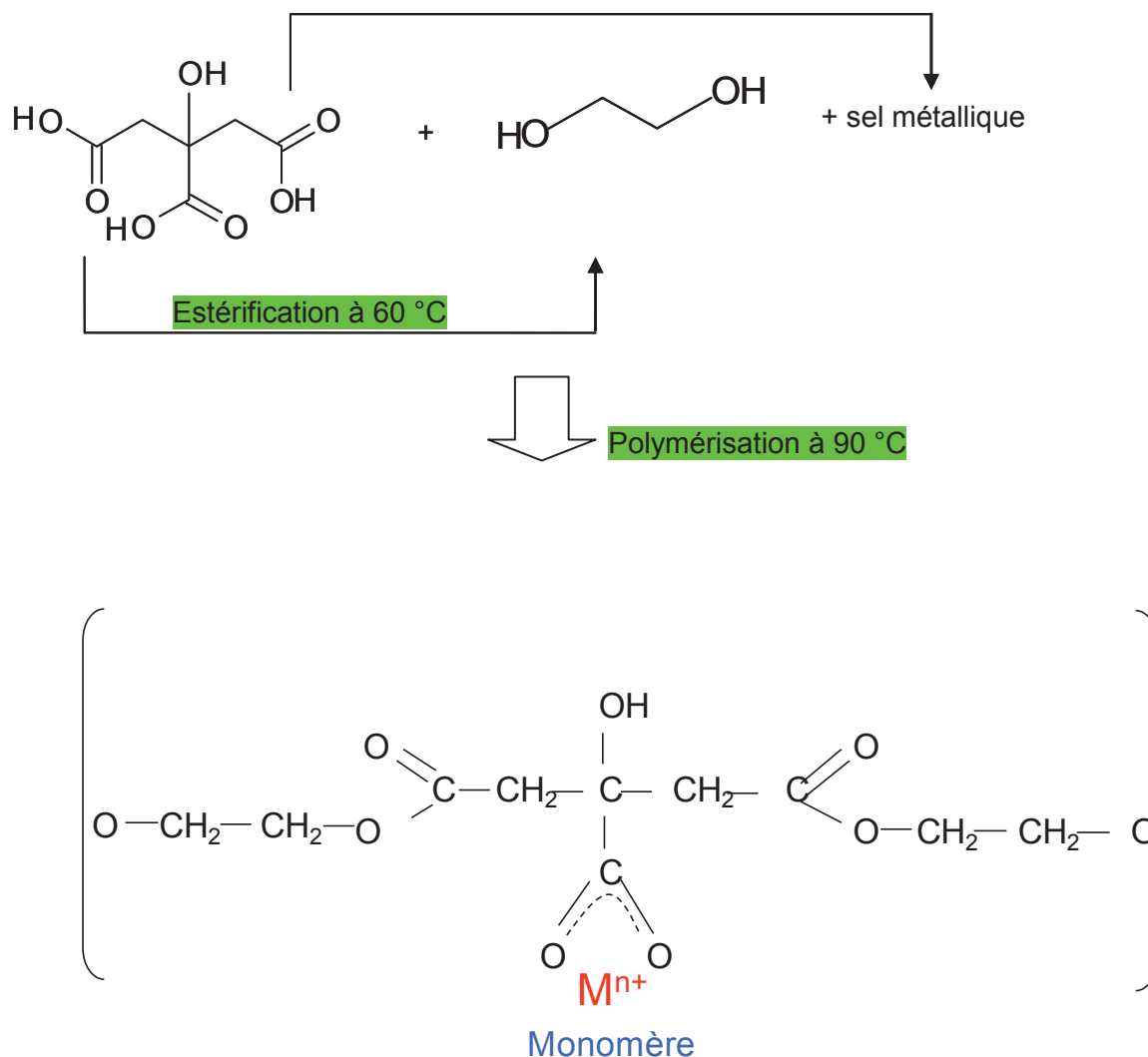


Figure 6 : Méthode de préparation des résines par la méthode Pechini-Adams

Un traitement thermique adapté de la résine, sous atmosphère d'oxygène, a permis la formation des oxydes souhaités. Le choix des paliers et des rampes de température indiqué sur la Figure 7 est important car cela permet d'assurer un traitement thermique progressif de la résine qui entraîne la formation des nanoparticules d'oxydes et permet de minimiser le phénomène de frittage.

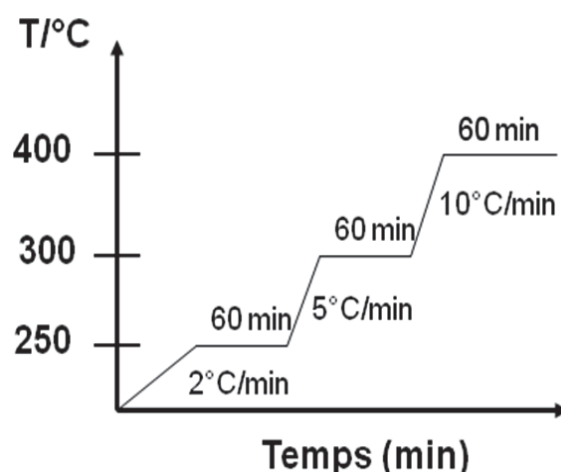


Figure 7 : Programme en rampe et palier de températures appliqués pour la calcination des résines.

a. Matériaux synthétisés par la méthode Pechini-Adams

La méthode de synthèse a été adaptée aux métaux étudiés car les sels précurseurs n'ont pas tous la même solubilité et la même stabilité dans le milieu réactionnel.

La résine de ruthénium

Une estérification a préalablement été réalisée dans un bécher à 60 $^{\circ}\text{C}$ à partir d'un mélange d'acide citrique (AC) et d'éthylène glycol (EG). Ensuite, le sel métallique $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) est dissout dans un autre bécher avec un mélange H_2O -HCl dans un rapport volumique (1:1). Cette solution métallique est lentement ajoutée au bécher contenant l'ester, toujours à la température constante de 60 $^{\circ}\text{C}$ et sous agitation mécanique. Lorsque la solution de rapport molaire AC/EG/ RuCl_3 4:16:1 devient homogène, la température du bécher est alors portée à 90 $^{\circ}\text{C}$ pour permettre la polymérisation de l'ester. Le mélange est maintenu à cette température et sous agitation vigoureuse jusqu'à l'obtention d'une résine de consistance visqueuse.

La résine d'iridium

La synthèse de la résine d'iridium est faite par la même procédure que pour le ruthénium. Les mêmes rapports molaires (AC/EG/sel métallique 4:16:1) sont utilisés et le sel métallique précurseur utilisé est $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich). La résine est également obtenue à 90 °C lorsqu'une consistance visqueuse est atteinte.

La résine de niobium

Le sel métallique $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (CBMM) est directement ajouté au mélange d'acide citrique et d'éthylène glycol chauffé à 60 °C. Puis la température de ce mélange (AC/EG/sel métallique 4:16:1) est augmentée à 90 °C pour former la résine polymérique de niobium.

Les résines de tantale et de titane

Les résines polymériques de tantale et de titane ont été préparées de la même manière que celle de niobium et ce, en respectant les deux étapes d'estérification à 60°C et de polymérisation à 90 °C sous agitation constante et vigoureuse. Les sels métalliques de Ta et Ti appropriés¹ à cette méthode de synthèse sont respectivement $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ et $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ de chez Sigma Aldrich et les ratios molaires sont de (AC/EG/ $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) 5:25:1 et AC/EG/ $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 4:16:1.

La résine d'étain

La synthèse de la résine d'étain se déroule en plusieurs étapes : du citrate d'étain est préparé en dissolvant du chlorure d'étain dans un mélange d'acide citrique et d'eau ; puis le pH de la solution est porté à 3 en ajoutant goutte à goutte une solution ammoniacale (NH_4OH). La solution est ensuite filtrée et séchée à l'étuve. Le citrate d'étain obtenu est ajouté au mélange d'acide citrique et d'éthylène glycol, préalablement dissous pour former l'ester. Une température constante de 60 °C et une agitation vigoureuse permet de dissoudre totalement le citrate dans l'ester. La solution obtenue, de ratio molaire AC/EG/citrate d'étain 3:10:1, est ensuite portée, sous agitation vigoureuse, à 90 °C, température à laquelle a lieu la formation d'une résine polymérique d'étain.

¹ Les sels à base de chlorures (par exemple, TiCl_3), ne sont pas stables lors de l'étape de polymérisation.

Les métaux synthétisés et leurs ratios molaires respectifs en métal (M), en acide citrique (AC) (Sigma Aldrich) et en éthylène glycol (EG) (Sigma Aldrich) sont répertoriés dans le Tableau 3.

Précurseur métallique (fournisseur) :	Ratio molaire
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)	4/16/1
$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)	4/16/1
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Sigma Aldrich)	4/16/1
$\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (CBMM) <i>(Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração)</i>	4/16/1
$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (Sigma Aldrich)	5/25/1
$\text{SnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar)	3/10/1

Tableau 3 : Précurseurs métalliques utilisés pour la synthèse des catalyseurs anodiques selon la méthode Pechini-Adams

La détermination de la concentration en sels métalliques contenus dans la résine a été faite par thermogravimétrie et par absorption atomique. Après confirmation des concentrations en cations métalliques, les catalyseurs mono et plurimétalliques ont pu être réalisés.

b. Préparation des catalyseurs

Préparation des catalyseurs bimétalliques

Les catalyseurs bimétalliques ont été obtenus par un mélange de deux résines en quantité nécessaire à la composition souhaitée. L'isopropanol est ensuite ajouté afin de permettre une meilleure dispersion des particules durant l'étape de calcination. Enfin ce mélange est calciné suivant le programme en température défini en Figure 7. Toutes les compositions $Ru_xIr_{1-x}O_2$ où $0 < x < 1$ représente la composition molaire, ont été synthétisées par cette méthode.

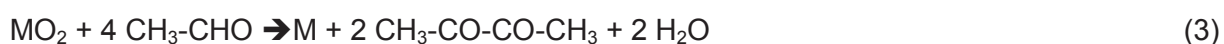
Préparation des catalyseurs trimétalliques

La même méthode de synthèse a été utilisée pour la préparation des matériaux catalytiques trimétalliques. Deux approches ont été adoptées quant à l'ajout du troisième métal :

- a) Soit par co-calcination ; dans ce cas chaque les résines des différents métaux précurseurs sont mélangés selon les proportions voulues. Le mélange est ensuite calciné pour obtenir le catalyseur
- b) Soit la résine du troisième métal est au préalable calcinée. Celui-ci est ensuite mélangé à la résine bimétallique, le tout est calciné à nouveau. Ainsi l'oxyde du troisième métal sert de support aux oxydes bimétalliques (Ru_xIr_{1-x}).

5. LA METHODE POLYOL

Cette méthode de synthèse a été décrite dans la littérature par l'équipe de Fievet [94]. Elle consiste en la réduction d'un sel métallique par chauffage à reflux de l'éthylène glycol. Cette méthode de synthèse a été utilisée pour la préparation de microparticules de cobalt et de nickel [95,96], ainsi que pour la synthèse de nanoparticules de platine [97]. Dans cette méthode, le polyol sert d'agent réducteur et de tensioactif. L'utilisation de différents polyols comme l'éthylène glycol, le diéthylène glycol ou le glycérol peut être envisagée [98]. Des études d'optimisation de cette méthode de synthèse ont permis de mettre en évidence que le pH a un effet important sur la taille des particules. Ainsi un pH = 11 est souvent choisi pour l'obtention de nanoparticules de taille inférieure à 5 nm. D'après les travaux de Fievet [94] des phases intermédiaires sont créées (hydroxydes et/ou oxydes de métaux), puis la déshydratation de l'éthylène glycol en acétaldéhyde permet la réduction des ions métalliques. Les réactions suivantes interviennent lors de cette synthèse :



Cette méthode de synthèse a très peu été utilisée dans notre équipe pour des matériaux non supportés. Il faudra donc étudier le comportement du ruthénium, de l'iridium et des composés plurimétalliques à base de ruthénium et d'iridium. La synthèse de nanoparticules non supportées ajoute une difficulté qui est l'obtention de matériaux non agglomérés. Aussi cette méthode ne permet la production d'une quantité conséquente de nanomatériaux.

Dans le cadre de ce travail la méthode polyol a été adaptée aux métaux étudiés. Le sel métallique a été ajouté à de l'éthylène glycol et le pH a été ajusté à 11. La solution glycolique a été chauffée à reflux sous oxygène afin de favoriser la formation d'oxydes métalliques et d'assurer une réaction complète. Les nanomatériaux sont récupérés par une étape de centrifugation après nettoyage à l'eau ultra pure. Cette étape est suivie d'une calcination sous oxygène à 300 °C; cela permet d'éliminer le solvant restant ainsi que le carbone organique. En revanche, le traitement thermique peut entraîner le frittage du matériau synthétisé.

III. METHODES DE CARACTERISATION

1. METHODE ELECTROCHIMIQUE

Différentes méthodes d'acquisition ont été utilisées afin de caractériser électrochimiquement les nanomatériaux synthétisés.

a. La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique consiste à appliquer à une électrode de travail un signal en potentiel et à mesurer la réponse en courant. Les réactions électrochimiques (oxydation ou réduction) sont observées à la surface de l'électrode de travail ; ce montage comprend également une électrode de référence et une contre-électrode. Il est contrôlé par un potentiostat qui impose le potentiel d'électrode (c'est-à-dire la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence) en faisant circuler un courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode [99]. L'emploi d'une troisième électrode se justifie par le fait que le passage d'un courant dans l'électrode de référence pourrait l'endommager. La courbe représentant la réponse en courant en fonction du potentiel est appelée voltampérogramme. Cela permet de caractériser les espèces présentes au sein de l'électrolyte et surtout d'obtenir des informations sur les espèces réactives à la surface du matériau d'électrode.

b. La chronoampérométrie et la chronopotentiométrie

La chronoampérométrie consiste à appliquer un potentiel à l'électrode de travail durant un temps déterminé et à enregistrer une réponse en courant. Cette étude permet de déterminer l'activité catalytique à un potentiel constant et durant un temps donné. Dans le cadre de ce travail, les études chronoampérométriques ont été effectuées pour évaluer l'activité des matériaux dans le temps lorsque les potentiels de 1,5 V, 1,6 V, 1,7 V et 1,8 V vs. ERH ont été imposés à l'électrocatalyseur.

La chronopotentiométrie consiste quant à elle à appliquer un courant durant un temps déterminé et à mesurer le potentiel. En effet, cette étude a permis de déterminer l'activité catalytique des différentes compositions métalliques à courant constant. Cette étude a été réalisée pour des densités de courant de 5,1 mA.cm², 10,2 mA.cm² et 15,3 mA.cm² et durant un temps de 30 min pour différentes compositions de matériaux d'électrodes.

Les études chronoampérométriques et chronopotentiométriques ont été effectuées pour les catalyseurs présentant les meilleures performances électrochimiques.

Les courbes de voltammétrie linéaire ont été enregistrées pour tous les matériaux synthétisés afin de déterminer ceux présentant les meilleures activités électrocatalytiques ; elles ont été obtenues en faisant varier linéairement un potentiel entre deux bornes, à une vitesse définie, afin de mesurer le courant.

Toutes les études électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Voltalab PGZ 402 (Radiometer Analytical) contrôlé par un ordinateur équipé du logiciel Voltamaster 4.

c. Matériel électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule monocompartimentée en monocompartimentée en Pyrex. Comme l'indique la

Figure 8, la cellule est composée d'une électrode de référence, d'une contre-électrode et d'une électrode de travail. Les réactions électrochimiques sont observées à la surface de l'électrode de travail, laquelle est composée d'un embout d'or de 5 mm de diamètre sertie dans un embout en Téflon. Une autre configuration d'électrode de travail a également été utilisée, il s'agit d'une plaque rectangulaire de 1 cm * 0,5 cm d'or (une surface géométrique de 1 cm² et sur les 2 côtés). L'encre catalytique est déposée sur les deux côtés de l'électrode de travail. La cellule se compose également d'une contre-électrode en carbone vitreux présentant une grande surface spécifique de 5 cm². La troisième électrode est une électrode de référence à hydrogène. Cette électrode de référence est adaptée au milieu électrolytique support dans lequel les tests électrochimiques sont réalisés. Elle est compatible avec les électrolytes utilisés et stable sur de longues durées d'utilisation. Le pont de Luggin assure la conduction ionique permettant la mesure du potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (ERH). Pour finir, le système de dégazage est constitué d'un dégazeur et d'un bulleur, afin de travailler en atmosphère contrôlée et inerte. Pour tous les tests réalisés en cellule électrochimique, le gaz utilisé pour la désaération est le diazote.

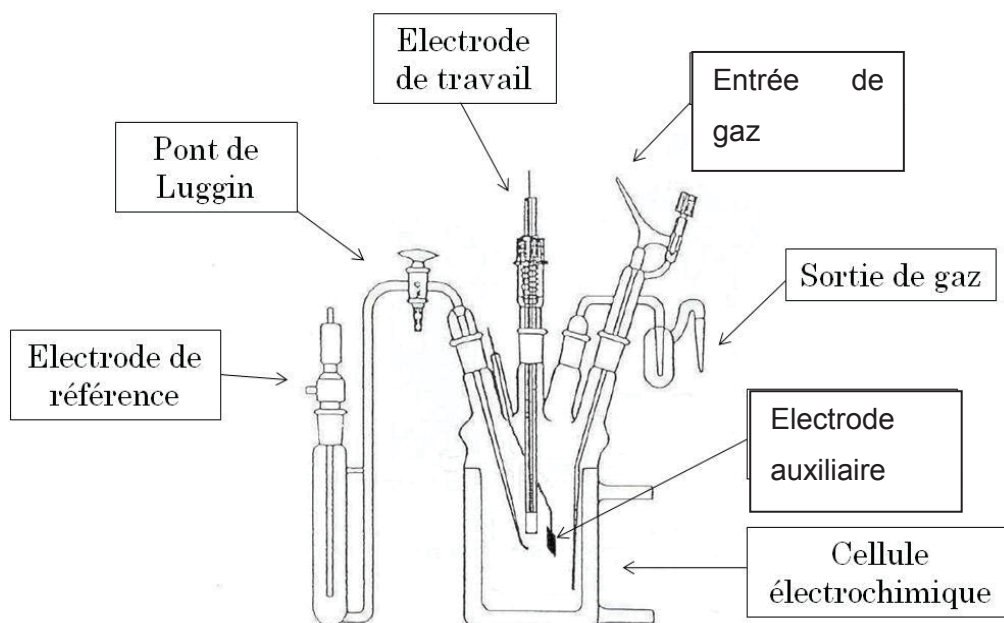


Figure 8: Une cellule électrochimique

d. Préparation de l'électrode de travail

Les matériaux préparés par les deux méthodes de synthèse envisagées dans ce travail sont sous forme de poudre. Pour réaliser les mesures électrochimiques, une encre catalytique a été préparée.

Dans un premier temps, la poudre est finement broyée à l'aide d'une spatule en Téflon, puis 4 mg du catalyseur est ajouté à un mélange d'eau et de Nafion® (114 μL de Nafion® et 725 μL d'eau). Le mélange ainsi obtenu est homogénéisé au bain à ultrasons. L'homogénéité de l'encre est un paramètre important permettant d'assurer la reproductibilité des tests.

Dans un second temps, une quantité de 15 μL est déposée sur une électrode d'or d'une surface géométrique de 0,196 cm^2 . L'encre catalytique est séchée sous atmosphère d'azote à température ambiante ou à l'étuve à 70 °C.

2. METHODES DE CARACTERISATION PHYSIQUE

Afin de caractériser la structure et la composition des nanomatériaux, les différentes techniques physiques citées ci-dessous ont été utilisées :

- ➔ La microscopie électronique à transmission (MET)
- ➔ La diffraction des rayons X (DRX),
- ➔ Brunauer-Emmett-Teller (BET)
- ➔ Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX)
- ➔ Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATD-ATG)

Toutes ces techniques sont complémentaires et permettent une caractérisation approfondie des nanomatériaux synthétisés.

a. Diffraction de rayons X (DRX)

Cette technique a permis d'analyser, de déterminer et d'identifier les caractéristiques des nanoparticules métalliques telles que la structure cristalline, le paramètre de maille et la taille des cristallites. Cela a aussi permis l'identification des éléments constituant les poudres métalliques, par analyse des pics obtenus sur les diffractogrammes. Pour obtenir les diffractogrammes, les poudres catalytiques ont été préparées et étudiées avec un diffractomètre Bruker AXS D8 Bragg-Brentano équipé d'une anode de cuivre alimentée à 30 kV et 30 mA. Les rayonnements générés par l'anode ont une longueur d'onde $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1} = 1,54060 \text{ \AA}$. L'appareil est équipé d'un détecteur sensible à la position (PSD) VANTEC-1, incluant un filtre K_{β} et fonctionnant en mode balayage. La poudre est déposée sur un "wafer" en silicium (911). Les mesures sont enregistrées entre $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 90^\circ$, avec des pas de $0,049^\circ$ et un temps d'acquisition de 10 secondes par pas. Le paramètre de la maille cristalline a été calculé en faisant la moyenne des valeurs obtenues pour les pics de diffraction à partir de la loi de Bragg pour :

➔ Un cristal cubique (équation 1) :

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

→ Un cristal tétragonal (équation 2) :

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

→ Un cristal hexagonal (équation 3) :

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2} \Leftrightarrow d = \frac{1}{\sqrt{[(4/3)a^2](h^2 + k^2 + hk) + (l^2 / c^2)}} \quad (3)$$

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

λ est la longueur d'onde du faisceau incident

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

a est le paramètre de maille du réseau cristallin

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

La loi de Debye-Scherrer permet de calculer la taille des particules, celle-ci est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Ainsi, plus les pics de diffraction obtenus sont fins, plus la taille des particules est grande. Soit la relation :

$$\beta_{hkl} = k \lambda / L_{1/2} \cos \theta \quad (4)$$

On en déduit la taille apparente des particules par la relation suivante :

$$L_{1/2} = k \lambda / \beta_{hkl} \cos \theta \quad (5)$$

où β_{hkl} : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians) ;

λ : longueur d'onde du rayonnement incident (en Å) ; ($\lambda=1,54418$) ;

k : facteur de forme, égal à 1 ;

$L_{1/2}$: taille apparente des particules (en Å) ;

θ : angle de Bragg (angle entre le rayonnement X incident et la perpendiculaire au plan de diffraction).

b. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission en champ clair. La taille moyenne et la distribution des nanoparticules métalliques ont été effectuées avec un microscope JEOL 2100 UHR (200 kV) à émission thermoélectronique équipé d'un filament LaB6 comme canon à électrons. Au cours de cette étude, deux modes d'obtention d'images ont été utilisés :

- la microscopie électronique en transmission,
- la microscopie électronique en transmission à haute résolution.

La colonne qui compose le microscope est constituée du canon à électrons, d'un accélérateur, des lentilles magnétiques formant l'ensemble du condenseur de flux et d'une lentille permettant de focaliser le rayonnement incident sur l'échantillon. Le faisceau qui traverse l'échantillon passe ensuite par des lentilles intermédiaires, par une lentille de projection avant d'arriver à la chambre d'observation composée d'un écran fluorescent et d'une caméra numérique permettant l'acquisition et l'enregistrement des images, comme indiqué sur la Figure 9. Les images ont été enregistrées avec une caméra Gatan Ultrascan 2k x 2k. La colonne est maintenue sous vide lors des expériences. La résolution ponctuelle du microscope est de 0,19 nm et la résolution linéaire est de 0,14 nm.

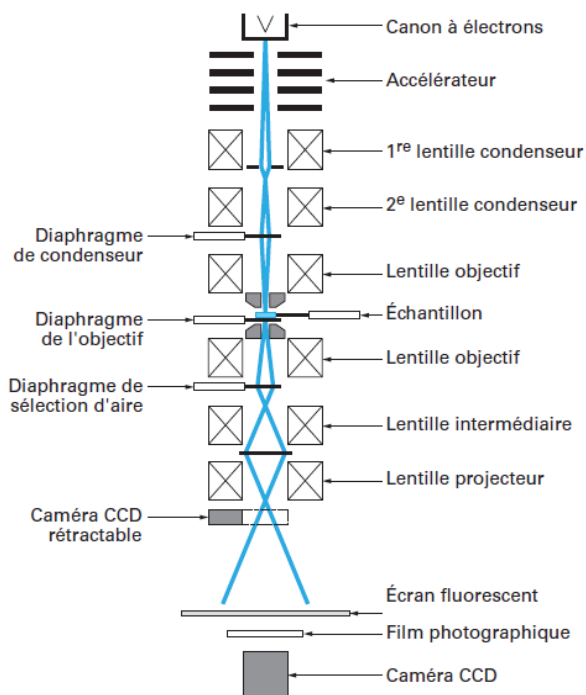


Figure 9 : Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission.

c. Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

Durant une expérience MET, le faisceau incident induit différentes interactions avec l'échantillon. Les électrons transmis à travers l'échantillon produisent les images MET. Le microscope utilisé pour les expériences MET est équipé d'un spectromètre qui permet de détecter les photons X (EDX) émis pendant les mesures. L'analyse EDX couplée au MET permet d'estimer la composition atomique et l'identification des éléments chimiques de la zone de l'échantillon ciblée par le faisceau, aboutissant à une caractérisation de la composition de certains matériaux plurimétalliques.

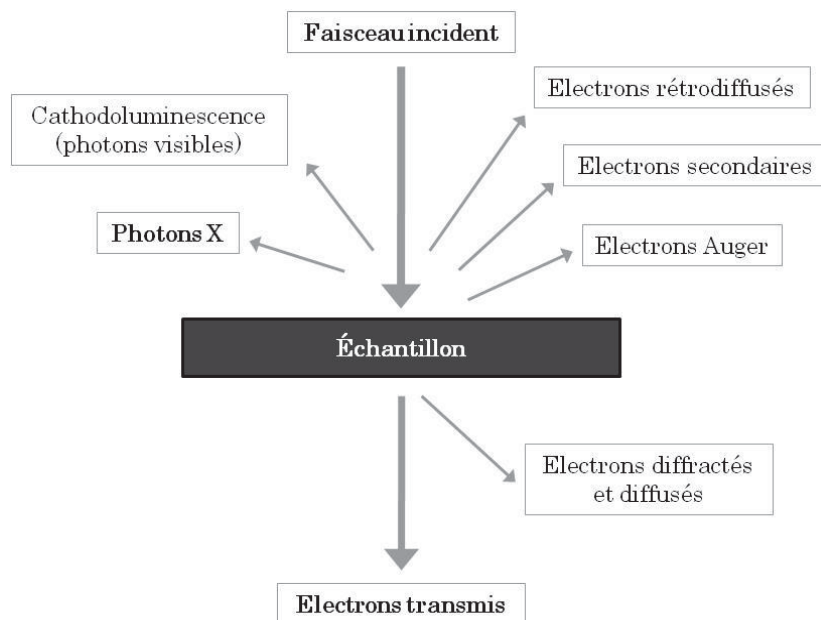


Figure 10: L'impact d'un faisceau d'électrons avec un échantillon

d. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATD-ATG)

Cette méthode de caractérisation permet d'analyser sous atmosphère contrôlée les variations de masse d'un matériau en fonction de la température à laquelle il est soumis.

L'analyse thermique gravimétrique des matériaux synthétisés a pour objectif la vérification de la quantité métallique présente dans la résine préparée. Les mesures ont été

réalisées avec un appareil TA Instruments SDT V3 OF 2960 contrôlé par un ordinateur. Les expériences ont été réalisées sous un flux d'air ou d'oxygène (100 mL.min⁻¹) en appliquant une variation linéaire de température à une vitesse de 10 °C.min⁻¹ puis affiné à 5 °C.min⁻¹. La variation de masse de l'échantillon est alors enregistrée et analysée.

Composé	Température d'ébullition
H ₂ O (eau)	100 °C
C ₂ H ₆ O ₂ (éthylène glycol)	198 °C
C ₆ H ₈ O ₇ (Acide citrique)	175 °C
HCl (acide chlorhydrique)	48 °C

Tableau 4 : Température d'ébullition des composées présents dans la résine de ruthénium.

e. Mesure de la surface spécifique par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée, en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. La surface spécifique est une propriété physique importante. Elle est déterminée à partir d'isothermes de physisorption.

La courbe du volume de N₂ adsorbé à une température fixée est tracée en fonction de la pression P d'adsorbat, plus généralement P/Po où Po est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat : il s'agit d'une isotherme d'adsorption. Le domaine situé autour de 0,1 P/Po est en général le domaine de la monocouche adsorbée. Ce domaine présente un intérêt particulier car il permet de déterminer le nombre de molécules qui recouvrent toute la surface de l'échantillon. Le volume adsorbé se détermine par l'équation suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_o} \quad (6)$$

Le tracé de P/V_{ads} (Po-P) en fonction de P/Po permet d'obtenir une droite qui détermine le volume d'adsorption de la monocouche V_m valable dans le domaine 0,05 < P/Po < 0,35. La détermination de V_m permet alors de déduire la surface spécifique de l'échantillon qui a pour unité m².g⁻¹. L'équation est la suivante :

$$\Sigma = 0,269 \times V_m \times \sigma_m \quad (7)$$

P : pression d'équilibre du gaz

Po : pression de l'azote dans les conditions standard

V_{ads} : volume de gaz adsorbé à la pression P

V_m : volume de gaz adsorbé correspondant à la monocouche

C : est une constante relatant la différence d'enthalpie de formation de monocouche initiale et les couches suivantes. (Cette valeur doit être positive).

$\sigma_m = 16,27 \text{ \AA}^2$ surface occupée par une molécule d'azote adsorbée.

Pour l'étude de la surface spécifique des différents matériaux élaborés, les échantillons sont tout d'abord dégazés pendant plusieurs heures à 300 °C puis les mesures sont réalisées dans l'azote liquide.

CHAPITRE 3 :
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES
DES MATERIAUX ANODIQUES POUR UNE
APPLICATION DANS UN ELECTROLYSEUR
TYPE PEM

3 Caractérisations physico-chimiques des matériaux anodiques pour une application dans un électrolyseur type PEM.

Une étude approfondie des matériaux monométalliques, bimétalliques et trimétalliques à base de ruthénium et d'iridium a été faite afin de les utiliser dans un électrolyseur de type PEM (Proton Exchange Membrane). Ces matériaux catalytiques ont été synthétisés par la méthode Pechini-Adams et la méthode polyol dans le but d'identifier ceux présentant les meilleures activités électrochimiques.

Différentes techniques telles que la microscopie électronique en transmission, la microscopie électronique la transmission haute résolution, la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X, la diffraction des rayons X, la méthode Brunauer-Emmett-Teller et les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle ont été utilisées pour caractériser les matériaux préparés. Leur comportement électrochimique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de la molécule d'eau est représenté dans ce chapitre.

MATERIAUX OBTENUS PAR LA METHODE DE SYNTHESE PECHINI-ADAMS

Les matériaux présentés dans cette partie ont été synthétisés par la méthode Pechini-Adams et caractérisés par des techniques physiques mentionnées en introduction de ce chapitre. Ces techniques permettront une description précise des matériaux obtenus.

1. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE ET THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Les résines de ruthénium, d'iridium, d'étain, de titane et de tantale obtenues par la méthode Pechini-Adams ont été étudiées par ATD-ATG. Cette étude a été réalisée à une température variant entre 25 et 450 °C sous un flux d'air. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 11.

L'étude réalisée sur les résines de ruthénium et d'iridium en présence d'air présente une perte de masse progressive qui se stabilise autour de 400 °C. L'analyse thermique différentielle montre la présence d'un pic exothermique à une température de 373 °C et 391 °C respectivement pour les résines de ruthénium et d'iridium lors de la calcination sous air.

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique des résines de titane, de tantale, de niobium et d'étain met également en évidence une perte de masse progressive et un pic exothermique qui se situe respectivement à 460, 466, 454 et 478 °C.

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer la présence des pics exothermiques : ils sont liés, soit à la formation des oxydes, soit à leur restructuration à cette température mais également à la combustion de résidus carbonés.

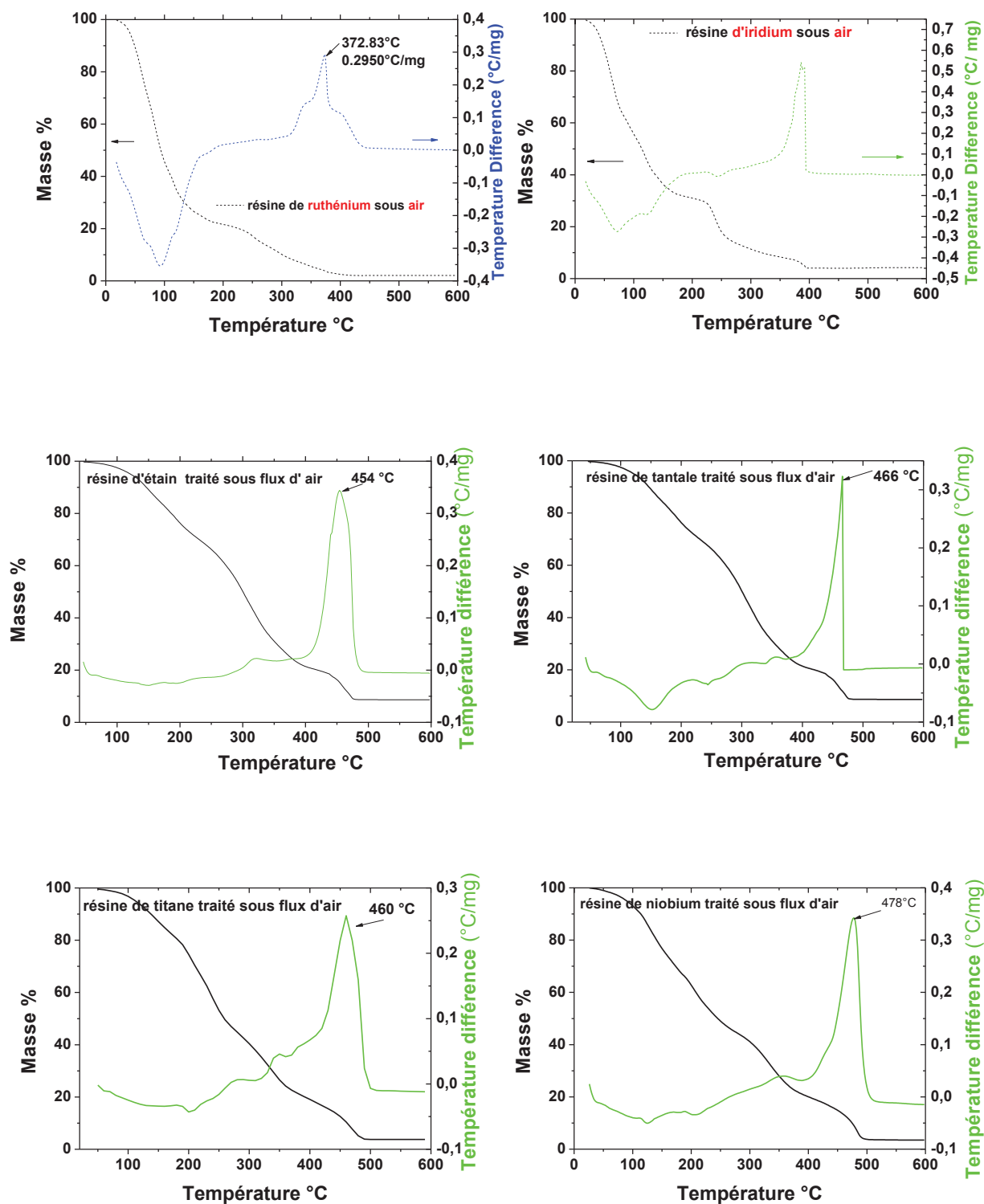


Figure 11: Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques des résines métalliques traitées sous air.

CARACTERISATION DES MATERIAUX PAR SPECTROSCOPIE DE DISPERSION D'ENERGIE DE RAYONS X

Les analyses EDX ont permis d'obtenir la composition atomique des matériaux sur différentes zones observées. La composition atomique nominale a ainsi été comparée à la composition atomique expérimentale. Les résultats présentés dans le Tableau 5 sont une moyenne effectuée sur plusieurs mesures et sur des analyses faites dans différentes zones pour chaque catalyseur.

Matériaux	Composition atomique	
	Nominale (%)	Expérimentale(%)
Ru-Ir	90 : 10	93 : 7
Ru-Ir	80 : 20	74 : 26
Ru-Ir	70 : 30	79 : 21
Ru-Ir-Sn	85 : 10 : 5	75 : 15 : 10
Ru-Ir-Ti	85 : 5 : 10	87 : 6 : 7
Ru-Ir-Nb	85 : 5 : 10	87 : 6 : 7
Ru-Ir-Ta	85 : 5 : 10	94 : 6 : 0

Tableau 5 : Compositions atomiques expérimentale et théorique des matériaux bimétalliques et trimétalliques

Pour les matériaux bimétalliques, l'écart des valeurs entre la composition théorique et la composition expérimentale s'explique par une faible dispersion de l'iridium ainsi que la présence d'agglomérat observée en microscopie électronique en transmission. Les matériaux présentent donc une composition hétérogène. La présence de ces agglomérats s'explique par le frittage des nanoparticules durant le traitement thermique qui sera détaillé dans la partie des analyses par microscopie électronique à transmission.

Pour les matériaux trimétalliques à base de ruthénium et d'iridium associés au titane, tantale, étain ou niobium, les compositions atomiques nominales diffèrent de la composition atomique expérimentale. Ces écarts sont très variables d'un matériau à l'autre. Cette différence entre la valeur de la composition atomique nominale et expérimentale s'explique également par une faible dispersion des particules et par la présence des agglomérats dus au phénomène de frittage des nanomatériaux durant leur calcination.

Il faut noter que pour le matériau trimétallique à base de ruthénium, iridium et tantale, les analyses EDX n'ont pas permis de détecter la présence de tantale ; cela ne signifie pas pour autant son absence dans le matériau. En effet, le tantale n'a pas été détecté sur les

zones analysées au vu des faibles quantités présentes dans l'échantillon. Cependant la diffraction aux rayons X révèle la présence de ce métal sous forme d'oxyde.

CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Les structures cristallographiques et les paramètres de maille des différents métaux sont répertoriés dans le tableau suivant :

	Structure cristallographique	Paramètre de maille (Å)
Ru	hexagonale	a= 2,70 c= 4,28
RuO ₂	téragonale	a= 4,50 c= 3,10
Ir	cubique face centré	a= 3,83
IrO ₂	téragonale	a= 4,50 c= 3,15
Ta ₂ O ₅	Orthorhombique à base centrée	a= 6,20 b= 3,66 c= 3,89
Nb ₂ O ₅	orthorhombique	a= 6,17 b= 29,17 c= 3,93
TiO ₂	Téragonale	a = 4.59 c = 2.96
SnO ₂	Téragonale	a = 4.74 c = 3.19

a. Les matériaux monométalliques : l'oxyde d'iridium et l'oxyde de ruthénium

Les catalyseurs synthétisés par la méthode Pechini-Adams ont été étudiés par microscopie afin de permettre une description morphologique des nanomatériaux catalytiques obtenus. La caractérisation physique a permis de mettre en évidence les paramètres structuraux des catalyseurs obtenus.

L'oxyde de ruthénium

La microscopie électronique en transmission a été réalisée afin d'observer dans un premier temps la morphologie générale de l'échantillon, tant en termes de taille que de composition, puis d'observer ensuite les particules de façon isolée afin de les décrire le plus précisément possible.

Les **Figure 12** et **Figure 12** représentent les images TEM de la poudre d'oxyde de ruthénium. Des particules sphériques sont majoritaires avec une taille variant entre 6 et 10 nm. Des plaquettes cristallisées agglomérées essentiellement métalliques sont observables.

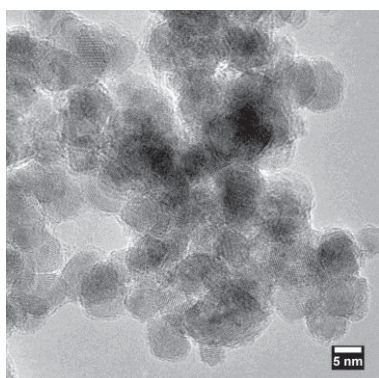


Figure 12 : Image MET du matériau RuO₂ ; vue générale

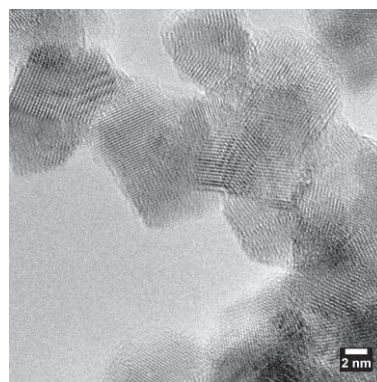


Figure 13: Image HRTEM de nanoparticules de RuO₂ ; vue de nanoparticules isolées et agglomérées.

La Figure 14 présente une en haute résolution de la MET d'un échantillon d'oxyde de ruthénium. Les données obtenues en réalisant une transformée de Fourier de plusieurs plaquettes ont mis en évidence deux distances interréticulaires de RuO₂.

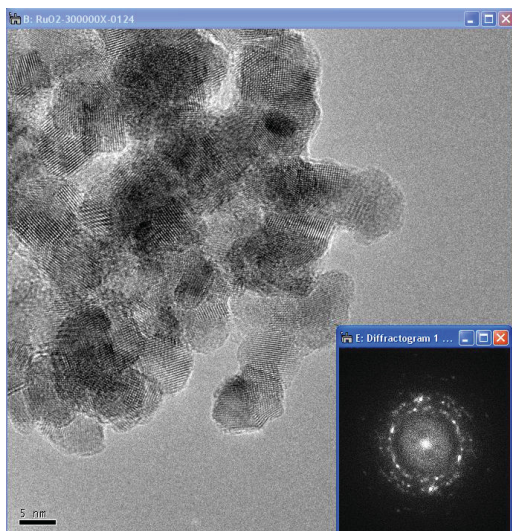


Figure 14 : Image TEM et HRTEM de l'oxyde ruthénium

Point	Distance (nm)	Degré par rapport au point 1
1	0,32	0,00
2	0,32	15,53
3	0,31	59,67
4	0,25	120,88

Tableau 6 : distances interréticulaires et angles entre plan caractéristique de l'oxyde de ruthénium après traitement par transformée de Fourier

L'analyse des distances interréticulaires obtenues par la transformée de Fourier indique que la phase majoritaire est la composition atomique RuO_2 . Cette valeur est confirmée par les analyses EDX de l'échantillon (Figure 15) sur plusieurs endroits et sur plusieurs paquettes. Elles donnent des teneurs en oxygène variant entre 55 et 65 %.

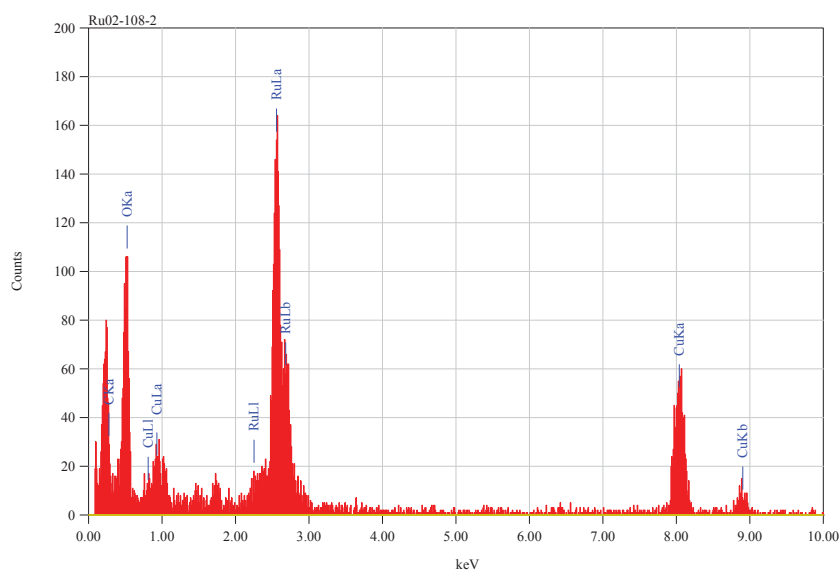


Figure 15 : Analyse EDX d'un échantillon de RuO_2

L'oxyde d'iridium

L'analyse MET de la poudre d'oxyde d'iridium synthétisée par la méthode Pechini-Adams a permis d'observer des nanoparticules sphériques et dont la taille varie entre 2 nm et 20 nm. De l'iridium métallique, ainsi que des plaquettes cristallisées rectangulaires d'oxyde d'iridium ont pu être identifiés.

La Figure 16 présente deux formes de nanomatériaux : des plaquettes cristallisées à gauche de l'image et, à droite, des particules cristallisées agglomérées d'une taille de particule variant de 2 nm à 20 nm de diamètre. Les particules cristallisées correspondent à la phase métallique de l'iridium qui est la phase majoritaire. Ces deux formes sont majoritaires sur l'ensemble de l'échantillon. La Figure 17 est une image haute résolution sur une plaquette et sur laquelle une transformée de Fourier a été réalisée. Les distances interréticulaires ainsi que les angles correspondant à l'oxyde d'iridium ont pu être identifiés et répertoriés dans le Tableau 7.

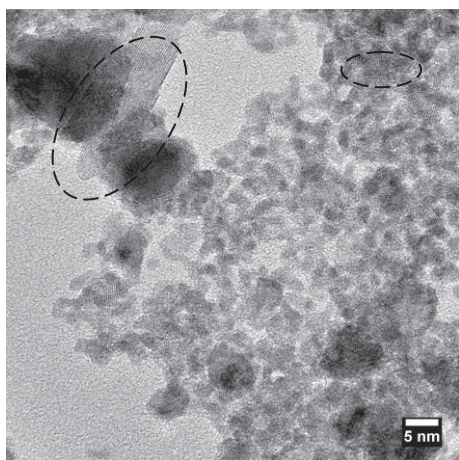


Figure 16 : Image MET de l'oxyde d'iridium

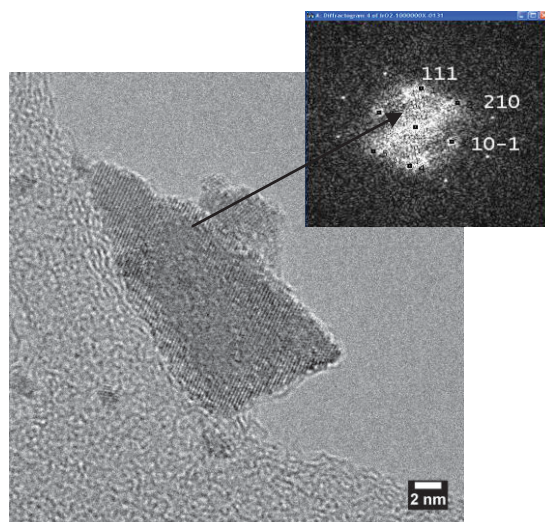


Figure 17 : Image HRTEM d'une plaquette IrO_2

Les distances et les angles caractéristiques de l'oxyde d'iridium obtenus après traitement par la transformée de Fourier sont répertoriés dans le Tableau 7. Les distances théoriques correspondent aux distances expérimentales de l'oxyde d'iridium.

Point	distance (nm)	Degré par rapport au point 1
1	0,2258	0,00
2	0,2071	48,90
3	0,2612	109,12

Tableau 7 : Distances interréticulaires et angles entre plan caractéristique de l'oxyde d'iridium après traitement par transformée de Fourier

Les analyses EDX présentées sur la Figure 18 ont permis de déterminer un pourcentage de 61 % d'oxygène atomique ainsi que 39 % d'iridium atomique, ce qui confirme la composition atomique de IrO_2 .

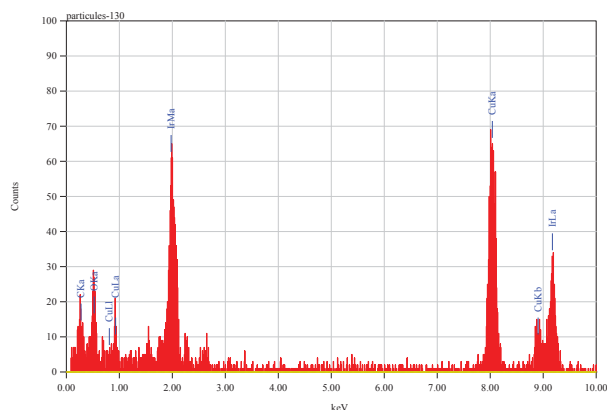


Figure 18 : Analyse EDX de l'oxyde d'iridium.

Les analyses effectuées sur le matériau d'oxyde d'iridium ont mis en évidence la présence d'une phase oxyde et métallique. Ce matériau IrO_2 , comme pour celui de l'oxyde de ruthénium, présente une hétérogénéité de la taille des particules et de leur forme. De plus, les particules sont fortement agglomérées et il n'est donc pas possible de faire un comptage de particules pour en déterminer une distribution moyenne de leur taille.

Cette hétérogénéité de taille et de forme des particules serait due au traitement thermique sur la poudre métallique. Pour optimiser la morphologie des matériaux obtenus, une étude de l'effet de la température de calcination a été effectuée.

b. Les matériaux bimétalliques : effet de la teneur en iridium

La Figure 19 montre une image MET d'un échantillon $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$. Les matériaux ayant la composition $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ ont été considérés afin de mieux comprendre l'effet de la teneur en iridium sur le comportement électrochimique du matériau.

Composition catalytique $Ru_{0.7}Ir_{0.3}O_2$

Les images obtenues pour le catalyseur $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$ et présentées sur les Figure 19 et 20, mettent en évidence des plaquettes cristallisées et des nanoparticules de forme sphérique de taille variant de 9 nm à 33 nm. La taille et les formes de ces nanomatériaux sont très hétérogènes. Des agglomérats sont observables sur la Figure 19.

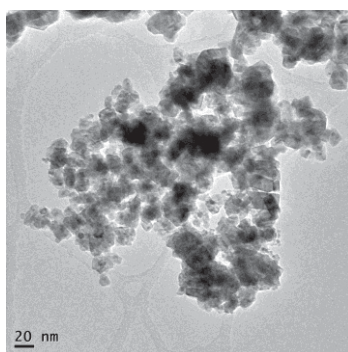


Figure 19 : Image MET du matériau $\text{Ru}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}\text{O}_2$

Des analyses EDX ont été réalisées sur le cliché de microscopie électronique en transmission présenté sur la Figure 20. Trois zones ont été analysées ; elles correspondent aux plaquettes cristallisées, aux petites particules et à la zone centrale où les particules sont agglomérées. Les valeurs obtenues pour ces trois zones sont différentes. Cette composition catalytique présente une teneur en iridium et en ruthénium hétérogène dépendant de la zone analysée. Les matériaux synthétisés sont très faiblement dispersés.

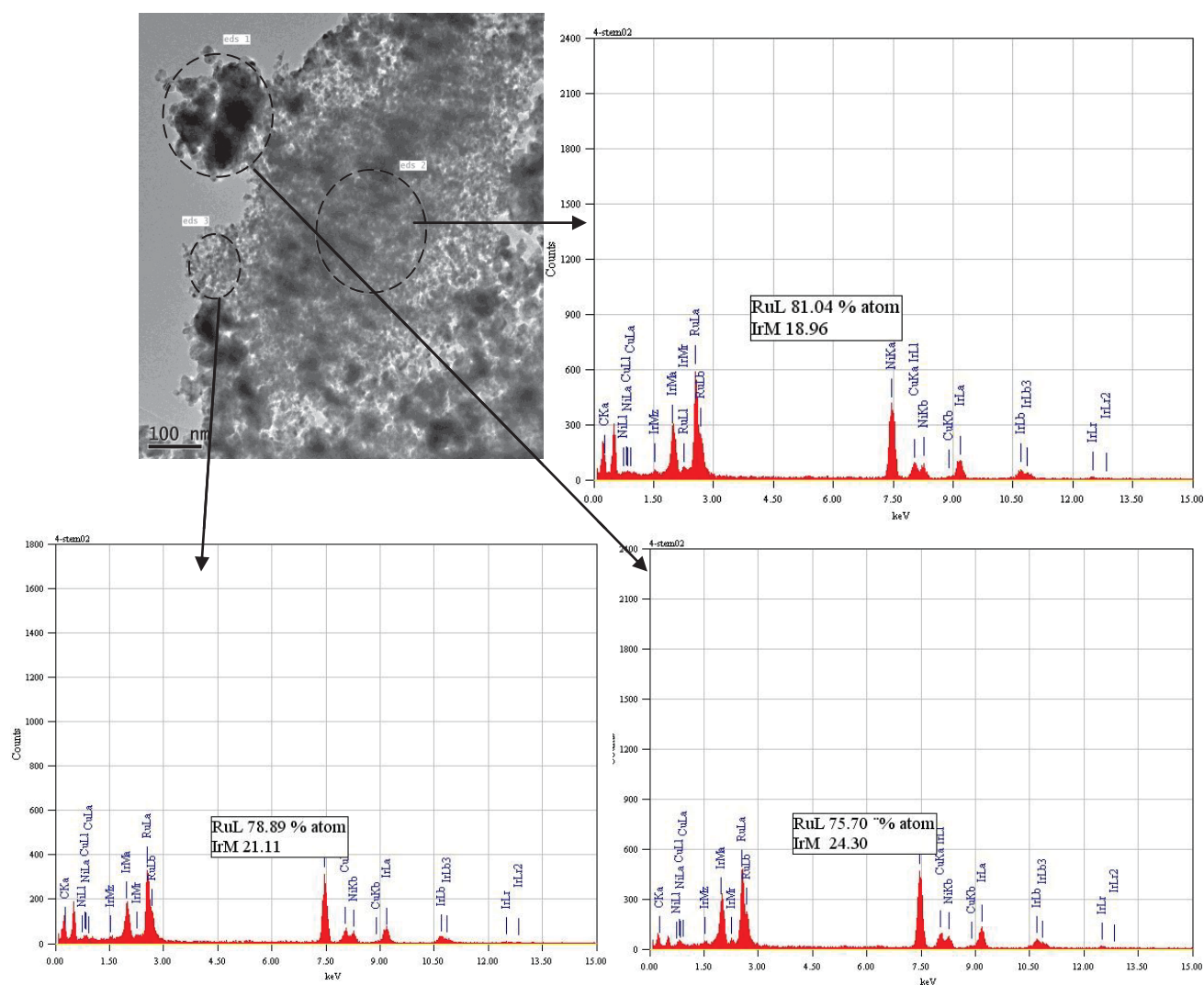


Figure 20 : Image MET et analyses EDX de trois zones différentes d'un échantillon bimétallique de $\text{Ru}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}\text{O}_2$.

Composition catalytique $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$

La Figure 21 montre les images MET du matériau $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$. Ces nanomatériaux sont fortement agglomérés avec des particules cristallisées mesurant entre 3 et 10 nm ainsi que des plaquettes cristallisées dont la taille varie de 15 à 30 nm. Les analyses EDX ont mis en évidence une phase de ruthénium métallique.

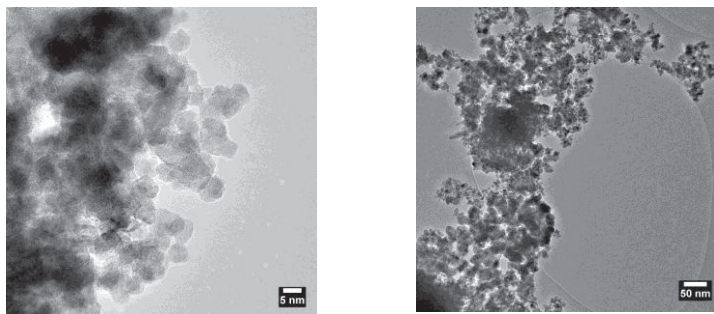


Figure 21 : Images MET du matériau $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$.

Les oxydes de ruthénium et les oxydes d'iridium ont des structures cristallographiques hexagonales avec des paramètres de maille proches, ce qui rend difficile leur différenciation.

Les structures d'iridium et de ruthénium métalliques peuvent être différenciées, contrairement aux oxydes. En effet, le ruthénium métallique présente une structure cristallographique hexagonale et l'iridium, une structure cristallographique cubique. Certaines images MET ont permis d'observer des particules dont le centre contient un élément plus sombre et mesurant entre 4 nm et 6 nm (Figure 22).

Les analyses effectuées par EDX sur ces particules au centre des cristaux ont montré des teneurs en iridium comprises entre 10 et 40 % par rapport au ruthénium. Par contre, les analyses EDX sur les cristaux ont permis de déterminer des teneurs en iridium plus faibles, comprises entre 0 et 10 % par rapport au ruthénium.

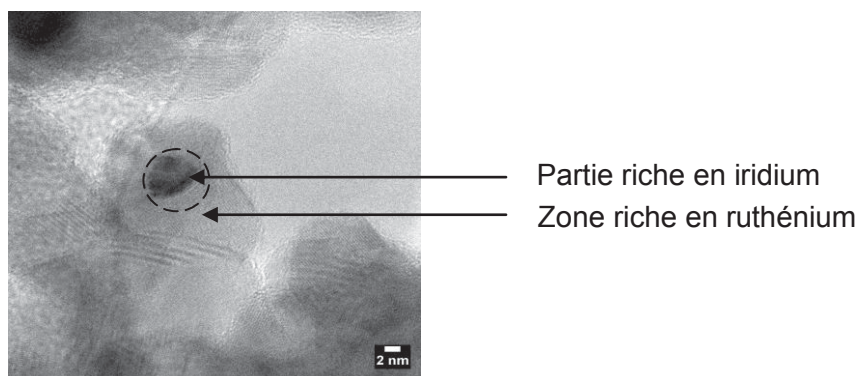


Figure 22 : Image MET de $\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$ montrant les zones de forte teneur en Ir et Ru

Composition catalytique $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$

La Figure 23 représente une vue générale du matériau $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. Des plaquettes cristallisées et des particules de forme sphérique sont visibles. La taille de ces nanomatériaux varie entre 10 nm et 130 nm. Cette image présente également une faible dispersion avec une coalescence des particules. L'échantillon analysé présente une morphologie très hétérogène.

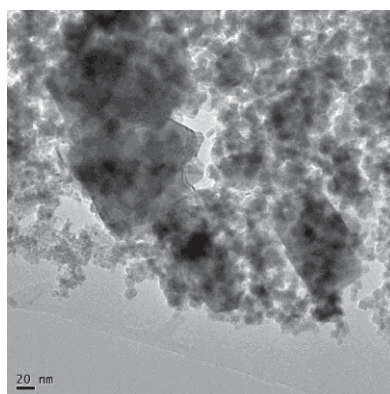


Figure 23 : Image TEM du matériau $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$

Des analyses EDX ont également été réalisées sur une particule isolée de l'échantillon avec une sonde de 5 nm. La Figure 24 met en évidence des teneurs de 95 % en ruthénium et de 5 % en iridium qui est présent dans le réseau de l'oxyde de ruthénium.

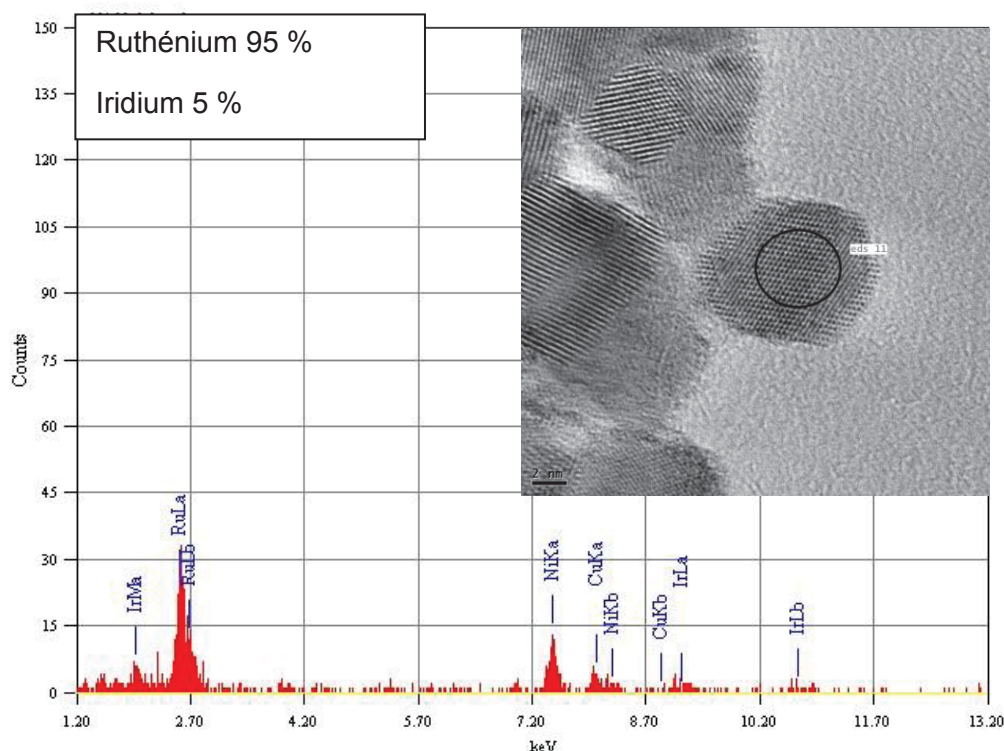


Figure 24 : Image HRTEM et analyse EDX de l'échantillon $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$.

Les image MET ont permis de mettre en évidence un aspect très hétérogène du matériau $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$. En fonction de la zone analysée, la composition atomique varie. Les teneurs en iridium sont plus importantes sur les petits cristaux.

L'étude des matériaux bimétalliques par MET et EDX a permis de souligner leur hétérogénéité en morphologie et en taille, mais également en termes de dispersion. La composition atomique pour ces matériaux bimétalliques dépend également de la zone analysée.

c. L'effet de l'ajout d'un troisième métal : co-calcination des trois métaux.

Etude des matériaux trimétalliques $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$

Les matériaux ont été préparés en mélangeant dans l'un, les résines de ruthénium, d'iridium et d'étain et dans l'autre, celles de ruthénium, d'iridium et de titane avant l'étape de calcination.

La figure 25 montre des plaquettes et des particules sphériques. Ces particules présentent des tailles qui varient entre 5 nm et 150 nm. Des phénomènes d'agglomération de faible dispersion des nanoparticules synthétisées sont également visibles.

Les mesures EDX effectuées sur l'échantillon $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ montrent des teneurs variées des trois métaux. Cependant la présence des trois éléments est confirmée.

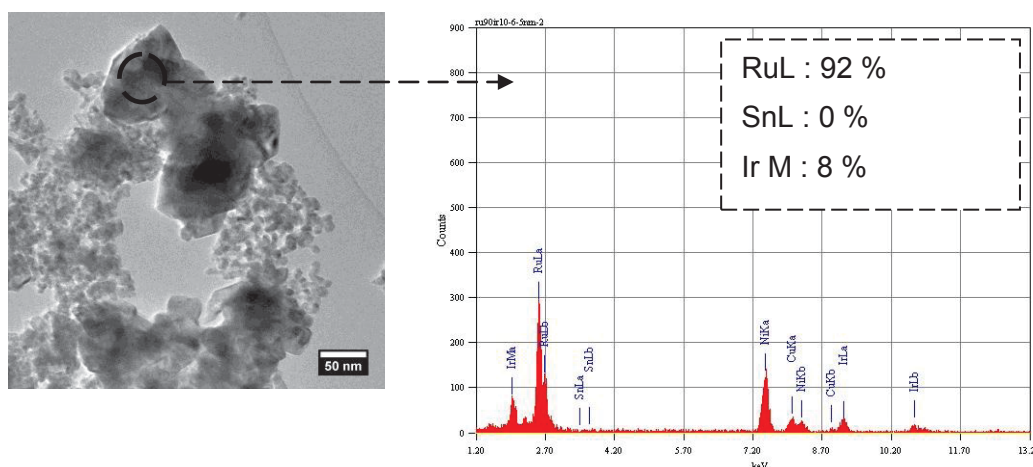


Figure 25 : Image MET et analyse EDX de l'échantillon $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$

Sur des particules isolées la région centrale est plus sombre et présente une teneur en ruthénium de 67 %. Comparativement à la Figure 25, où la teneur en ruthénium est de 92 %, cette région centrale est donc un peu plus faiblement chargée en ruthénium. En revanche, les teneurs en étain et en iridium sont respectivement de 22,54 et de 10,58 % ; ces valeurs restent plus importantes que celles obtenues sur les zones analysées sur la Figure 25, lesquelles sont respectivement de 0 % pour l'étain et de 8 % pour l'iridium. Ce « cœur » a donc une teneur en iridium et en étain relativement importante.

La zone extérieure a une teneur faible en ruthénium mais importante en étain ; quant à la quantité d'iridium, elle est négligeable. Il est donc très complexe d'obtenir avec précision la structure ainsi que la composition des nanomatériaux formés. Selon la zone sondée, les teneurs en métal sont très différentes, ce qui révèle que le matériau synthétisé est très hétérogène.

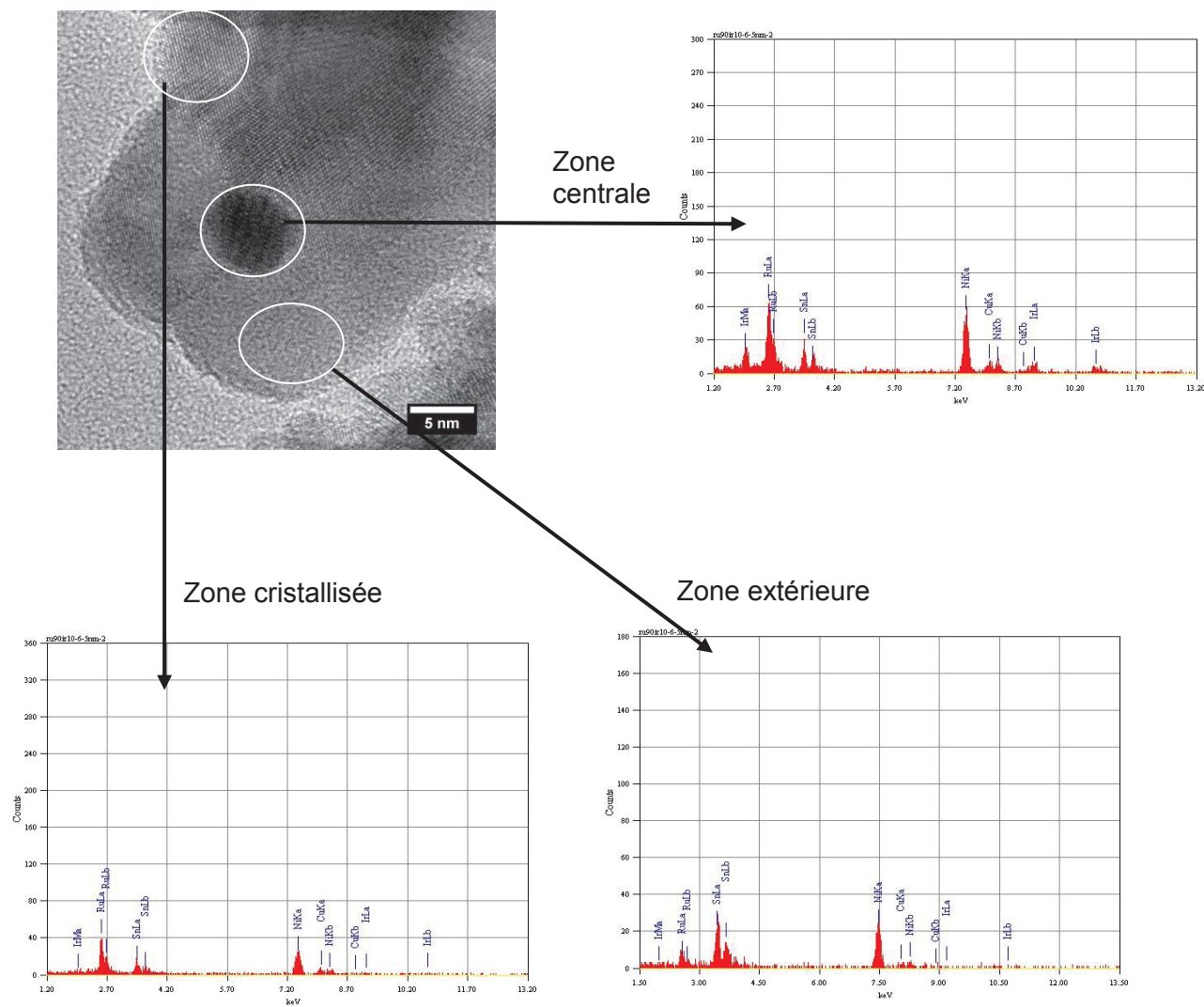


Figure 26 : Image HRTEM et analyses EDX réalisées sur l'échantillon $\text{Ru}_{0.85}\text{Ir}_{0.10}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$

Les particules obtenues pour le matériau $\text{Ru}_{0.85}\text{Ir}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ présentent des tailles de nanomatériaux comprises entre 10 et 110 nm et de forme très variable. Des agglomérats, des plaquettes cristallisées et des formes sphériques sont observés (Figure 27). Les analyses EDX montrent des compositions atomiques variables en iridium, en ruthénium et en titane suivant la zone analysée. Des teneurs plus riches en ruthénium sont observées sur les

gros cristaux (Figure 27) tandis que les petits cristaux (Figure 28) présentent des teneurs plus élevées en iridium.

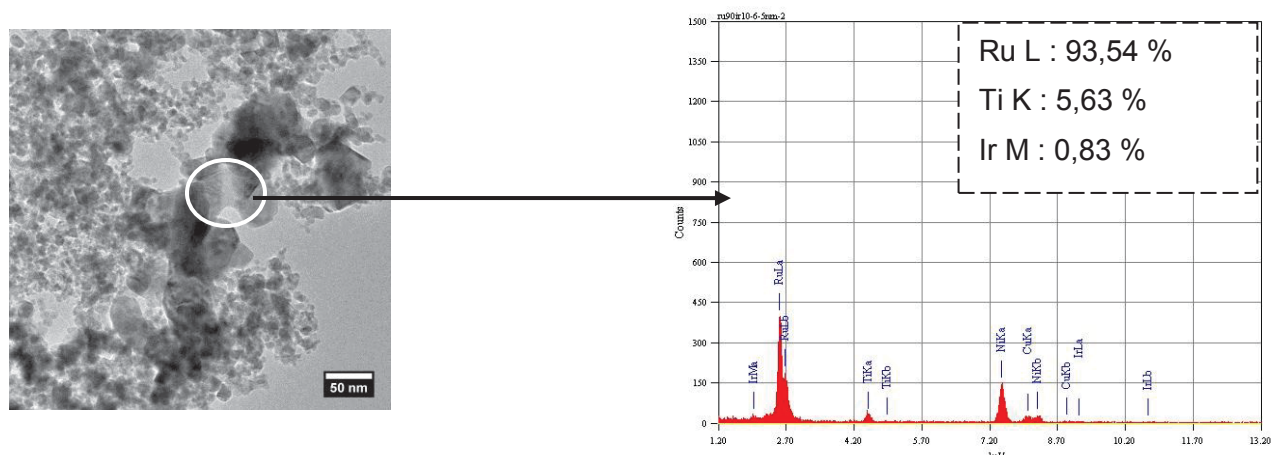


Figure 27 : Image MET et analyse EDX réalisées sur les gros cristaux de l'échantillon $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$

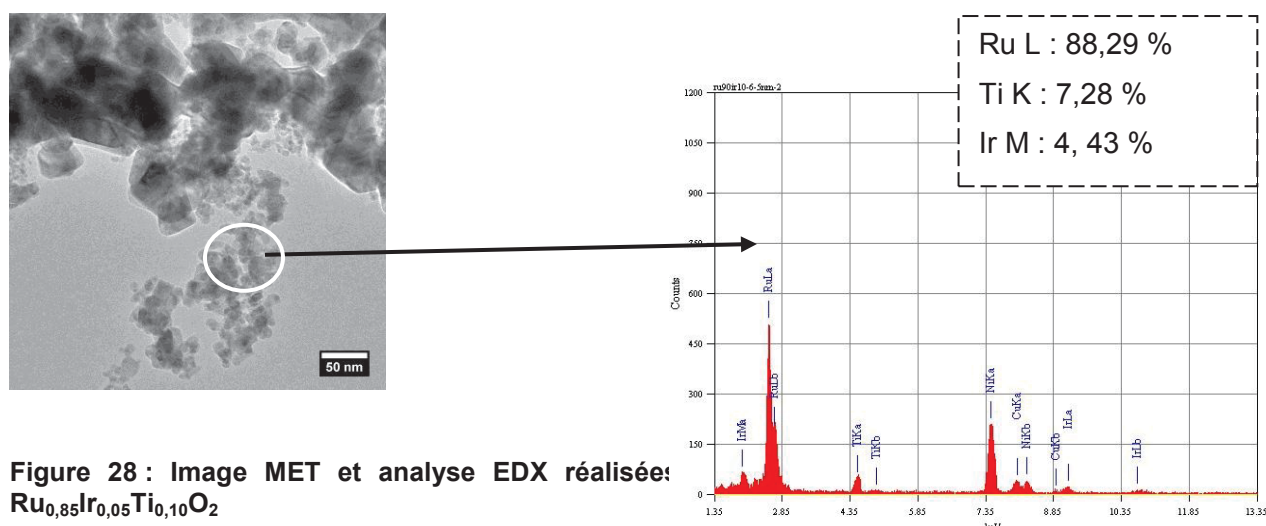


Figure 28 : Image MET et analyse EDX réalisée: $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$

d. Ajout du troisième métal utilisé comme support

Les matériaux trimétalliques $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$

Les matériaux $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$ ont été préparés différemment de ceux précédemment étudiés ($\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$). En effet, le troisième métal, le tantale ou le niobium, a été calciné seul au préalable. Puis, les résines de Ir et de Ru sont ajoutées à l'oxyde obtenu et calcinées à nouveau. L'objectif espéré de la modification de la méthode de calcination est que le tantale et le niobium puissent jouer le rôle de support.

La Figure 29 présente également des formes et des tailles de particules hétérogènes. Les particules de ruthénium ont des tailles variant de 50 nm à 250 nm pour les gros cristaux

et une taille de 10 nm pour les petits cristaux. Les analyses EDX effectuées sur les cristaux montrent la présence du ruthénium et des teneurs un peu plus élevées en iridium sur les gros cristaux.

Les diffractogrammes effectués sur des zones ciblées ont mis en évidence l'oxyde de ruthénium tétragonal. Malgré une composition atomique nominale en tantale dans l'échantillon, il n'a pas été possible de la mettre en évidence par analyse EDX. Cela pourrait être dû aux faibles quantités présentes dans l'échantillon. L'absence de cet élément pourrait être due à la zone analysée. Les analyses réalisées par diffraction des rayons X (DRX) qui seront présentées dans la partie suivante confirment la présence d'oxydes de tantale.

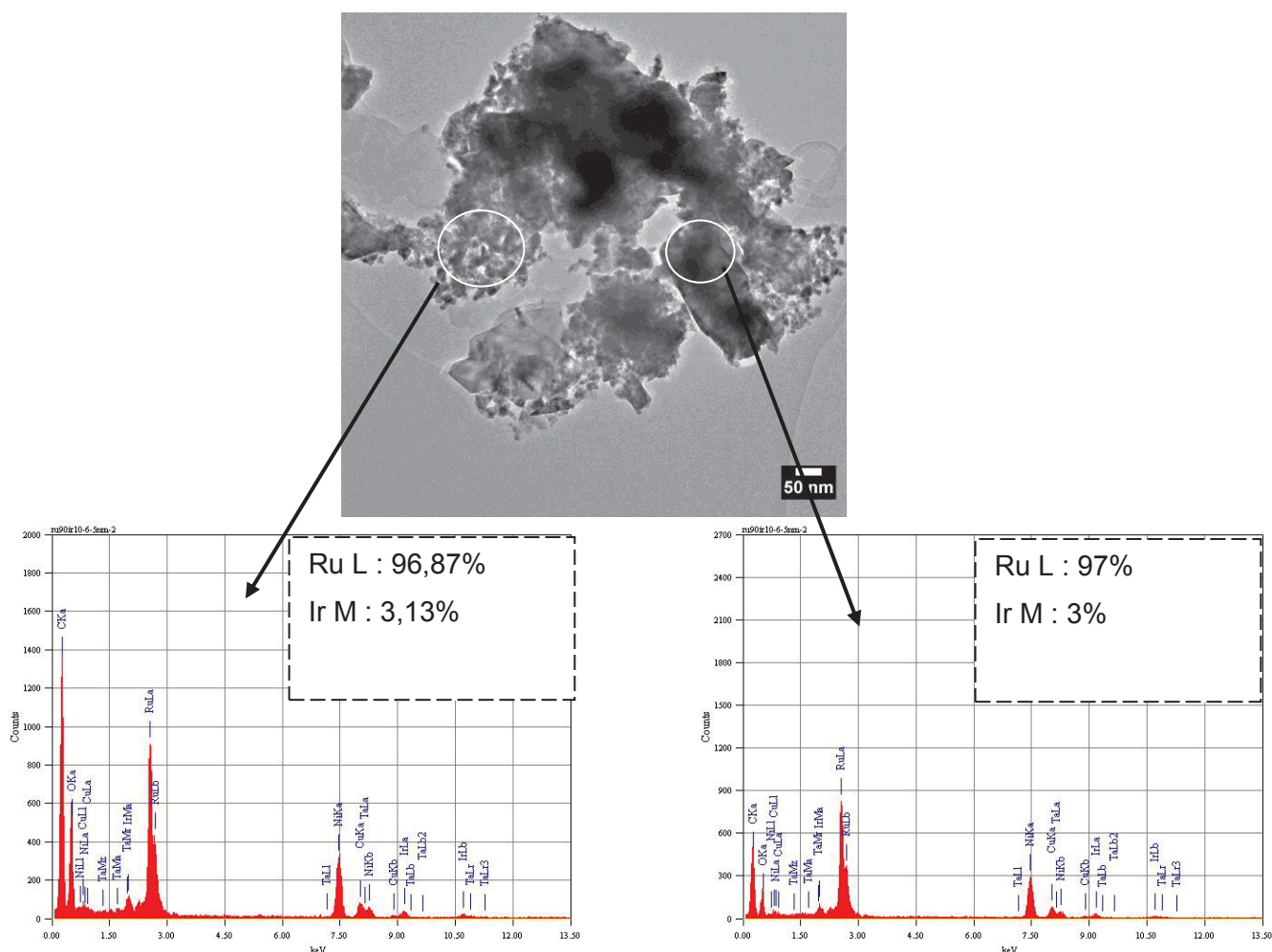


Figure 29 : Image MET analyses EDX réalisées sur les petits et gros cristaux de l'échantillon $\text{Ru}_{0.85}\text{Ir}_{0.05}\text{Ta}_{0.10}\text{O}_2$.

La taille des nanomatériaux obtenus est très variable. La présence de la structure Nb_2O_5 a été confirmée dans Le matériau $\text{Ru}_{0.85}\text{Ir}_{0.05}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_2$ par les analyses EDX Figure 29.

L'analyse effectuée sur les petites particules montre des teneurs importantes en ruthénium. L'iridium et le niobium sont également présents sur ces petites particules sphériques. L'analyse sur les plaquettes cristallisées révèle une teneur élevée en ruthénium et une très faible teneur en iridium ainsi qu'une absence de niobium. Le ruthénium et l'iridium sont présents dans l'échantillon analysé et l'iridium semble assez bien dispersé. La présence de niobium a également été détectée selon la zone analysée. Ce métal est faiblement dispersé et n'est pas présent dans toutes les parties analysées. La formation d'agglomérats produits lors du traitement thermique et la faible quantité de niobium dans l'échantillon peuvent expliquer sa faible dispersion.

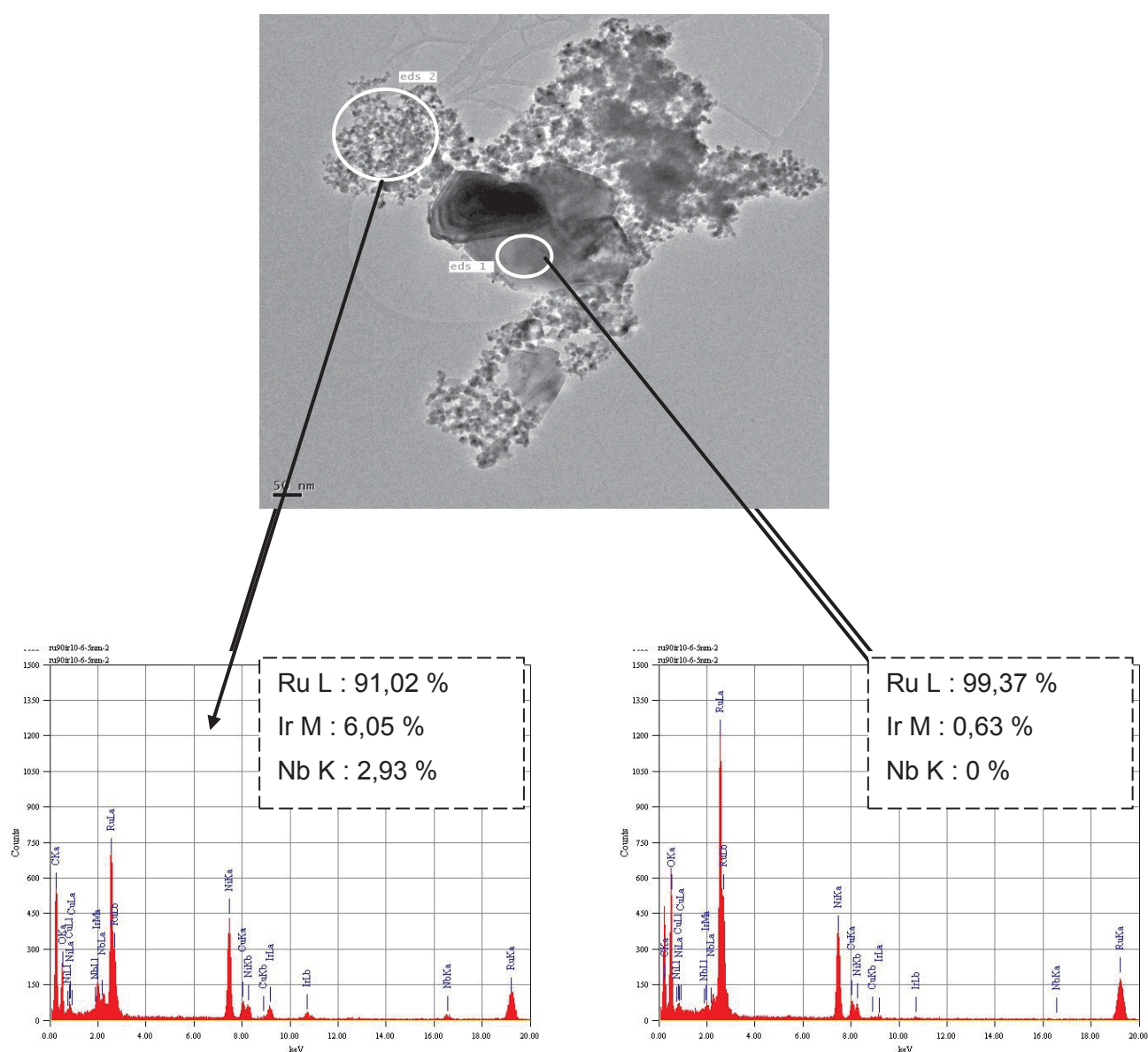


Figure 29: Image MET et analyses EDX réalisées sur les petits et gros cristaux de l'échantillon $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$.

Conclusion

L'étude réalisée par microscopie électronique à transmission, l'imagerie haute résolution, ainsi que les analyses par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX) ont permis d'obtenir la morphologie des matériaux mono-, bi- et trimétalliques synthétisés par la méthode Pechini-Adams.

Les analyses ont montré des tailles et des formes, variables des nanoparticules. En effet, des plaquettes cristallisées et des particules sphériques sont majoritaires pour les différentes compositions étudiées. Les particules sont majoritairement agglomérées et une faible dispersion de ces particules est visible sur tous les clichés. Les particules isolées sont peu visibles. L'agglomération des particules rend l'exploitation des informations obtenues très complexe ; c'est la raison pour laquelle le comptage de particules n'a pas été réalisé.

Les images obtenues par microscopie électronique à transmission ont également mis en évidence les limites des techniques de caractérisation appliquées et la complexité de l'étude de ces matériaux. En effet, ces poudres catalytiques sont hétérogènes et l'étude de la structure, taille et forme notamment, s'avère délicate. La caractérisation d'une très faible quantité, surtout par EDX, limite la fiabilité des résultats obtenus. L'exploitation d'une zone ne peut donc pas être représentative de l'ensemble de l'échantillon.

Les analyses effectuées par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X révèlent l'hétérogénéité de la composition atomique des matériaux. Ces mesures ont également permis de quantifier les différents métaux. En effet, le ruthénium, l'iridium, le niobium, le titane et l'étain ont pu être détectés les différentes poudres étudiées. En revanche le tantale n'a pas été détecté par cette technique d'analyse.

Afin de compléter ces analyses, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur les matériaux mono-, bi- et trimétalliques.

4. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée pour les différents catalyseurs synthétisés par la méthode Pechini-Adams. La diffraction des rayons X a permis

d'identifier les éléments constituant le matériau ainsi que la taille des cristallites et les paramètres de maille. L'étude par la diffraction des rayons X des poudres catalytiques a été effectuée pour les compositions monométalliques, bimétalliques et trimétalliques. Les diffractogrammes obtenus pour RuO_2 , IrO_2 , $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$ sont regroupés sur la Figure 32. Les pics de diffraction ont été identifiés par l'intermédiaire des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Pour le catalyseur à base d'iridium, les pics de diffraction associés aux angles de diffraction ont été répertoriés dans le **Tableau 8**. Ces valeurs sont représentatives de l'oxyde d'iridium cristallisant dans une structure tétragonale.

Indice (hkl)	Angle de diffraction / 2θ
(110)	27,74
(101)	34,547
(211)	53,777
(220)	69,207

Tableau 8 : plans et angles de diffraction associés au matériau catalytique IrO_2

Les pics de diffraction (111) et (200), représentatifs de l'iridium métallique cristallisant dans un réseau cubique à face centrée, ont été mis en évidence. La présence d'iridium métallique a également été confirmée par les analyses EDX.

Cette étude, effectuée sur la poudre d'iridium synthétisée par la méthode Pechini-Adams, a permis d'obtenir la composition en oxyde d'iridium et en iridium métallique.

Le diffractogramme obtenu pour l'étude effectuée sur la poudre à base de ruthénium a permis d'identifier les pics de diffraction des familles de plan (110), (101), (200), (211), (220). Ces pics de diffraction, associés aux angles de diffraction, correspondent à l'oxyde de ruthénium cristallisant dans un système cristallin à structure hexagonale.

La poudre de l'échantillon d'iridium est donc composée d'iridium métallique et d'oxyde d'iridium alors que celle de ruthénium ne contient que de l'oxyde de ruthénium.

Les Matériaux bimétalliques ont également été étudiés par diffraction aux rayons X. Les diffractogrammes obtenus pour le $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}\text{O}_2$ sont présentés sur la Figure 31. Tous les diffractogrammes présentent les pics de diffraction du ruthénium métallique et ceux de l'oxyde de ruthénium. Ces deux phases sont également observées pour les analyses EDX. Les pics de diffraction les plus intenses pour les oxydes d'iridium et les oxydes de ruthénium sont très proches et il n'est pas possible de les distinguer. Ce problème avait également été discuté au cours des analyses des données EDX. En effet, ces deux oxydes cristallisent dans un système à structure tétragonale et les

paramètres de maille indiqués dans le Tableau 9 sont très proches. Il est donc difficile de distinguer ces deux oxydes, autant par analyse de diffraction des rayons X que par l'étude effectuée au microscope électronique à transmission. Ces deux oxydes ne sont pas dissociables.

Oxydes	a (Å)	c (Å)
IrO ₂	4,5	3,15
RuO ₂	4,5	3,10

Tableau 9 : valeurs des paramètres de maille a et c du système à structure tétragonale de RuO₂ et IrO₂

L'analyse des poudres des matériaux bimétalliques a mis en évidence la présence de l'oxyde de ruthénium et du ruthénium métallique. Le pic de diffraction caractérisant l'iridium métallique apparaît sur le diffractogramme du catalyseur bimétallique Ru_{0,70}Ir_{0,30}O₂ c'est-à-dire celui ayant la composition en iridium la plus élevée. Il se peut que, pour la composition Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂, Ru_{0,80}Ir_{0,20}O₂, l'iridium soit en phase oxyde, il n'est donc pas identifiable par diffraction aux rayons X.

Le diffractogramme obtenu pour l'étude du catalyseur Ru_{0,85}Ir_{0,05}Ta_{0,1}O₂ présente les pics de diffraction du ruthénium métallique cristallisant dans une maille cubique hexagonale. Les pics de diffraction correspondant à l'oxyde de ruthénium sont également présents. Les pics de diffraction caractéristiques du Ta₂O₅ sont identifiés sur ce diffractogramme. Cette étude montre la présence du pentoxyde de tantale obtenu lors de la calcination. L'hétérogénéité du catalyseur n'avait pas permis de détecter cet oxyde de tantale par l'analyse EDX.

Pour l'étude effectuée sur l'échantillon Ru_{0,85}Ir_{0,05}Nb_{0,1}O₂ le diffractogramme obtenu présente les pics de diffraction du ruthénium métallique et de l'oxyde de ruthénium. Ce diffractogramme ne présente pas les pics de diffraction de l'iridium métallique. Certains pics de diffraction sont attribuables à la présence de l'oxyde de niobium Nb₂O₅, ce qui confirme les résultats obtenus en microscopie et en EDX.

L'étude du diffractogramme de Ru_{0,85}Ir_{0,1}Sn_{0,05}O₂ montre la présence des pics de diffraction du ruthénium, de l'oxyde de ruthénium et de l'oxyde d'étain (SnO₂).

Le ruthénium métallique et l'oxyde de ruthénium sont aussi présents dans le matériau Ru_{0,85}Ir_{0,05}Ti_{0,1}O₂. Cependant les pics caractéristiques de l'oxyde de titane ne sont pas observés. Cela serait peut-être dû à une structure amorphe de ce composé et expliquerait qu'il ne soit pas détecté aux rayons X. Par contre, le titane a été détecté lors des analyses EDX.

L'oxyde d'iridium n'a pas pu être détecté dans les matériaux trimétalliques car ses pics de diffraction sortent aux mêmes endroits que ceux de l'oxyde de ruthénium, créant

a. Etude de la taille des cristallites

Les tailles des particules des catalyseurs mono- et bimétalliques, calculées avec la formule de Debye-Scherrer sont regroupées dans le Tableau 10. La taille des particules des matériaux monométalliques a été déterminée à partir des pics principaux correspondant d'une part à l'oxyde de ruthénium et d'autre part à l'iridium métallique et à l'oxyde d'iridium. La loi de Debye-Scherrer a été appliquée à chaque pic de diffraction et le résultat donné dans le tableau 10 correspond donc à une moyenne.

Dans le cas des composés bimétalliques le calcul réalisé sur les pics de diffraction de RuO_2 et de Ru donne des diamètres de particules très différents (Tableau 10). Cette différence de taille de particules a également été observée par microscopie électronique en transmission.

Diamètre des particules obtenu par DRX (nm) sur les pics de diffraction de :				
Catalyseur	RuO_2	Ru	IrO_2	Ir
RuO_2	10	—	—	—
$\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$	42	88	—	—
$\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$	20	60	—	—
$\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$	20	50	—	—
IrO_2	—	—	7	27
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$	48	90	—	—
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$	44	69	—	—
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$	60	133	—	—
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2$	52	120	—	—

Tableau 10 : taille des particules des matériaux

b. Etude du paramètre de maille

Les catalyseurs monométalliques

Pour le catalyseur monométallique à base de ruthénium, l'analyse EDX a révélé qu'il est composé d'oxyde de Ru. La diffraction de rayons X a montré qu'il cristallise dans un système à structure tétragonale. Les paramètres de maille de ce système ont été calculés avec la loi de Bragg afin de le comparer aux valeurs théoriques et d'étudier les éventuelles déformations du système cristallin (Tableau 11).

Selon le Tableau 11, les valeurs théoriques et expérimentales étant très proches, cela signifie que la maille n'a pas subi de contrainte et qu'il n'y a donc pas de déformation de la structure cristalline.

Pour le matériau monométallique d'iridium, les pics de diffraction observés ont mis en évidence une phase oxyde cristallisant dans une structure tétragonale ainsi qu'une phase métallique cristallisant dans un système à structure cubique. Dans ce cas les valeurs théoriques sont également similaires aux valeurs expérimentales, ce qui signifie que le réseau cristallin n'a pas subi de déformation. Il n'y a donc pas de dilatation ou de contraction de la structure cristalline.

		Paramètres de maille	Valeurs théoriques (Å)	Valeurs expérimentales (Å)
Catalyseur à base de ruthénium	RuO ₂	a	4,50	4,47
		c	3,10	3,10
Catalyseur à base d'iridium	IrO ₂	a	4,50	4,54
		c	3,15	3,14
	Ir	a	3,83	3,83

Tableau 11 : Valeurs des paramètres de maille théoriques et expérimentales de l'oxyde de ruthénium, de l'oxyde d'iridium et de l'iridium métallique.

L'étude du paramètre de maille des matériaux bimétalliques

Les pics de diffraction observés pour le matériau $\text{Ru}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}\text{O}_2$ sont ceux du ruthénium et de l'oxyde de ruthénium. Quant au matériau $\text{Ru}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}\text{O}_2$, les pics de diffraction observés sont ceux du ruthénium, de l'iridium métallique et de l'oxyde de ruthénium. Les paramètres de maille ont été calculés pour les structures hexagonale et tétragonale correspondant respectivement aux formes métalliques et oxyde du ruthénium. Les paramètres de la structure cubique caractéristique de l'iridium métallique ont également été calculés et sont présentés dans le Tableau 12. Pour ces deux composés métalliques les paramètres de maille hexagonale, tétragonale et cubique sont très proches de la valeur théorique. C'est également le cas des matériaux bimétalliques. Cela signifie qu'il n'y a pas de déformation de la maille et donc que les composés cristallisent séparément, sans qu'il y ait insertion d'un élément dans le système cristallin de l'oxyde de ruthénium. La maille ne subit pas de déformation : ni contraction, ni dilatation.

Cette étude, complémentaire de l'analyse par microscopie électronique à transmission, met en évidence la structure des métaux présents dans les poudres catalytiques, mais également de calculer la taille des nanoparticules ainsi que les paramètres de maille. Ces structures sont distinctes et il n'y a ni formation d'alliage, ni de structure avec insertion d'un élément dans la maille d'un autre composé.

Catalyseur		Paramètres de maille	Valeurs théorique (Å)	Valeurs expérimentales(Å)
$\text{Ru}_{80}\text{Ir}_{20}\text{O}_2$	RuO_2	a	4,50	4,48
		c	3,10	3,11
	Ru	a	2,70	2,70
		c	4,28	4,29
$\text{Ru}_{70}\text{Ir}_{30}\text{O}_2$	RuO_2	a	4,50	4,48
		c	3,10	3,11
	Ru	a	2,70	2,71
		c	4,28	4,30
	Ir	a	3,83	3,82

Tableau 12 : Valeurs des paramètres de maille théoriques et expérimentales de l'oxyde de ruthénium, de l'oxyde d'iridium et de l'iridium métallique.

5. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE BRUNAUER-EMMETT-TELLER

Les surfaces spécifiques des matériaux monométalliques, bimétalliques et trimétalliques ont été mesurées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) et sont présentées dans le Tableau 13. La surface obtenue pour l'oxyde d'iridium reste assez faible comparé aux autres compositions, la valeur de la surface spécifique augmente avec la teneur en iridium dans la composition du matériau. En revanche, les surfaces obtenues pour les matériaux trimétalliques dont le troisième métal est le titane ou l'étain, diminuent, ce qui pourrait d'ailleurs constituer un élément d'explication des performances des matériaux obtenues en caractérisation électrochimique.

Catalyseurs	Surface spécifique (m ² /g)
IrO₂	6,12
RuO₂	26,28
Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂	37,16
Ru_{0,80}Ir_{0,20}O₂	44,97
Ru_{0,70}Ir_{0,30}O₂	76,92
Ru_{0,85}Ir_{0,05}Ti_{0,10}O₂	10,25
Ru_{0,85}Ir_{0,10}Sn_{0,05}O₂	14,18

Tableau 13: Résultats des surfaces spécifiques des différents catalyseurs obtenus par BET.

LA METHODE DE SYNTHESE POLYOL

CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

a. Les catalyseurs monométalliques et bimétalliques : l'oxyde de ruthénium et le matériau bimétallique $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$

Les figures 32 et 33 montrent des images MET de l'oxyde de ruthénium obtenu par la méthode polyol. Les clichés mettent en évidence des tailles de nanomatériaux qui sont comprises entre 2 et 4 nm ; mais ces nanoparticules sont masquées par le solvant (voir Figure 32). Un traitement thermique a été effectué sur ces catalyseurs à base de ruthénium afin d'obtenir une poudre métallique exempte de solvant. La Figure 33 montre le matériau RuO_2 après calcination à 300 °C. La poudre catalytique qui en résulte, est faiblement dispersée ; le traitement thermique est certainement responsable de l'agglomération des nanomatériaux.

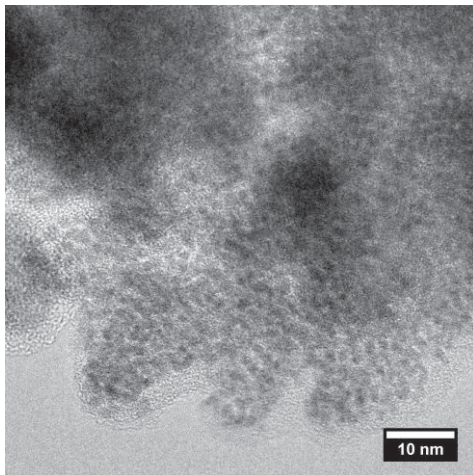


Figure 32 : nanomatériaux de RuO_2 obtenus après centrifugation

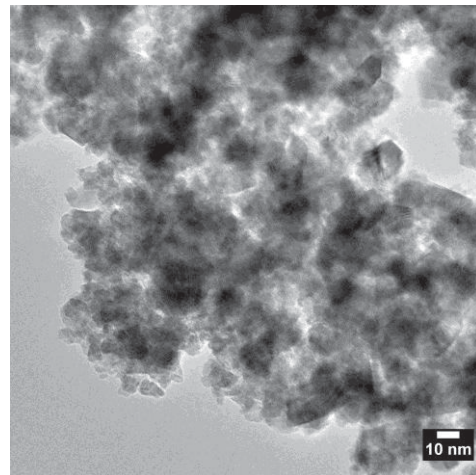


Figure 31 : nanomatériaux de RuO_2 obtenus après centrifugation suivie d'un traitement thermique

Le matériau $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ synthétisé par la méthode polyol présente également des tailles et des formes variables de particules, comme celles décrites pour la poudre de RuO_2 (**Figure 33**). Cette hétérogénéité est la conséquence du traitement thermique réalisé sur les matériaux dans le but d'éliminer le solvant organique. Les analyses réalisées par EDX ont montré une présence d'iridium à 8,14 %.

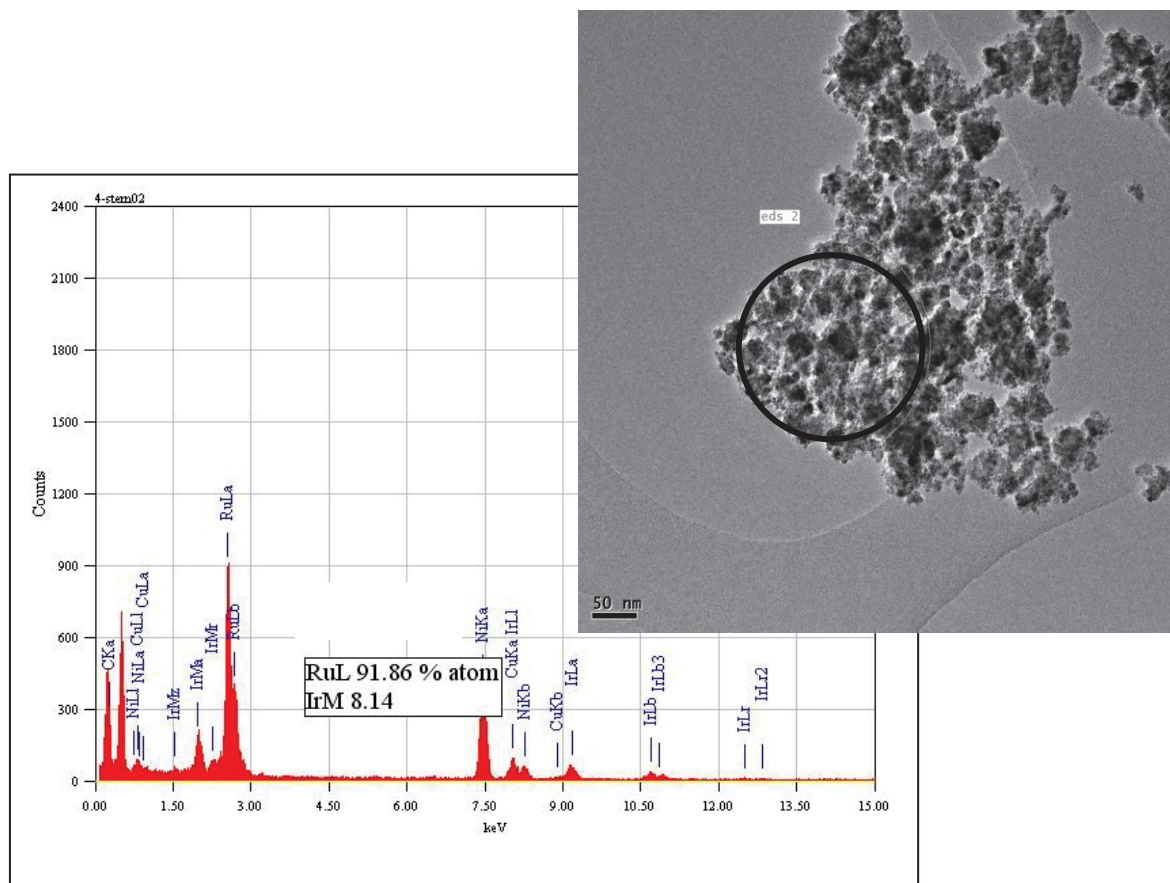


Figure 33 : Image MET et analyse par EDX du matériau catalytique $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$.

CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La Figure 35 présente une superposition des diffractogrammes du ruthénium et du matériau bimétallique $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$. Le spectre de diffraction des rayons X obtenu pour les catalyseurs à base de ruthénium présente les pics de diffraction principaux de l'oxyde de ruthénium. Les nanomatériaux obtenus sont bien sous forme oxyde comme souhaité. Pour le matériau bimétallique $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$, le diffractogramme montre les pics de diffraction de l'oxyde de ruthénium qui se superposent avec ceux de l'oxyde d'iridium. Ce phénomène a préalablement été expliqué dans l'étude des pics de diffraction obtenus pour les matériaux synthétisés par la méthode Pechini-Adams. Les pics de diffraction de l'iridium ne sont pas présents, mais de l'iridium métallique est détecté lors des analyses élémentaires EDX.

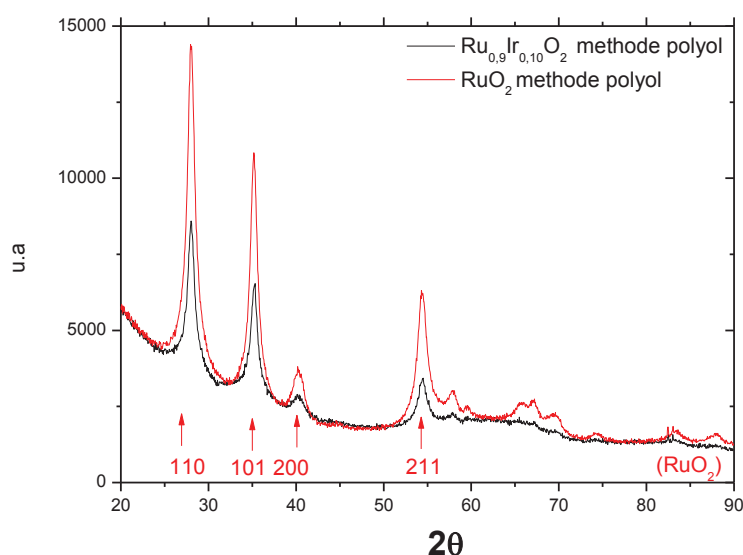


Figure 34 : Diffractogrammes des matériaux catalytiques $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ et RuO_2

EFFET DE LA METHODE DE SYNTHESE

La méthode de synthèse joue un rôle important dans l'obtention des nanomatériaux. En effet, des paramètres tels que la taille, la forme des nanoparticules et la nature métallique ou oxyde des matériaux obtenus dépendent de la méthode de synthèse.

Les matériaux $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et RuO_2 ont été synthétisés par deux méthodes. Les particules faiblement dispersées sont observées sur l'image du matériau $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ synthétisé par la méthode Pechini-Adams. En revanche, le matériau RuO_2 obtenu avec la méthode polyol, présenté sur la Figure 33 avant calcination, est bien dispersé mais le solvant est encore présent. Un traitement thermique à 300 °C permet d'éliminer le solvant mais dans ce cas l'agglomération des particules est observée. La diffraction des rayons X effectuée sur la poudre catalytique $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et RuO_2 synthétisé par la méthode Pechini-Adams et la méthode polyol révèle les pics de diffraction caractéristiques de l'oxyde de ruthénium et du ruthénium métallique (Figure 36).

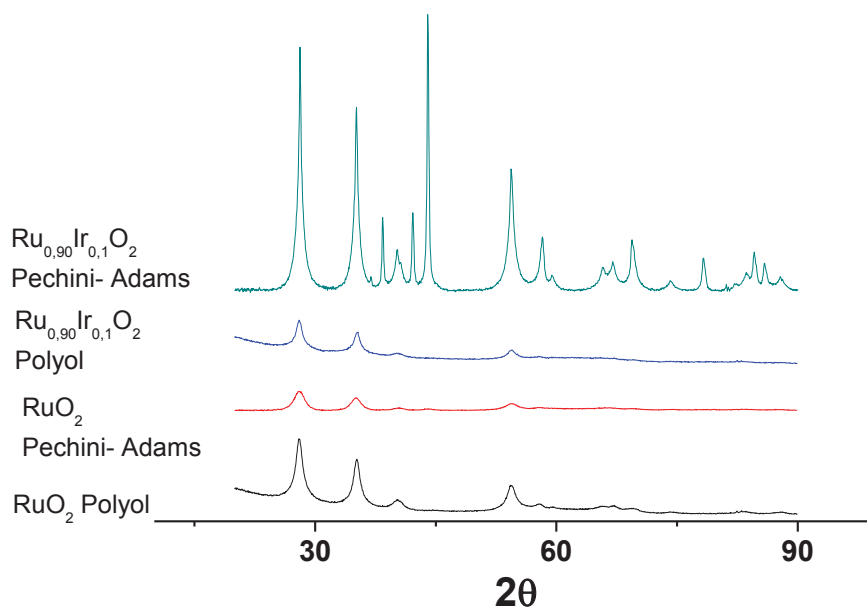


Figure 35 : Diffractogrammes des matériaux catalytiques $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et RuO_2 synthétisés par la méthode Pechini-Adams et la méthode Polyol.

Conclusion :

Les analyses effectuées par les méthodes physicochimiques ont permis de caractériser de façon complémentaire les nanomatériaux obtenus.

Les analyses EDX ont permis de déterminer la composition atomique expérimentale de chaque matériau synthétisé. L'écart de valeur avec la composition nominale a été expliqué grâce aux images de microscopie électronique en transmission. En effet, la faible dispersion des particules et la présence des agglomérats, affectent considérablement les valeurs des compositions atomiques.

Les nanomatériaux synthétisés par la méthode Pechini-Adams et la méthode polyol ont été observés par microscopie électronique en transmission. Les images obtenues pour les catalyseurs mono- et plurimétalliques montrent des particules de taille et de forme variables. Ces matériaux étant non supportés, la dispersion des particules est très faible sur l'ensemble des échantillons. Il n'est donc pas possible de réaliser un comptage de particules sur les clichés obtenus.

Les images MET montrent que le matériau monométallique de ruthénium contient en partie de l'oxyde et une phase métallique. Cette analyse a également mis en évidence la présence de l'oxyde d'iridium et de l'iridium métallique dans la poudre catalytique à base d'iridium.

Pour les matériaux bimétalliques, la phase majoritaire mise en évidence a été l'oxyde de ruthénium ; celui-ci n'a pas pu être distingué de l'oxyde d'iridium en raison des paramètres de maille trop proches. De l'oxyde de ruthénium a été identifié pour les trois catalyseurs bimétalliques étudiés.

Dans le cas des matériaux trimétalliques, l'oxyde de ruthénium, le ruthénium métallique et l'iridium métallique ont été détectés. A l'exception du tantale, le troisième métal (Ti, Sn et Nb) ajouté en faible teneur, soit en co-calcination, soit en calcination séparée, a également été identifié sous sa forme d'oxyde classique TiO_2 , SnO_2 ou sous la forme de Nb_2O_5 pour le niobium.

En complément des précédentes analyses, la diffraction des rayons X a permis d'identifier les éléments présents dans chaque composition étudiée. Elle a notamment permis de calculer la taille des particules et les paramètres de maille pour en déterminer les paramètres structuraux. Elle a permis de détecter l'oxyde de ruthénium ainsi que du ruthénium métallique sur toutes les compositions étudiées ; seul le catalyseur à base de ruthénium présente uniquement la forme oxyde. L'iridium métallique n'a été détecté que pour la composition $\text{Ru}_{0,70}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$. La poudre à base d'iridium présente une phase oxyde et une phase métallique.

Les matériaux trimétalliques présentent quant à eux de l'oxyde de ruthénium, du ruthénium métallique ainsi qu'un troisième métal en phase oxyde : SnO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 . Seul le titane n'a pas pu être détecté par DRX.

L'analyse BET a permis d'avoir les surfaces spécifiques des matériaux étudiés. Les catalyseurs monométalliques et trimétalliques présentent de faibles surfaces spécifiques, alors que les matériaux bimétalliques présentent des valeurs plus importantes. Ces faibles valeurs sont probablement dues aux agglomérats et à une faible dispersion des nanomatériaux étudiés, comme cela a été observé sur les images de microscopie électronique en transmission.

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur les résines de ruthénium, d'iridium, de tantale, de titane, d'étain et de niobium a montré une perte progressive des solvants organiques tout au long de la calcination de façon identique pour les métaux étudiés. L'analyse thermique différentielle effectuée sur les métaux a permis de mettre en évidence un pic exothermique pour chaque résine. La formation des oxydes, ou une restructuration de ceux-ci, expliquerait la présence de ce pic exothermique. En effet, lorsque l'analyse des résines de ruthénium et d'iridium est réitérée sous un flux d'argon, ce pic n'apparaît plus, ce qui confirme la combustion du carbone organique.

Le

Tableau 14 rassemble les résultats obtenus lors de la caractérisation physique des catalyseurs envisagés pour la réaction d'oxydation de la molécule d'eau.

	Composition expérimentale en EDX	Taille de particule en TEM (nm)	Taille de particule en DRX (nm)
RuO_2	—	2 - 20	10
IrO_2	—	6 - 10	7 - 27
$\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$	93 : 7	10 - 130	43 - 87
$\text{Ru}_{0,80}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$	74 : 26	3 - 30	20 – 60
$\text{Ru}_{0,70}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$	79 : 21	9 - 30	20 – 50
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$	75 : 15 : 10	5 - 150	48 - 90
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$	87 : 6 : 7	10 - 105	44 - 69
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$	87 : 6 : 7	10 - 250	60 - 133
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2$	94 : 6 : 0	50 - 250	52 - 120

Tableau 14 : taille de particules et composition expérimentale des matériaux

CHAPITRE 4 : ETUDE ELECTROCHIMIQUE EN ACTIVITE ET STABILITE DES MATERIAUX ANODIQUES EN VUE D'UNE APPLICATION EN ELECTROLYSEUR

4 Etude électrochimique des matériaux anodiques synthétisés en vue d'une application en électrolyseur.

Ce chapitre concerne la caractérisation électrochimique des matériaux anodiques de taille nanométrique obtenus par la méthode Pechini-Adams et la méthode polyol. Les méthodes électrochimiques envisagés sont notamment la polarisation, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie et la voltammétrie cyclique. Cette étude a mis en évidence les meilleures compositions catalytiques pour l'activation anodique de la molécule d'eau grâce à l'analyse des surtensions, des densités de courant, des tensions de cellule et des tests de stabilité.

Différents paramètres tels que la température et la quantité de matériau catalytique déposée ont été étudiés. Pour compléter cette étude, des tests de dégradation de l'encre au cours du temps ont également été effectués. Ensuite les catalyseurs les plus actifs ont été testés en cellule complète d'électrolyse de type PEM (5 cm²) au CEA sous la direction de Nicolas Guillet et Eric Mayousse.

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES MATERIAUX SYNTHETISES PAR LA METHODE PECHINI-ADAMS

La caractérisation électrochimique a d'abord été réalisée sur les catalyseurs mono et bimétalliques de composition $Ru_xIr_{(1-x)}O_2$ dont la valeur de x est comprise entre $0 < x < 1$. L'effet de l'ajout de tantale, de titane, de niobium ou d'étain sur les performances électrochimiques a été étudié pour la préparation de catalyseurs trimétalliques à base de ruthénium et d'iridium.

CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES MATERIAUX MONOMETALLIQUES ET BIMETALLIQUES.

Avant de réaliser les tests électrochimiques, les catalyseurs synthétisés par la méthode Pechini-Adams sont finement broyés et ajoutés (4 mg de catalyseur) à un mélange composé d'eau (725 μ L) et de Nafion[®] (114 μ L). Cette encre est placée au bain ultrasons afin d'homogénéiser la poudre dans le mélange.

a. Etude de la quantité de catalyseur à déposer pour la caractérisation électrochimique

La quantité de catalyseur à déposer sur l'embout d'or (0,196 cm^2 de surface géométrique) pour la caractérisation électrochimique a été le premier paramètre étudié. Les courbes de polarisation obtenues présentent toutes la même forme et peuvent être divisées en plusieurs parties (Figure 36). Jusqu'à environ 1,45 V vs. ERH, un courant négligeable est observé car la réaction de production de l'oxygène n'a pas encore lieu. Après cette valeur, selon les propriétés électrocatalytiques du matériau, la réaction de dégagement de l'oxygène débute. Pour des potentiels anodiques plus élevés, il y a une augmentation de la densité de courant et un dégagement d'oxygène sous forme de bulles qui entraîne une inaccessibilité partielle du catalyseur déposé sur l'embout d'or ce qui se caractérise par une courbe « bruitée ». La Figure 36 montre clairement que la densité de courant est dépendante de la quantité déposée. Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** regroupe les valeurs des densités de courant relevées pour un potentiel de 1,6 V vs. ERH, pour les quantités de 5, 10, 15 et 20 μ L qui respectivement correspondent à 121, 242, 363 et 484 $\mu g.cm^{-2}$ de catalyseur.

Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** met en évidence la présence d'une quantité optimale (15 μL) qui permet d'obtenir le courant maximum. Par conséquent cette quantité de 15 μL a été retenue pour effectuer l'ensemble des tests électrochimiques présentés dans ce travail.

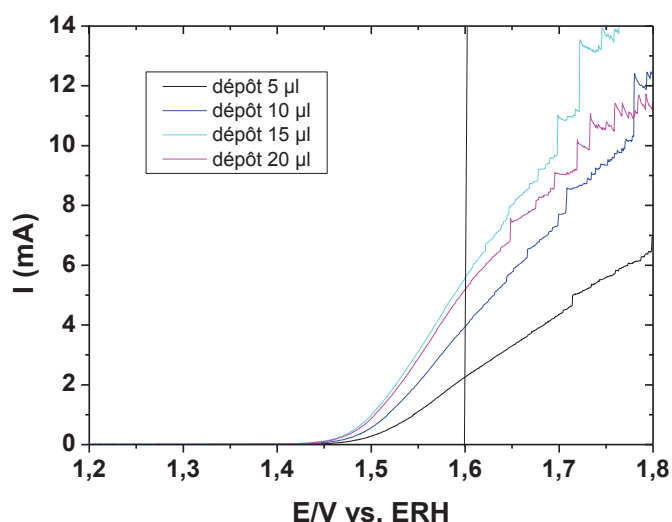


Figure 36 : Voltammétrie linéaire pour l'étude de la quantité optimale de matière à déposer sur l'électrode et en milieu H_2SO_4 0,5 M ; $v= 5 \text{ mV.s}^{-1}$

Quantité déposée	Valeur du courant (mA) à 1,6 V vs. ERH
5 μL	2,25
10 μL	3,94
15 μL	5,60
20 μL	5,18

Tableau 15 : Comparaison du courant obtenu à un potentiel de 1,6 V vs. ERH pour les différentes quantités d'encre déposées.

b. Tests de reproductibilité sur les matériaux catalytiques $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$

Une série de tests de reproductibilité a été réalisée sur les différentes compositions en ruthénium et en iridium. L'encre préparée a été testée plusieurs fois en renouvelant le dépôt sur l'embout d'or qui a été séché sous azote. La superposition des courbes observées d'une part pour le catalyseur $\text{Ru}_{0,20}\text{Ir}_{0,80}\text{O}_2$ et d'autre part pour IrO_2 montre que 15 μL de dépôt permet d'obtenir des résultats reproductibles (Figure 37). Les résultats obtenus pour

les autres compositions sont donnés dans l'annexe (Figure et Figure) et confirment la reproductibilité des mesures pour l'ensemble des catalyseurs.

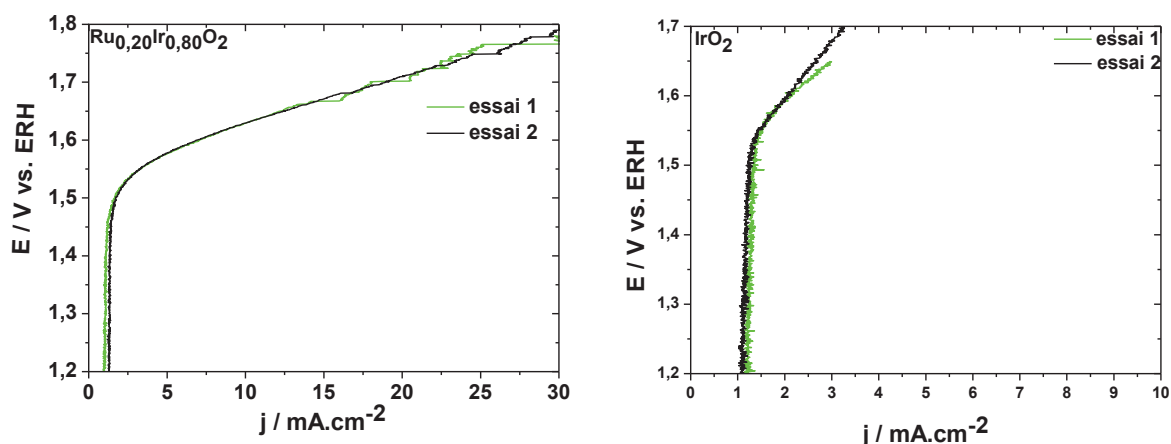


Figure 37 : Etude de reproductibilité des courbes de polarisation sur les catalyseurs $\text{Ru}_{0,20}\text{Ir}_{0,80}\text{O}_2$ et IrO_2 pour $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ et en milieu H_2SO_4 0,5 M

c. Comparaison des performances électrochimiques des catalyseurs $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$

Courbes de polarisation

Les performances électrochimiques des différentes compositions de catalyseurs $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ ont été mesurées par la polarisation des matériaux d'électrode (Figure). La composition permettant d'obtenir la surtension la plus faible et les densités de courant les plus élevées correspond au catalyseur ayant la plus grande activité électrochimique pour la production d'oxygène. Selon ces critères les différentes compositions peuvent être regroupées et classées selon une activité électrochimique croissante :

- Un premier groupe comprend les matériaux IrO_2 et $\text{Ru}_{0,1}\text{Ir}_{0,9}\text{O}_2$. Ces deux compositions présentent une forte surtension et une faible densité de courant pour la réaction de décomposition de l'eau. En comparaison aux autres compositions, l'oxyde d'iridium permet l'activation de la molécule d'eau à des potentiels très élevés.
- Le second groupe comporte une majorité des catalyseurs testés : le $\text{Ru}_{0,2}\text{Ir}_{0,8}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,3}\text{Ir}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,4}\text{Ir}_{0,6}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,6}\text{Ir}_{0,4}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$. Ces oxydes obtenus avec différentes compositions en iridium et en ruthénium ont des surtensions et des densités de courant qui varient de façon assez importante.
- Enfin, les matériaux d'électrode RuO_2 et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ ont les surtensions les plus faibles et suscitent donc le plus d'intérêt. Toutefois pour le catalyseur monométallique RuO_2 , la densité de courant à partir de 1,56 V vs. ERH, n'évolue plus selon une forme exponentielle, ce qui peut s'expliquer par le décollement partiel du catalyseur de l'embout

d'or. Le composé qui a l'activité électrochimique la plus élevée est donc le $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. En effet, cette composition permet d'obtenir des densités de courant avec une surtension intéressante, tant au niveau de l'activité à l'égard de la réaction de production de l'oxygène qu'au niveau de la stabilité.

Les résultats obtenus permettent d'établir le classement des catalyseurs synthétisés avec la méthode de Pechini-Adams des plus actifs aux moins actifs pour la réaction de production de l'oxygène, soit :

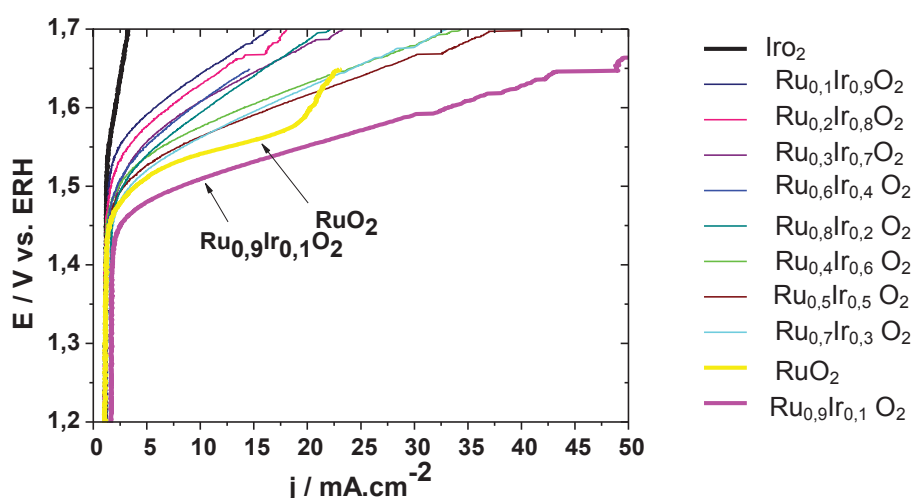
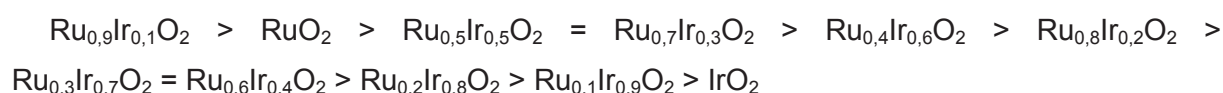


Figure 39 : Voltammétrie linéaire sur des matériaux d'électrode à base de ruthénium et d'iridium $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$ en milieu 0,5 M H_2SO_4 ; $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

La densité de courant à un potentiel de 1,6 V vs. ERH, ainsi que le potentiel du début de la réaction de production de l'oxygène débute, sont répertoriés dans le Tableau 16.

Matériaux	Densité de courant (mA.cm^{-2}) à 1,6 V vs. ERH	Potentiel de début de réaction de production de l'oxygène (V vs. ERH)
RuO_2	21	1,47
$\text{Ru}_{0,1}\text{Ir}_{0,9}\text{O}_2$	5,8	1,54
$\text{Ru}_{0,2}\text{Ir}_{0,8}\text{O}_2$	7,2	1,53
$\text{Ru}_{0,3}\text{Ir}_{0,7}\text{O}_2$	9,0	1,51
$\text{Ru}_{0,4}\text{Ir}_{0,6}\text{O}_2$	14,6	1,51
$\text{Ru}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}\text{O}_2$	17	1,51
$\text{Ru}_{0,6}\text{Ir}_{0,4}\text{O}_2$	9,0	1,51
$\text{Ru}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$	16	1,51
$\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}\text{O}_2$	11	1,51
$\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$	36	1,45
IrO_2	2	1,60

Tableau 16 : Valeurs des densités de courant pour un potentiel de 1,6 V vs. ERH et le potentiel de début de formation d'oxygène sur les matériaux d'électrode à base de ruthénium et d'iridium $\text{Ru}_x\text{Ir}_{(1-x)}\text{O}_2$

La composition $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ utilisée comme électrode donne la surtension la plus faible (début de réaction à 1,45 V vs. ERH) et la densité de courant la plus élevée pour un potentiel donné. La présence d'une faible quantité d'iridium permet de stabiliser le ruthénium et d'améliorer les performances de celui-ci. De plus, la caractérisation par microscopie électronique à transmission et les analyses EDX ont permis de mettre en évidence une bonne dispersion de l'iridium dans l'échantillon qui pourrait expliquer les performances électrochimiques obtenues. L'ajout d'une faible quantité d'iridium bien dispersée a donc un effet promoteur sur l'activité du ruthénium.

Etude de l'activité des matériaux par Chronoampérométrie et Chronopotentiométrie

La chronoampérométrie et la chronopotentiométrie sont deux méthodes permettant de polariser les matériaux d'électrode à un potentiel ou à un courant constant. Différentes compositions ont fait l'objet de cette étude.

Pour un potentiel de 1,6 V vs. ERH, l'oxyde d'iridium ainsi que l'oxyde de ruthénium présentent tous deux une densité de courant assez faible et un comportement stable dans le temps (**Figure 38**). En revanche, pour 1,8 V vs. ERH, l'oxyde d'iridium présente au départ une densité de courant de 20 mA.cm^{-2} qui diminue fortement pour se stabiliser finalement à 6 mA.cm^{-2} au bout de 30 min. Pour le matériau d'oxyde de ruthénium, la valeur de la densité de courant décroît progressivement au cours du temps pour et atteint 40 mA.cm^{-2} au bout de 30 min.

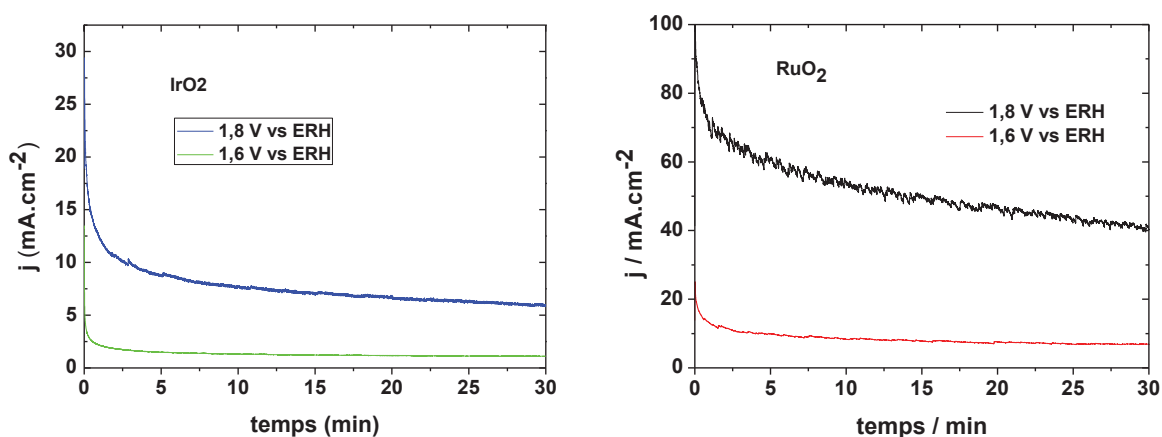


Figure 38 : Etude chronoampérométrique à 1,6 V et à 1,8 V vs. ERH sur les catalyseurs IrO_2 et RuO_2 , en milieu H_2SO_4 0,5 M ;

L'étude chronoampérométrique a également été effectuée sur le catalyseur $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ (Figure 39). Pour les chronoampérométries réalisées à 1,5 V et 1,6 V vs. ERH, les densités de courant sont faibles. En revanche, pour les potentiels 1,7 V et 1,8 V vs. ERH, la densité de courant est importante au début puis décroît assez brusquement. C'est notamment le cas pour le potentiel de 1,8 V vs. ERH où une chute brusque de la densité de courant est observée à 12 minutes ce qui correspond au décolllement du catalyseur de l'embout d'or.

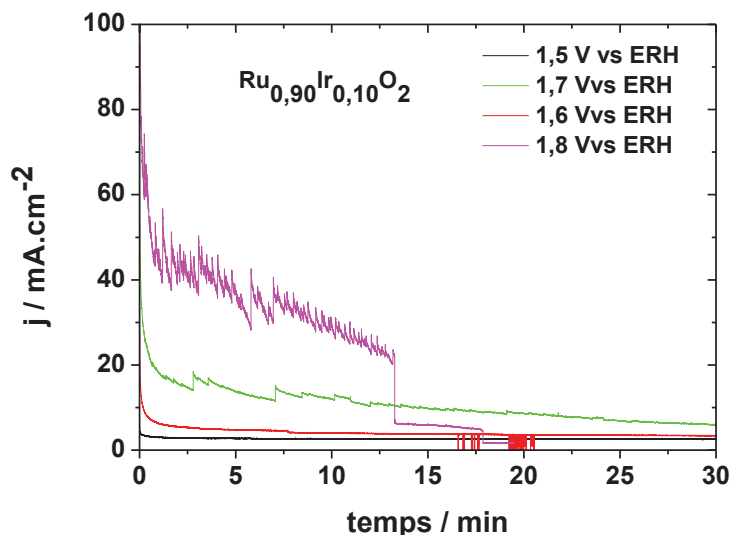


Figure 39 : Courbes de polarisation du matériau d'électrode $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ à 1,5 , 1,6 , 1,7 et 1,8 V vs. ERH en milieu H_2SO_4 0,5 M

Cette étude chronoampérométrique a permis de classer les catalyseurs du plus stable au moins stable : IrO_2 , RuO_2 et $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$.

Toutefois, il faut nuancer les résultats obtenus avec $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ car ces derniers ont été obtenus avec un dispositif pour lequel l'électrode de travail est positionnée horizontalement (ce qui ne facilite pas l'évacuation des bulles d'oxygène).

La chronopotentiométrie a donc été envisagée afin de déterminer la stabilité des catalyseurs monométalliques pour différents courants appliqués à l'électrode de travail (1 et 3 mA.cm^{-2}). Les expériences de chronopotentiométrie ont été réalisées avec un dépôt d'oxyde de ruthénium ou d'oxyde d'iridium sur une électrode de plaque d'or de 1 cm^2 positionnée verticalement qui permet une meilleure évacuation des bulles de gaz formées (Figure 40). Dans le cas de l'oxyde de ruthénium, les réponses obtenues en potentiel sont constantes dans le temps et atteignent respectivement 1,44 et 1,47 V vs. ERH. Pour l'oxyde d'iridium les valeurs obtenues augmentent légèrement au cours du temps pour se stabiliser autour de 1,63 et 1,78 V vs. ERH.

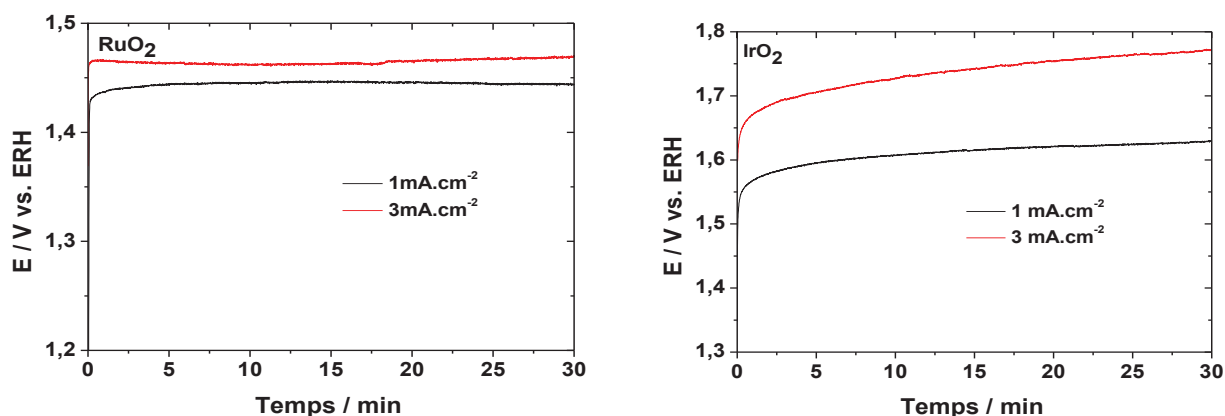


Figure 40 : Courbes de polarisation des matériaux IrO_2 et RuO_2 à 1 mA et 3 mA en milieu H_2SO_4 0,5 M

Les catalyseurs bimétalliques $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}\text{O}_2$ ont été également étudiés en chronopotentiométrie avec des courants de 1 mA, 2 mA et 3 mA imposés sur une surface géométrique de $0,196 \text{ cm}^2$. Quel que soit le courant imposé, la surtension la plus faible est obtenue avec la composition $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ comparée à celle de $\text{Ru}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}\text{O}_2$. Lorsqu'un courant de 3 mA est imposé pour ces deux compositions, la valeur du potentiel augmente très rapidement pour le composé $\text{Ru}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}\text{O}_2$. Toutefois pour les deux compositions, la formation de bulles d'oxygène provoque une inaccessibilité partielle de l'encre d'où l'apparition de signal « bruité ».

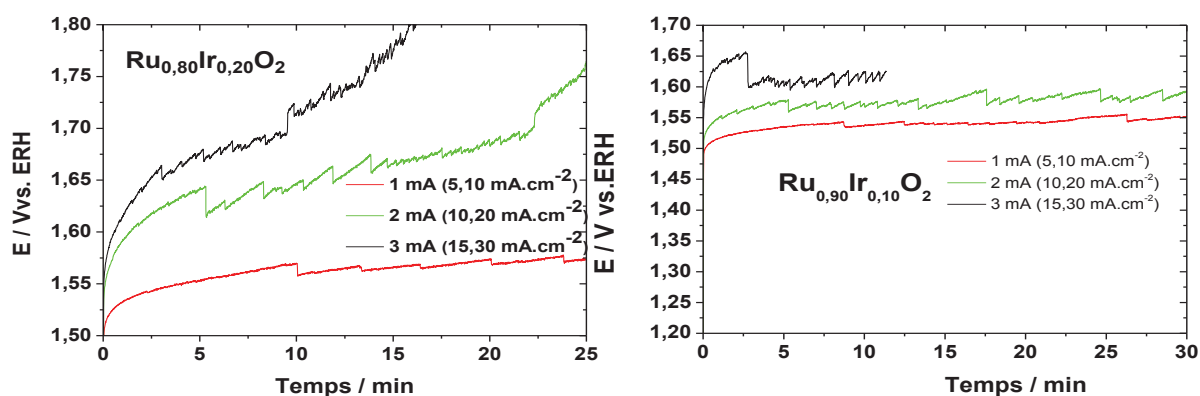


Figure 41 : Courbes de polarisation des matériaux $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}\text{O}_2$ à 1 mA, 2 mA et 3 mA en milieu H_2SO_4 0,5 M

Malgré les conditions expérimentales différentes mises en œuvre pour les catalyseurs monométalliques et bimétalliques, on peut noter que les catalyseurs de composition

$\text{Ru}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ ont un potentiel d'activation, respectivement à 1.51 V vs. ERH et un potentiel de 1,52 V vs. ERH pour une densité de courant de 5,1 mA.cm⁻².

CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES CATALYSEURS TRIMETALLIQUES

Afin d'améliorer les performances électrochimiques et de diminuer les coûts des matériaux anodiques, la synthèse de catalyseurs trimétalliques a été envisagée avec la méthode de synthèse Pechini-Adams. Les éléments de base des catalyseurs restent le ruthénium et l'iridium auxquels un troisième métal a été ajouté : par exemple le titane, le tantale, l'étain ou le niobium.

Les catalyseurs trimétalliques ont été obtenus selon deux méthodes de calcination : la co-calcination (calcination simultanée des trois résines) et une calcination préalable du troisième métal (calcination du 3^{ème} métal, ajout des résines de Ir et Ru, puis calcination).

a. Préparation des catalyseurs $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ et $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$ par co-calcination

Les résines des trois métaux Ru, Ir, et Sn ou Ti, ont été mélangées puis calcinées sous oxygène. De faibles quantités de la résine du troisième métal ont été ajoutées à celles du ruthénium et de l'iridium afin de déterminer l'effet de l'ajout de ce troisième métal.

Dans le cas de l'étain, trois compositions ont été considérées : $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$. Après polarisation, la composition chimique la plus prometteuse est $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ car elle catalyse la réaction de décomposition de la molécule d'eau dès 1,46 V vs. ERH et présente donc une surtension faible (Figure 42).

Trois compositions ont été synthétisées pour le catalyseur à base de titane : $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$. La composition chimique la plus intéressante est le $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ car la production de O_2 a lieu dès 1,50 V vs. ERH avec une surtension faible. Elle présente donc la surtension la plus faible. En effet, à un potentiel de 1,6 V vs. ERH, la densité de courant correspondante est plus élevée (Figure 42).

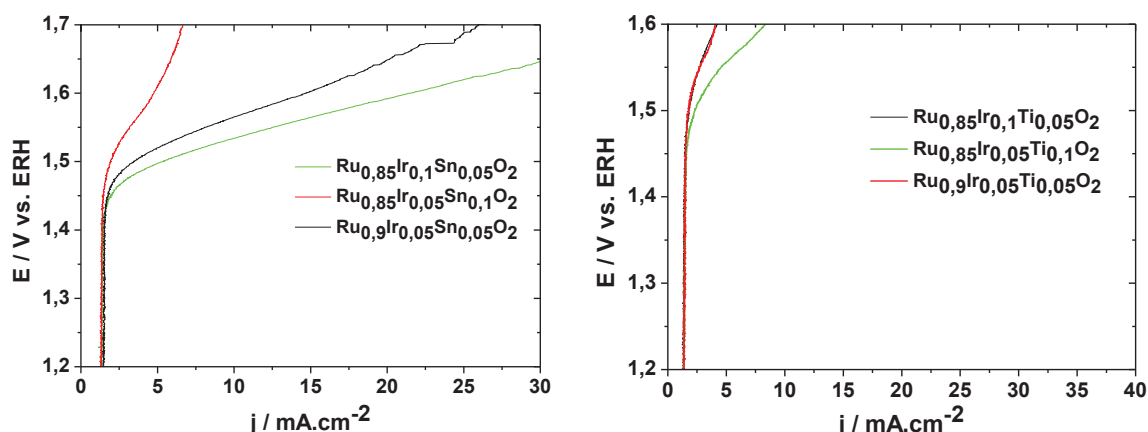


Figure 42 : Voltammétrie linéaire sur $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ et $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$ en milieu H_2SO_4 0,5 M ; $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

Les résultats obtenus dans le cas de la co-calcination pour la préparation de trimétalliques composés de ruthénium, d'iridium, d'étain ou de titane sont regroupés dans le Tableau 17. Le trimétallique de composition $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ permet d'obtenir à densité de courant élevée la surtension la plus faible.

Matériaux	Densité de courant (mA.cm^{-2}) à 1,6 V vs. ERH	Potentiel de début de réaction de production de l'oxygène
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$	22,44	1,46
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$	4,84	1,47
$\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$	14,7	1,47
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$	4,05	1,52
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$	8,28	1,50
$\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_2$	4,05	1,52

Tableau 17 : Densités de courant à 1,6 V vs. ERH et le potentiel de début de formation d'oxygène pour différents matériaux $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ et $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$

Les caractérisations électrochimiques par chronoampérométrie ont également été réalisées sur les catalyseurs trimétalliques $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ obtenus par co-calcination. A 1,5 V vs. ERH une densité de courant relativement faible est obtenue, mais se stabilise assez rapidement autour de 1 mA.cm^{-2} pour ces deux matériaux. Lorsque le potentiel imposé est de 1,6 V vs. ERH, la densité de courant se stabilise autour de 5 mA.cm^{-2} , mais, dans le temps la formation et l'accumulation des bulles conduisent à un signal bruité (Figure 43).

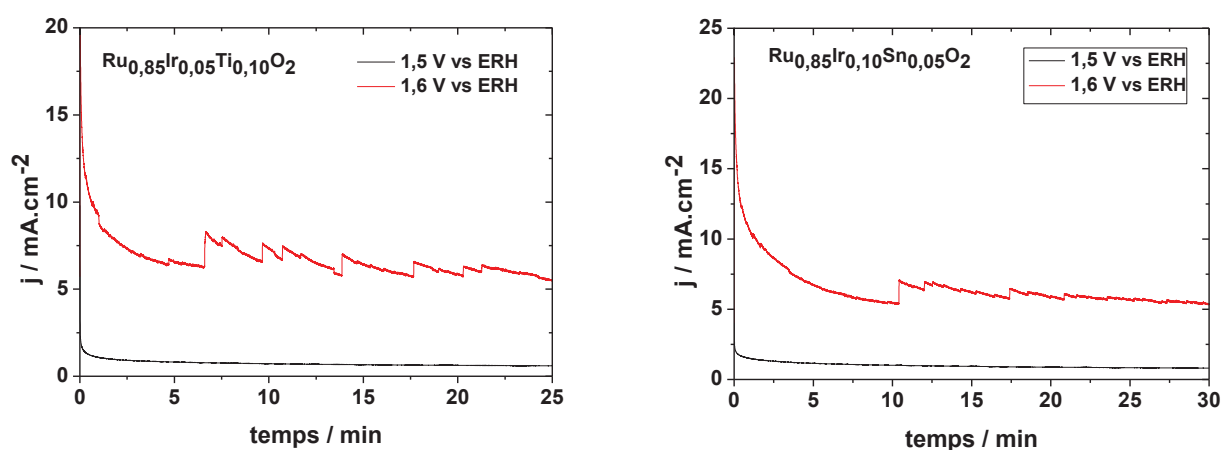


Figure 43 : Courbes de polarisation des matériaux $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ à 1,5 V et 1,6 V vs. ERH et en milieu H_2SO_4 0,5 M

En chronopotentiométrie à 1 mA et 2 mA, les deux catalyseurs trimétalliques à base d'étain ou de titane, les expériences de montrent une augmentation rapide du potentiel (Figure 46). Ce phénomène s'explique par la production importante de O_2 qui conduit au décollement du catalyseur de l'embout d'or.

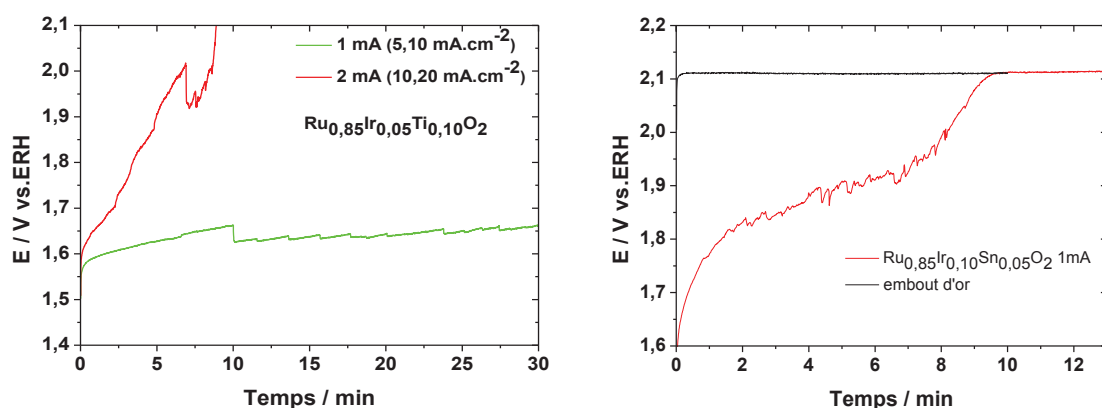


Figure 44 : Courbes de polarisation des matériaux $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$, et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$, à 1 mA et 2 mA et en milieu H_2SO_4 0,5 M

b. Étude électrochimique des catalyseurs : $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ et $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Nb}_z\text{O}_2$.

Les matériaux ont été synthétisés par la deuxième méthode qui consiste à ajouter le troisième métal préalablement calciné au mélange des résines d'iridium et de ruthénium. Les courbes de polarisation présentées sur la Figure 45 ont permis de déterminer les compositions des matériaux les plus actifs qui sont $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$. Les valeurs des densités de courant pour un potentiel de 1,6 V vs. ERH et potentiel de début de formation d'oxygène pour ces composés sont présentées dans le Tableau 18.

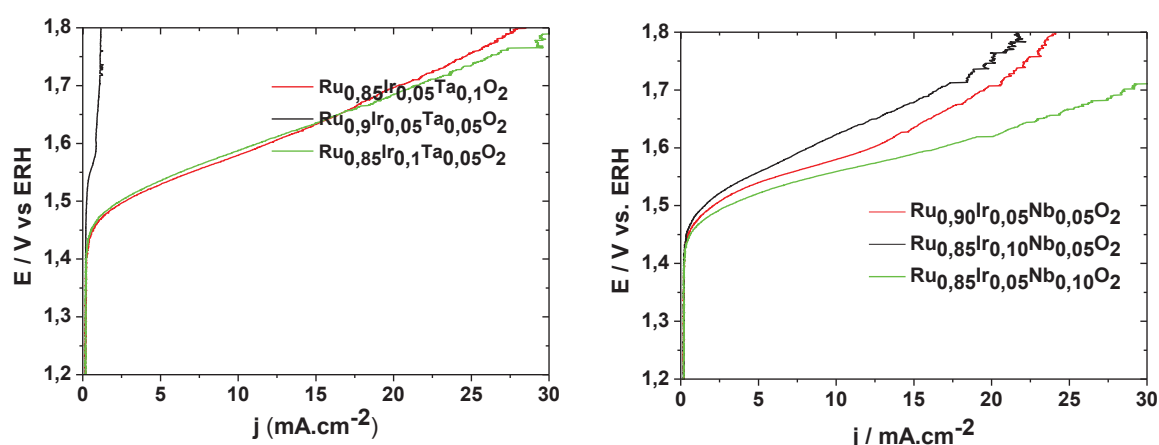


Figure 45 : Voltammétrie linéaire sur les matériaux $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ et $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Nb}_z\text{O}_2$ enregistrée à $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ et en milieu H_2SO_4 0,5 M

Matériaux	Densité de courant (mA.cm^{-2}) à 1,6 V vs ERH	Potentiel de début de réaction de production de l'oxygène (V vs ERH)
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_2$	8,6	1,49
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$	17,6	1,47
$\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_2$	12	1,48
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_2$	11	1,46
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$	12	1,46
$\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_2$	1	1,54

Tableau 18 : Densités de courant à 1,6 V vs. ERH et le potentiel de début de formation d'oxygène pour les matériaux $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ et $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Nb}_z\text{O}_2$.

Les potentiels de 1,5 V, 1,6 V et 1,7 V vs. ERH ont été imposés aux matériaux d'électrode $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2$ (Figure 46). Les densités de courant sont faibles mais stables dans le temps pour ces trois valeurs de potentiel. A 1,7 V vs. ERH,

l'adhérence du catalyseur sur l'embout d'or reste très fragile ; de plus, la formation de bulles d'oxygène augmente cette fragilité jusqu'au décollement du catalyseur de l'embout d'or.

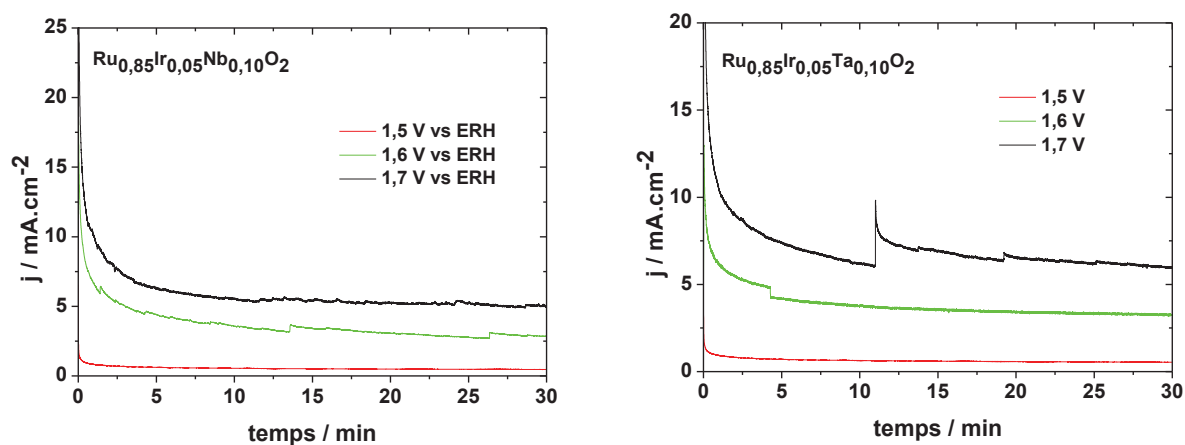


Figure 46 : Courbes de polarisation des matériaux $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2$ à 1,5 V, 1,6 V et 1,7 V vs. ERH en milieu H_2SO_4 0,5 M

Dans le cas de l'encre catalytique composée de $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$, pour un courant de 1 mA, la réponse en tension est stable, notamment de 1,6 V vs. ERH pendant 30 min. Quant aux courants de 2 mA et 3 mA, la valeur du potentiel augmente assez rapidement au cours du temps (Figure 49). Cela s'explique par une forte production de O_2 conduisant au décollement de l'encre catalytique.

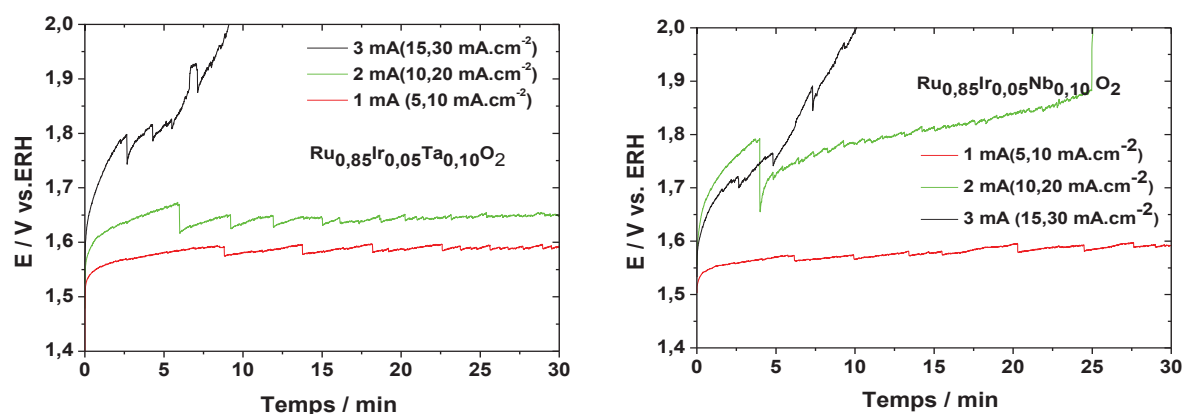


Figure 49 : Courbes de polarisation des matériaux $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2$ à 1 mA, 2 mA et 3 mA en milieu H_2SO_4 0,5 M

Le Tableau 19 regroupe les valeurs obtenues pour l'ensemble des catalyseurs trimétalliques. Les valeurs de potentiel sont influencées par la composition et la nature du matériau étudié pour les différents courants imposés. Les valeurs obtenues permettent de proposer un classement des trimétalliques de la manière suivante : $\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2 = \text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2 > \text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2 > \text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$.

	Potentiel d'électrode (V vs. ERH)			
Courant appliqué	$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2$ après 30 minutes	$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$ après 30 minutes	$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ après 15 minutes	$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ après 30 minutes
1 mA	1,60	1,60	2, 1	1,65
2 mA	1,65	2 (dès 10 minutes)		2,1 (dès 8 minutes)
3 mA	1,9 (dès 9 minutes)	2		

Tableau 19 : Potentiels obtenus sur des matériaux d'électrode à 1 mA, 2 mA et 3 mA.

COMPARAISON DE L'ACTIVITE ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS BIMETALLIQUES ET TRIMETALLIQUES

Différents matériaux bi et trimétalliques ont été comparés pour en déduire le plus actif pour la production d'oxygène. La Figure 47 montre que la composition $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ reste celle qui présente une faible surtension à des densités de courant élevées. Les performances obtenues sont répertoriées dans le Tableau 20.

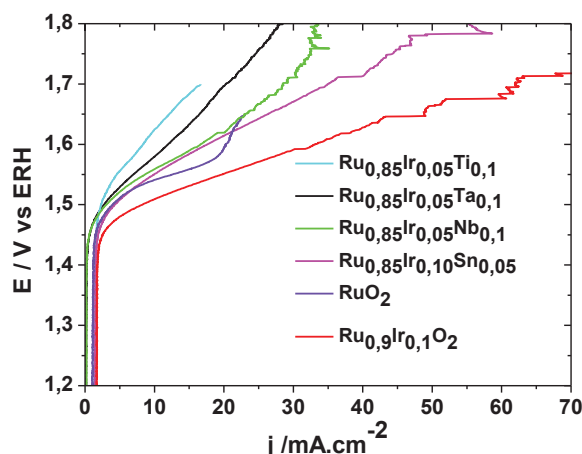


Figure 47 : Voltammétrie linéaire sur différents matériaux d'électrode en milieu H_2SO_4 0,5 M et à 5 mV.s^{-1}

Les courbes obtenues en chronoampérométrie pour les différents catalyseurs ont été comparées pour un potentiel de 1,6 V vs. ERH (Figure 48). La composition présentant la densité de courant la plus élevée au bout de 30 min d'expérience est le RuO_2 avec une valeur de 7 mA.cm^{-2} . En revanche, la valeur de la densité de courant diminue continuellement, ce qui prouve son instabilité dans le temps.

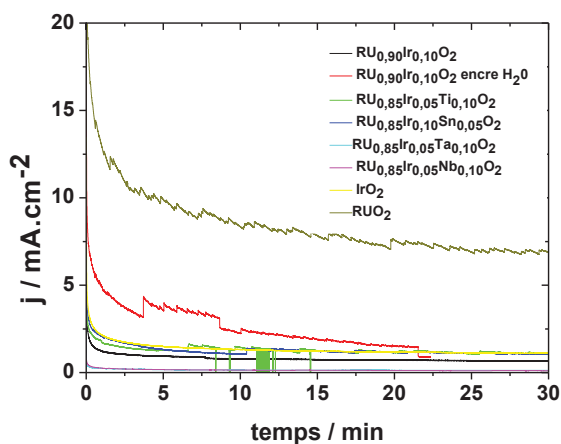


Figure 48 : Courbes de polarisation des différents matériaux d'électrode en milieu H_2SO_4 0,5 M à 1,6 V vs. ERH.

Matériaux	Densité de courant (mA.cm ⁻²) à 1,6 V vs. ERH	Potentiel de début de réaction de production de l'oxygène (V vs. ERH)
Ru _{0,85} Ir _{0,10} Sn _{0,05} O ₂	22,44	1,46
Ru _{0,85} Ir _{0,05} Ti _{0,1} O ₂	8,28	1,50
Ru _{0,85} Ir _{0,05} Ta _{0,1} O ₂	12	1,46
Ru _{0,85} Ir _{0,05} Nb _{0,1} O ₂	17,6	1,47
RuO ₂	21	1,47
Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂	36	1,45

Tableau 20 : Densités de courant à 1,6 V vs. ERH et le potentiel de début de formation d'oxygène pour différents matériaux d'électrode.

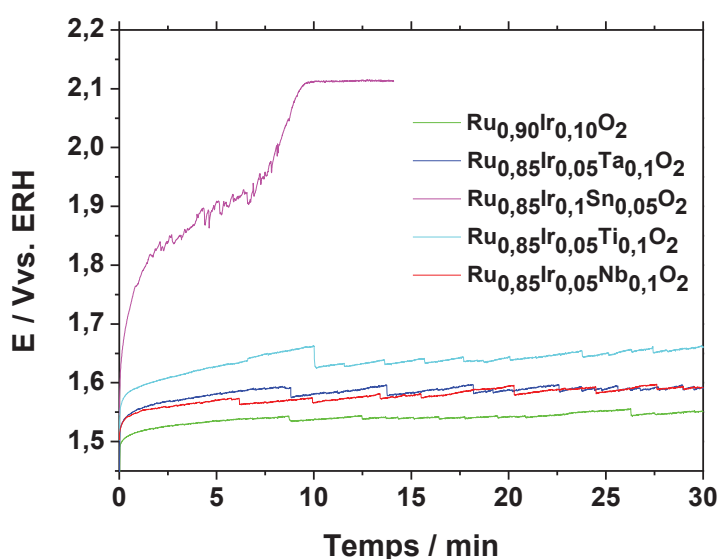


Figure 49 : Courbes de polarisation de matériaux d'électrode bi et trimétalliques à 1 mA en milieu H₂SO₄ 0,5 M

A vu des surtension obtenues sur les différents matériaux d'électrode, le catalyseur Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂ demeure le plus actif vis-à-vis de la réaction de décomposition de la molécule d'eau. Il est possible de classer ces différentes compositions de matériaux, de la surtension la plus faible à la plus élevée :



Dans le cas du matériau trimétallique comportant de l'étain, le catalyseur s'est décollé de l'embout après 10 minutes d'expérience.

PREPARATION DES MATERIAUX TRIMETALLIQUES PAR MELANGE DES POUDRES CATALYTIQUES.

Une autre méthode de préparation des trimétalliques a été mise en œuvre dans le but d'utiliser le troisième métal comme support. Pour cela, l'oxyde du troisième métal a été préalablement préparé par un traitement thermique, puis la poudre catalytique récupérée a été mélangée à celle du catalyseur $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ calciné séparément. Plus précisément, 60 % en masse du troisième métal ont été ajoutés en tant que support à 40 % en masse de $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$. Cette étude a été réalisée pour le tantale, le titane, l'étain, le niobium.

Les courbes de polarisation de ces matériaux sont regroupées sur la Figure 50. Il est observé que cette méthode préparation des catalyseurs n'a pas d'effet promoteur sur l'activité électrochimique. Le meilleur matériau d'électrode demeure $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$.

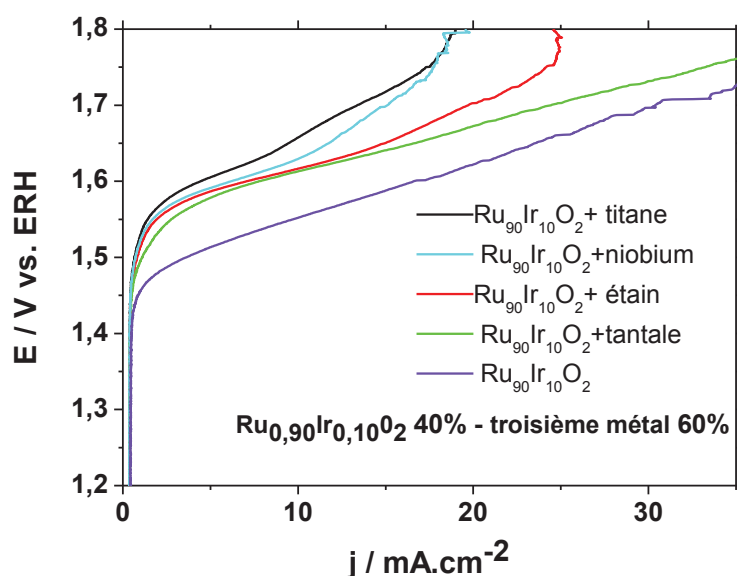


Figure 50 : Voltammétrie linéaire en milieu 0,5 M H_2SO_4 sur différents matériaux obtenus par le mélange de poudres catalytiques ; taux de charge massique du troisième métal (niobium, titane, tantale, étain) : 60 % ; $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

Le Tableau 21 présente l'activité électrochimique obtenue pour ces différentes compositions de matériaux. A 1,6 V vs. ERH les densités de courant sont plus faibles sur les catalyseurs trimétalliques que celles obtenues sur les matériaux bimétalliques. Le troisième métal a un effet inhibiteur.

Matériaux	Densité de courant (mA.cm ⁻²) à 1,6 V vs ERH	Potentiel de début de réaction de production de l'oxygène V vs ERH
Ru _{0,90} Ir _{0,10} O ₂	24,16	1,45
Ru _{0,90} Ir _{0,10} O ₂ +tantale	9,77	1,47
Ru _{0,90} Ir _{0,10} O ₂ + niobium	5,48	1,56
Ru _{0,90} Ir _{0,10} O ₂ +étain	9,77	1,56
Ru _{0,90} Ir _{0,10} O ₂ +Titane	4,5	1,56

Tableau 21 : Densités de courant à 1,6 V vs. ERH et le potentiel de début de formation d'oxygène sur différents matériaux d'électrode

TEST SUR LA TENUE TEMPORELLE DES ENCRS CATALYTIQUES

Pour étudier la stabilité des encres catalytiques au cours du temps, les courbes de polarisation ont été réalisées sur une encre de trois jours et sur une autre conservée pendant cinq mois à température ambiante (Figure 51). La superposition des deux courbes de polarisation montre la conservation des propriétés électrocatalytiques de l'encre préparée lors d'un stockage de cinq mois à température ambiante.

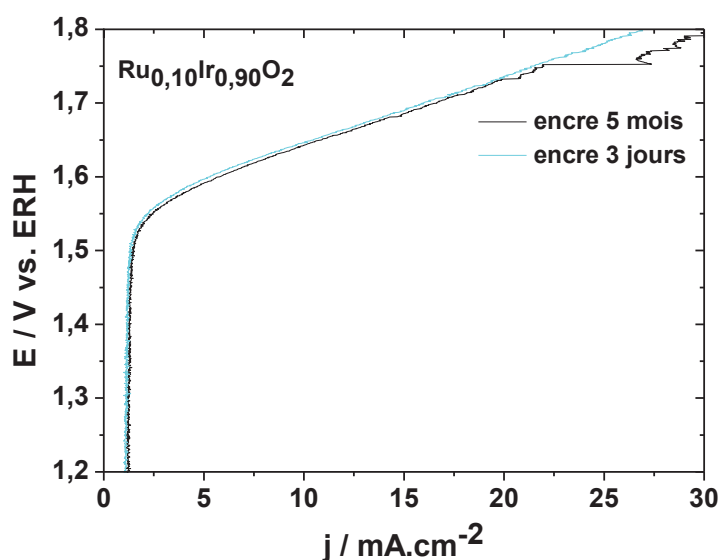


Figure 51 : Voltammétrie linéaire en milieu H₂SO₄ 0,5 M sur le vieillissement de l'encre catalytique ; v = 5 mV.s⁻¹

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES CATALYSEURS EN PRESENCE DE CERINE

Les travaux réalisés par De Faria [45] ont montré qu'une substitution partielle du TiO_2 par CeO_2 sur une électrode à base de RuO_2 augmente l'activité électrocatalytique, mais cela diminue la stabilité du mélange. L'oxyde de cérine a été utilisé comme support afin d'améliorer l'activité électrochimique de différentes compositions de catalyseurs préparées :

- Le matériau $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ obtenu par la méthode Pechini-Adams et qui présente la meilleure activité électrochimique, a été associé à de la cérine à 40 % ; l'ensemble a été calciné à 400 °C.

- Un matériau composé de 90 % de RuO_2 et de 10 % d' IrO_2 en composition molaire associé à de la cérine (taux de charge massique de CeO_2 : 40 %) avant calcination à 400 °C.

- Un autre mélange de matériau contenant 90 % de RuO_2 et 10 % d' IrO_2 a été réalisé ; il ne contient pas de cérine.

- Des matériaux ont également été préparés avec le même pourcentage massique sans traitement thermique.

Toutes ces préparations ont été comparées au meilleur catalyseur obtenu par la méthode Pechini-Adams ($\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$) (Figure 52). L'ajout de cérine dans la composition du catalyseur, suivi ou non d'un traitement thermique, n'a pas d'effet promoteur contrairement aux résultats présentés par De Faria [45].

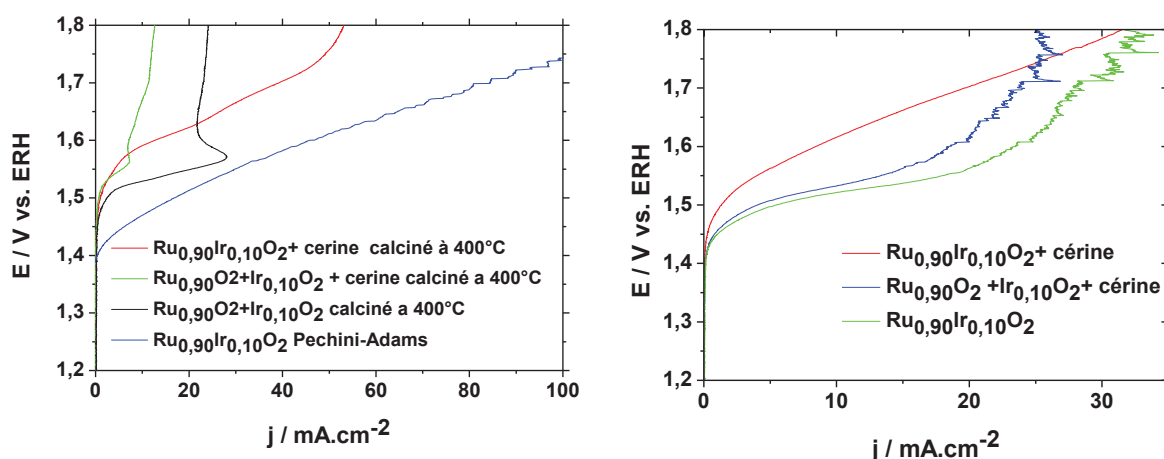


Figure 52 : Voltammétrie linéaire en milieu H_2SO_4 0,5 M et à $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ sur des matériaux supportés sur cérine

EFFET DU NAFION® DANS LA PREPARATION DES ENCRES CATALYTIQUES.

La présence ou non de Nafion® dans l'encre catalytique et l'effet de la température de calcination sur l'activité électrochimique des catalyseurs ont été étudiés et sont présentés sur la Figure 53.

Les catalyseurs ont été traités à deux températures de calcination : 375 et 400 °C. Pour rappel, les catalyseurs étudiés précédemment ont été traités thermiquement à 400 °C afin d'éliminer tout composé carboné présent dans la résine. Toutefois à 400 °C, un phénomène de frittage des particules a été constaté. Afin de réduire ce phénomène, un traitement thermique à 375 °C a été choisi. Comme l'indique la Figure 53, la réduction de la température de calcination a permis d'améliorer l'activité électrochimique dans le cas où l'encre ne contient que de l'eau. Pour une même température de calcination l'activité électrochimique en densité de courant ainsi qu'en surtension sont améliorées en l'absence de Nafion® (cf. Tableau 22). En revanche, la polarisation par chronoampérométrie montre la nécessité d'ajouter du Nafion® dans la préparation de l'encre (Figure 53).

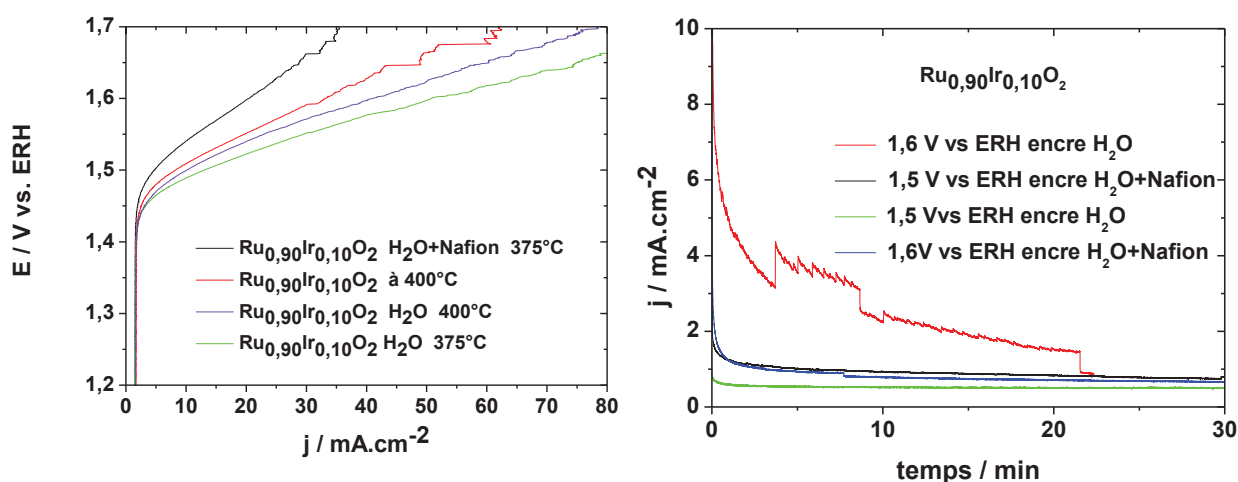


Figure 53 : Voltammétrie linéaire à 5 mV.s⁻¹ et polarisation par chronoampérométrie en milieu H₂SO₄ 0,5 M ; effet de la température de calcination du matériau $\text{Ru}_{0.90}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_2$ et de la présence du Nafion® dans l'encre catalytique

	Matériau Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂	Densité de courant (mA.cm ⁻²) à 1,6 V vs. ERH	Potentiel de début de réaction de production de l'oxygène V vs. ERH
Poudre calcinée à 375 °C	Encre préparée avec un mélange eau (725 µL) Nafion® (114 µL)	20,40	1,49
	Encre préparée avec de l'eau ultrapure	52,50	1,46
Poudre calcinée à 400 °C	Encre préparée avec un mélange eau (725 µL) Nafion® (114 µL)	31,70	1,47
	Encre préparée avec l'eau ultrapure	41,00	1,47

Tableau 22 : Densités de courant à 1,6 V vs. ERH et le potentiel de début de formation d'oxygène obtenus sur des matériaux calcinés à différentes températures

ETUDE DE LA CAPACITANCE DES MATERIAUX D'ELECTRODE

La capacitance des différents matériaux préparés dans ce travail a été déterminée à partir du tracé des voltammogrammes en milieu H₂SO₄ 0,5 M à 20 mV.s⁻¹. Les valeurs des densités de courant ont été relevées pour des valeurs de potentiel de 0,3 V, 0,4 V, 0,5 V, 0,6 V et 0,7 V vs. ERH. La valeur de la capacitance a pu être calculée à partir de la relation suivante :

$$C_s = \frac{I}{v_b} \quad (9)$$

- I est le courant exprimé en mA.
- v_b est la vitesse de balayage en mV.s⁻¹.
- C_s est la capacitance exprimée en Farad (F).

a. Etude des voltammogrammes des catalyseurs monométalliques et bimétalliques

Les voltammogrammes obtenus montrent des allures différentes (Figure 54). La capacitance des différentes compositions des matériaux d'électrode a été évaluée. Le

matériau présentant la capacitance la plus forte est $\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ et celui dont la capacitance est la plus faible est IrO_2 . Plus la teneur en iridium augmente, plus la capacitance diminue (Tableau 23). Ces résultats confirment ceux reportés dans la littérature qui montrent que la capacitance de l'interface électrode-électrolyte diminue avec la composition en iridium [50].

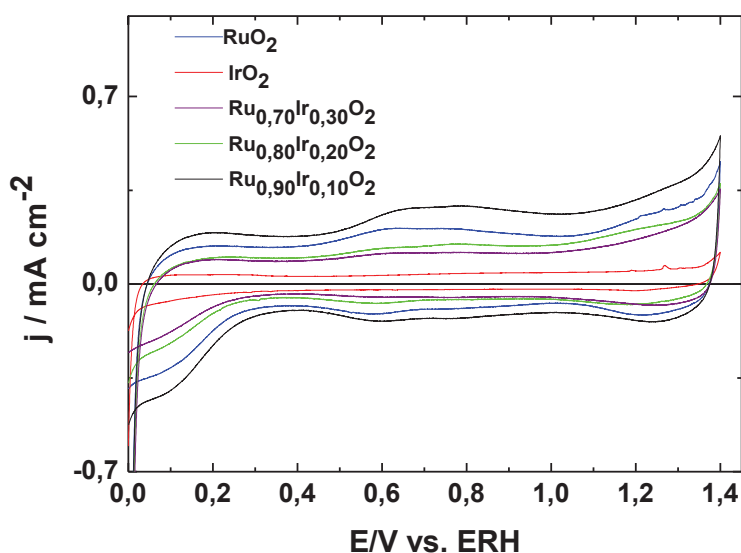


Figure 54 : Voltammogrammes des catalyseurs monométalliques et bimétalliques en milieu H_2SO_4 0,5 M enregistrés à 20 mV.s^{-1}

Matériaux	RuO_2	$\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$	$\text{Ru}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}\text{O}_2$	$\text{Ru}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}\text{O}_2$	IrO_2
Capacitance mF.cm^{-2}	6,72	8,53	4,47	3,71	1,44

Tableau 23 : Capacitances des différents matériaux monométalliques et bimétalliques.

b. Etude de la capacitance des catalyseurs trimétalliques

Les voltammogrammes des catalyseurs trimétalliques ont été réalisés et sont comparés aux voltammogrammes du catalyseur bimétallique présentant les meilleures activités électrochimiques (Figure).

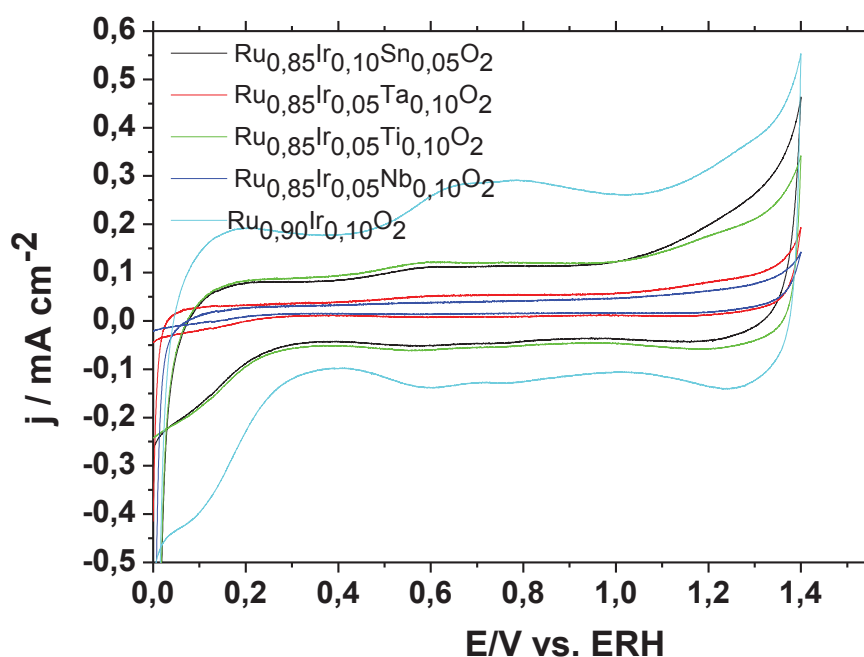


Figure 58 : Voltammogrammes des catalyseurs bi et trimétalliques en milieu H_2SO_4 0,5 M enregistrés à 20 mV.s^{-1}

Les valeurs de la capacitance obtenues pour les catalyseurs trimétalliques sont toutes inférieures à celle du matériau bimétallique $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$. L'ajout d'un troisième métal fait diminuer nettement les valeurs de capacitance.

Matériau	Capacitance (mF.cm^{-2})
$\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$	8,53
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$	4,06
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$	3,62
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_2$	1,35
$\text{Ru}_{0,85}\text{Ir}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$	1,24

Tableau 24 : Valeurs de capacitance des différents catalyseurs bimétalliques et trimétalliques.

II. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES CATALYSEURS SYNTHETISES PAR LA METHODE POLYOL

1. COURBES DE POLARISATION SUR LES MATERIAUX D'ELECTRODE

a. Etude du comportement des catalyseurs monométalliques et bimétalliques

Dans le cas de la méthode polyol, le catalyseur obtenu est calciné dans un four tubulaire à 300 °C sous oxygène afin d'éliminer le solvant. La courbe obtenue pour le catalyseur RuO_2 avant calcination (Figure 59) présente un pic d'oxydation à 1,49 V vs. ERH qui serait dû à la présence d'eau (espèce hydratée) [100] mais également le carbone organique. Après calcination ce pic d'oxydation n'est plus présent (Figure 55).

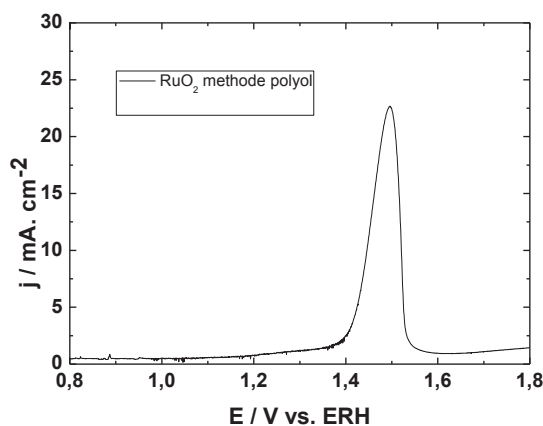


Figure 59 : Courbe de polarisation obtenue pour le composé RuO_2 en milieu H_2SO_4 0,5 M, à 5 mV.s^{-1} avant calcination

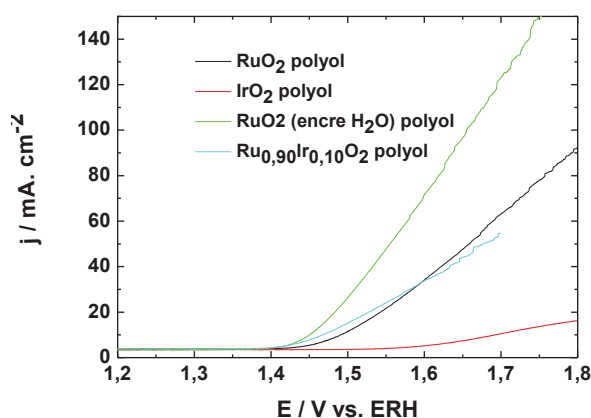


Figure 56 : Courbes de polarisation de catalyseurs monométalliques et bimétalliques en milieu H_2SO_4 0,5 M et à 5 mV.s^{-1} .

Dans le but d'effectuer une comparaison avec les catalyseurs synthétisés par la méthode Pechini-Adams, l'oxyde d'iridium, l'oxyde de ruthénium ainsi que le composé $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ ont été choisis. Comme pour la méthode Pechini-Adams, l'oxyde d'iridium présente également une surtension importante et une densité de courant faible en comparaison à l'oxyde de ruthénium (Tableau 25). Le catalyseur bimétallique présente des performances similaires à celles du catalyseur monométallique RuO_2 .

Matériaux	Densité de courant (mA.cm ⁻²) à 1,6 V vs. ERH	Potentiel de début de réaction de production de l'oxygène (V vs. ERH)
RuO ₂	35,2	1,44
RuO ₂ (encre H ₂ O)	72,9	1,44
Ru _{0,9} Ir _{0,1} O ₂	35,2	1,44
IrO ₂	5,3	1,56

Tableau 25 : Densités de courant à 1,6 V vs. ERH et le potentiel de début de formation d'oxygène des oxydes à base de Ru.

b. Effet du Nafion® dans l'encre catalytique

Les polarisations ont été réalisées sur des matériaux dont les encres sont faites avec ou sans Nafion® (Figure 61). L'encre ne contenant pas de Nafion® présente les meilleures activités électrochimiques. Toutefois il a été démontré au préalable que les encres ne contenant pas de Nafion® n'étaient pas stables dans le temps. En effet, le catalyseur déposé sur l'embout se décolle assez rapidement.

c. Effet de la température sur l'activité électrochimique de Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂

L'activité électrochimique du catalyseur Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂ a été évaluée à différentes températures grâce à une cellule électrochimique thermostatée (Figure 57). Pour la composition Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂, la température optimale est de 80 °C car elle permet d'obtenir la surtension la plus faible à des densités de courant élevées (Tableau 26).

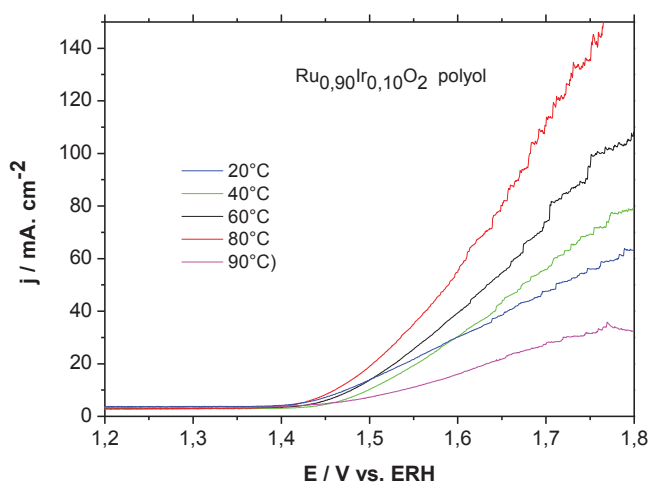


Figure 57 : Voltammétrie linéaire sur le matériau Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂ en milieu H₂SO₄ 0,5 M enregistrée à 5 mV.s⁻¹ et à différentes températures

$\text{Ru}_{90}\text{Ir}_{10}\text{O}_2$	Potentiel de début de réaction de production de l'oxygène (V vs. ERH)	Densité de courant (mA.cm^{-2}) à 1,6 V vs. ERH
20 °C	1,44	29,8
40 °C	1,44	29,8
60 °C	1,43	39,8
80 °C	1,42	60,8
90 °C	1,47	15,7

Tableau 26 : Densités de courant à 1,6 V vs. ERH et le potentiel de début de formation d'oxygène à différentes températures.

ETUDE CHRONOAMPEROMETRIQUE

L'encre catalytique contenant l'oxyde de ruthénium a un comportement en polarisation qui similaire aux trois potentiels utilisés (1,5 V, 1,6 V et 1,7 V vs. ERH) (Figure 58) : une diminution de la densité de courant est observée au départ, puis l'intensité de courant se stabilise pour atteindre respectivement 5, 24 et 30 mA.cm^{-2} .

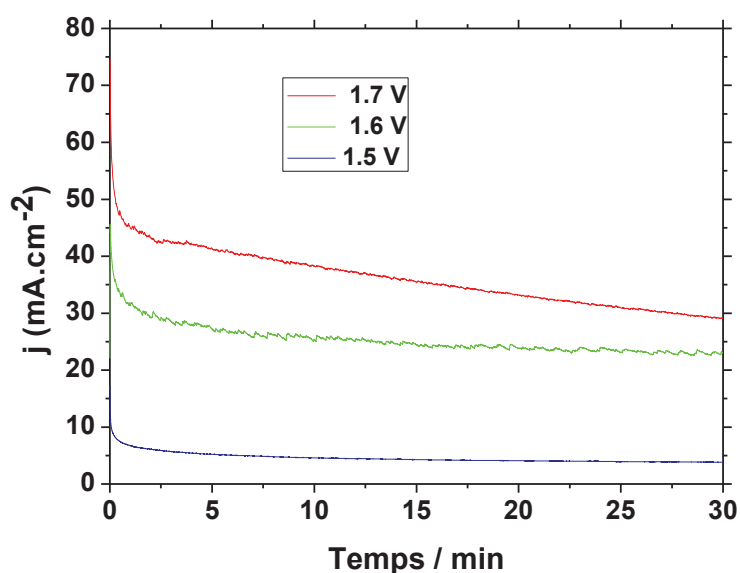


Figure 58 : Courbes de polarisation par chronoampérométrie sur le matériau RuO_2 à différents potentiels, en milieu H_2SO_4 0,5 M et à 20 °C

III. COMPARAISON DES ACTIVITES ELECTROCHIMIQUES DES MATERIAUX OBTENUS PAR LA METHODE PECHINI-ADAMS ET PAR LA METHODE POLYOL

Les meilleurs matériaux d'électrode obtenus par ces deux méthodes de synthèse ont été comparés. En effet, le catalyseur $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$, préparé par ces deux méthodes, a présenté la meilleure activité électrochimique tant au niveau de la surtension que de la densité de courant. La synthèse par la méthode Pechini-Adams présente les meilleures performances électrochimiques à une température de 20 °C, comme l'indiquent les courbes de polarisation sur la Figure 64. En revanche, à 60 °C (Figure 64), la composition obtenue par la méthode polyol présente de meilleures activités ; celles-ci seraient probablement dues aux caractéristiques physiques des catalyseurs obtenus par cette méthode de synthèse. Cependant, il n'a pas été possible de faire une corrélation précise entre les caractéristiques physiques de ce matériau et les activités électrochimiques obtenues (Tableau 27).

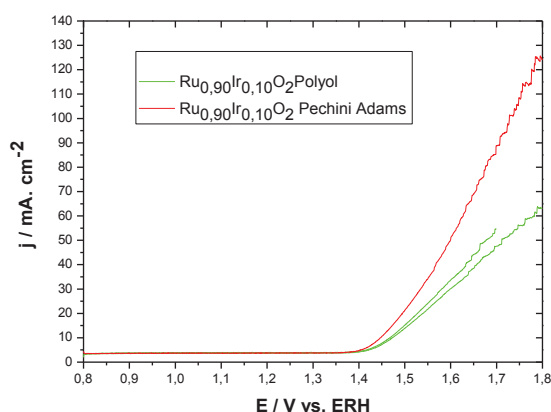


Figure 59 : Courbes de polarisation par voltammétrie linéaire des matériaux obtenus par les deux méthodes de synthèse ; $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et $T = 20 \text{ °C}$

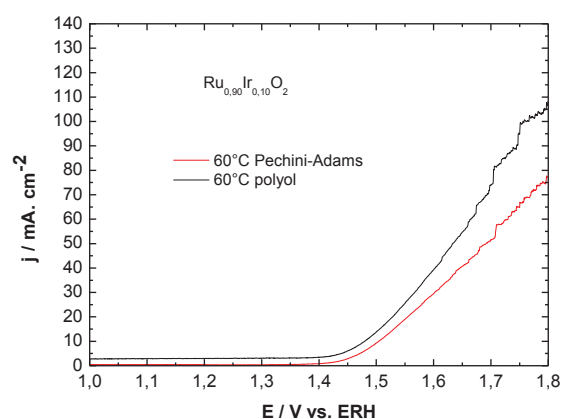


Figure 60 : Courbes de polarisation par voltammétrie linéaire des matériaux obtenus par les deux méthodes de synthèse ; $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et $T = 60 \text{ °C}$

	Potentiel de début de réaction de production de l'oxygène V vs. ERH°	Densité de courant (mA.cm ⁻²) à 1,7 V vs. ERH
Ru _{0,90} Ir _{0,10} O ₂ polyol à 20 °C	1,43	47
Ru _{0,90} Ir _{0,10} O ₂ à 20 °C Pechini-Adams	1,42	88
Ru _{0,90} Ir _{0,10} O ₂ polyol à 60 °C	1,44	73,9
Ru _{0,90} Ir _{0,10} O ₂ à 60 °C Pechini-Adams	1,44	51,7

Tableau 27 : Densités de courant à 1,6 V vs. ERH et le potentiel de début de formation d'oxygène sur la même composition de matériau synthétisé par deux méthodes différentes.

IV. ETUDE EN ELECTROLYSEUR TYPE PEM DE 5 cm²

Les tests en électrolyseur type PEM ont été réalisés au LITEN du CEA à Grenoble par Nicolas Guillet et Eric Mayousse.

Les catalyseurs bimétalliques et trimétalliques synthétisés par la méthode Pechini-Adams ont été testés en cellule de 5 cm². Les anodes sont préparées par pulvérisation d'une suspension du matériau catalytique. La cathode est composée de carbone platiné (Pt/C). Une membrane Nafion[®] échangeuse de protons (N115 ou N117) a été utilisée comme électrolyte solide pour séparer la partie anodique de la partie cathodique. Les performances du système électrolytique ont été évaluées à différentes températures et pressions.

1. ETUDE DES CATALYSEURS BIMETALLIQUES EN CELLULE DE 5 cm²

L'étude en électrolyseur type PEM a été réalisée dans un premier temps avec les catalyseurs anodiques qui sont Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂, Ru_{0,80}Ir_{0,20}O₂ et Ru_{0,70}Ir_{0,30}O₂. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 61. Une de ces courbes se distingue des autres, il s'agit de la composition Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂, laquelle présente également les meilleures performances électrochimiques. En effet, la réaction d'oxydation de la molécule d'eau débute aux environs de 1.5 V qui est très proche du potentiel thermoneutre reporté dans la littérature [32].

L'augmentation de la tension de cellule en fonction de la densité de courant est sans doute due à la résistance dans le compartiment anodique de la cellule. La caractérisation par spectroscopie d'impédance effectuée simultanément sur les AMEs ont permis de déterminer la contribution ohmique de leur résistance pendant la polarisation. La correction de la chute ohmique a été effectuée de la façon suivante :

$$U_{\text{corr}} = U_{\text{app}} - IR \quad (3)$$

U_{corr} (V): tension de cellule corrigée

U_{app} (V): tension de cellule appliquée

I (mA): courant mesuré

$R(\text{ohm})$: résistance ohmique

Les valeurs de résistances de 102 et 96 mΩ ont été mesurées respectivement pour les catalyseurs $\text{Ru}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_2$ et $\text{Ru}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}\text{O}_2$. Cette correction ohmique permet d'obtenir une tension aux bornes de l'électrolyseur proche de 1,8 V à 1 A cm^{-2} .

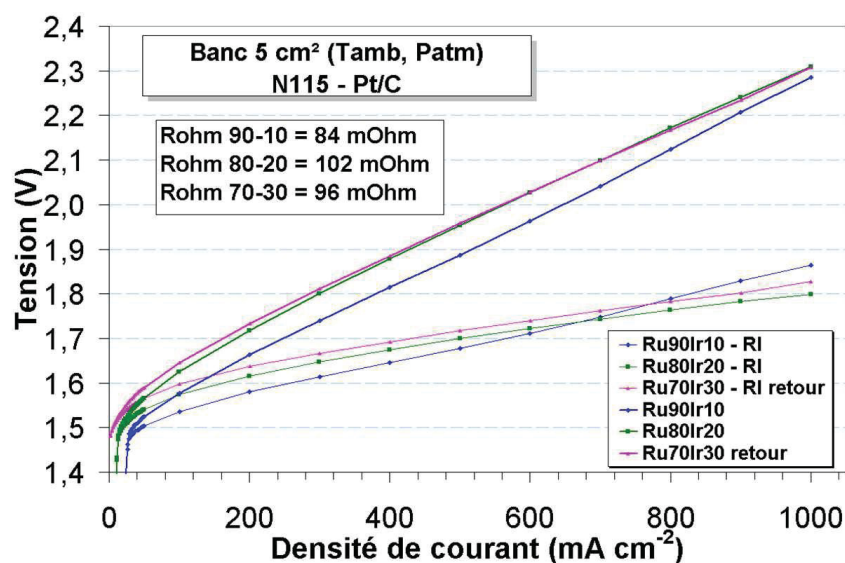


Figure 61 : Caractéristiques E-j d'électrolyseur de 5 cm^2 à la pression atmosphérique et à la : étude de différentes compositions de matériaux anodiques

2. ETUDE DES CATALYSEURS TRIMETALLIQUES EN CELLULE DE 5 cm^2

Les catalyseurs trimétalliques RuIrTaO_2 , RuIrTiO_2 , RuIrNbO_2 et RuIrSnO_2 ayant présenté de bonnes activités en cellule électrochimique ont également été testés en électrolyseur (Figure 62) avec un chargement en métal respectivement de

2,9 mg.cm⁻² ; 1,68 mg.cm⁻² ; 3,2 mg.cm⁻² ; 2,9 mg.cm⁻² et à une température de 25 °C. Pour le catalyseur RuIrNbO₂, la réaction d'oxydation de la molécule d'eau débute à une tension de cellule peu élevée, aux environ de 1.5 V. Pour un courant de 1 A.cm⁻² des tensions de cellule de 2,25 V ; 2,45 V ; 2,50 V ; et 2,59 V ont respectivement été obtenues pour les compositions RuIrNbO₂, RuIrTaO₂, RuIrTiO₂, RuIrSnO₂. Ce même classement a été proposé suite à l'analyse des résultats obtenus pour l'étude chronopotentiométrique. Par conséquent, le matériau trimétallique contenant le niobium permet d'obtenir les performances électrochimiques les plus intéressantes.

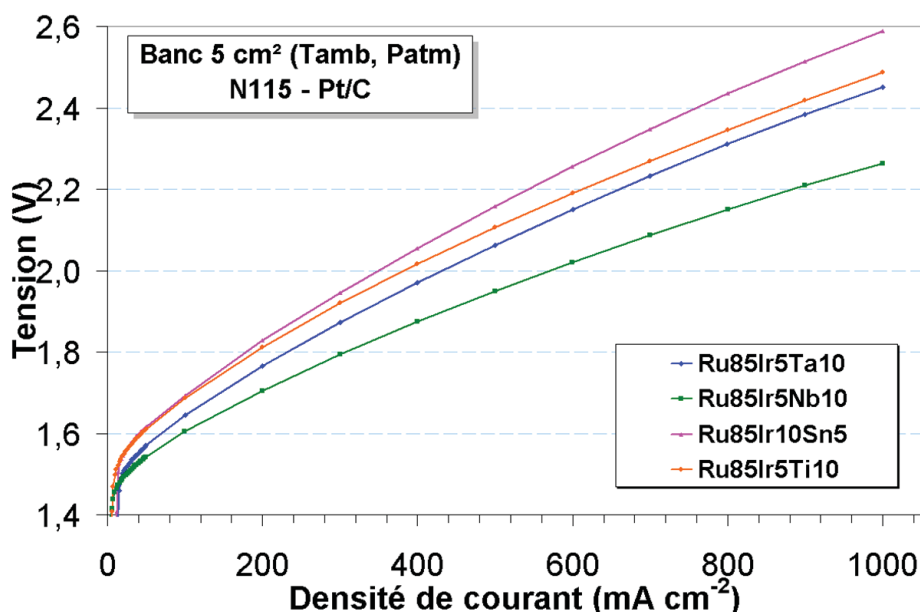


Figure 62 : Caractéristiques E-j d'électrolyseur de 5 cm² constitué de différents matériaux anodiques et fonctionnant à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

3. COMPARAISON DES MEILLEURES COMPOSITIONS DE MATERIAUX ANODIQUES BIMETALLIQUES ET TRIMETALLIQUES

Les performances électrochimiques des anodes bimétallique Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂ et trimétalliques Ru_{0,85}Ir_{0,05}Ta_{0,10}O₂ et Ru_{0,85}Ir_{0,05}Nb_{0,10}O₂ ont été comparées dans un électrolyseur de 5 cm² (Figure 63). Les catalyseurs Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂ et Ru_{0,85}Ir_{0,05}Nb_{0,10}O₂ présentent des activités proches et permettent d'atteindre 1 A.cm⁻² pour une tension de cellule de 2,2 V sans correction de la chute ohmique.

Les résultats obtenus en caractérisation électrochimique et en électrolyseur de 5 cm² et 25 cm² conduisent à retenir la composition Ru_{0,90}Ir_{0,10}O₂ synthétisée par la méthode

Pechini-Adams comme étant le catalyseur le plus actif pour la réaction de production d'oxygène.

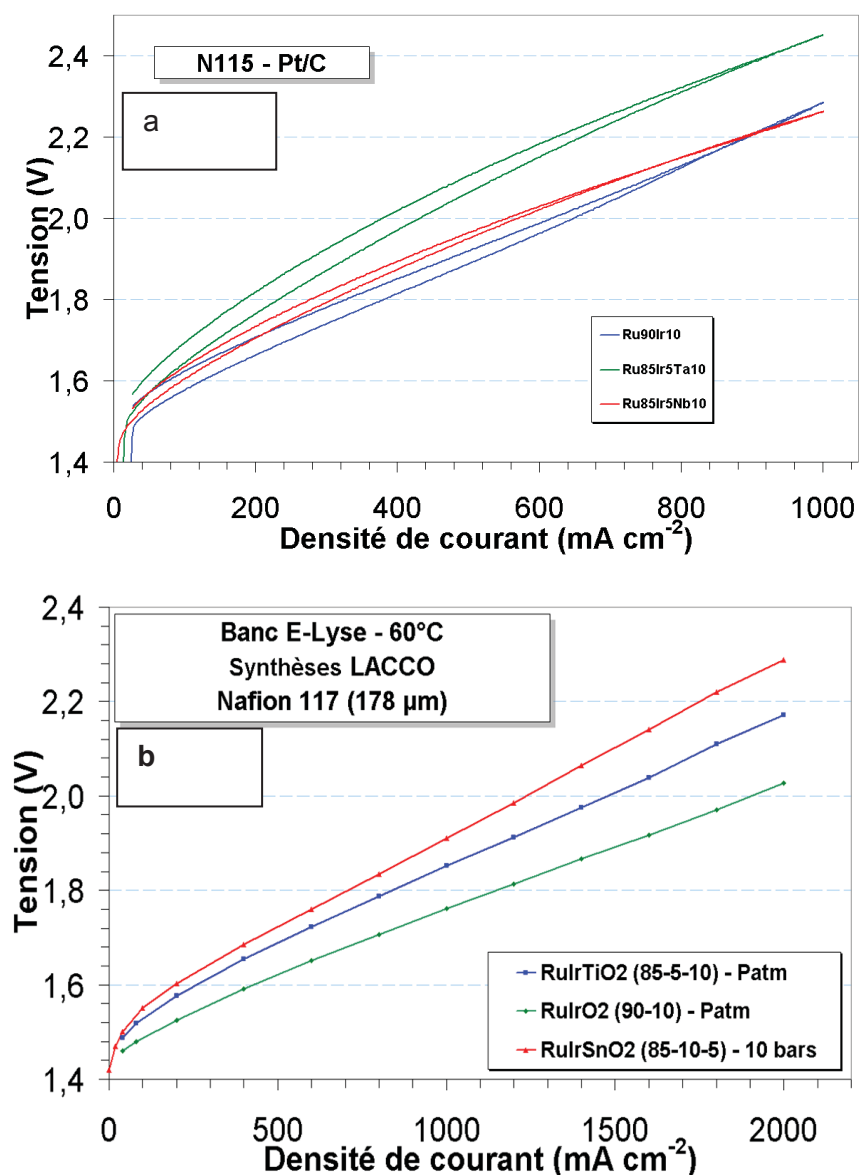


Figure 63 : Caractéristiques E-j d'électrolyseur de 5 cm² constitué de différents matériaux anodiques et fonctionnant à pression atmosphérique a) en cellule de 5 cm², à 20 °C et b) en cellule de 25 cm² à 60 °C

Les résultats de la bibliographie sont regroupés dans le tableau suivant. Il faut noter que dans la littérature la majorité des travaux ont été réalisés avec des catalyseurs anodiques à base d'iridium et les performances ont majoritairement été déterminées à 80 °C.

Equipe	Tension de cellule (V)	Densité de courant (A.cm ⁻²)	Catalyseur anodique	Catalyseur cathodique	Membrane Nafion	Température (°C)
S. Shong et al. [38]	1,6	1	IrO ₂	Pt/C	112	80 °C
E. Rasten et al. [58]	1,65	1	IrO ₂	Pt/C		80 °C
A.Marshall et al. [101]	1,65	1	IrO ₂	Pt/C	115	80 °C
	1,61	1	IrO ₂	Pt/C	115	90 °C
P. Millet et al. [55]	1,8	1	Ir	Pt	117	
G. Doucet et al. [54]	1,88	0,4	Ir	Pt	112	50 °C
	1,9	0,8	Ir	Pt	112	90 °C
J. Cheng et al. [66]	1,60	1	Ir _{0,4} Ru _{0,6} Mo _x O _y	Pt/C	1035	80 °C

CONCLUSIONS

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation électrochimique des catalyseurs à base de ruthénium et d'iridium pour la réaction de dégagement d'oxygène.

La première méthode de synthèse envisagée a été la méthode Pechini-Adams. Parmi les différentes compositions bimétalliques étudiées $Ru_xIr_{(1-x)}O_2$, le catalyseur $Ru_{0,90}Ir_{0,10}O_2$ est celui qui présente les meilleures performances électrochimiques (la surtension la plus faible à des densités de courant élevées). Le calcul de la capacitance pour les catalyseurs bimétalliques a confirmé les résultats de la bibliographie qui indiquent que lorsque la quantité d'iridium augmente dans la composition du catalyseur $Ru_xIr_{(1-x)}O_2$, la valeur de la capacitance diminue. L'étude chronopotentiométrique réalisée sur les trimétalliques synthétisés a permis de proposer le classement suivant selon une activité électrochimique décroissante : $Ru_{0,85}Ir_{0,05}Nb_{0,10}O_2 = Ru_{0,85}Ir_{0,05}Ta_{0,10}O_2 > Ru_{0,85}Ir_{0,05}Ti_{0,10}O_2 > Ru_{0,85}Ir_{0,05}Sn_{0,10}O_2$.

La comparaison des résultats obtenus pour les catalyseurs bimétalliques et trimétalliques synthétisés par la méthode Pechini-Adams a permis de dire que:

- $Ru_{0,90}Ir_{0,10}O_2$ est le matériau d'électrode le plus actif pour la réaction de production d'oxygène.
- l'ajout du troisième métal n'a pas eu d'effet très promoteur en termes d'activité électrochimique, mais cela permet toutefois de réduire le coût du matériau anodique (utilisation réduite de métal tel que le ruthénium).

Métaux	Ru	Ir	Pt
Prix en euros / g (2011)	4,06	25,38	43,57

La composition du matériau $Ru_{0,90}Ir_{0,10}O_2$ a été préparée selon deux méthodes de synthèse. Les premiers résultats qu'il faut commenter avec une certaine prudence, montrent que le $Ru_{0,90}Ir_{0,10}O_2$ préparé par la méthode polyol a une activité électrochimique qui augmente avec la température, contrairement au matériau obtenu par la méthode Pechini-Adams. Cela pourrait s'expliquer par la petite taille des particules issues du traitement

thermique de la méthode polyol. Comme l'objectif de ces travaux est d'élaborer une composition de matériau actif vis-vis de la décomposition anodique de l'eau dans la plage 60 - 80 °C, d'autres caractérisations physico-chimiques et électrochimiques de ce matériau prometteur sont nécessaires. Il a été observé que l'iridium ajouté en faible quantité au ruthénium a permis une amélioration de l'activité catalytique du matériau bimétallique. Les tests réalisés en électrolyseur sur les catalyseurs bimétalliques et trimétalliques ont permis de mettre en évidence les performances en tension de cellule ($U < 2 \text{ V}$ à 1 A.cm^{-2}) intéressantes pour le matériau $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$.

CONCLUSION GENERALE

Le développement de nanomatériaux anodiques non supportés et actifs pour l'oxydation de la molécule d'eau ont été l'objectif majeur de ce travail. Les nanomatériaux les plus performants ont ensuite été appliqués à un électrolyseur fonctionnant avec une membrane type échangeuse de protons. Pour réaliser ces travaux, des catalyseurs à base de ruthénium et d'iridium ont, dans un premier temps, été synthétisés par la méthode Pechini-Adams qui n'avait jusqu'alors pas été réalisée dans la littérature. C'est une méthode adaptée à la formation des nanomatériaux sous forme oxyde qui a prouvé son efficacité dans le cadre de l'oxydation de la molécule d'eau. Cependant, la synthèse des catalyseurs bimétalliques à base de ruthénium et d'iridium a déjà été étudiée dans la littérature avec différentes méthode de synthèse. L'oxyde de ruthénium a déjà montré son efficacité dans le cadre de la réaction d'oxydation de la molécule d'eau. L'ajout d'un troisième métal a également été étudié : titane, tantale, étain et niobium. L'étude de composés catalytiques sous forme oxyde à base de $Ru_xIr_yTa_zO_2$, $Ru_xIr_yTi_zO_2$, $Ru_xIr_yNb_zO_2$, $Ru_xIr_ySn_zO_2$ a également été réalisée. L'ajout de ces troisièmes métaux ayant très peu été étudié dans la littérature, il était donc intéressant de comparer les activités électrochimiques de ces matériaux anodiques, tant pour les catalyseurs bimétalliques à base de ruthénium et d'iridium que pour les catalyseurs trimétalliques $Ru_xIr_yTa_zO_2$, $Ru_xIr_yTi_zO_2$, $Ru_xIr_yNb_zO_2$, $Ru_xIr_ySn_zO_2$.

Les matériaux les plus intéressants ont également été synthétisés par la méthode polyol. Très peu étudiée dans la littérature, cette méthode a été adaptée dans le but de former également des nanomatériaux non supportés (sur poudre de carbone), sous forme oxyde. Puis, les performances obtenues pour ces différentes méthodes de synthèse ont pu être comparées pour ces deux méthodes de synthèse.

Un large éventail de techniques de caractérisation a été utilisé pour obtenir les caractéristiques physiques et chimiques des nanomatériaux synthétisés. En effet, ces catalyseurs mono, bi et trimétalliques ont été étudiés par la diffraction aux rayons X. Cette étude a permis de déterminer les différentes phases présentes dans les catalyseurs étudiés. Le catalyseur monométallique de ruthénium présente une structure cristalline tétragonale de RuO_2 , une structure qu'on retrouve dans les catalyseurs bimétalliques et trimétalliques étudiés. L'oxyde d'iridium n'a pas été identifié car celui-ci présente des paramètres structuraux identiques à l'oxyde de ruthénium.

La phase oxyde est également majoritaire pour le composé synthétisé par la méthode polyol. Le composé bimétallique $Ru_{0,9}Ir_{0,1}O_2$ présente également la structure tétragonale de

l'oxyde de ruthénium. En revanche, l'iridium n'est pas détecté, mais il est mis en évidence par EDX.

L'analyse par DRX du matériau d'iridium a permis de mettre en évidence une structure cristalline tétragonale IrO_2 ainsi que de l'iridium métallique cristallisant dans une maille cubique.

Les tailles de particules des différents matériaux synthétisés ont été calculées par la loi de Debye-Scherrer. Les paramètres de maille, calculées par la loi de Bragg, ne montrent pas de différence notable entre la valeur théorique et la valeur expérimentale. Il n'y a donc pas déformation, ni d'insertion, dans la maille de ruthénium. La poudre catalytique obtenue est donc constituée des différents éléments cristallisant séparément.

Les études réalisées par microscopie électronique en transmission montrent que les catalyseurs mono, bi et trimétalliques sont constituées de particules de taille et de formes très variées. Cette hétérogénéité dans la structure a également été mise en évidence par les analyses EDX. En effet, les valeurs de la composition atomique théorique et expérimentale présentent une différence qui s'explique par la distribution hétérogène des éléments dans les nanomatériaux obtenus. Le traitement thermique nécessaire à l'obtention des poudres catalytiques provoque le frittage de ceux-ci et est certainement responsable de cette hétérogénéité. Le tantale n'a pas pu être détecté par cette analyse, mais par DRX. Le titane, quant à lui, a été détecté par EDX.

D'après les investigations en microscopie électronique en transmission, les matériaux obtenus par la méthode polyol sont constituées de particules de taille relativement plus petite en comparaison à ceux préparés par la méthode Pechini-Adams. Cependant, ces particules, baignant dans un solvant, ont été traitées thermiquement. Les images obtenues après traitement thermique ont mis en évidence le phénomène de frittage avec des particules agglomérées.

Les surfaces spécifiques des différents matériaux obtenues par BET sont faibles pour les catalyseurs mono et bimétalliques et tendent à augmenter pour les matériaux trimétalliques. Ces mêmes valeurs restent relativement faibles à cause du traitement thermique qui favorise le frittage des nanoparticules durant la calcination.

L'analyse thermogravimétrique présente une diminution progressive de la masse lors de la calcination et un pic exothermique apparaît lors des analyses thermiques différentielles. Ce pic serait dû à la formation des oxydes ou bien à leur restructuration. Cette étude a également permis de déterminer la concentration en métaux dans les résines.

Des bi et trimétalliques ont été synthétisés par la méthode Pechini-Adams et la méthode polyol puis caractérisés par électrochimie. Pour les catalyseurs trimétalliques à base de $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Ta}_z$ et le $\text{Ru}_x\text{Ir}_y\text{Nb}_z$, le troisième métal a été ajouté en tant que support. La comparaison des courbes de polarisation obtenues pour les différents matériaux d'électrode

a permis de déterminer la composition catalytique la plus active. $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ est la composition du matériau qui présente la meilleure activité électrochimique. L'ajout du troisième métal n'a pas eu d'effet promoteur sur l'activité électrochimique de ce matériau vis-à-vis de la réaction de décomposition de l'eau, mais permet toutefois d'obtenir des activités électrochimiques intéressantes tout en réduisant le coût du catalyseur.

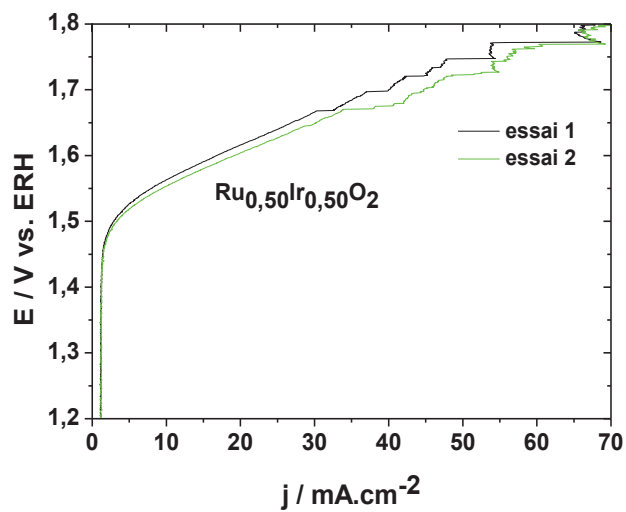
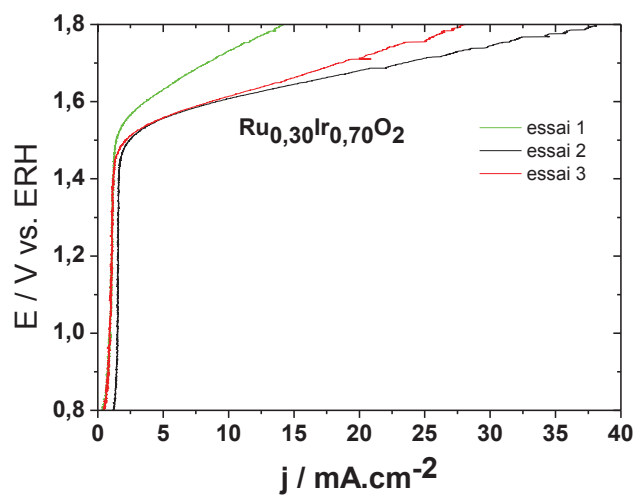
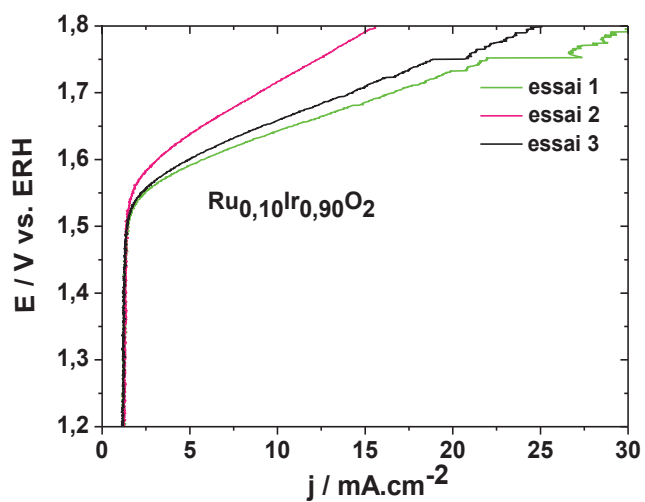
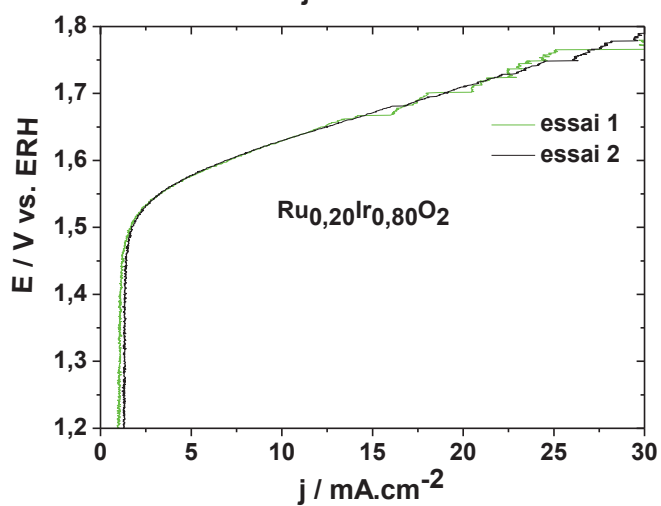
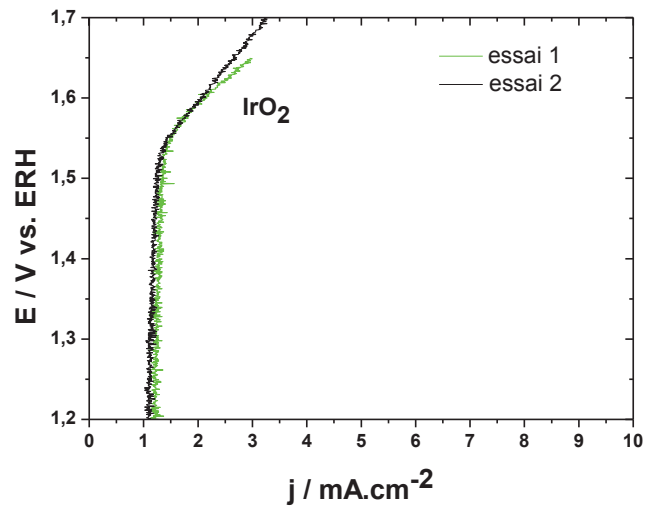
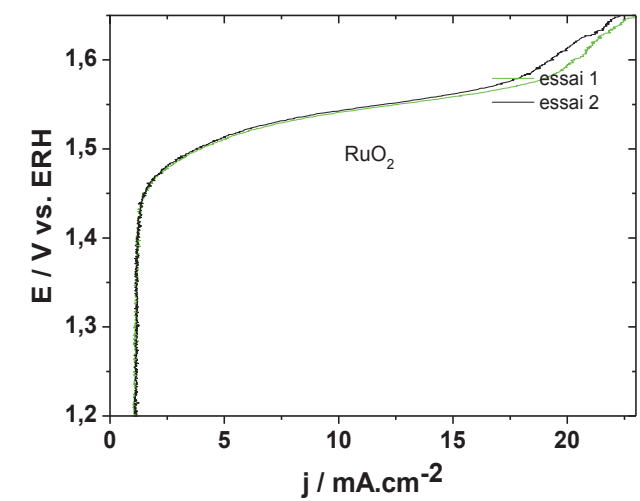
L'effet de la température de fonctionnement et la présence du Nafion[®] dans l'encre catalytique ont été étudiés. A la température ambiante (20 – 25 °C), les catalyseurs préparés par la méthode Pechini-Adams semblent plus actifs que ceux obtenus par la méthode polyol dont la température optimale de leur activité est de 80 °C. La présence de Nafion[®] dans la composition de l'encre catalytique est nécessaire pour assurer sa bonne immobilisation sur le support, dans ce cas l'embout d'électrode. Il a été démontré qu'à une concentration élevée, les particules du matériau catalytique sont moins accessibles par le réactif, ce qui se traduit par une baisse de l'activité du matériau d'électrode. L'étude effectuée sur les différents métaux et les différentes compositions a permis de déterminer, par ces deux méthodes de synthèse et dans les conditions d'études détaillées au préalable, que la meilleure composition catalytique est le $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ avec un taux de Nafion[®] de 13,5 % dans l'encre catalytique.

La caractérisation électrochimique des matériaux révèle que l'ajout d'iridium à l'oxyde de ruthénium permet de stabiliser ce dernier et permet de maintenir son activité à des densités de courant élevées.

Les matériaux anodiques ont enfin été testés dans des électrolyseurs de 5 cm² et de 25 cm². Le système utilisant catalyseur $\text{Ru}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ comme anode montre la meilleure performance c'est-à-dire un potentiel de début formation de O_2 à 1,49 V, une tension de cellule de 2 V à 1,8 A.cm⁻². Cette composition a donc été retenue comme matériau de référence dans le cadre de ce travail de thèse.

ANNEXES

L'étude de reproductibilité des catalyseurs bimétalliques et trimétalliques sont présentées ci-dessous.



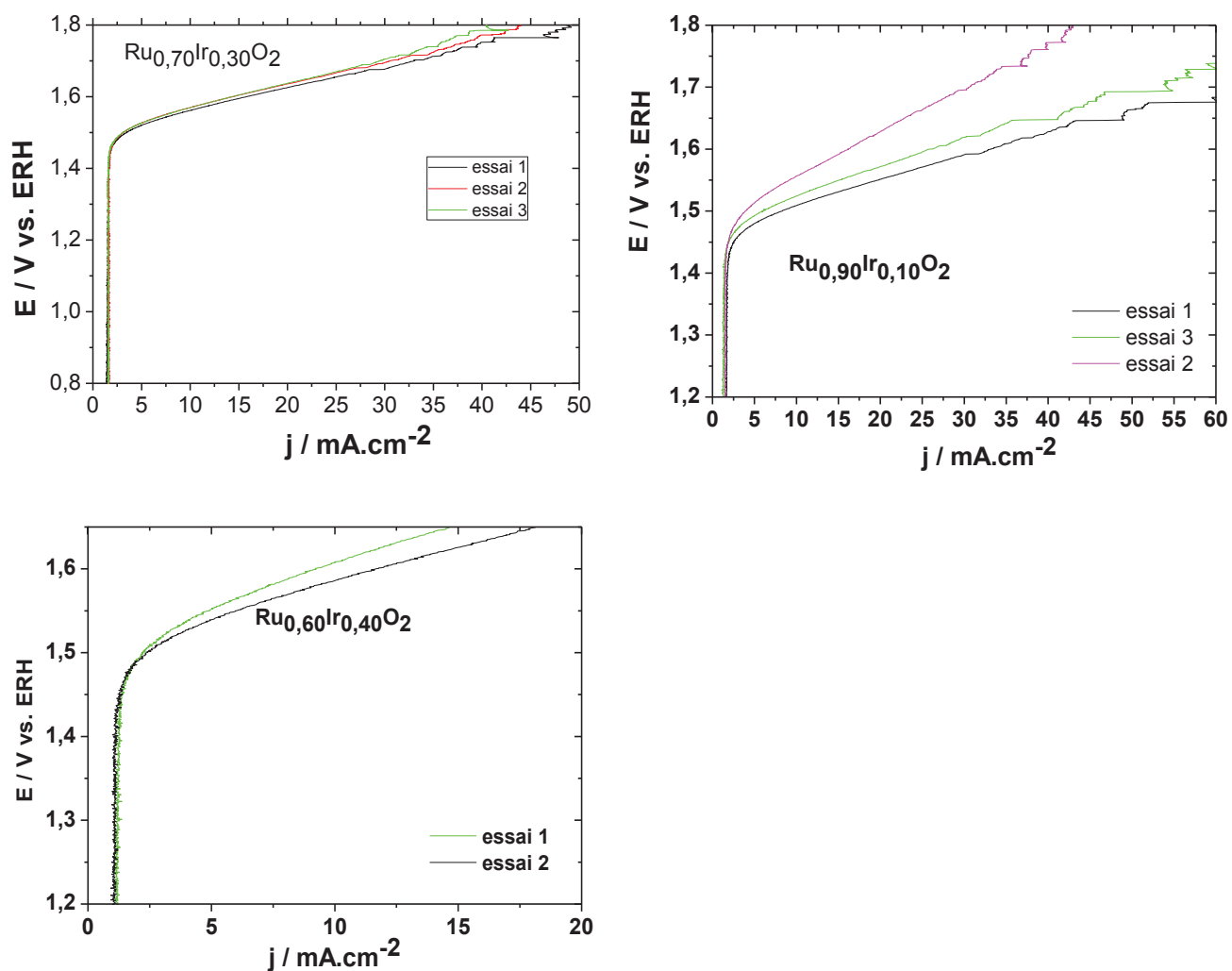
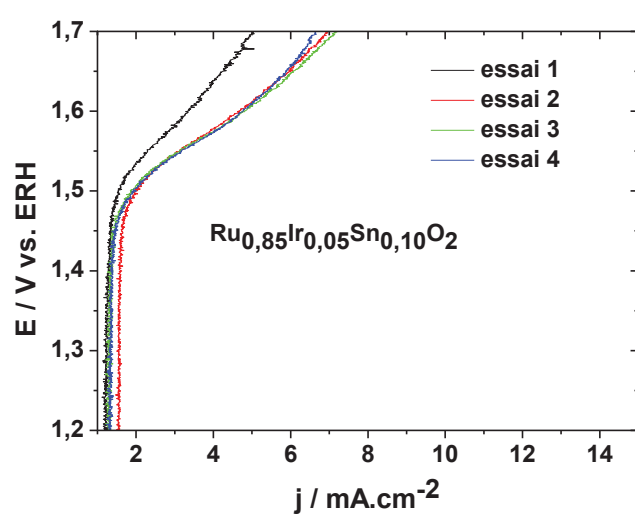
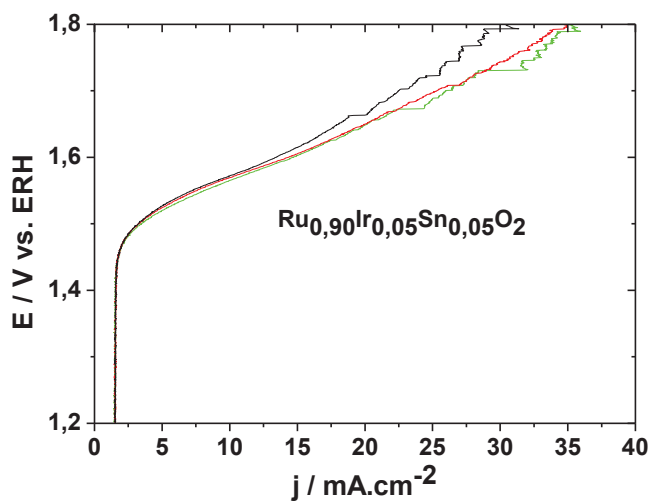
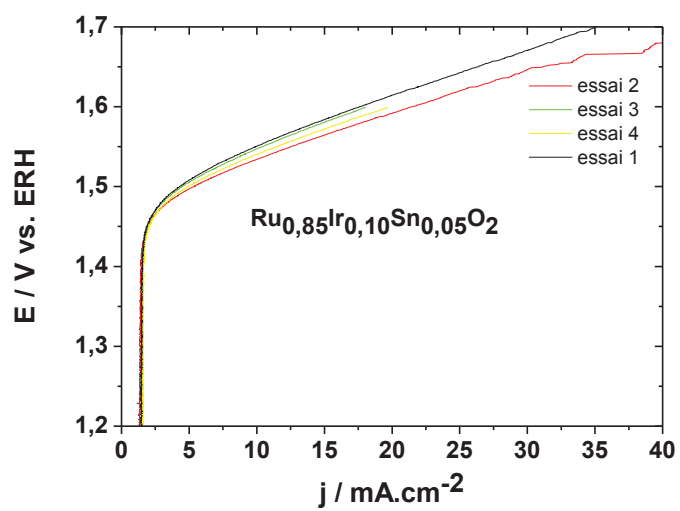
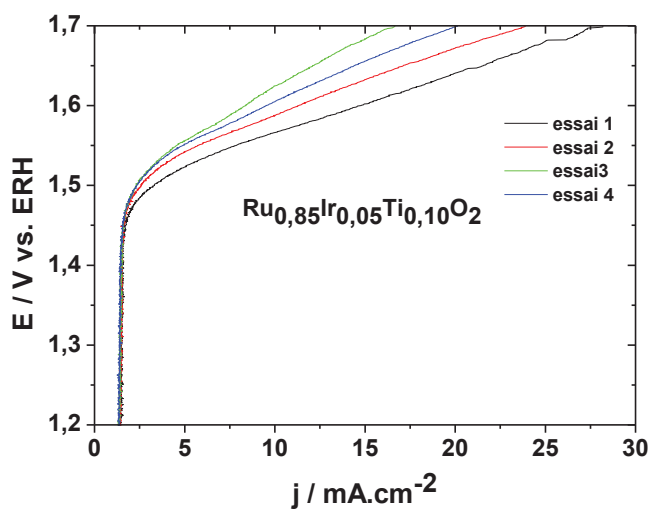
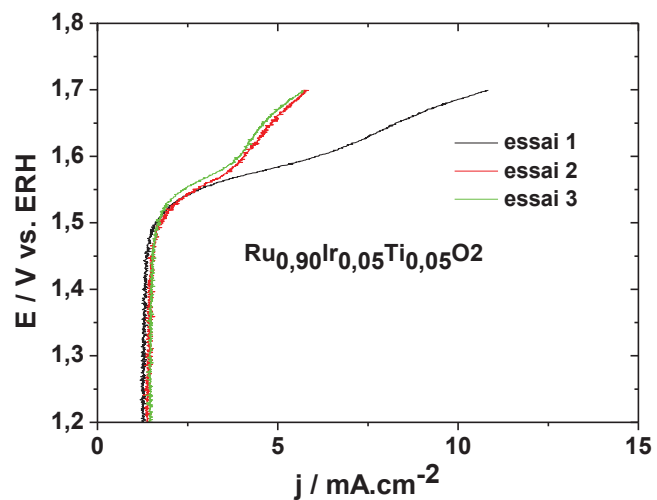
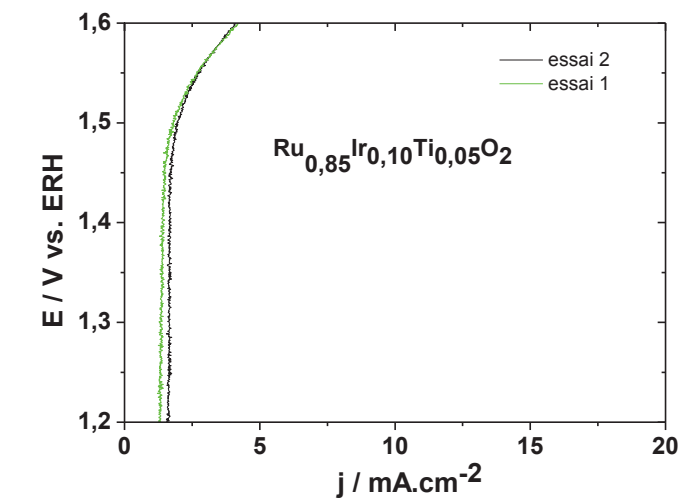


Figure 68 : Etude de reproductibilité des catalyseurs monométalliques et des catalyseurs bimétalliques



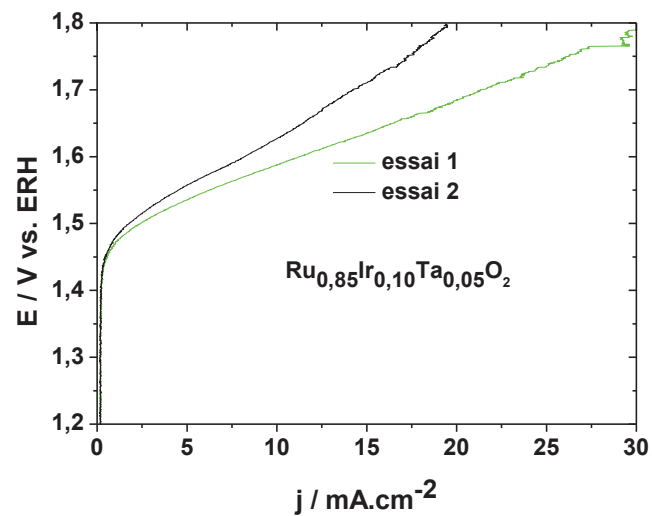
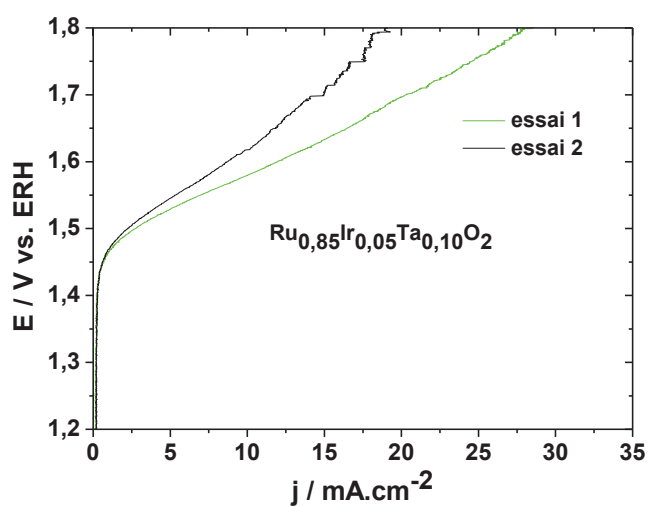
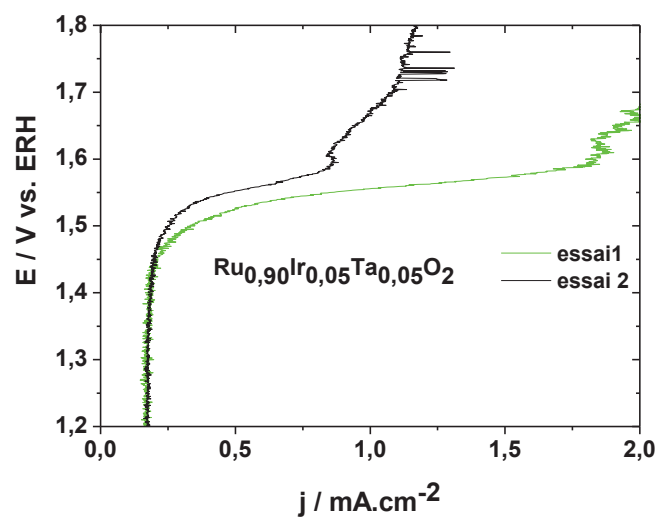
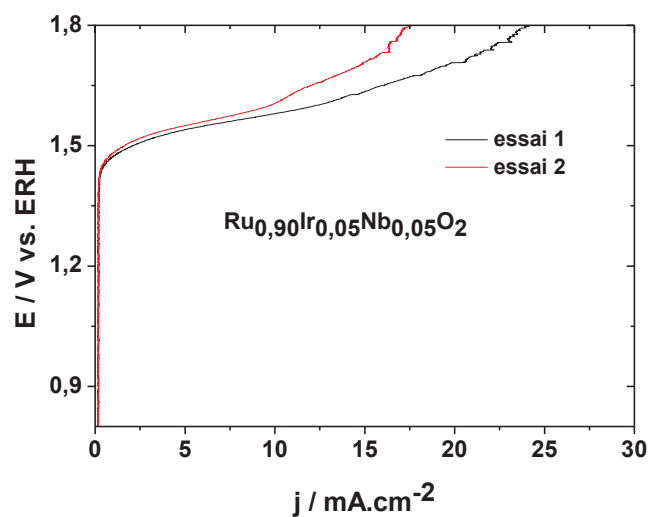
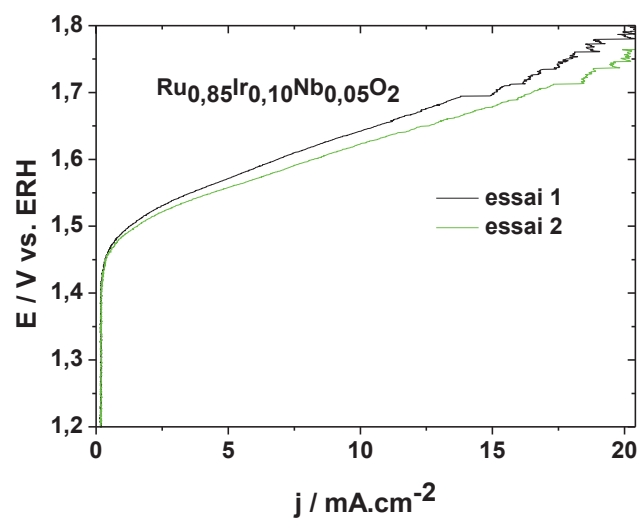
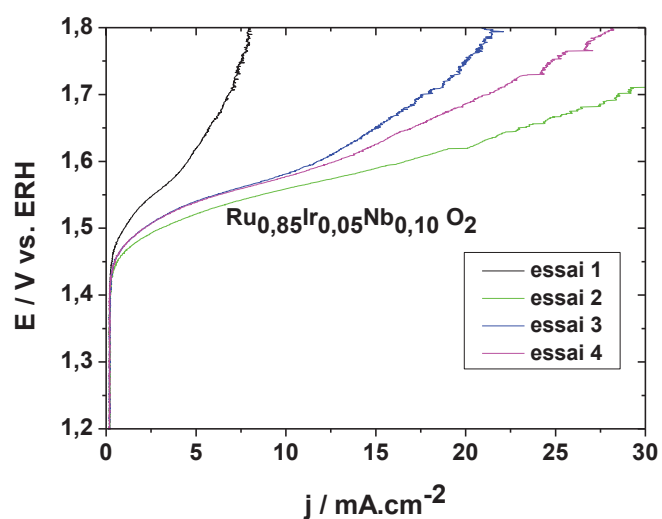


Figure 69 : Etude de reproductibilité des catalyseurs trimétalliques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche_2_2c.pdf (consulté le 21/07/2011)

[2] <http://www.iea.org/papers/2006/hydrogen.pdf> (consulté le 21/07/2011)

[3] Lu PWT, 1979: Advances in water electrolysis technology with emphasis on use of the solid polymer electrolyte. **J Appl Electrochem** Vol 9, p 269

[4] Grigoriev SA, Porembsky VI, Fateev VN, 2006: Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. **Int J Hydrogen Energy**; Vol 31, p171–5.

[5] Marshall A, Borresen B, Hagen G, Tsypkin M, Tunold R, 2007: Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers –reduced energy consumption by improved electrocatalysis. **Int J Hydrogen Energy** Vol 32, p 431–436.

[6] J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison, 2006: A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, **J. power Sources**, Vol 157; p 28-34.

[7] F W. Smith, The role of fuel cells in energy storage, 2000 : **J. Power Sources** Vol 86, p 74–83

[8] Larry L. Swette, Anthony B. LaConti and Stephen A. McCatty, 1994: Proton-exchange membrane regenerative fuel cells, **J. Power Sources** Vol 47, p 343-351

[9] Hankyu Lee, Jiyun Kim, Jongho Park, Yungil Joe, Taehee Lee, 2004:Performance of polypyrrole-impregnated composite electrode for unitized regenerative fuel cell, **J. Power Sources** Vol 131, p 188–193

[10] Elena David, 2005, An overview of advanced materials for hydrogen storage, **Journal of Materials Processing Technology**, 162–163; 169–177

[11] Trasatti S, 1999: Water electrolysis: who first? **J. Electroanal. Chem** Vol 476, p 90-91.

[12] de Levie R, 1999: The electrolysis of water. **J. Electroanal. Chem** Vol 476 p 92–93

-
- [13] Cavendish H, 1784 **Phil. Trans** Vol 74 p119
- [14] Paets van Troostwijk A., Deiman J.R, 1789 **Obs. Phys** Vol 35 p369
- [15] Paets van Troostwijk A., Deiman J.R, 1790 **J. Phys** Vol 2 p130
- [16] Paets van Troostwijk A., 1790 **Algem. Mag. Wetensch. KunstSmaak**, Vol 4 p 909.
- [17] Gren F.A.C., 1790 **J. Phys.** Vol 2, p 194.
- [18] Pearson G, 1797 **Phil. Trans.** Vol 87, p 142
- [19] Pearson G, 1799 **Ann. Phys.** Vol 2, p 154.
- [20] Nicholson W., 1800 **Nicholson's J. Nat. Phil. Chem. Arts** Vol 4 p 179
- [21] Ramachandran R, Menon R.K. 1998: An overview of industrial uses of hydrogen. **Int. J. Hydrogen Energy** Vol 23, p 593–8.
- [22] Lattin W.C, Utgikar V.P., 2007: Transition to hydrogen economy in the United States: a 2006 status report **Int J. Hydrogen Energy** Vol 32, p 3230–7.
- [23] Barreto L, Makihiro A, Riahi K, 2003 : The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario **Int J. Hydrogen Energy** Vol 28, p 267–84.
- [24] Mueller-Langer F, Tzimas E, Kaltschmitt M, Peteves S, 2007 Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. **Int J. Hydrogen Energy** Vol 32, p 3797–810.
- [25] Leroy R.L. 1983: Industrial water electrolysis – present and future, **Int J Hydrogen Energy**, Vol 8,p 401–17.
- [26] Bockris J.OM., Conway B.E, Yeager E, White R.E 1981: Comprehensive treatise of electrochemistry **New York: Plenum Press**.
- [27] Rosa VM, Santos MBF, Dasilva EP 1995 : New materials for water electrolysis diaphragms.**Int J. Hydrogen Energy** Vol 20, p 697–700.

-
- [28] Hickner MA, Ghassemi H, Kim YS, Einsla BR, McGrath JE 2004 : Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs) **Chem Rev** Vol 104, p 4587–612
- [29] Kothari Richa, .Buddhi. D, Sawhney. R .L, 2008: Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods **Renewable and Sustainable energy reviews** Vol12, p 553-563
- [30] Lide D. R, Handbook of Chemistry and Physics, 73rd edition (1992-1993).
- [31] P. Iora, M.A.A. Taher, P. Chiesa, N.P. Brandon, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 12680-12687).
- [32] Millet. P., 2006 Electrolyseurs de l'eau à membrane acide., **Techniques de l'ingénieur**, J 4 810
- [33] Ma. L., Sui. S, Zhai. Y, 2009 : Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer., **Int J Hydrogen Energy** Vol 34, p 678-684,
- [34] Bockris JOM., Hydrogen economy in the future, 1999 **Int J Hydrogen Energy** Vol 24 p1-15
- [35] Millet P. 1994: water electrolysis using eme technology - electric-potential distribution inside a nafion membrane during electrolysis. **Electrochim Acta** Vol 39, issue 17 p2501-6
- [36] Miles M.H., Thomason M.A.1976: Periodic variation of overvoltages of water electrolysis in acid solutions from cyclic voltammetric studies. **J. Electrochemical society** Vol 123 No 10, p 1459-1461.
- [37] Miles M. H., Klaus E. A., Gunn B. P., Locker J. R. , Serafin W. E, Srinivasan S.,1978: The oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80°C in acid solutions., **Electrochim. Acta**, Vol 23, Issue 6, p 521-526,
- [38] Song S, Zhang H, 2008: Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolysis , **Int. J. Hydrogen Energy** Vol 33, p 4955-4961
- [39] Trasatti S, 1984: Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine: **Electrochim Acta** Vol 29, p1503–12.

-
- [40] Trasatti S. 1981: Electrodes of conductive metallic oxides (part A). Amsterdam : Elsevier
- [41] Krusin-Elbaum L, Wittmer M. 1988: Conducting transition metal oxides: possibilities for RuO₂ in VLSI metallization. **J. Electrochem Soc**; Vol135 No 10, p2610–4.
- [42] Lassali TAF, De Castro SC, Boodts JF. 1998: Structural, morphological and surface properties as a function of composition of Ru p Ti p Pt mixed-oxide electrodes. **Electrochim Acta**. Vol 43 No(16–17), p 2515–25.
- [43]] Krysa J, Maixner J, Mraz R, Rousar I. 1998 Effect of coating thickness on the properties of IrO₂–Ta₂O₅ anodes. **J. Appl. Electrochem**, Vol 28, No3, p369–72.
- [44] da Silva LA, Alves VA, da Silva MAP, Trasatti S, Boodts JFC, 1997: Oxygen evolution in acid solution on IrO₂ p TiO₂ ceramic films. A study by impedance, voltammetry and SEM. **Electrochim. Acta** Vol 42 No 2, p 271–81.
- [45] De Faria LA, Boodts JFC, Trasatti S. 1996: Electrocatalytic properties of ternary oxide mixtures of composition Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Ce_xO₂: oxygen evolution from acidic solution. **J Appl Electrochem** Vol 26 No11, p 1195–9.
- [46] Kota R, Lewerenz HJ, Bruesch P, Stucki S. 1983: Oxygen evolution on Ru and Ir electrodes: XPS-studies. **J. Electroanal Chem**; Vol 150 No (1–2), p209–16.
- [47] Savinell R.F, Zeller III RL. 1990: Electrochemically active surface area. **J Electrochem Soc** Vol 137 No(2), p 489–94
- [48] Da Silva L.A, Alves V.A, Trasatti S, Boodts JFC. 1997: Surface and electrocatalytic properties of ternary oxides Ir_{0.3}Ti_(0.7-x)Pt_xO₂. Oxygen evolution from acidic solution. **J. Electroanal Chem** Vol 427? No (1–2) p 97–104.
- [49] Krysa J, Kule L, Mraz R, Rousar I. 1996: Effect of coating thickness and surface treatment of titanium on the properties of IrO₂–Ta₂O₅ anodes. **J Appl Electrochem** Vol 26 No (10), p 999–1005.

-
- [50] Mattos-Costa FI, de Lima-Neto P, Machado SAS, Avaca LA. 1998: Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium. **Electrochim Acta** Vol 44 No (8–9), p 1515–23.
- [51] Stucki S, Kotz R. 1985: Oxygen evolution and corrosion on ruthenium–iridium alloys. **J Electrochem Soc**; Vol 132, No1 p103–7.
- [52] Loucka T. 1977: The reason for the loss of activity of titanium anodes coated with a layer of RuO_2 and TiO_2 . **J Appl Electrochem** Vol 7 No(3), p 211–4.
- [53] Kotz R, Stucki S. 1984: In-situ identification of RuO_4 as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media. **J Electroanal Chem** Vol 172, No (1–2), p 211–219.
- [54] G. Doucet, C. Etiévant, C. Puyenchet, S. Grigoriev, P. Millet, 2009 **Int. J. Hydrogen Energy**, Vol 34, p 4983-4989
- [55] P. Millet, D. Dragoe, S. Grigoriev, V. Fateev, C. Etievant, 2009 **Int. J. Hydrogen Energy**, Vol 34, p 4974 – 4982
- [56] S.A. Grigoriev, P. Millet, S.V. Korobtsev, V.I. Porembskiy, M. Pepic, C. Etievant, C. Puyenchet, V.N. Fateev, 2009 **Int. J. Hydrogen Energy**, Vol 34, p 5986-5991.
- [57] Kötzt R, Stucki S. 1986: Stabilization of RuO_2 by IrO_2 for anodic oxygen evolution in acid media, **Electrochim Acta**, Vol 31, p 1311–6.
- [58] Rasten E, Hagen G, Tunold R 2003: Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte, **Electrochim. Acta**, Vol 48, p 3945-3952
- [59] E. Rasten., 2001 : Electrocatalysis in Water Electrolysis with Solid Polymer Electrolyte., Thèse NTNU.
- [60] Baglio V, Di Blasi A, Denaro T, Antonucci V, and Arico A. S, Ornelas R, and Matteucci F., Alonso G, Morales L, Orozco G, and Arriaga L.G. 2008: Synthesis, characterization and evaluation of IrO_2 - RuO_2 electrocatalytic powders for oxygen evolution reaction, **Journal of New Materials for Electrochemical Systems** Vol 11 p105-108.

-
- [61] Marshall A, Borresen B, Hagen G, Sunde S, Tsypkin M, Tunold 2006 : Iridium Oxide-Based Nanocrystalline Particles as Oxygen Evolution Electrocatalysts, **R. Russian Journal of Electrochemistry**, , Vol. 42, No. 10, pp. 1134–1140.
- [62] Hutchings R, Muller K,. Stucki S, 1984: A structural investigation of stabilized oxygen evolution. **Catalysts J. Mater. Sci.** Vol 19 p 3987.
- [63] Trasatti S, 1991: Physical electrochemistry of ceramic oxides **Electrochim. Acta** Vol 36 p 225.
- [64] J. Boodts, S. Trasatti, 1990 : Effect of Composition on the Electrocatalytic Activity of the Ternary Oxide $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ **Electrochim. Acta** Vol 137, issue 12 p 3784
- [65] Roginskaya Y, Morozova O, Loubnin E, Popov A, Ulitina Y, Zhurov V, et al 1993 : X-ray diffraction, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopic characterization of iridium dioxide+tantalum oxide (Ta_2O_5) films. **J Chem Soc Faraday Trans** Vol 89, p 1707–15.
- [66] Jinbin Cheng, Huaming Zhang, Haipeng Ma, Hexiang Zhong, Yi Zou, 2009: Preparation of $\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{Mo}_x\text{O}_y$, **Int J Hydrogen Energy** Vol 34 p 6609-6613
- [67] Trasatti S., 1991 :physical electrochemistry of ceramic oxides **Electrochim. Acta** Vol 36 p 225.
- [68] Trasatti. S, Lipkowski in. J, P.N. Ross (Eds.), 1994 **The Electrochemistry of Novel Materials**, **VCH**, Weinheim p. 207-295.
- [69] Trasatti S, O'Grady W.E, in: H. Gerischer, C.W.Tobias (Eds.), **1980 Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**, **Wiley-Interscience**, New York, Vol. 13, p. 177-261.
- [70] Trasatti S, Lodi G, in: S. Trasatti (Ed.), 1981: Electrodes of Conductive Metallic Oxides, **Elsevier**, Amsterdam, p. 521 (Part B)

[71] De Battisti A, Brina R, Gavelli G, Benedetti A, Fagherazzi G, 1985 **J. Electroanal. Chem.** Vol 200 p 93-104.

[72] Rolewicz J, Comninellis Ch, Plattner E, Hinden J, 1988 : caractérisation des électrodes de type DSA pour le dégagement de O_2 -l'électrode Ti / $IrO_2-Ta_2O_5$, **Electrochim. Acta** Vol 33 p 573-580.

[73] Vercesi G.P, Salamin J.-Y, Comninellis Ch, 1991 : morphological and microstructural study of the Ti/ $IrO_2-Ta_2O_5$ electrode: effect of the preparation temperature : **Electrochim. Acta** Vol 36 p 991-998.

[74] Vercesi G.P, Rolewicz J, Comninellis Ch, 1991: Characterisation of DSA-type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal **Thermochim. Acta** Vol 176 p 31-47.

[75] Comninellis Ch, Vercesi G.P, 1991 : Problems in DSA[®] coating deposition by thermal decomposition **J. Appl. Electrochem.** Vol 21 p 136-142

[76] Comninellis Ch, Vercesi G.P, 1991: Characterization of DSA[®]-type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating **J. Appl. Electrochem.** Vol 21 p 335-345.

[77] KruÅsa J, Kule L, MraÅz R, Rousar I, 1996 : Effect of coating thickness and surface treatment of titanium on the properties of $IrO_2-Ta_2O_5$ anodes **J. Appl. Electrochem.** Vol 26 p 999-1005.

[78] Iwakura C, Taniguchi Y, Tamura H, 1981: Synergism in chlorine evolution on noble metal-doped SnO_2 film electrodes, **Chem. Lett.** p 689.

[79] Iwakura C, Sakamoto K, 1985 : Effect of active layer composition on the service life of (SnO_2 and RuO_2)-coated Ti electrodes in sulfuric-acid solution **Electrochim. J. Soc.** Vol 132 p 2420.

[80] Balko E.N, Nguyen P.H, 1991: Iridium-tin mixed oxide anode coatings **J. Appl. Electrochem.** Vol 21 p 678.

-
- [81] Burke L.D, Mc Carthy M, 1984: Oxygen gas evolution at, and deterioration of, RuO₂/ZrO₂-coated titanium anodes at elevated temperature in strong base, **Electrochim. Acta** Vol 29 p 211.
- [82] Benedetti A, Riello P, Battaglin G, De Battisti A, Barbieri A, 1994 : Physicochemical properties of thermally prepared Ti-supported IrO₂+ ZrO₂ electrocatalysts **J. Electroanal. Chem.** Vol 376.p 195
- [83] De Pauli C.P, Trasatti S, 1995 : Electrochemical surface characterization of IrO₂ + SnO₂ mixed oxide electrocatalysts **J. Electroanal. Chem.** Vol 396 p 161.
- [84] Terezo A.J, Pereira E.C, 1999: Preparation and characterization of Ti/RuO₂±Nb₂O₅ electrodes obtained by polymeric precursor method, **Electrochim. Acta** Vol 44 p4507-4513
- [85] Terezo A.J, Pereira E.C, 2000: Fractional factorial design applied to investigate properties of Ti/IrO₂-Nb₂O₅ electrodes, **Electrochim. Acta** Vol 45 p 4351 – 4358.
- [86] Lirong Ma , Sheng Sui, Yuchun Zhai, 2009 : Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer, **Int J Hydrogen Energy** Vol 34 p 678-684
- [87] Shao Y, Yin G, Gao Y, 2007: Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell, **J. Power Sources** Vol 171 p 558
- [88] Pechini MP, Adams N 1967: **US Patent** 3, 330, 697:1
- [89] Santos MC, Terezo AJ, Fernandes VC et al, 2005 : An EQCM investigation of charging RuO₂ thin films prepared by the polymeric precursor method **J Solid State Electrochem** Vol 9 issue 2 p 91-95
- [90] Ronconi CM, Pereira EC, 2001 : Electrocatalytic properties of Ti/TiO₂ electrodes prepared by the Pechini method **J Appl Electrochem** Vol 31 p319
- [91] Forti JC, Olivi P, De Andrade AR ,2001 : Characterisation of DSA((R))-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti((0.7-x))Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor **Electrochim Acta** Vol 47 p 913

[92] Profeti D, Lassali TAF, Olivi P, 2006 : Preparation of $\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ electrodes by the polymeric precursor method: Characterization and lifetime study, **J Appl Electrochem** Vol 36 p 883

[93] Ribeiro J, Alves PDP, De Andrade AR 2007 : Effect of the preparation methodology on some physical and electrochemical properties of $\text{Ti/Ir}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{O}_2$ materials **J Mater Sci** Vol 42 p 9293

[94] Fievet F, Lagier J.P, Blin B, Beaudoin B, Figlarz M. 1989: Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles, **Solid State Ionics** Vol 32-33, p198-205 :

[95] Luna C, Morales M.P, Serna C.T, Vasquez M,2003 : Effects of surfactants on the particle morphology and self organization of Co **nanocrystals Materials science and engineering C, vol 23** p 1129-1132

[96] Viau G, Fievet-Vincent F, Fievet F,1996: Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols **Solid state ionics**, Vol 84 p 259-270

[97] Liu Z, Gan L.M, Hong L, Chen W, Lee J.Y, 2005: Carbon supported Pt nanoparticles for PEMFC, **J. Power Sources**, Vol 139 p 73-78 :

[98] Larcher D, Patrice R., 2000: Preparation of Metallic Powders and Alloys in Polyol Media: A Thermodynamic Approach **J. Solid State Chem.** Vol 154 p 405-411

[99] Girault H. H, « Electrochimie physique et analytique », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2007), Lausanne

[100] Devadas A., Baranton S, Napporn T. W., Coutanceau C, 2011, Tailoring of RuO_2 nanoparticles by microwave assisted «instant method » for energy storage application **J. Power Sources** Vol 196 p 4044-4053

[101] Marshall A, Borresen B, Hagen G, Sunde S, Tsytkin M, Tunold, 2006 : Electrochemical characterization of $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ powders as oxygen evolution electrocatalysts, **Electrochim Acta**, Vol. 51 p 3161–3167.

Résumé

Le stockage et la conversion d'énergie sont un défi scientifique majeur qui nécessite le développement de systèmes propres comme les piles à combustible. La production d'un combustible comme l'hydrogène par l'électrolyse de l'eau nécessite le développement de matériaux d'anode performants et efficaces pour diminuer les fortes surtensions observées et surtout les coûts liés à cette technologie. Ainsi des nanomatériaux d'anode à base d'oxydes de ruthénium, d'iridium et/ou d'un troisième métal non noble ont été synthétisés par deux méthodes qui sont, la méthode Pechini-Adams et la méthode polyol. Les caractérisations physico-chimiques prouvent l'existence d'oxydes métalliques et de grande surface spécifique, puis confirment la morphologie nanométrique et hétérogène des matériaux. Parmi les différentes compositions de nanomatériaux bimétalliques $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ synthétisées et étudiées, celle contenant $x = 0,9$ présente une bonne activité électrocatalytique pour l'activation de la réaction d'oxydation de l'eau. L'ajout d'un troisième métal comme le tantale, le titane, le niobium et l'étain a été bénéfique et montre que l'activité électrocatalytique peut être améliorée en diminuant la teneur en Ru et/ou en Ir. Ces nanomatériaux ont été optimisés et utilisés dans des électrolyseurs type PEM de 5 cm^2 et de 25 cm^2 de surface pour des tests de longue durée de plus de 1200 heures.

Mots clé : Oxyde métallique, ruthénium, iridium, Pechini-Adams, polyol, électrolyse de l'eau.

Abstract

The development of clean energy systems as fuel cells is one of the main challenges in the energy conversion and storage. The production of fuels as hydrogen by water electrolysis requires the development of efficient anode materials in order to decrease the high overpotential observed and the cost related to this technology. Anode oxide materials based on Ru, Ir and/or a third non noble metal are synthesized by Pechini-Adams and Polyol methods. The physico-chemical characterizations have confirmed the formation of oxide structure and their high specific surface area. Among the different compositions of bimetallic $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ materials studied, the sample $\text{Ru}_{0.9}\text{Ir}_{0.1}$ has presented the highest electrocatalytic activity with a long-term durability. The addition of the oxide of a third metal such as tantalum, titanium, tin and niobium has permitted to decrease the Ru and Ir contents but also to enhance the performance of the bimetallic electrocatalysts. The anode electrocatalysts synthesized to promote the water oxidation reaction were optimized and used for long-term durability tests in single 5 and 25 cm^2 PEM electrolyzer cells over 1200 hours.

Keywords: Anode materials, ruthenium, iridium, Pechini-Adams, polyol, water electrolysis.