



**HAL**  
open science

# Mécanismes de dégradation des catalyseurs modèles anodiques à base d'iridium dans les électrolyseurs de l'eau PEMWE

Marion Scohy

► **To cite this version:**

Marion Scohy. Mécanismes de dégradation des catalyseurs modèles anodiques à base d'iridium dans les électrolyseurs de l'eau PEMWE. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI058 . tel-02441664

**HAL Id: tel-02441664**

**<https://theses.hal.science/tel-02441664>**

Submitted on 16 Jan 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,  
Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Marion SCOHY**

Thèse dirigée par **Eric SIBERT**, CR  
et codirigée par **Laetitia DUBAU**, Chargée de recherches, CNRS

préparée au sein du **Laboratoire Laboratoire d'Electrochimie et  
de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces**,  
dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux,  
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés,  
Production**

**Mécanismes de dégradation des catalyseurs  
modèles anodiques à base d'iridium dans les  
électrolyseurs de l'eau PEMWE**

**Degradation mechanisms of anodic model  
catalysts in PEM water electrolyzers**

Thèse soutenue publiquement le **11 octobre 2019**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur ERIC SIBERT**

Chargé de Recherche, CNRS DELEGATION ALPES, Directeur de thèse

**Monsieur ANTOINE BONNEFONT**

MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE DE STRASBOURG,  
Rapporteur

**Monsieur FOUAD MAROUN**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS ILE-DE-FRANCE GIF-SUR-  
YVETTE, Rapporteur

**Madame FABIENNE BERTHIER**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS ILE-DE-FRANCE GIF-SUR-  
YVETTE, Président

**Monsieur FREDERIC MAILLARD**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES,  
Examineur



# Remerciements

Les remerciements ont toujours été ma partie préférée des thèses que j'ai pu lire. Maintenant que mon tour est venu, je comprends à quel point cet exercice est difficile. Je vais donc tenter de remercier sincèrement les personnes qui m'ont aidée pendant ces trois années, et plus.

Je tenais tout d'abord à remercier mes encadrants de thèse pour leur accompagnement, en commençant par, Eric, pour l'autonomie que tu m'as laissée et pour m'avoir fait confiance. Laetitia, un grand merci pour ta positivité et ton soutien, ton enthousiasme qui redonne toujours le sourire malgré les difficultés. Fred, tu n'es pas officiellement dans l'encadrement de cette thèse, mais sans toi, le résultat aurait été bien différent. Ton investissement, tes nombreuses relectures et tes précieux conseils m'ont beaucoup aidée et ont fait évoluer mon travail. Merci à vous trois pour votre soutien et votre enthousiasme pour le dégagement de dioxygène.

Je remercie chaleureusement Claude Montella, pour les cours d'impédance électrochimique, et pour vous être plongé avec passion dans les joies de l'impédance dynamique. Vos petites anecdotes sur le LEPMI et les gens avec qui vous avez travaillé sont toujours riches d'enseignements. J'aimerais également remercier Bruno Gilles, du SIMAP, pour m'avoir formée à l'AFM, et m'avoir grandement aidée pour les mesures STM et les dépôts de films minces, ainsi que les notions de cristallographies enseignées entre deux expériences. Je remercie Svein Sunde du NTNU en Norvège pour son accueil et pour son aide pour les mesures d'impédance. Merci à Vincent Martin pour toutes les (nombreuses) analyses XPS et à Sofyane pour les mesures ICP et surtout pour notre passion commune autour du métrovélo.

Un grand merci à Karine et Muriel pour votre aide et votre bonne humeur pendant les TP, qu'il fasse 30 ou 15°C.

Je remercie chaleureusement Claire, Claire, Yasmine et Corinne, du service administratif. Vous êtes toujours présentes pour répondre à mes 150 questions sur les bons de commandes, les envois de colis en Norvège, les conférences à l'autre bout de monde ou à l'autre bout de la France etc... Merci de nous avoir aidé à organiser les différents événements pour les doctorants/post-doc au sein du laboratoire et merci pour les petites discussions.

## Remerciements

---

Je remercie tout particulièrement la « LEPMI team » pour ces trois années passées avec vous. Une grande partie de ma motivation vient de votre bonne humeur. Je remercie d'abord les « anciens thésards » pour leur accueil au sein de l'équipe : Vincent, Rémy, Raph, Tristan, Gwenn, Céline, Fanny et Matthieu. Vous m'avez adopté dans votre petite bande de loulous. Un merci tout particulier aux filles pour les poses thé qui aidaient à se changer les idées, à Raph, pour les CO-stripping de folie sur monocristaux (un vrai bonheur !) et l'aide (morale et expérimentale) au synchrotron et Tristouille, même s'il fût un jour où j'ai fui de ton TP (et je sais que tu ne l'oublieras jamais), tu es un véritable ami et je ne doute pas que tu maîtriseras bientôt les virages à ski comme un champion. Je remercie aussi les petits « nouveaux », Marine, Vivien, Eris, Jérôme, Ricardo, Kavita, Delphine et Marie, pour votre gentillesse et votre enthousiasme. Guillaume, tu es arrivé au labo quasiment en même temps que nous (les 4 dwarfs), merci pour le soutien et pour le Rubik's cube. Je n'oublie pas bien sûr les copains du rez-de chaussée, Maha, Killian et François, en particulier pour leurs magnifiques vidéos. Je remercie enfin mes deux compères de thèse, Fabien et Clémence. Nous avons commencé ensemble et nous nous sommes toujours soutenus au cours de ces trois années. Fabien, merci d'avoir été un super co-bureau, ta passion pour les jeux de société reste un mystère pour moi mais je n'oublierai pas tes petites blagues et nos « galères » de manips sur ce merveilleux matériau qu'est l'iridium. Clémence, ma poulette, nous sommes amies depuis notre rencontre au poneeeeeey !!!! Ton accent chantant, ta bonne humeur et ton amour pour Magic System sont toujours un vrai bonheur. Je te remercie aussi Mathieu, le 4<sup>ème</sup> nain, pour cette première année de thèse. Vive le brownie saint-michel et le bacetto ! Un grand merci à vous tous pour tout ce que nous avons partagé, des galères au labo, en passant par les soirées au bar, les via-ferrata, les initiations à la spéléo, les randos de '30 min promis on est bientôt arrivé', les week-end skis, les restos, les cinés et j'en oublie certainement, merci mille fois pour tous ces moments qui me font sourire aujourd'hui devant mon clavier.

Je souhaite également remercier mes amis qui me soutiennent et m'encouragent, et ce malgré l'éloignement géographique. Anaïs et Marine, mes super nanas depuis tant d'années. Nico et Maxou, à chaque retrouvaille, c'est comme si nous étions toujours à Lyon/Grenoble. Les copines, Neyrouz, Margot, Marie et Milène, chaque moment avec vous est une bouffée d'air frais.

Un grand merci à la famille d'Hugo, pour votre générosité et votre gentillesse. Passer du temps avec vous, c'est un peu comme être à la maison. Milesker hanitz à ma famille, Tonton et Tata, Papy et Mamie et tous les cousins, je vous fais d'énormes musu !!! Je remercie tout particulièrement mon frère, Romain. Malgré nos deux caractères et nos (petites) disputes, je serai toujours là pour toi, comme tu l'as toujours été pour moi. Merci

## Remerciements

---

Papa et Maman, pour votre soutien et votre amour, et un énorme merci Maman pour ta disponibilité de chaque instant.

Enfin merci à Hugo, peu importait la ville ou la mer sur laquelle tu te trouvais, tu as su être là, m'accompagner et m'aider. Merci pour ta bienveillance, ton humour, ton amour et merci d'être aussi têtu que moi. Et pour finir, merci à Cayenne mon chat-pigeon-dauphin-marmotte-loutre-dindonnette-lapin-street-fighteuse pour tes câlins et tes bêtises.

*A Doudou*



« Il y a dans tout échec un avant-goût de la réussite à venir »

David Foenkinos



# Sommaire

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Sommaire</b>	<b>9</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>13</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>19</b>
<b>Liste des abréviations et symboles</b>	<b>21</b>
<b>Abréviations</b>	<b>21</b>
<b>Symboles</b>	<b>23</b>
<b>Chapitre 1 : Contexte de la thèse</b>	<b>27</b>
<b>1.1. Le contexte énergétique actuel</b>	<b>28</b>
1.1.1. La demande en énergie	28
1.1.2. Une production d'énergie basée sur les énergies fossiles	29
1.1.3. La transition énergétique	31
<b>1.2. L'économie de l'hydrogène</b>	<b>32</b>
1.2.1. La production actuelle de dihydrogène	32
1.2.2. Vers une production de dihydrogène « vert »	33
<b>1.3. Les électrocatalyseurs d'un électrolyseur PEM</b>	<b>40</b>
1.3.1. L'intérêt d'un électrocatalyseur	40
1.3.2. Vers la réduction de la quantité de métaux nobles	44
1.3.3. La nécessité d'une compréhension des mécanismes pendant l'OER	46
<b>1.4. Motivations</b>	<b>52</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>55</b>

**Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales** **69**

<b>2.1. Caractéristiques et préparation des catalyseurs</b>	<b>70</b>
2.1.1. Monocristaux	70
2.1.2. Dépôts de films minces par pulvérisation cathodique	76
2.1.3. Nanoparticules	78
<b>2.2. Caractérisations physico-chimiques</b>	<b>81</b>
2.2.1. Microscopie à champ proche	81
2.2.2. Microscopie Electronique en Transmission	83
2.2.3. Spectroscopie Photoélectronique par rayons X	84
2.2.4. Spectroscopie de Masse à Plasma à Couplage Inductif	86
<b>2.3. Mesures électrochimiques</b>	<b>87</b>
2.3.1. Cellule électrochimique	87
2.3.2. Voltampérométries cyclique, linéaire et chronoampérométrie	88
2.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique et spectroscopie dynamique d'impédance électrochimique	91
<b>Bibliographie</b>	<b>96</b>

**Chapitre 3 : Etude de l'OER sur Ir(111) par spectroscopie d'impédance électrochimique et spectroscopie dynamique d'impédance électrochimique** **103**

<b>3.1. Introduction</b>	<b>104</b>
<b>3.2. Résultats et discussion</b>	<b>106</b>
3.2.1. Mesures d'impédance à des potentiels inférieurs aux potentiels de dégagement du dioxygène	106
3.2.2. Mesures d'impédance à des potentiels de dégagement du dioxygène	115
3.2.3. Comparaison entre pentes de Tafel dérivées des mesures EIS/DEIS et des courbes de polarisation	124
<b>3.3. Conclusion</b>	<b>128</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>129</b>

**Chapitre 4 : Etude de la formation et dissolution des oxydes sur monocristaux Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructuré' par spectrométrie de photoélectrons X et spectrométrie de masse à couplage inductif** **137**

<b>4.1. Introduction</b>	<b>138</b>
<b>4.2. Résultats</b>	<b>140</b>
4.2.1. Caractérisation des surfaces Ir(hkl)	140
4.2.2. Changements de la composition chimique et de la morphologie pendant l'activation électrochimique	142
4.2.3. Changements de la composition chimique et de la morphologie dans la région de dégagement de dioxygène	148
<b>4.3. Conclusion</b>	<b>160</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>161</b>

**Chapitre 5 : Vers l'utilisation de catalyseurs cœur Ni@coquille Ir** **167**

<b>5.1. Introduction</b>	<b>168</b>
<b>5.2. Résultats et discussion</b>	<b>169</b>
5.2.1. Surfaces métalliques	169
5.2.2. Surfaces activées	176
<b>5.3. Conclusion</b>	<b>185</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>186</b>

**Conclusion et perspectives** **191**

**Annexes** **196**



# Liste des figures

<b>Figure 1. 1.</b> Consommation mondiale totale de produits pétroliers en Mtep de 1971 à 2016. Figure tirée de la référence <sup>2</sup> .....	28
<b>Figure 1. 2.</b> Répartition des sources de production (gauche) et consommation (droite) mondiale d'énergie primaire en 2016, d'après la référence <sup>2</sup> .....	29
<b>Figure 1. 3.</b> Augmentation de la température moyenne à la surface de la Terre par rapport à celle des années 1850-1900 en fonction de trois des scénarios de l'évolution de cette température jusqu'à 2100. Figure tirée de la référence <sup>8</sup> . ....	30
<b>Figure 1. 4.</b> Les 7 rôles prévus pour l'hydrogène décarboné pour la transition énergétique en France, d'après la référence <sup>19</sup> .....	32
<b>Figure 1. 5.</b> Modes de production de l'hydrogène en France et dans le monde. Adapté de la référence <sup>26</sup> .....	33
<b>Figure 1. 6.</b> Schéma du principe de fonctionnement d'un électrolyseur alcalin tiré de la référence <sup>42</sup> .....	35
<b>Figure 1. 7.</b> Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'un électrolyseur PEM, d'après la référence <sup>42</sup> . ....	36
<b>Figure 1. 8.</b> Plages de fonctionnement caractéristiques des électrolyseurs alcalins et PEM, extrait de la référence <sup>54</sup> .....	38
<b>Figure 1. 9.</b> Courbe "volcano" pour l'HER tirée de la référence <sup>64</sup> .....	42
<b>Figure 1. 10.</b> Exemples de mécanismes possibles pour l'OER, tiré de la référence <sup>69</sup> .....	43
<b>Figure 1. 11.</b> Courbe "volcano" pour l'OER tiré de la référence <sup>59</sup> .....	44
<b>Figure 1. 12.</b> Mécanismes proposés pour l'OER a) sur IrO <sub>2</sub> cristallin b) sur IrO <sub>x</sub> . D'après la référence <sup>132</sup> .....	48
<b>Figure 1. 13.</b> Mécanisme réactionnel pour l'OER sur oxydes d'iridium à différents potentiels. Les flèches bleues correspondent aux étapes se produisant à haut et bas potentiel sur tout type de catalyseur. Les flèches vertes indiquent le mécanisme qui se produit à bas potentiel et préférentiellement sur Ir et IrO <sub>x</sub> . Les flèches rouges correspondent au mécanisme réactionnel prenant place à haut potentiel et sur IrO <sub>2</sub> , d'après la référence <sup>113</sup> . ....	49

<b>Figure 1. 14.</b> a) b), « Stability number » en fonction du courant normalisé par la masse d'iridium pour les poudres et par la surface géométrique pour les films minces, respectivement. c) d) calcul de la durée de vie pour les poudres et les films minces, respectivement. D'après la référence <sup>132</sup> .....	50
<b>Figure 2. 1.</b> Représentations a) d'une maille cubique à faces centrées, b) d'un empilement de type « ABC », c) d'un plan (010) et d) d'un plan (111).....	71
<b>Figure 2. 2.</b> Représentations des surfaces a) (111) et b) (210) d'une structure cfc avec le modèle des sphères compactes .....	72
<b>Figure 2. 3.</b> a) Voltampérogramme cyclique d'une surface Ir(210) nanostructurée, b) image STM <i>in situ</i> à 0,7 V vs. SCE dans 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (125 nm x 125 nm), d'après la ref <sup>15</sup> .	74
<b>Figure 2. 4.</b> a) Voltampérogramme cyclique de Ir(210) nanostructuré dans 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 50 mV s <sup>-1</sup> b) image STM de la surface c) profil de la surface extrait de l'image b) .....	76
<b>Figure 2. 5.</b> Schéma du montage utilisé pour la pulvérisation cathodique.....	77
<b>Figure 2. 6.</b> Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique <sup>20</sup> .....	81
<b>Figure 2. 7.</b> Principe de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel <sup>22</sup> .....	82
<b>Figure 2. 8.</b> Principe de fonctionnement d'un TEM. Figure tirée de la référence <sup>24</sup> .....	84
<b>Figure 2. 9.</b> Schéma du principe d'interaction des rayons X avec l'échantillon. Adapté de la référence <sup>25</sup> . .....	85
<b>Figure 2. 10.</b> Schéma simplifié de la cellule électrochimique utilisée dans ce travail de thèse.....	88
<b>Figure 2. 11.</b> Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des monocristaux d'iridium (111) et (210) à 50 mV s <sup>-1</sup> dans 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	89
<b>Figure 2. 12.</b> Voltampérogramme cyclique du monocristal d'iridium (210) après activation 50 mV s <sup>-1</sup> dans 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	90
<b>Figure 2. 13.</b> Courbe de polarisation obtenue avec un monocristal d'iridium (111) à 5 mV s <sup>-1</sup> dans 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	91
<b>Figure 2. 14.</b> Représentation schématique des signaux imposés et mesurés lors d'une mesure EIS. ....	92
<b>Figure 2. 15.</b> Diagrammes de a) Nyquist et b) et c) Bode de l'Ir(111) à 0,85 V mesurés par EIS.....	93

**Figure 2. 16.** Représentation schématique des signaux imposés et mesurés lors d’une mesure DEIS. .... 94

**Figure 3. 1.** a) Voltampérogramme cyclique d’un monocristal Ir(111) dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vitesse de balayage 50 mV s<sup>-1</sup>). Les croix rouges représentent les potentiels des mesures EIS. b et c) Diagrammes de Nyquist mesurés respectivement à 0,45 V et 0,85 V. d et e) Modules des diagrammes de Bode à 0,45 V et 0,85 V. Gamme de fréquences : 10 kHz - 5Hz. Les symboles (◇) et (+) représentent respectivement les données obtenues par DEIS et EIS. .... 107

**Figure 3. 2.** a) Représentation schématique du circuit équivalent utilisé pour les *fits* des données enregistrées sur Ir(111). b) Exposant du CPE en fonction du potentiel d’électrode. c) Représentation en capacitance complexe à 0,85 V. d) Capacitances calculées à partir du voltammogramme de la Figure 3.1. a et de l’Equation 3.7 et à partir des *fits* des données EIS et DEIS avec l’Equation 3.6, en fonction du potentiel d’électrode. .... 110

**Figure 3. 3.** Spectres XPS des électrodes Ir(111) et Ir(111) activée (niveaux Ir 4f). .... 112

**Figure 3. 4.** a) Voltampérogramme d’une électrode ‘Ir(111) activé’ dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M (vitesse de balayage 50 mV s<sup>-1</sup>). Les croix rouges représentent les potentiels des mesures EIS. b et c) Diagrammes de Nyquist déterminés respectivement à 0,65 V et 1,25 V. d et e) Modules des diagrammes de Bode à 0,65 V et 1,25 V. Gamme de fréquences : 10 kHz - 5Hz. (◇) et (+) représentent respectivement les données obtenues par DEIS et EIS. .... 114

**Figure 3. 5.** c) Courbe de polarisation d’une électrode Ir(111) dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vitesse de balayage = 5 mV s<sup>-1</sup>). Les croix rouges représentent les potentiels des mesures EIS. d, a, e et c) Diagrammes de Bode respectivement à 1,45 et 1,50 V, 1,55 et 1,60 V. Gamme de fréquences : 10 kHz – 2,5Hz. (◇) et (+) représentent respectivement les données obtenues par DEIS et EIS. Les points rouges indiquent la fréquence 45 Hz. .... 116

**Figure 3. 6.** a) Chronoampérométries réalisées sur une électrode Ir(111) à plusieurs potentiels. Chaque potentiel est maintenu pendant 2 min. b) Voltampérogrammes cycliques réalisés sur une surface Ir(111) avant et après mesures EIS et DEIS (vitesse de balayage = 50 mV s<sup>-1</sup> dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). c) Voltampérogrammes de l’électrode Ir(111) avant et après mesures EIS et DEIS entre 1,45 et 1,60 V. (vitesse de balayage = 50 mV s<sup>-1</sup>, dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). d) Voltampérogrammes de l’électrode ‘Ir(111) activée’ avant et après mesures EIS et DEIS entre 1,45 et 1,60 V. (vitesse de balayage = 50 mV s<sup>-1</sup>, dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La densité de courant est normalisée par la surface géométrique et non la surface active car cette dernière évolue au cours du temps. .... 119

**Figure 3. 7.** c) Voltampérogramme d'une électrode 'Ir(111) activé' dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vitesse de balayage = 5 mV s<sup>-1</sup>). Les croix rouges représentent les potentiels des mesures EIS. d, a, e et c) Diagrammes de Bode à 1,45 et 1,50 V, 1,55 et 1,60 V, respectivement. Gamme de fréquences : 10 kHz – 2,5Hz. (∅) et (+) représentent respectivement les données obtenues par DEIS et EIS. Les points rouges indiquent la fréquence 45 Hz..... 121

**Figure 3. 8.** Diagrammes de Nyquist des résultats des nanoparticules supportées sur Vulcan XC72 (Ir/C) à différents potentiels mesurés par a) EIS et b) DEIS. Gamme de fréquences : 10 kHz – 2,5 Hz. c) Diagramme de Nyquist à 1,60 V..... 124

**Figure 3. 9.** Représentation schématique du circuit équivalent utilisé pour les *fits* des données. b) Diagramme de Nyquist à 1,60 V. c) Courbes de polarisation des électrodes Ir(111) et 'Ir(111) activée' à 1 mV s<sup>-1</sup>. d) Inverse de la résistance de transfert de charge obtenue par *fit* des données EIS et DEIS en fonction du potentiel..... 125

**Figure 4. 1.** Propriétés électrochimiques et morphologiques des surfaces Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée'. a) voltampérogrammes mesurés à 50 mV s<sup>-1</sup> dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon. b), c), et d) sont les images AFM respectives des surfaces Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée', e) est une image STM de la surface Ir(210) nanostructurée et f) présente le profil associé extrait de la ligne en pointillés rouge sur la figure e). ..... 141

**Figure 4. 2.** Spectres des niveaux Ir 4f des surfaces a) Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' et b) des surfaces Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' activées, c), d) et e) présentent les *fits* des spectres XPS obtenus sur des surfaces c) Ir(111), d) Ir(210) et e) 'Ir(210) nanostructurée' électrochimiquement activées..... 143

**Figure 4. 3.** a) Voltampérogrammes cycliques des surfaces Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' activées mesurés à 50 mV s<sup>-1</sup> dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon. b), c), et d) sont les images AFM des surfaces Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' activées, respectivement. .... 147

**Figure 4. 4.** voltampérogrammes cycliques mesurés à 50 mV s<sup>-1</sup> dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon des surfaces a) Ir(111) et 'Ir(111) activée', b) Ir(210) et 'Ir(210) activée', et c) 'Ir(210) nanostructurée' et 'Ir(210) nanostructurée activée'. ..... 148

**Figure 4. 5.** Comparaisons des voltampérogrammes de a) Ir(111), b) Ir(210) et c) 'Ir(210) nanostructurée' après activation électrochimique et après chronoampérométrie à 1,6 et 1,7 V mesurés à 50 mV s<sup>-1</sup> dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon. d) concentrations en Ir dans l'électrolyte mesurées par ICP-MS après les chronoampérométries. Les barres d'erreur représentent la déviation standard pour trois mesures individuelles. e) coulométries sous le pic à 0,9 V après activation et après chronoampérométrie. .... 150

- Figure 4. 6.** Comparaisons des voltampérogrammes de a) Ir(111), b) Ir(210) et c) 'Ir(210) nanostructurée' sans activation électrochimique et après chronoampérométrie à 1,6 et 1,7 V mesurés à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dans  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  saturé en argon. d) concentrations en Ir dans l'électrolyte mesurées par ICP-MS après les chronoampérométries. Les barres d'erreur représentent la déviation standard pour trois mesures individuelles. .... 151
- Figure 4. 7.** Concentration en iridium mesurées par ICP-MS dans l'électrolyte normalisées par la coulométrie totale de chaque chronoampérométrie a) pour les surfaces non-activées et b) pour les surfaces électrochimiquement activées. Les barres d'erreur représentent la déviation standard pour trois mesures individuelles. .... 152
- Figure 4. 8.** Activités pour le dégagement de dioxygène à 1,51 V pour les surfaces Ir(hkl) électrochimiquement activées et pour des nanoparticules  $\text{IrO}_2$  normalisées par a) la surface géométrique ou b) la coulométrie du pic redox Ir(III)/Ir(IV) et pour les surfaces Ir(hkl) non-activées normalisées par c) la surface géométrique ou d) la coulométrie du pic redox Ir(III)/Ir(IV), avant et après les chronoampérométries. Les barres d'erreur représentent la déviation standard pour trois mesures indépendantes. .... 155
- Figure 4. 9.** Comparaison des activités pour le dégagement de dioxygène à 1,51 V normalisées par a) la surface géométrique et b) la coulométrie du pic redox Ir(III)/Ir(IV), en fonction de la fraction atomique d'Ir(III) (d'après le Tableau 4.3 pour Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructuré'). .... 156
- Figure 4. 10.** Images TEM du catalyseur commercial  $\text{IrO}_2$  réalisées a) avant et après les chronoampérométries à b) 1,6 V et c) 1,7 V. .... 157
- Figure 4. 11.** Spectres XPS et pourcentages de Ir(0), Ir(III) et Ir(IV) associés pour le catalyseur commercial  $\text{IrO}_2$  avant et après les chronoampérométries à 1,6 et 1,7 V. ... 157
- Figure 5. 1.** a) et b) images AFM des dépôts d'Ir et de Ni@Ir. c) et d) spectres XPS Ir 4f et Ni 2p des dépôts Ir et Ni@Ir. .... 170
- Figure 5. 2.** Voltampérogrammes dans  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  a) après 10 cycles de contrôle pour les dépôts Ir et Ni@Ir, b) pour le 1<sup>er</sup> et 10<sup>ème</sup> cycles de potentiel sur le dépôt Ni@Ir. Les 1<sup>er</sup> et 10<sup>ème</sup> cycles pour le dépôt d'Ir sont identiques. .... 171
- Figure 5. 3.** Courbes de polarisation des catalyseurs Ir et Ni@Ir normalisées a) par rapport à la surface géométrique de l'électrode b) par la masse d'iridium. Courants cinétiques obtenus à 1,51 V sur les catalyseurs Ir et Ni@Ir normalisés c) par rapport à la surface géométrique de l'électrode d) par la masse d'iridium. .... 172

<b>Figure 5. 4.</b> Concentrations mesurées par ICP-MS dans l'électrolyte après 10 voltampérométries cycliques entre 0,05 et 0,7 V et une courbe de polarisation entre 1,2 et 1,6 V en a) iridium et b) nickel.....	173
<b>Figure 5. 5.</b> Concentrations en a) iridium et b) nickel dans le bain utilisé pour le lessivage acide pour deux échantillons différents détectées par ICP-MS.....	174
<b>Figure 5. 6.</b> Spectres XPS : a) niveau Ir 4f des dépôts Ir et 'Ni@Ir lessivé' et b) niveau Ni 2p des dépôts Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivé' .....	174
<b>Figure 5. 7.</b> a) image AFM de la surface 'Ni@Ir lessivée' b) voltampérogramme cycliques des catalyseurs Ir et 'Ni@Ir lessivé' c) concentrations mesurées par ICP-MS en iridium et d) en nickel dans l'électrolyte après mesure de l'activité des catalyseurs Ir, Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivé' .....	175
<b>Figure 5. 8..</b> a) Courbes de polarisation et b) activités massiques des catalyseurs Ir, Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivé' .....	176
<b>Figure 5. 9.</b> Images AFM des surfaces a) Ir, b) Ni@Ir et c) 'Ni@Ir lessivé' après activation électrochimique. ....	177
<b>Figure 5. 10.</b> Spectres XPS a) niveau Ir 4f, c) O 1s et e) Ni 2p et exemples de <i>fits</i> obtenue pour le niveau b) Ir 4f et d) O 1s. ....	179
<b>Figure 5. 11.</b> Concentrations a) en iridium et b) en nickel dans l'électrolyte après activation des catalyseurs Ir, Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivé' .....	180
<b>Figure 5. 12.</b> Voltampérogrammes cycliques a) des catalyseurs Ir, Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivé' après activation b) du carbone vitreux utilisé pour les dépôts.....	181
<b>Figure 5. 13.</b> Courbes de polarisation normalisées a) par la surface spécifique b) par la masse d'iridium. Activités c) spécifiques et d) massiques pour le dégagement de dioxygène. ....	182
<b>Figure A. 1.</b> Représentation en 3D des images AFM des surfaces monocristallines a) Ir(111), b) Ir(210) et Ir(210) nanostructuré après préparation. ....	195
<b>Figure A. 2.</b> Représentation en 3D des images AFM des surfaces monocristallines a) Ir(111), b) Ir(210) et Ir(210) nanostructuré après activation. ....	196

# Liste des tableaux

<b>Tableau 2. 1.</b> Conditions expérimentales pour les dépôts.....	78
<b>Tableau 2. 2.</b> Proportions des éléments constituant les encres catalytiques IrO <sub>2</sub> et Ir/C. .....	80
<b>Tableau 3. 1.</b> Concentrations en Ir déterminées par ICP-MS dans les électrolytes après mesures EIS et DEIS sur les surfaces Ir(111) et 'Ir(111) activée' .....	122
<b>Tableau 3. 2.</b> Pentes de Tafel calculées à partir des courbes de polarisation et de la résistance de transfert de charge obtenues par les <i>fits</i> EIS et DEIS. ....	127
<b>Tableau 4. 1.</b> Pourcentages atomiques de Ir(0), Ir(III) et Ir(IV) sur les surfaces Ir(hkl) après activation électrochimique, déterminés par <i>fit</i> des pics des spectres XPS. ....	144
<b>Tableau 4. 2.</b> Paramètres utilisés pour les <i>fits</i> des spectres XPS (niveau Ir 4f). Les paramètres spécifiques pour IrO <sub>2</sub> sont présentés entre parenthèses. L'énergie séparant les pics Ir 4f <sub>7/2</sub> et Ir4f <sub>5/2</sub> est 3.0 eV et le rapport des hauteurs 0,75. ....	145
<b>Tableau 4. 3.</b> Variations de la composition chimique de la couche d'oxy-hydroxydes pendant les chronoampérométries déterminées par analyse des spectres XPS.....	153
<b>Tableau 4. 4.</b> Pourcentages d'espèces Ir(0), Ir(III) et Ir(IV) sur les surfaces Ir(hkl) après les chronoampérométries obtenus par analyse des spectres XPS.....	153
<b>Tableau 4. 5.</b> Activités intrinsèques pour l'OER des différents degrés d'oxydation obtenues par résolution de l'Equation 4.1. ....	158
<b>Tableau 4. 6.</b> Comparaison des activités géométriques calculées et mesurées normalisées par la surface géométrique pour les surfaces Ir(111) et 'Ir(210) nanostructurée' .....	159
<b>Tableau 4. 7.</b> Comparaison des activités spécifiques calculées et mesurées pour les surfaces Ir(111) et 'Ir(210) nanostructurée' .....	159
<b>Tableau 5. 1.</b> Rugosités moyennes extraites des images AFM .....	178
<b>Tableau 5. 2.</b> Proportions des degrés d'oxydation de l'iridium dans la composition de l'oxy-hydroxyde formé par l'étape d'activation électrochimique .....	180

<b>Tableau 5. 3.</b> Surfaces spécifiques moyennes déterminées à partir des voltampérogrammes.....	183
--	-----

# Liste des abréviations et symboles

## Abréviations

AC	« Alternating Current » Courant alternatif
AFHPAC	Association française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustibles
AFM	« Atomic Force Microscopy » Microscopie à force atomique
AME	Assemblage Membrane Electrodes
CA	Chronoampérométrie
cfc	Cubique à faces centrées
CV	« Cyclic voltammetry » Voltampérométrie cyclique
DEIS	« Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy » Spectroscopie dynamique d'impédance électrochimique
DFT	« Density Functional Theory » Théorie de la fonctionnelle de la densité
EG	Ethylène glycol
EIS	« Electrochemical Impedance Spectroscopy » Spectroscopie d'impédance électrochimique
FFT	« Fast Fourier Transform » Transformée de Fourier rapide
FT	« Fourier Transform » Transformée de Fourier
HER	« Hydrogen Evolution Reaction » Réaction de dégagement de dihydrogène
ICP et ICP-MS	« Inductively Coupled Plasma » et « Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry » Spectrométrie à plasma à couplage inductif et Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
Mtep	Mégatonnes équivalent pétrole

NO <sub>x</sub>	Oxyde d'azote
NP	Nanoparticule
OCDE	Organisation de Coopération et Développement Economique
OER	« Oxygen Evolution Reaction » Réaction de dégagement de dioxygène
PAC	Piles à Combustibles
PE	« Place-Exchange » Mécanisme d'oxydation du platine
PEM	« Proton Exchange Membrane » Membrane échangeuse de protons
PEMWE	« Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer » Electrolyseur de l'eau à membrane échangeuse de protons
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
rds	« rate determining step » étape cinétiquement déterminante
RHE	« Reversible Hydrogen Electrode » Electrode réversible à hydrogène
rms	« root mean square » moyenne quadratique
STM	« Scanning Tunneling Microscopy » Microscopie par effet tunnel
TEM	« Transmission Electron Microscopy » Microscope Electronique en transmission
XPS	« X-ray photoelectron spectrometry » Spectrométrie Photoélectronique X

## Symboles

$(hkl)$	Indices de Miller
$\%(\text{Ir}(X))$	Fraction d'iridium au degré d'oxydation +X
$A_{\text{spéc}}$	Surface spécifique
$a_x$	Activité de l'espèce X
$C_{\text{ads}}$	Capacité des réactions d'électrosorption
$C_{\text{dl}}$	Capacité liée à la double-couche
$C_t$	Capacité des réactions de transfert de charge
$E$	Potentiel
$E_0$	Potentiel standard
$E_a$	Energie d'activation
$E_c$	Energie cinétique
$E_f$	Potentiel final
$E_i$	Potentiel initial
$E_l$	Energie de liaison
$E_{\text{M-H}}$	Energie de liaison Métal-Hydrogène
$E_{\text{rev}}$	Potentiel réversible
$E_{\text{th}}$	Potentiel thermoneutre
$F$	Constante de Faraday
$f$	Fréquence
$h$	Constante de Planck
$I$	Courant
$\text{Ir}(X)$	Iridium au degré d'oxydation +X
$j$	Densité de courant
$j(\text{Ir}(X))$	Activité intrinsèque de l'iridium au degré d'oxydation +X
$j_{\text{cal}}$	Densité de courant calculée avec l'Equation 4.1
$j_{\text{geo}}$	Densité de courant normalisée par la surface géométrique

$j_{mes}$	Densité de courant mesurée
$j_{spec}$	Densité de courant normalisée par la surface spécifique
$K_m$	Conductivité de l'électrolyte contenant des bulles dans les pores
$L$	Épaisseur de la couche poreuse
Ni@Ir	Matériau bimétallique cœur@coquille
$P$	Pression
$\rho$	Paramètre de Laplace
$Q$	Paramètre de capacité du CPE
$Q_{spéc}$	Charge spécifique
$R$	Constante des gaz parfaits
$R_{ct}$	Résistance de transfert de charge
$R_{el}$	Résistance de l'électrolyte
$R_{\Omega}$	Résistance liée à la chute ohmique du système électrochimique
$S$	Surface géométrique de l'électrode
$S_p$	Surface électroactive des pores par unité de volume
$T$	Température
$v_b$	Vitesse de balayage
$Z$	Impédance
$Z_{CPE}$	Impédance du CPE
$Z_f$	Impédance faradique
$\alpha$	Exposant du CPE
$\Delta E$	Excitation du potentiel
$\Delta G^0$	Enthalpie libre standard
$\Delta I$	Excitation du courant
$\eta$	Surtension
$\nu$	Fréquence
$\Phi$	Déphasage

$\omega$  Pulsation

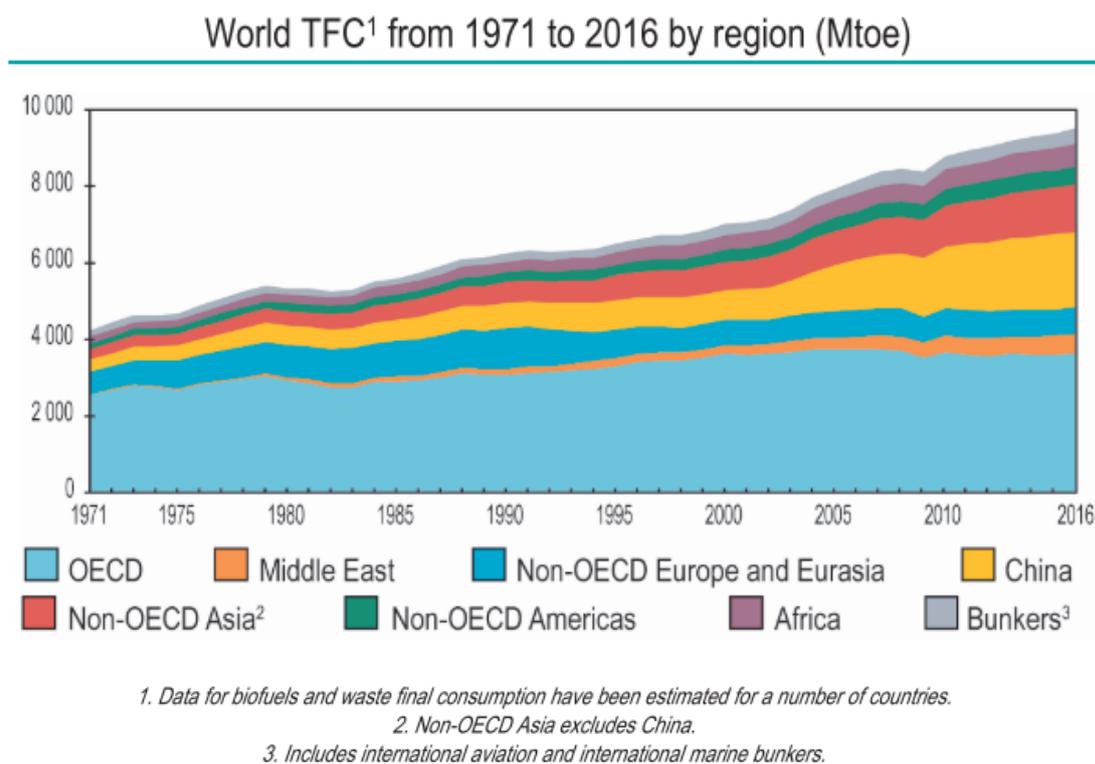


# Chapitre 1 : Contexte de la thèse

## 1.1. Le contexte énergétique actuel

### 1.1.1. La demande en énergie

Avec les révolutions industrielles successives qui ont marqué le XIX<sup>ème</sup> siècle, la demande mondiale en énergie n'a cessé d'augmenter, passant d'environ 240 Mtep (mégatonnes équivalent pétrole) au début des années 1800<sup>1</sup> à plus de 4600 Mtep après la seconde guerre mondiale<sup>2</sup>. Ce phénomène s'est d'autant plus accentué depuis les années 80, avec l'émergence de nouvelles puissances économiques telles que l'Inde, la Chine ou le Brésil<sup>3</sup> comme le montre la **Figure 1.1**.

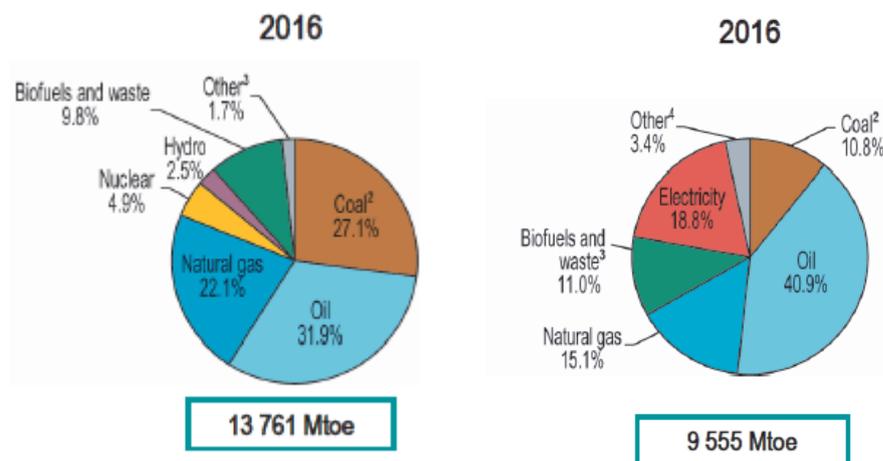


**Figure 1. 1.** Consommation mondiale totale de produits pétroliers en Mtep de 1971 à 2016. Figure tirée de la référence<sup>2</sup>.

En seulement 45 ans, la consommation d'énergie mondiale a doublé. Les pays membres de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE), malgré une consommation d'énergie relativement stable sur les 40 dernières années, sont toujours, à l'heure actuelle, les plus gros consommateurs mondiaux d'énergie.

### 1.1.2. Une production d'énergie basée sur les énergies fossiles

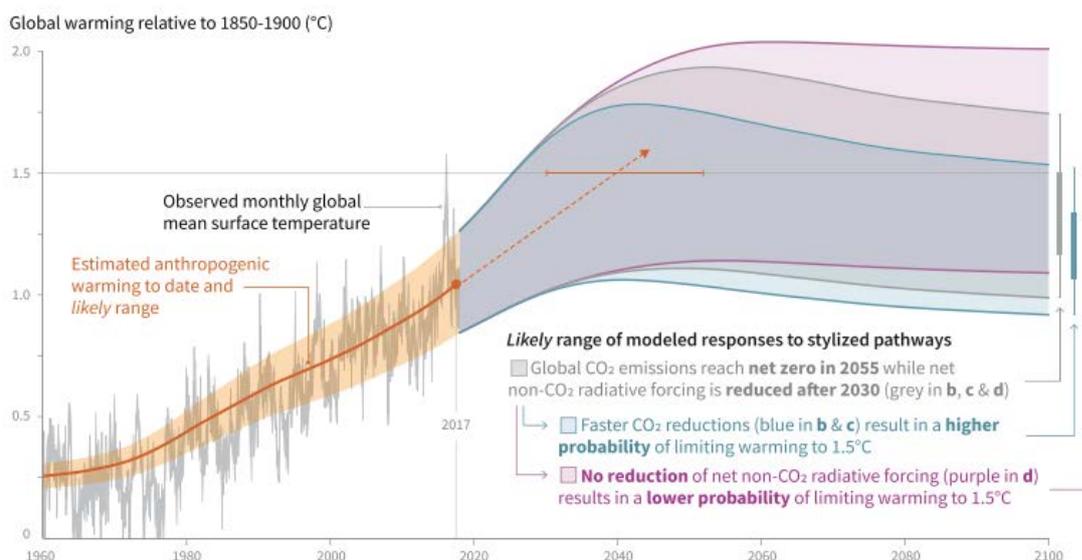
Cette croissance économique globale, à laquelle s'ajoute l'augmentation de la population mondiale, 9,8 milliards en 2050 d'après le dernier rapport des Nations Unies <sup>4</sup>, ont un réel impact sur l'environnement. La production d'énergie mondiale repose, en effet, majoritairement sur les énergies fossiles (**Figure 1.2**). Le pétrole et le charbon représentent à eux seuls plus de la moitié de l'énergie mondiale consommée <sup>2</sup>.



**Figure 1. 2.** Répartition des sources de production (gauche) et consommation (droite) mondiale d'énergie primaire en 2016, d'après la référence <sup>2</sup>.

De nombreux problèmes découlent de cette production basée sur les combustibles fossiles. Le premier est lié à la disponibilité de ces matières premières <sup>5,6</sup>. Malgré le caractère fini de ces ressources, en particulier du pétrole, il est peu probable que l'on parvienne à épuiser ces réserves dans les dizaines d'années à venir. En effet, grâce à de nouvelles techniques telles que le forage en eau profonde ou la fracturation hydraulique, il est possible d'exploiter des gisements de gaz et de pétrole jusqu'alors inaccessibles. Par ailleurs, de nouvelles façons d'extraire du pétrole sont développées à partir de sables bitumeux ou de schistes bitumeux. Ces technologies dont le coût est actuellement élevé, même si certaines prédictions estiment qu'elles pourraient devenir économiquement viables à terme <sup>5</sup>, entraînent une augmentation du coût de l'énergie et une dépendance économique des pays importateurs <sup>6,7</sup>.

Le deuxième problème lié à l'utilisation massive d'énergies fossiles est l'augmentation de la quantité de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) dans l'atmosphère. Bien que les développements technologiques prévoient une amélioration de l'efficacité énergétique <sup>5</sup>, l'extraction et l'exploitation d'énergies fossiles génèrent nécessairement des gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, méthane) et des gaz polluants (NO<sub>x</sub>) <sup>5,8,9</sup>. Cette production de gaz à effet de serre impacte l'environnement à plusieurs niveaux : hausse de la température moyenne mondiale à la surface de la Terre (**Figure 1.3**) <sup>9-11</sup>, acidification des océans <sup>12</sup>, altérations du fonctionnement des écosystèmes marins <sup>13,14</sup>, augmentation de l'impact des événements climatiques <sup>15</sup>, etc... Des régions deviendraient alors inhabitables en raison, entre autres, du stress thermique et de la montée des eaux. Certaines populations, en particulier celles dont l'accès aux ressources et aux richesses est limité, sont à ce jour plus vulnérables que d'autres <sup>8,15</sup>. Ces nombreux changements climatiques ne feraient qu'accroître ces inégalités.



**Figure 1. 3.** Augmentation de la température moyenne à la surface de la Terre par rapport à celle des années 1850-1900 en fonction de trois des scénarios de l'évolution de cette température jusqu'à 2100. Figure tirée de la référence <sup>8</sup>.

### 1.1.3. La transition énergétique

Face à ce constat alarmant, en décembre 2015, 195 pays ont rédigé et signé l'Accord de Paris sur le climat <sup>16</sup>. Cet accord prévoit de maintenir l'augmentation de la température moyenne mondiale inférieure à 2°C par rapport à l'ère préindustrielle d'ici à 2100 et de limiter cette hausse à 1,5°C.

L'une des solutions envisagées pour réduire les émissions de gaz à effet de serre et respecter l'Accord de Paris consiste à développer l'économie de l'hydrogène <sup>17</sup>. L'hydrogène comme vecteur énergétique offre la possibilité de se substituer aux énergies fossiles dans les applications stationnaires et mobiles, réduisant ainsi l'impact carbone du secteur de l'énergie <sup>18</sup>. Il est également un atout de taille pour augmenter la part des énergies renouvelables dans la production énergétique, notamment en France : du fait de son potentiel de stockage, l'hydrogène permet de pallier les problèmes d'intermittence liés à la production d'électricité issue du renouvelable <sup>17-20</sup>. Cette transition vers l'hydrogène pourrait aussi contribuer à l'indépendance énergétique de la France <sup>18,19</sup>. Le rapport de 2018 de l'AFHYPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustibles) prévoit également un fort impact sur l'économie française d'ici à 2050 avec un marché d'environ 25 milliards d'euros et l'emploi de 150 000 personnes <sup>19</sup>. La **Figure 1.4** présente le plan de déploiement de l'hydrogène envisagé par l'AFHYPAC.

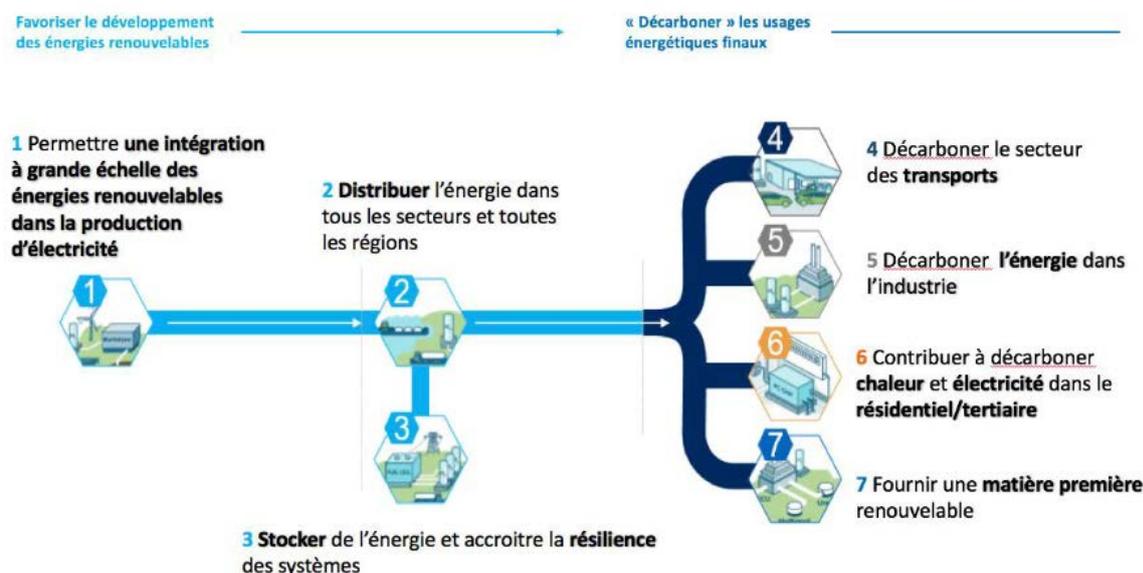


Figure 1. 4. Les 7 rôles prévus pour l'hydrogène décarboné pour la transition énergétique en France, d'après la référence <sup>19</sup>.

## 1.2. L'économie de l'hydrogène

### 1.2.1. La production actuelle de dihydrogène

Le déploiement de l'hydrogène présente donc un intérêt à la fois écologique, stratégique et économique. Cependant, de nombreux défis doivent être relevés pour développer l'utilisation de ce vecteur énergétique tant à l'échelle française, européenne que mondiale. L'un des premiers challenges est de mettre en place des infrastructures pour le stockage et le transport de l'hydrogène sur l'ensemble des territoires adaptées à la fois aux applications stationnaires et mobiles <sup>18,21,22</sup>. Cela va demander des efforts technologiques mais aussi de nombreux investissements pour obtenir un bon maillage sur le territoire français <sup>18,19</sup>. L'amélioration des piles à combustible (PAC) est également une étape nécessaire. Leur efficacité énergétique d'au moins 40 % selon la technologie employée est un des énormes atouts des PAC <sup>23</sup>, cependant leur faible durée de vie est un réel frein à une commercialisation à grande échelle <sup>20,24,25</sup>. Enfin, il est essentiel de développer des méthodes de production de l'hydrogène peu onéreuses pour s'aligner sur les coûts de production du pétrole <sup>20,21</sup>. Ces méthodes doivent également être décarbonées pour respecter l'accord de Paris sur le climat. La **Figure 1.5** présente la répartition des méthodes de production de l'hydrogène en France et dans le monde. Actuellement, plus de 94 % de la production de

dihydrogène française et mondiale repose sur la conversion thermochimique d'hydrocarbures d'origine fossile <sup>26</sup>.

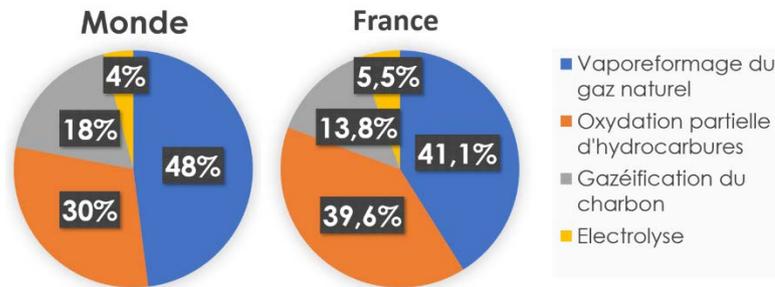


Figure 1. 5. Modes de production de l'hydrogène en France et dans le monde. Adapté de la référence <sup>26</sup>.

Cette méthode de production s'appuie sur deux procédés différents : le vaporeformage et l'oxydation partielle d'hydrocarbures. Ces techniques permettent de produire, à partir d'hydrocarbures légers et à haute température, un gaz synthétique qui peut être par la suite purifié pour donner de l'hydrogène <sup>21,27,28</sup>. Il est aussi possible de produire de l'hydrogène par gazéification du carbone à partir d'eau <sup>29-31</sup>. Ces trois techniques ont l'avantage d'être technologiquement matures et ont un coût relativement faible <sup>21,28</sup>. Elles sont néanmoins génératrices de CO<sub>2</sub> et ne sont donc pas envisageables à long-terme pour contribuer à la baisse des émissions des gaz à effets de serre.

### 1.2.2. Vers une production de dihydrogène « vert »

Il est possible d'utiliser d'autres méthodes de production de dihydrogène avec un impact sur l'environnement plus faible. Encouragée par l'ADEME, la valorisation de la biomasse permettrait, par la mise en place de procédés thermochimiques <sup>32-34</sup> ou biologiques <sup>35,36</sup>, une production de dihydrogène dit « vert ». Grâce à la prise en compte de la photosynthèse sur l'ensemble de la durée de vie de cette biomasse, *i.e.* la conversion d'eau et du CO<sub>2</sub> atmosphérique par l'énergie solaire pour former l'énergie nécessaire à la croissance de la biomasse, ces procédés bien qu'émetteurs de gaz à effet de serre, sont capables de produire de l'hydrogène avec un bilan carbone quasi nul. L'autre principale méthode de production de dihydrogène décarboné est l'électrolyse de l'eau <sup>20,22,28</sup>. Le principe est le suivant : grâce à un courant électrique, les molécules d'eau se dissocient en hydrogène et oxygène (**Equation 1.1**). Ce courant doit

provenir de sources renouvelables pour conserver un bilan carbone proche de zéro. Actuellement, cette méthode de production représente environ 4 % de la production mondiale <sup>37,38</sup>.



Il existe plusieurs types d'électrolyse :

- l'électrolyse alcaline
- l'électrolyse à membrane échangeuse de proton ou PEM pour proton exchange membrane en anglais
- l'électrolyse haute température
- la photo-électrolyse

Ces technologies présentent toutes des avantages et des inconvénients différents, il est ainsi possible d'adapter le type d'électrolyse choisi à l'application désirée. En particulier, l'électrolyse haute température présente l'intérêt d'être la seule de ces technologies à atteindre un rendement de plus de 70 % <sup>25</sup> alors que la photo-électrolyse permet d'utiliser directement l'énergie lumineuse pour séparer les molécules d'eau <sup>39,40</sup>.

#### 1.2.2.1. L'électrolyse alcaline

A l'heure actuelle, seule l'électrolyse alcaline est technologiquement mature. Cette technologie utilise des bains de potasse concentrée entre 20 et 30 % massiques dans laquelle les deux électrodes sont plongées. Un diaphragme sépare le compartiment anodique du compartiment cathodique <sup>41</sup>. Le schéma du principe de fonctionnement de ce type d'électrolyseur est présenté **Figure 1.6**.

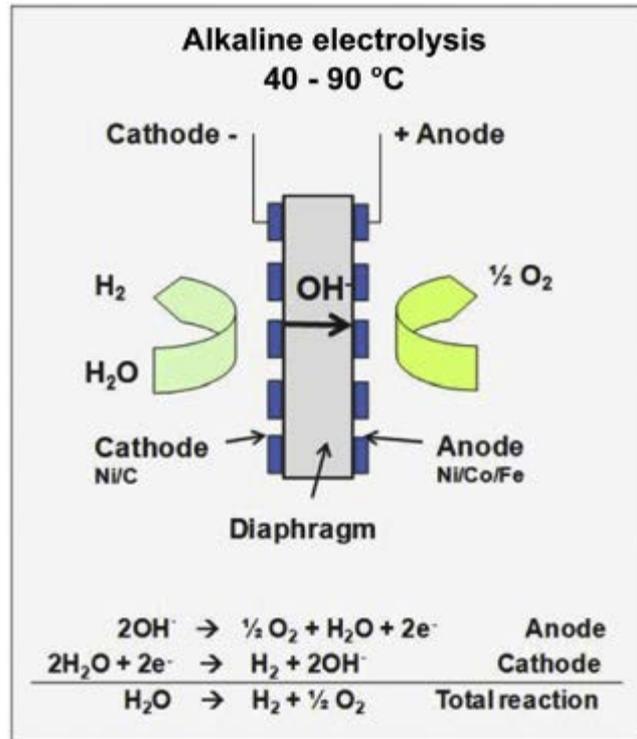


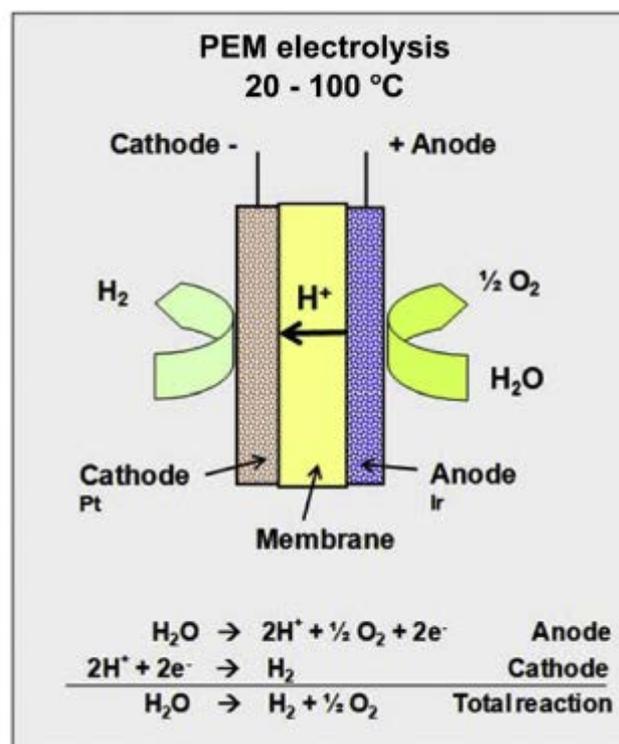
Figure 1. 6. Schéma du principe de fonctionnement d'un électrolyseur alcalin tiré de la référence <sup>42</sup>.

Cette technologie, utilisée depuis les années 1900 <sup>43</sup>, fait preuve d'une grande stabilité dans le temps et, de par l'utilisation de matériaux d'électrode non-nobles, d'un coût relativement avantageux <sup>44</sup>. Cependant, en plus des problèmes de maintenance liés à l'utilisation de potasse en tant qu'électrolyte, l'électrolyse alcalin n'est pas capable de supporter de fortes densités de courant (typiquement  $> 0,5 \text{ A cm}^{-2}$ ) ni des conditions de fonctionnement dynamique (arrêt-démarrage fréquents, variations de densité de courant) <sup>41,44,45</sup>.

### 1.2.2.2. L'électrolyse PEM

#### a. Principe de fonctionnement

C'est pour dépasser les problèmes de l'électrolyse alcalin que le 1<sup>er</sup> électrolyseur utilisant une membrane échangeuse de protons (PEM) a été conçu dans les années 60 par General Electric <sup>46</sup>.



**Figure 1. 7.** Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'un électrolyseur PEM, d'après la référence <sup>42</sup>.

Ce type d'électrolyseur est constitué d'un empilement de cellules compactes. Le schéma d'une cellule est présenté sur la **Figure 1.7**. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte solide de type Nafion<sup>®</sup>. A l'anode, l'eau est oxydée selon la réaction suivante (**Equation 1.2**) :



Le dégagement de dioxygène étant appelé OER pour Oxygen Evolution Reaction en anglais. Les protons émis lors de cette oxydation migrent à travers la membrane pour se recombinaer à la cathode selon l'**Equation 1.3** :



Le dégagement de dihydrogène étant appelé HER pour Hydrogen Evolution Reaction en anglais. Le bilan réactionnel ainsi obtenu est l'**Equation 1.1**. En théorie la relation de Nernst (**Equation 1.4**) établit la tension minimale réversible  $E_{rev}$  à 1,229 V pour une température de 20°C.

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \quad (1.4)$$

Avec  $E^0$  la tension dans les conditions normales

$R$  la constante universelle des gaz parfaits ( $8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$T$  la température (exprimée en kelvin, K)

$F$  la constante de Faraday ( $96486 \text{ C mol}^{-1}$ )

$a$  les activités de l'eau et des gaz

Cette réaction a également besoin d'un apport en chaleur. Au-delà d'un potentiel dit « thermoneutre  $E_{th}$  » la réaction est capable de s'auto-alimenter en chaleur <sup>47</sup>. Ce potentiel est de 1,48 V à 25°C.

#### b. Matériaux composants l'électrolyseur

La membrane polymère est généralement échangeuse de cations. C'est le plus souvent une membrane Nafion<sup>®</sup>, un polymère composé d'un squelette hydrophobe de type poly(tetrafluoroéthylène) (PTFE) sur lequel sont greffés des chaînes pendantes perfluorées (perfluorovinylether) terminées par des groupes sulfoniques <sup>44,45</sup>. Cette membrane assure la conduction des protons, limite la perméation du dioxygène vers le compartiment cathodique et garantit la stabilité mécanique de l'assemblage membrane-électrodes (AME) <sup>48,49</sup>. Les électrodes sont quant à elles l'association d'une couche catalytique et d'une couche de diffusion, capable de conduire le courant tout en gérant le transport des réactifs et des produits <sup>42,50</sup>. A la cathode, ces couches de diffusion sont majoritairement constituées de papiers ou tissus carbone. En revanche, à l'anode, il est nécessaire d'utiliser des couches poreuses à base de titane <sup>45</sup>. Les matériaux des couches catalytiques anodiques et cathodiques sont traditionnellement des métaux nobles, seule garantie d'une bonne stabilité en milieu acide. Du côté cathodique, le platine, métal le plus stable et le plus actif pour l'HER, est utilisé <sup>42,44</sup>. A l'anode, l'oxyde d'iridium est généralement choisi comme catalyseur <sup>51</sup>. Les AME sont ensuite séparés par des plaques bipolaires le plus souvent en titane. Ces plaques doivent à la fois apporter le courant et l'eau et gérer l'évacuation des gaz produits <sup>44,50</sup>.

## c. Avantages et défis à relever

La technologie PEMWE (proton-exchange membrane water electrolyzer) présente de nombreux avantages. Le premier est sa compacité, notamment par rapport à un électrolyseur alcalin <sup>42,52</sup>. La **Figure 1.8** présente les plages de fonctionnement traditionnelles de ces deux technologies d'électrolyseurs. Il est possible d'obtenir de densités de courant importantes sans être à haute température avec l'électrolyse PEM <sup>53</sup>.

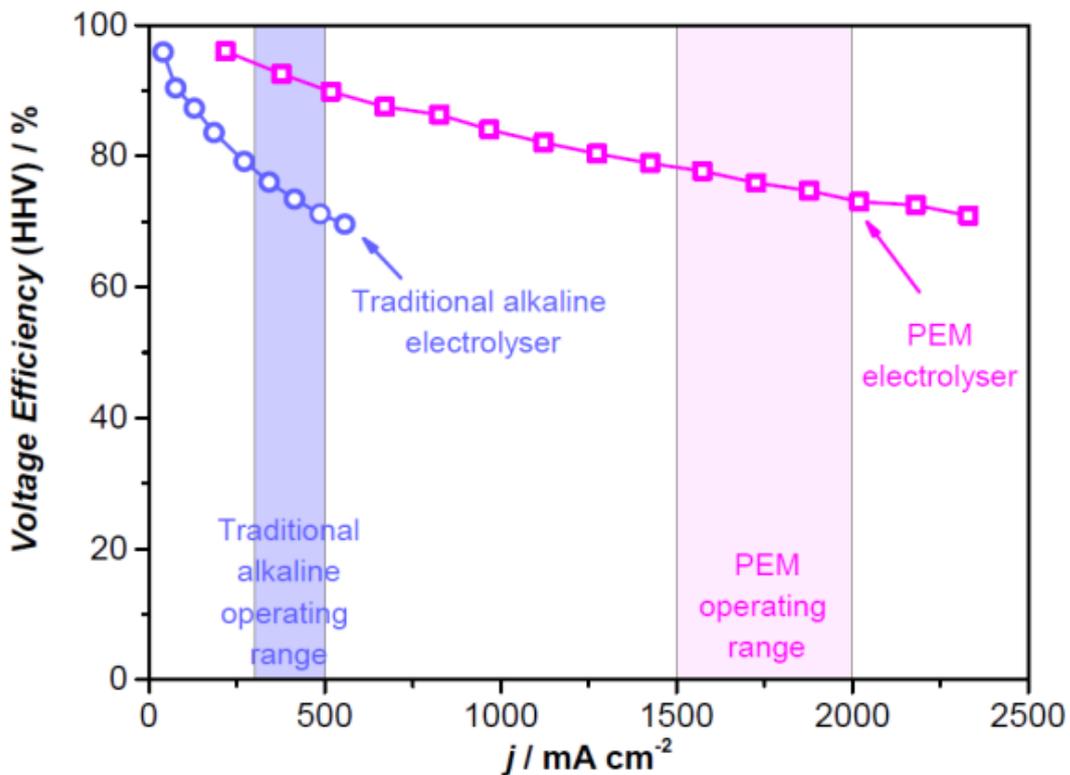


Figure 1. 8. Plages de fonctionnement caractéristiques des électrolyseurs alcalins et PEM, extrait de la référence <sup>54</sup>

L'absence d'électrolyte liquide et corrosif permet également de diminuer les coûts de maintenance <sup>45</sup>. Enfin, la pureté du dihydrogène obtenu est meilleure. Ce gaz peut également être directement comprimé au moment de l'électrolyse, ce qui permet un gain à la fois énergétique et financier et assure une plus grande sécurité/fiabilité <sup>42</sup>. Cependant, le coût d'un électrolyseur PEM, lié en grande majorité à l'utilisation de métaux nobles dans la couche active, de titane pour les plaques bipolaires auquel s'ajoute le prix de la membrane, est un réel frein au développement de cette

technologie. Les principaux enjeux pour contribuer à la démocratisation des électrolyseurs PEM vont être associés à la baisse des coûts <sup>44,45</sup>. Pour cela, il est nécessaire de réduire les quantités de matériaux nobles utilisés, d'optimiser le design des cellules pour fonctionner à plus haute densité de courant, de développer des membranes capables de travailler à plus haute température et pression, tout en améliorant la durabilité du système <sup>44,55</sup>.

## 1.3. Les électrocatalyseurs d'un électrolyseur PEM

### 1.3.1. L'intérêt d'un électrocatalyseur

L'électrolyse PEM est l'une des technologies les plus prometteuses pour la production de dihydrogène vert avec une pureté suffisante. Cependant, le coût des matériaux utilisés ne permet pas son développement à grande échelle. En particulier, comme mentionné précédemment, les couches actives qui constituent le cœur de l'électrolyseur sont composées de platine et d'iridium, métaux rares et chers. Ces matériaux sont cependant indispensables pour permettre la réaction de dissociation de l'eau en milieu acide.

En effet, la tension réelle d'une cellule  $E$  est la somme de la tension minimale réversible, des pertes liées à la chute ohmique et des surtensions d'activation anodique et cathodique (**Equation 1.5**)<sup>56</sup>.

$$E = E_{rev} + R_D I + \eta_a + \eta_c \quad (1.5)$$

Avec  $R_D$  la résistance associée aux pertes dans la cellule (en ohm ou ohm cm<sup>2</sup>)

$I$  le courant (en A ou A cm<sup>-2</sup>)

$\eta$  les surtensions anodiques et cathodiques (en V)

Dans le cas d'un système lent, pour obtenir une densité de courant non-négligeable, c'est-à-dire une vitesse de réaction suffisamment importante, il est nécessaire d'imposer une forte surtension<sup>44,57</sup>. Cette surtension d'activation est liée à l'énergie d'activation par la loi d'Arrhenius (**Equation 1.6**) :

$$\eta \propto e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.6)$$

Avec  $E_a$  l'énergie d'activation (en J mol<sup>-1</sup>).

L'utilisation d'un catalyseur va permettre de diminuer l'énergie d'activation nécessaire à la réaction. Grâce au catalyseur, un mécanisme réactionnel de plus faible énergie, faisant intervenir des étapes d'adsorption-désorption à la surface du catalyseur et des espèces intermédiaires, opère<sup>58</sup>. En connaissant les intermédiaires réactionnels formés, il est alors possible de déterminer, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT), les surtensions d'activation minimales sur différents catalyseurs<sup>59-61</sup>.

a. *Dégagement de dihydrogène*

Pour l'HER, les mécanismes de Volmer-Heyrovsky (**Equations 1.7**) et Volmer-Tafel (**Equations 1.8**) sont communément admis, le mécanisme Volmer-Tafel étant le plus probable <sup>62</sup>.



La force de la liaison métal-hydrogène, M-H, va alors gouverner la vitesse de réaction en l'absence de limitation par le transport de matière. En traçant le logarithme de la densité de courant en fonction de cette force sur différents catalyseurs, une courbe en forme de pic, appelée « volcano plot » en anglais, est obtenue <sup>63,64</sup>. Cette courbe est présentée **Figure 1.9** : elle est dominée par le platine.

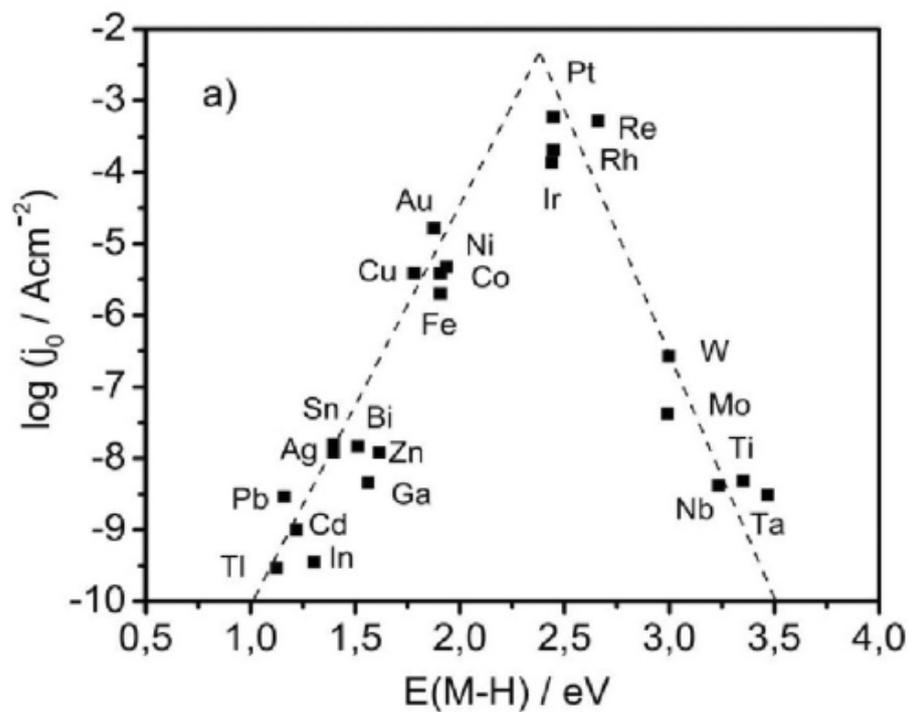


Figure 1. 9. Courbe "volcano" pour l'HER tirée de la référence <sup>64</sup>.

b. Dégagement de dioxygène

Pour l'OER, plusieurs mécanismes réactionnels prévalent selon le matériau utilisé. Dans les années 50, Bockris propose plusieurs mécanismes réactionnels dont l'« oxide path » et l'« electrochemical oxide path » <sup>65</sup> présentés **Figure 1.10**. Wade et Hackerman <sup>66</sup> et Krasil'shchikov <sup>67</sup> ont aussi proposé d'autres mécanismes pour cette réaction. Plus récemment, Rossmeisl *et al.* ont utilisé la DFT pour proposer un autre mécanisme <sup>68</sup> (**Figure 1.10**).

<b>I)</b>	<b>Oxide Path</b>	<b>II)</b>	<b>Electrochemical Oxide Path</b>
<b>1)</b>	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	<b>1)</b>	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$
<b>2)</b>	$2 \text{M-OH} \rightarrow \text{M-O} + \text{M} + \text{H}_2\text{O}$	<b>2)</b>	$\text{M-OH} \rightarrow \text{M-O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$
<b>3)</b>	$2 \text{M-O} \rightarrow 2 \text{M} + \text{O}_2$	<b>3)</b>	$2 \text{M-O} \rightarrow 2 \text{M} + \text{O}_2$
<b>III)</b>	<b>Electrochemical Metal Peroxide Path</b>	<b>IV)</b>	<b>DFT-predicted Peroxide Path</b>
<b>1)</b>	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	<b>1)</b>	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$
<b>2)</b>	$2 \text{M-OH} \rightarrow \text{M-O} + \text{M} + \text{H}_2\text{O}$	<b>2)</b>	$\text{M-OH} \rightarrow \text{M-O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$
<b>3)</b>	$\text{M-O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M-OOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	<b>3)</b>	$\text{M-O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M-OOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$
<b>4)</b>	$2 \text{M-OOH} \rightarrow \text{M-O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$	<b>4)</b>	$\text{M-OOH} \rightarrow \text{M} + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$

Figure 1. 10. Exemples de mécanismes possibles pour l'OER, tiré de la référence <sup>69</sup>.

Les espèces intermédiaires mises en jeu dans ces différents mécanismes réactionnels sont toujours M-O, M-OH et M-OOH (avec M le métal utilisé). En suivant le même raisonnement que pour l'HER, on peut montrer que la vitesse de réaction est liée à la différence des énergies de liaisons entre les intermédiaires M-OH et M-O <sup>59</sup>. En effet, certaines surfaces, telles que RuO<sub>2</sub>, lient trop faiblement l'oxygène <sup>70,71</sup>. La dissociation de l'eau est alors l'étape cinétiquement limitante. Au contraire, la formation de dioxygène est l'étape limitante pour les surfaces liant trop fortement l'oxygène <sup>72</sup>. En traçant l'activité électrocatalytique d'un matériau en fonction de la différence entre les énergies de liaison des espèces intermédiaires, une courbe similaire à celle présentée pour l'HER est obtenue (Figure 1.11).

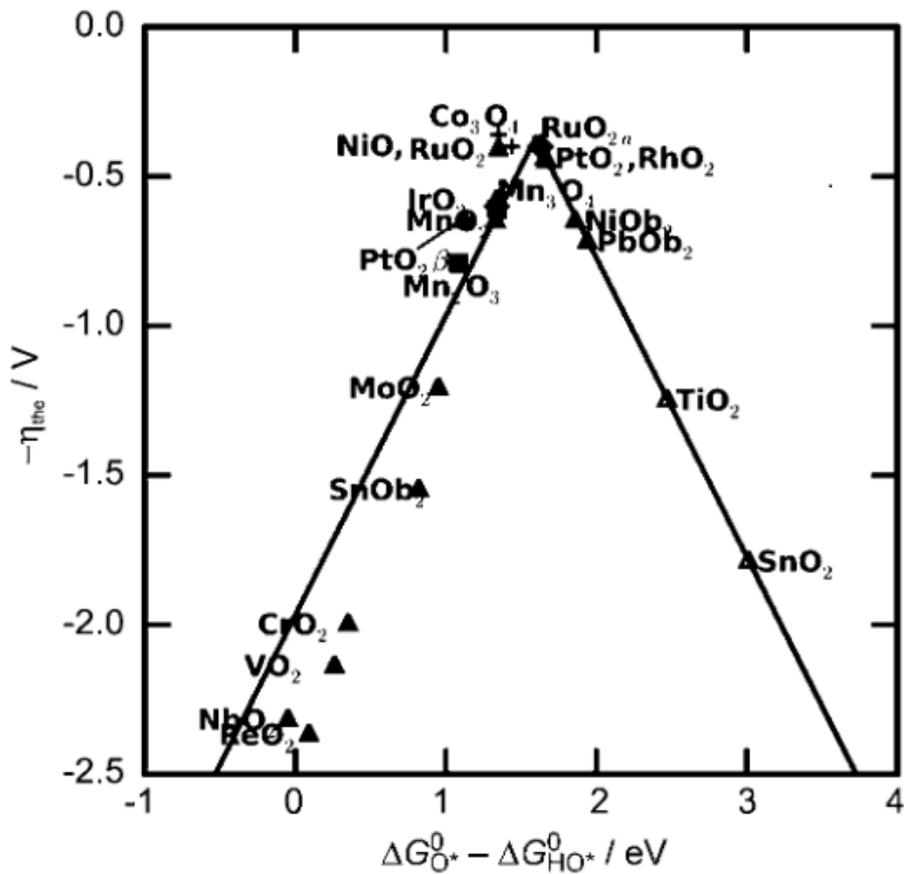


Figure 1. 11. Courbe "volcano" pour l'OER tiré de la référence <sup>59</sup>.

Sur cette figure, l'oxyde de ruthénium est le meilleur catalyseur pour électrocatalyser cette réaction en milieu acide, suivi par l'oxyde d'iridium. De nombreuses études ont confirmé ces résultats <sup>73-75</sup>. Cependant, dans les conditions imposées (potentiel > 1,5 V vs. l'électrode réversible à hydrogène et en milieu acide <sup>42</sup>), le ruthénium subit une importante dissolution en raison de la formation de  $\text{RuO}_4$  <sup>76,77</sup>. L'iridium, dont la vitesse de dissolution est très inférieure à celle du ruthénium <sup>78</sup>, apparaît donc comme le meilleur compromis entre activité pour l'OER et stabilité du matériau pour toute la durée de vie d'un électrolyseur.

### 1.3.2. Vers la réduction de la quantité de métaux nobles

Le platine et l'iridium sont donc les matériaux de référence pour les électrolyseurs PEM. Leur rareté et leur prix imposent cependant une réduction des quantités de matériaux utilisés pour permettre le déploiement à grande échelle de cette technologie, en

particulier pour l'iridium, 10 fois moins abondant que le platine <sup>79,80</sup>. Pour baisser ces quantités, il est possible d'augmenter le nombre de sites actifs ou bien d'augmenter l'activité intrinsèque de chaque site <sup>81</sup>.

### 1.3.2.1. A la cathode

Côté cathode, les recherches de ces dernières années ont permis de réduire fortement la quantité de platine utilisée sans pour autant impacter les performances <sup>55</sup>. La principale stratégie employée a été de jouer sur la taille des cristallites. Le platine est donc maintenant utilisé sous forme de nanoparticules supportées sur du carbone de grande surface spécifique <sup>45,82</sup>, ce dernier assurant la conduction des électrons. Les études les plus récentes ont d'ailleurs montré que la réduction de la masse de platine à la cathode ne semble pas jouer sur les performances d'un AME <sup>83</sup>.

### 1.3.2.2. A l'anode

En revanche, à l'anode, il est plus difficile d'atteindre un tel objectif. Les premières études se sont portées sur la réduction de l'épaisseur de la couche d'IrO<sub>2</sub> à l'anode, permettant de la réduire à quelques micromètres d'épaisseur <sup>84,85</sup>. Aujourd'hui, la recherche s'oriente vers la synthèse de catalyseurs possédant une grande surface développée. Différentes morphologies de catalyseurs ont pu ainsi être développées, de nanoparticules de tailles différentes <sup>86-92</sup> aux nanotubes d'iridium <sup>93,94</sup>, en passant par des structures creuses <sup>95,96</sup>. La deuxième option consiste à augmenter l'activité intrinsèque des matériaux en les alliant à d'autres métaux, nobles ou non-nobles. Ainsi, de nombreux alliages d'iridium et ruthénium de diverses compositions ont été testés <sup>97-104</sup>, ainsi que des alliages d'iridium et d'osmium <sup>90</sup> ou encore d'argent <sup>105</sup>. Dans l'idée d'abaisser la teneur en métaux nobles et de jouer sur les énergies de chimisorption de M-O, M-OH et M-OOH ces dernières étant liées <sup>59,68,106</sup>, Pivovar *et al.* <sup>93</sup>, Nong *et al.* <sup>107,108</sup> ou encore Reier *et al.* <sup>109</sup> ont synthétisé des catalyseurs à base d'iridium et de nickel, cobalt ou cuivre <sup>110</sup>. Ces matériaux sont souvent dotés d'une structure cœur-coquille permettant également d'augmenter la surface spécifique d'iridium. Tous ces alliages semblent avoir un effet bénéfique sur l'activité pour l'OER. Il est cependant difficile de comparer les catalyseurs entre eux du fait de conditions expérimentales et de protocoles de test différents entre les équipes de recherche.

### 1.3.3. La nécessité d'une compréhension des mécanismes pendant l'OER

#### 1.3.3.1. L'étude de films minces d'iridium

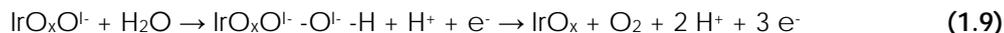
Grâce à l'augmentation du nombre de sites actifs, à l'augmentation de l'activité intrinsèque de ces sites et à la combinaison de ces deux stratégies, des catalyseurs plus actifs que l'oxyde d'iridium sont aujourd'hui connus. Cependant, la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu demeure incomplète<sup>111-113</sup>. Ces catalyseurs subissent également une dégradation importante après quelques heures aux potentiels auxquels travaille une anode de PEMWE. Certaines étapes expliquant cette dégradation ont pu être identifiées, notamment au niveau du support des nanoparticules<sup>114</sup>. En effet, contrairement à la cathode, du côté de l'anode, en raison des potentiels imposés, il est impossible d'utiliser des supports carbonés. Ceux-ci seraient directement oxydés en CO<sub>2</sub><sup>115</sup>. Pour pallier à ce problème, des supports en titane dopés avec des éléments conducteurs sont utilisés<sup>86</sup>. Ils vont malgré tout avoir tendance à perdre leur agent dopant au cours du vieillissement, entraînant ainsi la formation d'une couche de passivation de TiO<sub>2</sub>, un semi-conducteur<sup>114</sup>. De plus, ces nanoparticules, en raison de leur taille, sont intrinsèquement instables (augmentation du potentiel chimique d'après l'équation de Gibbs-Thompson). A l'heure actuelle, aucun mécanisme particulier sur l'évolution de la taille des particules en cours de fonctionnement n'a pu être isolé<sup>114</sup>. Claudel *et al.* ont cependant identifié certaines tendances (dissolution-redéposition, et dissolution-agglomération<sup>116</sup>).

Ces différents mécanismes de dégradation, inhérents aux matériaux nanostructurés et supportés, ne permettent pas d'identifier les dégradations subies uniquement par l'iridium au cours des premières étapes d'oxydation et de l'OER. Pour s'affranchir de ces problèmes et améliorer la compréhension fine, des électrodes d'iridium massif ou des dépôts d'iridium en film mince sont utilisés<sup>117</sup>. En couplant l'électrochimie et la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif ou Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS), il est maintenant possible de quantifier l'impact de la dissolution sur la perte d'activité d'un catalyseur. Ainsi, Cherevko *et al.*<sup>78</sup> ont montré que tous les métaux nobles, y compris l'iridium, se dissolvaient dans les conditions de l'OER, plus particulièrement lors de périodes de conditionnement et d'arrêt-démarrage. Cette équipe a également mis en évidence de nombreuses différences en termes de stabilité pendant l'OER entre l'iridium métallique Ir, l'oxyde d'iridium rutile IrO<sub>2</sub> et l'oxyde d'iridium amorphe, formé par électrochimie à partir d'iridium métallique IrO<sub>x</sub> (« oxyde électrochimique »)<sup>74,118-120</sup>. Ce dernier subit une dissolution plus importante que Ir et IrO<sub>2</sub>

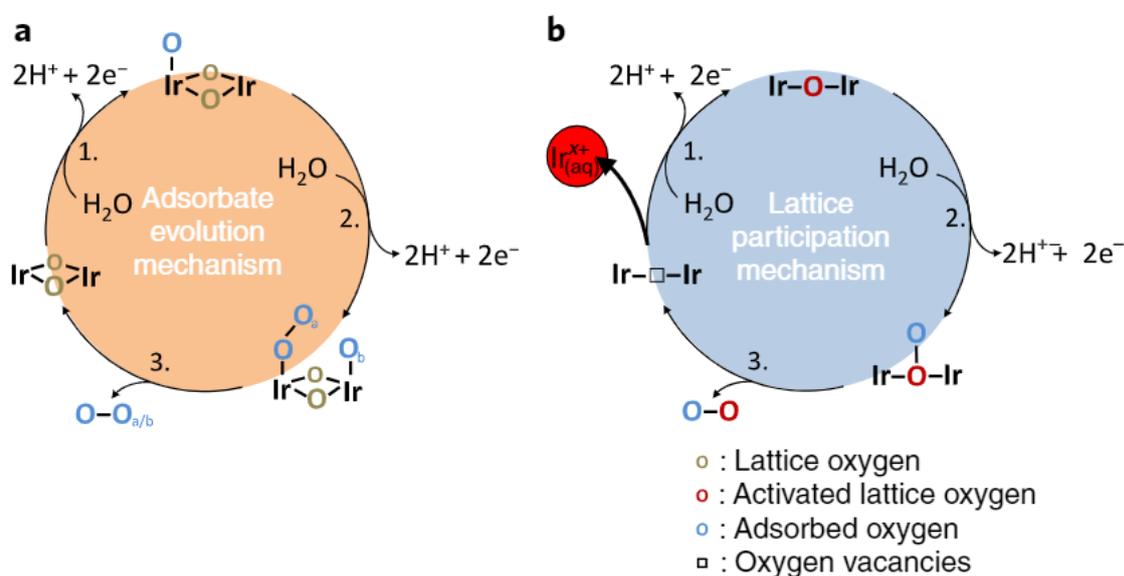
cristallisé (« oxyde thermique ») et est beaucoup plus stable que les deux autres. Ces trois catalyseurs présentent également une activité pour l'OER très différente :  $\text{IrO}_x$  est plus actif que  $\text{IrO}_2$  qui est lui-même plus actif que Ir<sup>119,121</sup>. L'ICP-MS, couplée à des analyses par spectrométrie photoélectronique X ou XPS pour X-ray photoelectron spectroscopy en anglais, a permis de mettre en évidence la valence d'iridium impliquée à la fois dans la dissolution du catalyseur et responsable de l'activité pour l'OER<sup>75,89,112,122-128</sup>. Les différences entre ces trois matériaux ont été expliquées à la fois par une plus grande surface active, la présence de nombreux défauts structuraux et de différents degrés d'oxydation pour les atomes d'iridium. La croissance de la couche d'oxyde sur de l'iridium initialement métallique s'accompagne en effet d'une augmentation du nombre de sites actifs pour le dégagement de dioxygène<sup>129-131</sup>. Cette augmentation est en partie attribuée à la plus grande porosité de cette couche d'oxy-hydroxyde d'iridium<sup>119,132</sup>. De plus, la forme et le nombre de défauts structuraux varient avec la méthode de préparation de cette couche d'oxyde. Conway *et al.* ont ainsi montré l'impact de l'épaisseur de la couche d'oxyde amorphe sur la morphologie de l'électrode<sup>131,133</sup>. Une épaisseur plus importante est accompagnée d'une augmentation du nombre de fissures, de leurs largeurs et profondeurs. Reier *et al.*<sup>134</sup> et Geiger *et al.*<sup>130</sup> ont quant à eux mis en évidence la croissance des grains d'oxyde avec l'élévation de la température lors du traitement thermique réalisé pour former l'oxyde cristallisé. Ces différentes morphologies d'électrode impactent alors l'activité pour l'OER. De nombreuses études semblent aussi indiquer que la présence de valences III et IV est requise pour augmenter l'activité de l'électrode pour l'OER<sup>127,128,135</sup>. En particulier, la valence Ir(III), présente uniquement dans  $\text{IrO}_x$  est intrinsèquement beaucoup plus active que Ir(IV) pour l'OER. Cependant, il semble que cette valence ait également tendance à se dissoudre plus facilement que l'Ir(IV)<sup>95,130,132,135</sup>. Enfin, une surface purement métallique - Ir(0) - se couvrira progressivement d'une couche d'oxyde/hydroxyde pendant l'OER<sup>113</sup>. Cette oxydation s'accompagne d'une étape de dissolution directe de l'iridium métallique.

Plusieurs mécanismes permettant d'expliquer ces différentes tendances ont été proposés. Le groupe de Schlögl a mis en évidence un effet lié à la structure de l'électrode pour faciliter l'OER sur deux types d'oxy-hydroxydes iridium amorphes<sup>112</sup>. La plus grande distorsion octaédrique semble être à l'origine d'une augmentation de la stabilité et de l'activité du catalyseur. Ces résultats sont dans la continuité de ceux de Rossmeisl<sup>61</sup>. Grâce à l'incorporation de cations hétérovalents, la structure locale est modifiée en jouant sur le nombre de coordination des atomes, *i.e.* le nombre de liaisons métal - oxygène. D'autres mécanismes proposés permettent d'expliquer la plus grande réactivité d' $\text{IrO}_x$ . Pfeifer *et al.* suggèrent, par exemple la présence des espèces O(-I) et O(-II) dans l'oxyde<sup>136</sup>. L'augmentation de la concentration en O(-I) permettrait de

faciliter l'étape de formation de la liaison O-O et de favoriser ainsi la production de dioxygène. Ce mécanisme est présenté **Equation 1.9**.

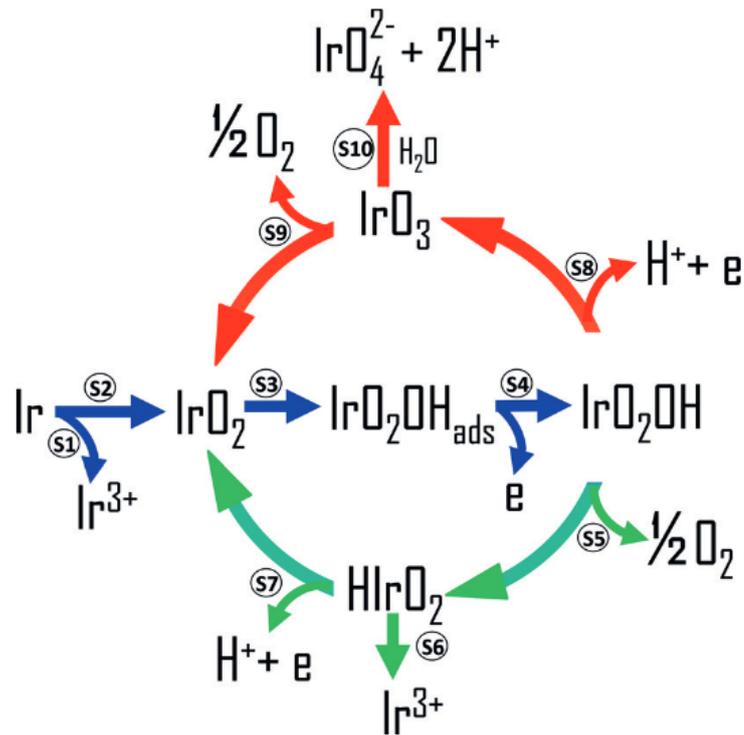


Le groupe de Mayrhofer et Cherevko propose également des mécanismes réactionnels différents liés à la composition chimique et à la structure (rutil ou amorphe) de l'oxyde  $\text{IrO}_x$ , présentés **Figure 1.12**<sup>132</sup>.



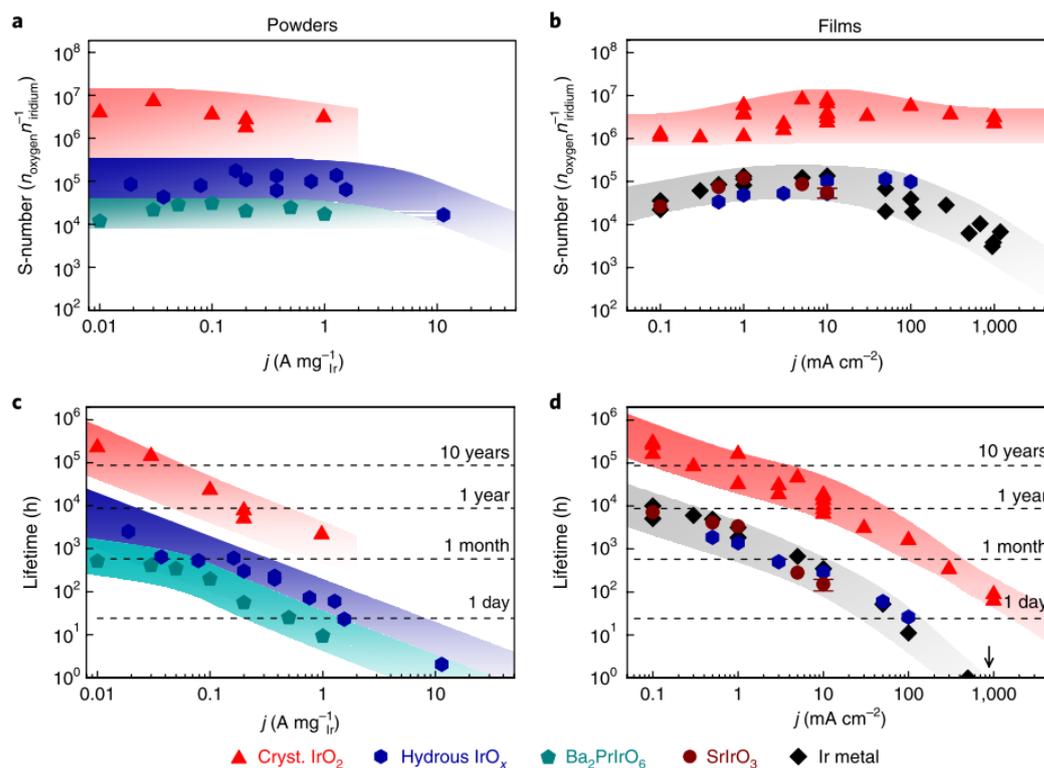
**Figure 1.12.** Mécanismes proposés pour l'OER a) sur  $\text{IrO}_2$  cristallin b) sur  $\text{IrO}_x$ . D'après la référence<sup>132</sup>.

Dans le « lattice participation mechanism », l'augmentation de l'activité électrocatalytique pour l'OER serait en partie liée à la participation d'atomes d'oxygène provenant de la couche d'oxyde métallique. Lorsque des atomes d'oxygène de la couche d'oxy-hydroxydes sont impliqués dans le dégagement de dioxygène, des lacunes sont alors créées qui facilitent l'adsorption des molécules d'eau. Ce modèle s'inspire des résultats obtenus sur perovskites<sup>137-140</sup>. Cette équipe a également développé un modèle<sup>113</sup> permettant d'expliquer les mécanismes de dissolution et d'OER sur différents catalyseurs d'iridium et à bas et haut potentiel, présenté **Figure 1.13**.



**Figure 1. 13.** Mécanisme réactionnel pour l'OER sur oxydes d'iridium à différents potentiels. Les flèches bleues correspondent aux étapes se produisant à haut et bas potentiel sur tout type de catalyseur. Les flèches vertes indiquent le mécanisme qui se produit à bas potentiel et préférentiellement sur  $\text{Ir}$  et  $\text{IrO}_x$ . Les flèches rouges correspondent au mécanisme réactionnel prenant place à haut potentiel et sur  $\text{IrO}_2$ , d'après la référence <sup>113</sup>.

Ce mécanisme propose une oxydation de l'iridium vers des degrés V et VI, la formation d' $\text{IrO}_3$  gazeux et des intermédiaires communs expliquant la dissolution du catalyseur pendant l'OER. Il est constitué d'une première série d'étapes communes aux oxydes amorphes et cristallisés, conduisant à l'oxydation de l'iridium de degré IV en degré V.  $\text{IrO}_x$  et l'iridium métallique à bas potentiel réagissent en libérant du dioxygène. L'oxyde cristallin est quant à lui oxydé une nouvelle fois en iridium de degré VI avant de pouvoir dégager le dioxygène. Ces auteurs proposent par ailleurs l'utilisation d'un paramètre appelé « Stability Number » <sup>132</sup> dont le calcul prend en compte la quantité de dioxygène produite sur la quantité d'iridium dissout pour estimer la durée de vie d'un catalyseur. Les résultats du calcul de ce paramètre sont présentés **Figure 1.14**.



**Figure 1.14.** a) b), « Stability number » en fonction du courant normalisé par la masse d'iridium pour les poudres et par la surface géométrique pour les films minces, respectivement. c) d) calcul de la durée de vie pour les poudres et les films minces, respectivement. D'après la référence <sup>132</sup>.

### 1.3.3.2. L'étude de monocristaux d'iridium

Malgré les différences entre ces mécanismes réactionnels, tous mettent cependant en évidence les impacts de la composition chimique et de la structure sur l'activité et la stabilité des atomes d'iridium. Pour améliorer la compréhension de ces phénomènes, il est possible d'étudier le comportement de surfaces modèles telles que des monocristaux <sup>141</sup>. Les monocristaux de platine ont ainsi été intensivement utilisés, notamment pour connaître les premières étapes mises en jeu et les évolutions structurales lors de réactions telles que l'oxydation du platine <sup>142-151</sup>, l'HER <sup>152-154</sup>, l'ORR <sup>155,156</sup> (électroréduction de l'oxygène) ou encore l'HOR <sup>154,157</sup> (électrooxydation de l'hydrogène). Différents sites actifs et mécanismes réactionnels ont pu être mis en évidence pour ces réactions. C'est ainsi que le mécanisme de « place-échange » (PE) <sup>144,149,150,158,159</sup> a, par exemple, été identifié lors de l'oxydation de surfaces de platine. Cependant, aujourd'hui, il existe très peu d'études similaires sur monocristaux d'iridium. Dans les années 80, les premières études sur les monocristaux se sont attachées à

caractériser différentes surfaces à bas potentiel <sup>160-163</sup>. Par la suite, une étude basée sur de la microscopie par effet tunnel couplée à l'électrochimie a montré la formation d'une couche d'anions sulfates provenant de l'électrolyte à la surface d'un monocristal Ir(111) <sup>164</sup>. Ces résultats expliquent les différences d'états d'oxydation et d'activités pour l'OER obtenues avec deux électrolytes différents par Ganassin *et al.* <sup>165</sup> sur un monocristal d'iridium électrochimiquement oxydé. Enfin, Özer *et al.* <sup>166</sup> ont très récemment étudié les premières étapes d'oxydation et l'activité pour l'OER de deux monocristaux d'iridium présentant des orientations (111) et (110). Ils ont montré qu'il existait une différence importante entre les morphologies des oxydes formés sur les deux cristaux, impactant également l'activité électrocatalytique de ces surfaces pour l'OER.

## 1.4. Motivations

L'hydrogène est actuellement vu comme un vecteur énergétique d'avenir <sup>19,21</sup>. Sa production par des techniques peu polluantes et à partir d'énergies renouvelables est un réel enjeu. L'électrolyse de l'eau est une des solutions envisagées pour cette nouvelle forme de production. Les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons, grâce notamment à leur compacité et la possibilité de travailler à haute densité de courant, sont une voie prometteuse <sup>42</sup>. De nombreux défis sont malgré tout à relever pour permettre leur développement et leur commercialisation <sup>44</sup>.

Parmi ceux-ci, l'amélioration des catalyseurs employés à l'anode est une étape essentielle. L'utilisation de particules d'iridium de taille micrométrique limite en effet le déploiement à grande échelle des PEMWE, en raison du coût et de la disponibilité de ce métal <sup>80</sup>. Il est cependant essentiel pour améliorer la cinétique de réaction et réduire les quantités d'énergie à utiliser pour la production de dihydrogène <sup>167</sup>. La réduction des quantités d'iridium à l'anode passe par la synthèse de nouveaux catalyseurs de plus grande surface spécifique et de meilleure activité électrocatalytique intrinsèque. La compréhension des mécanismes d'oxydation et de dégagement de dioxygène sur des catalyseurs d'iridium modèles est une étape nécessaire pour pouvoir améliorer la conception des futurs catalyseurs à visée technologique <sup>118,132,168</sup>. De même, ce premier chapitre a montré qu'activité et stabilité sont souvent liées : on peut dès lors se demander s'il est possible d'augmenter l'activité électrocatalytique pour l'OER de façon pérenne. C'est à ces deux questions que s'attache à répondre mon travail de thèse.

Le chapitre 2 présentera dans un premier temps les différents monocristaux d'iridium utilisés dans cette étude et leur mode d'élaboration/de préparation aux expériences électrochimiques. Deux monocristaux d'iridium ont été utilisés : un dont la structure est dite compacte et l'autre avec une structure ouverte. Le monocristal de structure ouverte sera reconstruit par cycles de potentiel pour former des nanostructures permettant d'appréhender les phénomènes se produisant sur des nanomatériaux à base d'iridium (effet des atomes de faible coordination). Ces surfaces modèles seront étudiées immédiatement après recuit, puis les premières étapes d'oxydation et leur impact sur l'activité OER seront déterminés. Afin de valider les résultats obtenus sur surfaces modèles, des nanoparticules d'iridium supportées sur carbone et d'oxyde d'iridium non-supportées seront également utilisées. Pour aller plus loin, nous étudierons aussi la réaction de dégagement de dioxygène sur des films minces d'iridium et d'iridium-nickel.

Les différentes méthodes d'élaboration et de caractérisation de ces surfaces seront détaillées.

Le chapitre 3 présentera la mise en place d'une méthode d'impédance dynamique innovante permettant de caractériser des surfaces d'iridium. La comparaison avec l'impédance électrochimique classique permettra de valider l'usage de cette technique, dans un premier temps dans les potentiels inférieurs au dégagement de dioxygène. Les premières étapes d'oxydation de la surface seront ensuite caractérisées par ces deux techniques d'impédance électrochimiques. Puis, ces deux techniques seront appliquées à une surface d'iridium (111) et à cette même surface après oxydation – ou activation – électrochimique. Une combinaison de mesures d'impédance électrochimique et de mesures d'ICP-MS *ex-situ* permettra de comprendre les phénomènes mis en jeu à haut potentiel. Enfin, des nanoparticules d'iridium supportées sur carbone seront également étudiées par ces deux techniques, afin de vérifier la possibilité d'appliquer l'impédance dynamique à une anode de PEMWE. Les résultats obtenus par impédance classique et dynamique seront finalement comparés aux résultats des courbes de polarisation réalisées sur chaque surface. L'intérêt d'utiliser l'impédance dynamique plutôt que l'impédance classique dans ce domaine de potentiel sera démontré.

Dans le chapitre 4, les relations entre activité électrocatalytique pour l'OER, stabilité, composition chimique, et morphologie de surface seront étudiées. Dans un premier temps, deux monocristaux, l'iridium (111) et l'iridium (210), ainsi qu'une surface reconstruite à partir du monocristal (210) seront caractérisées par microscopie à champ proche (AFM) et voltampérométrie cyclique. Des mesures d'activités pour le dégagement de dioxygène seront réalisées afin d'évaluer les liens entre morphologie et structure sur l'OER. L'impact des premières étapes d'oxydation et les évolutions des surfaces à haut potentiel seront ensuite caractérisés par différentes techniques. L'XPS permettra de quantifier la composition chimique des oxydes métalliques mis en jeu *i.e.* le degré d'oxydation des atomes d'iridium au cours de tests de stabilité à haut potentiel. Les changements morphologiques seront caractérisés par AFM. La stabilité de ces différentes surfaces sera évaluée en quantifiant la masse d'iridium dissoute dans l'électrolyte par ICP-MS. De la même façon que pour le chapitre III, ces tests de stabilité suivis des différentes caractérisations *ex-situ* seront réalisés sur un catalyseur commercial, des nanoparticules d'oxyde d'iridium IrO<sub>2</sub> non supportées. Ces résultats aideront à lier les notions d'activité électrocatalytique pour l'OER, stabilité et composition chimique de la couche d'oxyde, et favoriseront la compréhension des phénomènes mis en jeu pendant le dégagement de dioxygène.

Enfin, le chapitre 5 se focalisera sur les effets de la diminution de la quantité d'iridium sur l'activité électrocatalytique pour l'OER. Dans ce chapitre, des surfaces modèles reproduisant des particules cœur@coquille seront étudiées. Des films minces de nickel recouverts d'une fine couche d'iridium seront réalisés par déposition cathodique sur un substrat en carbone vitreux. Pour permettre une comparaison des effets de l'épaisseur de la couche de nickel sur l'iridium sur la morphologie et l'activité électrocatalytique intrinsèque, des dépôts d'iridium pur seront également réalisés. La morphologie de ces différents dépôts sera caractérisée par AFM. L'activité pour le dégagement de dioxygène et l'impact des premières étapes d'oxydation seront évalués par voltampérométrie. Un lavage acide, permettant de dissoudre les atomes de nickel initialement présents à la surface des films minces, aidera à mettre en évidence les effets de structure/morphologie sur l'activité pour l'OER et les premières étapes d'oxydation pendant le dégagement de dioxygène. Enfin, la dissolution des différents métaux constituant les surfaces – métalliques et lavées à l'acide – pendant les premières étapes d'oxydation, aussi appelée « activation électrochimique », sera quantifiée par analyse des électrolytes par ICP-MS. Ces résultats aideront à la synthèse de catalyseurs plus actifs pour le dégagement de dioxygène et de moindre quantité d'iridium.

# Bibliographie

1. Grübler, A. Transitions in energy use. *Encycl. Energy* **6**, 163–177 (2004).
2. International Energy Agency. *Key world energy statistics 2018*. (2018). doi:10.1016/j.gie.2015.03.199
3. Milani, C. R. S. Les pays émergents dans l'actuel ordre mondial : changements et légitimité politique. *Rev. Int. Strat.* **82**, 52 (2011).
4. Nations Unies. *World population prospects the 2017 revision. II*, (2017).
5. Covert, T. R., Greenstone, M. & Knittel, C. R. Will we ever stop using fossil fuels? *J. Econ. Perspect.* **30**, 117–138 (2016).
6. Murray, J. & King, D. Climate Change: Oil's tipping point has passed. *Nature* **481**, 433–435 (2012).
7. Tabak, B. M. & Cajueiro, D. O. Are the crude oil markets becoming weakly efficient over time? A test for time-varying long-range dependence in prices and volatility. *Energy Econ.* **29**, 28–36 (2007).
8. IPCC. *Global warming of 1.5°C*. (2018). doi:10.1017/CBO9781107415324
9. Boucher, O., Friedlingstein, P., Collins, B. & Shine, K. P. The indirect global warming potential and global temperature change potential due to methane oxidation. *Environ. Res. Lett.* **4**, (2009).
10. Haustein, K. *et al.* A real-time global warming index. *Sci. Rep.* **7**, 1–6 (2017).
11. Pfleiderer, P., Schleussner, C.-F., Mengel, M. & Rogelj, J. Global mean temperature indicators linked to warming levels avoiding climate risks. *Environ. Res. Lett.* **13**, 3–7 (2018).
12. Kurihara, H. Effects of CO<sub>2</sub>-driven ocean acidification on the early developmental stages of invertebrates. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **373**, 275–284 (2008).
13. Nagelkerken, I. & Connell, S. D. Global alteration of ocean ecosystem functioning due to increasing human CO<sub>2</sub> emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 13272–13277 (2015).
14. Garciá Molinos, J. *et al.* Climate velocity and the future global redistribution of marine biodiversity. *Nat. Clim. Chang.* **6**, 83–88 (2016).

15. Betts, R. A. *et al.* Changes in climate extremes, river flows and vulnerability to food insecurity projected at 1.5°C and 2°C global warming with a higher-resolution global climate model. *Philos. Trans. R. Soc.* **376**, 1–27 (2018).
16. Nations Unies. *Accord de Paris. 21ème Conférence des Parties* (2015). doi:10.1016/j.cub.2017.03.006
17. Chu, S. & Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* **488**, 294–303 (2012).
18. Bento, N. La transition vers une économie de l'hydrogène : infrastructures et changement technique. (2010).
19. AFHYPAC. Développons l'Hydrogène pour l'économie française. (2018).
20. Crabtree, G. W., Dresselhaus, M. S. & Buchanan, M. V. The hydrogen economy. *Phys. Today* 39–45 (2004).
21. Ogden, J. M. *Prospects for hydrogen in the future energy system*. (2018). doi:UCD-ITS-RR-18-07
22. Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., David, W. I. F. & Brandon, N. P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy* **36**, 4356–4362 (2008).
23. U.S. Department of Energy. *Comparison of fuel cell technologies*. (2016).
24. Dubau, L. *et al.* A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **3**, 540–560 (2014).
25. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S. & Balani, K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Prog. Mater. Sci.* **72**, 141–337 (2015).
26. Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire. *Plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique*. (2018).
27. Aupretre, F., Descorme, C. & Duprez, D. Le vaporeformage catalytique: Application a la production embarquée d'hydrogene a partir d'hydrocarbures ou d'alcools. *Ann. Chim. Sci. des Mater.* **26**, 93–106 (2001).
28. Dicko, M., Darkrim-Lamari, F. & Malbrunot, P. Combustible hydrogène - Production. *Tech. l'Ingénieur* (2013).
29. Coughlin, R. W. & Farooque, M. Hydrogen production from coal, water and electrons. *Nature* **279**, 301–303 (1979).

30. Stiegel, G. J. & Ramezan, M. Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. *Int. J. Coal Geol.* **65**, 173–190 (2006).
31. Lin, S., Harada, M., Suzuki, Y. & Hatano, H. Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification. *Fuel* **81**, 2079–2085 (2002).
32. De Cherisey, H., Roy, C. & Pouet, J.-C. *La valorisation énergétique de la biomasse*. ADEME (2007).
33. Levin, D. B. & Chahine, R. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 4962–4969 (2010).
34. Ni, M., Leung, D. Y. C., Leung, M. K. H. & Sumathy, K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process. Technol.* **87**, 461–472 (2006).
35. Das, D. & Veziroglu, T. N. Advances in biological hydrogen production processes. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 6046–6057 (2008).
36. Das, D. & Veziroglu, T. N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int. J. Hydrogen Energy* **26**, 13–28 (2002).
37. de Souza, R. F., Padilha, J. C., Gonçalves, R. S., de Souza, M. O. & Rault-Berthelot, J. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device. *J. Power Sources* **164**, 792–798 (2007).
38. Naimi, Y. & Antar, A. Hydrogen generation by water electrolysis. in *Advances in Hydrogen Generation Technologies* 1–18 (2018). doi:10.5772/32009
39. Nozik, A. J. Photoelectrolysis of water using semiconducting TiO<sub>2</sub> crystals. *Nature* **257**, 383–386 (1975).
40. Kestutis, J. et al. Photoelectrolysis of water: Solar hydrogen. *Opt. Express* **18**, 2651–2659 (2010).
41. Schmidt, O. et al. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 30470–30492 (2017).
42. Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. & Stolten, D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 4901–4934 (2013).
43. Zeng, K. & Zhang, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* **36**, 307–326 (2010).
44. Schalenbach, M., Zeradjanin, A. R., Kasian, O., Cherevko, S. & Mayrhofer, K. J. J. A perspective on low-temperature water electrolysis - Challenges in alkaline and acidic technology. *Int. J. Electrochem. Sci.* **13**, 1173–1226 (2018).

45. Aricò, A. S. *et al.* Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Status of technologies and potential applications in combination with renewable power sources. *J. Appl. Electrochem.* **43**, 107–118 (2013).
46. Russell, J. H., Nuttall, L. J. & Fickett, A. P. *H<sub>2</sub> generation by solid polymer electrolyte water electrolysis.* (1973).
47. Damien, A. Hydrogène par électrolyse de l'eau. *Les Tech. l'Ingénieur* (1992).
48. Schalenbach, M. *et al.* Acidic or alkaline? Towards a new perspective on the efficiency of water electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F3197–F3208 (2016).
49. Damay, F. & Klein, L. C. Transport properties of Nafion™ composite membranes for proton-exchange membranes fuel cells. *Solid State Ionics* **162–163**, 261–267 (2003).
50. Caroline Rozain. Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. (Université Paris Sud XI, 2013).
51. Katsounaros, I., Cherevko, S., Zeradjanin, A. R. & Mayrhofer, K. J. J. Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 102–121 (2014).
52. Niedzwiecki, M. *et al.* Research advances towards low cost, high efficiency PEM electrolysis. *ECS Trans.* **33**, 3–15 (2010).
53. Villagra, A. & Millet, P. An analysis of PEM water electrolysis cells operating at elevated current densities. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 9708–9717 (2019).
54. Roy, C. Towards highly active and stable oxygen electrocatalysts. (Technical University of Denmark, 2018).
55. Millet, P. *et al.* Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 4134–4142 (2011).
56. Diard, J.-P., Le Gorrec, B. & Montella, C. *Cinétique électrochimique.* Hermann (1996).
57. Millet, P. Les électrolyseurs de l'eau à membrane acide. *Les Tech. l'Ingénieur* (2007).
58. Trémillon, B. & Durand, G. Électrochimie□: lois régissant les processus. *Les Tech. l'Ingénieur* (2000).
59. Man, I. C. *et al.* Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *ChemCatChem* **3**, 1159–1165 (2011).

60. Dionigi, F. *et al.* Electrochemical hydrogen evolution: Sabatier's principle and the volcano plot. *J. Chem. Educ.* **89**, 1595–1599 (2012).
61. Halck, N. B., Petrykin, V., Krtil, P. & Rossmeisl, J. Beyond the volcano limitations in electrocatalysis – oxygen evolution reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13682–13688 (2014).
62. Gennero de Chialvo, M. R. & Chialvo, A. C. The Tafel-Heyrovsky route in the kinetic mechanism of the hydrogen evolution reaction. *Electrochem. commun.* **1**, 379–382 (1999).
63. Trasatti, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **39**, 163–184 (1972).
64. Zeradjanin, A. R., Grote, J. P., Polymeros, G. & Mayrhofer, K. J. J. A critical review on hydrogen evolution electrocatalysis: re-exploring the volcano-relationship. *Electroanalysis* **28**, 2256–2269 (2016).
65. Bockris, J. O. M. Kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reactions: Anodic evolution of oxygen. *J. Chem. Phys.* **24**, 817–827 (1956).
66. Wade, W. H. & Hackerman, N. Anodic phenomena at an iron electrode. *Trans. Faraday Soc.* **53**, 1636–1647 (1957).
67. Krasil'shchikov, A. Intermediate stages in the anodic evolution of oxygen. *Zh. Fiz. Khim.* **37**, 531 (1963).
68. Rossmeisl, J., Qu, Z. W., Zhu, H., Kroes, G. J. & Nørskov, J. K. Electrolysis of water on oxide surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **607**, 83–89 (2007).
69. Schlögl, R., Strasser, P., Reier, T., Nong, H. N. & Teschner, D. Electrocatalytic oxygen evolution reaction in acidic environments - reaction mechanisms and catalysts. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601275 (2016).
70. Trasatti, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochim. Acta* **29**, 1503–1512 (1984).
71. Lodi, G., Sivieri, E., De Battisti, A. & Trasatti, S. Ruthenium dioxide-based film electrodes - III. Effect of chemical composition and surface morphology on oxygen evolution in acid solutions. *J. Appl. Electrochem.* **8**, 135–143 (1978).
72. Gottesfeld, S. & Srinivasan, S. Electrochemical and optical studies of thick oxide layers on iridium and their electrocatalytic activities for the oxygen evolution reaction. *J. Electroanal. Chem.* **86**, 89–104 (1978).

73. Miles, M. H. *et al.* The oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80°C in acidic solutions. *Electrochim. Acta* **23**, 521–526 (1978).
74. Cherevko, S. *et al.* Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO<sub>2</sub>, Ir, and IrO<sub>2</sub> thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. *Catal. Today* **262**, 170–180 (2016).
75. Kötz, R., Lewerenz, H. J., Brüesch, P. & Stucki, S. Oxygen evolution on Ru and Ir electrodes. XPS-studies. *J. Electroanal. Chem.* **150**, 209–216 (1983).
76. Kötz, R., Lewerenz, H. J. & Stucki, S. XPS studies of oxygen evolution on Ru and RuO<sub>2</sub> anodes. *J. Electrochem. Soc.* **130**, 825–829 (1983).
77. Kötz, R., Stucki, S., Scherson, D. & Kolb, D. M. *In situ* identification of ruthenium tetroxide (RuO<sub>4</sub>) as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media. *J. Electroanal. Chem.* **172**, 211–219 (1984).
78. Cherevko, S. *et al.* Dissolution of noble metals during oxygen evolution in acidic media. *ChemCatChem* **6**, 2219–2223 (2014).
79. Hunt, L. B. A history of iridium. *Platin. Met. Rev.* **31**, 32–41 (1987).
80. Parry, S. J. Abundance and distribution of palladium, platinum, iridium and gold in some oxide minerals. *Chem. Geol.* **43**, 115–125 (1984).
81. Chorkendorff, I. *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science (80-. )*. **355**, eaad4998 (2017).
82. Kasian, O., Geiger, S., Mayrhofer, K. J. J. & Cherevko, S. Electrochemical on-line ICP-MS in electrocatalysis research. *Chem. Rec.* **18**, 1–14 (2018).
83. Bernt, M., Siebel, A. & Gasteiger, H. A. Analysis of voltage losses in PEM water electrolyzers with low platinum group metal loadings. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F305–F314 (2018).
84. Rozain, C., Mayousse, E., Guillet, N. & Millet, P. Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I - Pure IrO<sub>2</sub>-based anodes. *Appl. Catal. B Environ.* **182**, 153–160 (2016).
85. Rozain, C., Mayousse, E., Guillet, N. & Millet, P. Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part II - Advanced oxygen electrodes. *Appl. Catal. B Environ.* **182**, 123–131 (2016).
86. Oh, H.-S. *et al.* Electrochemical catalyst-support effects and their stabilizing role for IrO<sub>x</sub> nanoparticle catalysts during the oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem.*

- Soc. **138**, 12552–12563 (2016).
87. Alia, S. M., Pylypenko, S., Neyerlin, K. C., Kocha, S. S. & Pivovar, B. S. Activity and durability of iridium nanoparticles in the oxygen evolution reaction. *ECS Trans.* **69**, 883–892 (2015).
  88. Lettenmeier, P., Majchel, J., Wang, L., Gago, A. S. & Friedrich, K. A. Electrochemical analysis of synthesized iridium nanoparticles for oxygen evolution reaction in acid medium. *ECS Trans.* **72**, 1–9 (2016).
  89. Abbott, D. F. *et al.* Iridium oxide for the oxygen evolution reaction: Correlation between particle size, morphology, and the surface hydroxo layer from *operando* XAS. *Chem. Mater.* **28**, 6591–6604 (2016).
  90. Kim, Y. T. *et al.* Balancing activity, stability and conductivity of nanoporous core-shell iridium/iridium oxide oxygen evolution catalysts. *Nat. Commun.* **8**, 1–8 (2017).
  91. Rakousky, C., Shviro, M., Carmo, M. & Stolten, D. Iridium nanoparticles for the oxygen evolution reaction: Correlation of structure and activity of benchmark catalyst systems. *Electrochim. Acta* **302**, 472–477 (2019).
  92. Genova-Koleva, R. V. *et al.* Supporting IrO<sub>2</sub> and IrRuO nanoparticles on TiO<sub>2</sub> and Nb-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J. Energy Chem.* **34**, 227–239 (2019).
  93. Alia, S. M., Shulda, S., Ngo, C., Pylypenko, S. & Pivovar, B. S. Iridium-based nanowires as highly active, oxygen evolution reaction electrocatalysts. *ACS Catal.* **8**, 2111–2120 (2018).
  94. Xu, H. High-performance, long-lifetime catalysts for proton exchange membrane electrolysis. in (2015).
  95. Boissière, C. *et al.* Hollow iridium-based catalysts for the oxygen evolution Reaction in proton exchange membrane water electrolyzers. *ECS Trans.* **80**, 1077–1084 (2017).
  96. Faustini, M. *et al.* Hierarchically structured ultraporous iridium-based materials: A novel catalyst architecture for proton exchange membrane water electrolyzers. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1802136 (2019).
  97. Reksten, A. H., Thuv, H., Seland, F. & Sunde, S. The oxygen evolution reaction mechanism at Ir<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> powders produced by hydrolysis synthesis. *J. Electroanal. Chem.* **819**, 547–561 (2018).
  98. Forgie, R., Bugosh, G., Neyerlin, K. C., Liu, Z. & Strasser, P. Bimetallic Ru

- electrocatalysts for the OER and electrolytic water splitting in acidic media. *Electrochem. Solid-State Lett.* **13**, B36–B39 (2010).
99. Marshall, A. T., Sunde, S., Tsyppkin, M. & Tunold, R. Performance of a PEM water electrolysis cell using  $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$  electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2320–2324 (2007).
  100. Roller, J. M. *et al.* Oxygen evolution during water electrolysis from thin films using bimetallic oxides of Ir-Pt and Ir-Ru. *J. Electrochem. Soc.* **160**, F716–F730 (2013).
  101. Neyerlin, K. C., Bugosh, G., Forgie, R., Liu, Z. & Strasser, P. Combinatorial study of high-surface-area binary and ternary electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J. Electrochem. Soc.* **156**, B363–B369 (2009).
  102. Hutchings, R., Müller, K., Kötz, R. & Stucki, S. A structural investigation of stabilized oxygen evolution catalysts. *J. Mater. Sci.* **19**, 3987–3994 (1984).
  103. Danilovic, N. *et al.* Using surface segregation to design stable Ru-Ir oxides for the oxygen evolution reaction in acidic environments. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 14016–14021 (2014).
  104. Antolini, E. Iridium as catalyst and cocatalyst for oxygen evolution/reduction in acidic polymer electrolyte membrane electrolyzers and fuel cells. *ACS Catal.* **4**, 1426–1440 (2014).
  105. Zhu, M., Shao, Q., Qian, Y. & Huang, X. Superior overall water splitting electrocatalysis in acidic conditions enabled by bimetallic Ir-Ag nanotubes. *Nano Energy* **56**, 330–337 (2019).
  106. Rossmeisl, J., Logadottir, A. & Nørskov, J. K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chem. Phys.* **319**, 178–184 (2005).
  107. Nong, H. N. *et al.* Oxide-supported  $\text{IrNiO}_x$  core-shell particles as efficient, cost-effective, and stable catalysts for electrochemical water splitting. *Angew. Chem.* **127**, 3018–3022 (2015).
  108. Nong, H. N. *et al.* A unique oxygen ligand environment facilitates water oxidation in hole-doped  $\text{IrNiO}_x$  core-shell electrocatalysts. *Nat. Catal.* **1**, 841–851 (2018).
  109. Reier, T. *et al.* Molecular insight in structure and activity of highly efficient, low-Ir-Ni oxide catalysts for electrochemical water splitting (OER). *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 13031–13040 (2015).
  110. Wang, C., Moghaddam, R. B. & Bergens, S. H. Active, simple Iridium-Copper hydrous oxide electrocatalysts for water oxidation. *J. Phys. Chem. C* **121**, 5480–

- 5486 (2017).
111. Binninger, T. *et al.* Thermodynamic explanation of the universal correlation between oxygen evolution activity and corrosion of oxide catalysts. *Sci. Rep.* **5**, 12167 (2015).
  112. Willinger, E., Massué, C., Schlögl, R. & Willinger, M. G. Identifying key structural features of IrO<sub>x</sub> water splitting catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12093–12101 (2017).
  113. Kasian, O., Grote, J. P., Geiger, S., Cherevko, S. & Mayrhofer, K. J. J. The common intermediates of oxygen evolution and dissolution reactions during water electrolysis on iridium. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 2488–2491 (2018).
  114. Spöri, C., Kwan, J. T. H., Bonakdarpour, A., Wilkinson, D. P. & Strasser, P. The stability challenges of oxygen evolving catalysts: Towards a common fundamental understanding and mitigation of catalyst degradation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 5994–6021 (2017).
  115. Dubau, L., Castanheira, L., Berthomé, G. & Maillard, F. An identical-location transmission electron microscopy study on the degradation of Pt/C nanoparticles under oxidizing, reducing and neutral atmosphere. *Electrochim. Acta* **110**, 273–281 (2013).
  116. Claudel, F. *et al.* Degradation mechanisms of oxygen evolution reaction electrocatalysts: a combined identical-location transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study. *ACS Catal.* **9**, 4688–4698 (2019).
  117. Reier, T., Oezaslan, M. & Strasser, P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials. *ACS Catal.* **2**, 1765–1772 (2012).
  118. Li, T. *et al.* Atomic-scale insights into surface species of electrocatalysts in three dimensions. *Nat. Catal.* **1**, 300–305 (2018).
  119. Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Mingers, A. & Mayrhofer, K. J. J. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1. - Metallic iridium. *J. Electroanal. Chem.* **773**, 69–78 (2016).
  120. Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Mingers, A. & Mayrhofer, K. J. J. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. - Electrochemically grown hydrous iridium oxide. *J. Electroanal. Chem.* **774**, 102–110 (2016).
  121. Pfeifer, V. *et al.* Reactive oxygen species in iridium-based OER catalysts. *Chem.*

- Sci.* **7**, 6791–6795 (2016).
122. Peuckert, M. XPS study on thermally and electrochemically prepared oxidic adlayers on iridium. *Surf. Sci.* **144**, 451–464 (1984).
  123. Freakley, S. J., Ruiz-Esquiús, J. & Morgan, D. J. The X-ray photoelectron spectra of Ir, IrO<sub>2</sub> and IrCl<sub>3</sub> revisited. *Surf. Interface Anal.* **49**, 794–799 (2017).
  124. Marshall, A. *et al.* Iridium oxide-based nanocrystalline particles as oxygen evolution electrocatalysts. *Russ. J. Electrochem.* **42**, 1260–1267 (2006).
  125. Pfeifer, V. *et al.* The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2292–2296 (2016).
  126. Minguzzi, A. *et al.* Fixed energy X-ray absorption voltammetry. *Anal. Chem.* **85**, 7009–7013 (2013).
  127. Minguzzi, A. *et al.* Observing the oxidation state turnover in heterogeneous iridium-based water oxidation catalysts. *Chem. Sci.* **5**, 3591–3597 (2014).
  128. Minguzzi, A. *et al.* Easy accommodation of different oxidation states in Iridium oxide nanoparticles with different hydration degree as water oxidation electrocatalysts. *ACS Catal.* **5**, 5104–5115 (2015).
  129. Ardizzone, S., Carugati, A. & Trasatti, S. Properties of thermally prepared iridium dioxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **126**, 287–292 (1981).
  130. Geiger, S. *et al.* Activity and stability of electrochemically and thermally treated iridium for the oxygen evolution reaction. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F3132–F3138 (2016).
  131. Augustynski, J., Koudelka, M., Sanchez, J. & Conway, B. E. ESCA study of the state of iridium and oxygen in electrochemically and thermally formed iridium oxide films. *J. Electroanal. Chem.* **160**, 233–248 (1984).
  132. Geiger, S. *et al.* The stability number as a metric for electrocatalyst stability benchmarking. *Nat. Catal.* **1**, 508–515 (2018).
  133. Conway, B. E. & Mozota, J. Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes-II. Conductivity-switched behaviour of thick oxide films. *Electrochim. Acta* **28**, 9–16 (1983).
  134. Reier, T. *et al.* Electrocatalytic oxygen evolution on iridium oxide: Uncovering catalyst-substrate interactions and active iridium oxide species. *J. Electrochem. Soc.* **161**, F876–F882 (2014).

135. Saveleva, V. A. *et al.* Operando evidence for a universal oxygen evolution mechanism on thermal and electrochemical iridium oxides. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3154–3160 (2018).
136. Pfeifer, V. *et al.* In situ observation of reactive oxygen species forming on oxygen-evolving iridium surfaces. *Chem. Sci.* **8**, 2143–2149 (2017).
137. Hong, W. T. *et al.* Charge-transfer-energy-dependent oxygen evolution reaction mechanisms for perovskite oxides. *Energy Environ. Sci.* **10**, 2190–2200 (2017).
138. Yang, C., Fontaine, O., Tarascon, J. M. & Grimaud, A. Chemical recognition of active oxygen species on the surface of oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 8652–8656 (2017).
139. Grimaud, A. *et al.* Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. *Nat. Chem.* **9**, 457–465 (2017).
140. Zhang, R. *et al.* Dissolution/precipitation equilibrium on the surface of iridium-based perovskites as oxygen evolution reaction catalysts in acidic media. *Angew. Chemie Int. Ed.* **58**, 4571–4575 (2019).
141. Markovic, N. M. & Ross, P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surf. Sci. Rep.* **45**, 117–229 (2002).
142. Gómez-Marín, A. M. & Feliu, J. M. Pt(111) surface disorder kinetics in perchloric acid solutions and the influence of specific anion adsorption. *Electrochim. Acta* **82**, 558–569 (2012).
143. Arulmozhi, N., Esau, D., Lamsal, R. P., Beauchemin, D. & Jerkiewicz, G. Structural Transformation of Monocrystalline Platinum Electrodes upon Electro-oxidation and Electro-dissolution. *ACS Catal.* **8**, 6426–6439 (2018).
144. Liu, Y., Barbour, A., Komanicky, V. & You, H. X-ray crystal truncation rod studies of surface oxidation and reduction on Pt(111). *J. Phys. Chem. C* **120**, 16174–16178 (2016).
145. Conway, B. E. & Jerkiewicz, G. Surface orientation dependence of oxide film growth at platinum single crystals. *J. Electroanal. Chem.* **339**, 123–146 (1992).
146. Gómez-Marín, A. M., Clavilier, J. & Feliu, J. M. Sequential Pt(111) oxide formation in perchloric acid: An electrochemical study of surface species inter-conversion. *J. Electroanal. Chem.* **688**, 360–370 (2013).
147. Gómez-Marín, A. M. A. & Feliu, J. M. Oxide growth dynamics at Pt(111) in absence of specific adsorption: A mechanistic study. *Electrochim. Acta* **104**, 367–377 (2013).

148. Ragoisha, G. A. *et al.* Characterisation of the electrochemical redox behaviour of Pt electrodes by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *J. Solid State Electrochem.* **14**, 531–542 (2010).
149. Jerkiewicz, G., Vatankhah, G., Lessard, J., Soriaga, M. P. & Park, Y. S. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements. *Electrochim. Acta* **49**, 1451–1459 (2004).
150. Drnec, J. *et al.* Initial stages of Pt(111) electrooxidation: dynamic and structural studies by surface X-ray diffraction. *Electrochim. Acta* **224**, 220–227 (2017).
151. Ruge, M. *et al.* Structural reorganization of Pt(111) electrodes by electrochemical oxidation and reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 4532–4539 (2017).
152. Barber, J. H. & Conway, B. E. Structural specificity of the kinetics of the hydrogen evolution reaction on the low-index surfaces of Pt single-crystal electrodes in 0.5 M dm<sup>-3</sup> NaOH. *J. Electroanalytical Chem.* **461**, 80–89 (1999).
153. Barber, J., Morin, S. & Conway, B. E. Specificity of the kinetics of H<sub>2</sub> evolution to the structure of single-crystal Pt surfaces, and the relation between opd and upd H. *J. Electroanal. Chem.* **446**, 125–138 (1998).
154. Marković, N. M., Sarraf, S. T., Gasteiger, H. A. & Ross, P. N. Hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 3719–3725 (1996).
155. Bondarenko, A. S. *et al.* The Pt(111)/electrolyte interface under oxygen reduction reaction conditions: An electrochemical impedance spectroscopy study. *Langmuir* **27**, 2058–2066 (2011).
156. Wang, J. X., Markovic, N. M. & Adzic, R. R. Kinetic analysis of oxygen reduction on Pt(111) in acid solutions: intrinsic kinetic parameters and anion adsorption effects. *J. Phys. Chem. B* **108**, 4127–4133 (2004).
157. Stamenkovic, V., Markovic, N. M. & Ross, P. N. Structure-relationships in electrocatalysis: Oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing chloride ions. *J. Electroanal. Chem.* **500**, 44–51 (2001).
158. Björling, A. & Feliu, J. M. Electrochemical surface reordering of Pt(111): A quantification of the place-exchange process. *J. Electroanal. Chem.* **662**, 17–24 (2011).

159. Björling, A., Ahlberg, E. & Feliu, J. M. Kinetics of surface modification induced by submonolayer electrochemical oxygen adsorption on Pt(111). *Electrochem. commun.* **12**, 359–361 (2010).
160. Motoo, S. & Furuya, N. Hydrogen and oxygen adsorption on Ir (111), (100) and (110) planes. *J. Electroanal. Chem.* **167**, 309–315 (1984).
161. Motoo, S. & Furuya, N. Electrochemistry of iridium single crystal surfaces. *J. Electroanal. Chem* **197**, 209–218 (1986).
162. Motoo, S. & Furuya, N. Effect of anions on hydrogen and oxygen adsorption on iridium single crystal surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **181**, 301–305 (1984).
163. Furuya, N. & Koide, S. Hydrogen adsorption on iridium single-crystal surfaces. *Surf. Sci.* **226**, 221–225 (1990).
164. Wan, L.-J., Hara, M., Inukai, J. & Itaya, K. *In situ* scanning tunneling microscopy of well-defined Ir(111) surface: high-resolution imaging of adsorbed sulfate. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6978–6983 (1999).
165. Ganassin, A., Colic, V., Tymoczko, J., Bandarenka, A. S. & Schuhmann, W. Non-covalent interactions in water electrolysis: influence on the activity of Pt(111) and iridium oxide catalysts in acidic media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 8349–8355 (2015).
166. Özer, E., Spöri, C., Reier, T. & Strasser, P. Iridium(111), Iridium(110), and Ruthenium(0001) single crystals as model catalysts for the oxygen evolution reaction: insights into the electrochemical oxide formation and electrocatalytic activity. *ChemCatChem* **8**, 1–8 (2016).
167. Rastan, E., Hagen, G. & Tunold, R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. *Electrochim. Acta* **48**, 3945–3952 (2003).
168. Zeradjanin, A. R. *et al.* Rational design of the electrode morphology for oxygen evolution – enhancing the performance for catalytic water oxidation. *RSC Adv.* **4**, 9579–9587 (2014).



# Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différents catalyseurs étudiés au cours de cette thèse et les techniques de caractérisation utilisées pour améliorer la compréhension des phénomènes observés. Dans une première partie, les trois types de catalyseurs sont présentés, ainsi que leurs méthodes d'élaboration. Puis, dans un second temps, les conditions de test et de caractérisation de ces catalyseurs sont explicitées. Ce chapitre reprend ainsi les principales méthodes expérimentales, les résultats et interprétations de ces caractérisations seront présentées dans les chapitres III, IV et V.

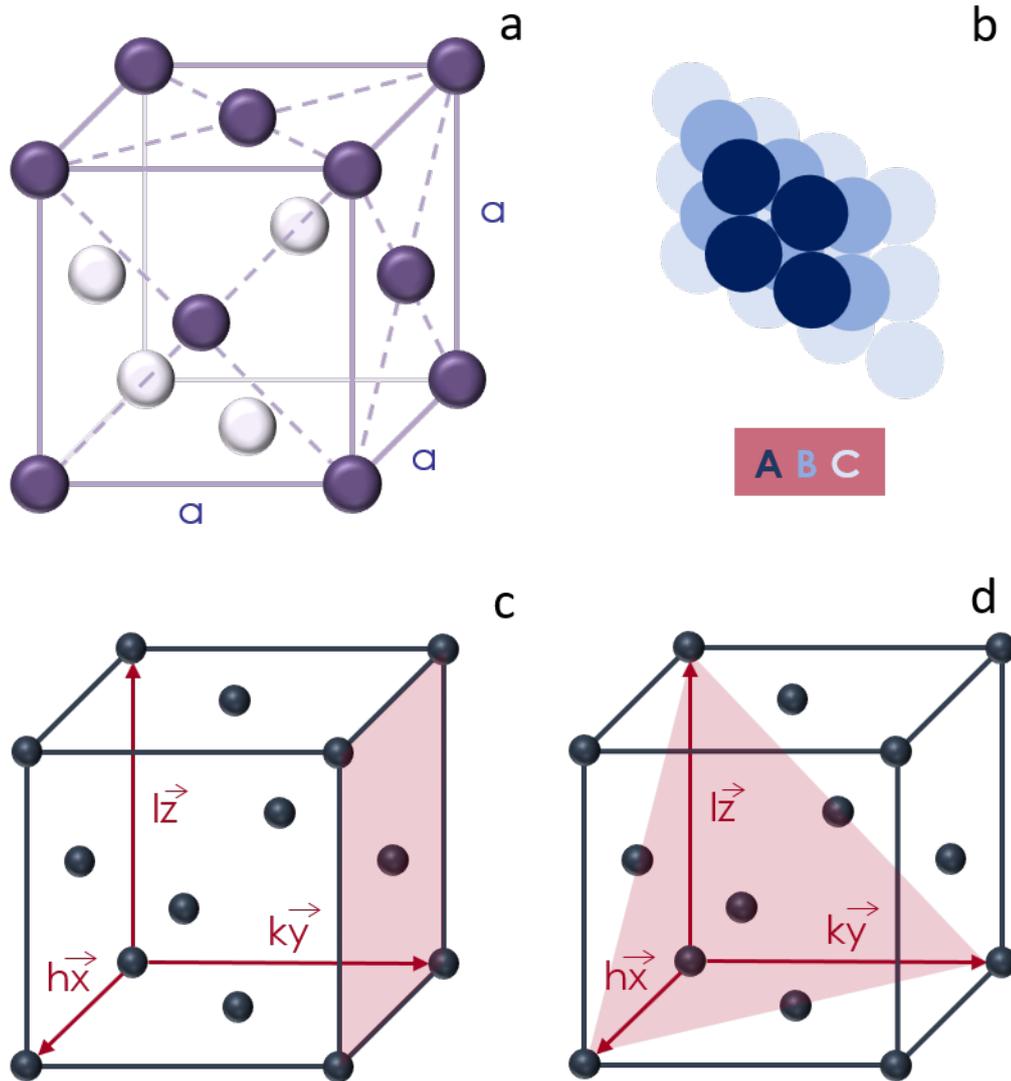
## 2.1. Caractéristiques et préparation des catalyseurs

### 2.1.1. Monocristaux

#### *Ir(111) et Ir(210)*

L'étude de surfaces modèles, bien définies à l'échelle atomique, est importante pour déterminer l'impact de la structure d'un catalyseur sur son activité electrocatalytique. Dans ce travail de thèse, deux surfaces monocristallines d'iridium, taillées suivant des directions cristallographiques précises, ont été utilisées. L'objectif de ce travail est de relier les différences de degré d'oxydation, d'activité pour l'OER et de stabilité entre une surface d'iridium monocristalline dite « compacte » et une « ouverte », cette dernière pouvant *a priori* faciliter la formation d'oxy-hydroxydes par rapport à la première surface.

L'iridium est un métal de structure cubique à faces centrées (cfc). La **Figure 2.1 a** est une représentation schématique de cette structure. 8 atomes sont situés aux sommets du cube et un atome est au centre de chaque face. Le réseau cfc est un empilement de plan dit « ABC ». La **Figure 2.1 b** schématise cet empilement. Le réseau cfc peut être défini par 3 des arêtes du cube qui sont les 3 vecteurs de la base. Les sommets de la maille, ici cubique, sont appelés nœuds.  $h$   $k$  et  $l$ , sont les indices de Miller, ils définissent l'orientation des plans cristallins, c'est-à-dire les nœuds par lesquels le plan cristallographique passe. Un plan parallèle à un des vecteurs a un indice de Miller nul. Ainsi, le plan (111) passera par les nœuds situés à chaque extrémité des vecteurs  $x$ ,  $y$  et  $z$ , tandis que le plan (010) sera parallèle au plan formé par les vecteurs  $x$  et  $z$  et passera par l'extrémité du vecteur  $y$ . Ces exemples sont présentés **Figure 2.1 c** et **d**.



**Figure 2. 1.** Représentations a) d'une maille cubique à faces centrées, b) d'un empilement de type « ABC », c) d'un plan (010) et d) d'un plan (111).

La surface (111) (**Figure 2.2 a**) est une surface compacte. Tous les atomes en surface ont 9 plus proches voisins, ce chiffre définissant le nombre de coordination. Cette surface est donc relativement stable. La surface (210) (**Figure 2.2 b**) est quant à elle une surface dite « ouverte ». Son nombre de coordination est plus faible, ce qui va induire une différence d'énergie de liaison de petits adsorbats type oxygène par rapport à la surface (111).

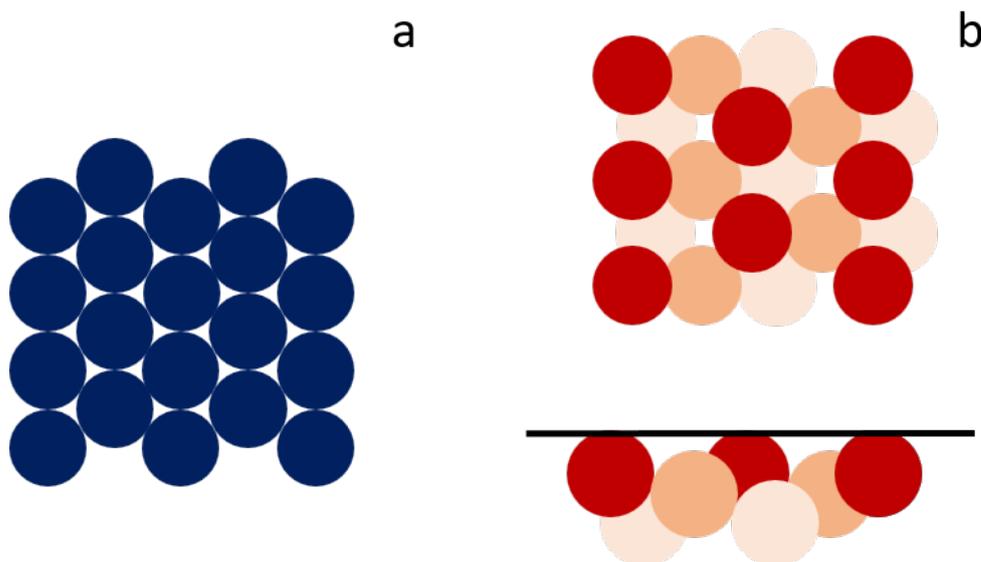


Figure 2. 2. Représentations des surfaces a) (111) et b) (210) d'une structure cfc avec le modèle des sphères compactes

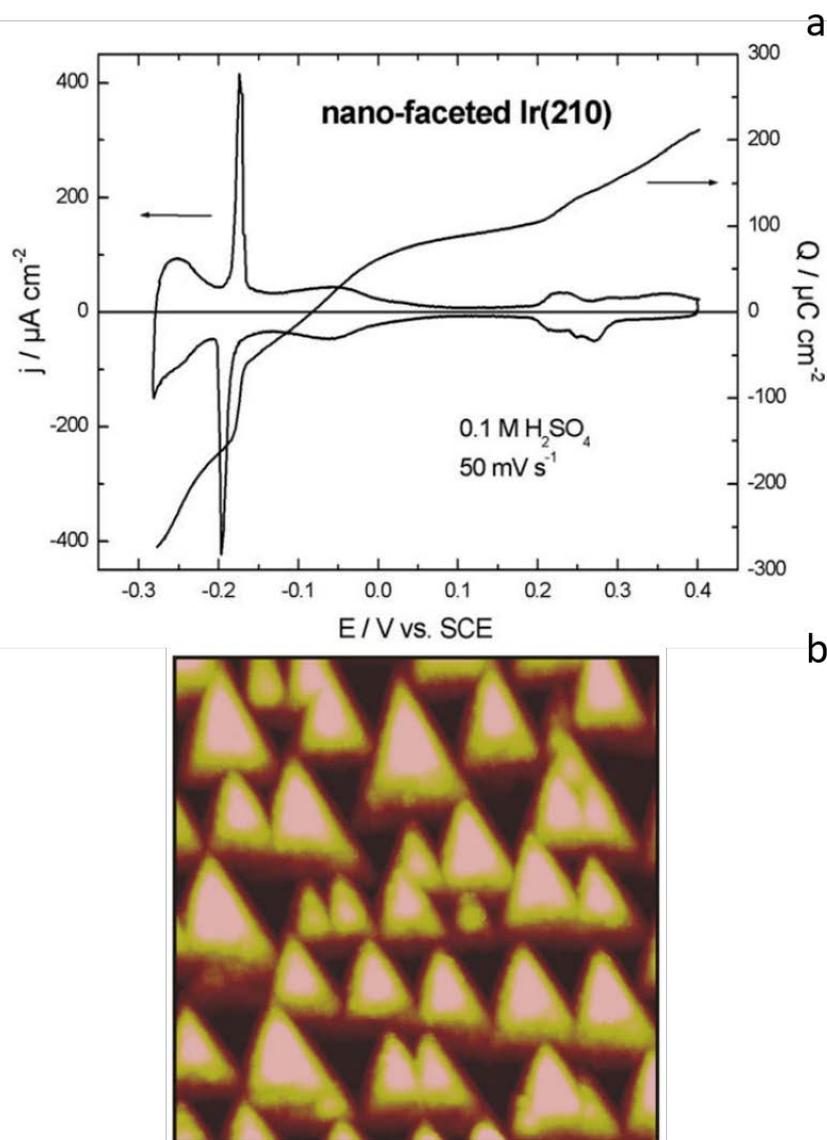
### **Préparation des monocristaux**

Avant chaque mesure électrochimique, il est nécessaire de préparer les monocristaux d'iridium. L'objectif de cette étape est d'ordonner les atomes en surface tout en évitant la contamination par des impuretés organiques<sup>1</sup>. Pour cela, il est nécessaire de favoriser la mobilité atomique tout en gardant une atmosphère exempte de solvants organiques. Plusieurs techniques existent pour réaliser cette préparation, telles que la préparation sous ultravide<sup>2,3</sup> ou le recuit par induction<sup>4-6</sup>. Dans le cadre de cette thèse, les monocristaux ont tous été préparés par recuit à la flamme. Cette technique, particulièrement utilisée pour la préparation des monocristaux de platine<sup>1,7-10</sup>, peut être utilisée pour l'iridium<sup>11</sup>. Les monocristaux, reliés à un support en verre et platine par un fil d'iridium, sont chauffés dans une flamme dihydrogène-dioxygène à environ 2000 °C pendant une trentaine de secondes puis refroidis dans une atmosphère d'argon hydrogéné (Argon 99,9999 % + 10 % Hydrogène 99,9999 %, Messer) pendant environ 2 min 30. Après le refroidissement du monocristal pendant 2 min 30, il est mis en contact avec une goutte d'eau Milli-Q (Millipore, 18,2 MΩ cm, quantité de composés organiques totale < 3 ppb) préalablement saturée avec de l'argon hydrogéné. Cette goutte d'eau permet de protéger la surface de l'adsorption d'impuretés organiques pendant le transfert entre la cellule de refroidissement et la cellule électrochimique.

### ***Nano-reconstruction de l'Ir(210)***

En 2004, l'équipe de T. Madey a mis en évidence la formation de facettes sur Ir(210) lors d'un recuit en présence de dioxygène <sup>12</sup>. L'expérience, réalisée dans un bâti sous ultravide, a consisté à adsorber une couche d'oxygène à la surface du cristal. En recuisant Ir(210) à une température supérieure à 577 °C, des nano-pyramides d'orientation {311} et (110) se forment. Ces facettes restent stables après désorption de l'oxygène tant que la température du cristal est maintenue en dessous de 600 K. Ce groupe a également mis en évidence une dépendance entre la taille de ces structures et la température de recuit : à température plus élevée, les nano-pyramides ont une taille supérieure <sup>13</sup>. Une étude par DFT confirme la stabilité de ces structures à des températures inférieures à 857 °C <sup>14</sup>.

Plus récemment, le groupe de L. Kibler a étudié le comportement électrocatalytique de cette surface reconstruite <sup>15</sup>. La surface est cette fois-ci préparée par recuit par induction et refroidie dans une atmosphère contenant du dioxygène. Le voltampérogramme en milieu acide sulfurique obtenu est présenté **Figure 2.3**, ainsi que les images STM de cette surface. Les principes de ces deux techniques seront détaillés plus loin dans le manuscrit. Un pic caractéristique de la présence d'orientation (311) est visible à - 0,2 V vs. l'électrode au calomel saturé (ECS, ca. - 0,05 V vs. ERH).



**Figure 2. 3.** a) Voltampérogramme cyclique d'une surface Ir(210) nanostructurée, b) image STM *in situ* à 0,7 V vs. SCE dans 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (125 nm x 125 nm), d'après la ref <sup>15</sup>.

Enfin, en 2014, cette même équipe présente un protocole expérimental permettant de former ces nanostructures grâce à des cycles en potentiel <sup>16</sup>. L'un des principaux intérêts de ce type de surfaces réside dans la possibilité de mettre en évidence la sensibilité à la structure de la vitesse de certaines réactions. En particulier, la présence d'arêtes et de coins pourrait aider à faire le lien entre les résultats obtenus avec des surfaces monocristallines et des nanoparticules.

Un protocole similaire a ainsi été utilisé dans cette étude pour former la surface nommée Ir(210) nano-structurée. Après le recuit à la flamme du cristal Ir(210), le potentiel de l'électrode est cyclé entre 0,05 et 1,05 V à  $1 \text{ V s}^{-1}$  pendant 1 heure puis entre 0,05 et 0,95 V

pendant 3h30. A l'issue de ce protocole, le voltampérogramme cyclique et l'image STM présentés **Figure 2.4** sont obtenus. Le voltampérogramme cyclique est très similaire à celui obtenu par Soliman *et al.* <sup>16</sup>. Sur l'image STM en revanche, il n'est pas possible de distinguer la présence de pyramides, seule une reconstruction en bandes est observée. Il a été montré que la reconstruction de surfaces dépendait à la fois des métaux et des conditions expérimentales (nature de l'adsorbat, taux de recouvrement) <sup>14</sup>, ce qui pourrait expliquer les différences de structures finales. Le profil extrait de l'image est similaire à celui présenté par Soliman *et al.* <sup>16</sup>. Cette surface présente donc des arêtes, permettant ainsi de faire le lien entre surfaces modèles et nanoparticules.

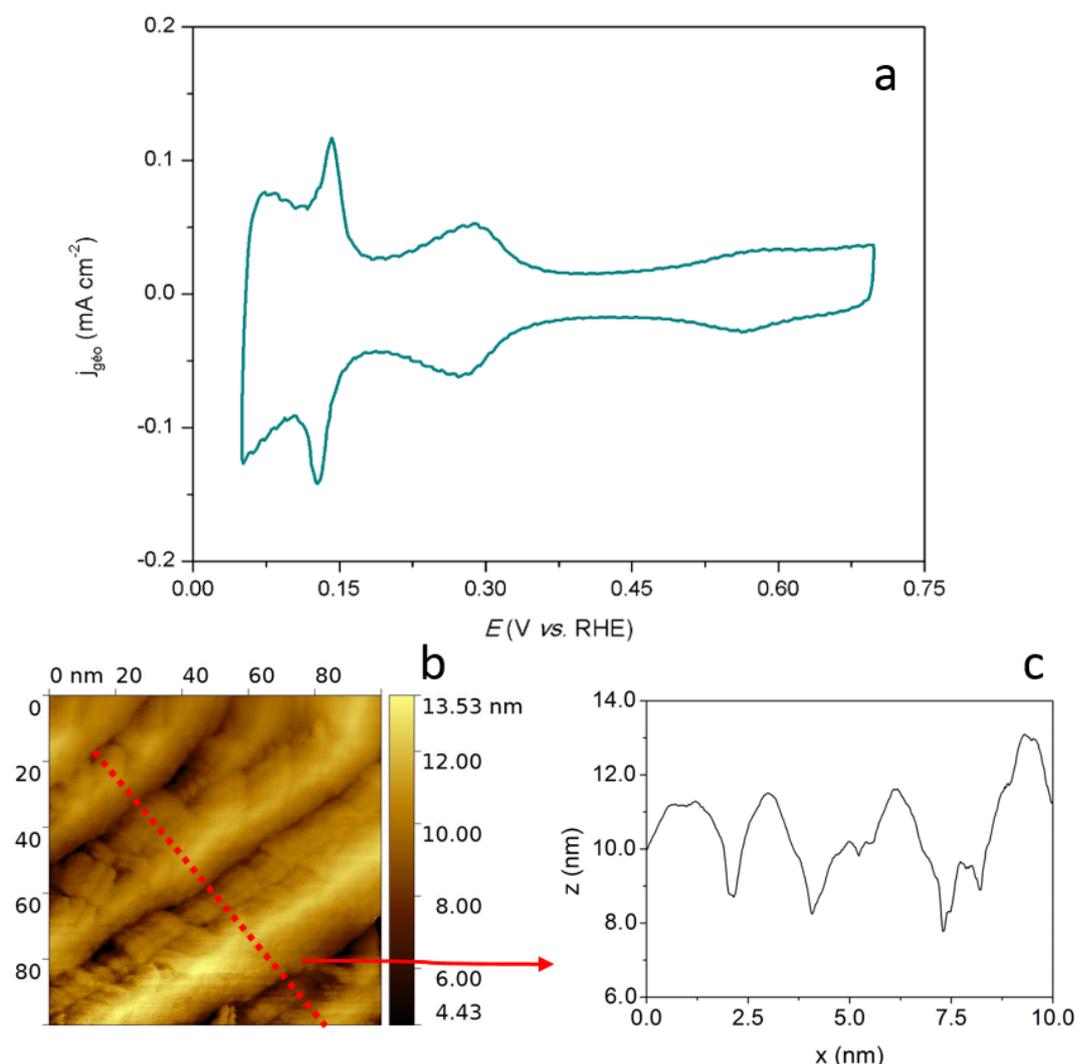


Figure 2. 4. a) Voltampérogramme cyclique de Ir(210) nanostructuré dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 50 mV s<sup>-1</sup> b) image STM de la surface c) profil de la surface extrait de l'image b)

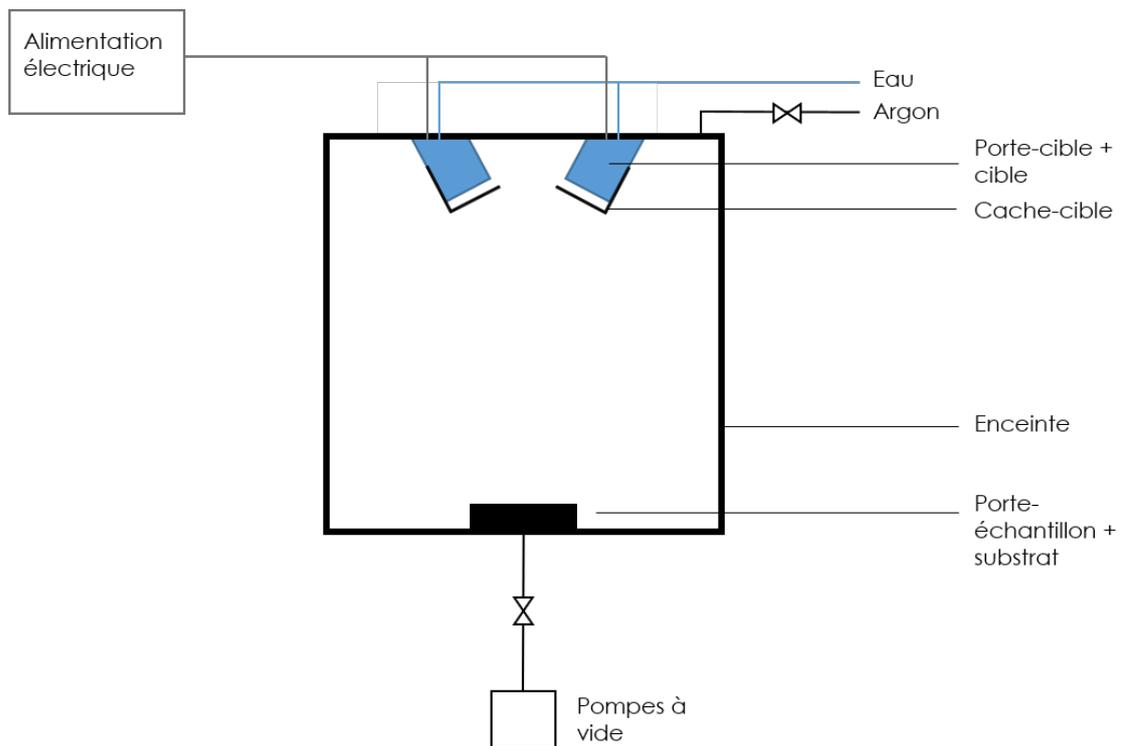
### 2.1.2. Dépôts de films minces par pulvérisation cathodique

#### *Principe de la pulvérisation cathodique*

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt sous vide. Le matériau à déposer, appelé cible, est fixé sur une électrode (la cathode) à laquelle on impose une tension négative par rapport à l'anode (cible *i.e.* électrode où le dépôt est réalisé). La cathode est refroidie. Un flux d'argon passe à l'intérieur de l'enceinte. Le champ électrique imposé entre les deux électrodes permet d'ioniser le gaz (argon dans notre cas) dans l'enceinte qui devient alors conducteur. Les ions positifs du gaz (Ar<sup>+</sup>) vont être

attirés par la cathode et vont ainsi bombarder la cible. Les atomes de la cible sont alors arrachés sous leur forme neutre puis se condensent sur le substrat <sup>17</sup> (carbone vitreux dans notre étude).

Le montage expérimental représenté **Figure 2.5**, comprend une enceinte avec 2 cathodes différentes, 2 pompes à vide, une primaire et une turbomoléculaire, une armoire d'alimentation électrique haute tension et un système de refroidissement à eau. Un système de cache-cible fonctionnant par air comprimé permet d'utiliser successivement les deux cibles.



**Figure 2. 5.** Schéma du montage utilisé pour la pulvérisation cathodique.

Cette méthode permet d'obtenir une couche continue de faible épaisseur grâce à une répartition uniforme et une grande densité d'îlots de croissance. La dimension des grains obtenus est en moyenne de 10 à 20 nm <sup>18</sup>.

### **Dépôts réalisés**

Une cible d'iridium montée sur un support de cuivre (Ir 99,99 %, diamètre 50,8 mm, épaisseur 1 mm, Neyco), est fixée à la première cathode. Sur la seconde cathode, une

cible de nickel (Ni 99,99 %, diamètre 50,8 mm, épaisseur 1 mm, Neyco) montée sur un support de cuivre, est fixée. Des supports en carbone vitreux (diamètre 10 mm, Sigradur) sont utilisés comme substrats.

Une première étape de calibration est réalisée. Cette étape consiste à fixer les paramètres de dépôt, à déposer le métal souhaité sur un substrat de silicium et à mesurer l'épaisseur du dépôt par réflectivité des rayons X <sup>19</sup>. La réflectivité des rayons X repose sur le principe de diffusion des rayons X à des angles de diffraction très petits et permet de mesurer des dépôts d'environ 30 à 100 angströms. Grâce à une simulation de la réflectivité par rapport à la réflectivité expérimentale, on peut déterminer l'épaisseur de couches minces.

On en déduit ainsi la vitesse de dépôt de l'iridium et du nickel dans les conditions données. Ces conditions et les vitesses de dépôts ainsi obtenues sont reportées dans le **Tableau 2.1**.

**Tableau 2. 1.** Conditions expérimentales pour les dépositions

	Cible Ir	Cible Ni
Pression (mTorr)	5	4
Puissance (W)	5	10
Vitesse de dépôt	0,575 nm min <sup>-1</sup>	1,24 nm min <sup>-1</sup>

Après la phase de calibration, une série de dépôts a été réalisée.

- 4 dépôts d'Ir de 10 nm d'épaisseur, (environ 50 monocouches) ;
- 8 dépôts de Ni de 15 nm d'épaisseur recouverts par 5 nm d'Ir, (environ 86 monocouches de nickel et 25 monocouches d'Ir).

4 des dépôts de Ni@Ir ont également subi un lavage acide : ils ont été plongés pendant 50 min dans une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrée à 2 M.

### 2.1.3. Nanoparticules

#### *Synthèse des nanoparticules Ir/C*

Les nanoparticules d'iridium sont synthétisées à partir d'un sel d'iridium, l'hexachloroiridate (IV) de dihydrogène hydraté ( $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Ir} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99 % at., Alfa Aesar) et d'éthylène glycol (EG, Rotipuran  $\geq 99,9$  %, Roth). La première étape consiste à préparer une solution de concentration  $6,95 \text{ g}_{\text{Ir}} \cdot \text{L}^{-1}$  en dissolvant le sel d'iridium dans de l'eau Milli-Q (Millipore,  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , quantité de composés organiques totale  $< 3 \text{ ppb}$ ). 2,879 mL de cette solution sont prélevés et ajoutés à un mélange de 20 mL d'eau déionisée et 40 mL d'EG et agitée par un barreau magnétique. Une solution de NaOH (Suprapur 99,99 %, Merck) à 0,5 M diluée dans une solution 1:1  $\text{H}_2\text{O}:\text{EG}$  est ajoutée goutte à goutte pour ajuster le pH à 12. Un montage à reflux est ensuite utilisé pour chauffer la solution à  $160^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'argon pendant 3 heures, sous agitation continue. Après cette étape, l'agitation est maintenue et la solution est refroidie à température ambiante sous air. Une suspension colloïdale de nanoparticules d'iridium est alors obtenue.

Le support est ensuite ajouté à la suspension colloïdale. Dans notre étude, un carbone de grande surface développée, le Vulcan XC72 (Cabot), est utilisé. Pour cela, 80 mg de carbone sont dispersés dans une solution de 40 mL de  $\text{H}_2\text{O}:\text{EG}$  (1:1 vol:vol). L'étape suivante consiste à ajouter la solution contenant le support à la suspension colloïdale pour obtenir une fraction massique nominale de 20 % massique d'iridium. Par ajout de la solution de NaOH utilisée précédemment, le pH est ajusté à 3. Enfin, après avoir été agitée pendant 20 heures, la solution est filtrée, rincée plusieurs fois avec de l'eau de qualité Milli-Q et séchée sous air à  $110^\circ\text{C}$ .

### ***Préparation des encres catalytiques***

Deux types d'encres catalytiques, avec des nanoparticules d'iridium supportées sur carbone, appelées Ir/C et d'oxyde d'iridium  $\text{IrO}_2$  (99,99 %, Alfa Aesar), ont été préparées. L'encre catalytique est préparée en mélangeant de l'eau Milli-Q, les poudres de nanoparticules, de l'isopropanol et une solution de Nafion à 5 % massique. Les quantités de chacun des éléments utilisés pour la réalisation de l'encre catalytique sont présentées dans le **Tableau 2.2**. L'encre est ensuite placée dans un bain à ultrasons pendant 15 min.

Tableau 2. 2. Proportions des éléments constituant les encres catalytiques IrO<sub>2</sub> et Ir/C.

	IrO <sub>2</sub>	Ir/C
Poudre (nanoparticules) (mg)	5,9	5
H <sub>2</sub> O Milli-Q (μL)	1800	1800
Isopropanol (μL)	723	723
Nafion (μL)	10	27

Une goutte de 10 μL d'encre est enfin déposée sur la surface de carbone vitreux (diamètre 5 mm). L'évaporation des solvants à l'air conduit à un chargement en iridium de 20 μg<sub>Ir</sub> cm<sup>-2</sup> pour les nanoparticules Ir/C et de 100 μg<sub>Ir</sub> cm<sup>-2</sup> pour IrO<sub>2</sub>.

## 2.2. Caractérisations physico-chimiques

### 2.2.1. Microscopie à champ proche

#### 2.2.1.1. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) est une technique d'imagerie basée sur l'interaction entre une pointe et la surface à imager. Un schéma résumant le principe de fonctionnement est présenté **Figure 2.6**. L'échantillon, placé sur une platine, se déplace par rapport à la pointe, fixée à l'extrémité d'un *cantilever*. Sous l'effet de l'interaction entre la surface et la pointe, le faisceau laser se réfléchissant à l'extrémité du *cantilever* est dévié. La position du faisceau réfléchi est détectée par une photodiode. Les images des surfaces étudiées ont toutes été réalisées en mode « tapping » avec un AFM Veeco Dimension 3100 : le *cantilever* est excité à une fréquence proche de la fréquence de résonance, l'interaction avec l'échantillon modifie alors l'amplitude des oscillations. On obtient ainsi une image topographique de la surface à étudier.

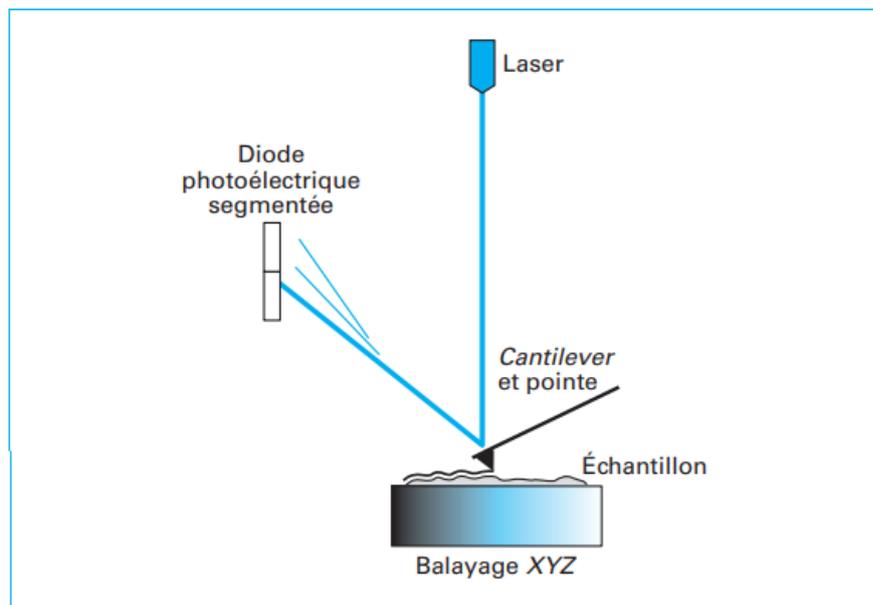


Figure 2. 6. Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique <sup>20</sup>

L'AFM a permis d'obtenir des indications sur les morphologies des monocristaux et des dépôts Ir et Ni@Ir. Des images ont été prises sur ces catalyseurs après les étapes de préparation, d'activation et les tests de stabilité le cas échéant.

### 2.2.1.2. Microscopie à effet tunnel

Cette technique de microscopie, également appelée STM pour Scanning Tunneling Microscopy, développée par G. Binnig et H. Rohrer <sup>21</sup>, permet d'observer des surfaces métalliques conductrices à l'échelle atomique. Une pointe conductrice est placée à proximité de la surface de l'échantillon. Une différence de tension électrique est imposée entre la pointe et l'échantillon. La distance pointe-surface est assez faible pour qu'un courant apparaisse par effet tunnel *i.e.* quelques électrons passent au travers de l'espace vide entre deux électrodes à des potentiels différents et éloignées de quelques angströms. Ce courant est maintenu constant grâce à un système de céramiques piézoélectriques qui ajustent en permanence la hauteur de la pointe. Le balayage de la surface par ce système permet d'obtenir une image très précise de cette dernière. La précision de l'image dépend du rayon de courbure de la pointe. La **Figure 2.7** résume le principe de fonctionnement.

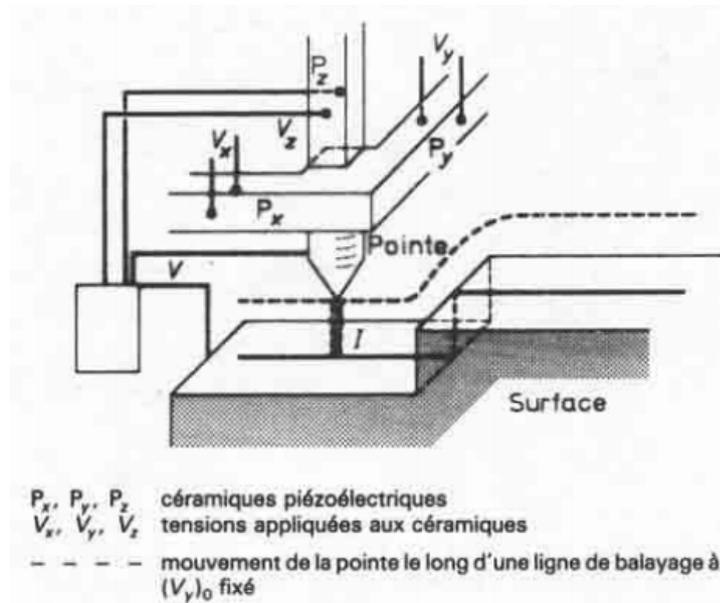


Figure 2. 7. Principe de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel <sup>22</sup>

Les pointes en tungstène ont été réalisées avec une technique d'attaque électrochimique mise au point par Ibe *et al.* <sup>23</sup>. Avant d'être placée sur le support, chaque pointe est rincée dans de l'acide fluorhydrique pour enlever la couche d'oxyde de tungstène.

Les images du monocristal d'iridium (210) avant et après l'étape de nano-structuration de la surface ont été réalisées au moyen d'un STM Digital Instrument STM-1.

### 2.2.2. Microscopie Electronique en Transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy) permet d'obtenir des images d'échantillons minces (d'épaisseur inférieure à 100 nm). Les électrons générés par un cristal de LaB<sub>6</sub> ou un filament de tungstène sont accélérés par un champ électrique et focalisés par un système de lentilles électromagnétiques. Les électrons interagissent avec l'échantillon, permettant ainsi d'obtenir une image de ce dernier. La **Figure 2.8** présente le principe de fonctionnement du TEM. Les images des nanoparticules ont été réalisées avec un JEOL 2010 opérant à 200 kV avec une résolution point-à-point de 0,19 nm.

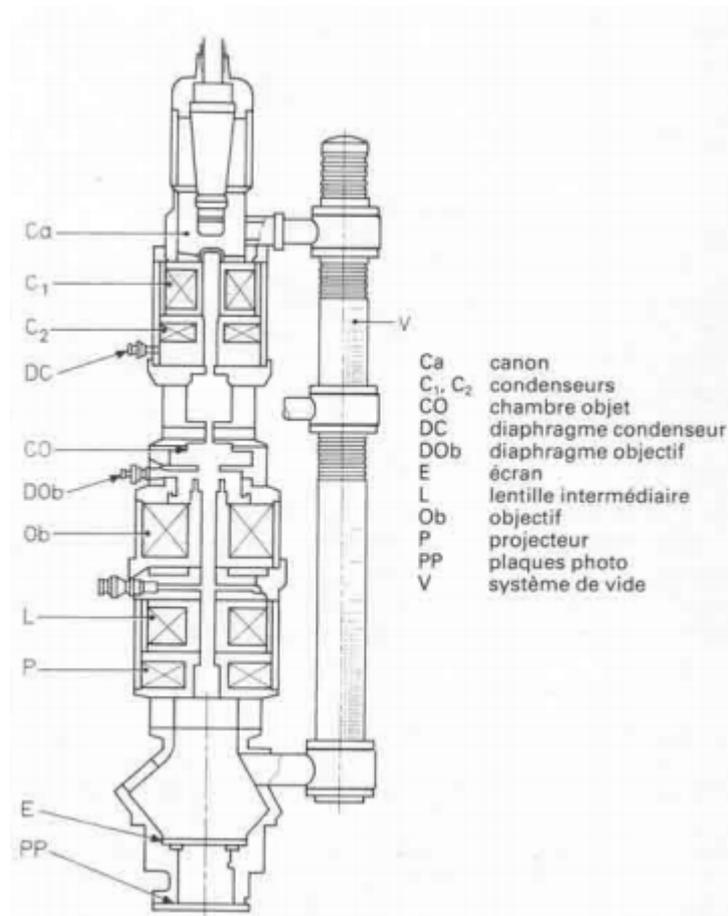


Figure 2. 8. Principe de fonctionnement d'un TEM. Figure tirée de la référence <sup>24</sup>.

Des images du catalyseur IrO<sub>2</sub> ont été réalisées à l'état initial et après les tests de stabilité. Pour cela, une goutte d'encre catalytique a été déposée sur une grille de cuivre (Cu, 200 mesh, Ted Pella).

### 2.2.3. Spectroscopie Photoélectronique par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy, est une technique qui permet d'analyser la composition chimique des couches situées en proche surface. La **Figure 2.9** représente de façon schématique les interactions mises en jeu. La surface à analyser est irradiée par un faisceau de rayons X d'énergie  $h\nu$  (avec  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de radiation) qui va exciter les électrons de cœur du matériau. L'atome va alors s'ioniser en émettant un électron de cœur. En

mesurant l'énergie cinétique  $E_c$  des électrons émis, liée à l'énergie de liaison  $E_l$  par la relation 2.1, il est possible de déterminer la nature d'un atome et son état chimique.

$$h\nu = E_c + E_l \quad (2.1)$$

Cette technique permet d'analyser des couches de 0,5 à 5,0 nm d'épaisseur, selon les conditions expérimentales.

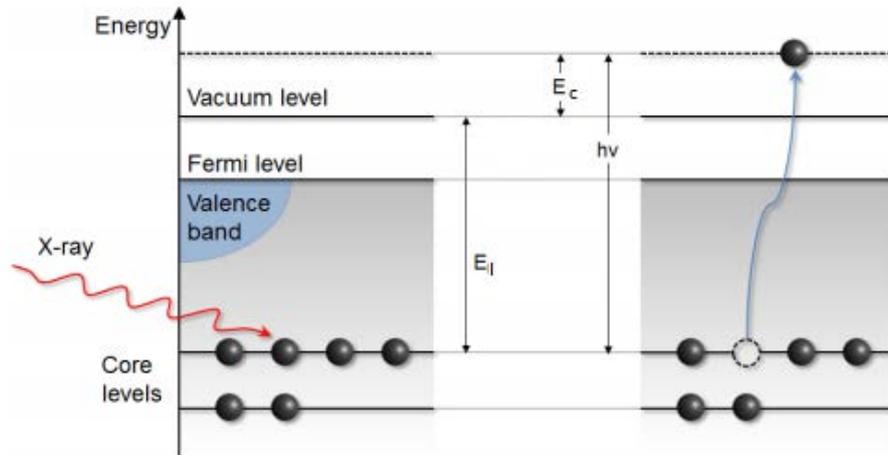


Figure 2. 9. Schéma du principe d'interaction des rayons X avec l'échantillon. Adapté de la référence <sup>25</sup>.

Les analyses XPS présentées dans cette thèse ont été réalisées avec un spectromètre Thermo Scientific K-alpha. Une source monochromatique d'anode d'aluminium ( $h\nu = 1486,6$  eV, taille du spot = 400  $\mu\text{m}$ ) a été utilisée. Pour déterminer l'énergie des électrons de cœur et de valence, des faisceaux de rayons X d'énergie, respectivement, 30 et 100 eV sont appliqués. Un canon à électrons est utilisé pendant les mesures pour éviter les accumulations de charges positives à la surface de l'échantillon.

Les spectres XPS des monocristaux d'iridium, les nanoparticules  $\text{IrO}_2$  et les différents dépôts ont été acquis sur les surfaces initiales, après l'étape d'activation et après les tests de stabilité. Le logiciel Thermo Scientific™ Advantage Software a permis d'analyser les spectres obtenus et en particulier de déterminer les états d'oxydation de l'iridium après les différents tests réalisés.

#### 2.2.4. Spectroscopie de Masse à Plasma à Couplage Inductif

L'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) est une technique analytique de spectrométrie atomique. L'échantillon à analyser est ionisé dans un plasma d'argon. Cette technique présente en particulier, une limite de détection très basse ( $\text{ng L}^{-1}$  dans le cas des liquides).

Après mesures électrochimiques, les électrolytes utilisés sont analysés grâce à cette technique avec un PerkinElmer NexION 2000 ICP-MS (PerkinElmer, Inc., Waltham, Massachusetts, USA). Une solution de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $^{115}\text{In}$  est utilisé comme standard interne pour la détection de  $^{193}\text{Ir}$  et  $^{60}\text{Ni}$  avant chaque analyse. 5 solutions, avec des concentrations en iridium et nickel adaptées aux concentrations à détecter, ont été utilisées pour réaliser les courbes de calibration.

## 2.3. Mesures électrochimiques

### 2.3.1. Cellule électrochimique

Toute la verrerie utilisée dans ce travail a préalablement été lavée dans une solution d'acide sulfochromique ou d'acide de Caro (mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 98 % avec du  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 %, 1 :1 en volume). Elle est ensuite soigneusement rincée avec de l'eau Milli-Q (Millipore, 18,2  $\text{M}\Omega$  cm, composés organiques totaux <3 ppb). Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre Pyrex avec un montage à quatre électrodes. Une grille de platine est utilisée comme contre-électrode. L'électrode de référence est une électrode réversible à hydrogène (ou RHE) fraîchement préparée et connectée au compartiment principal de la cellule par un capillaire de Luggin. Tous les potentiels mentionnés dans cette étude sont reportés par rapport au potentiel RHE. Une électrode auxiliaire constituée d'une boule de platine, est connectée à l'électrode de référence par un pont capacitif et joue le rôle de filtre passe-bande. Dans le cas des mesures d'impédance électrochimique, cette électrode auxiliaire n'est pas utilisée, le pont capacitif pouvant interférer avec les mesures. Enfin, l'électrode de travail est selon les cas :

- Un monocristal placé en configuration « ménisque suspendu » (MaTeck, pureté 99,999 %, orienté à  $<0,1^\circ$ , diamètre 5 mm, hauteur 4 mm)
- Un substrat de carbone vitreux (diamètre 10 mm, Sigradur) recouvert d'Ir ou de Ni@Ir monté sur un embout en polytétrafluoroéthylène (PTFE)
- Un embout de carbone vitreux (diamètre 5 mm, Sigradur), monté dans un cylindre en Kel-F sur lequel le dépôt d'une encre catalytique a été réalisé

Le schéma de la cellule électrochimique est présenté **Figure 2.10**.

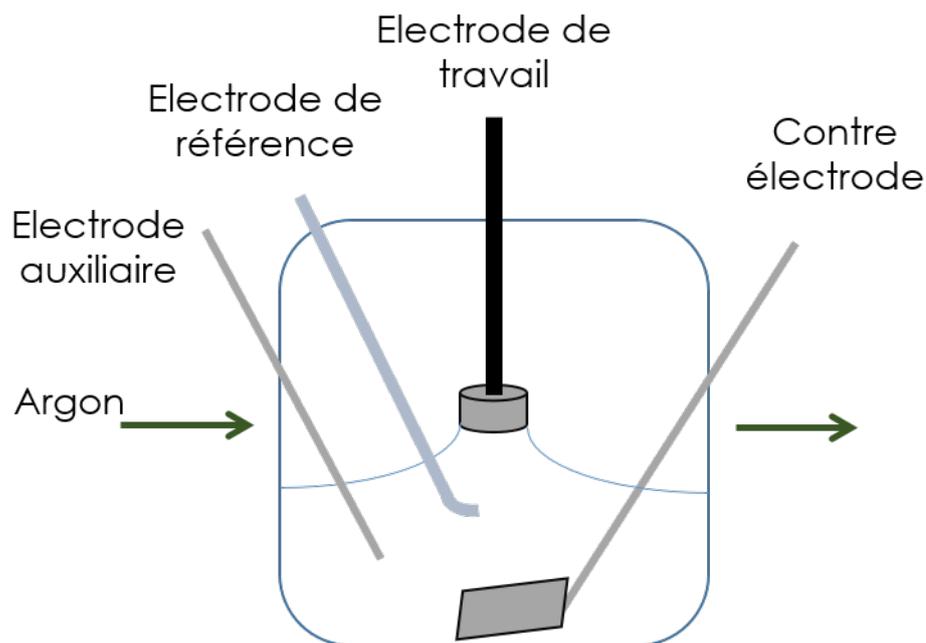


Figure 2. 10. Schéma simplifié de la cellule électrochimique utilisée dans ce travail de thèse.

L'électrolyte, une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,05 M, est fraîchement préparé avant chaque expérience en diluant du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Suprapur 96 wt. % (Merck) avec de l'eau Milli-Q. Un flux d'argon (>99,999 %, Messer) est utilisé pour ôter l'oxygène dissout contenu dans la solution. Ce flux est maintenu en sur-bullage pendant toute la durée des expériences.

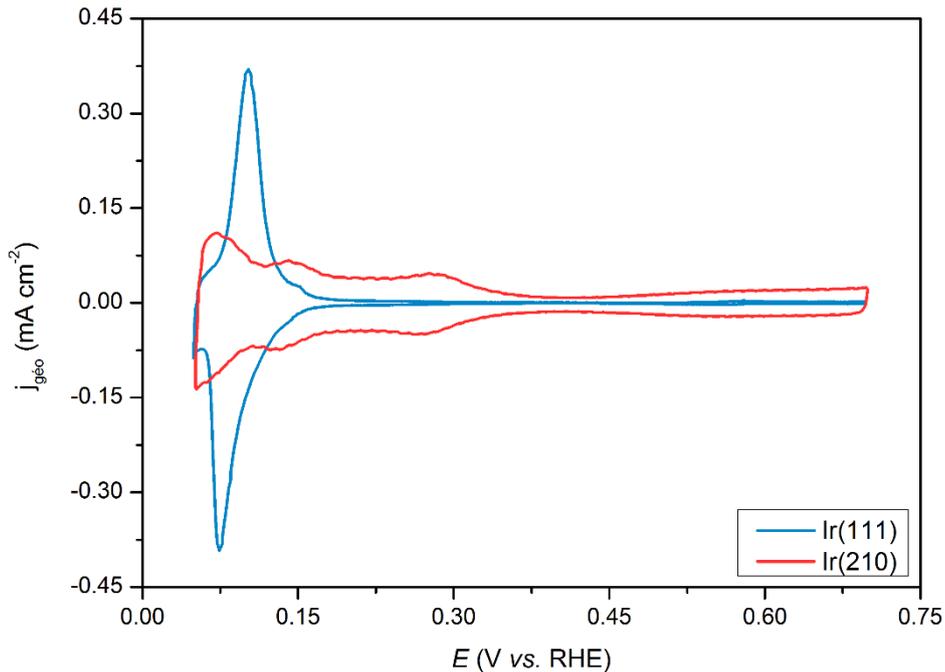
### 2.3.2. Voltampérométries cyclique, linéaire et chronoampérométrie

La voltampérométrie est une technique qui consiste à faire varier, à une vitesse de balayage  $v_b$  donnée, le potentiel entre deux bornes de potentiel. Le courant est enregistré. Dans le cas d'une voltampérométrie linéaire, le potentiel évolue d'un potentiel initial  $E_i$  à un potentiel final  $E_f$ . Une voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel (CV) permet de faire varier le potentiel de façon cyclique entre les deux bornes imposées ( $E_i \rightarrow E_f \rightarrow E_i$ ).

#### ***Voltampérométrie cyclique***

Pour les monocristaux, la CV permet de s'assurer de la propreté et de la bonne préparation de la surface. Les voltampérogrammes caractéristiques <sup>16,26,27</sup> des surfaces

Ir(111) et (210) sont présentés **Figure 2.11**. Sur la surface Ir(111), un pic d'adsorption/désorption des protons est visible vers 0,09 V. Ir(210) présente également ces pics d'adsorption/désorption entre 0,05 et 0,35 V. Le courant associé à la charge de la double-couche électrochimique est plus important pour Ir(210) que pour la surface compacte Ir(111).



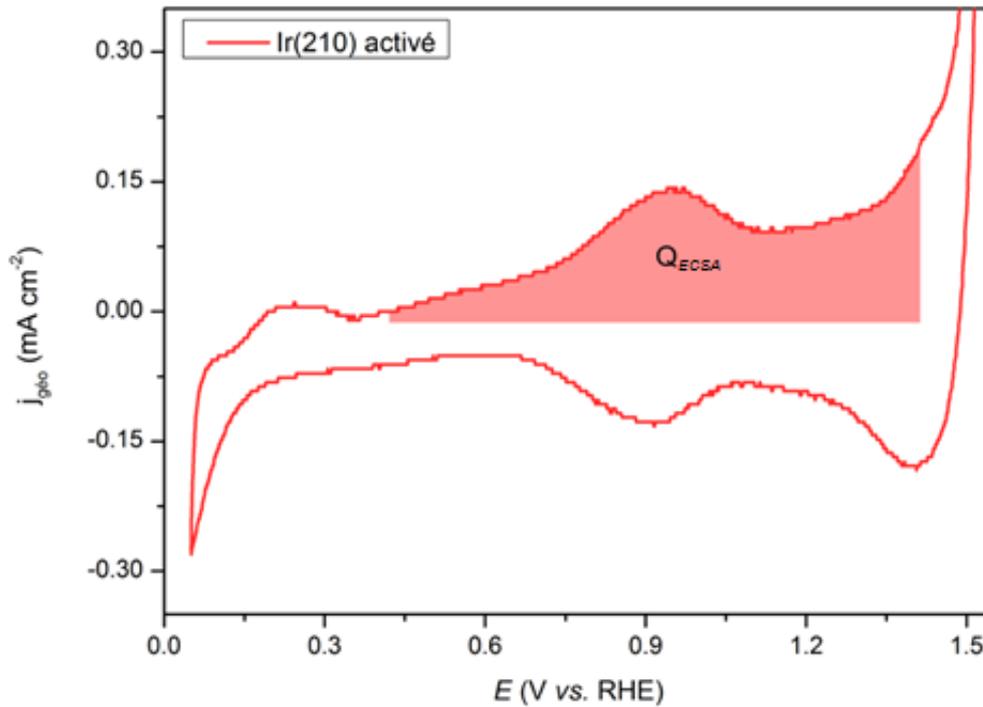
**Figure 2. 11.** Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des monocristaux d'iridium (111) et (210) à 50 mV s<sup>-1</sup> dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cette technique est également utilisée pour tous les catalyseurs étudiés dans cette thèse pour améliorer la compréhension des réactions ayant lieu à l'interface électrolyte-électrode.

Sur certains catalyseurs, une étape d'activation électrochimique est réalisée. Cette étape consiste à faire varier le potentiel de l'électrode de travail entre 0,05 et 1,6 V, à 50 mV s<sup>-1</sup>, 15 fois. Cette étape a pour objectif de former une couche d'oxy-hydroxyde d'iridium, plus active pour l'OER que l'iridium métallique <sup>6,28-32</sup>.

Enfin les CV sont utilisées pour le calcul de la surface électrochimiquement active  $A_{ECSA}$  des surfaces après l'étape d'activation <sup>33</sup>. Ce calcul consiste à intégrer la charge sous la courbe entre 0,4 et 1,4 V. La charge associée au courant de double-couche est

soustraite. En divisant la charge ainsi obtenue par la vitesse de balayage, **Equation 2.2**, on obtient une estimation du nombre de sites Ir(III)/Ir(IV) supposés être les sites actifs pour l'OER. La **Figure 2.12** est un exemple de calcul de la surface électrochimiquement active.



**Figure 2.12.** Voltampérométrie cyclique du monocristal d'iridium (210) après activation  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dans  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

$$A_{ECSA} = \frac{Q_{ECSA}}{v_b} \quad (2.2)$$

### **Voltampérométrie linéaire**

La voltampérométrie linéaire est utilisée pour déterminer l'activité électrocatalytique d'un catalyseur pour le dégagement de dioxygène. Un balayage entre  $1,2 \text{ V}$  et  $1,6 \text{ V}$  à  $5 \text{ mV s}^{-1}$  est réalisé sur chaque catalyseur. Le courant à  $1,51 \text{ V}$  est relevé pour comparer les catalyseurs entre eux <sup>34</sup>. La **Figure 2.13**, est un exemple de voltampérométrie obtenue sur Ir(111).

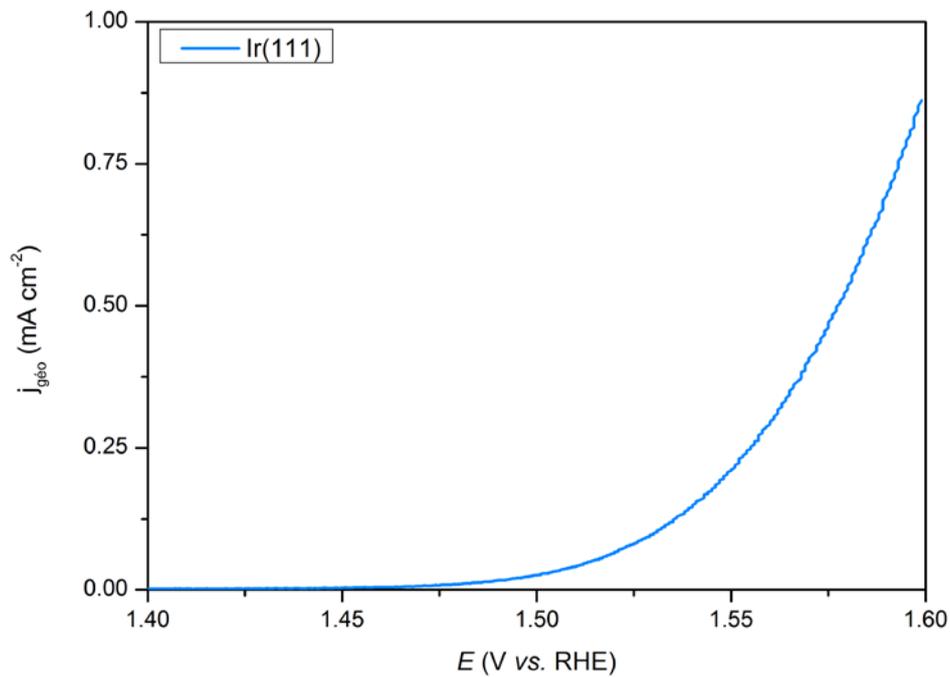


Figure 2. 13. Courbe de polarisation obtenue avec un monocristal d'iridium (111) à  $5 \text{ mV s}^{-1}$  dans  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

### Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique qui consiste à appliquer un potentiel donné à l'électrode de travail pendant un temps imposé, le courant résultant étant enregistré. Cette méthode est utilisée pour imposer un potentiel supérieur au potentiel thermoneutre et ainsi évaluer la stabilité au cours du temps des différents catalyseurs étudiés <sup>35</sup>.

### 2.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique et spectroscopie dynamique d'impédance électrochimique

#### Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

L'EIS est une technique très utile pour mettre en évidence les réactions dont les cinétiques sont différentes <sup>36</sup>. Le principe est le suivant : un système stationnaire est soumis à une excitation sinusoïdale sur une large gamme de fréquences. La réponse du système à cette excitation est alors mesurée. La Figure 2.14 reprend le principe de cette mesure.

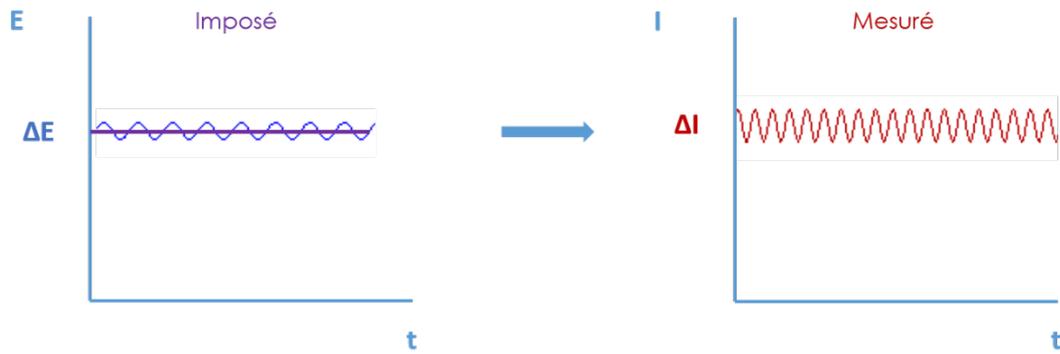


Figure 2. 14. Représentation schématique des signaux imposés et mesurés lors d'une mesure EIS.

Dans notre cas, l'excitation  $\Delta E$  sera imposée au potentiel et la réponse en courant  $\Delta I$  est mesurée. La fréquence  $f$  de la variation en courant est identique à celle imposée en potentiel, cependant un déphasage  $\Phi$  peut être observé. Soit  $\omega$  la pulsation, avec  $\omega = 2\pi f$ . L'impédance électrochimique  $Z$  est alors le rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie présenté **Equation 2.3**<sup>36</sup>.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\delta E \sin(\omega t)}{\delta I \sin(\omega t + \Phi)} = z e^{j\Phi} \quad (2.3)$$

Où  $j^2 = -1$ .

Généralement, les résultats des mesures d'impédance sont présentés en représentation de Nyquist ou en diagrammes de Bode. La **Figure 2.15 a** est un exemple de diagramme de Nyquist et les **Figures 2.15 b** et **c** de diagrammes de Bode.

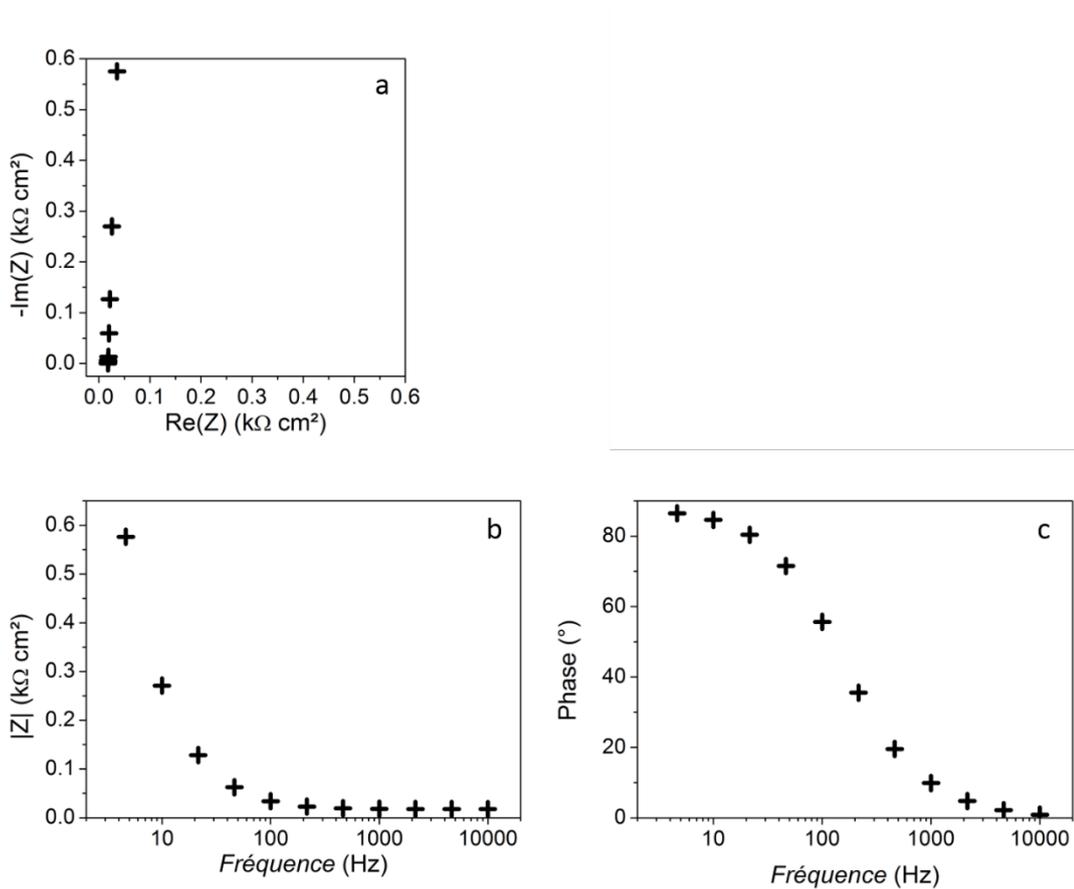


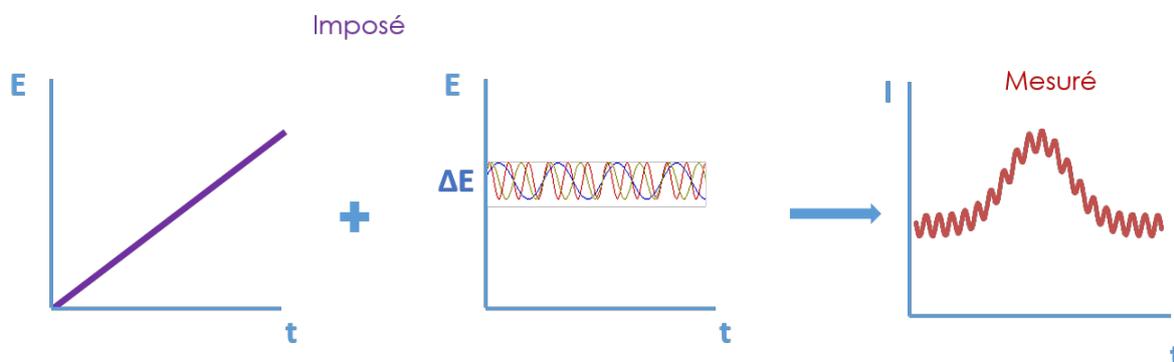
Figure 2. 15. Diagrammes de a) Nyquist et b) et c) Bode de l'Ir(111) à 0,85 V mesurés par EIS.

A partir des équations cinétiques qui régissent les phénomènes électrochimiques, une modélisation par des circuits électriques équivalents est possible. Ces circuits sont majoritairement composés d'éléments tels que des capacités ou des résistances, associées en série ou en parallèle. Les valeurs de ces éléments simples permettent d'obtenir des informations sur les mécanismes des réactions mises en jeu.

Cette technique est majoritairement utilisée dans le chapitre III pour étudier la surface Ir(111) et des nanoparticules d'iridium supportées sur carbone dans diverses gammes de potentiel. Les expériences ont été réalisées avec un Autolab PGSTAT302N dans une gamme de fréquences de 10 kHz à 10 mHz en imposant une variation en potentiel d'amplitude 10  $\text{mV}_{\text{RMS}}$  ( $\text{V}_{\text{RMS}}$  pour *root mean square* est la moyenne quadratique du signal).

### Spectroscopie dynamique d'impédance électrochimique (DEIS)

La condition d'état stationnaire requise pour les mesures EIS peut ne pas être atteinte aux potentiels de l'OER<sup>37</sup>. Plus généralement, cette condition n'étant pas toujours respectée, l'intérêt de mettre au point une technique permettant de mesurer l'impédance électrochimique d'un système dynamique s'est accru. L'optimisation d'algorithmes utilisant la transformée de Fourier (ou FT en anglais pour *Fourier Transform*) a permis d'introduire de nouvelles techniques de mesures telles que la *FFT-EIS*<sup>38-40</sup>, l'*AC voltammetry*<sup>41-44</sup> ou *potentiodynamic EIS*<sup>45-47</sup>. L'ajout d'un signal multisinusoïdal, *i.e.* la somme de signaux sinusoïdaux de fréquences différentes, à ces différentes techniques a conduit au développement de la DEIS<sup>48,49</sup>. Ce signal multisinusoïdal est superposé à une rampe linéaire en potentiel et appliqué à l'électrode de travail. La **Figure 2.16** représente de façon simplifiée cette superposition de signaux. Les amplitudes et phases sont optimisées pour que l'amplitude totale de l'excitation en potentiel soit suffisamment faible pour remplir les conditions de linéarité<sup>48,50</sup>. Les réponses en courant sont traitées grâce à un algorithme de FT, chaque fréquence est ainsi séparée et l'impédance électrochimique de chacune est enregistrée. La durée moyenne d'acquisition d'un spectre DEIS est inférieure à la seconde.



**Figure 2. 16.** Représentation schématique des signaux imposés et mesurés lors d'une mesure DEIS.

Les expériences de DEIS ont été réalisées en Norvège au NTNU dans l'équipe de S. Sunde. Le montage expérimental détaillé est présenté dans la littérature<sup>51</sup>. La gamme de fréquence des mesures DEIS est imposée par la vitesse de balayage de la voltampérométrie linéaire. Le rapport entre la vitesse de balayage et la fréquence minimale  $f_{min}$  doit respecter la condition présentée **Equation 2.4** :

$$\frac{F V_b}{RT} \ll 2\pi f_{min} \quad (2.4)$$

Avec  $F$  la constante de Faraday (96486 C mol<sup>-1</sup>) ;

$R$  la constante des gaz parfaits (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

Et  $T$  la température (K)

Ce rapport est ici fixé à 2 mV. Ainsi, pour les voltampérométries linéaires à 10 mV s<sup>-1</sup>, la gamme de fréquence varie de 10 kHz à 5 Hz et de 10 kHz à 2,5 Hz pour les voltampérométries réalisées à 5 mV s<sup>-1</sup>. Un programme Matlab basé sur l'algorithme Levenberg-Marquardt et développé au NTNU <sup>52</sup> est utilisé pour modéliser les spectres EIS et DEIS par ajustements paramétriques ou *fits* en anglais. Les paramètres ajustés sont les valeurs des composantes électriques des circuits équivalents.

# Bibliographie

1. Climent, V. & Feliu, J. M. Thirty years of platinum single crystal electrochemistry. *J. Solid State Electrochem.* **15**, 1297–1315 (2011).
2. Markovic, N. M. & Ross, P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surf. Sci. Rep.* **45**, 117–229 (2002).
3. Hubbard, A. T. Electrochemistry at well-characterized surfaces. *Chem. Rev.* **88**, 633–656 (1988).
4. Tymoczko, J., Schuhmann, W. & Bandarenka, A. S. A versatile electrochemical cell for the preparation and characterisation of model electrocatalytic systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 12298–13004 (2013).
5. Bondarenko, A. S., Stephens, I. E. L. & Chorkendorff, I. A cell for the controllable thermal treatment and electrochemical characterisation of single crystal alloy electrodes. *Electrochem. commun.* **13**, 33–36 (2012).
6. Özer, E., Spöri, C., Reier, T. & Strasser, P. Iridium(111), Iridium(110), and Ruthenium(0001) single crystals as model catalysts for the oxygen evolution reaction: insights into the electrochemical oxide formation and electrocatalytic activity. *ChemCatChem* **8**, 1–8 (2017).
7. Barber, J., Morin, S. & Conway, B. E. Specificity of the kinetics of H<sub>2</sub> evolution to the structure of single-crystal Pt surfaces, and the relation between opd and upd H. *J. Electroanal. Chem.* **446**, 125–138 (1998).
8. Funtikov, A. M., Stimming, U. & Vogel, R. Anion adsorption from sulfuric acid solutions on Pt(111) single crystal electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **428**, 147–153 (1997).
9. García, N., Climent, V., Orts, J. M., Feliu, J. M. & Aldaz, A. Effect of pH and alkaline metal cations on the voltammetry of Pt(111) single crystal electrodes in sulfuric acid solution. *ChemPhysChem* **5**, 1221–1227 (2004).
10. Markovic, N. M., Gasteiger, H. A. & Ross, P. N. Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in sulfuric acid solution: rotating ring-Pt(hkl) disk studies. *Journal Phys. Chem.* **99**, 3411–3415 (1995).
11. Wan, L.-J., Hara, M., Inukai, J. & Itaya, K. *In situ* scanning tunneling microscopy of well-defined Ir(111) surface: high-resolution imaging of adsorbed sulfate. *J. Phys.*

- Chem. B* **103**, 6978–6983 (1999).
12. Ermanoski, I., Pelhos, K., Chen, W., Quinton, J. S. & Madey, T. E. Oxygen-induced nano-faceting of Ir(210). *Surf. Sci.* **549**, 1–23 (2004).
  13. Ermanoski, I., Kim, C., Kelty, S. P. & Madey, T. E. Atomic structure of O/Ir(210) nanofacets. *Surf. Sci.* **596**, 89–97 (2005).
  14. Kaghazchi, P., Jacob, T., Ermanoski, I., Chen, W. & Madey, T. E. First-principles studies on oxygen-induced faceting of Ir(210). *ACS Nano* **2**, 1280–1288 (2008).
  15. Soliman, K. A., Simeone, F. C. & Kibler, L. A. Electrochemical behaviour of nano-faceted Ir(210). *Electrochem. commun.* **11**, 31–33 (2009).
  16. Soliman, K. A., Kolb, D. M., Kibler, L. A. & Jacob, T. Restructuring of an Ir(210) electrode surface by potential cycling. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 1349–1356 (2014).
  17. Bessot, J. Dépôts par pulvérisation cathodique. *Tech. l'Ingénieur* (1985).
  18. Billard, A. & Perry, F. Pulvérisation cathodique magnétron. *Tech. l'Ingénieur* (2005).
  19. Bosio, L., Cortès, R., Folcher, G. & Oumezine, M. Dispositif d'étude des surfaces solides ou liquides par réflexion spéculaire des rayons X. *Rev. Phys. Appliquée* **20**, 437–443 (1985).
  20. Rivoal, J.-C. & Fretigny, C. Microscopie à force atomique (AFM). *Tech. l'Ingénieur* (2005).
  21. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Surface study by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev* **49**, 57–61 (1982).
  22. Salvan, F. Microscopie par effet tunnel. *Tech. l'Ingénieur* (1989).
  23. Ibe, J. P. *et al.* On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **8**, 3570–3575 (1990).
  24. Louchet, F., Verger-Gaugry, J.-L., Thibault-Desseaux, J. & Guyot Pierre. Microscopie électronique en transmission. *Tech. l'Ingénieur* (1988).
  25. Malacrida, P. Alloys of Pt and rare earths for the oxygen electroreduction reaction. (DTU, 2014).
  26. Motoo, S. & Furuya, N. Electrochemistry of iridium single crystal surfaces. *J. Electroanal. Chem* **197**, 209–218 (1986).
  27. Motoo, S. & Furuya, N. Hydrogen and oxygen adsorption on Ir (111), (100) and (110)

- planes. *J. Electroanal. Chem.* **167**, 309–315 (1984).
28. Augustynski, J., Koudelka, M., Sanchez, J. & Conway, B. E. ESCA study of the state of iridium and oxygen in electrochemically and thermally formed iridium oxide films. *J. Electroanal. Chem.* **160**, 233–248 (1984).
  29. Hall, H. Y. & Sherwood, P. M. A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of the iridium electrode system. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **80**, 135–152 (1984).
  30. Mozota, J. & Conway, B. E. Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes-I. Monolayer stage and transition to reversible multilayer oxide film behaviour. *Electrochim. Acta* **28**, 1–8 (1983).
  31. Conway, B. E. & Mozota, J. Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes-II. Conductivity-switched behaviour of thick oxide films. *Electrochim. Acta* **28**, 9–16 (1983).
  32. Frazer, E. J. & Woods, R. The oxygen evolution reaction on cycled iridium electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **102**, 127–130 (1979).
  33. Nong, H. N., Gan, L., Willinger, E., Teschner, D. & Strasser, P. IrO<sub>x</sub> core-shell nanocatalysts for cost- and energy-efficient electrochemical water splitting. *Chem. Sci.* **5**, 2955–2963 (2014).
  34. Spöri, C., Kwan, J. T. H., Bonakdarpour, A., Wilkinson, D. P. & Strasser, P. The stability challenges of oxygen evolving catalysts: Towards a common fundamental understanding and mitigation of catalyst degradation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 5994–6021 (2017).
  35. Roy, C. *et al.* Trends in activity and dissolution on RuO<sub>2</sub> under oxygen evolution conditions: particles versus well-defined extended surfaces. *ACS Energy Lett.* **3**, 2045–2051 (2018).
  36. Diard, J.-P., Le Gorrec, B. & Montella, C. *Cinétique électrochimique.* (1996).
  37. Bandarenka, A. S. Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy. *Analyst* **138**, 5540–5554 (2013).
  38. Creason, S. C., Hayes, J. W. & Smith, D. E. Fourier transform faradaic admittance measurements III. Comparison of measurement efficiency for various test signal waveforms. *J. Electroanal. Chem.* **47**, 9–46 (1973).
  39. Hazi, J. *et al.* Microcomputer-based instrumentation for multi-frequency Fourier

- transform alternating current (admittance and impedance) voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **437**, 1–15 (1997).
40. Walters, M. J. *et al.* Weak adsorption of anions on gold: Measurement of partial charge transfer using Fast Fourier Transform electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* **499**, 48–60 (2001).
  41. Bond, A. M., O'Halloran, R. J., Ruzic, I. & Smith, D. E. A.C. Cyclic voltammetry: A digital simulation study of the slow scan limit condition for a reversible electrode process. *J. Electroanal. Chem.* **90**, 381–388 (1978).
  42. Schwall, R. J., Bond, A. M. & Smith, D. E. On-line Fast Fourier Transform Faradaic admittance measurements: Real-time deconvolution of heterogeneous charge transfer kinetic effects for thermodynamic and analytical measurements. *Anal. Chem.* **49**, 1805–1812 (1977).
  43. Van Der Geest, M. E., Dangerfield, N. J. & Harrington, D. A. An *ac* voltammetry study of Pt oxide growth. *J. Electroanal. Chem.* **420**, 89–100 (1997).
  44. Harrington, D. A. *Ac* voltammetry for measurement of surface kinetics. *J. Electroanal. Chem.* **335**, 21–35 (1993).
  45. Ragoisha, G. A. & Bondarenko, A. S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. Copper underpotential deposition on gold. *Electrochem. commun.* **5**, 392–395 (2003).
  46. Ragoisha, G. A. & Bondarenko, A. S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy of silver on platinum in underpotential and overpotential deposition. *Surf. Sci.* **566–568**, 315–320 (2004).
  47. Ragoisha, G. A. & Bondarenko, A. S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* **50**, 1553–1563 (2005).
  48. Sacci, R. L. & Harrington, D. A. Dynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochem. Soc.* **19**, 31–42 (2009).
  49. Sacci, R. L., Seland, F. & Harrington, D. A. Dynamic electrochemical impedance spectroscopy, for electrocatalytic reactions. *Electrochim. Acta* **131**, 13–19 (2014).
  50. Garland, J. E., Pettit, C. M. & Roy, D. Analysis of experimental constraints and variables for time resolved detection of Fourier transform electrochemical impedance spectra. *Electrochim. Acta* **49**, 2623–2635 (2004).
  51. Darab, M., Dahlstrøm, P. K., Thomassen, M. S., Seland, F. & Sunde, S. Dynamic electrochemical impedance spectroscopy of Pt/C-based membrane-electrode

assemblies subjected to cycling protocols. *J. Power Sources* **242**, 447–454 (2013).

52. Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. & Flannery, B. P. *Numerical recipes*. (1994).





**Chapitre 3 : Etude de l'OER sur  
Ir(111) par spectroscopie  
d'impédance électrochimique et  
spectroscopie dynamique  
d'impédance électrochimique**

## 3.1. Introduction

Dans le Chapitre 1, nous avons vu que la conception de catalyseurs à base d'iridium de taille nanométrique permettrait de réduire les contraintes à la fois économiques et géologiques associées à l'utilisation de ce métal. Toutefois, afin d'améliorer la compréhension de l'évolution de ces catalyseurs *i.e.* changements de degré d'oxydation et de morphologie de surface, lors des étapes de conditionnement, arrêt-démarrage et opération à différents régimes de courant, il est important de travailler en premier lieu sur des surfaces modèles telles que des monocristaux d'iridium<sup>1</sup>. Ces derniers possèdent en effet un agencement structural défini et reproductible qui permet d'étudier les changements associés à la croissance d'un film d'oxyde à l'interface métal-électrolyte, la dissolution de l'iridium ou encore la modification de la structure dans les conditions de l'OER. La voltampérométrie cyclique (CV), combinée à la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), semble être une stratégie prometteuse pour aborder cette problématique. Il y a cependant une divergence importante entre l'EIS, qui requiert un environnement stationnaire, et les évolutions subies par les régions de surface et d'extrême-surface pendant l'OER : changement de degré d'oxydation des atomes d'iridium<sup>2,3</sup>, formation d'hydroxydes puis d'oxydes<sup>4-8</sup>, dissolution des atomes d'iridium<sup>9,10</sup>, déformation du réseau cristallin et rugosification associée<sup>11</sup>. On peut dès lors s'interroger sur la pertinence de l'EIS pour étudier l'interface électrode-électrolyte dans la région de potentiel de l'OER<sup>12</sup>.

Dans les années 70, les méthodes de Transformées de Fourier (FT) ont été développées puis améliorées par Smith *et al.*<sup>13-17</sup>. Quelques années plus tard, l'optimisation de nouveaux algorithmes combinés à des méthodes de FT rapides (FFT pour Fast FT) ont contribué au développement de la FFT-EIS<sup>13,18,19</sup> et de l'AC (alternating current) voltampérométrie<sup>15,16,20,21</sup>. Durant cette même période, une technique similaire, utilisant également la technique de la FT, apparaît. Appelée PDEIS pour potentiodynamic EIS<sup>22-24</sup>, cette méthode repose sur l'application d'ondelettes d'une gamme de fréquence variant du Hz au kHz. Des procédés électrochimiques non-stationnaires, comme le dépôt sous-tension de cuivre ou l'adsorption d'iode sur une électrode de cuivre, ont été alors étudiés grâce à cette technique<sup>18,25-27</sup>. Plus récemment, l'ajout de signaux multi-sinusoidaux à la FFT-EIS a permis d'introduire l'EIS dynamique ou DEIS<sup>28,29</sup>. Cette technique a pour principe la superposition de signaux sinusoidaux de fréquences différentes à une rampe en potentiel. Les amplitudes et les phases sont aussi optimisées afin que l'amplitude de la perturbation en potentiel soit suffisamment petite pour remplir

les conditions de linéarité décrites par Roy *et al.* <sup>25</sup> et Sacchi et Harrington <sup>28</sup>. La méthode de FFT est ensuite appliquée à la réponse en courant, pour séparer les réponses de chaque fréquence d'excitation en potentiel. On obtient ainsi l'impédance électrochimique à chacune de ces fréquences. Le temps moyen d'acquisition d'un spectre DEIS est inférieur à la seconde, ce qui permet un enregistrement de l'impédance électrochimique en conditions dynamiques. Cette technique a été employée pour suivre les phénomènes de corrosion, notamment l'évolution de la corrosion par piqûres <sup>30,31</sup> ou pour étudier l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion <sup>32</sup>. Récemment, la DEIS a également permis de mettre en évidence certains mécanismes de dégradation des piles à combustible PEM <sup>33</sup> tels que l'agglomération de nanoparticules de platine et la croissance de cristallites.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé une approche similaire à celle introduite dans ces travaux pour obtenir des informations sur les phénomènes associés aux premières étapes d'oxydation et de dégagement du dioxygène sur une surface Ir(111) et sur cette même surface après une étape d'activation (« conditionnement »). Les mêmes mesures ont été effectuées sur des nanoparticules d'Ir supportées sur carbone. Les similarités et différences observées entre les résultats de DEIS et EIS sont expliquées à l'aide de voltampérométrie cyclique et de spectroscopie de masse à couplage inductif.

Les détails expérimentaux de cette étude sont présentés dans le chapitre II.

## 3.2. Résultats et discussion

### 3.2.1. Mesures d'impédance à des potentiels inférieurs aux potentiels de dégagement du dioxygène

Dans un premier temps, les mesures EIS et DEIS ont été réalisées dans deux régions de potentiel différentes selon la nature de l'électrode utilisée : de 0,05 à 0,95 V sur Ir(111) après recuit thermique et de 0,05 à 1,45 V sur Ir(111) après recuit thermique suivi d'une activation électrochimique de la surface. Dans ces domaines de potentiel, seules des réactions d'adsorption à la surface de l'électrode sont observées<sup>34</sup>. Ces potentiels semblent donc appropriés pour vérifier la bonne adéquation entre les résultats obtenus par DEIS et par EIS.

#### 3.2.1.1. Surface Ir(111) après préparation (0,05 V < E < 0,95 V)

Cette première partie se concentre sur les résultats des mesures EIS et DEIS pour des potentiels compris entre 0,05 et 0,95 V. Après la préparation de la surface Ir(111), des CV à 50 mV s<sup>-1</sup> entre 0,05 et 0,95 V ont été réalisées pour contrôler l'ordre structural de la surface. Les caractéristiques du voltampérogramme présenté **Figure 3.1 a** sont en tout point similaires à celles reportées dans la littérature<sup>35-38</sup>. On note en premier lieu des pics d'adsorption/désorption de l'hydrogène respectivement à 0,075/0,095 V suivis de la région de double-couche entre 0,2 et 0,95 V. La CV étant très sensible à l'état de surface de l'électrode, l'absence de changement au cours des cycles de potentiel confirme la stabilité macroscopique de cette structure dans ce domaine de potentiels. Après les CV de contrôle, des mesures EIS et DEIS ont été respectivement réalisées à 0,05, 0,25, 0,45, 0,65, 0,85 et 0,95 V et de 0,05 à 0,95 V à 10 mV s<sup>-1</sup>. Les diagrammes de Nyquist des spectres obtenus à 0,45 et 0,85 V sont présentés **Figure 3.1 b** et **3.1 c**, et les modules du diagramme de Bode, **Figure 3.1 d** et **3.1 e**.

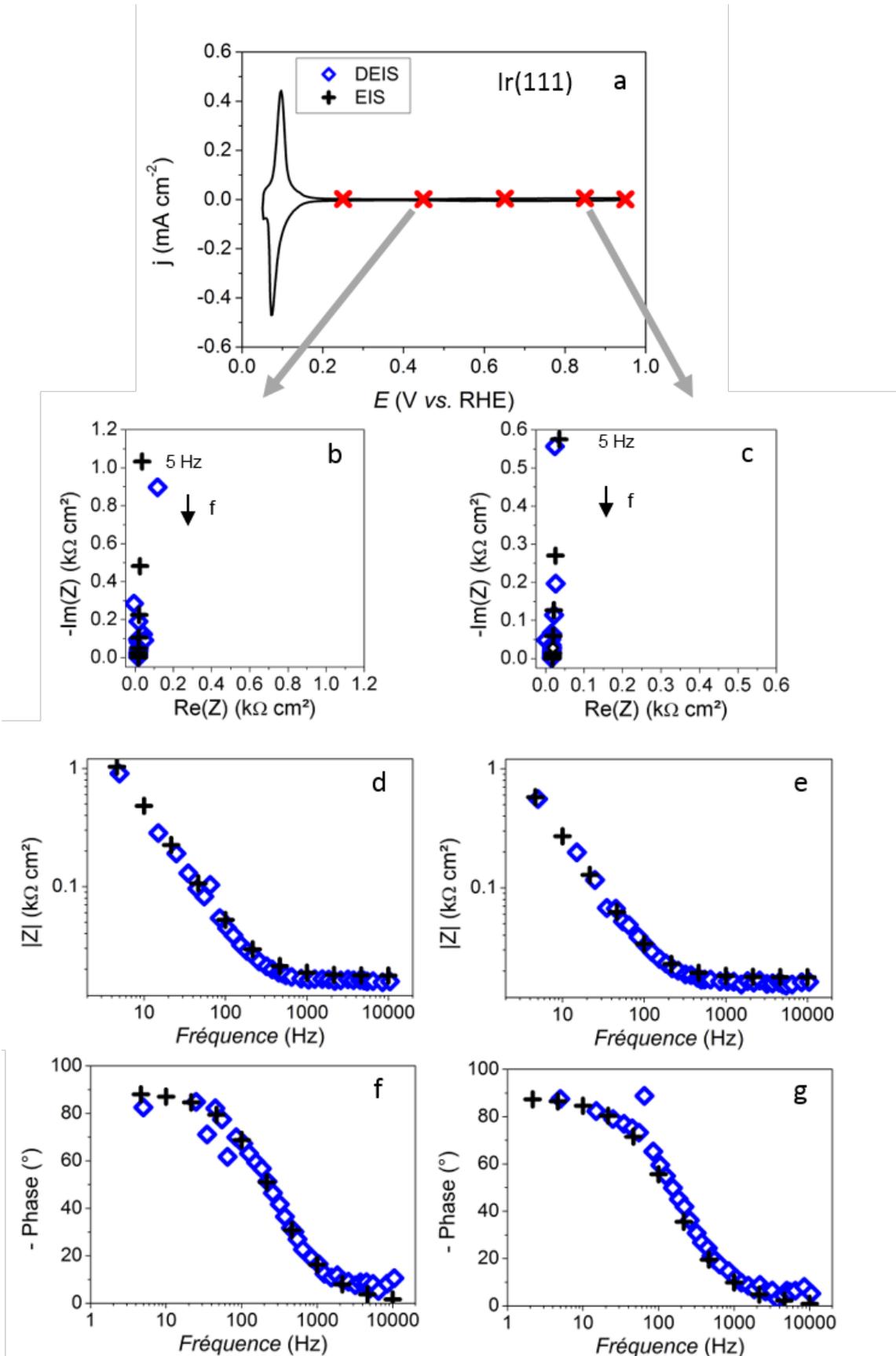


Figure 3. 1. a) Voltampérogramme cyclique d'un monocristal Ir(111) dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vitesse de balayage 50 mV s<sup>-1</sup>). Les croix rouges représentent les potentiels des mesures EIS. b et c) Diagrammes de Nyquist

mesurés respectivement à 0,45 V et 0,85 V. d et e) Modules des diagrammes de Bode à 0,45 V et 0,85 V. f) et g) Phases des diagrammes de Bode à 0,45 V et 0,85 V. Gamme de fréquences : 10 kHz - 5Hz. Les symboles (◇) et (+) représentent respectivement les données obtenues par DEIS et EIS.

La **Figure 3.1** met en évidence la similarité des spectres d'impédance obtenus par mesures EIS et DEIS : en représentation de Nyquist, les points sont alignés verticalement. Les modules des diagrammes de Bode mesurés à 0,45 V ou 0,85 V présentent deux asymptotes, l'une presque nulle à hautes fréquences et la seconde asymptote avec une pente négative à basses fréquences, indiquant un comportement capacitif de la surface. L'accord entre les spectres EIS et DEIS semblent indiquer une mesure fiable de l'impédance électrochimique de la surface Ir(111) par DEIS. Le décalage observé entre les points mesurés en utilisant ces deux techniques est dû à un décalage des fréquences imposées pour les acquisitions.

L'impédance de l'électrode consiste en l'association en parallèle d'une capacité de double-couche ( $C_{dl}$ ) et de l'impédance faradique ( $Z_f$ ). Une résistance ( $R_{el}$ ) associée à la chute Ohmique dans l'électrolyte peut également être ajoutée en série. Notons qu'entre 0,05 et 0,95 V, seules des réactions d'adsorption (des ions sulfates) (**Equation 3.1**) ou d'électrosorption, (H-UPD) (**Equation 3.2**) sont possibles :



Où  $s$  est un site d'adsorption et  $A,s$  or  $H,s$  sont les espèces adsorbées.

L'impédance pour une réaction d'électrosorption peut alors être modélisée par une capacité ( $C_{ads}$ ) en série avec une résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) représentant la cinétique d'adsorption. Finalement, l'expression de l'impédance globale ( $Z$ ) est ainsi <sup>39</sup> :

$$Z(p) = R_{el} + \frac{1}{pC_{dl} + \frac{1}{Z_f(p)}} \quad (3.3)$$

avec  $Z_f$  l'impédance Faradique et  $p$  la variable de Laplace

$$Z_f(p) = R_{ct} + 1/pC_{ads} \quad (3.4)$$

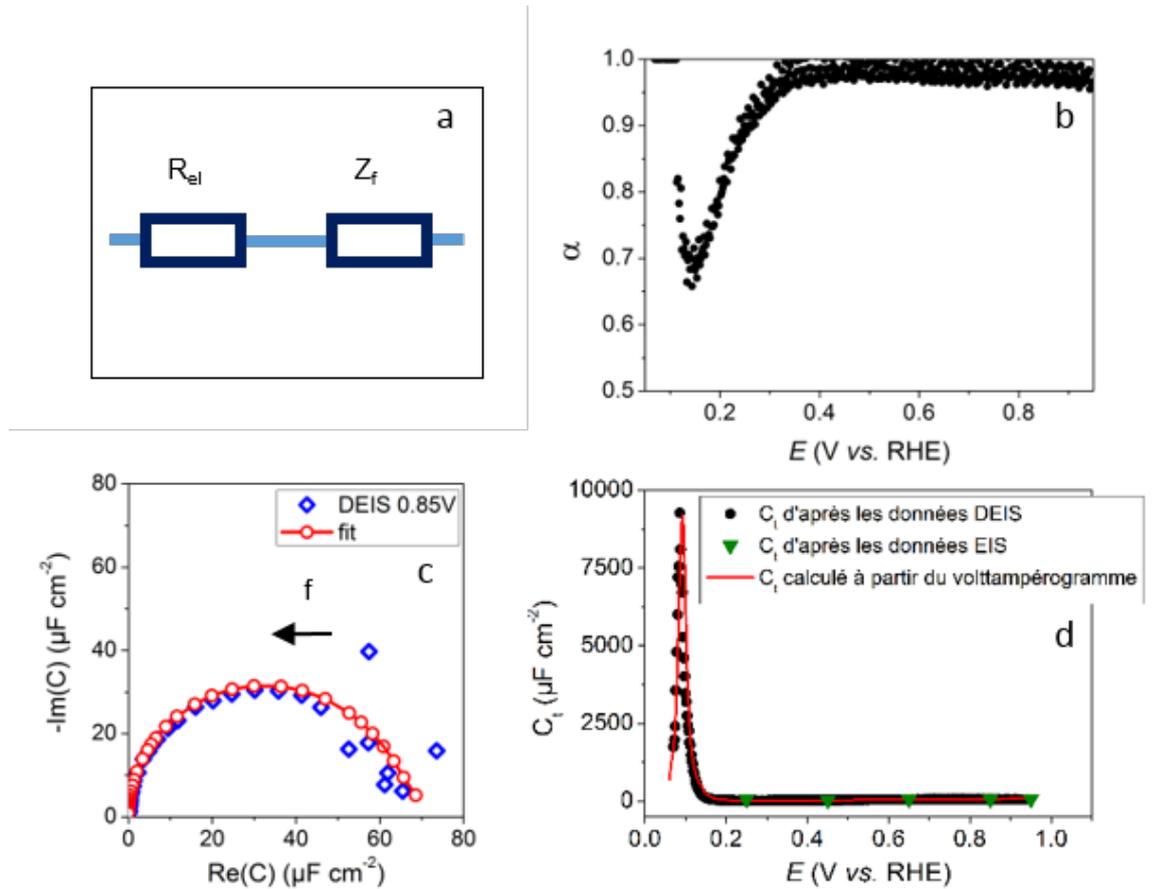
Si la cinétique d'électrosorption est trop rapide par rapport à l'outil de mesure, elle ne peut être estimée et la résistance de transfert de charge associée devient négligeable <sup>40</sup>. Dans ce cas, l'**Equation 3.3** se simplifie ainsi :

$$Z(p) = R_{el} + 1/pC_t \quad (3.5)$$

Où  $C_t = C_{ads} + C_{dl}$

Puisqu'une seule constante de temps est observée sur les représentations de Bode (**Figure 3.1 d** et **3.1 e**), on peut considérer qu'il n'est pas possible d'estimer cette résistance de transfert de charge dans nos conditions expérimentales. De ce fait, nous utiliserons l'**Equation 3.5** pour réaliser les *fits* des données de chaque mesure EIS.

Sur les **Figures 3.1 b** et **3.1 c**, on observe cependant une faible déviation par rapport à une droite verticale. Des *fits* adaptés ne peuvent ainsi pas être réalisés en utilisant l'**Equation 3.5** telle quelle. Une capacité non-idéale, également appelée CPE pour Constant Phase Element ( $Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)^\alpha$  avec  $j = (-1)^{1/2}$  ici,  $Q$  le paramètre de capacité du CPE et  $\alpha$  l'exposant du CPE), est donc utilisée à la place de la simple capacité ( $C_t$ ) attendue en théorie. Plusieurs explications ont été proposées dans la littérature pour justifier ce comportement non-idéal. La présence, à l'état de traces, d'impuretés dans la solution <sup>41</sup> pourrait être à l'origine de cet écart, tout comme la variation de l'impédance locale causée par la configuration ménisque suspendue utilisée pour les expériences <sup>41,42</sup>.



**Figure 3. 2.** a) Représentation schématique du circuit équivalent utilisé pour les *fits* des données enregistrées sur Ir(111). b) Exposant du CPE en fonction du potentiel d'électrode. c) Représentation en capacitance complexe à 0,85 V. d) Capacitances calculées à partir du voltammogramme de la Figure 3.1. a et de l'Equation 3.7 et à partir des *fits* des données EIS et DEIS avec l'Equation 3.6, en fonction du potentiel d'électrode.

Pour les résultats de DEIS, bien que le potentiel varie, on considère que la vitesse de balayage est suffisamment faible (voir les conditions expérimentales chapitre II) pour que le système soit à l'état stationnaire. La même équation est alors utilisée pour les *fits*. La **Figure 3.2 c** présente un exemple de *fits* obtenus sur un spectre DEIS à 0,85 V. Pour une meilleure visualisation, les données sont représentées en capacitance complexe où  $C = \frac{1}{j\omega Z}$ . On note que les valeurs théoriques sont en accord avec les valeurs expérimentales.

En appliquant ce modèle à la série de mesures DEIS, les valeurs des paramètres  $Q$  et  $\alpha$  ont ainsi pu être extraites à chaque potentiel. Une capacité équivalente a pu ensuite être calculée en appliquant la formule proposée par Brug *et al.* <sup>43</sup>.

$$C_t = Q^{\frac{1}{\alpha}} (R_{el}^{-1})^{1-\frac{1}{\alpha}} \tag{3.6}$$

Les valeurs de l'exposant  $\alpha$ , présentées **Figure 3.2 b** sont proches de 1 excepté pour les potentiels de désorption de l'hydrogène, validant ainsi le comportement capacitif de l'électrode.

La **Figure 3.2 d** présente les valeurs des capacités  $C_t$  calculées à partir des spectres EIS et DEIS (en utilisant l'**Equation 3.6**) et celles calculées à partir des voltampérogrammes classiques de Ir(111) avec l'**Equation 3.7** :

$$C_t = \frac{j}{v_b} \quad (3.7)$$

Avec  $v_b$  la vitesse de balayage et  $j$  la densité de courant.

Ces résultats similaires permettent alors de valider les résultats obtenus par DEIS. Cette technique permet donc d'obtenir, de façon fiable, l'impédance électrochimique du système considéré.

### 3.2.1.2. Ir(111) électrochimiquement activé ( $0,05 < E < 1,45$ V)

Les mêmes expériences ont ensuite été réalisées sur une électrode d'Ir(111) activée électrochimiquement. Pour cela, après le recuit thermique, 15 cycles de potentiel à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  entre 0,05 et 1,6 V ont été effectués. Ce protocole d'activation électrochimique a pour objectif de former une couche d'oxy-hydroxyde d'iridium plus active pour l'OER que l'iridium initialement métallique et surtout de débiter les mesures OER proprement dites à partir d'un état initial plus stable <sup>9,44</sup>. Plusieurs études <sup>4-8</sup> rapportent en effet la croissance d'un film mince d'oxyde sur iridium lors de cycles de potentiel au-delà de 1,4 V.

Le balayage en potentiel jusqu'à 1,6 V devrait donc permettre d'obtenir une couche d'oxyde. Pour confirmer nos résultats, des mesures XPS ont été réalisées sur la surface Ir(111) après recuit thermique et après recuit thermique suivi d'une activation. Les spectres des niveaux Ir 4f sont présentés **Figure 3.3**. Le spectre XPS de la surface après recuit présente une contribution à 60,9 eV et une autre à 63,9 eV, toutes deux associées à l'iridium métallique <sup>5,45</sup>. Ces deux pics sont décalés d'environ 0,3 eV (61,2 eV) et un léger épaulement à 62 eV est observé, indiquant ainsi la présence d'Ir(IV) <sup>3,45-47</sup> à la surface 'Ir(111) activé' (notons l'absence de contribution relative à la présence d'Ir(III)).

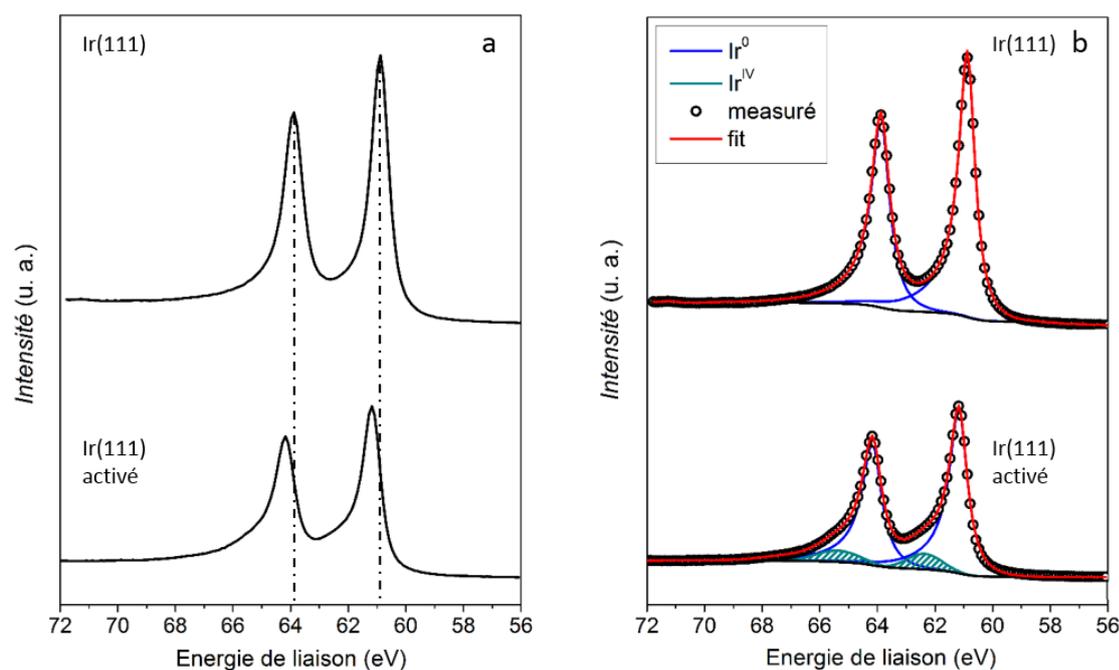
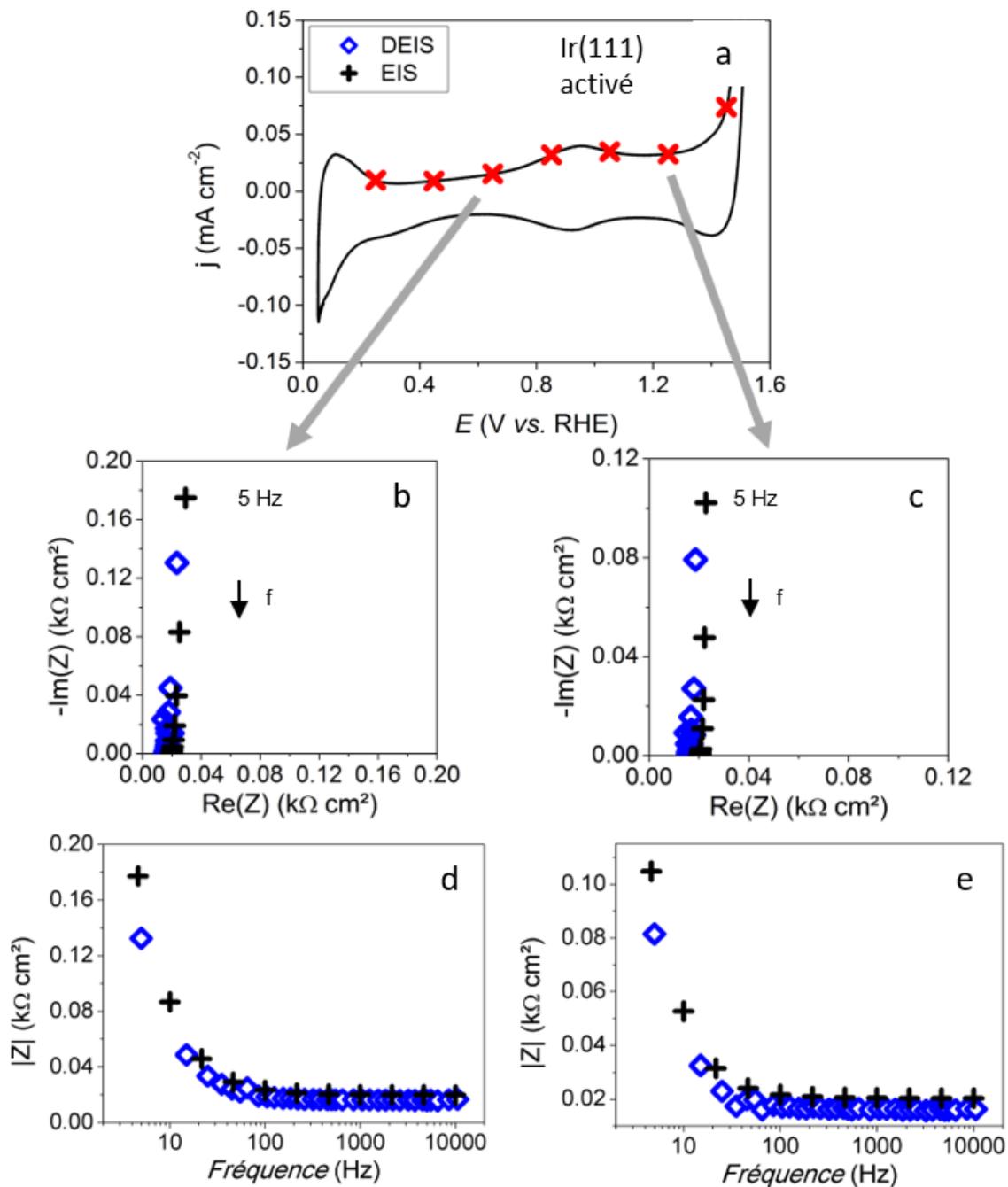


Figure 3. 3. Spectres XPS des électrodes Ir(111) et Ir(111) activée (niveaux Ir 4f).

La **Figure 3.4 a** présente le voltampérogramme de l'électrode 'Ir(111) activée'. La superposition des voltampérogrammes des surface native et activée est présentée dans le chapitre suivant, **Figure 4.4 a**. Par rapport à celui de la surface Ir(111) native, présenté **Figure 3.1 a**, les pics d'adsorption/désorption de l'hydrogène sont plus larges et les densités de courants associées à la pseudo-capacitance de la couche d'oxy-hydroxyde plus importantes. Un nouveau pic, vers 0,95 V, lié à la transition de l'Ir(III) à l'Ir(IV) <sup>3,48-50</sup>, est également visible. Ceci semble contradictoire avec les résultats des *fits* XPS, présentés **Figure 3.3.**, suggérant l'absence d'Ir(III) dans la couche d'oxyde formée lors de l'activation électrochimique. Nous interprétons ces résultats comme étant dus à (i) un changement d'état d'oxydation des atomes d'Ir entre la mesure électrochimique et la mesure spectroscopique (oxydation due à l'oxygène de l'air), (ii) la faible quantité d'Ir(III) présente dans la couche d'oxydes. Dans cette dernière hypothèse, on note de plus que la coulométrie sous le pic situé à 0,95 V est largement inférieure à celle formée lors d'une oxydation plus marquée (cf. chapitre IV). Un autre petit pic, plus prononcé dans le sens de la réduction et se superposant au courant associé au début de l'OER, vers 1,45 V, s'est également développé au cours des cycles en potentiel. D'après la littérature, ces pics peuvent être attribués à l'oxydation de Ir(IV) en Ir(V/VI) <sup>2,48,50</sup>. Une récente étude de Pfeifer *et al.* <sup>51</sup> indique qu'il serait dû à l'oxydation des espèces O(-II) présentes dans la couche d'oxy-hydroxyde en espèces O(-I) contenues dans les espèces OH adsorbés. Ce

voltampérogramme, associé aux spectres XPS, confirment la formation de la couche d'oxyde, à la fois plus active et plus stable par rapport à l'Ir(111) d'après la littérature <sup>11</sup>.

Après cette étape d'activation, un balayage en potentiel jusqu'à 0,05 V est réalisé, suivi de mesures EIS effectuées tous les 20 mV jusqu'à 1,45 V. Le protocole de préparation et d'activation de l'électrode est ensuite répété afin de réaliser les mesures par DEIS de 0,05 à 1,45 V à 10 mV s<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus à 0,65 et 1,25 V sont respectivement montrés en représentation de Nyquist sur les **Figures 3.4 b** et **3.4 c**. Des lignes quasi-verticales associées à un comportement capacitif sont observées. De même que pour le paragraphe 3.2.1.1., ces résultats sont en accord avec l'impédance théorique de ce système. On peut toutefois remarquer qu'en raison de la configuration ménisque suspendu, la valeur de résistance à haute-fréquence est plus grande que celle de la résistance de l'électrolyte <sup>52</sup> ( $R_{el\ théorique} = 7,25\ \Omega\ cm^2$ ). Néanmoins, des valeurs similaires ont été obtenues par EIS et DEIS, ce qui permet une fois encore de valider les mesures DEIS.



**Figure 3. 4.** a) Voltampérogramme d'une électrode 'Ir(111) activé' dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M (vitesse de balayage 50 mV s<sup>-1</sup>). Les croix rouges représentent les potentiels des mesures EIS. b et c) Diagrammes de Nyquist déterminés respectivement à 0,65 V et 1,25 V. d et e) Modules des diagrammes de Bode à 0,65 V et 1,25 V. Gamme de fréquences : 10 kHz - 5Hz. (◇) et (+) représentent respectivement les données obtenues par DEIS et EIS.

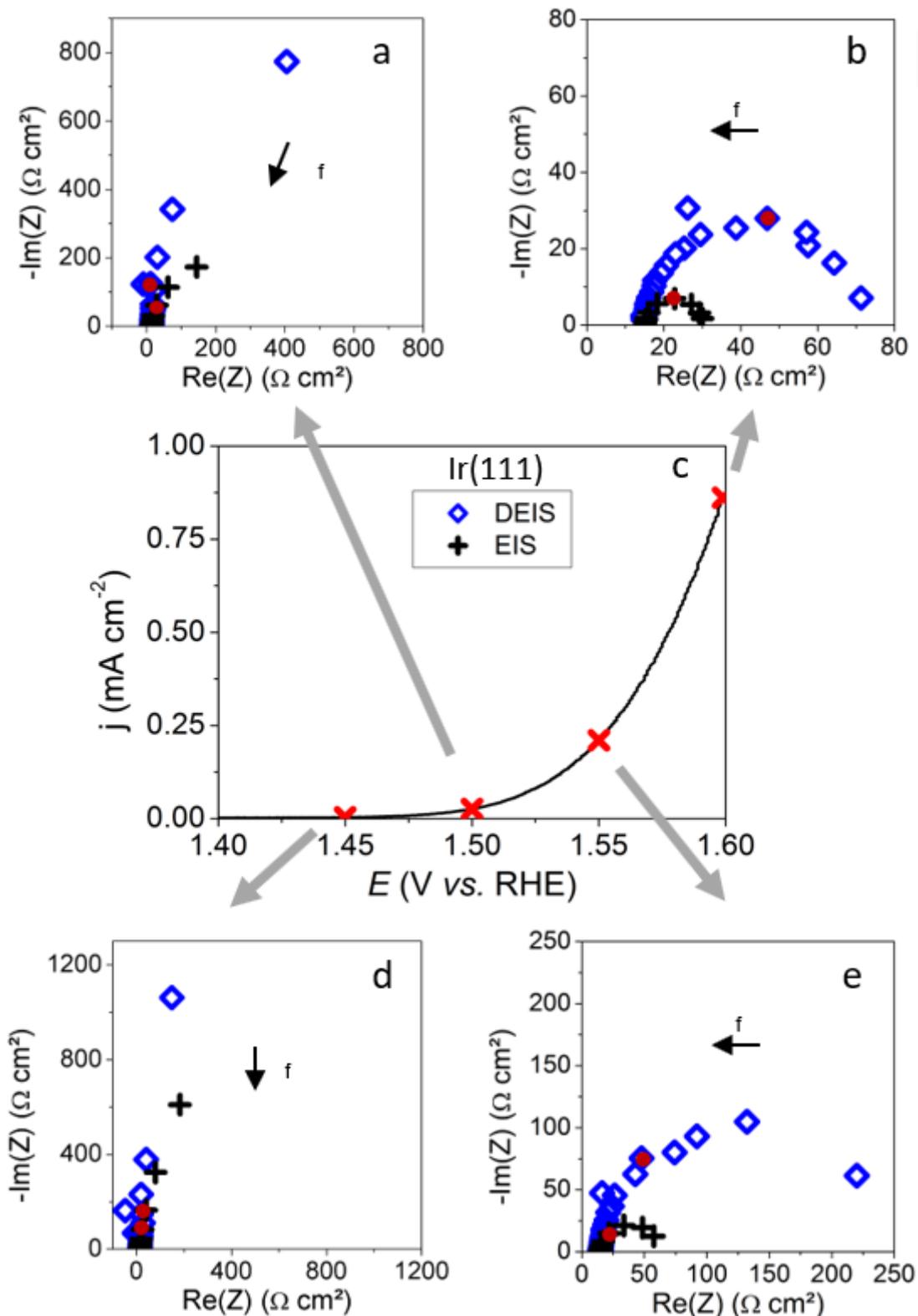
### 3.2.2. Mesures d'impédance à des potentiels de dégagement du dioxygène

La deuxième partie de ce chapitre se concentre sur les potentiels compris entre 1,45 et 1,60 V. En plus du dégagement de dioxygène, dans cette région de potentiel, la surface Ir(111) s'oxyde très rapidement ce qui peut conduire à une dissolution des atomes d'Ir<sup>9,10</sup>. Ces différentes réactions compliquent fortement les mesures EIS puisqu'il devient alors difficile d'atteindre un état stationnaire. Nous allons montrer dans cette section que la DEIS permet d'obtenir des informations sur l'interface électrode-électrolyte tout en minimisant les problèmes liés aux phénomènes transitoires.

#### 3.2.2.1. Surface Ir(111) après préparation

La **Figure 3.5 c** présente la courbe de polarisation de la surface Ir(111) pour des potentiels variant de 1,45 V à 1,60 V. On note tout d'abord une augmentation de la densité de courant à des potentiels supérieurs à 1,47 V, impliquant le début d'une nouvelle réaction Faradique. Bien que ce potentiel soit proche du potentiel thermoneutre de l'OER, une telle augmentation peut également être causée par l'oxydation de O(-II) en O(-I)<sup>53</sup> ou la dissolution des atomes d'iridium<sup>54</sup>. Cette dissolution d'atomes Ir(IV) provoque la formation de trous (compensation de charge) et génère également la formation d'atomes d'oxygène électrophiles O(-I)<sup>55</sup>.

Les mesures d'impédance électrochimiques ont été réalisées de 1,45 à 1,60 V par pas de 5 mV entre chaque mesure pour l'EIS et à une vitesse de balayage de 5 mV s<sup>-1</sup> pour la DEIS. Les résultats sont présentés sur les **Figures 3.5 a, 3.5 b, 3.5 c** et **3.5 d**. Les demi-cercles observés pour les mesures EIS et DEIS confirment que des réactions de transfert de charge (électrosorption-désorption) ont lieu à la surface de l'électrode. Ces demi-cercles deviennent plus marqués pour des potentiels supérieurs à 1,50 V. Cette évolution est en accord avec l'augmentation de densité de courant visible sur la **Figure 3.5 c**.



**Figure 3. 5.** c) Courbe de polarisation d'une électrode Ir(111) dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vitesse de balayage = 5 mV s<sup>-1</sup>). Les croix rouges représentent les potentiels des mesures EIS. d, a, e et b) Diagrammes de Bode respectivement à 1,45 et 1,50 V, 1,55 et 1,60 V. Gamme de fréquences : 10 kHz – 2,5Hz. (◇) et (+) représentent respectivement les données obtenues par DEIS et EIS. Les points rouges indiquent la fréquence 45 Hz.

Contrairement aux résultats obtenus précédemment (potentiels inférieurs à 1,45 V), on note des différences majeures entre les données EIS et DEIS. D'après l'expression de l'impédance pour un procédé d'électrosorption-désorption<sup>39,56</sup>, ces écarts peuvent s'expliquer par (i) des taux de recouvrement en espèces adsorbées différents ou (ii) des concentrations interfaciales différentes. Ces disparités résultent de la durée d'acquisition d'un spectre EIS très supérieure à celle d'un spectre DEIS (environ 5 min contre moins d'1 s).

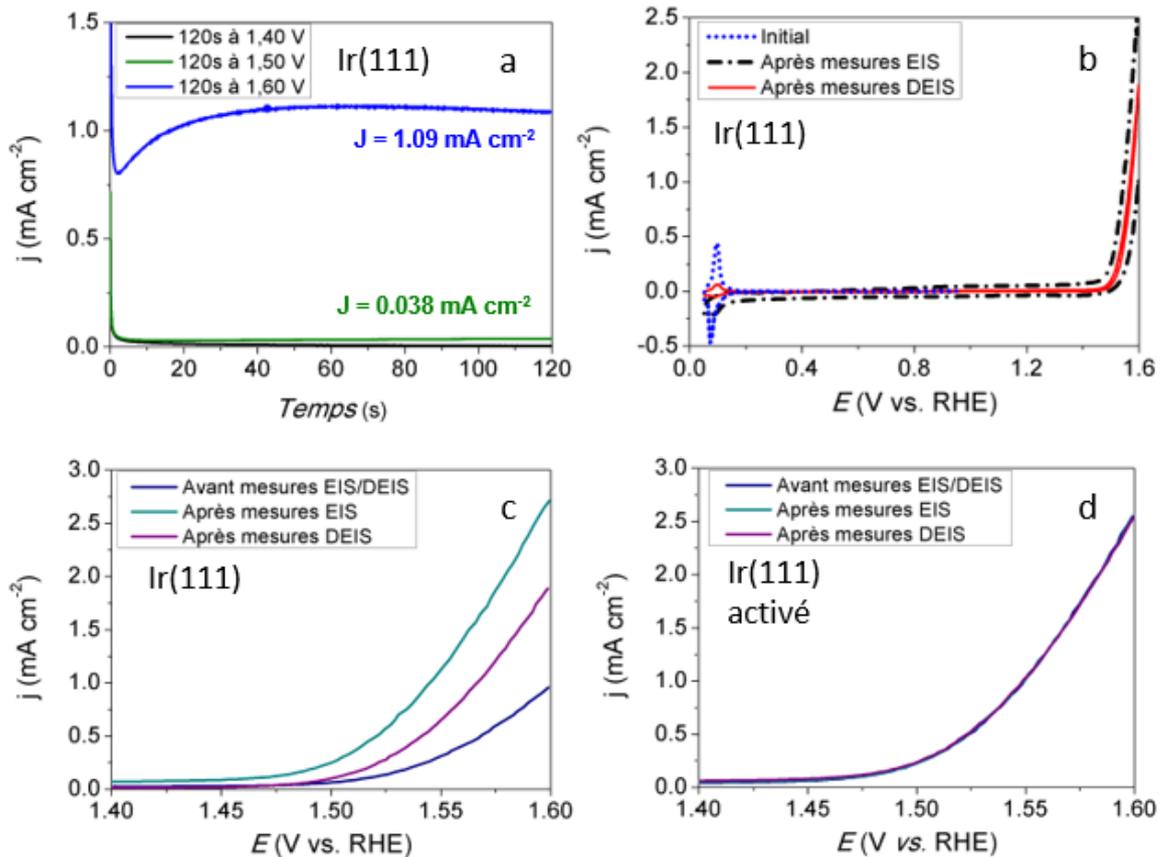
Pour améliorer la compréhension des écarts observés entre résultats EIS et DEIS, plusieurs expériences ont été réalisées. Dans un premier temps, les évolutions du courant lors des variations de potentiel subies par l'électrode pendant une mesure EIS sont reproduites par des sauts de potentiels de 0,8 V à 1,40, 1,50 ou 1,60 V. Les variations de courant au cours du temps pour ces trois expériences sont présentées **Figure 3.6 a**. Pour les potentiels inférieurs à 1,55 V, après une rapide augmentation du courant, une diminution progressive jusqu'à des valeurs proches de 0 mA cm<sup>-2</sup> est observée. En revanche, pour  $E = 1,60$  V, la tendance observée est différente. La brève augmentation du courant est d'abord suivie d'une diminution jusqu'à un minimum (~3 s), puis on observe une nouvelle hausse avant stabilisation autour de 1 mA cm<sup>-2</sup>. Cette évolution du courant peut être liée à plusieurs réactions et modifications de la morphologie de surface se produisant à ces potentiels. L'une des raisons, avancée par Özer *et al.*<sup>11</sup>, serait liée à l'augmentation de la rugosité de l'électrode. Cette rugosité atomique entraînerait une hausse du nombre de sites actifs et semblerait améliorer l'activité pour l'OER de la surface Ir(111). Une autre des raisons possibles pour expliquer la tendance observée serait l'oxydation progressive des espèces Ir-O, des groupes hydroxydes et des molécules d'eau des couches supérieures formées au début de l'OER<sup>57</sup>. Enfin, Pfeifer *et al.* justifient cette augmentation de courant par l'oxydation des oxygènes O(-II) en O(-I)<sup>51</sup>.

La **Figure 3.6 b** compare les voltampérogrammes de la surface Ir(111) avant et après les mesures EIS (tirets noir) et DEIS (ligne rouge) (le balayage en potentiel est négatif après les mesures (D)EIS). On remarque en premier lieu que les pics caractéristiques de l'adsorption/désorption des protons sont fortement distordus et d'intensité plus faible après les mesures EIS, confirmant ainsi les déformations et l'augmentation de la rugosité à l'échelle atomique de la surface. Grâce à un temps d'acquisition réduit (environ 40 s pour cette gamme de potentiels), ces phénomènes sont moins prononcés après les mesures DEIS. L'augmentation de la densité de courant de double-couche plus importante après les mesures EIS suggère également une croissance de la couche d'oxyde plus importante pendant ces mesures. Enfin, la présence d'un courant de réduction de l'oxygène sur le balayage en potentiel négatif des voltampérogrammes

après les mesures DEIS et EIS est observé. Ici encore, ce courant est plus faible après les mesures DEIS, confirmant l'intérêt de cette technique.

La **Figure 3.6 c** met en évidence la plus grande activité pour l'OER de la surface Ir(111) après la mesure EIS par rapport à cette même surface après la mesure DEIS. Ces résultats sont en accord avec la dépendance non-monotone de l'activité pour l'OER en fonction du temps, récemment rapportée par Li *et al.*<sup>57</sup> et d'autres<sup>11</sup>. La plus grande activité mesurée sur l'électrode Ir(111) après les mesures EIS confirme que la surface de l'électrode est en moyenne plus oxydée après les mesures EIS par rapport aux mesures DEIS<sup>51,58</sup>. Au contraire, on ne constate presque aucune différence dans les mesures d'activité pour l'OER après les mesures EIS et DEIS sur la surface activée en raison d'une couche d'oxyde plus stable formée (conditionnement plus abouti pendant l'étape d'activation, **Figure 3.6 d**). Les différences entre les voltampérogrammes obtenus aux potentiels de l'OER avant et après les mesures EIS et DEIS sur Ir(111) et 'Ir(111) activé', présentés **Figure 3.6 c** et **3.6 d**, sont en accord avec ces hypothèses.

Grâce à un temps d'acquisition plus court, la DEIS a été capable de mesurer l'impédance électrochimique d'un monocristal d'iridium en limitant les changements de structure et de composition chimique de l'électrode (oxydation modérée de la surface). En revanche, lors de la mesure EIS, une couche d'oxy-hydroxyde d'iridium a le temps de se former, entraînant d'importants changements à la fois structurels et chimiques de la surface Ir(111).



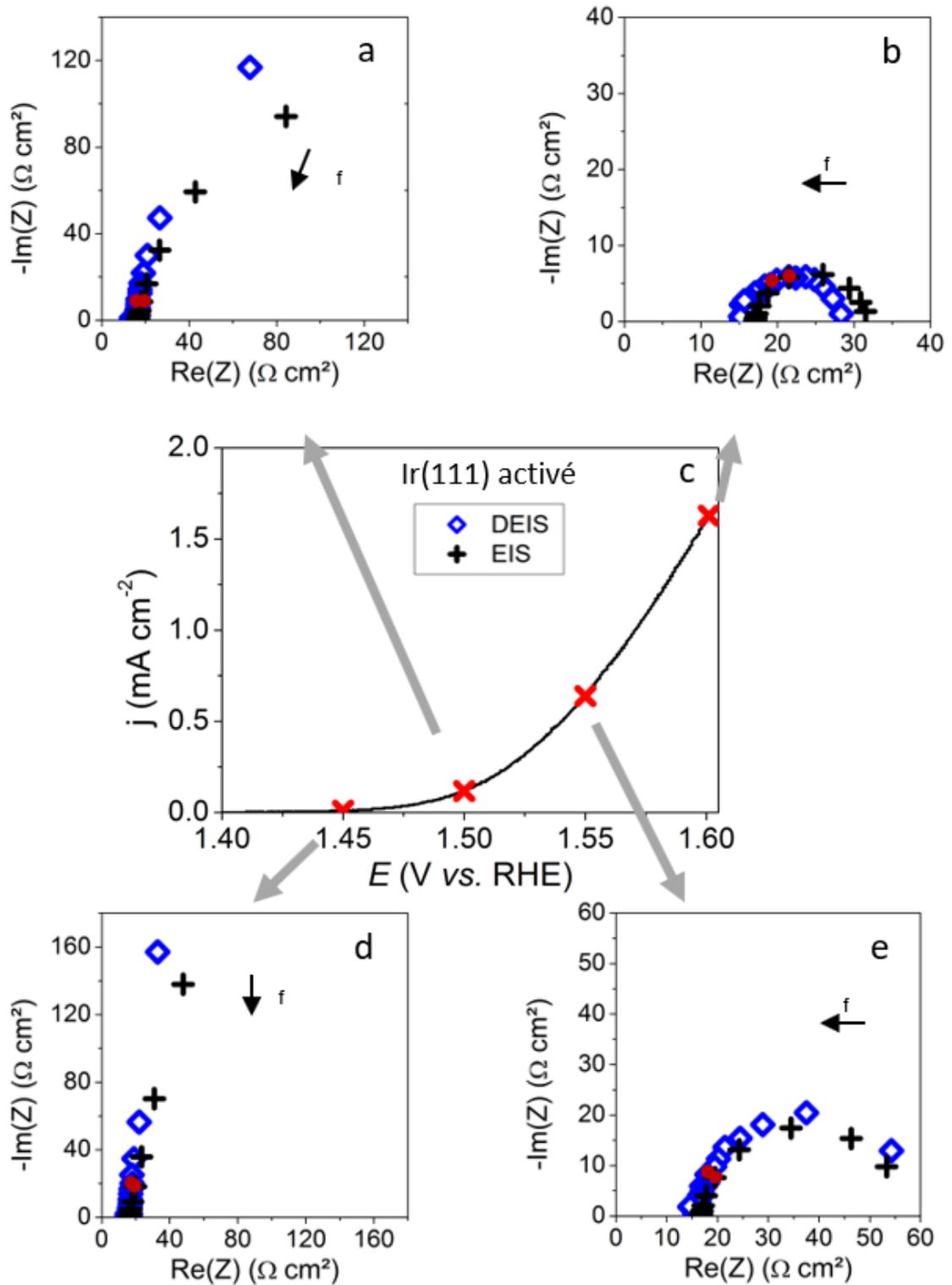
**Figure 3. 6.** a) Chronoampérométries réalisées sur une électrode Ir(111) à plusieurs potentiels. Chaque potentiel est maintenu pendant 2 min. b) Voltampérogrammes cycliques réalisés sur une surface Ir(111) avant et après mesures EIS et DEIS (vitesse de balayage = 50 mV s<sup>-1</sup> dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). c) Voltampérogrammes de l'électrode Ir(111) avant et après mesures EIS et DEIS entre 1,45 et 1,60 V. (vitesse de balayage = 50 mV s<sup>-1</sup>, dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). d) Voltampérogrammes de l'électrode 'Ir(111) activée' avant et après mesures EIS et DEIS entre 1,45 et 1,60 V. (vitesse de balayage = 50 mV s<sup>-1</sup>, dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La densité de courant est normalisée par la surface géométrique et non la surface active car cette dernière évolue au cours du temps.

### 3.2.2.2. Ir(111) activé

Pour confirmer nos hypothèses, les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées entre 1,45 et 1,60 V sur 'Ir(111) activé' en utilisant le protocole électrochimique décrit dans le paragraphe 3.2.1.2. Les mesures EIS ont été effectuées tous les 5 mV et les mesures DEIS avec un balayage en potentiel de 5 mV s<sup>-1</sup>. La courbe de polarisation de cette surface est présentée **Figure 3.7 c**. De même que pour l'électrode Ir(111), une augmentation de courant est observée. L'activité pour l'OER est quasiment multipliée par 2 sur cette surface 'Ir(111) activé' par rapport à la surface Ir(111) non activée. Cette augmentation est en accord avec nos résultats XPS présentés **Figure 3.3** et la

littérature<sup>11,59</sup>. Les **Figures 3.7 a, 3.7 b, 3.7 d et 3.7 e** représentent les diagrammes de Nyquist des résultats EIS et DEIS. Les demi-cercles observés sur ces figures mettent en évidence l'apparition d'une réaction Faradique. Comme pour les résultats obtenus sur Ir(111) natif (**Figure 3.5**), on observe un décalage de la partie réelle de l'impédance vers les basses fréquences avec l'augmentation du potentiel. En raison d'une fréquence minimale assez élevée dans ce travail,  $f_{\min} = 2,5$  Hz, seule la partie haute fréquence du demi-cercle est observée pour les potentiels les plus bas (**Figure 3.7 a et 3.7d**). On note cependant une diminution des valeurs des impédances mesurées sur la surface 'Ir(111) activée' par rapport à l'électrode Ir(111) (**Figure 3.5**), cohérente avec l'augmentation de la densité de courant observée sur l'électrode activée en comparaison avec l'électrode Ir(111).

Contrairement à ce qui a été mis en évidence précédemment avec la surface Ir(111) dans cette gamme de potentiels, les résultats DEIS et EIS sont presque similaires. La **Figure 3.6 d** confirme cette similitude : les voltampérogrammes avant et après les mesures EIS sont identiques. Ces résultats sont en accord avec de précédentes études indiquant des changements d'activité pour l'OER après conditionnement moins prononcés<sup>10,11</sup>.



**Figure 3. 7.** c) Voltampérogramme d'une électrode 'Ir(111) activé' dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vitesse de balayage = 5 mV s<sup>-1</sup>). Les croix rouges représentent les potentiels des mesures EIS. d, a, e et b) Diagrammes de Bode à 1,45 et 1,50 V, 1,55 et 1,60 V, respectivement. Gamme de fréquences : 10 kHz – 2,5Hz. (◊) et (+) représentent respectivement les données obtenues par DEIS et EIS. Les points rouges indiquent la fréquence 45 Hz.

Enfin, pour valider certaines hypothèses proposées dans le paragraphe précédent, les électrolytes utilisés lors des mesures d'impédance sur la surface Ir(111) et sur la surface 'Ir(111) activée' ont été analysés par ICP-MS. En accord avec les résultats précédents de cette étude et ce, quelle que soit la nature de l'électrode, une moindre concentration en iridium dans l'électrolyte est obtenue après les mesures DEIS par rapport aux mesures EIS (**Tableau 3.1**). On peut également noter qu'une plus grande concentration en Ir est mesurée pour la surface 'Ir(111) activée' par rapport à la surface Ir(111). Cette tendance est en accord avec la littérature <sup>9</sup> et les résultats du chapitre IV, et peut être expliquée en considérant la présence d'iridium sous des formes instables et la présence de défauts lacunaires dans la couche d'oxy-hydroxyde, ainsi qu'une plus grande surface active pour l'électrode 'Ir(111) activée' <sup>2,60</sup>.

**Tableau 3. 1.** Concentrations en Ir déterminées par ICP-MS dans les électrolytes après mesures EIS et DEIS sur les surfaces Ir(111) et 'Ir(111) activée'.

	Ir(111)	'Ir(111) activé'
<b>EIS</b>	$0,198 \pm 7,0^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$	$0,361 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$
<b>DEIS</b>	$0,076 \pm 3,10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$	$0,278 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$

Les résultats ICP-MS confirment donc que de plus faibles changements structuraux et chimiques se produisent pendant les mesures DEIS. En particulier, la dissolution et l'oxydation de la surface Ir(111) sont minimisés lors des caractérisations DEIS, justifiant ainsi l'intérêt de cette technique pour mesurer des spectres d'impédance dans la région de potentiel de l'OER.

### 3.2.2.3. Nanoparticules d'Ir supportées sur carbone

Finalement, pour généraliser nos résultats, nous avons étendu notre approche à des nanoparticules d'iridium supportées sur un noir de carbone de grande surface développée (Ir/C), synthétisées à partir d'une synthèse polyol modifiée. Cette synthèse est présentée en détails dans le chapitre II. Des résultats similaires, non présentés ici, ont été obtenus sur des nanoparticules d'iridium supportées sur de l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine. La **Figure 3.8** met en évidence que les spectres EIS (en haut à gauche) et DEIS (en haut à droite) enregistrés sur les nanoparticules Ir/C ressemblent à première vue

à ceux obtenus sur les deux surfaces monocristallines. A bas potentiel, seule une partie du demi-cercle est observée mais, avec l'augmentation du potentiel, la grande majorité de ce demi-cercle devient alors visible. En revanche, dans la région des hautes-fréquences, un changement est visible sur les spectres EIS et DEIS par rapport aux spectres des surfaces monocristallines. Ce changement de profil est attribué à la porosité à la fois des nanoparticules d'iridium et du support carboné. Pour les potentiels supérieurs à 1,45 V, les *fits* des données (D)EIS ont été réalisés avec le modèle de l'électrode poreuse présentée par Meyers *et al.* <sup>61</sup>. Pour simplifier ce modèle, nous considérons dans le cas présent que la conductivité du solide est très supérieure à celle de l'électrolyte (Equation 3.8).

$$Z(p) = A Z_{loc}(p)^{1/2} \coth(B/Z_{loc}(p)^{1/2}) \quad (3.8)$$

avec  $A = \frac{1}{S(S_p K_m)^{1/2}}$  et  $B = L(S_p/K_m)^{1/2}$

où  $S$  est la surface géométrique de l'électrode,  $S_p$  est la surface des pores électroactive par unité de volume,  $K_m$  la conductivité de l'électrolyte contenant des bulles dans les pores,  $L$  l'épaisseur de la couche poreuse et  $Z_{loc}$  l'impédance locale à la surface des pores.

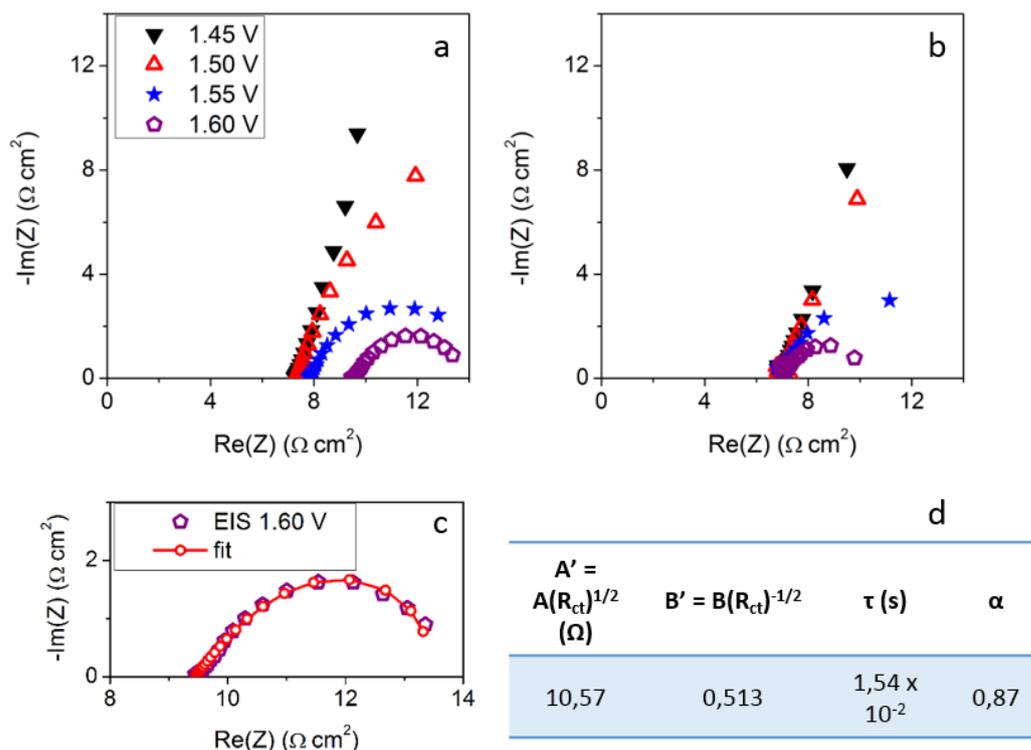
Dans notre système, l'impédance locale est exprimée de la façon suivante (Equation 3.9) :

$$Z_{loc}(p) = R_{ct} / (1 + (\tau p)^\alpha) \quad (3.9)$$

avec  $\tau = (R_{ct} Q)^{1/\alpha}$

Le résultat du *fit* obtenu à 1,60 V pour les données EIS est présenté **Figure 3.8 c**. On note une bonne adéquation entre le modèle et les données expérimentales. On peut également remarquer une augmentation de la résistance haute-fréquence avec l'augmentation du potentiel, pour les résultats EIS. Ce résultat est attribué à la présence de bulles de dioxygène à l'interface, <sup>62</sup> un problème qui semble évité en utilisant la DEIS.

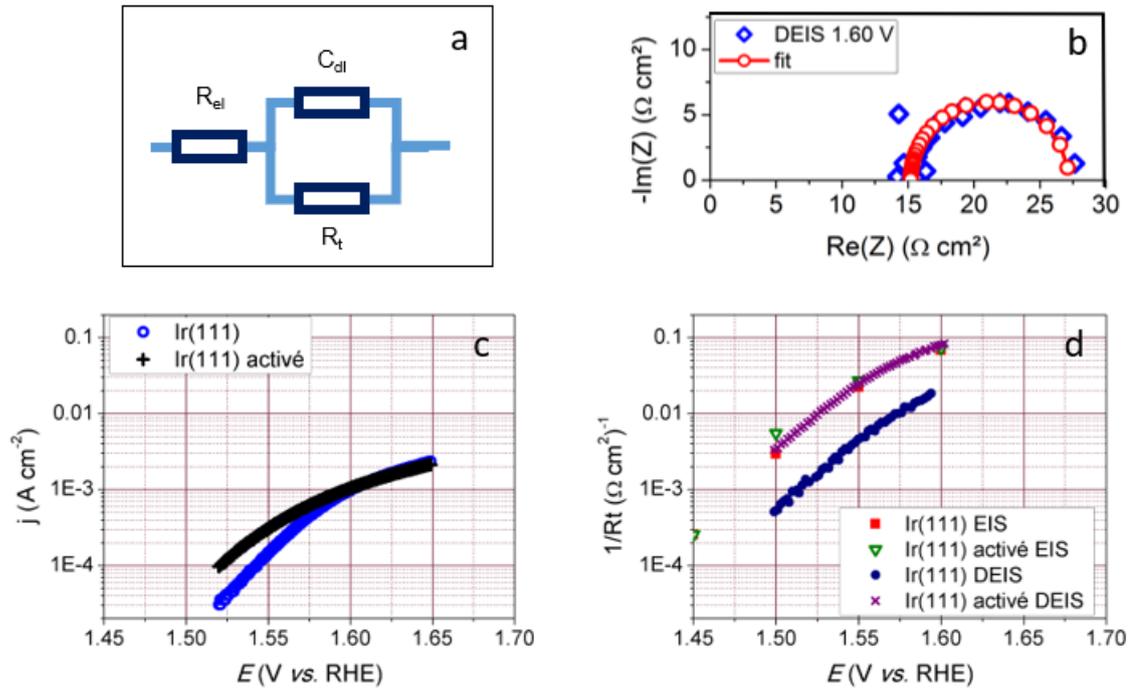
Les résultats obtenus par DEIS sur des surfaces monocristallines se généralisent donc sur des surfaces plus complexes telles que des nanoparticules. Les phénomènes haute-fréquence sont aussi mesurés de façon appropriés tout en évitant les problèmes liés à l'accumulation de bulles de dioxygène dans les pores de l'électrode.



**Figure 3. 8.** Diagrammes de Nyquist des résultats des nanoparticules supportées sur Vulcan XC72 (Ir/C) à différents potentiels mesurés par a) EIS et b) DEIS. Gamme de fréquences : 10 kHz – 2,5 Hz. c) Diagramme de Nyquist à 1,60 V. d) Tableau des paramètres utilisés pour le fit.

### 3.2.3. Comparaison entre pentes de Tafel dérivées des mesures EIS/DEIS et des courbes de polarisation

Pour aller plus loin dans l'interprétation de nos résultats obtenus sur surfaces monocristallines par EIS et DEIS, nous avons extrait des paramètres physiques à partir des *fits* des spectres d'impédance mesurés dans la gamme de potentiel de l'OER. Pour ce faire, nous avons considéré un circuit-équivalent constitué d'une réaction de transfert de charge et une double-couche électrochimique en série avec une résistance liée à la chute ohmique du système (**Figure 3.9 a**). Un exemple de *fit* est présenté sur la **Figure 3.9 b**. Les spectres EIS et DEIS ne présentant qu'un demi-cercle dans la gamme de fréquence explorée ( $f \geq 2,5$  Hz), il est difficile d'obtenir plus d'informations sur le mécanisme réactionnel et notamment de discriminer les différents mécanismes proposés pour cette réaction et présentés dans le chapitre I.



**Figure 3. 9.** Représentation schématique du circuit équivalent utilisé pour les *fits* des données. b) Diagramme de Nyquist à 1,60 V. c) Courbes de polarisation des électrodes Ir(111) et 'Ir(111) activée' à  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . d) Inverse de la résistance de transfert de charge obtenue par *fit* des données EIS et DEIS en fonction du potentiel.

Des courbes de polarisation pour l'OER à  $1 \text{ mV s}^{-1}$  ont donc été réalisées sur les surfaces Ir(111) et 'Ir(111) activée'. Les résultats sont présentés **Figure 3.9 c**. Les courants sont corrigés de la chute ohmique *a posteriori*. Deux tendances principales se dégagent. A bas potentiel tout d'abord, *i.e.* entre 1,50 et 1,60 V pour la surface Ir(111) et entre 1,48 et 1,55 V pour la surface 'Ir(111) activée', les pentes de Tafel sont d'environ  $46 \text{ mV dec}^{-1}$ . Pour les potentiels plus élevés, un changement de pente est cependant observé, pouvant être associé à un possible changement de l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme de l'OER.

La **Figure 3.9 d** présente quant à elle l'inverse de la résistance de transfert de charge, obtenue par *fits* des spectres EIS et DEIS, en fonction du potentiel de l'électrode. Un comportement linéaire est également observé. Les pentes de Tafel déterminées à partir des courbes de polarisation et calculées à partir des *fits* des spectres EIS et DEIS sont présentées dans le **Tableau 3.2**. On note, en premier lieu, un relativement bon accord entre les valeurs obtenues par DEIS et celles dérivées des courbes de polarisation. Des valeurs plus élevées sont en revanche extraites des données EIS. D'après les résultats décrits précédemment, les valeurs supérieures de pentes de Tafel obtenues par EIS peuvent être attribuées à l'oxydation de la surface, plus marquée pendant les mesures EIS (couche d'oxyde plus épaisse <sup>39</sup>, visible également sur le voltampérogramme de la

**Figure 3.6 b).** Les pentes de Tafel calculées à partir de la résistance de transfert de charge obtenue avec les résultats DEIS et de la courbe de polarisation augmentent de façon semblable. Lors des mesures DEIS, l'absence de l'augmentation de la résistance d'électrolyte, mise en avant en particulier par les résultats sur nanoparticules, indique une atténuation des effets indésirables liés à la présence de bulles de dioxygène. Nous en concluons que l'augmentation de la pente de Tafel à plus haute densité de courant est liée au mécanisme de l'OER et non à la formation de ces bulles.

Plusieurs mécanismes de l'OER ont été proposés dans les années 1950-1960 par Bockris<sup>63</sup> et Krasil'shchikov<sup>64</sup>. Ils sont tous basés sur une étape d'électrosorption suivie de différentes étapes pouvant être des recombinaisons ou des réactions d'électrosorption/désorption<sup>65</sup>. Les pentes de Tafel théoriques calculées pour les mécanismes '*oxide path*' et '*electrochemical-oxide path*', détaillés dans le chapitre I, sont présentées dans le **Tableau 3.2**. Pour les faibles densités de courant, les pentes de Tafel dérivées des courbes de polarisation semblent indiquer le mécanisme '*electrochemical-oxide path*', avec comme étape cinétiquement déterminante la deuxième réaction d'électrosorption, comme étant le plus probable. Au contraire, les pentes de Tafel obtenues avec les résultats DEIS semblent présenter le mécanisme '*oxide path*', avec comme étape cinétiquement déterminante l'une des deux étapes chimiques, comme mécanisme possible. De plus, cette expérience ne pouvant pas séparer les contributions de la dissolution des atomes d'iridium, même si cette dernière est très faible, de celle de l'OER, ces différentes pentes de Tafel peuvent également résulter de niveaux de dissolution différents<sup>2,9,58,59</sup>. On peut également souligner, pour les deux mécanismes évoqués, que lorsque la première étape (électrosorption) devient cinétiquement déterminante, la pente de Tafel augmente pour atteindre  $119 \text{ mV dec}^{-1}$ . Cette tendance semble être visible sur la **Figure 3.9 c** à haute densité de courant et a préalablement été rapportée dans la littérature<sup>66</sup>.

La différence de seulement 20 mV entre ces deux valeurs théoriques de pentes de Tafel ne permet malheureusement pas de réaliser une interprétation quantitative de ces résultats, en particulier en prenant en compte les incertitudes expérimentales, la dispersion des données et la complexité des phénomènes observés.

Tableau 3. 2. Pentas de Tafel calculées à partir des courbes de polarisation et de la résistance de transfert de charge obtenues par les fits EIS et DEIS.

Pentes de Tafel	Courbes de polarisation (faibles densités de courant)	EIS	DEIS
Ir(111)	46 mV dec <sup>-1</sup>	75 mV dec <sup>-1</sup>	60 mV dec <sup>-1</sup>
'Ir(111) activé'	46 mV dec <sup>-1</sup>	85 mV dec <sup>-1</sup>	56 mV dec <sup>-1</sup>
Valeurs théoriques <i>Electrochemical oxide path</i> (rds : 2 <sup>ème</sup> électrosorption /rds : étape chimique)	40 mV dec <sup>-1</sup> /24 mV dec <sup>-1</sup>		
Valeur théorique <i>Oxide path</i> (rds: étapes chimiques)	60 mV dec <sup>-1</sup>		

### 3.3. Conclusion

Dans ce chapitre, des spectres d'impédance électrochimique ont été obtenus sur deux types de surfaces monocristallines, Ir(111) et 'Ir(111) activée', et sur des nanoparticules d'iridium supportées sur noir de carbone. A bas potentiel ( $E < 1,4$  V), les résultats obtenus par EIS et DEIS sont comparables, validant ainsi les résultats obtenus par DEIS. On note toutefois qu'un important gain de temps a été réalisé grâce à la DEIS (par rapport à l'EIS). Cette technique dynamique s'est par la suite révélée être un outil puissant pour l'étude de systèmes dynamiques (transitoires) et contourner certaines limitations de l'EIS. Nous l'avons montré en étudiant le dégagement de dioxygène sur une électrode Ir(111) directement après préparation puis après activation électrochimique de la surface. Lors du dégagement de dioxygène, la surface d'iridium subit des changements structuraux (formation de défauts structuraux, augmentation de la rugosité de la surface) et chimiques (oxydation de la surface et dissolution des atomes d'iridium). La présence de bulles de dioxygène ajoute également une difficulté supplémentaire à la mesure EIS. Grâce à la DEIS, une image plus précise des phénomènes se produisant à l'interface électrode-électrolyte a été obtenue. Seule la DEIS a permis d'enregistrer l'évolution de l'impédance électrochimique de la surface Ir(111) dans les conditions de l'OER tout en minimisant les changements structuraux et chimiques à de tels potentiels. Dans une volonté de généraliser les premiers résultats obtenus sur surface modèle, des mesures similaires ont été réalisées sur nanoparticules. Grâce à une durée d'acquisition réduite, la DEIS s'est révélée être un outil puissant pour limiter les effets liés à la présence de bulles de dioxygène à la surface et à proximité de l'électrode. Enfin, des pentes de Tafel presque similaires ont été mesurées par DEIS et courbes de polarisation, démontrant ainsi la précision de cette technique dans des conditions transitoires.

# Bibliographie

1. Danilovic, N. *et al.* Activity-stability trends for the oxygen evolution reaction on monometallic oxides in acidic environments. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2474–2478 (2014).
2. Kasian, O., Grote, J. P., Geiger, S., Cherevko, S. & Mayrhofer, K. J. J. The common intermediates of oxygen evolution and dissolution reactions during water electrolysis on iridium. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 2488–2491 (2018).
3. Saveleva, V. A. *et al.* Operando evidence for a universal oxygen evolution mechanism on thermal and electrochemical iridium oxides. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3154–3160 (2018).
4. Augustynski, J., Koudelka, M., Sanchez, J. & Conway, B. E. ESCA study of the state of iridium and oxygen in electrochemically and thermally formed iridium oxide films. *J. Electroanal. Chem.* **160**, 233–248 (1984).
5. Hall, H. Y. & Sherwood, P. M. A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of the iridium electrode system. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **80**, 135–152 (1984).
6. Mozota, J. & Conway, B. E. Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes-I. Monolayer stage and transition to reversible multilayer oxide film behaviour. *Electrochim. Acta* **28**, 1–8 (1983).
7. Frazer, E. J. & Woods, R. The oxygen evolution reaction on cycled iridium electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **102**, 127–130 (1979).
8. Conway, B. E. & Mozota, J. Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes-II. Conductivity-switched behaviour of thick oxide films. *Electrochim. Acta* **28**, 9–16 (1983).
9. Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Mingers, A. & Mayrhofer, K. J. J. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1. - Metallic iridium. *J. Electroanal. Chem.* **773**, 69–78 (2016).
10. Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Mingers, A. & Mayrhofer, K. J. J. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. - Electrochemically grown hydrous iridium oxide. *J. Electroanal. Chem.* **774**, 102–110 (2016).
11. Özer, E., Spöri, C., Reier, T. & Strasser, P. Iridium(111), Iridium(110), and

- Ruthenium(0001) single crystals as model catalysts for the oxygen evolution reaction: insights into the electrochemical oxide formation and electrocatalytic activity. *ChemCatChem* **8**, 1–8 (2017).
12. Bandarenka, A. S. Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy. *Analyst* **138**, 5540–5554 (2013).
  13. Creason, S. C., Hayes, J. W. & Smith, D. E. Fourier transform faradaic admittance measurements III. Comparison of measurement efficiency for various test signal waveforms. *J. Electroanal. Chem.* **47**, 9–46 (1973).
  14. Smith, D. E. The Acquisition of electrochemical response spectra by on-line Fast Fourier Transform: Data processing in electrochemistry. *Anal. Chem.* **48**, 221A–240A (1976).
  15. Schwall, R. J., Bond, A. M. & Smith, D. E. On-line Fast Fourier Transform Faradaic admittance measurements: Real-time deconvolution of heterogeneous charge transfer kinetic effects for thermodynamic and analytical measurements. *Anal. Chem.* **49**, 1805–1812 (1977).
  16. Bond, A. M., O'Halloran, R. J., Ruzic, I. & Smith, D. E. A.C. Cyclic voltammetry: A digital simulation study of the slow scan limit condition for a reversible electrode process. *J. Electroanal. Chem.* **90**, 381–388 (1978).
  17. O'Halloran, R. J., Schaar, J. C. & Smith, D. E. Rapid drop time on-line Fast Fourier Transform Faradaic admittance measurements. *Anal. Chem.* **50**, 1073–1079 (1978).
  18. Hazi, J. *et al.* Microcomputer-based instrumentation for multi-frequency Fourier transform alternating current (admittance and impedance) voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **437**, 1–15 (1997).
  19. Walters, M. J. *et al.* Weak adsorption of anions on gold: Measurement of partial charge transfer using Fast Fourier Transform electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* **499**, 48–60 (2001).
  20. Van Der Geest, M. E., Dangerfield, N. J. & Harrington, D. A. An ac voltammetry study of Pt oxide growth. *J. Electroanal. Chem.* **420**, 89–100 (1997).
  21. Harrington, D. A. Ac voltammetry for measurement of surface kinetics. *J. Electroanal. Chem.* **335**, 21–35 (1993).
  22. Ragoisha, G. A. & Bondarenko, A. S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* **50**, 1553–1563 (2005).

23. Ragoisha, G. A. & Bondarenko, A. S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy of silver on platinum in underpotential and overpotential deposition. *Surf. Sci.* **566–568**, 315–320 (2004).
24. Ragoisha, G. A. & Bondarenko, A. S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. Copper underpotential deposition on gold. *Electrochem. commun.* **5**, 392–395 (2003).
25. Garland, J. E., Pettit, C. M. & Roy, D. Analysis of experimental constraints and variables for time resolved detection of Fourier transform electrochemical impedance spectra. *Electrochim. Acta* **49**, 2623–2635 (2004).
26. Ragoisha, G. A. *et al.* Characterisation of the electrochemical redox behaviour of Pt electrodes by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *J. Solid State Electrochem.* **14**, 531–542 (2010).
27. Pettit, C. M., Goonetilleke, P. C. & Roy, D. Measurement of differential capacitance for faradaic systems under potentiodynamic conditions: considerations of Fourier transform and phase-selective techniques. *J. Electroanal. Chem.* **589**, 219–231 (2006).
28. Sacci, R. L. & Harrington, D. A. Dynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochem. Soc.* **19**, 31–42 (2009).
29. Sacci, R. L., Seland, F. & Harrington, D. A. Dynamic electrochemical impedance spectroscopy, for electrocatalytic reactions. *Electrochim. Acta* **131**, 13–19 (2014).
30. Darowicki, K., Krakowiak, S. & Ślepski, P. Evaluation of pitting corrosion by means of dynamic electrochemical impedance spectroscopy. in *Electrochimica Acta* **49**, 2909–2918 (2004).
31. Krakowiak, S., Darowicki, K. & Slepski, P. Impedance investigation of passive 304 stainless steel in the pit pre-initiation state. *Electrochim. Acta* **50**, 2699–2704 (2005).
32. Gerengi, H., Darowicki, K., Bereket, G. & Slepski, P. Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS. *Corros. Sci.* **51**, 2573–2579 (2009).
33. Darab, M., Dahlstrøm, P. K., Thomassen, M. S., Seland, F. & Sunde, S. Dynamic electrochemical impedance spectroscopy of Pt/C-based membrane-electrode assemblies subjected to cycling protocols. *J. Power Sources* **242**, 447–454 (2013).
34. Pajkossy, T., Kibler, L. A. & Kolb, D. M. Voltammetry and impedance measurements of Ir(111) electrodes in aqueous solutions. *J. Electroanal. Chem.* **582**, 69–75 (2005).

35. Motoo, S. & Furuya, N. Electrochemistry of platinum single crystal surfaces. Part I. Structural change of the Pt (111) surface followed by an electrochemical method. *J. Electroanal. Chem.* **172**, 339–358 (1984).
36. Motoo, S. & Furuya, N. Hydrogen and oxygen adsorption on Ir (111), (100) and (110) planes. *J. Electroanal. Chem.* **167**, 309–315 (1984).
37. Motoo, S. & Furuya, N. Effect of anions on hydrogen and oxygen adsorption on iridium single crystal surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **181**, 301–305 (1984).
38. Wan, L.-J., Hara, M., Inukai, J. & Itaya, K. *In situ* scanning tunneling microscopy of well-defined Ir(111) surface: high-resolution imaging of adsorbed sulfate. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6978–6983 (1999).
39. Diard, J.-P., Le Gorrec, B., Montella', C. & Montero-Ocampo, C. Calculation, simulation and interpretation of electrochemical impedance diagrams Part IV. Second-order electrochemical impedances. *J. Electroanal. Chem. Elsevier Sequoia S.A* **352**, 1–15 (1993).
40. Sibert, E., Faure, R. & Durand, R. High frequency impedance measurements on Pt(111) in sulphuric and perchloric acids. *J. Electroanal. Chem.* **515**, 71–81 (2001).
41. Martin, M. H. & Lasia, A. Influence of experimental factors on the constant phase element behavior of Pt electrodes. *Electrochim. Acta* **56**, 8058–8068 (2011).
42. Huang, V. M.-W., Vivier, V., Frateur, I., Orazem, M. E. & Tribollet, B. The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior. *J. Electrochem. Soc.* **154**, C89–C98 (2007).
43. Brug, G. J., van den Eeden, A. L. G., Sluyters-Rehbach, M. & Sluyters, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275–295 (1984).
44. Gottesfeld, S. & Srinivasan, S. Electrochemical and optical studies of thick oxide layers on iridium and their electrocatalytic activities for the oxygen evolution reaction. *J. Electroanal. Chem.* **86**, 89–104 (1978).
45. Freakley, S. J., Ruiz-Esquius, J. & Morgan, D. J. The X-ray photoelectron spectra of Ir, IrO<sub>2</sub> and IrCl<sub>3</sub> revisited. *Surf. Interface Anal.* **49**, 794–799 (2017).
46. Pfeifer, V. *et al.* The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2292–2296 (2016).
47. Peuckert, M. XPS study on thermally and electrochemically prepared oxidic

- adlayers on iridium. *Surf. Sci.* **144**, 451–464 (1984).
48. Birss, V. I., Bock, C. & Elzanowska, H. Hydrous Ir oxide films: the mechanism of the anodic prepeak reaction. *Can. J. Chem.* **75**, 1687–1693 (1997).
  49. Whelan, D. . & Burke, L. D. A voltammetric investigation of the charge storage reactions of hydrous iridium oxide layers. *J. Electroanal. Chem.* **162**, 121–141 (1984).
  50. Geiger, S. *et al.* Activity and stability of electrochemically and thermally treated iridium for the oxygen evolution reaction. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F3132–F3138 (2016).
  51. Pfeifer, V. *et al.* *In situ* observation of reactive oxygen species forming on oxygen-evolving iridium surfaces. *Chem. Sci.* **8**, 2143–2149 (2017).
  52. Oldham, K. B. & Stevens, N. P. C. Uncompensated resistance. 2. The effect of reference electrode nonideality. *Anal. Chem.* **72**, 3981–3988 (2000).
  53. Pfeifer, V. *et al.* Reactive oxygen species in iridium-based OER catalysts. *Chem. Sci.* **7**, 6791–6795 (2016).
  54. Kim, Y. T. *et al.* Balancing activity, stability and conductivity of nanoporous core-shell iridium/iridium oxide oxygen evolution catalysts. *Nat. Commun.* **8**, 1–8 (2017).
  55. Nong, H. N. *et al.* A unique oxygen ligand environment facilitates water oxidation in hole-doped IrNiO<sub>x</sub> core-shell electrocatalysts. *Nat. Catal.* **1**, 841–851 (2018).
  56. Diard, J.-P., Le Gorrec, B. & Montella, C. *Cinétique électrochimique.* (1996).
  57. Li, T. *et al.* Atomic-scale insights into surface species of electrocatalysts in three dimensions. *Nat. Catal.* **1**, 300–305 (2018).
  58. Kasian, O., Geiger, S., Mayrhofer, K. J. J. & Cherevko, S. Electrochemical on-line ICP-MS in electrocatalysis research. *Chem. Rec.* **18**, 1–14 (2018).
  59. Jovanovič, P. *et al.* Electrochemical dissolution of iridium and iridium oxide particles in acidic media: transmission electron microscopy, electrochemical flow cell coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry, and X-ray absorption spectroscopy study. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12837–12846 (2017).
  60. Geiger, S. *et al.* The stability number as a metric for electrocatalyst stability benchmarking. *Nat. Catal.* **1**, 508–515 (2018).
  61. Meyers, J. P., Doyle, M., Darling, R. M. & Newman, J. The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2930 (2000).

62. Da Silva, L. A. P., Alves, V. A., Da Silva, M. A. P., Trasatti, S. & Boodts, J. F. C. Oxygen evolution in acid solution on IrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> ceramic films. A study by impedance, voltammetry and SEM. *Electrochim. Acta* **42**, 271–281 (1997).
63. Bockris, J. O. The electrocatalysis of oxygen evolution on perovskites. *J. Electrochem. Soc.* **131**, 290–302 (1984).
64. Krasil'shchikov, A. Intermediate stages in the anodic evolution of oxygen. *Zh. Fiz. Khim.* **37**, 531 (1963).
65. Fabbri, E., Haberer, A., Walz, K., Kötz, R. & Schmidt, T. J. Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catalysis Science and Technology* **4**, 3800–3821 (2014).
66. Rastan, E., Hagen, G. & Tunold, R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. *Electrochim. Acta* **48**, 3945–3952 (2003).





**Chapitre 4 : Etude de la  
formation et de la dissolution  
des oxydes sur monocristaux  
Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210)  
nanostructuré' par spectrométrie  
de photoélectrons X et  
spectrométrie de masse à  
couplage inductif**

## 4.1. Introduction

Dans le chapitre I, nous avons indiqué que les particules d'IrO<sub>2</sub> de taille micrométrique sont actuellement le catalyseur le plus répandu pour le dégagement de dioxygène en milieu acide <sup>1-4</sup>. L'IrO<sub>2</sub> peut être produit de deux manières différentes : soit en traitant thermiquement des particules d'iridium en milieu oxydant, conduisant à la formation d'oxydes cristallins de valence +IV (« oxydes thermiques »), soit directement dans l'électrolyseur PEM pendant les étapes de conditionnement des matériaux (« oxydes électrochimiques »). Dans ce dernier cas, l'oxyde formé est constitué de plusieurs valences : 0, +III et +IV. Pour augmenter l'activité pour le dégagement de dioxygène et la stabilité de ces matériaux, il est donc important d'améliorer la compréhension des phénomènes se produisant lors des premières étapes d'oxydation sur des surfaces bien définies, telles que les monocristaux de surface Ir(hkl). Etablir des relations entre structure, activité pour l'OER et stabilité sur des surfaces modèles aidera également à concevoir des catalyseurs nanostructurés plus actifs et plus stables et plus généralement pourra ouvrir de nouvelles pistes pour l'électrocatalyse.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons étudié la formation d'oxydes sur des surfaces Ir(111) et Ir(210), présentant respectivement une structure compacte et ouverte (*i.e.* avec des atomes de surface plus faiblement coordonnés). Une troisième surface, appelée 'Ir(210) nanostructurée', a été obtenue à partir de la surface (210), en alternant potentiels oxydants et potentiels réducteurs.

La reconstruction des surfaces ouvertes en présence d'adsorbats est un phénomène connu <sup>5</sup>. Une surface, initialement plane et bien ordonnée, subit une transformation qui réduit son énergie libre, en limitant le nombre d'atomes faiblement coordonnés. Cette réorganisation s'effectue en maintenant constants le potentiel chimique des différents atomes constituant la surface, la température et le volume et peut ne concerner que la couche d'extrême surface comme la reconstruction  $2\sqrt{3}$  de la surface Au(111). Le réarrangement peut aussi être tridimensionnel avec l'apparition de facettes plus compactes. Dans les années 2000, Ermanoski *et al.* <sup>6,7</sup> ont utilisé des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) <sup>8</sup> et des techniques électrochimiques <sup>9,10</sup>, pour étudier la reconstruction de Ir(210) pendant un recuit sous ultraviolette dans une atmosphère contenant des traces de dioxygène. La formation de nanopyramides présentant les faces {311} et (110) a alors été observée. La taille de ces pyramides varie avec la température et la durée des recuits. Plus récemment, Soliman *et al.* <sup>11</sup> ont observé

une reconstruction de la surface Ir(210) similaire à celle se produisant sous ultravide, cette fois en appliquant une variation de potentiel (conditions réductrices et oxydantes). Dans ce chapitre, les premières étapes de formation des oxydes à la surface (appelée activation électrochimique) et les changements structuraux et chimiques associés lors du dégagement de dioxygène ont été caractérisés par spectrométrie de photoélectrons X (XPS), microscopie à force atomique (AFM), microscopie par effet tunnel (STM) et voltampérométrie cyclique. Nous avons également utilisé la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) et l'XPS pour évaluer la stabilité des surfaces électrochimiquement activées dans les conditions de l'OER. Enfin, des expériences similaires ont été conduites sur des particules d'oxyde d'iridium IrO<sub>2</sub> servant de catalyseur de référence.

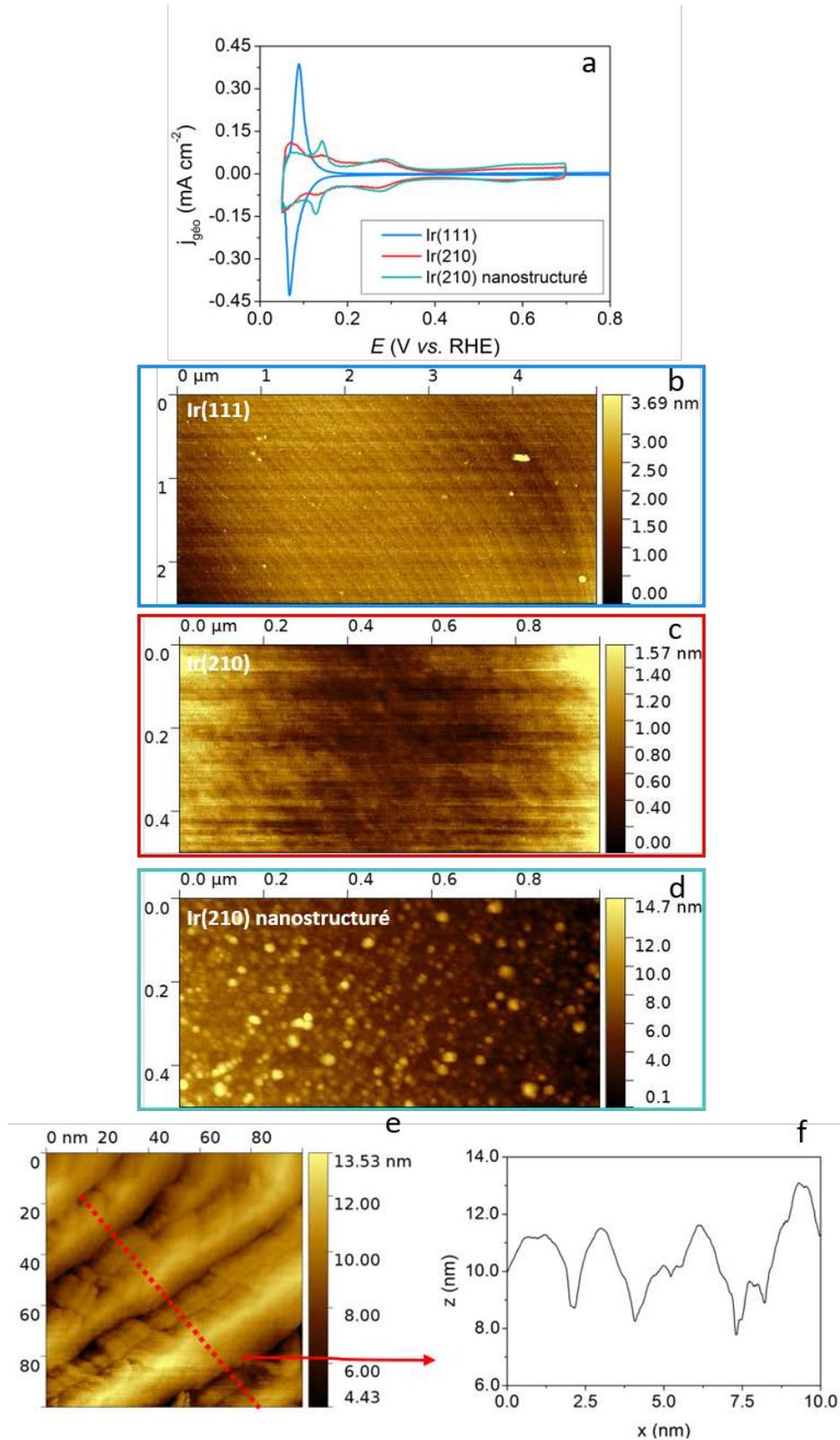
Les détails expérimentaux concernant ce chapitre sont présentés dans le chapitre II.

## 4.2. Résultats

### 4.2.1. Caractérisation des surfaces Ir(hkl)

Dans un premier temps, les surfaces ont été caractérisées par voltampérométries cycliques et AFM directement après le recuit thermique pour les surfaces Ir(111) et Ir(210), et après recuit thermique et nanostructuration de la surface pour 'Ir(210) nanostructuré'. Les voltampérogrammes cycliques de ces trois surfaces sont présentés dans la **Figure 4.1 a**. Les caractéristiques associées à l'adsorption/désorption des protons ( $H_{upd}$ ) et des ions (bi)sulfates (entre  $0,05 \text{ V} < E < 0,40 \text{ V}$ ) et à la région de double-couche ( $0,40 \text{ V} < E < 0,70 \text{ V}$ ) sont visibles pour ces différentes surfaces. Sur Ir(111), les pics de l' $H_{upd}$ , vers  $0,09 \text{ V}$ , sont fins et bien définis. Sur la surface Ir(210), la région  $H_{upd}$  est composée de trois pics larges à  $0,08$ ,  $0,14$  et  $0,30 \text{ V}$ . La structure de la surface (210), des terrasses (111) de 3 atomes de large interrompues par des marches (100), peuvent expliquer l'allure de ces pics. Le voltampérogramme de la surface Ir(210) nanostructurée présente quant à lui deux pics caractéristiques, vers  $0,14 \text{ V}$  et  $0,50 \text{ V}$ , associés à l'émergence de faces {311} par Soliman *et al.* <sup>9,10</sup>. Comme attendu, d'après les différentes compacités de ces structures, et donc le nombre total d'atomes exposés à l'électrolyte, le courant dans la région de double-couche ( $0,35$  à  $0,75 \text{ V}$ ) augmente de la façon suivante : Ir(111) < Ir(210) < 'Ir(210) nanostructurée'.

Les images AFM des surfaces Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' sont présentées respectivement **Figure 4.1 b, c et d**. La surface Ir(111) est constituée de terrasses planes d'environ 50-100 nm interrompues par des marches mono ou bi-atomiques. Les surfaces Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' présentent des morphologies différentes. La surface Ir(210) est atomiquement plus rugueuse. Des agglomérats d'environ 25 nm sont observés sur la surface 'Ir(210) nanostructurée'. Des caractérisations par STM de cette dernière ont également été réalisées. L'image STM sur la **Figure 4.1 e** et le profil associé à cette image (**Figure 4.1 f**) suggèrent la formation d'amas ou de bandes (environ 20 nm de large et 4 nm de hauteur) au cours des cycles de potentiels. La reconstruction de la surface Ir(210) et la formation de nanopyramides lors de recuit dans une atmosphère contenant des traces de dioxygène a été documentée en premier par Madey *et al.* <sup>6</sup>. Soliman, Kaghazchi *et al.* <sup>10,11</sup> ont montré qu'un phénomène similaire se produisait lors de cycles de potentiels entre haut et bas potentiel. Nos résultats sont assez proches de ceux obtenus lors des cycles de potentiels <sup>11</sup>. En revanche, la morphologie finale des clusters diffère des pyramides bien définies présentés par Madey *et al.* <sup>6</sup> (**Figure 2.3**).

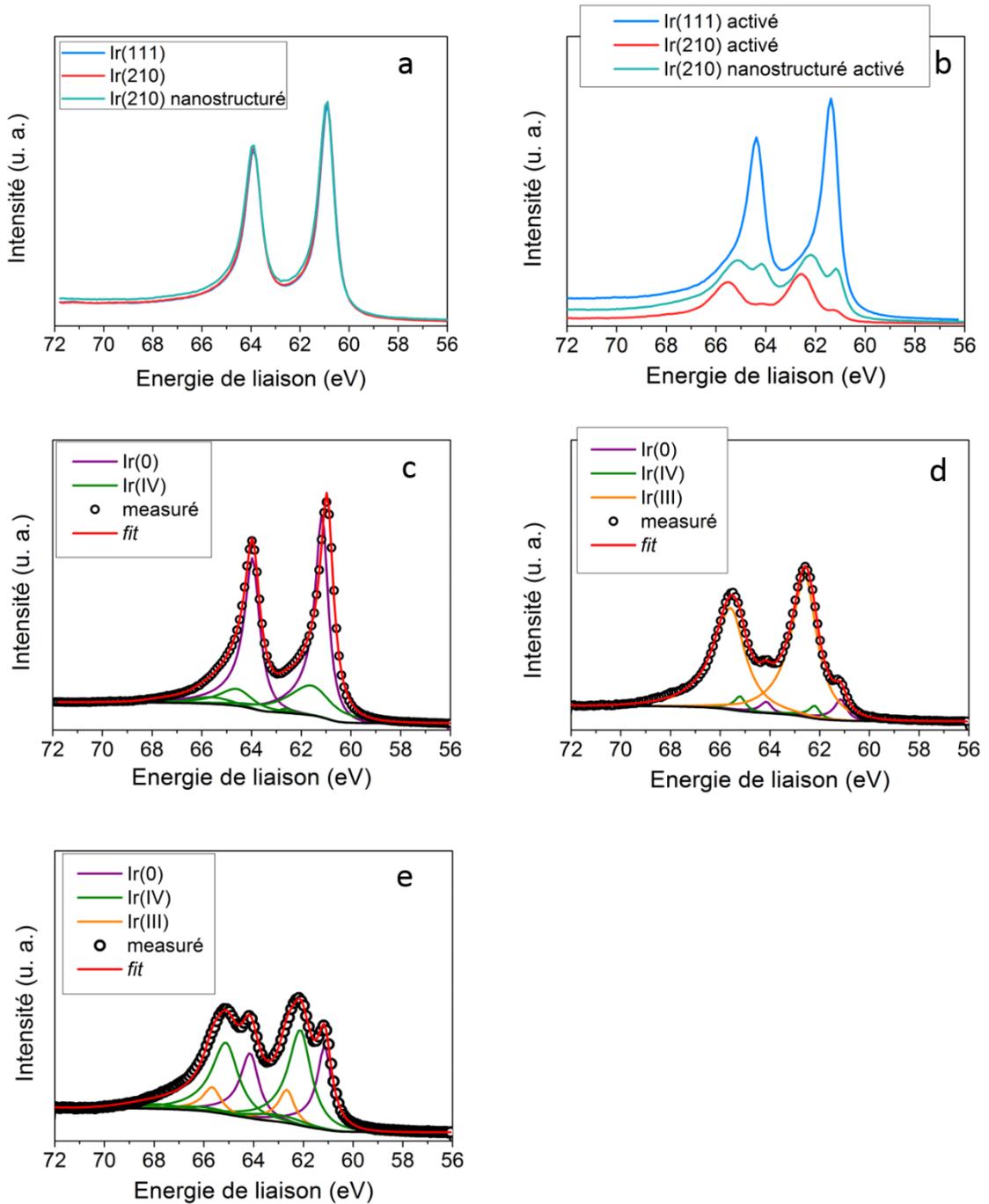


**Figure 4. 1.** Propriétés électrochimiques et morphologiques des surfaces Ir(111), Ir(210) et ‘Ir(210) nanostructurée’. a) voltampérogrammes mesurés à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dans  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  saturé en argon. b), c), et d) sont les images AFM respectives des surfaces Ir(111), Ir(210) et ‘Ir(210) nanostructurée’, e) est une image STM de la surface Ir(210) nanostructurée et f) présente le profil associé extrait de la ligne en pointillés rouge sur la figure e).

Au vu des résultats AFM, STM et des voltampérogrammes et en lien avec les précédentes études de la littérature <sup>9,11-15</sup>, nous pouvons conclure que nous sommes parvenus avec succès à préparer deux surfaces monocristallines d'iridium, Ir(111) et Ir(210), et une surface nanostructurée avec des atomes dont la coordination varie ainsi : Ir(111) > Ir(210) > 'Ir(210) nanostructurée'. (> signifie plus fortement coordonnés).

#### 4.2.2. Changements de la composition chimique et de la morphologie pendant l'activation électrochimique

A la suite de ces caractérisations initiales, les trois surfaces Ir(hkl) ont été électrochimiquement activées. Pour cela, 15 cycles de potentiel entre 0,05 et 1,60 V ont été effectués. Cette procédure est communément utilisée dans la littérature pour former des espèces oxy-hydroxydes *i.e.* atteindre un mélange d'états d'oxydation de l'iridium plus actif pour le dégagement de dioxygène que l'iridium métallique <sup>16,17</sup>. Les études précédentes ont montré que la croissance de cette couche d'oxy-hydroxyde n'était possible que pour des potentiels supérieurs à 1,4 V <sup>18-22</sup>. Pour s'assurer de la formation de cet oxyde, des analyses XPS ont été réalisées. Les spectres des trois surfaces après recuit thermique, décrites précédemment, sont présentés **Figure 4.2 a** pour comparaison. Ils sont presque superposés. Deux contributions, à 60,9 eV et 63,9 eV, attribuées à l'iridium métallique <sup>23-26</sup> sont visibles. Après l'étape d'activation (**Figure 4.2 b**), les pics XPS sont décalés vers les énergies de liaison plus élevées et de nouveaux pics apparaissent, indiquant que les atomes de surface et proche-surface sont oxydés. Les pics à 61,9 et 64,9 eV peuvent être attribués à la présence d'Ir(IV) <sup>27-30</sup> et ceux à 62,5 et 65,5 eV à Ir(III) et Ir(V) <sup>31-33</sup>.



**Figure 4. 2.** Spectres des niveaux Ir 4f des surfaces a) Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' et b) des surfaces Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' activées, c), d) et e) présentent les *fits* des spectres XPS obtenus sur des surfaces c) Ir(111), d) Ir(210) et e) 'Ir(210) nanostructurée' électrochimiquement activées.

**Tableau 4. 1.** Pourcentages atomiques de Ir(0), Ir(III) et Ir(IV) sur les surfaces Ir(hkl) après activation électrochimique, déterminés par *fit* des pics des spectres XPS.

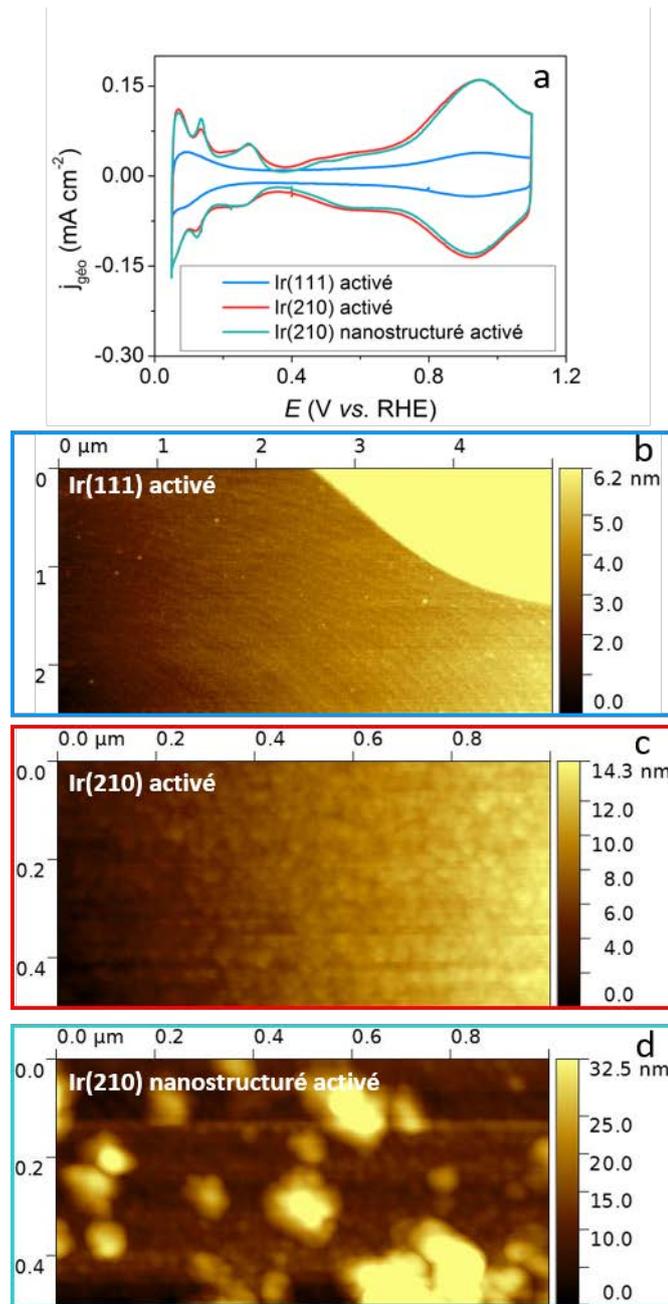
	'Ir(111)activé'	'Ir(210) activé'	'Ir(210) nanostructuré activé'
Ir(0)	75 %	7 %	30 %
Ir(III)	0,0 %	88 %	14 %
Ir(IV)	25 %	5 %	56 %

Les *fits* des spectres XPS mesurés sur les surfaces Ir(hkl) activées (**Figure 4.2 c, d and e**) peuvent permettre d'extraire la composition chimique de la couche d'oxy-hydroxydes (**Tableau 4.1**). Le détail des paramètres utilisés pour les *fits* est présenté dans le **Tableau 4.2**. Un mélange d'espèces Ir(0) et Ir(IV) est présent sur la surface 'Ir(111) activée'. La coexistence d'espèces Ir(0), Ir(III) et Ir(IV) a été mis en évidence sur les surfaces 'Ir(210) nanostructurée' activée et 'Ir(210) activée', la fraction d'Ir(III) étant maximale pour ce dernier. Ces résultats concordent avec de précédentes études de la littérature <sup>29,31,34,35</sup> et confirment la présence d'iridium à différents états d'oxydation dans la couche d'oxy-hydroxyde formée pendant l'activation électrochimique. On peut également noter une ressemblance entre les spectres XPS mesuré sur la surface 'Ir(210) nanostructurée activée' et ceux des nanoparticules IrO<sub>x</sub> <sup>19,35,36</sup>, confirmant ainsi l'intérêt de cette surface modèle pour reproduire les phénomènes d'oxydation de catalyseurs de taille nanométrique.

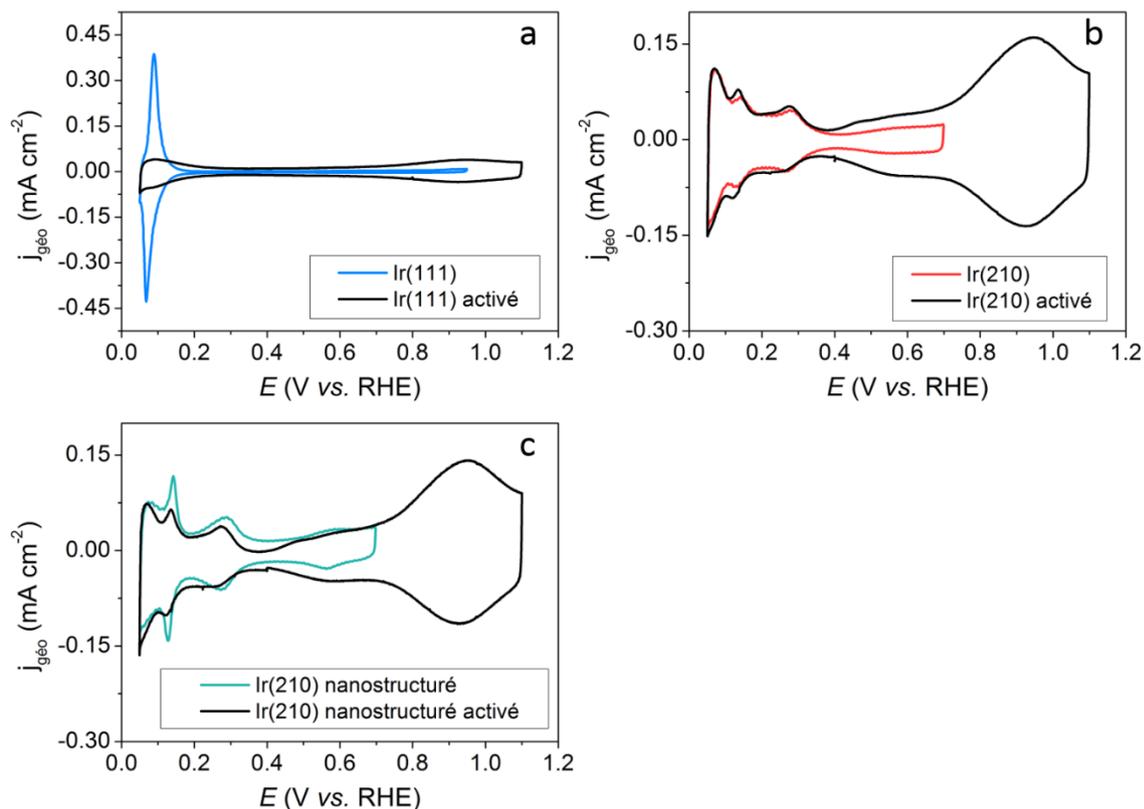
**Tableau 4. 2.** Paramètres utilisés pour les *fits* des spectres XPS (niveau Ir 4f). Les paramètres spécifiques pour IrO<sub>2</sub> sont présentés entre parenthèses. L'énergie séparant les pics Ir 4f<sub>7/2</sub> et Ir4f<sub>5/2</sub> est 3.0 eV et le rapport des hauteurs 0,75.

Peak	Binding energy (eV)	FWHM (eV)	L/G Mix (%)	Tail Mix (%)	Tail Height (%)	Tail Exponent (%)
Ir 4f <sub>7/2</sub> Ir(O)	60,9 ± 0,2	0,6	95 (80)	76 (70)	0	0,0787 (0,0750)
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(O)	63,9 ± 0,2	0,7	95 (80)	76 (70)	0	0,0787 (0,0750)
Ir 4f <sub>7/2</sub> Ir(IV)	61,8 ± 0,2	1,7	95 (55)	76 (70)	0	0,0787 (0,0750)
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(IV)	64,8 ± 0,2	1,7	95 (55)	76 (70)	0	0,0787 (0,0750)
Ir 4f <sub>7/2</sub> Ir(IV) sat 1	62,8 ± 0,2	2,5	10	100	0	0
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(IV) sat 1	65,8 ± 0,2	2,8	10	100	0	0
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(IV) sat 2	67,8 ± 0,2	2,8	10	100	0	0
Ir 4f <sub>7/2</sub> Ir(III)	62,4 ± 0,2	0,7	95 (55)	76 (70)	0	0,0787 (0,0750)
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(III)	65,4 ± 0,2	0,7	95 (55)	76 (70)	0	0,0787 (0,0750)
Ir 4f <sub>7/2</sub> Ir(III) sat 1	63,4 ± 0,2	2,9	10	100	0	0
Ir 4f <sub>5/2</sub> Ir(III) sat 1	66,4 ± 0,2	2,9	10	100	0	0

Les voltampérogrammes des surfaces activées Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' sont présentés **Figure 4.3 a**. D'importants changements sont également visibles en comparaison de la **Figure 4.1 a**. Tout d'abord, un nouveau pic, attribué au couple redox Ir(III)/Ir(IV)<sup>20,28,29,31,37</sup>, apparaît à 0,9 V sur Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructuré'. L'intensité de ce pic est plus faible pour la surface 'Ir(111) activée' que pour les deux autres surfaces ce qui confirme les résultats XPS pointant vers une plus faible oxydation de la surface Ir(111) (**Tableau 4.1**). Notons que ce résultat est également valable pour Pt(111). Sa meilleure activité pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustibles<sup>38-40</sup> résulte de sa faible propension à être oxydée. Après activation électrochimique, l'intensité du pic  $H_{upd}$  a clairement été diminuée pour la surface Ir(111), contrairement à la surface Ir(210) où aucun changement n'est visible. Pour la surface 'Ir(210) nanostructurée', seuls des changements mineurs sont observés (**Figure 4.4**). La diminution des pics  $H_{upd}$  peut suggérer la perte de l'ordre structurel à la surface. Aucun changement significatif n'est cependant visible sur les images AFM (**Figure 4.3 b**), à part une légère augmentation de la rugosité atomique, ce qui pourrait indiquer la formation d'un oxyde épitaxié. Les images AFM des surfaces activées Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' (**Figure 4.3 c et d**) indiquent au contraire une augmentation plus marquée de la rugosité. On note également la présence d'agglomérats de plus grande taille pour 'Ir(210) nanostructurée' après l'activation électrochimique.



**Figure 4. 3.** a) Voltampérogrammes cycliques des surfaces Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' activées mesurés à 50 mV s<sup>-1</sup> dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon. b), c), et d) sont les images AFM des surfaces Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' activées, respectivement.



**Figure 4.4.** Voltampérogrammes cycliques mesurés à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dans  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  saturé en argon des surfaces a) Ir(111) et 'Ir(111) activée', b) Ir(210) et 'Ir(210) activée', et c) 'Ir(210) nanostructurée' et 'Ir(210) nanostructurée activée'.

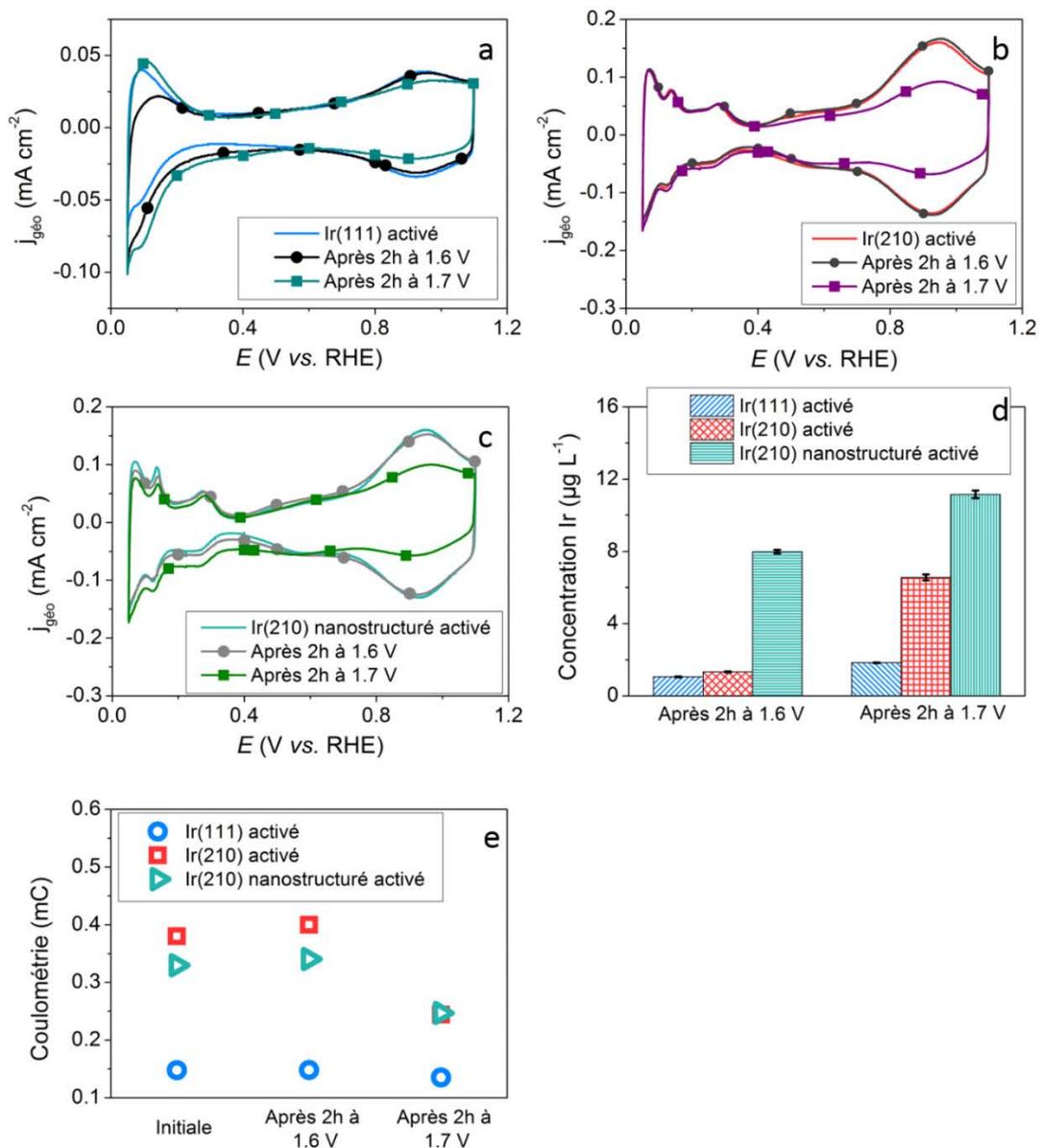
#### 4.2.3. Changements de la composition chimique et de la morphologie dans la région de dégagement de dioxygène

Pour obtenir une meilleure compréhension des phénomènes liés à la stabilité des surfaces Ir(hkl) électrochimiquement activées aux potentiels de dégagement de dioxygène, deux tests électrochimiques différents ont été réalisés. Ces tests, effectués après recuit thermique ou après recuit thermique et activation électrochimique, consistent à maintenir un potentiel constant pendant 2 heures, soit  $1,6 \text{ V}$ , soit  $1,7 \text{ V}$ . Ces surfaces ont ensuite été caractérisées par CV et analyses XPS.

Les voltampérogrammes cycliques des trois surfaces activées avant et après les chronoampérométries sont présentés **Figure 4.5 a, b, et c**. Pour les trois surfaces Ir(hkl), l'intensité du pic à  $0,9 \text{ V}$  diminue après les chronoampérométries seulement après les mesures à  $1,7 \text{ V}$ . Ce résultat est confirmé par la **Figure 4.5 e**, qui présente la charge

électrique sous le pic Ir(III)/Ir(IV), et par le **Tableau 4.3**, qui regroupe les compositions chimiques dérivées des analyses XPS. Ce dernier indique une baisse significative du pourcentage d'espèces Ir(III) dans les couches présentes à la surface des trois monocristaux Ir(hkl) après les mesures chronoampérométriques.

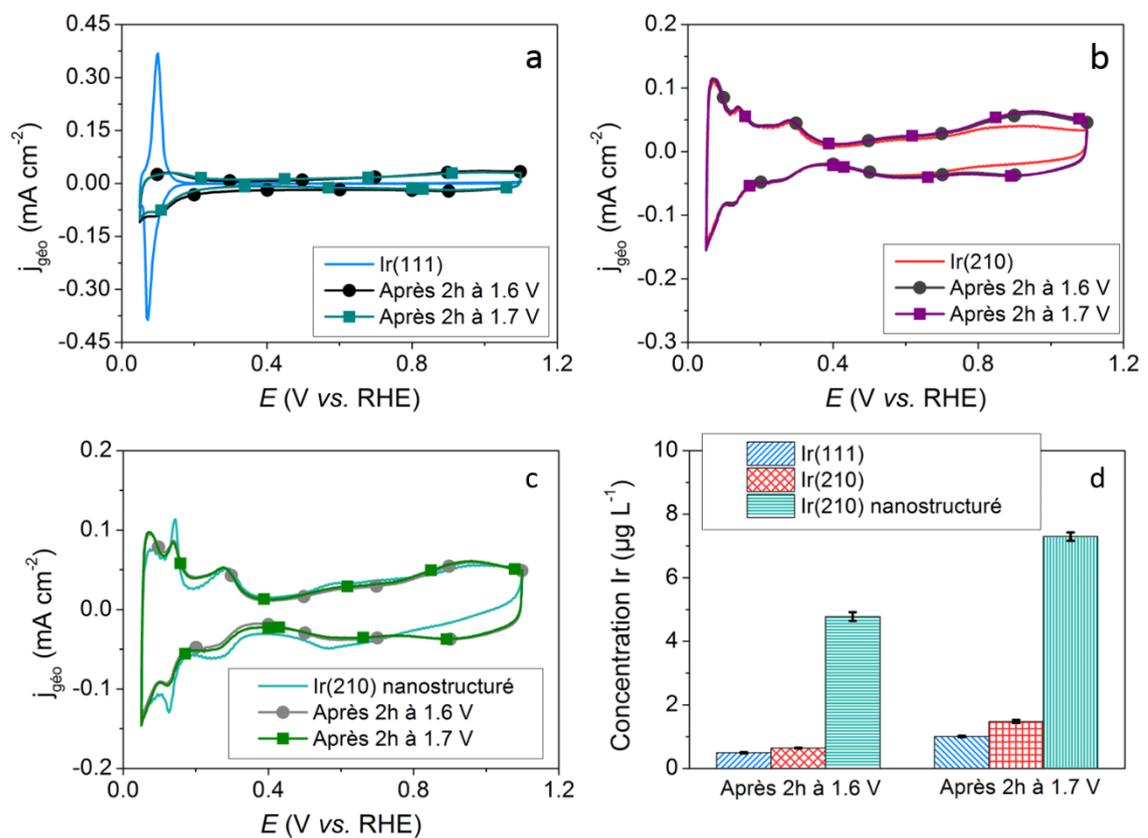
En regardant plus attentivement les *fits* des spectres XPS (**Tableau 4.4**), on note une augmentation de la fraction d'espèces Ir(IV) lors des mesures chronoampérométriques. Les espèces Ir(III) sont en réalité graduellement oxydées en Ir(IV) pendant l'activation électrochimique et les chronoampérométries. Cette fraction d'espèces Ir(IV) est significativement plus prononcée après l'activation de la surface 'Ir(210) nanostructurée'. Il semble donc que la vitesse de cette réaction est plus importante à haut potentiel et sur des surfaces Ir(hkl) ouvertes. Ces résultats sont en accord avec les précédentes études XPS sur des films d'iridium polarisés anodiquement <sup>29,41</sup>.



**Figure 4. 5.** Comparaisons des voltampérogrammes de a) Ir(111), b) Ir(210) et c) 'Ir(210) nanostructurée' après activation électrochimique et après chronoampérométrie à 1,6 et 1,7 V mesurés à 50 mV s<sup>-1</sup> dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon. d) concentrations en Ir dans l'électrolyte mesurées par ICP-MS après les chronoampérométries. Les barres d'erreur représentent la déviation standard pour trois mesures individuelles. e) coulométries sous le pic à 0,9 V après activation et après chronoampérométrie.

En parallèle, les électrolytes utilisés pour les différentes chronoampérométries ont été analysés par ICP-MS afin de déterminer la quantité d'iridium dissoute. On note une augmentation de cette dernière après les tests à 1,7 V en comparaison de ceux réalisés à 1,6 V (**Figure 4.5 d**). Cette tendance est confirmée par les résultats obtenus sur les surfaces Ir(hkl) n'ayant pas subi d'activation (**Figure 4.6 d**). La quantité d'iridium dissoute

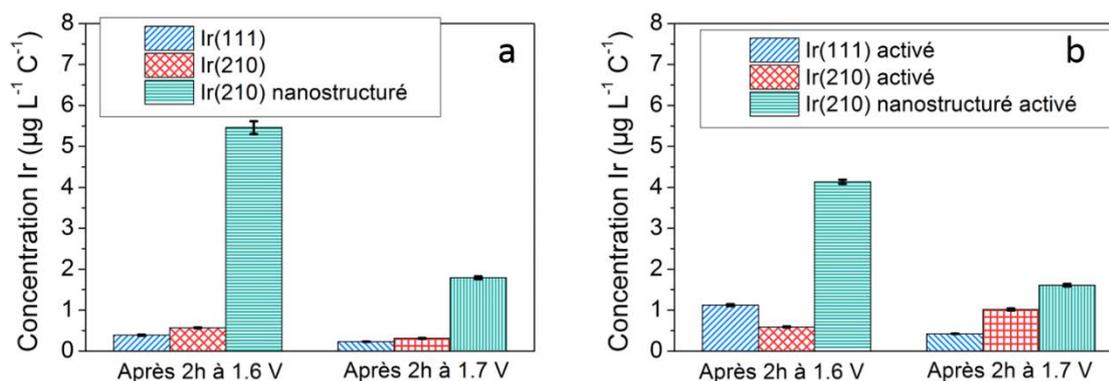
dans l'électrolyte est alors en moyenne 2 fois moins importante pour les surfaces non-activées. Cependant, après normalisation de cette quantité d'iridium dissoute par la coulométrie associée au courant mesuré pendant la chronoampérométrie (**Figure 4.7**), on note une plus grande dissolution de l'iridium pour les chronoampérométries à 1,6 V par rapport à celles réalisées à 1,7 V. Ces résultats sont en accord avec la littérature<sup>16,28,42</sup>. Nous relierons également la quantité d'iridium dissoute dans l'électrolyte (**Figure 4.6 d**) et la diminution des fractions Ir(III) et Ir(IV) à haut potentiel présentée dans le **Tableau 4.3**.



**Figure 4. 6.** Comparaisons des voltampérogrammes de a) Ir(111), b) Ir(210) et c) 'Ir(210) nanostructurée' sans activation électrochimique et après chronoampérométrie à 1,6 et 1,7 V mesurés à 50 mV s<sup>-1</sup> dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en argon. d) concentrations en Ir dans l'électrolyte mesurées par ICP-MS après les chronoampérométrie. Les barres d'erreur représentent la déviation standard pour trois mesures individuelles.

L'ensemble de ces résultats précédents est en accord avec les études de Conway *et al.*<sup>18,20,21</sup>, indiquant que la couche d'oxy-hydroxydes formée à la surface de l'iridium se dissout à des potentiels supérieurs à 1,65 V. Ils sont également en accord avec les résultats récemment présentés par Kasian *et al.*<sup>42</sup> suggérant une plus grande activité des

espèces Ir(III) pour l'OER mais associée à une moindre stabilité. Ces auteurs ont présenté un mécanisme de l'OER suivant un cycle catalytique (**Figure 1.13**) dans lequel l'espèce  $\text{IrO}_2\text{OH}$  est formée et subit des transformations différentes suivant la nature du catalyseur. Sur  $\text{IrO}_2$ , et pour des potentiels supérieurs à 1,6 V,  $\text{IrO}_2\text{OH}$  est oxydé en  $\text{IrO}_3$ . Pour les surfaces métalliques et électrochimiquement activées, en revanche,  $\text{HIrO}_2$  peut être formé, puis dissout en ions  $\text{Ir}^{3+}$ .



**Figure 4. 7.** Concentration en iridium mesurées par ICP-MS dans l'électrolyte normalisées par la coulométrie totale de chaque chronoampérométrie a) pour les surfaces non-activées et b) pour les surfaces électrochimiquement activées. Les barres d'erreur représentent la déviation standard pour trois mesures individuelles.

La combinaison des résultats XPS et ICP-MS, semble nous indiquer que la couche d'oxyhydroxydes d'iridium croît à différentes vitesses sur  $\text{Ir}(hkl)$ , plus rapidement sur les surfaces ouvertes, puis est partiellement dissoute dans l'électrolyte, laissant ainsi les espèces les plus stables à la surface de l'électrode, *i.e.*  $\text{Ir(IV)}$ .

On note également, d'après les résultats du **Tableau 4.4**, qu'une plus faible quantité d'espèces  $\text{Ir(III)}$  est produite après les chronoampérométries sur les surfaces non-activées : les cycles de potentiels entre 0,05 et 1,60 V semblent donc être une étape nécessaire à la formation d'espèces très actives pour l'OER, mais également hautement instables.

**Tableau 4. 3.** Variations de la composition chimique de la couche d'oxy-hydroxydes pendant les chronoampérométries déterminées par analyse des spectres XPS.

		Ir(0)	Ir(III)	Ir(IV)
Ir(111)	Electrochimiquement activé	75 %	0 %	25 %
	Après chronoampérométrie à 1,6 V	80 %	0 %	20 %
	Après chronoampérométrie à 1,7 V	85 %	0 %	15 %
Ir(210)	Electrochimiquement activé	7 %	88 %	5 %
	Après chronoampérométrie à 1,6 V	28 %	13 %	59 %
	Après chronoampérométrie à 1,7 V	76 %	2%	22 %
'Ir(210) nanostructuré'	Electrochimiquement activé	30 %	14 %	56 %
	Après chronoampérométrie à 1,6 V	35 %	11 %	53 %
	Après chronoampérométrie à 1,7 V	59 %	4 %	37 %

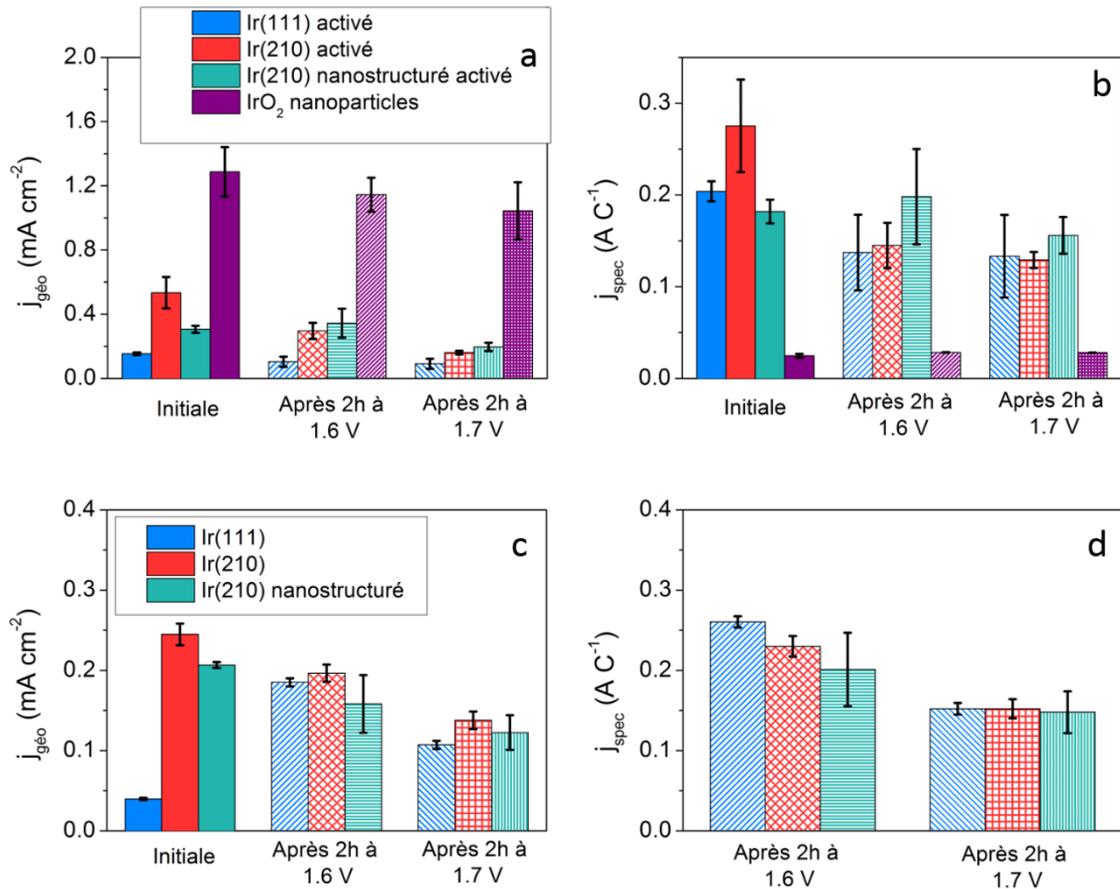
**Tableau 4. 4.** Pourcentages d'espèces Ir(0), Ir(III) et Ir(IV) sur les surfaces Ir(hkl) non activées après les chronoampérométries obtenus par analyse des spectres XPS.

		Ir(0)	Ir(III)	Ir(IV)
Ir(111)	Après chronoampérométrie à 1,6 V	84 %	0 %	16 %
	Après chronoampérométrie à 1,7 V	83 %	0 %	17 %
Ir(210)	Après chronoampérométrie à 1,6 V	80 %	1 %	18 %
	Après chronoampérométrie à 1,7 V	73 %	1 %	26 %
'Ir(210) nanostructuré'	Après chronoampérométrie à 1,6 V	68 %	6 %	25 %
	Après chronoampérométrie à 1,7 V	69 %	2 %	29 %

### Activité pour le dégagement de dioxygène

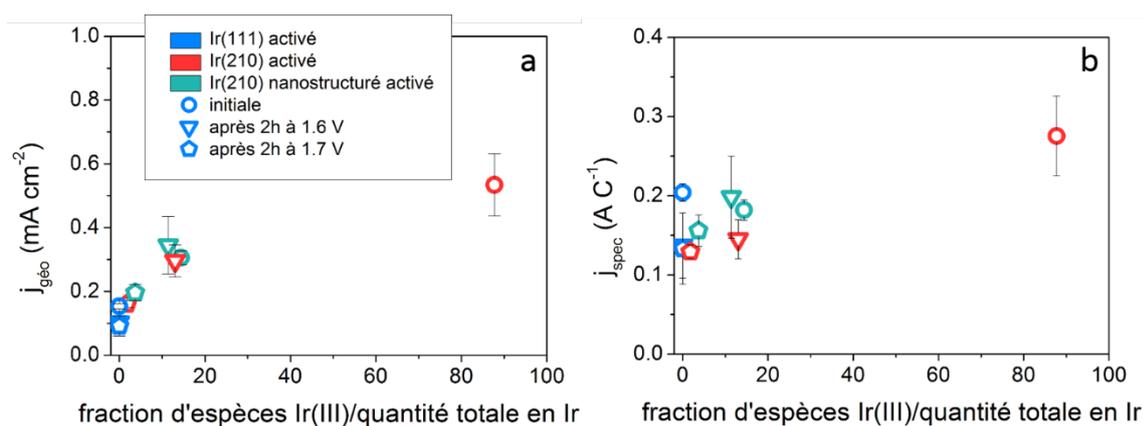
Pour évaluer l'influence de la structure et de la composition chimique sur l'activité électrocatalytique pour l'OER, différentes mesures d'activité ont été réalisées, sur les surfaces après recuit thermique, après recuit thermique et activation, et après les chronoampérométries à différents potentiels. Ces résultats, normalisés par la surface géométrique ou par la charge électrique sous le pic redox Ir(III)/Ir(IV) (activité spécifique) pour les surfaces non-activées et activées sont présentés **Figure 4.8**. On remarque dans un premier temps une augmentation de l'activité, en moyenne de 1,5 à 4 fois supérieure, pour les surfaces activées, par rapport aux surfaces non-activées. Ce résultat est en accord avec les études précédentes<sup>16,17,43,44</sup>, et peut être expliqué par différentes hypothèses. Pfeifer *et al.*<sup>24,37,45</sup> et Saveleva *et al.*<sup>35</sup> corrèlent cette augmentation lors de l'activation électrochimique à la présence du couple redox O(-II)/O(-I) dans la couche d'oxy-hydroxydes. En effet, le caractère électrophile de l'espèce O(-I) favorise l'activation des molécules H<sub>2</sub>O et facilite la formation de liaisons O-O. Cherevko *et al.*<sup>28,42</sup> attribuent l'augmentation de l'activité de la couche d'oxy-hydroxydes à la présence d'espèces Ir(III) instables, pouvant évoluer en IrO<sub>2</sub>OH puis en HIrO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. D'autres mécanismes, impliquant la participation des atomes d'oxygène provenant de la couche poreuse d'oxy-hydroxyde, ont été proposés par Fierro *et al.*<sup>46</sup>, Geiger *et al.*<sup>47</sup> et Grimaud *et al.*<sup>48,49</sup>. Dans ces derniers mécanismes, la participation d'atomes d'oxygène de la couche d'oxy-hydroxydes au dégagement de dioxygène provoque la formation de lacunes, qui facilitent l'adsorption des molécules d'eau à la surface<sup>50</sup>.

D'après la **Figure 4.8 c**, l'activité pour l'OER normalisée par la surface géométrique des surfaces non-activées varie de la façon suivante : (210) > (210) nanostructurée > (111). Cet ordre est maintenu après l'activation électrochimique, cependant, la différence entre Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée' est plus importante, probablement en raison de l'augmentation de la rugosité atomique de cette surface pendant l'activation. La surface 'Ir(210) activée' présente la plus grande activité spécifique pour le dégagement de dioxygène. Comme le souligne le paragraphe précédent, cette surface catalytique est caractérisée par sa grande fraction d'espèces Ir(III) dans les couches à proximité de la surface et à la surface.



**Figure 4. 8.** Activités pour le dégagement de dioxygène à 1,51 V pour les surfaces Ir(hkl) électrochimiquement activées et pour des nanoparticules IrO<sub>2</sub> normalisées par a) la surface géométrique ou b) la coulométrie du pic redox Ir(III)/Ir(IV) et pour les surfaces Ir(hkl) non-activées normalisées par c) la surface géométrique ou d) la coulométrie du pic redox Ir(III)/Ir(IV), avant et après les chronoampérométries. Les barres d'erreur représentent la déviation standard pour trois mesures indépendantes.

Après les chronoampérométries, une chute significative de l'activité pour l'OER est notée sur 'Ir(210) activée'. Cette baisse est moindre pour la surface Ir(111). En accord avec les études précédentes<sup>51</sup>, nos résultats semblent indiquer que la surface la plus active est la moins stable et vice-versa. On note également que la même activité spécifique est atteinte pour les trois surfaces Ir(hkl) après deux heures passées à 1,7 V, quelle que soit l'orientation cristallographique initiale ou la composition chimique après activation électrochimique. Ces résultats ont été confirmés par les mesures réalisées sur les surfaces non-activées (Figure 4.8 c et d).



**Figure 4.9.** Comparaison des activités pour le dégagement de dioxygène à 1,51 V normalisées par a) la surface géométrique et b) la coulométrie du pic redox Ir(III)/Ir(IV), en fonction de la fraction atomique d'Ir(III) (d'après le Tableau 4.3 pour Ir(111), Ir(210) et 'Ir(210) nanostructuré').

En conclusion, ces résultats indiquent une convergence vers un état de surface plus stable mais moins actif qui ne semble dépendre ni de l'arrangement initial des atomes à la surface (orientation cristallographique, proportion d'atomes fortement et faiblement liés), ni de leur état d'oxydation (métalliques ou électrochimiquement activées). En d'autres termes, quelle que soit la structure et la chimie des surfaces catalytiques, elles évoluent toutes vers un état final similaire en termes d'activité électrocatalytique et d'espèces chimiques d'iridium (**Figure 4.9**).

Avec la volonté de généraliser ces résultats, des mesures chronoampérométriques similaires ont également été effectuées sur un catalyseur commercial : des particules IrO<sub>2</sub>. Leur activité pour l'OER n'a pas été significativement affectée par les tests (**Figure 4.8 a et b**). Il en est de même pour leurs morphologies qui restent similaires, comme l'indiquent les images TEM réalisées avant et après les chronoampérométries (**Figure 4.10**). Néanmoins, de la même façon que sur monocristaux, une légère baisse de la quantité d'espèces Ir(III) a été observée après la chronoampérométrie à 1,7 V (**Figure 4.11**).

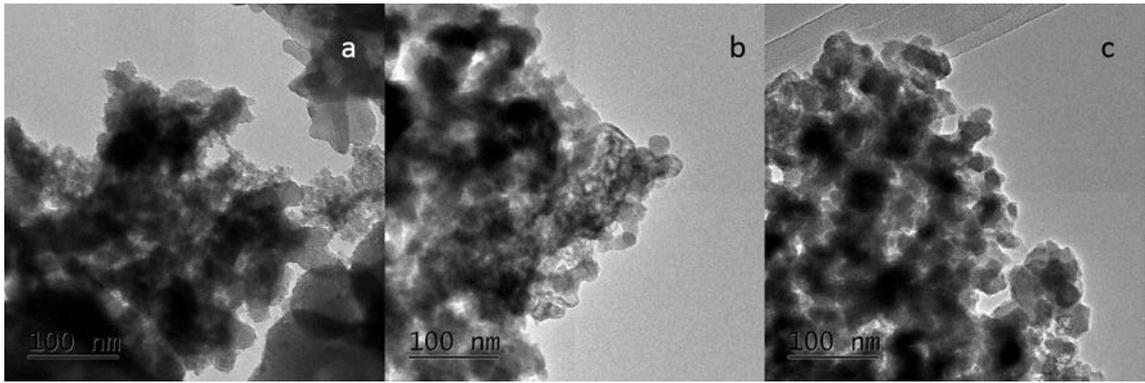


Figure 4. 10. Images TEM du catalyseur commercial IrO<sub>2</sub> réalisées a) avant et après les chronoampérométries à b) 1,6 V et c) 1,7 V.

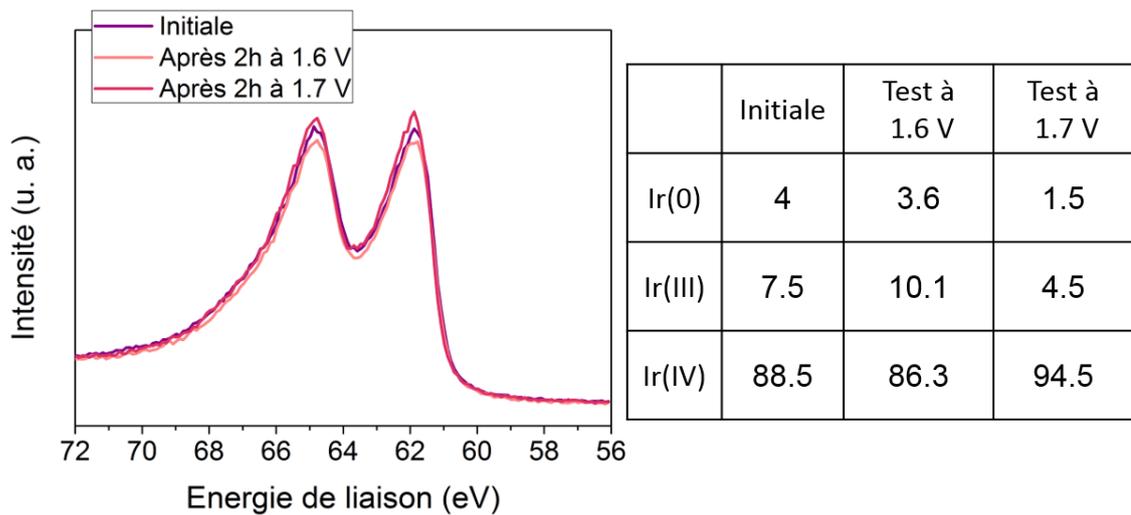


Figure 4. 11. Spectres XPS et pourcentages de Ir(0), Ir(III) et Ir(IV) associés pour le catalyseur commercial IrO<sub>2</sub> avant et après les chronoampérométries à 1,6 et 1,7 V.

#### **Relation composition chimique-activité pour le dégagement de dioxygène**

Finalement, pour lier l'activité pour le dégagement de dioxygène et la composition chimique, nous avons utilisé et adapté la formule semi-quantitative récemment proposée par Claudel *et al.*<sup>36</sup> (**Equation 4.1**) permettant de calculer l'activité spécifique (ou géométrique) intrinsèque pour l'OER de chaque état d'oxydation de l'iridium.

$$100j_{mes} = j(\text{Ir}(0)) \times \%(\text{Ir}(0)) + j(\text{Ir}(\text{III})) \times \%(\text{Ir}(\text{III})) + j(\text{Ir}(\text{IV})) \times \%(\text{Ir}(\text{IV})) \quad (4.1)$$

Où  $j_{mes}$  est l'activité spécifique (ou géométrique) pour l'OER,  $j(\text{Ir}(X))$  est l'activité spécifique (ou géométrique) intrinsèque de l'iridium dans l'état d'oxydation +X et  $\%(\text{Ir}(X))$  est la fraction d'iridium dans l'état d'oxydation +X estimée à partir des *fits* des spectres XPS.

L'Equation 4.1 a été appliquée aux résultats obtenus sur 'Ir(210) activé', avant et après les chronoampérométries à 1,6 et 1,7 V, ce monocristal ayant subi d'importants changements de composition chimique par rapport aux autres surfaces Ir(hkl). En résolvant ce système d'équations, l'activité intrinsèque (spécifique ou géométrique) est obtenue pour chaque degré d'oxydation de l'iridium. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 4.5**. Ces activités intrinsèques pour l'OER suivent la même tendance que celle observée dans la littérature <sup>17,29,42,47,52</sup>, indiquant une plus grande activité pour Ir(III) par rapport à Ir(0) et Ir(IV).

**Tableau 4.5.** Activités intrinsèques pour l'OER des différents degrés d'oxydation obtenues par résolution de l'Equation 4.1.

	mA cm <sup>-2</sup>	%	A C <sup>-1</sup>	%
$j(\text{Ir}(0))$	0,10	10	0,13	23
$j(\text{Ir}(\text{III}))$	0,58	58	0,30	55
$j(\text{Ir}(\text{IV}))$	0,32	32	0,12	22

Pour valider notre approche, nous avons utilisé les activités intrinsèques de chaque degré d'oxydation Ir(+X) (valeurs du **Tableau 4.5**) pour recalculer les activités spécifiques et géométriques des surfaces Ir(111) et 'Ir(210) nanostructurée' activées, avant et après les chronoampérométries à 1,6 et 1,7 V. Les activités, géométriques et spécifiques, calculées et expérimentales sont présentées, respectivement dans les **Tableaux 4.6** et **4.7**. En prenant en compte les incertitudes liées aux *fits* XPS, les résultats obtenus semblent assez cohérents, confirmant ainsi les calculs des activités intrinsèques.

**Tableau 4. 6.** Comparaison des activités géométriques calculées et mesurées normalisées par la surface géométrique pour les surfaces Ir(111) et 'Ir(210) nanostructurée'.

		$j_{cal}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j_{mes}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	Erreur %
Ir(111)	Electrochimiquement activé	0,16	0,15	3 %
	Après chronoampérométrie à 1,6 V	0,15	0,10	30 %
	Après chronoampérométrie à 1,7 V	0,14	0,092	33 %
'Ir(210) nanostructuré'	Electrochimiquement activé	0,29	0,31	4 %
	Après chronoampérométrie à 1,6 V	0,28	0,34	20 %
	Après chronoampérométrie à 1,7 V	0,20	0,20	3 %

**Tableau 4. 7.** Comparaison des activités spécifiques calculées et mesurées pour les surfaces Ir(111) et 'Ir(210) nanostructurée'.

		$j_{cal}$ (A C <sup>-1</sup> )	$j_{mes}$ (A C <sup>-1</sup> )	Erreur %
Ir(111)	Electrochimiquement activé	0,13	0,20	38 %
	Après chronoampérométrie à 1,6 V	0,13	0,14	8 %
	Après chronoampérométrie à 1,7 V	0,13	0,13	5 %
Ir(210) nanostructuré	Electrochimiquement activé	0,15	0,18	19 %
	Après chronoampérométrie à 1,6 V	0,15	0,20	28 %
	Après chronoampérométrie à 1,7 V	0,13	0,16	16 %

### 4.3. Conclusion

Dans ce chapitre, les premières étapes de la formation d'oxyde sur des catalyseurs modèles, une surface compacte Ir(111), une surface ouverte Ir(210) et 'Ir(210) nanostructurée', ont été caractérisées en combinant mesures XPS, AFM/STM et voltampérométries. Par la suite, les changements de compositions chimiques dans les conditions du dégagement de dioxygène ont été étudiés par chronoampérométries à haut potentiel. Les résultats ICP-MS et XPS ont été utilisés pour interpréter les variations d'activité observées. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence d'iridium présent à différents degrés d'oxydation – Ir(0), Ir(III) et Ir(IV) – dans la couche d'oxyhydroxydes formée à la surface de l'électrode. Lors du dégagement de dioxygène, les espèces Ir(III) ont tendance à se dissoudre, menant à la fois à l'enrichissement de la surface en espèces Ir(IV), à la baisse de l'activité pour l'OER, et à la diminution de la surface électrochimiquement active. La même tendance a été observée pour les nanoparticules IrO<sub>2</sub>. Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence que quelle que soit l'orientation cristallographique et la composition chimique initiales des surfaces Ir(hkl), à la fois l'activité pour le dégagement de dioxygène et la proportion des différents degrés d'oxydation présent à la surface de l'iridium, évoluent rapidement vers un état similaire.

# Bibliographie

1. Tunold, R. *et al.* Materials for electrocatalysis of oxygen evolution in PEM water electrolysis cells. (University of Canterbury, New York, NY, USA, 2010).
2. Millet, P. *et al.* Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 4134–4142 (2011).
3. Reier, T., Oezaslan, M. & Strasser, P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials. *ACS Catal.* **2**, 1765–1772 (2012).
4. Hunt, L. B. A history of iridium. *Platin. Met. Rev.* **31**, 32–41 (1987).
5. Chen, S. P. & Voter, A. F. Reconstruction of the (310), (210) and (110) surfaces in fcc metals. *Surf. Sci. Lett.* **244**, L107–L112 (1991).
6. Ermanoski, I., Pelhos, K., Chen, W., Quinton, J. S. & Madey, T. E. Oxygen-induced nano-faceting of Ir(210). *Surf. Sci.* **549**, 1–23 (2004).
7. Ermanoski, I., Kim, C., Kelty, S. P. & Madey, T. E. Atomic structure of O/Ir(210) nanofacets. *Surf. Sci.* **596**, 89–97 (2005).
8. Kaghazchi, P., Jacob, T., Ermanoski, I., Chen, W. & Madey, T. E. First-principles studies on oxygen-induced faceting of Ir(210). *ACS Nano* **2**, 1280–1288 (2008).
9. Soliman, K. A., Simeone, F. C. & Kibler, L. A. Electrochemical behaviour of nano-faceted Ir(210). *Electrochem. commun.* **11**, 31–33 (2009).
10. Kaghazchi, P., Simeone, F. C., Soliman, K. A., Kibler, L. A. & Jacob, T. Bridging the gap between nanoparticles and single crystal surfaces. *Faraday Discuss.* **140**, 69–80 (2008).
11. Soliman, K. A., Kolb, D. M., Kibler, L. A. & Jacob, T. Restructuring of an Ir(210) electrode surface by potential cycling. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 1349–1356 (2014).
12. Motoo, S. & Furuya, N. Electrochemistry of iridium single crystal surfaces. *J. Electroanal. Chem* **197**, 209–218 (1986).
13. Wan, L.-J., Hara, M., Inukai, J. & Itaya, K. *In situ* scanning tunneling microscopy of well-defined Ir(111) surface: high-resolution imaging of adsorbed sulfate. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6978–6983 (1999).

14. Ganassin, A. *et al.* On the pH dependence of the potential of maximum entropy of Ir(111) electrodes. *Sci. Rep.* **7**, (2017).
15. Senna, T., Ikemiya, N. & Ito, M. *In situ* IRAS and STM of adsorbate structures on an Ir(111) electrode in sulfuric acid electrolyte. *J. Electroanal. Chem.* **511**, 115–121 (2001).
16. Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Mingers, A. & Mayrhofer, K. J. J. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1. - Metallic iridium. *J. Electroanal. Chem.* **773**, 69–78 (2016).
17. Gottesfeld, S. & Srinivasan, S. Electrochemical and optical studies of thick oxide layers on iridium and their electrocatalytic activities for the oxygen evolution reaction. *J. Electroanal. Chem.* **86**, 89–104 (1978).
18. Augustynski, J., Koudelka, M., Sanchez, J. & Conway, B. E. ESCA study of the state of iridium and oxygen in electrochemically and thermally formed iridium oxide films. *J. Electroanal. Chem.* **160**, 233–248 (1984).
19. Hall, H. Y. & Sherwood, P. M. A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of the iridium electrode system. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **80**, 135–152 (1984).
20. Mozota, J. & Conway, B. E. Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes-I. Monolayer stage and transition to reversible multilayer oxide film behaviour. *Electrochim. Acta* **28**, 1–8 (1983).
21. Frazer, E. J. & Woods, R. The oxygen evolution reaction on cycled iridium electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **102**, 127–130 (1979).
22. Conway, B. E. & Mozota, J. Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes-II. Conductivity-switched behaviour of thick oxide films. *Electrochim. Acta* **28**, 9–16 (1983).
23. Freakley, S. J., Ruiz-Esquius, J. & Morgan, D. J. The X-ray photoelectron spectra of Ir, IrO<sub>2</sub> and IrCl<sub>3</sub> revisited. *Surf. Interface Anal.* **49**, 794–799 (2017).
24. Pfeifer, V. *et al.* The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2292–2296 (2016).
25. Minguzzi, A. *et al.* Easy accommodation of different oxidation states in Iridium oxide nanoparticles with different hydration degree as water oxidation electrocatalysts. *ACS Catal.* **5**, 5104–5115 (2015).
26. Kötz, R., Lewerenz, H. J., Brüesch, P. & Stucki, S. Oxygen evolution on Ru and Ir

- electrodes. XPS-studies. *J. Electroanal. Chem.* **150**, 209–216 (1983).
27. Geiger, S. *et al.* Activity and stability of electrochemically and thermally treated iridium for the oxygen evolution reaction. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F3132–F3138 (2016).
  28. Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Mingers, A. & Mayrhofer, K. J. J. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. - Electrochemically grown hydrous iridium oxide. *J. Electroanal. Chem.* **774**, 102–110 (2016).
  29. Kötz, R. Anodic iridium oxide films. *J. Electrochem. Soc.* **131**, 72–77 (1984).
  30. Whelan, D. . & Burke, L. D. A voltammetric investigation of the charge storage reactions of hydrous iridium oxide layers. *J. Electroanal. Chem.* **162**, 121–141 (1984).
  31. Minguzzi, A. *et al.* Observing the oxidation state turnover in heterogeneous iridium-based water oxidation catalysts. *Chem. Sci.* **5**, 3591–3597 (2014).
  32. Minguzzi, A. *et al.* Fixed energy X-ray absorption voltammetry. *Anal. Chem.* **85**, 7009–7013 (2013).
  33. Abbott, D. F. *et al.* Iridium oxide for the oxygen evolution reaction: Correlation between particle size, morphology, and the surface hydroxo layer from *operando* XAS. *Chem. Mater.* **28**, 6591–6604 (2016).
  34. Sanchez-Casalongue, H. G. *et al.* *In situ* observation of surface species on iridium oxide nanoparticles during the oxygen evolution reaction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 7169–7172 (2014).
  35. Saveleva, V. A. *et al.* *Operando* evidence for a universal oxygen evolution mechanism on thermal and electrochemical iridium oxides. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3154–3160 (2018).
  36. Claudel, F. *et al.* Degradation mechanisms of oxygen evolution reaction electrocatalysts: a combined identical-location transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study. *ACS Catal.* **9**, 4688–4698 (2019).
  37. Pfeifer, V. *et al.* Reactive oxygen species in iridium-based OER catalysts. *Chem. Sci.* **7**, 6791–6795 (2016).
  38. Bondarenko, A. S. *et al.* The Pt(111)/electrolyte interface under oxygen reduction reaction conditions: An electrochemical impedance spectroscopy study. *Langmuir* **27**, 2058–2066 (2011).
  39. Wang, J. X., Markovic, N. M. & Adzic, R. R. Kinetic analysis of oxygen reduction on

- Pt(111) in acid solutions: intrinsic kinetic parameters and anion adsorption effects. *J. Phys. Chem. B* **108**, 4127–4133 (2004).
40. Stamenkovic, V., Markovic, N. M. & Ross, P. N. Structure-relationships in electrocatalysis: Oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing chloride ions. *J. Electroanal. Chem.* **500**, 44–51 (2001).
  41. Li, T. *et al.* Atomic-scale insights into surface species of electrocatalysts in three dimensions. *Nat. Catal.* **1**, 300–305 (2018).
  42. Kasian, O., Grote, J. P., Geiger, S., Cherevko, S. & Mayrhofer, K. J. J. The common intermediates of oxygen evolution and dissolution reactions during water electrolysis on iridium. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 2488–2491 (2018).
  43. Lettenmeier, P. *et al.* Nanosized IrO<sub>x</sub>-Ir catalyst with relevant activity for anodes of proton exchange membrane electrolysis produced by a cost-effective procedure. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **127**, 1–6 (2015).
  44. Rossmeisl, J., Logadottir, A. & Nørskov, J. K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chem. Phys.* **319**, 178–184 (2005).
  45. Pfeifer, V. *et al.* *In situ* observation of reactive oxygen species forming on oxygen-evolving iridium surfaces. *Chem. Sci.* **8**, 2143–2149 (2017).
  46. Fierro, S., Nagel, T., Baltruschat, H. & Comninellis, C. Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry. *Electrochem. commun.* **9**, 1969–1974 (2007).
  47. Geiger, S. *et al.* The stability number as a metric for electrocatalyst stability benchmarking. *Nat. Catal.* **1**, 508–515 (2018).
  48. Grimaud, A., Dachraoui, W., Duchamp, M., Doublet, M. & Tarascon, J. Activation of surface oxygen sites on an iridium-base model catalyst for the oxygen evolution reaction. **16189**, 1–8 (2017).
  49. Grimaud, A. *et al.* Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. *Nat. Chem.* **9**, 457–465 (2017).
  50. Nong, H. N. *et al.* A unique oxygen ligand environment facilitates water oxidation in hole-doped IrNiO<sub>x</sub> core-shell electrocatalysts. *Nat. Catal.* **1**, 841–851 (2018).
  51. Danilovic, N. *et al.* Activity-stability trends for the oxygen evolution reaction on monometallic oxides in acidic environments. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2474–2478 (2014).

52. Willinger, E., Massué, C., Schlögl, R. & Willinger, M. G. Identifying key structural features of IrO<sub>x</sub> water splitting catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12093–12101 (2017).



# **Chapitre 5 : Optimisation de l'utilisation de l'iridium. Vers la conception de catalyseurs cœur Ni@coquille Ir**

## 5.1. Introduction

La diminution de la quantité de métaux nobles dans les électrolyseurs PEM est un enjeu majeur pour la commercialisation à grande échelle de cette technologie. La très faible disponibilité de l'iridium dans la croûte terrestre, et son coût extrêmement élevé ne permettent pas d'envisager une production à grande échelle d'électrolyseurs PEM à un prix compétitif. Pour diminuer la masse d'iridium utilisée à l'anode, l'une des stratégies envisagées consiste à synthétiser des catalyseurs bimétalliques à base d'iridium et de métaux non-nobles. Cette stratégie s'inspire des recherches sur la réduction de la masse de platine utilisée dans les piles à combustible à membrane échangeuse de proton. Du nickel ou du cobalt sont ajoutés au platine pour la réduction du dioxygène<sup>1-4</sup>. En raison de la contraction du paramètre de maille de platine (« effet de contrainte ») résultant de la formation de l'alliage et d'un effet électronique (« effet ligand ») associé, l'activité spécifique de ces catalyseurs est en moyenne multipliée par 3 par rapport aux traditionnelles nanoparticules de platine.

Plusieurs études récentes ont d'ores et déjà mis en évidence l'intérêt de l'ajout de métaux non-nobles à l'iridium pour électrocatalyser l'OER<sup>5-11</sup>. En particulier, le nickel semble conférer une activité massique et spécifique, respectivement, 1,2 et 3 fois supérieures en moyenne à celles des catalyseurs d'iridium utilisés en référence<sup>5</sup>. Ce chapitre a donc pour objectif d'élaborer des surfaces modèles de catalyseurs cœur Ni@coquille Ir (Ni@Ir) pour améliorer la compréhension des phénomènes à l'origine de cette hausse d'activité. Pour cela, des dépôts d'iridium et de nickel@iridium sont réalisés par pulvérisation cathodique sur des substrats de carbone vitreux. Le principe de la déposition cathodique et les méthodes électrochimiques utilisées sont présentés dans le chapitre II. Pour rappel, les substrats de carbone vitreux, recouvert du dépôt sont montés sur un embout en PTFE. Un joint en viton assure l'étanchéité entre l'embout et le substrat.

La morphologie de ces différents catalyseurs a été caractérisée par AFM. Des analyses XPS ont été réalisées pour quantifier les compositions chimiques de ces surfaces. Les traces de métaux contenus dans les électrolytes après les mesures électrochimiques ont été analysées par ICP-MS. Les détails expérimentaux liés à ces analyses sont également présentés dans le chapitre II.

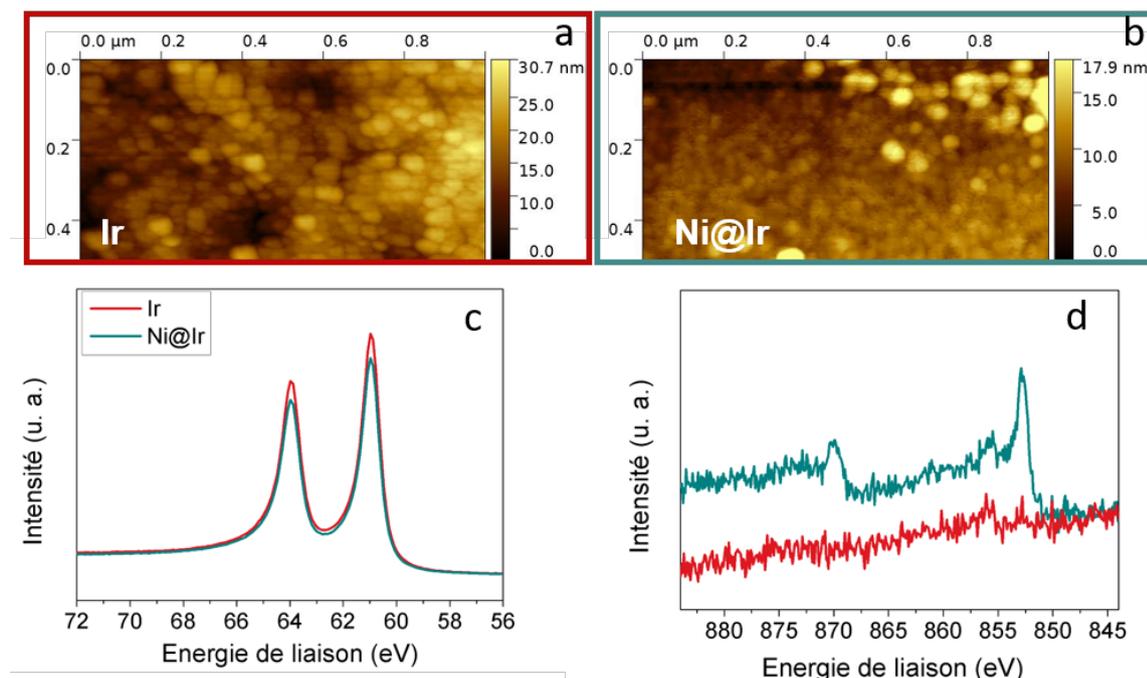
## 5.2. Résultats et discussion

### 5.2.1. Surfaces métalliques

#### 5.2.1.1. Caractérisations des dépôts d'iridium et de Ni@Ir

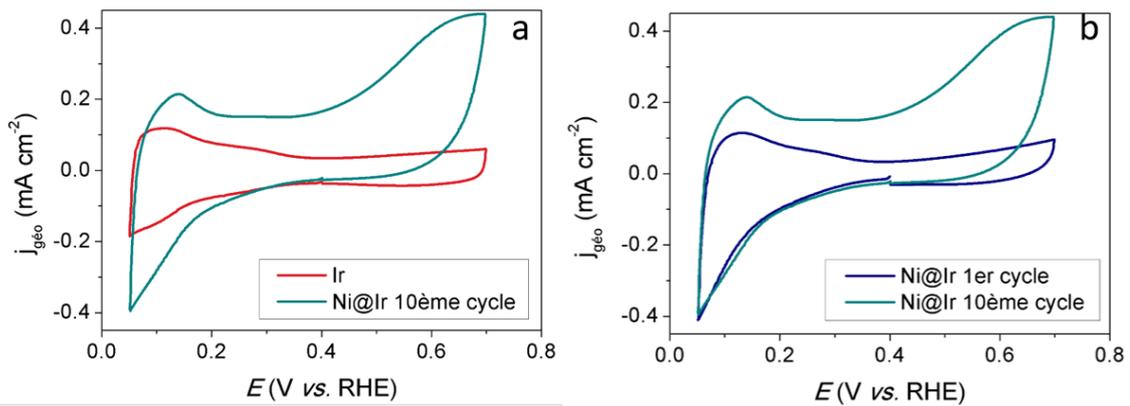
Pour cette étude, deux types de dépôts ont été réalisés. Le premier est un dépôt d'iridium de 10 nm d'épaisseur, soit l'équivalent d'environ 50 couches atomiques. Le second est constitué d'une couche de nickel de 15 nm (environ 86 monocouches) recouvert par 5 nm d'iridium (environ 25 monocouches), noté Ni@Ir. Les dépôts d'iridium seul seront utilisés comme référence par rapport aux dépôts contenant du nickel.

La composition et la morphologie de ces dépôts ont été caractérisées par XPS et AFM. Les images de ces dépôts obtenues par AFM sont présentées **Figure 5.1 a** et **Figure 5.1 b**. Les couches déposées semblent uniformes. On observe la présence de nombreux grains d'environ 30 nm de diamètre. Ces observations sont en accord avec la littérature pour ce type de dépôts <sup>12,13</sup>. En effet, la pulvérisation cathodique permet d'obtenir une couche continue de faible épaisseur grâce à une répartition uniforme et une grande densité de nucléis. Les spectres XPS des niveaux Ir 4f et Ni 2p de ces deux surfaces sont montrés respectivement **Figure 5.1 c** et **Figure 5.1 d**. La **Figure 5.1 c** présente les pics caractéristiques de l'iridium métallique à 60,9 eV et 63,9 eV <sup>14,15</sup>. La **Figure 5.1 d** confirme la présence de nickel avec un pic principal à 854 eV et un second pic à 870 eV <sup>16,17</sup>. La faible intensité des pics Ni 2p par rapport à ceux de l'Ir 4f confirme la présence d'une structure cœur-coquille caractérisée par une couche d'iridium d'environ 5 nm recouvrant les atomes de nickel (en moyenne, moins de 1 % du signal du nickel est détecté à cause de l'adsorption du signal à travers la couche d'iridium).



**Figure 5. 1.** a) et b) images AFM des dépôts d'Ir et de Ni@Ir. c) et d) spectres XPS Ir 4f et Ni 2p des dépôts Ir et Ni@Ir.

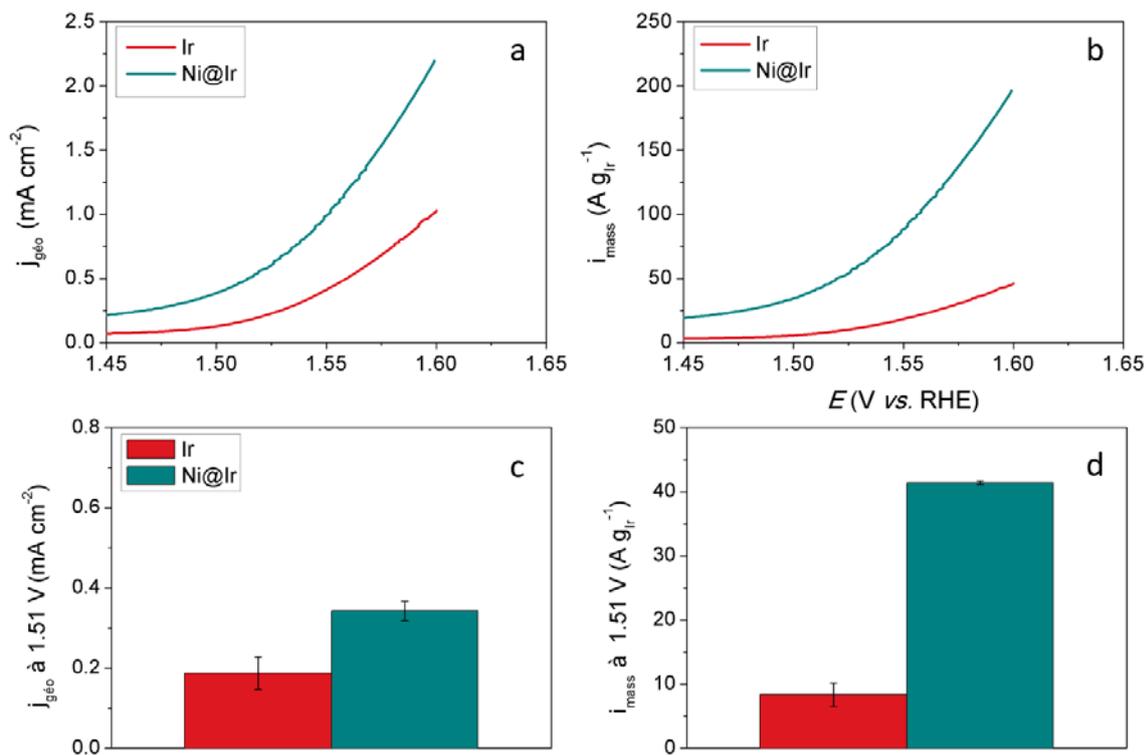
Les voltampérogrammes cycliques des dépôts d'Ir et de Ni@Ir sont présentés **Figure 5.2**. Les caractéristiques associées à l'iridium polycristallin<sup>18-20</sup> sont visibles pour les deux surfaces sur la **Figure 5.2 a**. Entre 0,05 et 0,35 V, on observe les pics d'adsorption/désorption des protons sur la surface et des ions (bi)sulfates, puis entre 0,35 et 0,7 V, la zone dite de double-couche électrochimique. Le voltampérogramme du dépôt d'Ir est stable dans cette gamme de potentiel (**Figure 5.2 b**). En revanche, pour le dépôt Ni@Ir, un pic à 0,6 V croît au fur et à mesure des cycles de potentiel. Le courant dans la zone dite de « double-couche » augmente également, suggérant la dissolution des atomes de nickel présents dans l'électrode<sup>21</sup>. Il se peut que la couche d'iridium ne soit pas parfaitement couvrante ou d'égale épaisseur sur toute la surface d'électrode. Les cycles de potentiel peuvent également induire une mobilité atomique, notamment des atomes d'iridium, qui mettraient en contact le cœur de nickel avec l'électrolyte entraînant sa dissolution progressive. La création d'une couche poreuse pourrait expliquer l'augmentation du courant de double-couche.



**Figure 5. 2.** Voltampérométries dans 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 50 mV s<sup>-1</sup> a) après 10 cycles de contrôle pour les dépôts Ir et Ni@Ir, b) pour le 1<sup>er</sup> et 10<sup>ème</sup> cycles de potentiel sur le dépôt Ni@Ir. Les 1<sup>er</sup> et 10<sup>ème</sup> cycles pour le dépôt d'ir sont identiques.

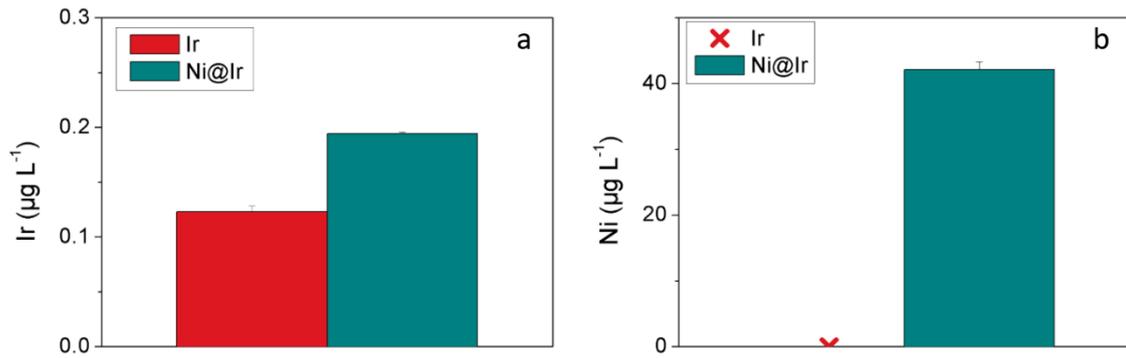
L'activité électrocatalytique de ces deux surfaces pour l'OER a ensuite été mesurée. Les courbes obtenues sont présentées **Figure 5.3 a.** et **Figure 5.3 b.** Les courants normalisés par rapport à la surface géométrique ( $j_{géo}$ ) mesurés sur les dépôts d'iridium (**Figure 5.3. c**) sont très similaires à ceux mesurés sur la surface 'Ir(210) nanostructuré' (Chapitre IV). Le catalyseur Ni@Ir est environ 2 fois plus actif que l'Ir. En normalisant par rapport à la masse d'iridium contenue dans les deux dépôts (**Figure 5.3 b et d**), l'activité du Ni@Ir est multipliée par 4 par rapport à Ir.

Sur les **Figures 5.3. a et b**, la présence d'un courant avant le potentiel thermoneutre ( $E_{th} = 1,48$  V) pour le dépôt de Ni@Ir semble cependant indiquer qu'une réaction se produit, ce qui n'est pas le cas pour le dépôt d'Ir. Özer *et al.*<sup>22</sup> ont réalisé des dépôts de films minces similaires de Ni@Ir par électrodéposition. Ils n'observent cependant pas de différences d'activités entre le catalyseur ne contenant pas de nickel et celui en contenant, probablement en raison d'un dépôt d'iridium recouvrant totalement la couche de nickel. En revanche, Reier *et al.*<sup>23</sup> ont étudié l'impact de la composition initiale en nickel d'un alliage iridium-nickel sur l'activité. Les ordres de grandeur des activités massiques et des activités géométriques entre catalyseurs d'iridium pur et alliages sont similaires à ceux obtenus dans cette étude. Ces résultats tendent à confirmer que les écarts d'activités observés dans notre étude sont majoritairement liés à la dissolution des atomes de nickel et non à la réaction d'OER proprement dite.



**Figure 5. 3.** Courbes de polarisation des catalyseurs Ir et Ni@Ir normalisées a) par rapport à la surface géométrique de l'électrode b) par la masse d'iridium. Courants cinétiques obtenus à 1,51 V sur les catalyseurs Ir et Ni@Ir normalisés c) par rapport à la surface géométrique de l'électrode d) par la masse d'iridium.

Les électrolytes utilisés pour les 10 voltampérométries cycliques de contrôle suivies des mesures d'activité electrocatalytique ont été analysés *a posteriori* par ICP-MS. Les résultats de ces mesures sont présentés **Figure 5.4**. La dissolution de l'iridium est significative pour les deux catalyseurs. L'ordre de grandeur de concentration en Ir est comparable à celui mesuré pour les monocristaux d'iridium (111) et (210) (cf. chapitre IV). Une quantité importante de nickel est également détectée pour le dépôt de Ni@Ir, confirmant la dissolution des couches de Ni situées dans le volume du film mince (environ 25 monocouches de Ni dissoutes).



**Figure 5. 4.** Concentrations mesurées par ICP-MS dans l'électrolyte après 10 voltampérométries cycliques entre 0,05 et 0,7 V et une courbe de polarisation entre 1,2 et 1,6 V en a) iridium et b) nickel.

#### 5.2.1.2. Lavage acide

Afin de savoir si l'augmentation de l'activité électrocatalytique pour le dépôt de Ni@Ir est uniquement liée à la dissolution du nickel, un lessivage à l'acide sulfurique concentré a été réalisé sur les dépôts de Ni@Ir. Ce type d'électrode sera nommée 'Ni@Ir lessivés' par la suite. Ce lessivage consiste à immerger le catalyseur dans 2 M d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  pendant 50 min. Le bain utilisé pour ce traitement est par la suite analysé par ICP-MS. Les résultats sont présentés **Figure 5.5**. La quantité de nickel détectée dans le bain d'acide (environ  $7 \cdot 10^{-8}$  mol de Ni) est équivalente à celle déposée sur l'électrode et en contact avec la solution acide (environ  $8,5 \cdot 10^{-8}$  mol de Ni) ce qui suggère que tout le nickel initialement déposé a été dissout lors du lessivage. Ce traitement acide semble également avoir dissout une partie de l'iridium initialement déposé sur le nickel.

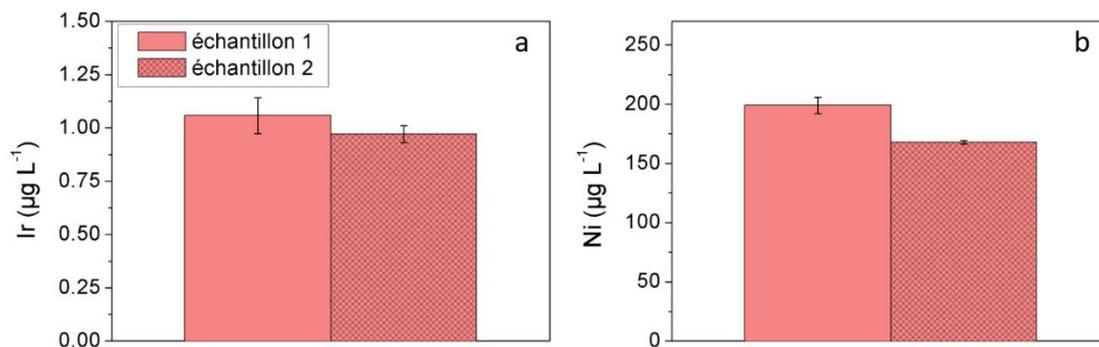


Figure 5. 5. Concentrations en a) iridium et b) nickel dans le bain utilisé pour le lessivage acide pour deux échantillons différents détectées par ICP-MS

L'analyse XPS de la surface de 'Ni@Ir lessivée', présentée **Figure 5.6**, semble confirmer ces résultats. Le spectre du niveau Ir 4f met en évidence la présence d'iridium sous forme métallique tandis que le spectre du niveau Ni 2p indique clairement l'absence de nickel à la surface de cette électrode.

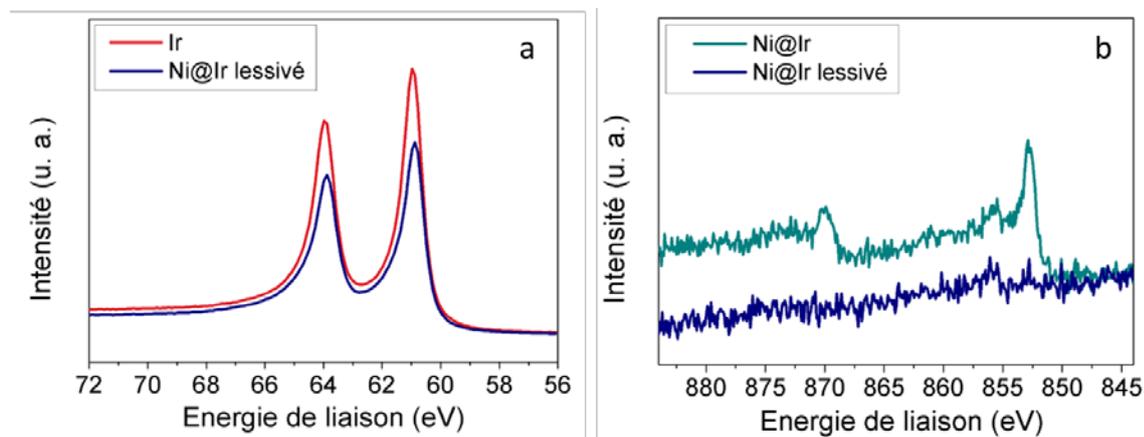
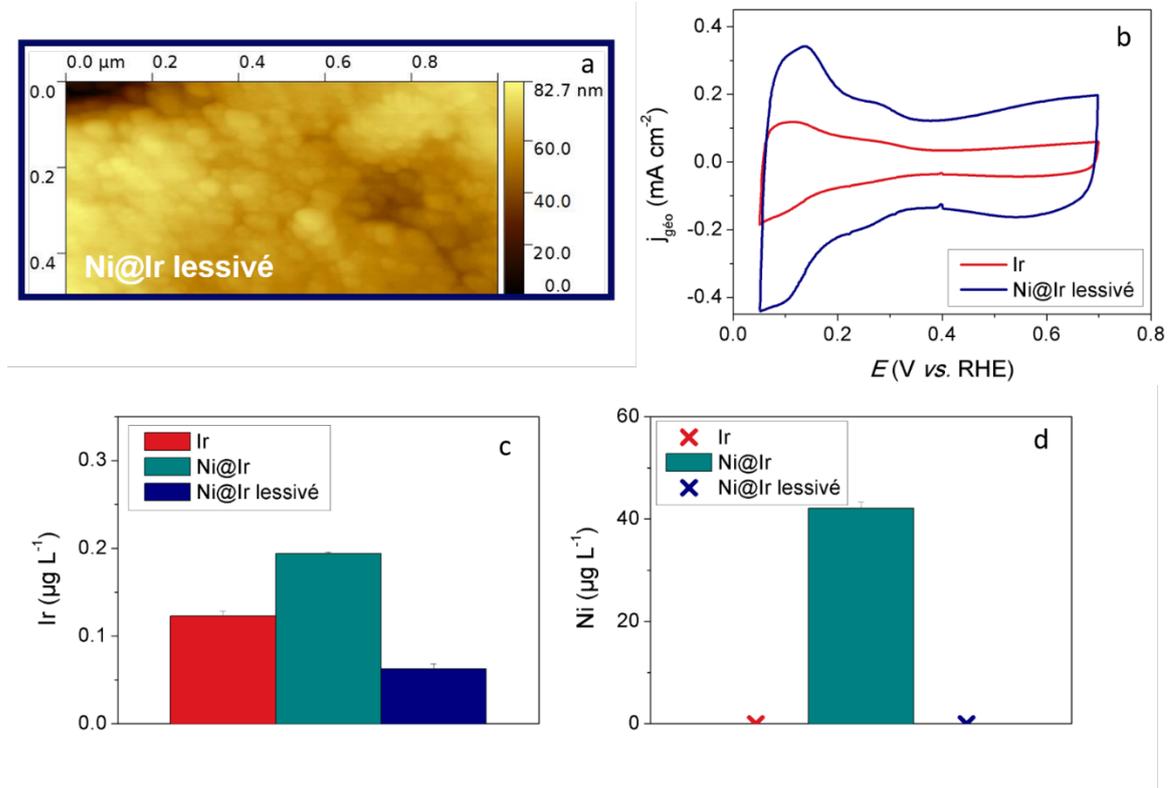


Figure 5. 6. Spectres XPS : a) niveau Ir 4f des dépôts Ir et 'Ni@Ir lessivé' et b) niveau Ni 2p des dépôts Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivé'

La résolution des images AFM de cette surface, **Figure 5.7 a**, ne permet pas de déceler d'importants changements de morphologie du dépôt. Le voltampérogramme cyclique, **Figure 5.7 b**, est similaire à celui de l'Ir, également présenté sur la **Figure 5.7 b** pour

comparaison. Le courant associé à la double-couche électrochimique est cependant 3,5 fois plus important, indiquant la probable formation d'une couche poreuse d'iridium.



**Figure 5. 7.** a) image AFM de la surface 'Ni@Ir lessivé' b) voltampérogramme cycliques des catalyseurs Ir et 'Ni@Ir lessivé' c) concentrations mesurées par ICP-MS en iridium et d) en nickel dans l'électrolyte après mesure de l'activité des catalyseurs Ir, Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivé'.

Après ces caractérisations, l'activité électrocatalytique pour l'OER a été mesurée. Le résultat est reporté **Figure 5.8**. Contrairement à la surface Ni@Ir, seulement un courant très faible est mesuré avant le potentiel thermoneutre. Les activités massiques pour les catalyseurs Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivés' sont relativement similaires pour des potentiels inférieurs à 1,57 V. Au-delà de cette valeur, l'activité pour la surface lessivée est plus faible.

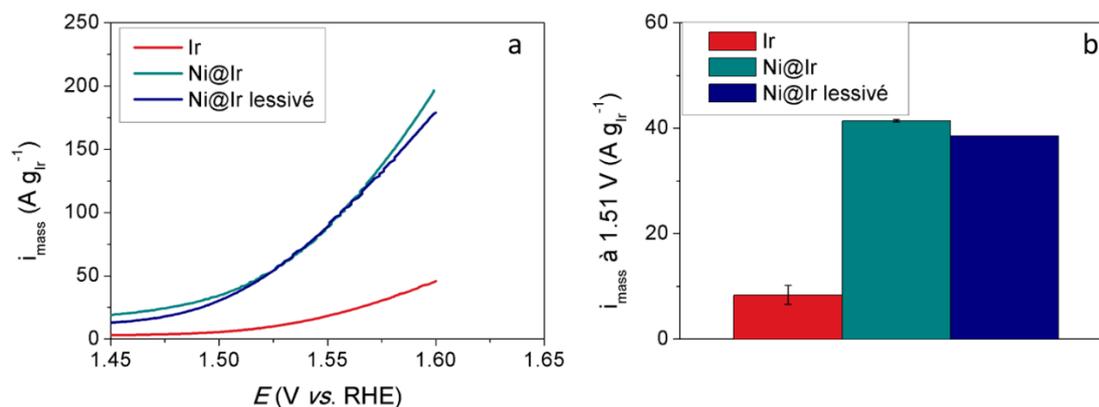


Figure 5. 8.. a) Courbes de polarisation et b) activités massiques des catalyseurs Ir, Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivé'

Enfin, les analyses ICP-MS de l'électrolyte, après mesures de l'activité electrocatalytique sur cette même surface 'Ni@Ir lessivée', présentées **Figure 5.7 c** et **d** ne permettent pas de détecter d'atomes de nickel. Cette information confirme que le nickel présent à la surface a été dissous lors du lessivage acide. L'augmentation de l'activité par rapport à l'iridium métallique est donc vraisemblablement liée à la formation d'une couche poreuse résultant de la dissolution des atomes de nickel initialement présents. Cette hypothèse semble être confirmée par Alia *et al.*<sup>8,24</sup>. Ce groupe a mesuré la surface active de nanofils d'iridium et d'alliages d'iridium nickel et cobalt d'iridium par dépôt de mercure en sous-tension (ou UPD pour *underpotential deposition* en anglais). Grâce à cette technique, ils ont mis en évidence une forte augmentation de la surface active électrochimiquement après lessivage acide de leurs catalyseurs alliés.

## 5.2.2. Surfaces activées

L'ajout de nickel semble être une option intéressante pour réduire la quantité d'iridium. Les activités massiques et géométriques des catalyseurs contenant du nickel sont plus importantes que celles d'iridium. Il semble que la dissolution du nickel en milieu acide conduise à la formation d'une couche poreuse active pour l'OER.

Il a été mis en évidence, à la fois dans la littérature et dans les chapitres précédents, que la formation d'une couche d'oxy-hydroxyde d'iridium permettait d'augmenter significativement l'activité des catalyseurs d'iridium<sup>25-27</sup>. Il semble donc intéressant de combiner activation de l'électrode et ajout de nickel pour augmenter ainsi l'activité OER. L'impact de la formation de cette couche active sur les catalyseurs Ni@Ir et 'Ni@Ir

lessivés' est ainsi étudié. Ces activités sont comparées à celle d'un dépôt d'iridium également activé.

### 5.2.2.1. Analyse des couches d'oxydes formées

De la même manière que pour l'étude des surfaces métalliques, deux types de dépôts sont réalisés sur un substrat en carbone vitreux :

- Dépôts d'iridium de 10 nm d'épaisseur
- Dépôts de nickel de 15 nm recouverts par 5 nm d'iridium.

La moitié des dépôts de Ni@Ir a subi un lessivage de 50 min dans l'acide sulfurique à 2 M.

Ces surfaces sont ensuite activées selon le protocole présenté chapitre II. Après introduction à potentiel contrôlé (0,4 V ici) l'électrode subit 15 cycles en potentiel entre 0,05 et 1,6 V. Le but de cette étape est de former une couche d'oxy-hydroxyde d'iridium électrochimiquement plus active pour l'OER<sup>25-27</sup>.

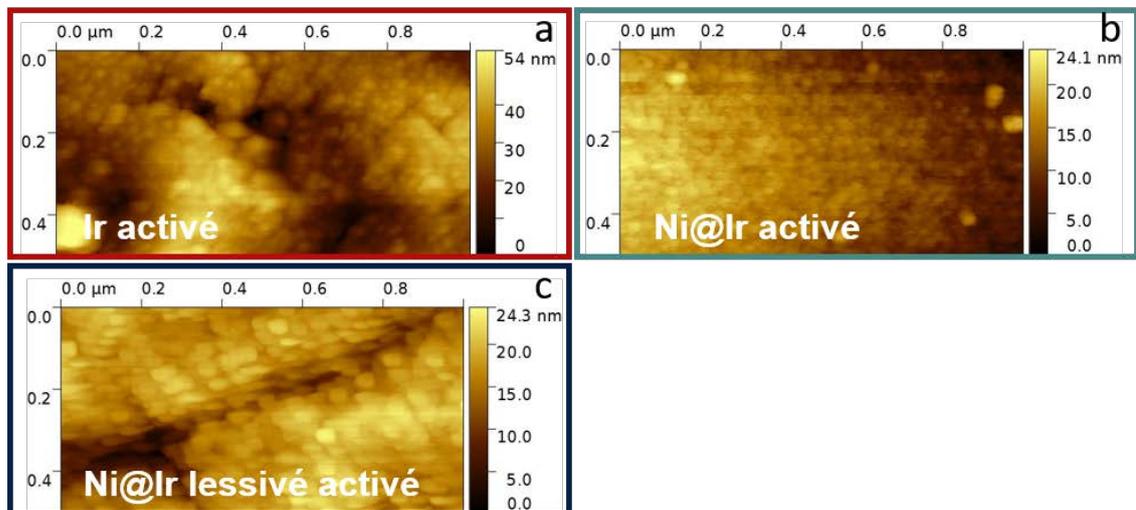


Figure 5. 9. Images AFM des surfaces a) Ir, b) Ni@Ir et c) 'Ni@Ir lessivé' après activation électrochimique.

Après formation de cette couche d'oxy-hydroxydes sur les surfaces d'Ir, Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivée', des images AFM ont été réalisées (Figure 5.9). Ces images sont similaires à celles obtenues sur les surfaces métalliques. Les analyses de rugosité moyenne présentées dans

le **Tableau 5.1** ne permettent pas d'établir un lien clair entre l'activation électrochimique et la rugosité des électrodes à l'échelle de la résolution des images AFM.

**Tableau 5. 1.** Rugosités moyennes extraites des images AFM

Dépôts	Ir	Ni@Ir	'Ni@Ir lessivé'	'Ir activé'	'Ni@Ir activé'	'Ni@Ir lessivé activé'
Rugosité de surface (RMS, nm)	3	4	8	2	10	3

Les spectres XPS mesurés sur ces surfaces activées sont présentés **Figure 5.10**. Sur les spectres du niveau Ni 2p, seulement des pics de très faibles intensités sont visibles. Ce résultat indique que l'étape d'activation électrochimique a engendré une dissolution des atomes de nickel initialement présents dans l'électrode Ni@Ir. Pour confirmer cette hypothèse, des analyses par ICP-MS des électrolytes utilisés lors des étapes d'activation ont été réalisés. Les concentrations obtenues sont reportées **Figure 5.11** et valident ainsi notre affirmation. Ce résultat n'est pas surprenant puisqu'un simple lessivage acide avait conduit au même résultat dans la section précédente. Le nickel est de plus uniquement détecté pour le catalyseur Ni@Ir et non pour les deux autres. On peut d'ailleurs noter que Nong *et al.*<sup>5</sup> utilisent une procédure similaire pour dissoudre le nickel initialement présent dans des catalyseurs Ir-Ni. Ce même groupe a également utilisé cette même technique pour des catalyseurs de Pt-Ni<sup>2</sup>.

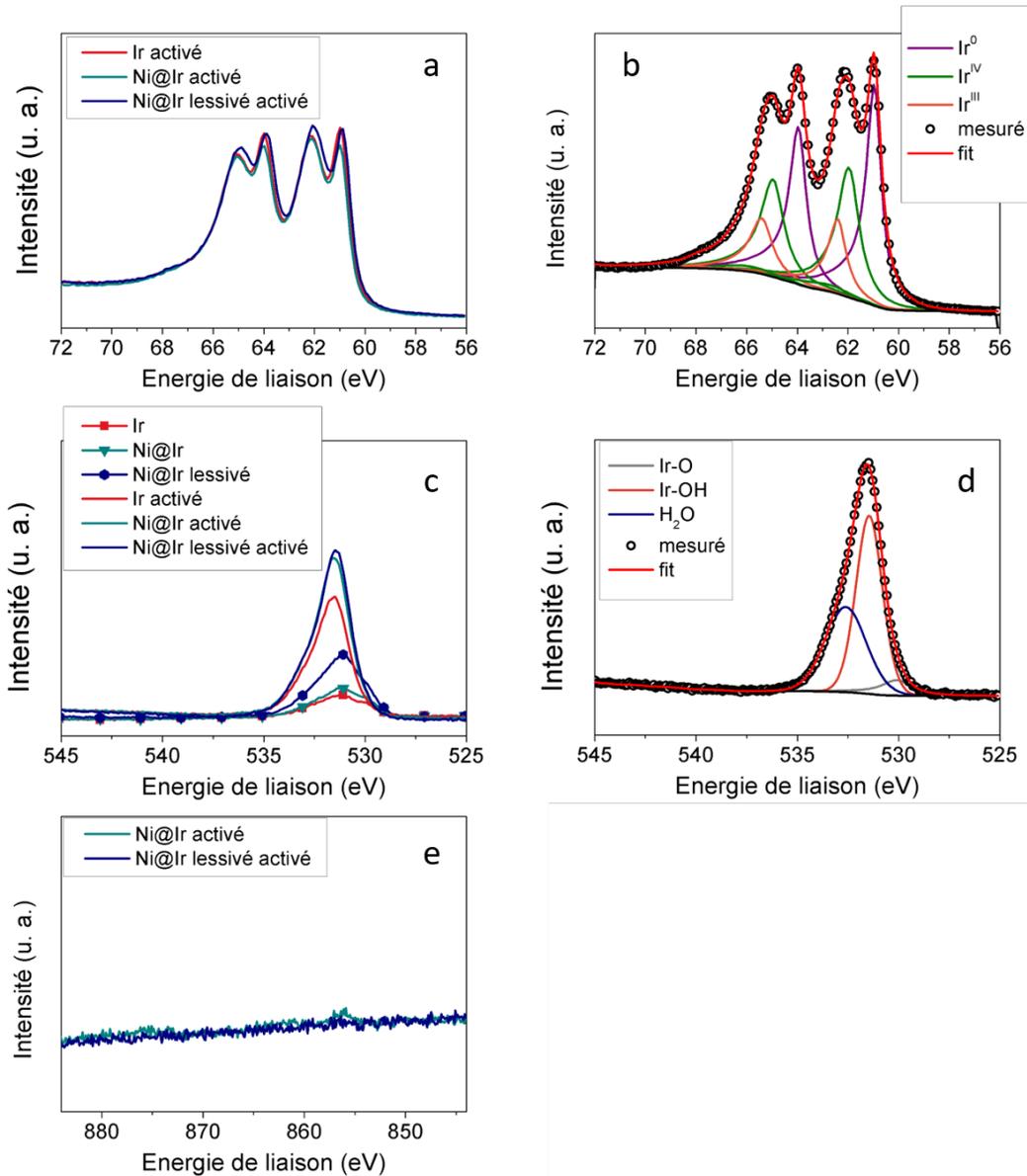


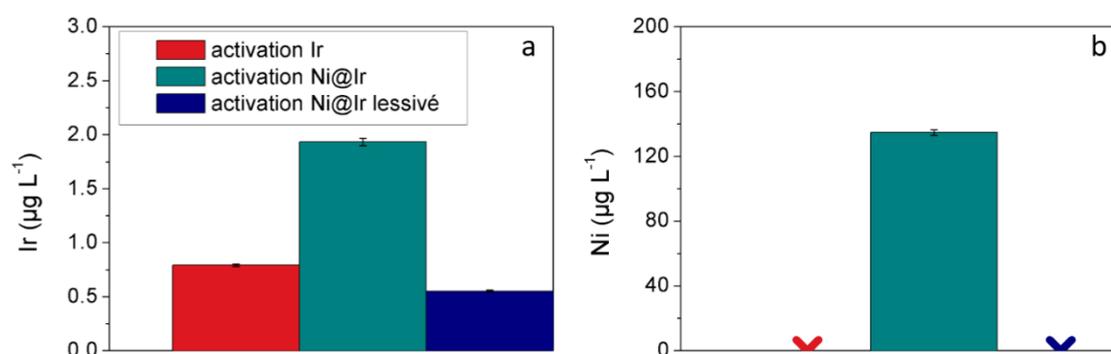
Figure 5. 10. Spectres XPS a) niveau Ir 4f, c) O 1s et e) Ni 2p et exemples de *fits* obtenue pour le niveau b) Ir 4f et d) O 1s.

Les spectres du niveau Ir 4f confirment la formation d'un oxyde identique sur les 3 catalyseurs. Le *fit* proposé Figure 5.10 b indique la présence d'iridium à plusieurs degrés d'oxydation <sup>14,15,28,29</sup> : Ir(0), Ir(III) (et/ou Ir(V)) et Ir(IV). Le degré d'oxydation +V, dont l'énergie de liaison est très proche du degré +III, est compris dans les pics associés ici à Ir(III) <sup>28</sup>. Les proportions des états d'oxydation pour chaque surface sont répertoriées dans le Tableau 5.2. On peut noter que les compositions de ces oxydes sont très similaires à celui formé sur Ir(210) nanostructuré présenté dans le chapitre IV.

**Tableau 5. 2.** Proportions des degrés d'oxydation de l'iridium dans la composition de l'oxy-hydroxyde formé par l'étape d'activation électrochimique

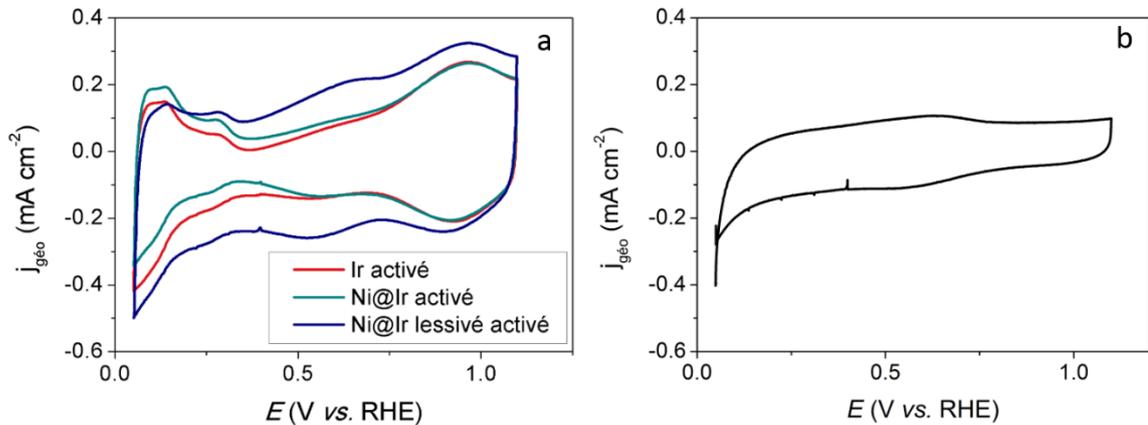
	Ir(0)	Ir(III)	Ir(IV)
'Ir activé'	43 %	17 %	40 %
'Ni@Ir activé'	41 %	16 %	43 %
'Ni@Ir lessivé activé'	41 %	12 %	47 %

Les spectres du niveau O 1s des surfaces activées indiquent également une plus forte proportion d'espèces OH que sur les surfaces métalliques, confirmant la formation d'une couche d'oxy-hydroxyde. Plusieurs mécanismes expliquant la formation de cette couche et incluant une étape de dissolution de l'iridium ont été proposés par différents groupes<sup>19,27,30-33</sup>. Cette dissolution est d'ailleurs visible sur les trois surfaces (**Figure 5.11**).

**Figure 5. 11.** Concentrations a) en iridium et b) en nickel dans l'électrolyte après activation des catalyseurs Ir, Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivé'.

Elle est cependant plus marquée sur le catalyseur Ni@Ir, probablement en raison de la dissolution de la couche de nickel sur laquelle a été déposée la couche d'iridium. Des résultats de dissolution similaires ont été mis en évidence dans la littérature<sup>23</sup>. On note également une quantité de groupe hydroxyles supérieure pour les surfaces après dissolution des atomes de nickel (lessivage acide ou cycles en potentiel). Reier *et al.* et Özer *et al.* observent également ce phénomène<sup>22,23</sup>. Ils attribuent la formation de ces

liaisons hydroxyles à la compensation de la perte des liaisons Ir-Ni, résultant de la dissolution des atomes de nickel.



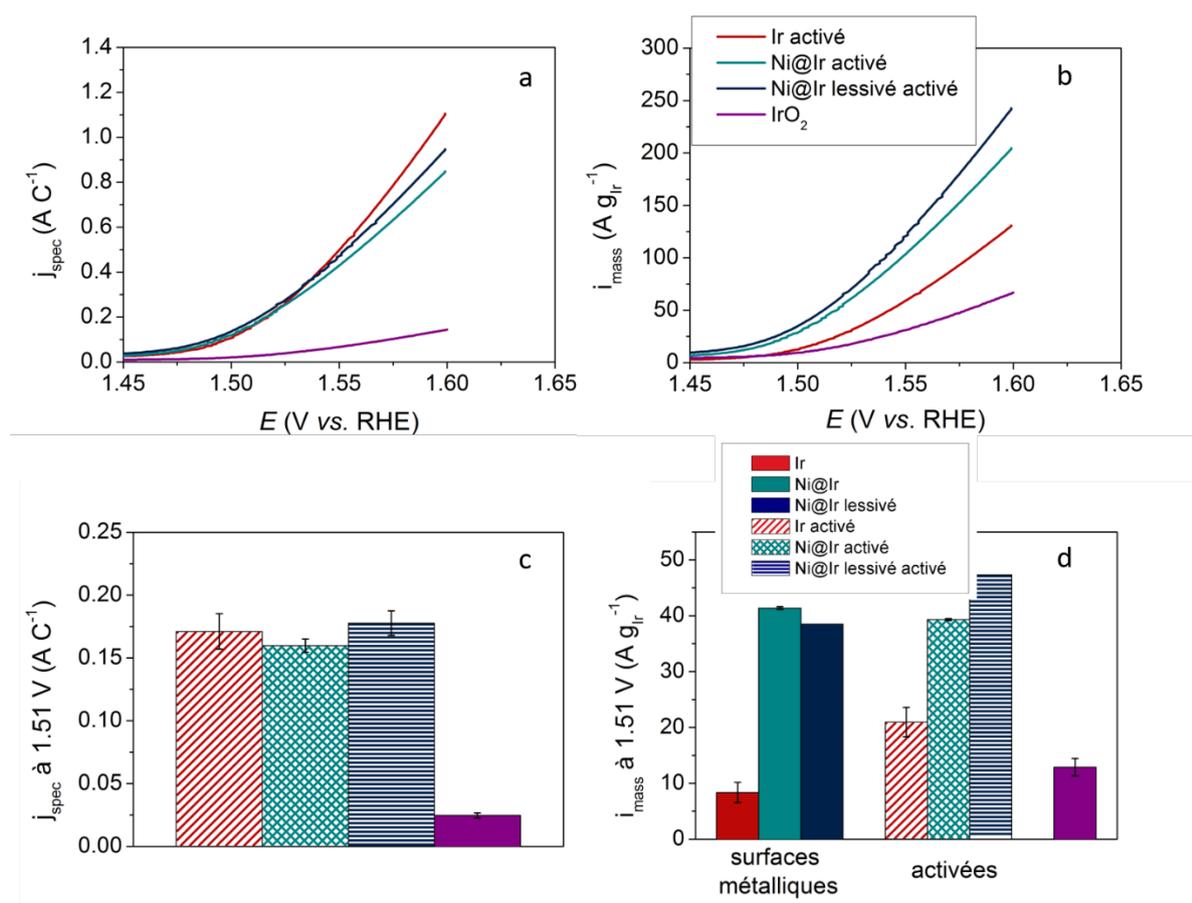
**Figure 5. 12.** Voltampérométries cycliques a) des catalyseurs Ir, Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivé' après activation b) du carbone vitreux utilisé pour les dépôts.

Les voltampérométries cycliques de ces trois surfaces après activation électrochimique sont présentés **Figure 5.12**. Pour les trois catalyseurs, un pic vers 0,9 V est visible. La présence de ce pic, associé à la transition Ir(III)/Ir(IV)<sup>26,27,34,35</sup>, est en accord avec les analyses XPS. Pour la surface 'Ni@Ir lessivée' on note cependant l'apparition d'un pic vers 0,6 V, ce qui n'est pas le cas sur les autres surfaces. Ce pic est probablement dû à l'oxydation du support carboné, comme le montre le voltampérométrie du carbone vitreux utilisé pour les dépôts par pulvérisation cathodique. Il se peut qu'il soit causé par le contact entre l'électrolyte et le support carboné au niveau du joint de maintien de l'électrode. De la même façon que pour les surfaces métalliques, on constate une augmentation du courant associé à la double-couche électrochimique pour la surface 'Ni@Ir lessivée' uniquement, impliquant probablement la formation d'une couche poreuse. Cette augmentation du courant de double-couche n'est pas visible sur le voltampérométrie de la surface Ni@Ir. Il semble donc que la dissolution des atomes de nickel pendant l'étape d'activation ne permette pas d'obtenir une couche d'oxy-hydroxyde d'iridium avec une porosité similaire à celle obtenue par lessivage acide.

## 5.2.2.2. Intérêt pour l'OER

Les mesures d'activité electrocatalytique pour l'OER ont été réalisées pour les trois catalyseurs (Ir, Ni@Ir et 'Ni@Ir lessivé') après activation electrochimique. Les courbes associées et les activités reportées à 1,51 V sont présentées **Figure 5.13**. En moyenne, par rapport aux surfaces métalliques, l'activité normalisée par la surface géométrique des surfaces activées est 1,5 fois plus importante. Ce résultat est en accord avec les tendances observées dans le chapitre IV et la littérature <sup>5,8</sup>.

On peut également remarquer que les courants avant le potentiel thermoneutre sont nuls. Ce résultat semble en accord avec les voltampérogrammes et les analyses ICP-MS : le nickel initialement présent sur la surface Ni@Ir a *a priori* été totalement dissout lors de l'étape d'activation.



**Figure 5.13.** Courbes de polarisation normalisées a) par la surface spécifique b) par la masse d'iridium. Activités c) spécifiques et d) massiques pour le dégagement de dioxygène.

Les normalisations d'activité OER par la masse d'iridium déposée sur l'électrode et l'activité spécifique permettent de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Tout d'abord, l'activité massique accrue souligne l'intérêt des catalyseurs Ni@Ir pour réduire la quantité d'iridium utilisée dans les catalyseurs de PEMWE. L'ordre de grandeur des différences d'activités massiques est similaire aux résultats de la littérature. Les activités spécifiques à 1,51 V sont, quant à elles, très similaires pour les trois catalyseurs. A 1,6 V, on note toutefois une activité spécifique plus importante de 'Ir activé' devant 'Ni@Ir lessivé activé' et 'Ni@Ir activé'. Il faut cependant rappeler que pour le catalyseur 'Ni@Ir lessivé activé', la normalisation prend en compte le pic d'oxydation du support carbone vitreux. Ces résultats, ainsi que le **Tableau 5.3** reportant les surfaces spécifiques des trois catalyseurs, soulignent que la surface supposée active pour l'OER est un peu plus grande pour les surfaces Ni@Ir que pour la surface d'iridium seul. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans la littérature <sup>5,23</sup>.

**Tableau 5. 3.** Surfaces spécifiques moyennes déterminées à partir des voltampérogrammes

Dépôts	'Ir activé'	'Ni@Ir activé'	'Ni@Ir lessivé activé'
Surfaces spécifiques (coulométries du pic Ir(III)/Ir(IV)) (mC)	0,621	1,04	0,900

Ces résultats semblent donc confirmer que le lessivage acide crée une surface plus poreuse, qui sera par la suite oxydée lors de l'étape d'activation électrochimique, conférant alors une activité intéressante pour une quantité d'iridium nettement réduite. Le lessivage acide apparaît ici comme une technique intéressante pour enlever le nickel initialement présent dans l'électrode tout en conservant la structure poreuse induite par ce dernier.

Ce type de lessivage acide ou électrochimique a été très étudié sur les alliages Pt-Co <sup>36,37</sup> et Pt-Ni <sup>2</sup> utilisés pour électrocatalyser la réduction du dioxygène. Il a notamment été montré qu'un traitement acide conduit à la formation d'une surface enrichie en Pt d'épaisseur ca. 0,5-0,75 nm soit 2 à 3 couches atomiques. De façon similaire, un cyclage électrochimique conduit à un enrichissement en Pt de la région d'extrême surface.

Toutefois, dans ce cas précis, l'épaisseur de la coquille en Pt excède très largement le nanomètre <sup>1,36,38</sup> et dépend des bornes en potentiel et du temps de cyclage.

Ces mesures d'activité électrocatalytique ont également été réalisées sur un catalyseur commercial présenté dans le chapitre IV : des nanoparticules d'oxyde d'iridium IrO<sub>2</sub>. La **Figure 5.13** indique une activité spécifique de ce catalyseur commercial inférieure à celles mesurées sur les films minces. L'activité massique est, quant à elle, comparable aux activités massiques obtenues pour les dépôts d'iridium et environ 3 fois plus faible que celles mesurées sur les catalyseurs Ni@Ir. Ces résultats confirment l'intérêt de la présence de la couche de nickel pour augmenter l'activité pour le dégagement de dioxygène.

En résumé, cette augmentation significative d'activité OER sur les catalyseurs Ni@Ir activés est attribuable à plusieurs phénomènes. Comme expliqué précédemment, la dissolution des atomes de nickel semble favoriser la formation de groupement hydroxyles à la surface de l'iridium <sup>7,22,23</sup>. Ces groupements, dont l'énergie de liaison est bien plus faible que celle des liaisons Ir-O, joueraient le rôle d'intermédiaires réactionnels. Ce mécanisme semble être en accord avec les résultats de Geiger *et al.* <sup>32</sup> et de Fierro *et al.* <sup>39</sup> indiquant, grâce à l'utilisation d'atomes d'oxygène marqués, qu'une partie des molécules de dioxygène formées pendant l'OER contient des atomes d'oxygène initialement présents dans la couche d'oxy-hydroxydes. Récemment, ce même groupe a également montré que les liaisons Ir-O, résultant de la déprotonation des liaisons Ir-OH, sont plus courtes sur les catalyseurs cœur@coquilles 'Ni@Ir activés' <sup>40</sup> que sur Ir pur. Ces oxygènes plus électrophiles favoriseraient les cinétiques de l'OER ce qui confirme l'intérêt d'ajouter des métaux non-nobles, en particulier du nickel, dans les catalyseurs à base d'iridium pour créer des surfaces plus actives et surtout diminuer la quantité de métaux nobles utilisés.

### 5.3. Conclusion

Cette étude sur les couches minces de Ni@Ir a permis de mettre en évidence l'intérêt des catalyseurs cœur@coquilles de nickel et d'iridium pour électrocatalyser l'OER. La présence d'une couche de nickel sous une couche de quelques nanomètres d'iridium est bénéfique à l'activité électrocatalytique pour l'OER. Le premier effet identifié est lié à la dissolution des atomes de nickel par lessivage acide, permettant de créer une couche poreuse. La surface électrochimiquement active est alors augmentée, ce qui impacte l'activité massique du catalyseur. D'après les résultats proposés par le groupe de P. Strasser, le second effet semble être dû à la diminution de la taille des liaisons Ir-O, ce qui semble jouer sur l'activité spécifique pour l'OER.

Ces résultats sont très prometteurs pour le développement de catalyseurs plus actifs avec une quantité d'iridium réduite. Des tests de vieillissements sont cependant nécessaires pour comprendre l'évolution de ces catalyseurs après plusieurs heures à haut potentiel. Les premières études sur les nanostructures d'iridium après lessivage acide ont montré une stabilité améliorée par rapport aux nanoparticules d'iridium <sup>6,8</sup>.

# Bibliographie

1. Lopez-Haro, M. *et al.* Atomic-scale structure and composition of Pt<sub>3</sub>Co/C nanocrystallites during real PEMFC operation: A STEM-EELS study. *Appl. Catal. B Environ.* **152–153**, 300–308 (2014).
2. Gan, L., Heggen, M., Rudi, S. & Strasser, P. Core-shell compositional fine structures of dealloyed Pt<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> nanoparticles and their impact on oxygen reduction catalysis. *Nano Lett.* **12**, 5423–5430 (2012).
3. Dubau, L. *et al.* Tuning the performance and the stability of porous hollow PtNi/C nanostructures for the oxygen reduction reaction. *ACS Catal.* **5**, 5333–5341 (2015).
4. Asset, T. *et al.* Structure–activity relationships for the oxygen reduction reaction in porous hollow PtNi/C nanoparticles. *ChemElectroChem* **3**, 1591–1600 (2016).
5. Nong, H. N., Gan, L., Willinger, E., Teschner, D. & Strasser, P. IrO<sub>x</sub> core-shell nanocatalysts for cost- and energy-efficient electrochemical water splitting. *Chem. Sci.* **5**, 2955–2963 (2014).
6. Lim, J. *et al.* Shaped Ir-Ni bimetallic nanoparticles for minimizing Ir utilization in oxygen evolution reaction. *Chem. Commun.* **52**, 5641–5644 (2016).
7. Godínez-Salomón, F. *et al.* Self-supported hydrous Iridium-Nickel oxide two-dimensional Nanoframes for high activity oxygen evolution electrocatalysts. *ACS Catal.* **8**, 10498–10520 (2018).
8. Alia, S. M., Shulda, S., Ngo, C., Pylypenko, S. & Pivovar, B. S. Iridium-based nanowires as highly active, oxygen evolution reaction electrocatalysts. *ACS Catal.* **8**, 2111–2120 (2018).
9. Marshall, A. T., Sunde, S., Tsytkin, M. & Tunold, R. Performance of a PEM water electrolysis cell using Ir<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>Ta<sub>z</sub>O<sub>2</sub> electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2320–2324 (2007).
10. Roller, J. M. *et al.* Oxygen evolution during water electrolysis from thin films using bimetallic oxides of Ir-Pt and Ir-Ru. *J. Electrochem. Soc.* **160**, F716–F730 (2013).
11. Kim, Y. T. *et al.* Balancing activity, stability and conductivity of nanoporous core-shell iridium/iridium oxide oxygen evolution catalysts. *Nat. Commun.* **8**, 1–8 (2017).
12. Trotochaud, L., Ranney, J. K., Williams, K. N. & Boettcher, S. W. Solution-cast metal oxide thin film electrocatalysts for oxygen evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17253–

- 17261 (2012).
13. Lugscheider, E., Barimani, C., Wolff, C., Guerreiro, S. & Doepper, G. Comparison of the structure of PVD-thin films deposited with different deposition energies. *Surf. Coatings Technol.* **86–87**, 177–183 (1996).
  14. Freakley, S. J., Ruiz-Esquius, J. & Morgan, D. J. The X-ray photoelectron spectra of Ir, IrO<sub>2</sub> and IrCl<sub>3</sub> revisited. *Surf. Interface Anal.* **49**, 794–799 (2017).
  15. Pfeifer, V. *et al.* The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2292–2296 (2016).
  16. Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. C. & McIntyre, N. S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surf. Sci.* **600**, 1771–1779 (2006).
  17. Nesbitt, H. W., Legrand, D. & Bancroft, G. M. Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators. *Phys. Chem. Miner.* **27**, 357–366 (2000).
  18. Reier, T., Oezaslan, M. & Strasser, P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials. *ACS Catal.* **2**, 1765–1772 (2012).
  19. Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Mingers, A. & Mayrhofer, K. J. J. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1. - Metallic iridium. *J. Electroanal. Chem.* **773**, 69–78 (2016).
  20. Mozota, J. & Conway, B. E. Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes-I. Monolayer stage and transition to reversible multilayer oxide film behaviour. *Electrochim. Acta* **28**, 1–8 (1983).
  21. Beverskog, B. & Puigdomenech, I. *Revised Pourbaix Diagrams for Nickel at 25°C–300°C.* *Corrosion Science* **39**, (1997).
  22. Özer, E. *et al.* Ir-Ni bimetallic OER catalysts prepared by controlled Ni electrodeposition on Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ir(111). *Surfaces* **1**, 165–186 (2018).
  23. Reier, T. *et al.* Molecular insight in structure and activity of highly efficient, low-Ir Ir-Ni oxide catalysts for electrochemical water splitting (OER). *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 13031–13040 (2015).
  24. Alia, S. M., Hurst, K. E., Kocha, S. S. & Pivovar, B. S. Mercury underpotential deposition to determine iridium and iridium oxide electrochemical surface areas. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F3051–F3056 (2016).

25. Pfeifer, V. *et al.* Reactive oxygen species in iridium-based OER catalysts. *Chem. Sci.* **7**, 6791–6795 (2016).
26. Minguzzi, A. *et al.* Observing the oxidation state turnover in heterogeneous iridium-based water oxidation catalysts. *Chem. Sci.* **5**, 3591–3597 (2014).
27. Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Mingers, A. & Mayrhofer, K. J. J. Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. - Electrochemically grown hydrous iridium oxide. *J. Electroanal. Chem.* **774**, 102–110 (2016).
28. Minguzzi, A. *et al.* Easy accommodation of different oxidation states in Iridium oxide nanoparticles with different hydration degree as water oxidation electrocatalysts. *ACS Catal.* **5**, 5104–5115 (2015).
29. Minguzzi, A. *et al.* Fixed energy X-ray absorption voltammetry. *Anal. Chem.* **85**, 7009–7013 (2013).
30. Kasian, O., Geiger, S., Mayrhofer, K. J. J. & Cherevko, S. Electrochemical on-line ICP-MS in electrocatalysis research. *Chem. Rec.* **18**, 1–14 (2018).
31. Kasian, O., Grote, J. P., Geiger, S., Cherevko, S. & Mayrhofer, K. J. J. The common intermediates of oxygen evolution and dissolution reactions during water electrolysis on iridium. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 2488–2491 (2018).
32. Geiger, S. *et al.* The stability number as a metric for electrocatalyst stability benchmarking. *Nat. Catal.* **1**, 508–515 (2018).
33. Jovanovič, P. *et al.* Electrochemical dissolution of iridium and iridium oxide particles in acidic media: transmission electron microscopy, electrochemical flow cell coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry, and X-ray absorption spectroscopy study. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12837–12846 (2017).
34. Pfeifer, V. *et al.* *In situ* observation of reactive oxygen species forming on oxygen-evolving iridium surfaces. *Chem. Sci.* **8**, 2143–2149 (2017).
35. Geiger, S. *et al.* Activity and stability of electrochemically and thermally treated iridium for the oxygen evolution reaction. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F3132–F3138 (2016).
36. Carlton, C. E., Chen, S., Ferreira, P. J., Allard, L. F. & Shao-Horn, Y. Sub-nanometer-resolution elemental mapping of 'Pt<sub>3</sub>Co' nanoparticle catalyst degradation in proton-exchange membrane fuel cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 161–166 (2012).
37. Durst, J. *et al.* Reversibility of Pt-skin and Pt-skeleton nanostructures in acidic media. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 434–439 (2014).

38. Dubau, L. *et al.* Durability of Pt<sub>3</sub>Co/C cathodes in a 16 cell PEMFC stack: Macro/microstructural changes and degradation mechanisms. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B1887 (2010).
39. Fierro, S., Nagel, T., Baltruschat, H. & Comninellis, C. Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry. *Electrochem. commun.* **9**, 1969–1974 (2007).
40. Nong, H. N. *et al.* A unique oxygen ligand environment facilitates water oxidation in hole-doped IrNiO<sub>x</sub> core–shell electrocatalysts. *Nat. Catal.* **1**, 841–851 (2018).



# Conclusion et perspectives

Pour répondre aux enjeux écologiques actuels et aux menaces liées au changement climatique, la réduction drastique des émissions de gaz à effet de serre est essentielle. Face à cette urgence, en 2015, 195 pays ont signé les accords de Paris (COP 21). Ces pays se sont engagés ainsi à limiter l'augmentation de la température moyenne d'ici la fin du siècle à 2°C. Pour respecter cet accord, plusieurs voies sont envisagées, dont le développement de l'économie de l'hydrogène. L'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique peut être essentielle à la fois pour réduire l'utilisation d'énergies fossiles et pour favoriser le développement des énergies renouvelables. Cependant, pour que l'usage de l'hydrogène soit vertueux, il est impératif de rendre sa production peu polluante. La majeure partie de la production de dihydrogène étant aujourd'hui réalisée à partir du vaporeformage d'hydrocarbures, plusieurs technologies sont actuellement envisagées pour se substituer à cette dernière. L'électrolyse de l'eau est considérée comme l'une des plus prometteuses. En particulier, les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons, capables d'accepter une forte variation de courant, compacts et ne nécessitant que peu d'entretien, sont relativement intéressants. Il est néanmoins indispensable de fiabiliser cette technologie, à la fois du point de vue des performances électrocatalytiques que de la stabilité, avant de pouvoir la commercialiser.

Une partie des recherches se concentre aujourd'hui sur l'anode de ce système. En effet, de nombreuses améliorations doivent être réalisées, en particulier au niveau de la couche catalytique anodique. Les matériaux implémentés doivent être résistants aux conditions acide et oxydante imposées par l'utilisation de la membrane polymère et des potentiels de fonctionnement. De plus, la réaction anodique, le dégagement de dioxygène, ou *OER* pour *Oxygen Evolution Reaction*, est cinétiquement lente. Ces conditions justifient alors l'utilisation de l'iridium comme électrocatalyseur anodique. La disponibilité géologique de ce métal dans la croûte Terrestre est cependant faible, ce qui implique un coût très élevé. Afin de réduire ces coûts, une baisse importante de la quantité d'iridium présente à l'anode est essentielle. Le design et la synthèse de nouveaux catalyseurs est alors un prérequis pour le développement de cette technologie d'électrolyseurs. Pour faciliter cette étape, la compréhension des mécanismes de dégagement de dioxygène et de dégradations de la couche

catalytique anodique présente un fort intérêt. Ce travail de thèse a permis d'étudier différentes surfaces modèles d'iridium pour le dégagement de dioxygène.

Dans un premier temps, une surface modèle compacte, l'Ir(111) a été étudiée par EIS (Spectroscopie d'impédance électrochimique) conventionnelle avant et dans le domaine de potentiels de l'OER. Confrontés à certaines limitations de l'EIS, en particulier la nécessité d'atteindre un état stationnaire, une technique dynamique, appelée DEIS pour *Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy* a été utilisée. Afin de valider les résultats donnés par cette technique innovante, des caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle et dynamique ont été réalisées sur une surface monocristalline Ir(111) avant et après activation électrochimique, *i.e.* formation d'une couche d'oxy-hydroxydes plus active pour le dégagement de dioxygène, dans la région de potentiel inférieurs au début de l'OER (< 1,45 V). Ces deux techniques ont fourni des résultats similaires, confirmant ainsi l'intérêt et la fiabilité de l'EIS. Le gain de temps permis par cette dernière est, de plus, un avantage non-négligeable. Cette comparaison entre DEIS et EIS a été poursuivie pour des potentiels où le dégagement de dioxygène est possible (> 1,45 V). Les résultats de ces expériences réalisées à la fois sur Ir(111) et Ir(111) électrochimiquement activé ont mis en évidence l'intérêt de la DEIS par rapport à l'EIS. Les changements structuraux, tels que la rugosification de la surface, et chimiques, oxydation et dissolution des atomes de la surface et proche surface, qui ont lieu aux potentiels de l'OER, ont pu être minimisés par l'utilisation de la DEIS. Cette technique a également permis d'enregistrer les phénomènes se produisant à l'interface électrode-électrolyte. La durée d'acquisition réduite a également permis d'éviter tout effet lié à la présence de bulles de dioxygène à la surface de l'électrode. Le même protocole, appliqué à des nanoparticules d'iridium supportées sur un carbone de grande surface spécifique, catalyseurs pouvant être concrètement utilisés à l'anode d'un électrolyseur PEM (à membrane échangeuse de protons), a tout d'abord aidé à valider nos résultats sur un catalyseur plus proche de l'application. Enfin la précision de cette technique a été confirmée par la mesure des pentes de Tafel par courbes de polarisation.

Après ces premiers résultats encourageants, une surface compacte, Ir(111), une surface ouverte, Ir(210), et une surface reconstruite, 'Ir(210) nanostructurée', ont été caractérisées par différentes techniques. Dans un premier temps, la morphologie des surfaces après recuit a été caractérisée par microscopie à champ proche (AFM), microscopie par effet tunnel (STM) et voltampérométrie cyclique. Ces surfaces ont

ensuite subi une étape d'activation électrochimique. Les mesures par AFM et spectrométrie d'absorption X (XPS), corrélées aux voltampérogrammes ont mis en évidence plusieurs phénomènes. Tout d'abord, une légère rugosification atomique des trois surfaces a été observée, en particulier pour le monocristal 'Ir(210) nanostructuré', qui présente une augmentation de la taille des agglomérats d'iridium non-négligeable. L'analyse XPS a mis en évidence que la couche d'oxy-hydroxydes formée lors de l'activation électrochimique présente des compositions chimiques variées, qui dépendent de l'orientation cristallographique (*i.e.* de la structure) de chaque surface modèle. Pour améliorer la compréhension des phénomènes se produisant à la surface de l'électrode pendant le dégagement de dioxygène, des chronoampérométries de 2 heures ont été réalisées à haut potentiel (1,6 V et 1,7 V), à la fois sur les surfaces non-activées et les surfaces activées. Les caractérisations XPS et les mesures de quantité d'iridium dissout lors de ces tests, réalisées par spectrométrie de masse à couplage inductif (ICP-MS), ont permis de quantifier les changements observés en voltampérométrie cyclique. Les chronoampérométries ont montré une propension à la dissolution des espèces Ir(III) initialement formées pendant l'activation des surfaces. Cette dissolution s'accompagne d'une augmentation de la fraction d'espèces Ir(IV) présentes à la surface de l'électrode et de la diminution de la surface électroactive. Une baisse de l'activité électrocatalytique est également notée. Cette tendance semble être vérifiée sur un catalyseur commercial, IrO<sub>2</sub>. Enfin, quel que soit l'état de surface (structure et composition chimique) initial, il évolue vers un état similaire pour les trois monocristaux.

Enfin, face aux problèmes de coûts liés à l'utilisation de l'iridium, l'ajout d'un métal non-noble au catalyseur anodique semble être bénéfique pour maintenir une activité catalytique et une durabilité intéressante. En particulier, plusieurs études indiquent que la présence de nickel serait favorable pour l'activité OER initiale. Dans ce contexte, l'étude de surfaces modèles cœur@coquille de Ni@Ir a été réalisée. Des couches minces d'iridium et de nickel recouvertes par une couche d'iridium ont été déposées par pulvérisation cathodique. Les caractérisations de ces dépôts en couche mince par AFM et XPS ont mis en évidence une morphologie granuleuse et l'obtention de couches denses de quelques nanomètres d'épaisseur. Les mesures électrochimiques et la quantification de la quantité d'iridium par ICP-MS, ont montré les bénéfices de la présence de nickel sous la couche d'iridium, en particulier pour l'activité pour l'OER. Face à l'instabilité du nickel en milieu acide, un lessivage acide a été effectué. Cette étape de lessivage semble avoir contribué à la formation d'une couche poreuse essentiellement formée d'atomes d'iridium. L'activation électrochimique, par cycles de potentiel, de cette couche poreuse, a permis de former une couche d'oxy-hydroxydes

d'iridium très active pour le dégagement de dioxygène. L'augmentation d'activité de cette couche poreuse est attribuée, dans la littérature, à une plus grande facilité pour former des liaisons avec des groupements hydroxyles, favorisant ainsi le dégagement de dioxygène.

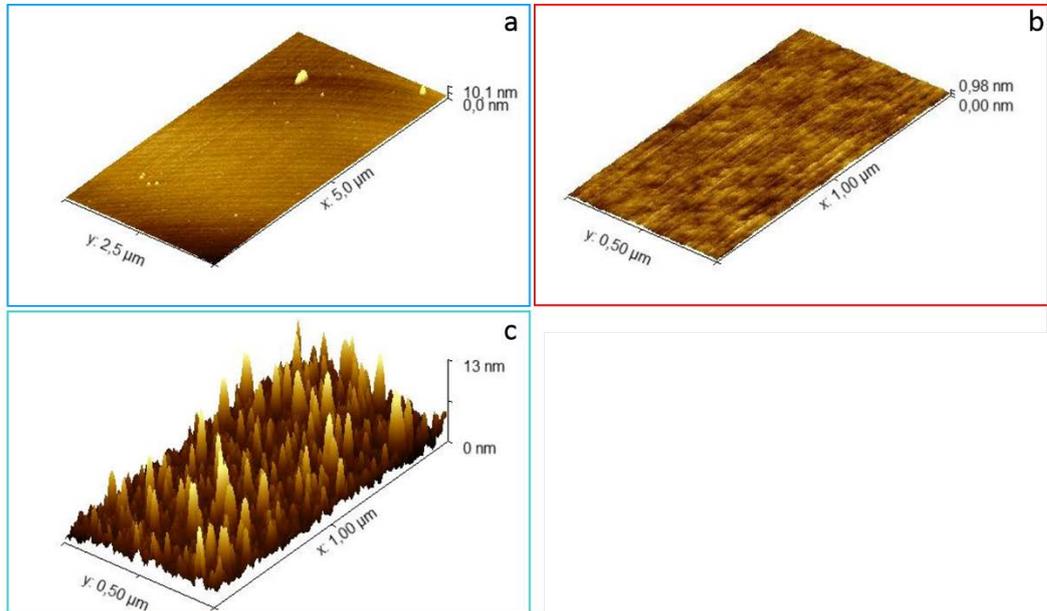
Cette thèse sur les surfaces modèles d'iridium pour le dégagement de l'oxygène pour les électrolyseurs PEM a permis de mettre en lumière le mécanisme des premières étapes d'oxydation de ces surfaces et de dégager des relations entre structure, composition chimique, activité électrocatalytique pour le dégagement du dioxygène et la stabilité de ces surfaces après quelques heures à haut potentiel (>1,5 V). Bien que certains tests réalisés sur ces surfaces modèles aient aussi été appliqués à des catalyseurs envisagés pour l'application directe en électrolyseur PEM, cette étude nécessite d'être approfondie et soulève quelques perspectives :

1. Afin d'obtenir plus d'informations sur les mécanismes réactionnels mis en jeu pendant l'OER, l'oxydation et la dissolution de la surface d'iridium et les changements structuraux subséquents, les caractérisations DEIS pourraient être effectuées dans une gamme de fréquences plus faible et à des potentiels supérieurs à 1,6 V. Ces expériences pourraient être répétées sur différents catalyseurs à base d'iridium de grande surface spécifiques, tels que des nanoparticules d'iridium, des alliages à base d'iridium et de métaux non-nobles ou encore des surfaces nanostructurées de différentes formes.
2. Pour aller plus loin et compléter l'analyse des surfaces monocristallines d'iridium, il serait intéressant de former des couches d'« oxydes thermiques » sur surface Ir(hkl). Différentes températures et conditions de refroidissement pourraient être testées. L'influence de la cristallinité de l'oxyde, couplée à l'orientation de surfaces, pourrait alors être étudiée. Ces résultats permettraient également d'améliorer la relation activité-structure-composition chimique présentée dans le chapitre IV.
3. Aussi, l'étude préliminaire sur surfaces modèles reproduisant les particules cœur@coquille Ni@Ir a permis de montrer la formation de porosité dans ces systèmes. Les résultats de ce chapitre amènent donc un regard nouveau sur

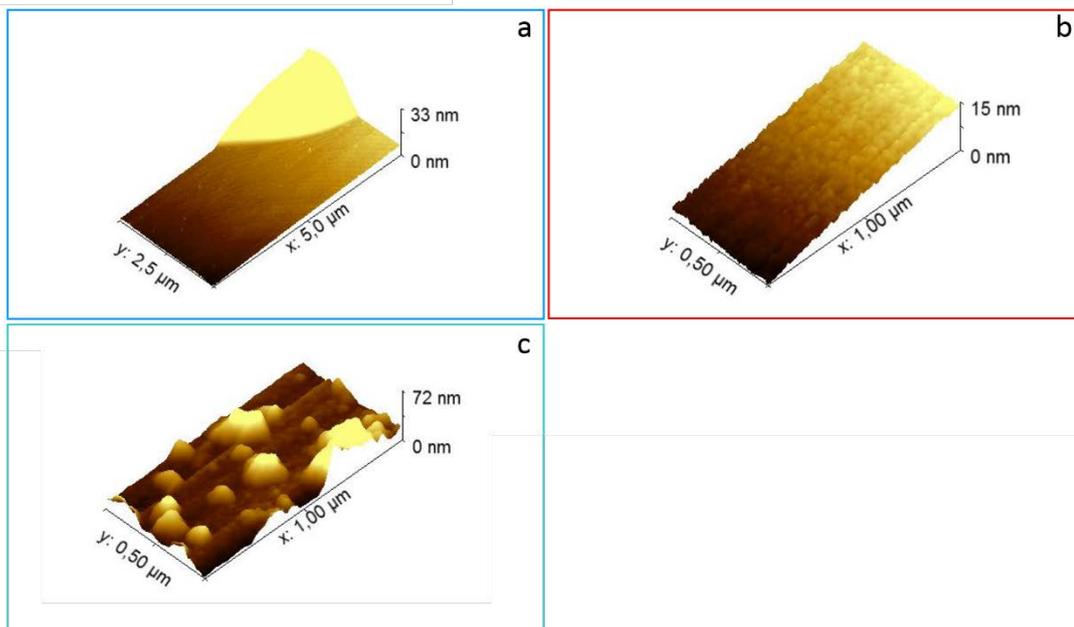
l'augmentation d'activité électrocatalytique observée pour ce type d'architecture. Avant de transposer ces résultats à des catalyseurs pouvant être implémentés en électrolyseur PEM, une étude approfondie de la stabilité à long terme de ces couches minces semble toutefois être un point central.

4. Enfin, des tests en électrolyseurs PEM de matériaux, à la fois d'iridium pur avec des structures définies et de Ni@Ir, devraient être réalisés, les conditions expérimentales et mécanismes mis en jeu en cellule électrochimique à électrolyte liquide et dans des systèmes réels n'étant pas les mêmes. En effet, bien que les tests réalisés en électrolyte liquide soient efficaces pour discriminer les catalyseurs, de nombreuses différences persistent avec les résultats obtenus en électrolyseur PEM. On observe notamment des densités de courant bien souvent très supérieures en système réel pour un chargement en catalyseur très inférieurs (environ 10 fois), ainsi que des différences de transport de matière de l'eau et du dioxygène dans la couche catalytique, entre autres. Il est également important de noter qu'en électrolyseur PEM, d'autres composants, tels que les collecteurs de courant ou les couches de diffusion de gaz, sont susceptibles de se dégrader et d'impacter les évolutions des catalyseurs anodiques.

# Annexes



**Figure A. 1.** Représentation en 3D des images AFM des surfaces monocristallines a) Ir(111), b) Ir(210) et Ir(210) nanostructuré après préparation



**Figure A. 2.** Représentation en 3D des images AFM des surfaces monocristallines a) Ir(111), b) Ir(210) et Ir(210) nanostructuré après activation.





## Résumé

Face à la nécessité d'une réduction drastique des émissions de gaz à effet de serre, le déploiement des piles à combustibles est présenté comme une solution d'avenir. La production d'hydrogène décarboné est un des enjeux futurs pour permettre une transition énergétique efficace. Dans cette optique, l'électrolyseur à membrane échangeuse de proton (PEMWE), combiné aux sources énergétiques renouvelables, est une technologie intéressante. De nombreux défis sont encore à relever pour permettre une commercialisation de cette technologie, en particulier côté anodique. L'oxyde d'iridium, matériau coûteux et très rare, est utilisé à l'anode pour sa capacité à catalyser le dégagement d'oxygène tout en résistant aux conditions acide et oxydante. Il subit néanmoins des dégradations au cours de son utilisation.

Dans ce travail, différentes surfaces modèles d'iridium pour le dégagement d'oxygène ont été étudiées pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors des premières étapes d'oxydation de la surface et du dégagement d'oxygène. Après caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique dynamique (DEIS), technique innovante permettant d'analyser les systèmes dynamiques, les relations structure-activité-stabilité lors du dégagement d'oxygène ont été étudiées en comparant des surfaces modèles d'iridium ((111), (210) et (210) nanostructurée). Les résultats obtenus mettent en évidence qu'après quelques heures à haut potentiel ( $> 1,6$  V vs. Electrode Réversible à Hydrogène), ces surfaces, de structures et compositions chimiques initiales différentes, tendent vers le même état. Enfin, l'étude de films minces d'iridium et de nickel@iridium, modélisant des particules cœur@coquille, a montré qu'après dissolution du nickel initialement présent, une couche poreuse active pour le dégagement d'oxygène est formée. Ces résultats sont prometteurs pour la synthèse de catalyseurs à base d'iridium pour le dégagement de dioxygène.

Mots clés : Electrolyseurs de l'eau à membrane échangeuse de proton (PEMWE) – Réaction de dégagement d'oxygène (OER) – Monocristaux – Iridium - Oxyde d'iridium ( $\text{IrO}_2$ ) – Films minces d'iridium-nickel

## Abstract

With the need for a drastic reduction of greenhouse gases, the deployment of fuel cells is one of the considered solutions. Decarbonated hydrogen production is subsequently a major challenge to enable an efficient energetic transition. From this perspective, Proton Exchange Membrane Water Electrolyser (PEMWE) is a technology of interest, especially if coupled with renewable energy sources. Key challenges are still to be addressed before commercializing this technology, in particular at the anode. Iridium oxide, a costly and rare material, is implemented in anodic catalytic layers to catalyse the Oxygen Evolution Reaction (OER) while being resistant to harsh acidic and oxidative conditions. It nonetheless undergoes some degradations.

In this work, different iridium model surfaces for the OER were studied to understand mechanisms involved during the first oxidations step and oxygen evolution. After characterisations by Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS), an innovative technique used to study dynamic systems, structure-activity-stability relationships towards the OER were studied by comparing iridium model surfaces ((111), (210) and nanostructured (210)). Results showed that after few hours at high potential ( $> 1.6$  V vs. Reversible Hydrogen Electrode), these surfaces, with different initial chemical compositions and structures, tend to the same state. Finally, iridium and nickel@iridium thin films were studied, to model core@shell particles. Results indicate that the nickel dissolution lead to the formation of a porous layer more active towards the OER. These findings could help to design active iridium catalysts for the OER.

Key words: Proton exchange membrane water electrolyzers (PEMWE) – Oxygen evolution reaction (OER) – Single-crystals – Iridium – Iridium oxide ( $\text{IrO}_2$ ) – Iridium-nickel thin films

