HAL
open science

Méthode pour l'analyse de l'activité de la réduction de l'oxygène de catalyseurs sans métaux nobles par microscopie électrochimique.

Olivier Henrotte

To cite this version:

Olivier Henrotte. Méthode pour l'analyse de l'activité de la réduction de l'oxygène de catalyseurs sans métaux nobles par microscopie électrochimique.. Chimie analytique. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS473 . tel-03070793

HAL Id: tel-03070793

https://theses.hal.science/tel-03070793

Submitted on 16 Dec 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.

NNT : 2018SACLS473

Méthode pour l'analyse de l'activité de la réduction de l'oxygène de catalyseurs sans métaux nobles par microscopie électrochimique

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'université Paris-Sud

École doctorale n°571 : Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Gif-Sur-Yvette, le 15 novembre 2018, par

Olivier HENROTTE

Composition du Jury :

Mme Hynd REMITA Directrice de recherche, Université Paris-Sud (LCP)	Présidente
M. Christophe COUTANCEAU Professeur, Université de Poitiers (IC2MP)	Rapporteur
M. Frédéric MAILLARD Directeur de recherche, CNRS de Grenoble (LEPMI)	Rapporteur
Mme Sophie GRIVEAU Assistant Professeur, Chimie ParisTech (ENSCP)	Examinatrice
M. Bruno JOUSSELME Ingénieur-Chercheur, CEA/DRF de Saclay (LICSeN)	Directeur de thèse
M. Renaud CORNUT Ingénieur-Chercheur, CEA/DRF de Saclay (LICSeN)	Encadrant

Thèse de doctorat

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSeN) du service de Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Energie (NIMBE) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Saclay.

Je remercie tout d'abord Pr **Christophe Coutanceau** et Dr **Frédéric Maillard**, les rapporteurs de mon travail, pour avoir accepté cette lourde tâche et l'avoir jugé avec intérêt. Je remercie également Dr **Sophie Griveau** d'avoir participé à ce jury ainsi que Dr **Hynd Remita** de l'avoir présidé. Ce retour apporté par vos soins m'a permis de confirmer mes choix et ambitions futures.

Tout d'abord enseignant d'un étudiant dissipé pour ensuite accepter la tâche de suivre et donner son avis à la progression de la thèse de ce même étudiant. Je remercie Dr **Fabien Miomandre** pour sa confiance en la réussite de ce projet.

Je remercie aussi les différentes personnes responsables du service auquel j'ai appartenu durant ma thèse : **Serge Palacin**, directeur du NIMBE, pour ses nombreux autographes m'ayant permis de poursuivre sans encombre ma thèse ; **Bruno Lectard**, responsable sécurité, au final aucun accident de travail à déplorer de mon côté ; **Catherine Julien** et **Céline Delobel**, secrétaires du NIMBE passé et présent, les deux demoiselles m'ayant le plus souvent sauvé de toutes les galères administratives qui incombent un thésard. Enfin un grand merci aux deux mécaniciens, **Thierry Bernard** et **Phillippe Surugue**, sans qui la concrétisation de toute la créativité dont j'ai pu faire preuve durant ce projet n'aurait pas pu se faire aussi rapidement et efficacement.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement le directeur du LICSeN, **Vincent Derycke**, pour nos nombreuses discussions enrichissantes et ses nombreux conseils en physique et dans l'utilisation des différents appareils du laboratoire. Ce fut un réel plaisir d'effectuer ma thèse au sein de ce laboratoire.

Ce laboratoire est composé de nombreuses personnes aussi intéressantes que charmantes dont mon directeur de thèse, **Bruno Jousselme** et mon encadrant, **Renaud Cornut**. Un grand merci Bruno pour ton expertise et ton savoir-faire en électrocatalyse. Ton soutien et ta bonne humeur m'ont permis de mener à bien ce projet. Ça a été un plaisir de travailler en ta compagnie. Mon cher Renaud, cela aura été notre première thèse à tous les deux en tant que doctorant pour moi et en tant que responsable pour toi. Cette expérience aura été très enrichissante pour moi aussi bien au niveau scientifique qu'au niveau humain. Je tiens à te remercier pour les différents apprentissages que j'ai eu en ta compagnie, certains voulus d'autres non. Il y a eu du bon et du mauvais comme dans toutes relations humaines, cependant ton ouverture d'esprit, ton humour et ta capacité à discuter en toutes circonstances m'ont permis de toujours retirer quelque chose de nos interactions et d'avancer qu'importe la nature de l'évènement. Ce serait avec plaisir que je retravaillerais avec toi. Enfin merci à vous deux pour votre dynamique intéressante et votre complémentarité.

Le LICSeN étant subdivisé en trois bâtiments, je vais donc subdiviser mes remerciements en fonction de ces bâtiments. Tout d'abord, le bâtiment 125, mes deux premières années se sont passées majoritairement en votre compagnie. Merci à **Stéphane Campidelli** pour la mise à disposition d'une vraie machine à café ainsi que pour toutes les discussions scientifiques que l'on a pu avoir ensemble et ta bonne humeur au sein du laboratoire. Je remercie aussi **Arianna Filoramo** et **Lucie Krzaczkowski** pour les cafés que l'on a pu partager. Pour les non permanents, je tiens à remercier **Julien Lavie**, pour

avoir partagé ces 3 années de thèse du début à la fin ensemble ainsi que **Lucile Orcin-Chaix** pour notre expérience Gramophonique. Je remercie aussi les différentes personnes ayant partagé mon bureau : **Manel Hanana**, **Julie Machado**, **Hanine Kameleddine** et **Aurélien Doublet** ainsi que celles ayant partagé les cafés et les discussions diverses et variées (majoritairement scientifiques évidemment) : **Joffrey Pijeat**, **Kevin Jaouen** et **Gaëlle Charrier**. Un merci aussi à **Hugo Casademont** et **Al-Saleh Keita** pour m'avoir permis de m'intégrer correctement au LICSeN en première année.

Pour le bâtiment 466, je vous remercie de m'avoir permis d'effectuer mes dispersions de catalyseurs et certaines réunions dans la bonne ambiance. Un merci particulier pour **Jocelyne Leroy** pour son expertise en XPS. Je remercie aussi **Guy Deniau** pour sa bonne humeur et ses histoires intéressantes. Le fond sonore est important pour travailler dans de bonnes conditions et c'est pourquoi je remercie **Hauquier Fanny**, pour tes rires ainsi que certains phénomènes physiques intéressants que nous avons pu tous remarquer lorsque nous t'approchions de Julie. Je remercie aussi **Géraldine Carrot**, **Nabila Debou** et **Maud Gallois** pour leur participation à la bonne ambiance du laboratoire. Je remercie aussi **Cédric Zobrist** pour sa bonne humeur et nos discussions ainsi que les soirées jeux que nous avons pu partager avec d'autres membres du laboratoire. Je tiens à remercier aussi toutes les personnes qui ont participé à la bonne ambiance du laboratoire : **Thomas Petenzi**, **Florian Lebon**, **Sarah Bernardi** et **Marine Le Goas** ainsi que **Fatima Elorf** (titre de la meilleure stagiaire) et **Halima Noubli**.

Et enfin le bâtiment 131, je me suis senti pendant une période de ma thèse responsable de ce bâtiment étant parmi les rares personnes y installant leur bureau. Pour cela, je tiens encore une fois à remercier Aurélien et Gaëlle pour la très bonne ambiance que nous avons su faire régner dans notre bâtiment pendant toute cette dernière année de vie en communauté. Je remercie aussi **Marianne Kjellberg** qui a réussi à bien s'intégrer dans notre micro-communauté pour la durée de son stage. Ce fut un plaisir de partager ces moments en votre compagnie.

Je remercie aussi **Philippe Bergonzo** et **Bacem Ziri** du Laboratoire d'Intégrations de Systèmes et Technologies (LIST) pour m'avoir fourni le BDD utilisé durant ma thèse ainsi que leurs conseils pour le nettoyage de ce type de substrat.

Je tiens aussi à remercier **Jean-Marc Noël** du laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS) pour m'avoir permis de profiter de son savoir-faire dans la fabrication d'électrodes d'or par étireuse laser.

Mon parcours professionnel a débuté avec mes stages et mes premiers apprentissages dans le domaine de la recherche s'y sont faits. Pour cela, je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au Laboratoire de Chimie Physique (LCP) de l'Université Paris-Sud. Et tout particulièrement, Hynd que je remercie ici à nouveau pour m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche dans un cadre très agréable tout en m'offrant de très belles opportunités comme un stage à l'Université d'Hokkaido au Japon dans le Catalysist Research Center (CRC) pour découvrir la recherche à l'international.

Enfin je tiens à remercier toutes les personnes ayant partagé des moments de ma vie et tout particulièrement, ma famille. Mes parents pour avoir eu le courage de nous supporter mes frères et sœurs et moi ainsi que d'être venu assister à ma soutenance. Je remercie aussi mon grand frère, qui tant bien que mal, m'offrait le soutien qu'il pouvait en me permettant de passer des soirées auprès de cousins et amis que j'apprécie pour me déconnecter du rythme de la vie parisienne. Je tiens aussi à

remercier Sophie pour avoir réussi à me supporter pendant cette période compliquée de ma vie et d'avoir partagé une partie de mon stress quotidiennement.

Ces remerciements marquent un point final à cette thèse qui représente la première étape de mon projet professionnel ainsi que la fin de ma vie étudiante. J'ai, bien certainement, oublié de citer toutes les personnes m'ayant influencé de près ou de loin tout au long de cette aventure pour la simple raison qu'ils sont légion. Si vous vous sentez oublié après la lecture de ces pages, sachez que je vous remercie malgré cet oubli et que mes pensées vagabondes vous ciblent de temps à autres en souvenir des bons moments et des expériences que l'on a pu partager ensemble.

Liste des abréviations

Sigle	Signification	Traduction
AFC	Alkaline Fuel Cell	Pile à combustible alcaline
AFM	Atomic Force Microscope	Microscope à force atomique
BDD	Boron Doped Diamond	Diamant dopé au bore
CA	ChronoAmpérométrie	
CE	Contre Electrode	
CV	Cyclic Voltammetry	Voltammétrie cyclique
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell	Pile à combustible à injection directe de methanol
EDX	Energie Dispersive de rayons X	
ECSA	ElectroChemically active Surface Area	Surface électrochimiquement active
GDL	Gas Diffusion Layer	Couche de diffusion gazeuse
HCF	Hexacyanoferrates	
HER	Hydrogen Evolution Reaction	Réaction de l'évolution de l'hydrogène
HMEA	Half Membrane Electrode Assembly	Demi-assemblage Membrane/Electrode
ITO	Indium Tin Oxide	Oxyde d'indium-étain
LICSeN	Laboratoire d'innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences	
LIST	Laboratoire d'Intégration de Systèmes et des Technologies	
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell	Pile à combustible à carbonate fondu
ME	Matériau Electrocatalytique	
MEA	Membrane Electrode Assembly	Assemblage Membrane/Electrode
MEB	Microscope Electronique à Balayage	
MNC	Mesoporous Nitrogen rich Carbonaceous	Matériaux carbonés mésoporeux contenant de l'azote
MOF	Metal-Organic Framework	Structure métallo-organique
NS	NanoSheet	Nanofeuille
NTC	NanoTube de Carbone	
OER	Oxygen Evolution Reaction	Réaction de l'évolution de l'oxygène
ORR	Oxygen Reduction Reaction	Réaction de la réduction de l'oxygène
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell	Pile à combustible à l'acide phosphorique
PB	Prussian Blue	Bleu de Prusse
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons
RC	Redox Competition	
RDE	Rotating Disk Electrode	Electrode tournante à disque
rGO	reduced Graphene Oxide	Oxyde de graphène réduit
RHE	Reversible Hydrogen Electrode	Electrode réversible à hydrogène
RRDE	Rotating Ring-Disk Electrode	Electrode tournante à disque-anneau
SECM	Scanning ElectroChemical Microscopy	Microscopie électrochimique à balayage
SG-TC	Substrat Generation-Tip Collection	
SICM	Scanning Ion Conductance Microscope	Microscope à conductance ionique à balayage
SKP	Scanning Kelvin Probe	Sonde Kelvin à balayage
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	Pile à combustible à oxyde solide
TG-SC	Tip Generation-Substrat Collection	

XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry	
Ar	Argon	
Au	Aurum (Gold)	Or
C	Carbone	
Co	Cobalt	
CO	Monoxyde de carbone	
CO_2	Dioxyde de carbone	
Cu	Cuivre	
Fe	Fer	
H_2	Dihydrogène ou hydrogène	
$HAuCl_4$	Acide tétrachloraurique	
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène	
H_2SO_4	Acide sulfurique	
KOH	Hydroxyde de potassium	
N	Nitrogen	Azote
Ni	Nickel	
O_2	Dioxygène ou oxygène	
Pt	Platine	

Sommaire

Liste des abréviations 5

Introduction générale 13

Chapitre I : Identification des problématiques liées à l'étude des matériaux électrocatalytiques 19

Généralités sur la pile à combustible 21

Fonctionnement de la PEMFC 23

Les matériaux électrocatalytiques 26

Les matériaux avec métaux nobles 26

Les matériaux sans métaux nobles 28

Les méthodes d'analyse électrochimique 29

La pile à combustible et demi-pile 30

La RDE et la RRDE 31

Le SECM 34

Chapitre II : Mise en place de la méthode pour l'étude de l'ORR par mode « Redox Competition » en milieu acide 47

Problématique 1 : Choix du matériau de la sonde à oxygène en milieu acide pour le mode « Redox Competition » continu 49

Mode « Redox Competition » avec une sonde de Pt pour mesurer la concentration locale en oxygène 50

Mode « Redox Competition » avec une sonde d'Au pour mesurer la concentration locale en oxygène 54

Conclusion de la problématique I 57

Problématique II : Fabrication de nanoélectrodes d'Au 59

Etat de l'art sur les nanoélectrodes 59

Protocole de fabrication des électrodes 61

Méthode de caractérisation des nanoélectrodes 63

Etudes paramétriques 68
Conclusion de la problématique II 71
Problématique III : Choix d'un substrat pour l'étude de matériaux électrocatalytiques en milieu acide 72
Etat de l'art sur les substrats utilisés pour l'ORR en milieu acide pour des études de RC-SECM ..72
Le substrat d'or 73
Le substrat de BDD 74
Comportement du substrat lors d'une étude RC-SECM 76
Conclusion de la problématique III 78
Problématique IV : Dépôts de matériaux électrocatalytiques 79
Bibliographie sur le dépôt de nanomatériaux pour des études électrochimiques 79
Dépôt par pipette 80
Méthode par pulvérisation 85
Conclusion problématique IV 92
Problématique V : Quantification des nano-objets déposés 93
Conclusion de la problématique V 100
Conclusion chapitre II 100
Chapitre III : Evaluation de la méthode par RC-SECM pour étudier l'activité électrocatalytique de différents matériaux 103
Influence de la taille de la sonde pour la RC-SECM 107
Reproductibilité de la méthode 114
Chapitre IV : Résultats et analyses des études électrochimiques de l'activité électrocatalytique par RC-SECM 119
Influence du chargement 121
Influence de la surface du dépôt 127
Influence de la masse 129
Stabilité du matériau 132

Influence de la fraction massique en Nafion 135
Comparaison de différents matériaux électrocatalytiques 137
Conclusion du Chapitre 4 143
Conclusion générale et perspectives 146
Bibliographie 152
Annexes 172
Annexe 1 : Appareils et Techniques d'analyses 174
AFM 174
MEB 174
SECM 174
XPS 175
Annexe 2 : Fabrication de sondes d'or 176
Annexe 3 : Fabrication de substrats d'or 177
Annexe 4 : Dépôt de catalyseurs 178
Dispersion de catalyseurs 178
Pulvérisation de catalyseurs 178
Annexe 5 : Composition élémentaire de Co/N et Co/N/NTC 179
Annexe 6 : Etudes électrochimiques 184
Diffusion hémisphérique et état stationnaire 184
Cartographie RC-SECM 184
Coupe d'activité de catalyseur par RC-SECM 185
Mesure de l'activité d'un dépôt de catalyseur 185

Introduction générale

Les besoins croissants en énergie obligent à améliorer la gestion et les méthodes de transformation et de conservation de l'énergie. Les sources d'énergies sont divisées en différents types dont les sources d'énergies primaires qui peuvent être renouvelables ou non renouvelables. Aujourd'hui avec l'utilisation de l'énergie fossile et nucléaire, une énorme partie des sources d'énergie primaires sont non renouvelables. Il est important de souligner qu'environ 80% des sources d'énergie[1] sont basées sur des ressources qui s'amenuisent et sont vouées à disparaitre dans le siècle prochain si cette consommation est maintenue[2].

En plus de la limitation des ressources, l'aspect environnemental est un sujet sensible qui prend une place importante au sein de la société. La croissance importante de la concentration en gaz à effet de serre alerte la communauté scientifique et cela s'est propagé au fil des ans sur le grand public[3]. C'est le cas notamment du dioxyde de carbone qui est connu pour l'augmentation croissante de sa concentration dans l'air et son impact sur le réchauffement climatique[4].

Aujourd'hui, l'énergie et l'environnement sont deux thématiques intimement liées. De nombreuses alternatives sont envisagées permettant de développer différentes sortes d'énergies renouvelables telles que l'énergie solaire[5], éolienne[5], hydroélectrique[6], géothermique, la biomasse[7] ou encore des biocarburants[8]. Chacune de ces technologies apporte son lot d'avantages et d'inconvénients permettant de pallier aux différences climatiques et/ou territoriales des différentes zones ayant besoin d'énergie. Par exemple, une étude se basant sur le Danemark a été publiée pour un plan énergétique basé à 100% sur des énergies renouvelables[9].

Au fil des années et avec les avancements technologiques importants en termes de transports et de communications, le besoin de sources d'énergie mobiles s'accroit. Par exemple, les téléphones mobiles sont plus performants au coût d'une consommation énergétique plus importante[10] ou encore le parc automobile mondial augmente d'années en années et avec lui les gaz émis par les véhicules qui le composent[11].

Ces avancées technologiques amènent donc une problématique précise : des sources d'énergie mobiles non polluantes. En plus de la production d'énergie vient s'ajouter le besoin de la conservation d'énergie[12] et directement lié avec ce besoin, la conversion d'énergie[13].

De nombreuses solutions sont envisagées pour répondre à cette problématique telles que les batteries, les piles à combustible ou encore les supercondensateurs. Chacune de ces solutions apporte ses avantages et ses inconvénients et se développe en parallèle[14].

La pile à hydrogène (pile à combustible utilisant l'hydrogène comme combustible) est une technologie de conversion d'énergie propre utilisant l'hydrogène comme vecteur d'énergie. Le stockage de l'hydrogène permet de conserver l'énergie chimique qui grâce à la pile à combustible sera transformée en énergie électrique. Des grandes marques automobiles ont commencé à commercialiser leur voiture à hydrogène (e.g. Toyota, Hyundai, Honda, etc.) et différents pays s'intéressent à l'implémentation d'un réseau hydrogène (Japon, France, Allemagne, Etats-Unis, etc.). Cette technologie consomme du dihydrogène et du dioxygène pour produire de l'électricité, de l'eau et de la chaleur.

Un des points bloquants de cette technologie est la demande importante de platine (Pt) qui est un métal rare sur terre. Il est nécessaire d'utiliser du platine dans l'anode et la cathode de la pile à combustible pour oxyder l'hydrogène et réduire l'oxygène respectivement. La quantité de platine est plus importante à la cathode qu'à l'anode car la cinétique de la réaction est plus rapide à l'anode. C'est pour cela qu'actuellement la cathode de la pile à combustible est considérée comme le verrou technologique majeur.

De nombreux laboratoires se sont penchés sur le sujet et recherchent activement des solutions visant à diminuer le coût de la cathode. Certains laboratoires travaillent à diminuer le platine au sein de la cathode en jouant sur la forme et la taille des particules à base de Pt tandis que d'autres cherchent à le retirer totalement de la pile à combustible. La première approche peut apporter une solution à court terme qui est nécessaire car des voitures utilisant cette technologie sont déjà commercialisées tandis que la deuxième approche envisage un développement à l'échelle mondiale qui sera éventuellement nécessaire par la suite pour pallier au manque de Pt.

Dans le cas du Pt, les méthodes de caractérisation électrochimique sont bien établies. Ces mêmes méthodes sont utilisées pour les matériaux sans métaux nobles sans respecter les limitations de celles-ci. Les différentes études publiées par la communauté scientifique montrent des difficultés pour comparer ces méthodes entre elles pour différents types de matériaux[15].

Les travaux présentés dans ce mémoire visent à mettre en place une méthode centrée sur la microscopie électrochimique à balayage (ou SECM pour « Scanning ElectroChemical Microscopy » en anglais) pour étudier les matériaux effectuant la réduction du dioxygène en milieu acide. Ce manuscrit est composé de quatre chapitres présentant l'évolution des différentes parties de cette mise en place.

Le premier chapitre positionnera ce projet vis-à-vis de la littérature. Un aperçu rapide de l'évolution de la pile à combustible, des différents types de matériaux électrocatalytiques existants et des différentes techniques d'analyses électrochimiques sont présentés. Finalement, le SECM, ses apports dans les études électrochimiques et ses limitations actuelles sont présentés en détail pour terminer

sur une liste aussi exhaustive que possible sur l'étude de la réduction de l'oxygène par SECM et mettre en évidence les problèmes qu'il nous a fallu résoudre pour atteindre notre objectif.

Le chapitre suivant identifie chacune des problématiques rencontrées lors de la mise en place de la méthode d'étude. L'objectif de ce chapitre est de construire pas à pas un dispositif analytique capable d'étudier les matériaux électrocatalytiques pour la réduction de l'oxygène en milieu acide qui sera le plus polyvalent et le plus simple d'utilisation possible.

Le troisième chapitre testera l'efficacité et la reproductibilité de la méthode mise en place. La méthode est évaluée en effectuant des mesures SECM pour la réduction de l'oxygène en milieu acide sur un matériau électrocatalytique de référence qui est synthétisé au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSeN) et qui est connu pour avoir une activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxygène selon les méthodes électrochimiques majoritairement représentée dans la littérature.

Les résultats des mesures SECM sur l'activité électrocatalytique de différents catalyseurs seront présentés et interprétés dans le quatrième chapitre. Les différents paramètres identifiés comme influençant l'activité électrocatalytique seront présentés et étudiés dans ce chapitre.

Une conclusion générale résumera les points essentiels de ce travail suivi des perspectives envisagées pour ce projet et des nombreuses possibilités amenées par la technique mise en place au LICSeN.

Chapitre I : Identification des problématiques liées à l'étude des matériaux électrocatalytiques

Généralités sur la pile à combustible

Il existe différents types de piles à combustible. Les différences entre celles-ci se situent au niveau des matériaux les constituant, de leur température de fonctionnement ou encore des gaz servant de combustible ou de comburant. Les différentes piles à combustibles sont représentées dans la Figure 1[16].

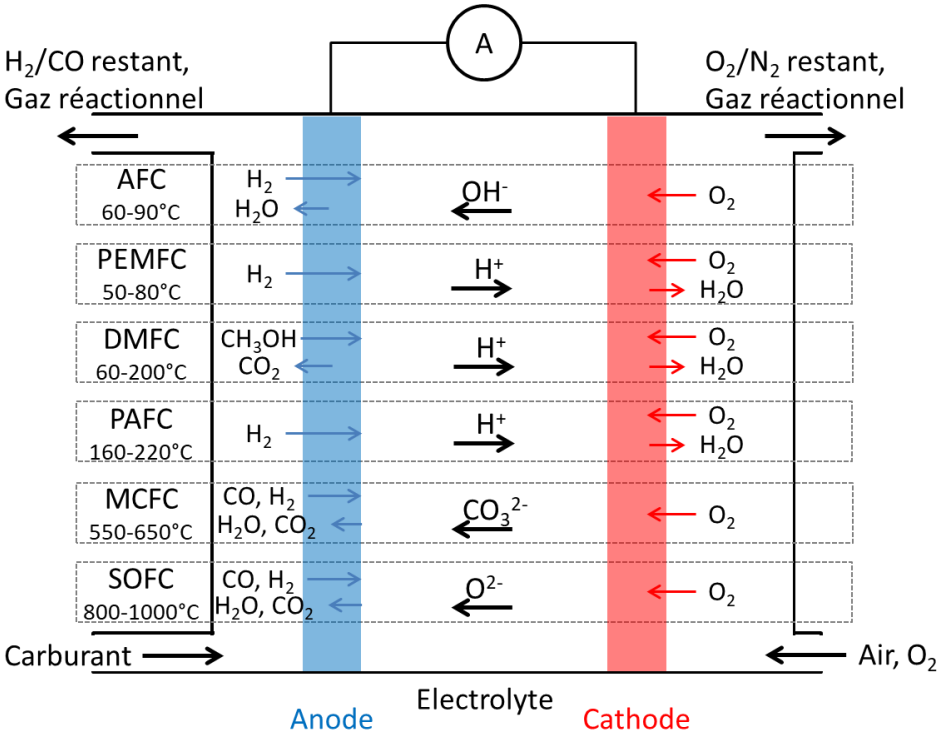

Figure 1. Type de piles à combustible

Les piles sont catégorisées en piles à basse et à haute températures. Un type de pile à combustible développé est la pile à combustible alcaline (ou AFC pour « Alkaline Fuel Cell » en anglais) qui est une pile basse température utilisée notamment pour les programmes spatiaux. Les autres piles basses températures sont les PAFC (« Phosphoric Acid Fuel Cell » en anglais), les PEMFC (« Proton Exchange Membrane Fuel Cell » en anglais) et les DMFC (« Direct Methanol Fuel Cell » en anglais). Les piles à hautes températures sont les SOFC (« Solid Oxide Fuel Cell » en anglais) et les MCFC (« Molten Carbonate Fuel Cell » en anglais).

Parmi ces différentes technologies de piles à combustible, ce travail se concentre uniquement sur la PEMFC. Le choix de cette pile est dû à sa faible température de fonctionnement et de l'utilisation du dihydrogène comme combustible. L'AFC fonctionne dans des conditions similaires mais ne peut utiliser l'air en guise de source d'O_2 car le CO_2 présent dans l'air empoisonne la pile[17]. De plus, la PEMFC est

l'une des plus étudiées et des plus courantes actuellement à cause de sa simplicité de construction. Sa faible température de fonctionnement la rend intéressante pour diverses applications et notamment des applications mobiles telles que les voitures électriques[18] qui sont sujettes à une importante évolution lors des prochaines décennies. La PEMFC est utilisée pour fabriquer les voitures à hydrogène commercialisées.

La découverte du phénomène électrochimique à la base de la pile à combustible est amenée par l'allemand Christian Friedrich Schönbein en 1838[19]. Cependant, le premier prototype de pile à combustible basse température est fabriqué par William Grove, en 1839[20]. Vers le milieu du XXème siècle, la conquête spatiale s'empare de cette technologie et l'intègre dans ses programmes qui à cause de son coût important ne s'étendra pas à d'autres domaines. C'est seulement vers la fin du XXème siècle en réponse à la crise énergétique que la communauté scientifique se réintéresse à cette technologique.

Le principe de la pile à combustible consiste à convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Cette technologie permet de stocker l'énergie sous forme d'un combustible qui est produit par des sources d'énergie primaires (dans le cas du dihydrogène : par reformage du méthane ou par électrolyse de l'eau) pour l'utiliser à l'endroit voulu et sans perte lors du transport.

Dans le cas d'une pile à hydrogène, la production du courant électrique se fait à partir de la transformation du dihydrogène (H_2, aussi appelé hydrogène) et du dioxygène (O_2, aussi appelé oxygène) en eau. Ce phénomène dégage aussi de la chaleur. Le rendement de conversion d'énergie chimique en énergie électrique de la pile à combustible se situe entre 40 et 65%[21] et le rendement d'un moteur électrique peut aller jusque 95%[22]. Par comparaison, le moteur à combustion interne convertit l'énergie chimique en énergie mécanique avec un rendement se situant entre 30 et 50% pour les meilleurs moteurs industriels et dans les meilleures conditions[23].

La pile à combustible rentrera dans un cycle de production d'électricité propre si la recherche aboutit sur des méthodes d'électrolyse de l'eau basées sur des composants abondants et non polluants. Ce cycle de production démarre avec l'utilisation de l'eau séparée en dihydrogène et dioxygène à l'aide d'énergie électrique consommé par un électrolyseur. Le dihydrogène peut être stocké et réutilisé au moment opportun. Ce dihydrogène est injecté dans la pile à combustible qui, à l'aide du dioxygène présent dans l'air ambiant, va se transformer en eau et en électricité pour boucler le cycle. La perte d'énergie liée au rendement dans ce cycle se ressent sous forme d'énergie thermique. Le cycle est détaillé dans la Figure 2.

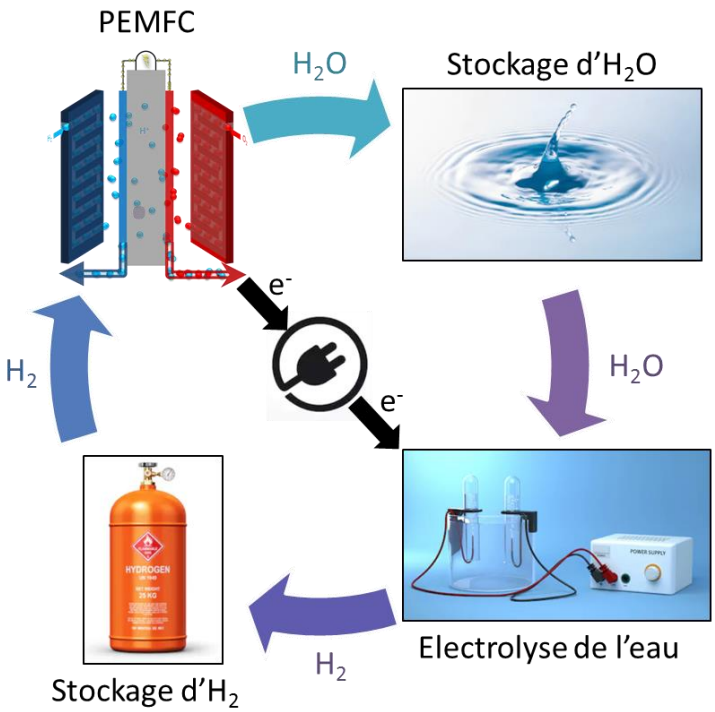

Figure 2. Schéma du cycle énergétique de l'eau avec la pile à combustible et un électrolyseur

Fonctionnement de la PEMFC

Le principe de fonctionnement de la PEMFC est basé sur des réactions électrochimiques dites réactions d'oxydoréduction. Ces réactions chimiques sont contrôlées par un échange d'électrons détourné dans un système permettant de récupérer le courant électrique généré par celles-ci.

L'hydrogène injecté au niveau de l'anode de la PEMFC forme par oxydation des protons qui traversent la membrane en Nafion (d'où le nom « membrane échangeuse de protons ») et des électrons qui traversent le circuit électrique externe. Ces électrons et ces protons se retrouvent à la cathode de la PEMFC où l'oxygène est injecté et réduit en eau. L'oxygène utilisé dans la PEMFC n'a pas besoin d'être pur. En effet, une PEMFC fonctionne en injectant l'air ambiant contenant environ 21% d'oxygène au niveau de la cathode. Ceci évite de devoir stocker l'oxygène. Uniquement l'hydrogène doit être stocké pour faire fonctionner la PEMFC.

Les réactions suivantes se passent respectivement à l'anode et à la cathode :

$$H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-$$

Équation 1. Oxydation de l'hydrogène à l'anode

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$$

Équation 2. Réduction de l'oxygène à la cathode

La réaction de réduction à la cathode est exothermique et produit de la chaleur. La réaction bilan de la pile à combustible est donc :

$$2\,H_2 + O_2 \;\rightarrow\; 2\,H_2O + électricité + chaleur$$

Équation 3. Réaction bilan de la pile à combustible

La Figure 4 représente le schéma de fonctionnement de la PEMFC. Comme le montrent l'Équation 1 et l'Équation 2, l'oxydation de l'hydrogène est une réaction à deux électrons tandis que la réduction de l'oxygène est une réaction à quatre électrons. Dans le cas d'un catalyseur à base de platine, le mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'hydrogène a déjà été mis en évidence dans la littérature (Équation 4)[24].

$$H_2 + 2M \;\rightarrow 2MH \;\rightarrow 2M + \;2H^+ + \;2e^-$$

Équation 4. Oxydation de l'hydrogène à l'anode utilisant un catalyseur métallique à base de M (e.g. Pt).

Le mécanisme de réduction de l'oxygène est plus complexe que celui de l'oxydation de l'hydrogène à cause des 4 électrons intervenant et des différentes étapes intermédiaires possibles. Différents mécanismes ont été proposés dans la littérature mais aucun consensus n'a été établi parmi la communauté scientifique sur le sujet[25–30] . Par exemple, il est proposé un mécanisme dissociatif et un mécanisme associatif sur la surface de platine :

$$\frac{1}{2}O_2 + \;M \rightarrow OM \xrightarrow{+H^+ + e^-} OHM \xrightarrow{+H^+ + e^-} H_2O + M$$

Équation 5. Réduction de l'oxygène à la cathode utilisant un catalyseur métallique à base de M (e.g. Pt) par un mécanisme dissociatif d'après la référence [27].

$$O_2 + M \rightarrow O_2M \xrightarrow{+H^+ + e^-} HO_2M \xrightarrow{+H^+ + e^-} H_2O + \;OM \xrightarrow[-H_2O]{+H^+ + e^-} OHM \xrightarrow{+H^+ + e^-} H_2O + M$$

Équation 6. Réduction de l'oxygène à la cathode utilisant un catalyseur métallique à base de M (e.g. Pt) par un mécanisme associatif d'après la référence [27].

D'autres mécanismes existent passant par différents intermédiaires réactionnels. D'une manière plus générale, le mécanisme présenté Figure 3 met en évidence les étapes principales de la réduction de l'oxygène.

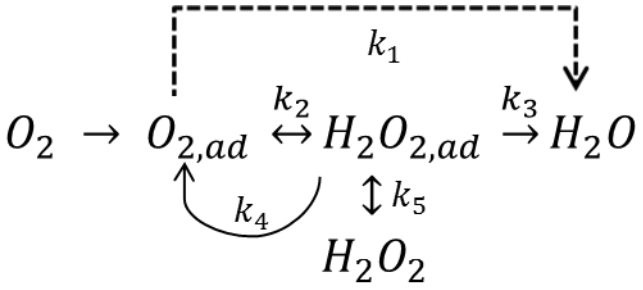

Figure 3. Mécanisme de réduction de l'oxygène sur du Pt d'après la référence [31].

Ce mécanisme réactionnel fait intervenir les espèces généralement observées lors de la réduction de l'oxygène en milieu acide : l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène et l'eau. Différentes constantes cinétiques existent pour chacune des réactions possibles. Il est accepté qu'il existe un mécanisme direct (4 électrons) et un mécanisme en série (deux réactions à 2 électrons), l'un produisant directement de l'eau et l'autre produisant du peroxyde d'hydrogène comme intermédiaire réactionnel.

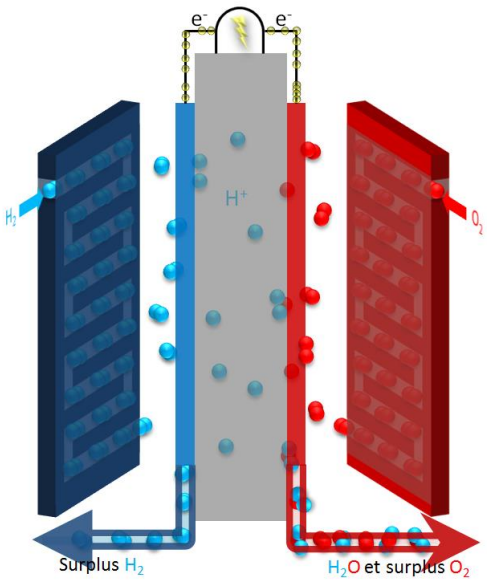

Figure 4. Schéma du fonctionnement de la PEMFC

La cathode est le premier point bloquant dans la pile à combustible pour des raisons d'efficacité, de stabilité et de matériaux qui la composent[32]. Le mécanisme réactionnel complexe de la réduction de l'oxygène et sa faible cinétique en sont les causes[33]. Celle-ci est composée d'une quantité de platine classiquement 2 fois plus importante qu'à l'anode mais il a été montré qu'il était possible de diviser par 5 la quantité de Pt à l'anode sans perdre en performance[34,35].

Les matériaux électrocatalytiques

Les matériaux électrocatalytiques pour la cathode sont divisés en deux grandes familles, les matériaux avec métaux nobles et les matériaux sans métaux nobles. Dans le cas des matériaux comportant des métaux nobles, l'objectif est d'effectuer la catalyse en utilisant tous les atomes des éléments nobles présents dans le matériau. Dans le cas des matériaux sans métaux nobles, le but est d'enlever tous les éléments rares et coûteux présents dans le catalyseur en visant la même finalité : garder voire améliorer le rapport performance/prix des matériaux utilisés. Ils existent de nombreux matériaux électrocatalytiques et de nombreuses revues pour s'y intéresser. Par exemple une revue de 2016 de Shao et al. montre différentes familles de catalyseurs existants pour l'ORR[15].

Les matériaux avec métaux nobles

Le platine est connu pour être l'élément le plus efficace et le plus utilisé pour effectuer la réduction de l'oxygène (ou ORR pour « Oxygen Reduction Reaction » en anglais)[33] car les énergies de liaisons entre l'oxygène et le platine sont les plus favorables pour cette réaction[27]. Le platine a été étudié seul sous différentes formes et tailles mais aussi sous forme d'alliages avec d'autres métaux nobles ou encore avec d'autres matériaux. Une liste non exhaustive des différents matériaux électrocatalytiques avec métaux nobles est présentée ci-dessous en partant des matériaux en platine et en évoluant vers des alliages avec puis sans platine. Ceci dans le but de comprendre la logique suivie derrière l'évolution de ces matériaux.

Des études ont montré l'influence des différentes surfaces de Pt sur l'ORR[36–38]. Il existe des articles de revue donnant une vue d'ensemble des recherches sur le sujet, notamment celle de Marković et al. mettant en évidence l'impact de l'orientation cristallographique des monocristaux de Pt sur l'ORR[39]. Une meilleure activité électrocatalytique pour les surfaces de platine (110) est observée en milieu acide (H_2SO_4)[40] tandis que les surfaces (111) montrent une meilleure activité en milieu basique (KOH) comparativement aux deux autres[41]. Les anions provenant de l'électrolyte influencent aussi cette activité. Dans HCl, l'activité électrocatalytique la plus importante est observée sur les surfaces de platine (111) alors que ces mêmes surfaces donnent la moins bonne activité dans H_2SO_4[42]. Ce type d'étude a permis de montrer que la structuration nanométrique d'un matériau est un point important quand il s'agit d'étudier les propriétés d'un élément. En fonction de la forme, la taille, la surface spécifique, le type de réseau cristallin, etc., un matériau n'aura pas les mêmes propriétés. De nombreuses études ont été faites sur la taille et la forme des particules de platine [43–46]. Ces différentes études mènent vers les mêmes conclusions et sont corrélées par des calculs ab initio[47,48]. Il a été mis en évidence que l'oxophilie des surfaces de platine augmente lorsque la taille des nanoparticules de

platine diminue. Ceci est vrai jusqu'à une certaine taille. A partir d'une taille inférieure à environ 10 nm de diamètre, cette affirmation n'est plus forcément exacte. En étudiant des nanoparticules allant de 2,8 à 7,2 nm, l'influence de la taille des nanoparticules sur la stabilité et l'activité électrocatalytique a été mise en évidence. La stabilité des particules diminue de 7,2 à 2,8 nm. En comparant l'activité électrocatalytique en fonction de la surface et en fonction de la masse, ils ont montré que pour une même surtension, l'activité spécifique (par unité de surface) augmente avec la taille des particules tandis que l'activité massique (par gramme de Pt) diminue avec la taille des particules. Cependant, d'importantes variations d'activité en fonction de la masse sont observées pour des particules comprises entre 2,8 et 5,1 nm après plusieurs cycles. Dans la même idée, la forme des particules a été étudiée. L'influence de la forme des nanoparticules sur l'activité électrocatalytique est moins bien maitrisée que l'influence de la taille. La forme des particules (e.g. cubique, octahédrique, etc.) manque de stabilité et celles-ci s'arrondissent pour retourner à un état plus stable. Une stabilisation de la forme des particules est requise[43].

Le support sur lequel le matériau est déposé peut aussi impacter sur les propriétés électrocatalytiques. Par exemple, le platine a été étudié en comparant un support de carbone à un support d'ITO (« Indium Tin Oxide » correspondant à l'oxyde d'indium dopé à l'étain). Il a été montré que l'ITO diminuait la dissolution du platine pour des pourcentages massiques inférieurs à 40%. Ce genre d'études montre l'impact que peut avoir le support sur la taille, la forme et la distribution du matériau électrocatalytique[46].

Les mêmes stratégies sont appliquées pour des alliages métalliques. Les propriétés électrocatalytiques d'alliages ont été étudiées avec ou sans platine. Les alliages avec platine sont sous la forme de PtM avec M pouvant être différents métaux de transitions (e.g. Fe[49], Ni[50,51], Co[50,51], Pd[52,53], Cu[50,51], Ag[53], Au[53], etc.). Il a été montré l'intérêt de ces alliages pour améliorer l'activité et la durabilité des piles à combustibles comparativement au platine seul[37]. Une des propositions souvent retrouvées pour expliquer cette amélioration des propriétés électrocatalytiques consiste à la diminution des distances interatomiques du platine au sein de la structure du matériau causée par l'insertion entre les atomes de platines des atomes du métal servant à l'alliage[54]. Il a aussi été proposé qu'une augmentation de la rugosité causée par la présence de ces atomes de plus petites tailles que le platine et donc une augmentation de la surface active améliore l'activité électrocatalytique des alliages[55]. Afin de solliciter au maximum les atomes de Pt lors de l'ORR, une solution a été de synthétiser des particules de platines creuses à l'aide de nickel pour former des particules de PtNi/C. Ces particules ont montrés des propriétés électrocatalytiques 6 à 9 fois plus importantes rapportées à la masse et l'activité spécifique que le catalyseur standard de Pt/C dans les meilleures situations[56].

Dans la même logique, des alliages sans platine ont été synthétisés et étudiés. Le platine est alors remplacé par d'autres métaux nobles, par exemple l'iridium[57], le ruthénium[58] ou encore le palladium[59]. Ce sont généralement des matériaux faisant partie du groupe des platinoïdes. Par exemple pour le palladium, il a été montré que les particules sont généralement plus grosses que celles de platines et par conséquent leur activité moins importante. Comme pour le platine, utiliser des alliages avec une base de Pd a le même impact sur la taille des particules : une réduction de leur taille et consécutivement une augmentation de leur surface active[60]. Ces alliages donnent accès à une solution viable n'utilisant pas de platine cependant moins efficace.

Les matériaux sans métaux nobles

La découverte de Jasinski sur la nature catalytique de la phtalocyanine de cobalt[61] ainsi que plus tard l'étude de Gupta et al. sur les métaux de transitions couplés à de l'azote servant de sites actifs pour l'ORR[62] ont inspiré la communauté. A la suite de ces découvertes, les matériaux de type M-N/C (M étant un métal de transition) se sont grandement développés pour l'ORR. Ces matériaux sont habituellement développés avec des métaux abondants et ayant un prix dérisoire comparativement aux métaux nobles. Les métaux de transitions les plus représentés sont le fer (Fe) et le cobalt (Co)[63]. Une structure de FeN_4 inséré dans un support carboné est le site actif communément proposé dans la littérature d'après des résultats théoriques et expérimentaux[64–66].

La porosité est un facteur important influençant les propriétés électrocatalytiques de ces matériaux. Le développement de matériaux possédant une porosité contrôlée a permis d'améliorer l'activité électrocatalytique des catalyseurs sans métaux nobles[67–69]. Le catalyseur est synthétisé avec un support sacrificiel qui est retiré par pyrolyse pour augmenter la porosité du matériau[67]. Les MOFs (Metal-Organic Frameworks) sont aussi utilisés pour synthétiser des catalyseurs avec une porosité contrôlée. Parmi différents MOFs, ceux à base de zinc ont montré les performances les plus élevées pour l'ORR[68,69].

Un catalyseur performant a été synthétisé à partir de (Cyanamide (CM) + Polyaniline (PANI))-Fe-C par l'équipe de Zelenay. En comparant ce matériau au Pt/C dans une pile à combustible, ils ont observé une activité moins importante pour leur matériau s'expliquant notamment par une différence d'épaisseur entre les deux matériaux. En effet, 1 mg/cm² dont 0,1 mg_{Pt}/cm^2 a été utilisé pour le Pt/C contre environ 4 mg/cm² pour (CM + PANI)-Fe-C. L'influence de la masse de Nafion a aussi été testée lors des tests en pile, montrant une diminution des performances en augmentant la fraction massique de Nafion de 35 à 60%. Il est proposé dans cette étude que les matériaux de ce type souffrent d'une

limitation causée par le transport de matière et qu'il faudrait améliorer l'activité électrocatalytique intrinsèque de ces matériaux pour se rapprocher des performances du Pt/C [66].

Aujourd'hui, il existe aussi des matériaux sans métaux qui catalysent la réduction de l'oxygène en milieu acide. Par exemple, Liu et al. ont comparé un matériau à base de carbone et d'azote synthétisé sur du papier carbone avec du Pt/C. L'étude montre que ce matériau est plus stable que Pt/C et qu'il présente un potentiel d'activation de 0,816 V et un potentiel de demi-vague de 0,54 V[70]. Cependant, il existe une controverse concernant les matériaux sans métaux concernant la cause de leur activité. Par exemple, une étude propose que l'activité électrocatalytique des matériaux sans métaux proviendraient de résidus métalliques présents dans les NTCs[71].

Des études conjointes entre différents laboratoires sont effectuées pour comparer différents matériaux sur leur composition élémentaire, leur activité massique, etc. Les nombreux paramètres influençant la synthèse et la caractérisation de ces matériaux électrocatalytiques demandent une méthodologie efficace et reproductible entre les différentes équipes pour comparer objectivement ces matériaux[72]. Ceci montre l'importance de caractériser et de comparer différents matériaux électrocatalytiques pour la réduction de l'oxygène. Aucun consensus réel n'est accepté quant au protocole d'étude de ces matériaux même si, comme le montre l'étude conjointe, la volonté de publier des études comparables les unes des autres est présente. La complexité de la réaction de réduction de l'oxygène, des matériaux ainsi que des techniques permettant de les caractériser demande la mise en place de nouvelles méthodes d'études pour simplifier les comparaisons entre différents matériaux.

L'objectif de ce projet de thèse est de répondre à cette demande. Nous cherchons à mettre en place une méthode efficace et reproductible pour étudier l'activité électrocatalytique de différents matériaux.

Les méthodes d'analyse électrochimique

Il existe différentes méthodes d'analyses électrochimiques pour caractériser les matériaux électrocatalytiques afin d'étudier et de comparer le plus complètement possible ceux-ci. Ces méthodes permettent de caractériser à trois échelles différentes le matériau : au niveau d'un dispositif complet, au niveau macroscopique et au niveau local. L'étude au niveau du dispositif complet consiste à caractériser le matériau sous sa forme finale : en tant que cathode dans une pile à combustible. L'étude au niveau macroscopique consiste à caractériser le matériau en le considérant comme un dépôt d'une masse et d'une surface précise, cette technique, très utilisée dans la littérature, est l'électrode à disque tournant/à disque-anneau tournant (Ou RDE/RRDE pour « Rotating Disk Electrode/Rotating Ring-Disk

Electrode » en anglais)[36,38,73]. L'étude au niveau local caractérise non plus le dépôt comme un seul objet mais plutôt les hétérogénéités d'un dépôt (agrégats ou objets le composant). Avec les avancées technologiques sur la fabrication de micro/nanoélectrodes[74], la microscopie électrochimique à balayage (ou SECM pour « Scanning ElectroChemical Microscopy » en anglais) se développe et devient une technique fortement représentée dans le domaine de l'électrocatalyse. La SECM a déjà permis d'effectuer des études quantitatives[75], dont de nombreuses autres techniques dérivent[76]. Chacune de ces techniques analytiques est succinctement expliquée en expliquant les avantages et inconvénients qu'elles apportent. Les informations apportées par chacune de ces techniques diffèrent et se complètent[77].

La pile à combustible et demi-pile

Les matériaux électrocatalytiques sont testés sous leur forme d'utilisation finale, à savoir au sein d'une pile à combustible. La performance des matériaux est testée afin d'en connaitre leur efficacité et leur stabilité directement au sein du dispositif, cela permet d'étudier l'activité électrocatalytique réelle qu'aura le matériau. Le matériau réduit l'O_2 en phase gazeuse d'un côté de la cathode et les protons sont apportés par la membrane de l'autre côté de la cathode dans le cas de la PEMFC. La MEA (« Membrane Electrode Assembly » en anglais) est composée uniquement des parties électrochimiques (anode, membrane et cathode) de la pile pour y étudier l'HER (« Hydrogen Evolution Reaction » en anglais) et l'ORR afin de connaitre l'efficacité globale d'un couple d'électrocatalyseur mis en forme. La MEA simplifie la mise en place des expériences et cible les points bloquants de la technologie[78]. L'étude via ce genre de dispositif demande un équipement particulier et de nombreux matériaux pour être fabriqué.

Afin d'alléger le montage et d'étudier un catalyseur en particulier, la demi-pile est une alternative permettant de se concentrer sur la partie cathodique de la pile à combustible. Ainsi, le catalyseur pour l'ORR est étudié sans devoir monter la partie anodique du système. Cette technique nécessite encore un certain savoir-faire pour la mise en place[79]. Une schématisation d'une demi-pile pour une cathode est présentée Figure 5.

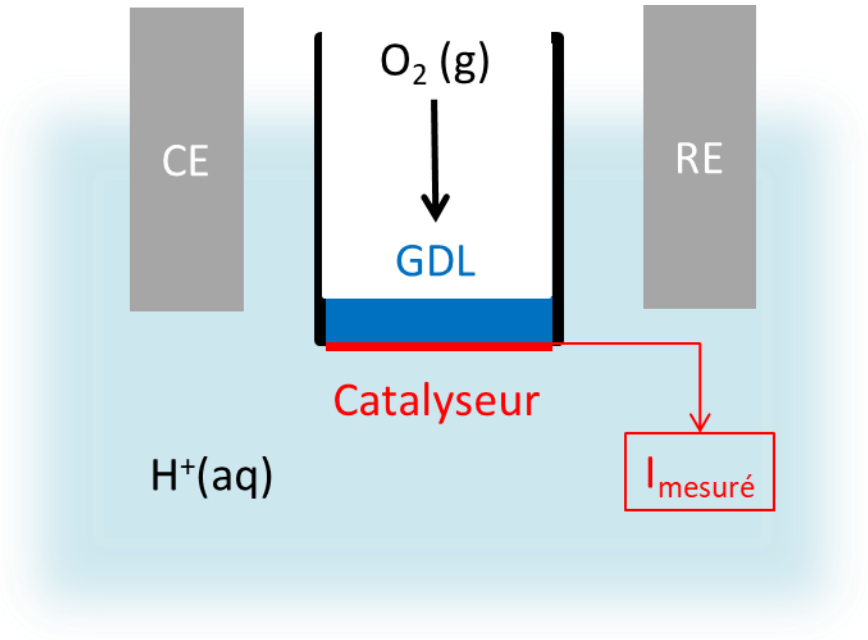

Figure 5. Schématisation d'une HMEA pour étudier l'activité électrocatalytique d'un catalyseur pour l'ORR.

Le matériau électrocatalytique est déposé sur une GDL (« Gas Diffusion Layer ») qui est testé en solution acide (H_2SO_4 0,5 M en général pour les PEMFCs). L'O_2 arrive au catalyseur en traversant la GDL et est sous forme gazeux. Le courant mesuré correspond à l'activité du matériau sans limitation par le transport de matière.

La RDE et la RRDE

La RDE est simple et rapide d'utilisation. De nombreux exemples sont disponibles, notamment une explication des avancées et développements de cette technique au cours du temps par Schmidt et Gasteiger[80]. Le principe est d'utiliser un système à trois électrodes avec comme électrode de travail, une électrode tournante. Cette électrode tournante est généralement une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposée une solution d'eau/éthanol dans laquelle est dispersé le matériau à étudier avec du Nafion servant de liant. Une schématisation de la RDE est disponible Figure 6.

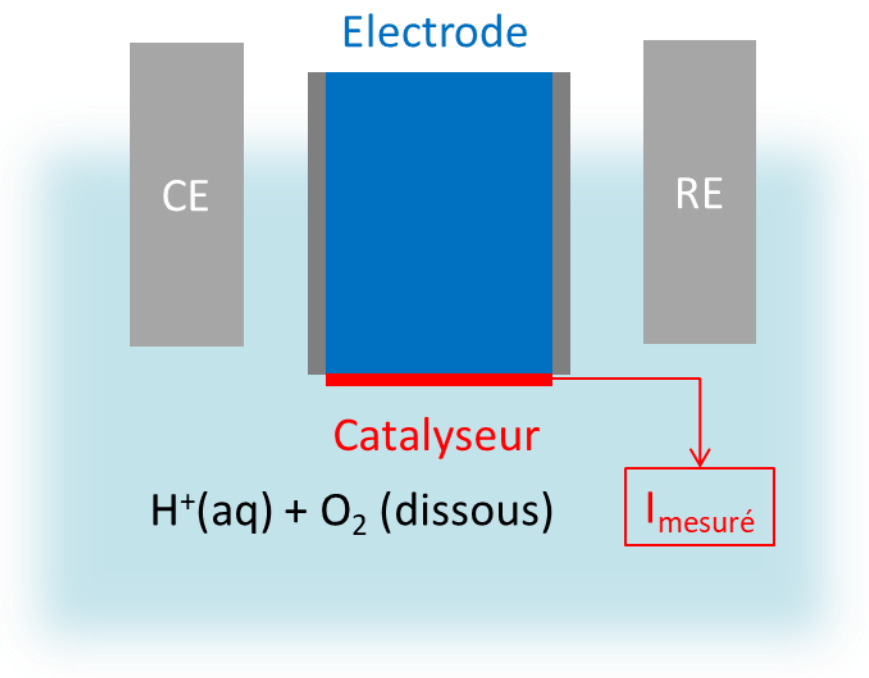

Figure 6. Schématisation de la RDE pour étudier l'activité électrocatalytique d'un catalyseur pour l'ORR.

Contrairement à la HMEA, l'oxygène est présent en solution et arrive au catalyseur en diffusant à travers la solution. Le courant mesuré correspond à l'activité du matériau. Grâce à la convection forcée induite par l'électrode tournante, l'effet du transport de matière est atténué durant les mesures électrochimiques. L'activité intrinsèque du catalyseur peut être extraite des mesures selon l'équation de Koutecky-Levich.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{l,c}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0{,}62nFAC_0^* D_0^{2/3} v^{-1/6} \varpi^{1/2}}$$

Équation 7. Equation de Koutecky-Levich

Dans cette équation (voir Équation 7), j, j_k et $j_{l,c}$ sont respectivement la densité de courant mesurée, la densité de courant cinétique et la densité de courant limitée par la diffusion. La densité de courant limitée par la diffusion est déterminée par le nombre d'électrons transférés (n), la constante de Faraday (F), la surface de l'électrode (A), la concentration en oxygène dissout en solution (C_0^*), le coefficient de diffusion de l'oxygène (D_0), la viscosité cinématique de la solution (v) et la vitesse de rotation de l'électrode (ϖ). La densité de courant cinétique se détermine en modifiant la vitesse de

rotation de l'électrode via l'Équation 7[15]. Selon cette équation, le courant cinétique correspond à la valeur à l'origine de la courbe correspondant à $\frac{1}{j} = f\left(\frac{1}{\varpi^{1/2}}\right)$.

La difficulté de cette méthode est de reproduire une couche mince de catalyseur qui n'est ni trop épaisse (afin d'éviter d'être limité par le transport de matière à l'intérieur de la couche déposée), ni trop hétérogène (afin d'éviter une rugosité qui viendrait perturber les processus de diffusion et de convection qui sont engendrés par la rotation de l'électrode). Une étude effectuée par Marković et son équipe met en avant des problèmes de reproductibilité et propose un protocole pour pouvoir comparer différentes mesures[38]. Cependant, cette étude a été effectuée sur des surfaces modèles de platine uniquement. En 2014, Kocha et al. ont effectué une étude pour mettre en place un protocole général à employer pour la RDE[81] et mettre en évidence les différents paramètres apportant des problèmes de reproductibilité (e.g. séchage de l'encre[82], composition de l'encre[83], etc.[84]) dans le cas du Pt/C. Comme il n'existe pas une recette unique pour disperser puis déposer n'importe quel catalyseur, il faut à chaque fois s'assurer que l'encre utilisée permet d'étudier correctement le catalyseur.

Bien que la RDE soit la technique majoritairement utilisée dans le cas des études des propriétés catalytiques des matériaux sans métaux nobles, l'analyse électrochimique par RDE est plus compliquée pour ceux-ci. Des différences importantes existent entre les matériaux avec et sans métaux nobles. Habituellement les matériaux électrocatalytiques sans métaux nobles sont étudiés en comparant les performances obtenues à celle d'un matériau de référence de Pt/C (40% en masse de platine sur carbone)[37]. Cependant, une masse beaucoup plus importante de catalyseur sans métaux nobles est utilisée. Contrairement aux matériaux avec métaux nobles, il n'est pas aisé de quantifier les sites catalytiques d'un matériau sans métaux nobles. En effet, l'avantage des métaux de transition (par exemple Pt, Rh et Ir)[85] est de pouvoir mesurer la surface active du catalyseur (appelée « ECSA » pour « ElectroChemical Surface Area » en anglais) grâce à l'adsorption/désorption d'espèces (e.g. hydrogène et CO)[86]. Une étude effectuée sur la comparaison de l'ECSA basée sur la désorption d'hydrogène, de CO et de Cu montre le manque de fiabilité de l'ECSA via la désorption d'hydrogène pour des matériaux plus complexe que le Pt/C[87]. L'étude des matériaux sans métaux nobles n'est pas possible en utilisant l'ECSA. De plus, la méconnaissance des mécanismes intermédiaires rend l'étude des catalyseurs sans métaux nobles compliquée étant donné l'influence probable de ces intermédiaires sur le matériau. La formation ou non du peroxyde d'hydrogène est une différence entre les matériaux avec et sans métaux nobles pouvant aussi modifier les performances au cours du temps. Une étude propose qu'H_2O_2 serait formé qu'importe le chemin réactionnel mais celui-ci ne se détecte pas forcément selon les méthodes conventionnelles d'analyses électrochimiques[88].

La RDE et la RRDE donnent un aperçu de l'activité électrocatalytique d'un matériau au niveau macroscopique et, dans des conditions expérimentales maitrisées, permet une comparaison qualitative entre différents catalyseurs. La rapidité de mesure est un atout considérable de la technique. Généralement, les résultats obtenus par RDE et par MEA ne sont pas comparables. Le manque de reproductibilité entre les différentes études et les performances incertaines en fonction de la technique utilisée amène un problème réel pour la comparaison des matériaux électrocatalytiques et spécialement pour les matériaux sans métaux nobles.

Pour pallier à ce problème, une étude au niveau local du matériau devrait apporter des réponses sur ces différences observées entre MEA et RDE et entre les différents catalyseurs. L'étude au niveau local devrait aussi éviter des soucis de comparaisons entre différents catalyseurs vu que l'étude vise à être quantitative (sur des agrégats dénombrables) avec pour finalité l'étude d'objets individuels. Dans cette optique, nous avons choisi d'utiliser le SECM pour étudier l'activité électrocatalytique au niveau local de différents matériaux.

Le SECM

Le SECM est un système électrochimique à trois électrodes avec pour particularité une électrode micrométrique en guise d'électrode de travail appelée « sonde »[89]. La sensibilité de cette technique est directement reliée à deux particularités : la sonde et la plateforme de pilotage.

La taille de la sonde détermine la résolution de la technique. La distance entre la sonde et le substrat est une information importante pour interpréter les mesures par SECM. Le substrat, en fonction de son caractère isolant ou conducteur, impactera la sonde de différentes manières. Les modes les plus couramment utilisés par SECM sont : le mode « Feedback »[90–93], le mode « Substrat Generation – Tip Collection » (SG-TC)[94,95], le mode « Tip Generation – Substrat Collection » (TG-SC)[96,97] et le mode « Redox Competition » (RC)[98]. En fonction des informations recherchées, chaque mode a son utilité[75].

La polyvalence du SECM est représentée par des études originales possibles grâce à ces différents modes. Ils peuvent être utilisés pour étudier l'ADN[99], des enzymes[100,101], des objets archéologiques[102], etc.

Mode « Feedback »

Le mode « feedback » consiste à mesurer le courant à la sonde en fonction du temps en présence d'un médiateur rédox (tel que le ferrocène) en solution. Le médiateur rédox va permettre d'analyser les caractéristiques conductrices d'un matériau. En mettant la sonde au potentiel correspondant au

plateau de réduction/d'oxydation du médiateur utilisé, la réaction de réduction/d'oxydation à la sonde produit un courant stationnaire qui est limité par la diffusion hémisphérique (Figure 7.A). En approchant la sonde d'une surface isolante, le courant diminue car la surface isolante ainsi que la partie isolante de la sonde vont limiter la diffusion des espèces en gênant physiquement le déplacement de matière (Figure 7.B), ce phénomène est appelé « feedback négatif ». Dans le cas d'une surface conductrice, le courant augmente car la surface conductrice va régénérer l'espèce réduite/oxydée ce qui va créer une boucle régénérative qui est appelé le « feedback positif » (Figure 7.C). Dans ce mode, le substrat n'est pas forcément polarisé.

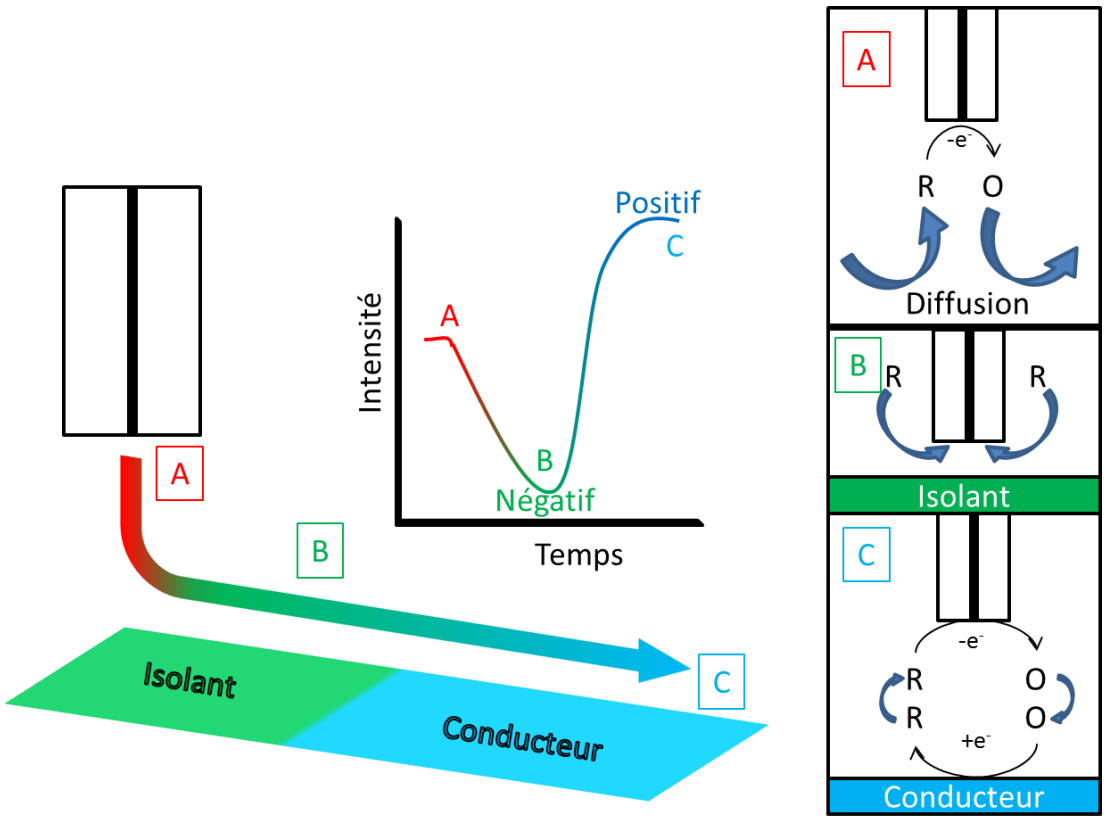

Figure 7. Schéma du mode feedback représentant les différentes situations : (A) en solution, (B) proche d'une surface isolante et (C) proche d'une surface conductrice.

Ce mode est utilisé principalement pour des mesures cinétiques de transfert d'électron[103] et permet de distinguer les différences de conductivité au sein d'un matériau[104]. L'équipe de Bard a étudié la cinétique de la réaction de l'ORR sur le platine en milieu basique grâce à ce mode en oxydant OH^- à la sonde pour former O_2 réduit au substrat de platine[105]. L'intérêt du SECM pour l'étude des matériaux électrocatalytiques s'est accru depuis le début du XXIème siècle. Une étude comparative d'alliages de Pt-Ru pour l'HER a été effectuée par Black et al. mettant en avant l'aspect quantitatif de la mesure malgré la lenteur de celle-ci[106,107].

Des études originales ont été effectuées en utilisant aussi le mode « Feedback ». Par exemple, la perméabilité d'une cellule a été étudiée par SECM grâce à ce mode[108]. L'étude de l'influence de la température sur les mesures SECM et l'impact que celle-ci a sur différents paramètres a été faite par Schaefer et al.[109] Il a aussi été possible d'étudier l'impact de la formation de l'interface solide/électrolyte pour les batteries sur le transfert d'électrons grâce au mode « Feedback »[110].

Mode Substrat Generation – Tip Collection & Tip Generation – Substrat Collection

Le mode SG-TC est employé pour produire une espèce au substrat qui est par la suite détectée à la sonde (Figure 8.A). A l'inverse, le mode TG-SC consiste en la production d'une espèce à la sonde qui ensuite réagit au substrat (Figure 8.B). Le mode SG-TC est utilisé généralement pour détecter une espèce particulière produite au substrat tandis que le mode TG-SC permet d'étudier la consommation d'une espèce pour une quantité produite par la sonde à une position précise du substrat.

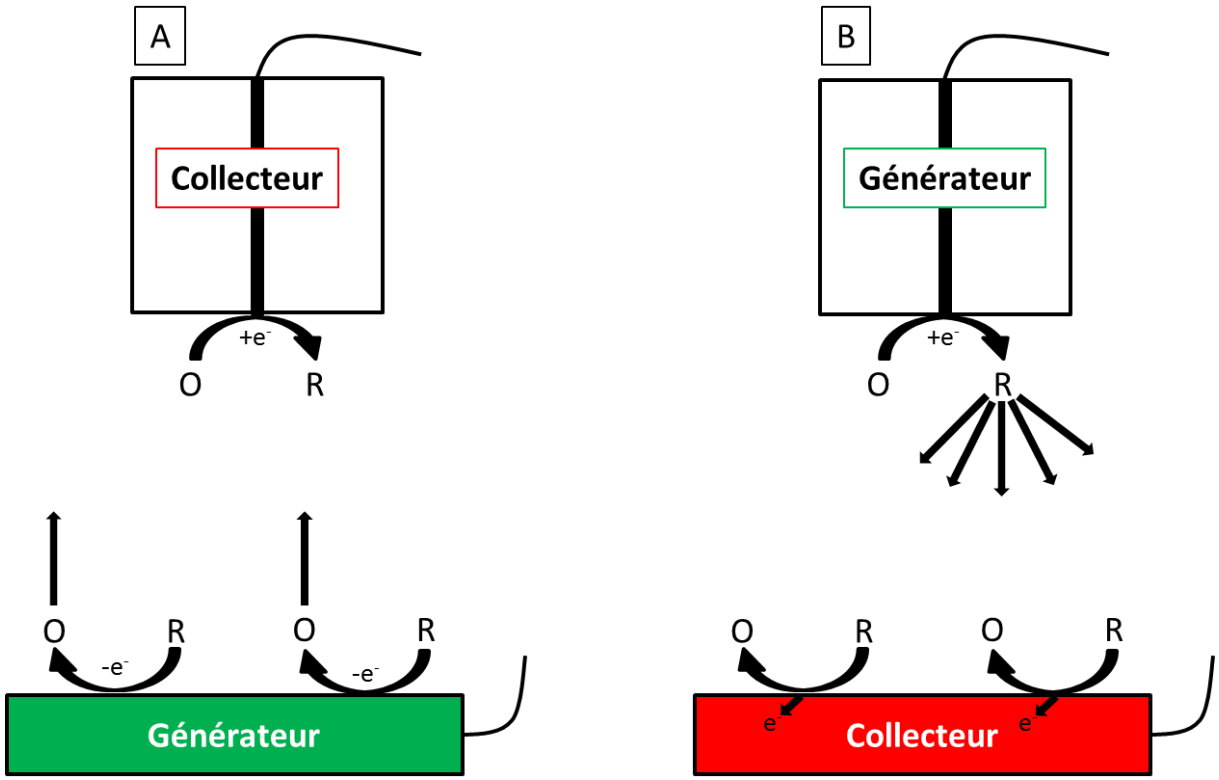

Figure 8. Schéma des modes Substrat Generation – Tip Collection (A) et Tip Generation – Substrat Collection (B).

Le mode SG-TC sert majoritairement pour la détection de produits lors d'une réaction électrochimique telle que la production de peroxyde d'hydrogène lors de l'ORR[95,111–113]. L'étude quantitative de la production d'H_2O_2 durant l'ORR a été effectuée grâce à cette méthode. Ceci permet de définir le chemin réactionnel lors de l'ORR sur un matériau (2 ou 4 électrons)[95]. Il a été montré la similitude entre

la RRDE et ce mode tout en avançant des avantages au SG-TC. Le transport des espèces se fait perpendiculairement au substrat par diffusion seulement, ce qui permet une quantification aisée. Il n'est pas nécessaire de forcer une convection en utilisant le mode SG/TC. Enfin, seulement la région proche de la sonde est étudiée par SECM, la contribution du signal par le substrat est déterminée grâce aux longueurs de diffusions d'H_2O_2 durant la polarisation[111]. En effectuant des séquences d'impulsion à la sonde, ce mode peut être combiné avec d'autres modes SECM[112].

Dans la même idée, le mode TG-SC permet de produire en quantité déterminée l'espèce à étudier, comme par exemple produire de l'oxygène à la sonde qui sera réduit par le matériau à étudier[97,114–117]. Un avantage de ce mode est de se limiter au courant de réduction de l'oxygène comme variable pour l'étude de l'activité catalytique étant une information quantitative et directe sur la performance des matériaux analysés dans une pile à combustible[117]. Une étude par balayage rapide (250 µm/s) des dépôts basée sur ce mode a été effectuée pour montrer sa fiabilité en la comparant avec la RDE tout en montrant qu'ajouter du Co à différents métaux (Ag, Au et Pd) a amélioré l'activité électrocatalytique des dépôts. Il a aussi été montré que l'ajout d'Au aux dépôts de Pd-Co a amélioré la stabilité du catalyseur[115]. Un autre avantage du TG-SC est de produire l'espèce (e.g. O_2) à la sonde évitant ainsi d'être influencé par une contamination de la sonde[114].

Mode Redox Competition

Le mode Redox Competition (RC) met en compétition la sonde et le substrat en leur imposant un potentiel pour effectuer les mêmes réactions. La sonde va mesurer l'activité du substrat localement en fonction des zones balayées. Les zones inactives du substrat ne modifieront pas le courant mesuré à la sonde (Figure 9.A) tandis que les zones actives du substrat vont appauvrir localement la concentration en espèces étudiées (Figure 9.B). Lorsque la sonde balayera au-dessus d'une zone active, elle mesurera cet appauvrissement local qui est directement relié à une diminution du courant à la sonde.

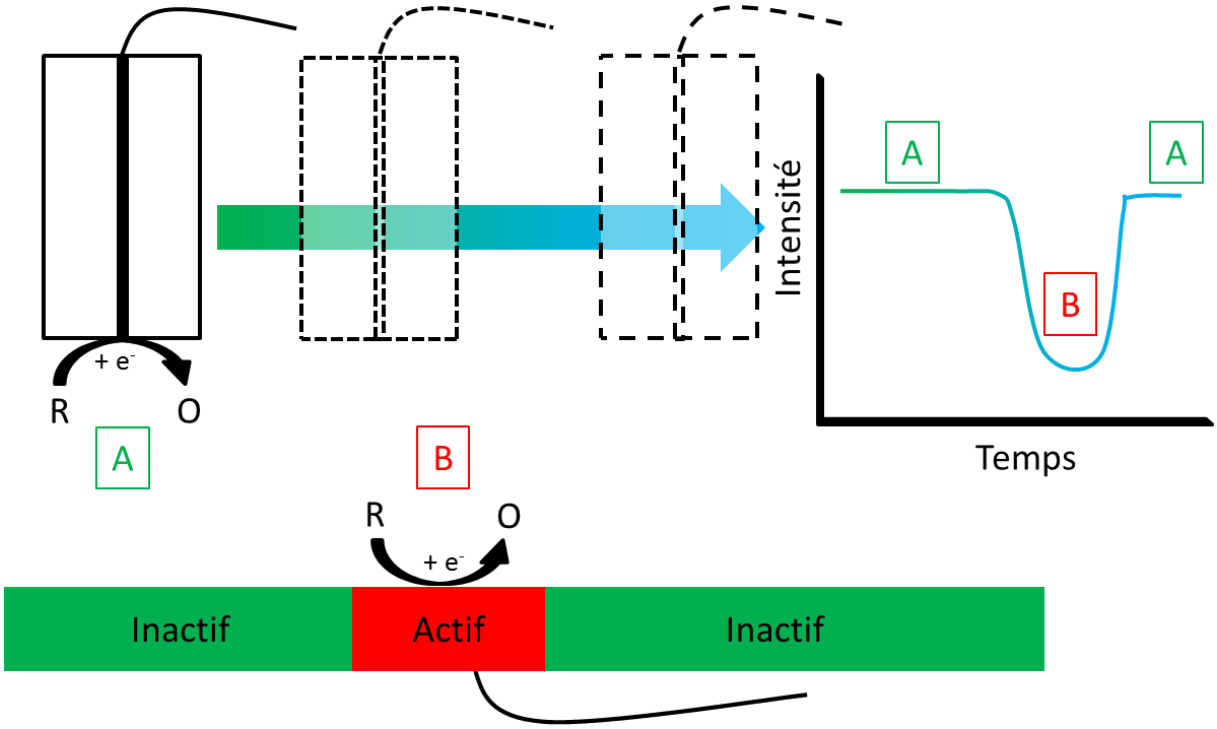

Figure 9. Schéma du mode Redox Competition mettant en évidence le comportement à la sonde d'une zone inactive (A) et d'une zone active (B).

Ce mode a été proposé par Schuhmann et son équipe en 2006 pour étudier l'activité électrocatalytique[98]. D'autres utilisations de ce mode ont été imaginées par différents groupes. Le mode RC étant au cœur de ce projet, une bibliographie la plus exhaustive possible est proposée ci-dessous pour comprendre ce qui a été fait.

Bibliographie du mode « Redox Competition »

Depuis l'invention de ce mode, moins d'une centaine d'articles sont parus sur ce sujet. Les paramètres importants à différencier entre chaque étude sont les suivants : la réaction étudiée, la sonde employée, le substrat utilisé et comment le mode RC est utilisé (en continu, point par point, etc.). Une tendance se retrouve dans les articles utilisant ce mode : un dispositif ressemblant à celui proposé par Schuhmann. Celui-ci est composé d'une sonde de platine, un substrat en carbone vitreux et un mode point par point avec une séquence d'impulsions à différents potentiels pour étudier l'ORR.

Par soucis de compréhension, les différents usages du mode RC proposés depuis son utilisation seront d'abord présentés pour ensuite se concentrer sur les études utilisant l'oxygène comme réactif et enfin l'évolution du mode RC pour l'étude de l'ORR en se dirigeant vers l'étude souhaitée, à savoir étudier l'ORR en milieu acide en temps réel.

Le mode RC s'est vite révélé comme une méthode pratique et efficace pour visualiser les activités catalytiques de différents matériaux. L'activité enzymatique a été étudiée et visualisée avec succès par RC-SECM[101,118], cela a même été effectué sans utiliser de médiateur redox en guise de donneur d'électrons[119]. Le mode RC a été modélisé dans le but de mieux comprendre celui-ci pour mesurer les activités enzymatiques pour des usages futurs comme le développement de biocapteurs enzymatiques et biopiles à combustible[120]. Il a été possible de caractériser électrochimiquement un biosenseur non-enzymatique pour le peroxyde d'hydrogène en utilisant le RC-SECM[121]. Nebel et al. ont utilisé ce mode pour observer la consommation d'oxygène d'une cellule lors de sa respiration[122].

Des couches de RuO_2 mélangé avec du TiO_2 sur un support de Ti ont été étudiés par mode RC pour leur activité catalytique pour le Cl_2 . Cette étude a montré qu'il est possible d'effectuer de la RC-SECM pour des concentrations élevées (dans 5M de NaCl)[123].

Le RC-SECM s'avère intéressant pour l'étude de matériaux et de revêtement pour la corrosion qui est reliée à des réactions avec l'oxygène. Les mécanismes de corrosion peuvent être étudié et mieux compris grâce à ce mode, cela a été notamment fait dans le cas des films de CrN[124]. Dans la même optique, les réactions de corrosion en fonction de l'électrolyte et du temps d'immersion peuvent être étudié par RC-SECM[125]. L'étude de revêtement anticorrosion est aussi faisable par ce mode permettant de visualiser ce phénomène mais aussi d'interpréter les propriétés conductrices et semi-conductrices d'un matériau[126]. Le RC-SECM permet aussi d'étudier facilement les propriétés réparatrices d'un revêtement anticorrosion en plus de leurs propriétés anticorrosion[127,128]. Par exemple, la consommation d'oxygène lors de la croissance d'oxydes de zinc a été observée par RC-SECM et a permis de confirmer un modèle précédemment proposé ainsi que montrer que la cinétique de dissolution du zinc contrôle la concentration en oxygène et la diffusion dans l'électrolyte[129]. Cela montre bien que la RC-SECM permet de suivre l'évolution de la concentration en oxygène au cours des réactions en temps réel.

Des études sur le peroxyde d'hydrogène ont été effectuées. Notamment l'étude de l'activité catalytique de Au, Pd et leurs alliages pour cette réaction a été mise en évidence par RC-SECM. Les différents alliages étudiés ont montré le meilleur résultat pour Au_3Pd pour la réduction d'H_2O_2 et de ferrocène diméthanol ($FcMeOH^+$). Les résultats ont été confirmés en utilisant la voltammétrie cyclique (CV)[113]. Cela s'applique à de nombreux matériaux, l'activité du Bleu de Prusse (PB) a été étudié pour cette même réaction[130] et par la suite comparée avec des Ni hexacyanoferrates (Ni-HCFs)[131]. L'activité électrocatalytique du PB observée est 100 fois supérieure à l'activité des Ni-HCFs pour la réduction d'H_2O_2. Cela a permis de mettre en évidence l'influence de Fe et de Ni sur l'activité électrocatalytique des HCFs pour cette réaction avec une résolution spatiale micrométrique. La RC-SECM permet donc

aussi d'étudier l'évolution de la concentration de l'intermédiaire réactionnel connu comme étant présent lors de l'ORR pour des matériaux sans métaux nobles.

L'activité électrocatalytique pour l'oxydation de l'acide ascorbique, l'acide urique et la dopamine par différents matériaux carbonés mésoporeux contenant de l'azote (MNC) ont été mises en évidence et comparées par mode RC[132]. Il a été montré que contrairement au support de carbone vitreux, les potentiels d'oxydation pour les différents composés sont bien séparés pour les différents MNC. Ce matériau est légèrement plus actif pour une température de synthèse de 600°C comparativement à une température de synthèse de 800°C. Cette étude montre l'intérêt de ce matériau dans la sélectivité et la sensibilité de la détection de ces trois composés.

Tous ces exemples montrent la capacité du RC-SECM pour visualiser et comparer des activités électrocatalytiques de différents matériaux et pour différentes applications. D'autres études peuvent se faire avec ce mode, comme étudier le transfert de charge en fonction des états d'oxydation de l'argent[133] ou encore quantifier la présence des ions lithium ou autres alcalins dans du carbonate de propylène[134]. Un autre exemple de ses diverses applications est une étude du comportement de l'hydrogène sur des surfaces d'acier inoxydable[135].

Une étude du groupe de Schuhmann a montré l'influence et l'importance de la température lors de mesures SECM, dont des mesures en mode RC[109]. L'intérêt du SECM est visible et la communauté scientifique cherche à améliorer cette technique en améliorant sa résolution et sa stabilité de mesure. Iffelsberger et al. ont mis en place un dispositif d'agitation « haute-précision » pour l'homogénéité et la reproductibilité des mesures par SECM[136]. La résolution étant directement reliée à la sonde, des études utilisant des nanoélectrodes ont montré les incroyables possibilités d'études électrochimiques au niveau nanométrique. Par exemple, O'Connell et Wain ont étudié des nanoparticules individuelles d'or en combinant le SECM et le microscope à conductance ionique à balayage (ou SICM pour « Scanning Ion Conductance Microscope ») pour caractériser électrochimiquement et topographiquement au niveau nanométrique les nanoparticules[137]. Ceci montre que des mesures reproductibles et avec une résolution nanométrique existent déjà par RC-SECM.

Comme le montre les études évoquées ci-dessus, le RC-SECM est un outil polyvalent donnant accès rapidement à de nombreuses propriétés électrochimiques s'il est bien utilisé. C'est un outil parmi d'autres en électrochimie et il peut se coupler/corréler avec d'autres techniques (autres modes du SECM tels que le mode SG-TC utilisé en parallèle pour vérifier la présence d'un produit réactionnel[109,113,119,122,123,136] ou autres méthodes de caractérisations[101,118,122,124,125,127,128]). Par exemple

pour étudier les réactions redox du vanadium, le RC-SECM est couplé avec la voltammétrie à balayage linéaire améliorant ainsi la compréhension de ce genre de réactions[138].

Le SECM et l'utilisation du mode RC a permis de mettre en place de nouvelles techniques d'analyses couplant souvent des études électrochimiques avec des études topographiques. En combinant le RC-SECM avec une sonde Kelvin (pour faire du SKP pour « Scanning Kelvin Probe » en anglais), il a été proposé de profiter des avantages des deux techniques tout en gardant le même positionnement pour les deux types de mesures[139–141]. La consommation in situ de l'oxygène pour une particule intermétallique composée de Al, Cu et Mg (appelée phase S) a été observée pour la première fois à l'aide de cette technique en mode RC[140].

Dans le cas de l'étude de l'ORR, le mode RC est utilisé pour visualiser la modification locale de la concentration en oxygène. Ce mode permet d'étudier l'impact de l'activité électrocatalytique d'un matériau sur la concentration locale en oxygène présente au niveau de la zone étudiée par la sonde.

Le groupe de Schuhmann couple son mode opératoire pour le mode RC avec une impulsion polarisant la sonde au potentiel d'oxydation d'H_2O_2 (équivalent au mode SG-TC) permettant ainsi de mesurer sa formation à la suite de l'ORR[142] proposant pour le futur une méthode quantitative pour mesurer l'activité catalytique des catalyseurs ainsi que la possible formation d'H_2O_2. Ce dispositif se rapproche des objectifs posés pour ce projet mais ne permet pas une étude en temps réel de l'ORR.

Divers matériaux ont déjà été étudiés par RC-SECM. Des dispositifs similaires à celui proposé par Schumann et son équipe sont fréquemment utilisés. C'est-à-dire une sonde de Pt effectuant l'ORR en compétition avec le substrat à l'aide de séquence d'impulsions. Par exemple, l'activité électrocatalytique de la bilirubine oxydase a été étudiée sur du carbone vitreux à un pH 6 avec une sonde en Pt. Ce pH a été identifié comme étant le plus adapté pour étudier l'activité électrocatalytique de ce matériau en mode RC[143]. L'activité électrocatalytique de ce matériau a été améliorée en modifiant le matériau avec des nanoparticules de carbone hydrophiles et étudiée par RC-SECM. Ces particules ont augmenté la surface active et permis un transfert direct d'électrons[144].

Toujours dans des conditions similaires, la capacité de l'enzyme laccase à réduire l'oxygène est identifiée par RC-SECM. Comme la majorité des études SECM par mode RC, celle-ci est couplée avec d'autres techniques de microscopie pour visualiser topographiquement et électrochimiquement le matériau[145]. D'autres études pour l'activité de cette enzyme ont été effectuées avec cette méthode pour la réduction de l'oxygène[146]. L'activité électrocatalytique du matériau a été identifiée comme non uniforme et la cause proposée est une agrégation dans la matrice sol-gel et/ou une distribution non homogène du médiateur dans le matériau. Il a été montré aussi que le peroxyde d'hydrogène ne se

formait pas lors de l'ORR avec cette enzyme pour de basses surtensions contrairement à des surtensions élevées. En utilisant des nanotubes de carbone hydrophiles, il a été possible d'éviter l'agrégation de l'enzyme pour obtenir une distribution uniforme.

Différentes études de l'ORR par RC-SECM sont effectuées en milieu basique et milieu neutre. Par exemple, des alliages à base de métaux nobles déposés sur des nanotubes de carbone (NTCs) sont étudiés et comparés en utilisant uniquement le RC-SECM montrant la possibilité d'étudier plusieurs matériaux en une expérience[147]. En combinant le mode RC et le mode SG-TC, la comparaison de matériaux électrocatalytiques pour l'ORR ou comme biosenseur pour H_2O_2 est faisable. Cette étude a montré qu'en ajoutant du Pd à Au ou Pt, les propriétés électrocatalytiques du matériau ont été améliorées pour la réduction d'O_2 et d'H_2O_2[148]. Il a aussi été montré qu'il est possible de déterminer le nombre d'électrons transférés lors de l'ORR par RC-SECM. Par exemple pour Ag, une moyenne de 2 électrons transférés a été mesurée augmentant à 3,8 pour Pt et Pt-Ag[149]. Une étude de matériaux à base de Pt et Pt-Ag en milieu acide (0,4 M d'HCl) a aussi permis de mesurer l'activité catalytique ainsi que la stabilité de ces matériaux montrant une amélioration de la stabilité pour Pt-Ag comparativement à Pt tout en gardant une bonne activité électrocatalytique[150].

Cette méthode est utilisée pour comparer différents matériaux électrocatalytiques dans différentes conditions. Différentes métallo-porphyrines (Fe, Co et Mn) ont montré une meilleure activité pour les porphyrines avec Mn ainsi qu'une importante sélectivité pour la formation de l'eau lors de l'ORR[151].

L'étude de NTCs avec et sans Pt a permis de contraster l'activité électrocatalytique des NTCs comparativement au Pt[152]. Différents supports pour des particules de Pt ont été étudiés pour comprendre l'influence du support sur l'activité matériau[153]. L'étude de NTCs avec et sans Co-porphyrine a montré l'amélioration de l'activité électrocatalytique de la combinaison des deux comparativement à l'activité des NTCs ou des Co-porphyrines seuls[154]. Cette méthode permet d'étudier différents paramètres influençant l'activité d'un matériau électrocatalytique.

Les NTC/Co-porphyrine ont aussi été couplés avec du bleu de prusse ou du raifort oxydase pour passer d'un mécanisme majoritairement à 2 électrons à un mécanisme à 4 électrons pour réduire l'oxygène[155]. Des matériaux poreux sans métaux nobles ont été étudiés pour identifier le nombre d'électrons transférés durant l'ORR, la quantité d'H_2O_2 générée et les constantes de vitesse des transferts hétérogènes d'électrons[156]. L'utilisation de la RC-SECM pour identifier le mécanisme réactionnel et les constantes cinétiques lors de l'ORR est donc aussi possible.

Une étude de matériaux de type Co_xO_y/NC, Ni_xO_y/NC et NiO a montré de très bonnes performances pour Co_xO_y/NC et Ni_xO_y/NC lors de l'ORR et l'OER (« Oxygen Evolution Reaction ») tandis que NiO est

bien meilleur pour l'OER que pour l'ORR[112]. Des NTCs fonctionnalisés à l'azote et un mélange d'oxydes (Fe, Ni et Co) ont été étudiés pour mettre en évidence l'évolution de l'activité électrocatalytique des différents matériaux. D'une part en attribuant l'amélioration de l'activité pour l'ORR aux fonctions pyridiniques et l'amélioration de l'OER aux N-NTCs conducteurs et d'autre part en observant une baisse de l'activité électrocatalytique après un traitement thermique à 1000°C[157]. Une autre étude, cette fois en milieu acide, montre aussi l'influence de l'azote sur les NTCs et propose aussi un impact favorable des fonctions pyridiniques pour effectuer l'ORR. Les résultats obtenus par SECM ont été corrélés avec de la RDE montrant une meilleure activité électrocatalytique pour un plus grand nombre de fonctions pyridiniques lors de l'ORR[158]. Il est donc aussi envisageable d'identifier l'influence des fonctions d'un matériau pour l'ORR par RC-SECM tout en comparant les résultats précédemment obtenus par RDE pour une meilleure compréhension des phénomènes étudiés.

D'autres études se démarquent en utilisant non plus une séquence d'impulsions mais en balayant la sonde au cours de la mesure pour effectuer une cartographie en temps réel. La majorité des études par balayage sont faites en milieu basique. Avec cette méthode, l'étude de l'activité électrocatalytique a été faite pour des NTCs avec des nanofeuilles (NS) de $ZnCo_2O_4$ en les comparant avec les NTCs seuls, le $ZnCo_2O_4$ seul et en les mélangeant physiquement ensemble pour montrer une meilleure activité électrocatalytique pour le matériau $ZnCo_2O_4$-NS/NTC[159]. Cette meilleure activité est attribuée à la surface active et la conductivité électronique plus importantes pour ce matériau comparativement aux autres. Les résultats ont été corrélés avec des CVs et ont montré la possibilité d'effectuer une étude rapide de l'efficacité d'un matériau pour l'ORR. Une étude similaire mais utilisant des NTCs avec des nanofeuilles de $NiCoO_2$ a aussi été effectuée[160]. Comme pour l'étude précédente, le matériau a été comparé avec les NTCs seuls, le $NiCoO_2$ seul et le mélange physique des deux pour montrer une amélioration des propriétés électrocatalytiques du nouveau matériau que ce soit pour l'ORR ou l'OER. Une étude de sphères de carbone contenant de l'azote a permis par RC-SECM en continu d'imager l'activité d'un dépôt du matériau ayant montré la meilleure densité de courant de 6,16 mA/cm² avec une constante cinétique pour la réduction de l'oxygène de $4{,}6 \times 10^{-4}$ cm/s et un potentiel d'activation de 0,95 V/RHE[161]. Une étude similaire a été effectuée sur un matériau à base de $MnWO_4$ montrant aussi une bonne activité électrocatalytique qui a été visualisée par RC-SECM pour différentes concentration de matériau et différents potentiels appliqués au matériau[162]. Le matériau a été testé par CV pour obtenir le potentiel d'activation de 0,99 V/RHE et la densité de courant de 5 mA/cm². Une étude de l'activité électrocatalytique du $MoSe_2$ sur oxyde de graphène réduit (rGO) a été effectuée pour montrer des bonnes propriétés pour l'ORR de ce matériau tout en les étudiant de manières qualitatives et quantitatives[163]. La visualisation de l'activité du matériau a été comparée avec le $MoSe_2$ seul, le rGO seul et le $MoSe_2$+rGO mixé physiquement sur une même mesure pour montrer

l'amélioration de l'activité apportée par ce nouveau matériau comparativement aux différents constituants. Ces études montrent que la RC-SECM en temps réel pour l'ORR peut se faire en milieu basique.

Andrew J. Wain a étudié des nanoparticules d'or en fonction de leur taille par SECM avec le mode RC en continu dans une solution 0,1M d'H_2SO_4 en utilisant une sonde de Pt et un substrat de carbone vitreux. Malgré des vitesses de balayages élevées, il a montré la possibilité d'étudier l'ORR en milieu acide en temps réel avec le mode RC en utilisant une sonde de Pt. Cependant, il précise qu'il n'est pas en mesure, comparativement à Schuhmann avec sa séquence d'impulsions, de faire une étude quantitative avec son dispositif à cause d'un manque de stabilité du courant et ne montre que des courants normalisés dans cette publication[164]. A ce jour, il semble être le seul à avoir publié une étude de l'ORR en milieu acide en temps réel avec le mode RC. Dans ce projet de thèse, nous cherchons justement à étudier en milieu acide l'ORR en temps réel. L'étude en temps réel permettra de visualiser les modifications locales du matériau et de la sonde mais aussi identifier la cinétique de réaction pour l'ORR des matériaux étudiés.

Les différents développements mis en place pour la RC-SECM visent à améliorer la précision de la technique, la rapidité de mesure et la polyvalence de celle-ci. Les différentes études publiées montrent qu'il est envisageable d'effectuer une étude de différents catalyseurs en milieu acide pour l'ORR par RC-SECM en balayant avec la sonde et donc la faisabilité de ce projet. Il reste cependant à régler le problème d'instabilité du courant en milieu acide montrée par Wain qui est moins évident qu'en milieu basique.

Chapitre II : Mise en place de la méthode pour l'étude de l'ORR par mode « Redox Competition » en milieu acide

Ce chapitre aborde point par point les différentes problématiques rencontrées pour mettre en place une méthode d'étude pour l'ORR par RC-SECM en milieu acide efficace et utilisable pour les différents matériaux à étudier. Chaque problématique est traitée de la même manière : cibler la problématique, la confronter avec la littérature et choisir ce qui convient le mieux pour ce projet tout en prenant conscience des possibilités qui nous sont offertes.

Problématique 1 : Choix du matériau de la sonde à oxygène en milieu acide pour le mode « Redox Competition » continu

Pour étudier l'ORR en milieu acide, une sonde d'un matériau adapté pour mesurer la concentration locale en oxygène est requise.

Les dispositifs employés dans la littérature pour étudier l'ORR par mode RC utilisent une sonde en platine[109,112,147–154,156,157,118,158–165,129,135,142–146]. La méthode de l'équipe de Schuhmann est majoritairement représentée pour ces études et consiste en une séquence d'impulsions effectuée à chaque position[142,150,158]. Cette méthode ne convient pas à nos objectifs car une mesure en temps réel est recherchée dans notre cas afin de suivre l'évolution du dépôt au cours du temps. Des études en mode RC continu sont faites pour l'ORR mais en milieu basique[160–163] et ne correspondent donc pas aux conditions des PEMFCs. L'étude d'Andrew J. Wain montre la faisabilité d'une étude en temps réel de l'activité électrocatalytique avec une sonde de platine en milieu acide mais son auteur précise un courant instable et se limite à des études qualitatives. Les courants présentés dans cette étude sont tous normalisés et la vitesse de balayage utilisée est de 3125 µm/s[164] qui est une vitesse élevée pour des études de dépôts de taille micro- et nanométriques.

L'objectif à terme est d'établir une méthode pour étudier localement une quantité minime de matériaux électrocatalytiques sans métaux nobles. Pour ce travail, deux raisons nous ont amenés à ne pas utiliser de sonde de Pt.

D'une part, la sonde utilisée va approcher les dépôts localement voire toucher le substrat (courbe d'approche, RC-SECM avec des distances sonde-substrat de quelques micromètres, etc.) et une trace de Pt lors des expériences faussera les mesures d'activité électrocatalytique. De plus, des études montrent que le Pt peut se dissoudre dans des conditions proches des études prévues dans ce projet (milieu acide oxygéné)[166,167]. D'ailleurs, compte tenu de ce phénomène, l'équipe de Bard utilise des électrodes d'Au et de W pour éviter une contamination de Pt lors de leurs études d'ORR en milieu acide[115]. A noter cependant qu'ils travaillent en mode TG-SC en polarisant positivement la sonde pour générer l'O_2.

D'autre part, Il a été montré qu'une sonde de Pt effectuant l'ORR produit des espèces réactives de l'oxygène (ROS pour « Reactive Oxygen Species » en anglais) qui peuvent attaquer des revêtements organiques[168].

Pour ces raisons, nous avons envisagé d'utiliser des sondes d'Au pour détecter l'O_2. Les électrodes d'or sont utilisées en mode SG-TC et TG-SC pour produire l'H_2O_2[95,169] ou produire l'O_2[115] tandis qu'elles ne

sont généralement pas utilisées pour consommer de l'O_2 dans la littérature pour deux raisons. Premièrement, le platine, reconnu comme étant un bon catalyseur, convient aux études effectuées par la communauté. Deuxièmement, il existe une controverse sur le mécanisme de réduction de l'oxygène avec Au. Certaines études indiquent qu'il ne permet qu'une réaction à deux électrons amenant la production d'H_2O_2[111] entre autre car l'adsorption d'espèces oxygénées sur l'or est la plus faible parmi les métaux nobles[170]. D'autres études proposent que la réduction d'H_2O_2 a lieu sur l'or en établissant des mécanismes réactionnels entre H_2O_2 et la surface d'or (voir Équation 8)[171].

$$H_2O_2 \rightarrow 2\,AuOH_{ads} \xrightarrow{H^+,\ e^-} Au + H_2O$$

Équation 8. Réduction d'H_2O_2 sur l'or selon un mécanisme proposé dans la ref [171]

Notre étude visera à établir l'utilité d'une sonde d'Au pour détecter localement l'O_2 indépendemment de la complexité du mécanisme associé. L'étude est conduite dans un premier temps avec une sonde de Pt pour établir par la suite une comparaison lors de l'évaluation des performances de la sonde d'Au en terme de stabilité, de seuil de détection et de sensibilité.

Mode « Redox Competition » avec une sonde de Pt pour mesurer la concentration locale en oxygène

Le potentiel de travail étudié de la sonde de Pt est choisi en effectuant une voltammétrie cyclique (Ou CV pour « Cyclic Voltammetry » en anglais) dans une solution saturée en argon, une solution saturée en oxygène et une solution aérée (avec l'air ambiant). Pour obtenir les solutions saturées en argon et en oxygène, un bullage avec le gaz requis est maintenu pendant 10 minutes en solution suivi d'un flux du gaz constant au-dessus de la solution pendant les expériences.

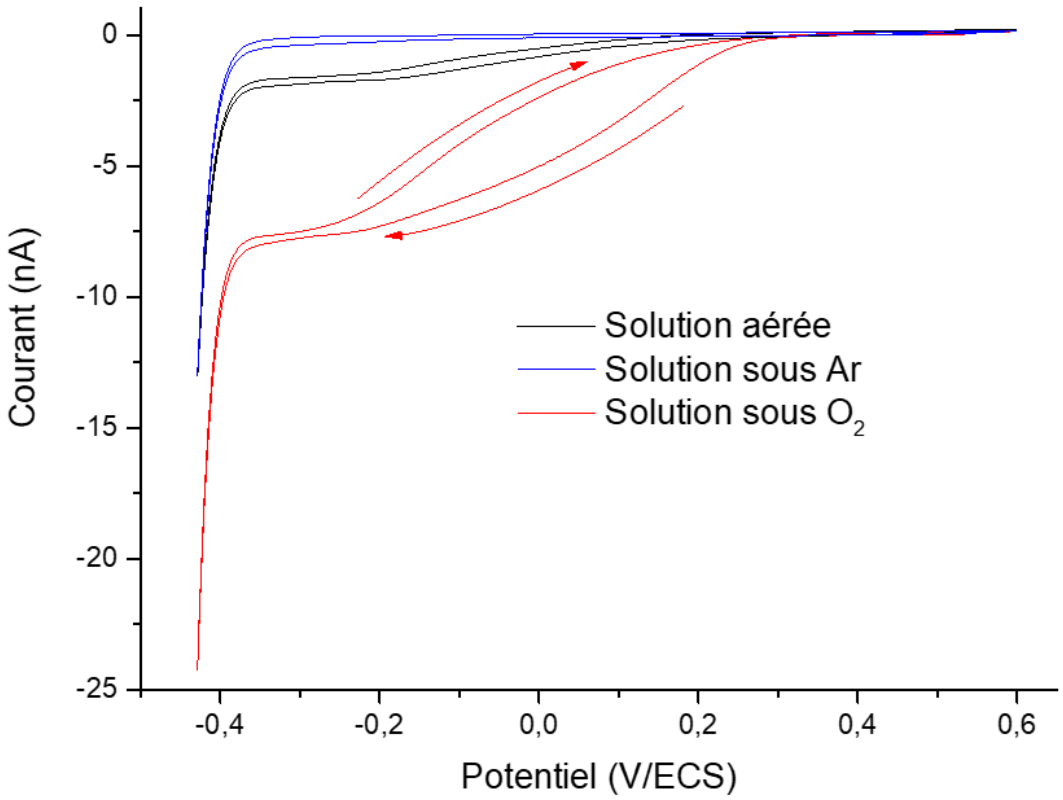

Figure 10. CV dans H_2SO_4 0,1 M de -0,43 à 0,6 V/ECS à l'air (courbe noire), sous argon (courbe bleue) et sous oxygène (courbe rouge) avec v = 10 mV/s d'une sonde de platine de 5 µm de rayon avec une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et une contre électrode (CE) de Pt. La mesure est effectuée à T ambiante.

La Figure 10 montre trois CVs d'une sonde de platine commerciale de 5 µm de rayon dans une solution d'H_2SO_4 à 0,1 M de concentration. Pour mettre en évidence l'espèce à étudier, les trois CVs se démarquent par l'absence (courbe bleue) ou la présence d'oxygène (courbe noire et rouge) en solution.

Les CVs diffèrent aux potentiels en dessous de 0,3 V/ECS. Un courant de réduction important est observé pour la CV sous oxygène en dessous de ce potentiel avec un plateau de réduction apparaissant vers -0,2 V/ECS. Le courant du plateau pour la solution aérée est quatre fois moins important que celui sous oxygène et un courant presque nul est mesuré aux mêmes potentiels pour la CV sous argon. Ce courant de réduction provient de la réduction de l'oxygène. Une nouvelle contribution en dessous de -0,4 V/ECS est liée à la réduction des protons et la formation de l'hydrogène, il s'observe sur les trois courbes. D'après la figure, les potentiels de travail pour étudier l'ORR à la sonde de platine dans H_2SO_4 0,1 M se situent entre -0,2 et -0,4 V/ECS. Pour étudier la stabilité de la mesure de concentration locale en oxygène au cours du temps nous avons polarisé de manière continue à -0,2 ; -0,3 et -0,4 V/ECS la sonde de Pt (Chronoampérométrie ou « CA »). Le résultat est présenté Figure 11, qui représente les courbes sous Ar et sous O_2.

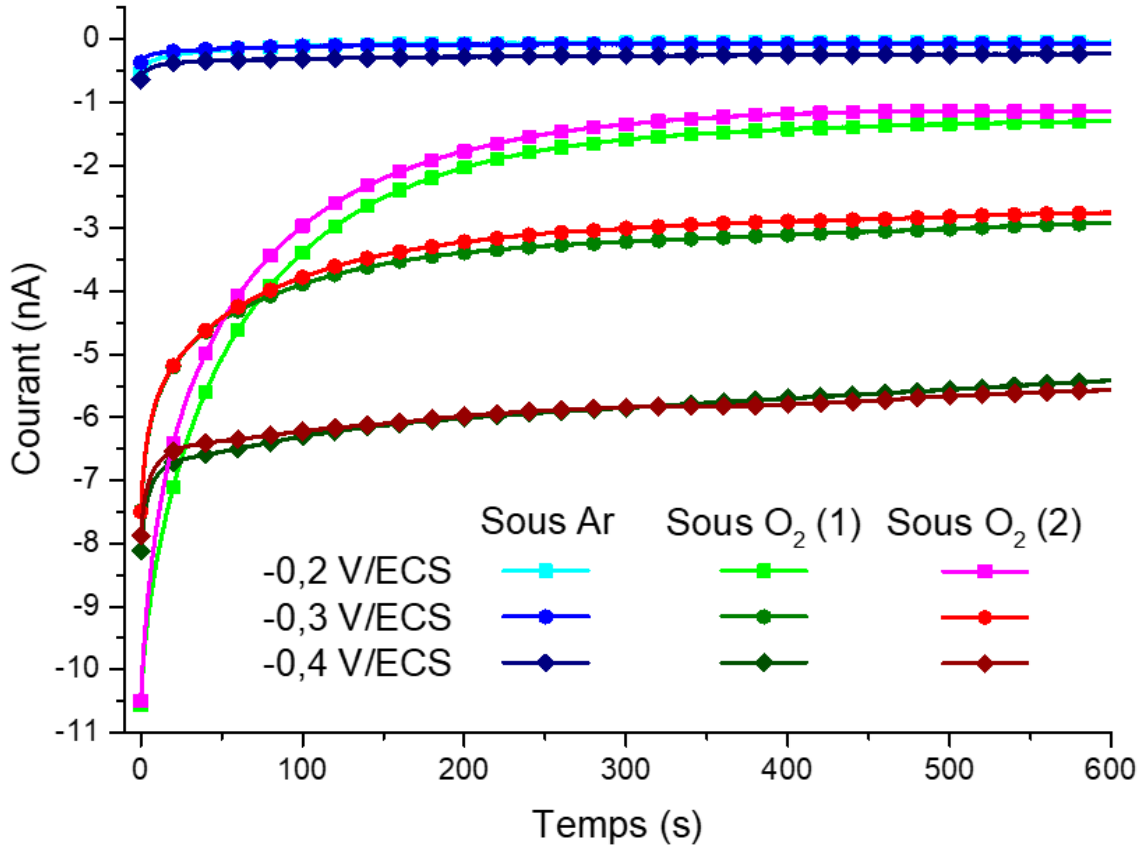

Figure 11. Evolution du courant au cours du temps pour une sonde de platine de 5 µm de rayon dans une solution sous Ar et sous O_2 de 0,1M d'H_2SO_4 à différents E_{sonde} vs ECS avec une CE de Pt. Les mesures sont répétées pour O_2 (Série 1 = courbes vertes et Série 2 = courbes rouges) et mises en comparaison avec les mesures sous Ar (courbes bleues). Les différents E_{sonde} mesurés sont -0,2 (■), -0,3 (●) et -0,4 (♦) V/ECS. La mesure est effectuée à T ambiante.

En présence d'O_2, les expériences sont répétées successivement pour tester la stabilité de la sonde pour l'oxygène. La série (1) sous O_2 a été effectuée avec une électrode préalablement polie tandis que la série (2) sous O_2 a été effectuée sans polissage directement après la série (1).

La figure montre une stabilisation du courant qui provient notamment de l'établissement du profil de concentration à proximité de la sonde. Cette stabilisation n'est pas parfaite. L'allure aux différents potentiels suggère une autre contribution provenant probablement du mécanisme réactionnel complexe de la réduction de l'oxygène provoquant une modification de l'état de surface de la sonde. Cette stabilisation est plus rapide à -0,3 V/ECS qu'à -0,2 V/ECS, cela peut, par exemple, s'expliquer par une stabilisation de la surface de Pt plus rapide à bas potentiel.

A -0,4 V/ECS, une faible variation du courant s'observe après la variation initiale importante. Cela peut être dû à une contamination progressive de la surface de Pt à cause de la réaction secondaire mettant en jeu la réduction de protons et produisant de l'hydrogène à la surface de l'électrode qui n'est pas soluble dans l'eau. Ce phénomène s'aperçoit sur la CV sous O_2, la différence de courant entre l'aller et

le retour est probablement liée à la présence d'hydrogène à la sonde ainsi qu'à la vitesse de balayage élevée.

La situation au bout de 600 secondes de polarisation est présentée dans le Tableau 1. A partir des données relevées, la sensibilité, le seuil de détection et l'instabilité de la sonde associés aux conditions de chaque mesure ont été calculés.

Tableau 1. Courant mesuré à la sonde à t_{600} lors de CAs à différents E_{sonde} dans le cas d'une solution sous Ar et sous O_2. Sensibilité, seuil de détection et instabilité de la sonde de Pt pour O_2 à saturation dans H_2SO_4 0,1 M.

E_{sonde} (V/ECS)	Courant sous Ar (nA)	Courant sous O_2 (1) (nA)	Courant sous O_2 (2) (nA)	Sensibilité (nA/mM(O_2))	Seuil de détection (µM(O_2))	Instabilité (%/min)
-0,2	-0,045	-1,30	-1,14	0,9	47	0,44
-0,3	-0,07	-2,91	-2,75	2,2	31	0,62
-0,4	-0,2	-5,41	-5,56	4,3	46	0,44

Pour évaluer la sensibilité qui correspond au courant en fonction de la concentration en O_2, la concentration en O_2 est considérée à saturation (1,27 mM à 298K dans H_2SO_4 0,1 M)[172]. La sensibilité théorique au niveau du plateau de diffusion est donnée par l'Équation 9[173], où I correspond au courant mesuré en A, n le nombre d'électrons échangés (4 dans le cas du Pt), F la constante de Faraday (96485,33 s.A.mol^{-1}), D_O le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'acide sulfurique (1,4x10^{-5} cm².s^{-1})[174], C_O la concentration de l'oxygène dans l'acide sulfurique (1,27x10^{-6} mol.cm^{-3}) et r_T le rayon de l'électrode (5x10^{-4} cm). La sensibilité théorique est de 10,8 nA/mM(O_2). La sensibilité mesurée est beaucoup moins importante que la sensibilité théorique qu'importe le potentiel de travail. Cela conforte l'idée d'un mécanisme complexe et passivant à la sonde pour l'ORR. A noter que ceci n'est pas dérangeant pour l'usage de la sonde comme détecteur d'O_2, pour peu qu'une courbe de calibration soit établie.

$$I \approx 4nFD_O C_O r_T$$

Équation 9. Expression du courant de plateau de diffusion.

Pour le seuil de détection, nous l'avons considéré correspondant à la concentration en O_2 qui donnerait un courant égal au courant mesuré en l'absence d'O_2. Il est exprimé selon l'Équation 10 où I_{O_2} représente le courant mesuré pour une solution saturée en oxygène et I_{Ar} est le courant mesuré pour une solution saturée en argon.

$$Seuil\ de\ détection = \frac{C_O}{I_{O_2} \times I_{Ar}^{-1}}$$

Équation 10. Expression du seuil de détection.

L'instabilité s'exprime en %/min et correspond à l'évolution du courant en fonction du temps qui est donnée par l'Équation 11 où I_f est le courant final, I_i représente le courant initial et I_m correspond à la moyenne des courants mesurés. t_f et t_i sont respectivement le temps lors de la mesure du courant final et du courant initial.

$$Instabilité = \frac{I_f - I_i}{t_f - t_i} \times \frac{1}{I_m}$$

Équation 11. Expression de l'instabilité.

Les résultats obtenus montrent que le potentiel le plus approprié d'après cette étude, avec une sonde de Pt, est -0,3 V/ECS, pour une sensibilité de 2,2 nA/mM(O_2), un seuil de détection de 31 µM(O_2) et une instabilité de 0,62 %/min. A plus haut potentiel, la sensibilité et le seuil de détection sont moins bons tandis qu'à plus bas potentiel, la sensibilité augmente au détriment du seuil de détection.

Mode « Redox Competition » avec une sonde d'Au pour mesurer la concentration locale en oxygène

La même étude a été effectuée avec une sonde d'Au commerciale. Les CVs sont présentées Figure 12.

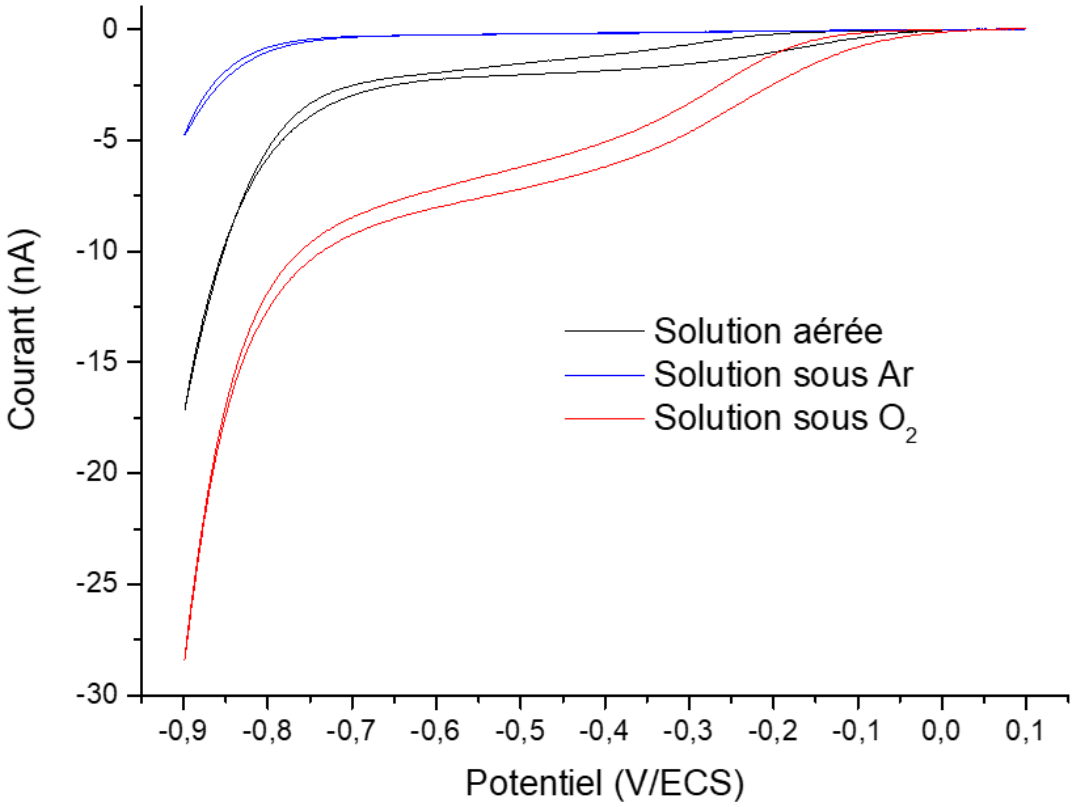

Figure 12. CV dans H_2SO_4 0,1 M de -0,9 à 0,1 V/ ECS à l'air (courbe noire), sous argon (courbe bleue) et sous oxygène (courbe rouge) avec v = 10 mV/s et une sonde d'or de 5 µm de rayon, une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et une CE de Pt. La mesure est effectuée à T ambiante.

La Figure 12 montre que la réduction de l'O_2 se fait à plus bas potentiel que pour le Pt, ce qui est attendu dans la mesure où Au est un moins bon catalyseur pour l'ORR que le Pt. Un plateau de réduction est observé entre -0,4 et -0,8 V/ECS. Cette plage de potentiel est utilisée pour étudier les sondes d'Au par CAs. Elles sont présentées Figure 13.

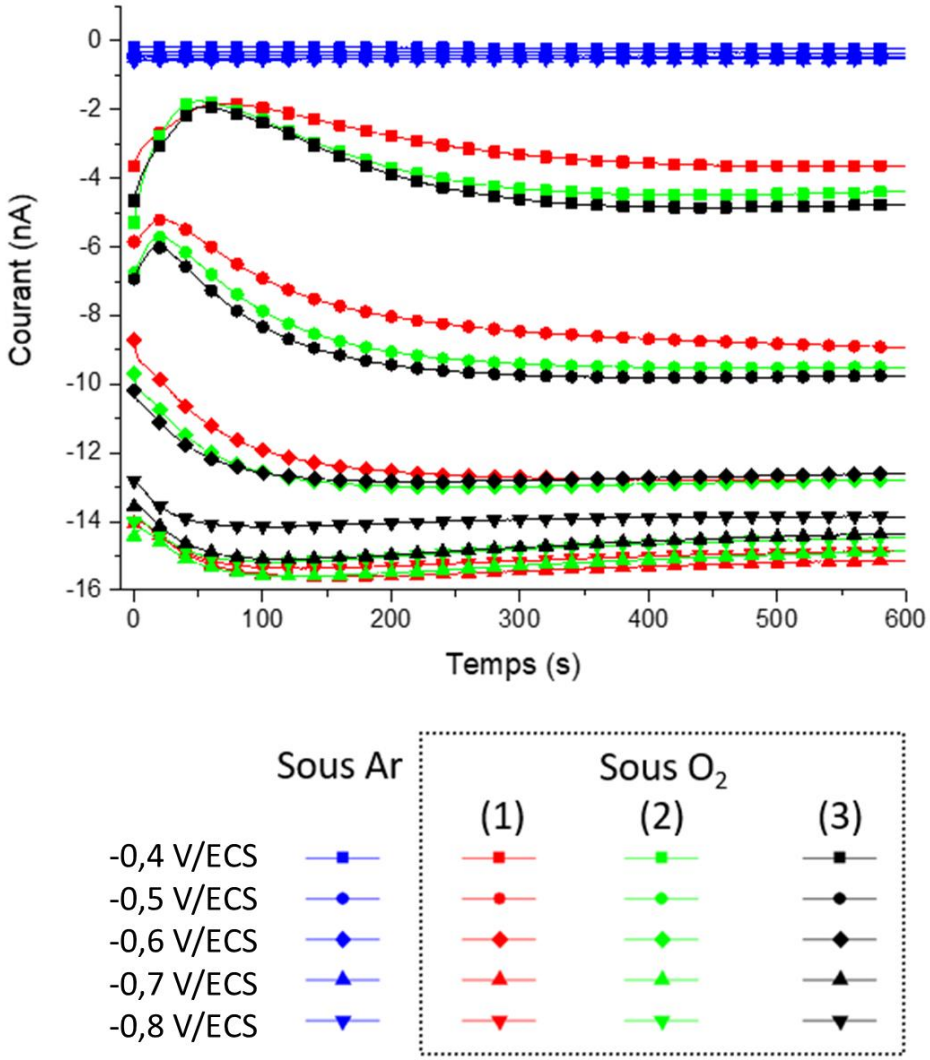

Figure 13. Evolution du courant au cours du temps pour une sonde d'or de 5 µm de rayon dans une solution de 0,1M d'H_2SO_4 à différents E_{sonde} vs ECS avec une CE de Pt. Les mesures sont répétées pour O_2 (Série 1 = courbes rouges ; Série 2 = courbes vertes et Série 3 = courbes noires) et sont mises en comparaison avec les mesures sous Ar (courbes bleues). Les différents E_{sonde} mesurés sont -0,4 (■) ; -0,5 (●) ; -0,6 (♦) ; -0,7 (▲) et -0,8 (▼) V/ECS. La mesure est effectuée à T ambiante.

L'étude par CAs montre une stabilisation du courant au bout de 300 secondes. La dynamique de stabilisation dépend du potentiel appliqué, ce qui est la signature de phénomènes complexes mettant là aussi probablement en jeu l'état de surface de la sonde. Le possible phénomène de contamination de la sonde dû à la réduction des protons s'aperçoit aussi sur cette figure, les valeurs des courants à -0,8 V/ECS étant plus faibles qu'à -0,7 V/ECS, contrairement aux valeurs mesurées lors de la CV.

A partir des mesures à t_{600}, les données présentées dans le Tableau 2 sont calculées. Les calculs sur la sensibilité, le seuil de détection et l'instabilité sont effectués en moyennant les trois mesures sous O_2.

Tableau 2. Courant mesuré à la sonde à t_{600} lors de CAs à différents E_{sonde} dans le cas d'une solution sous Ar et sous O_2. Sensibilité, seuil de détection et instabilité de la sonde d'Au pour O_2 à saturation dans H_2SO_4 0,1 M.

Esonde (V/ECS)	Courant sous Ar (nA)	Courant sous O_2 (1) (nA)	Courant sous O_2 (2) (nA)	Courant sous O_2 (3) (nA)	Sensibilité (nA/mM(O_2))	Seuil de détection (µM(O_2))	Instabilité (%/min)
-0,4	-0,21	-3,64	-4,38	-4,75	3,3	62	0,62%
-0,5	-0,36	-8,93	-9,50	-9,74	7,4	48	0,13%
-0,6	-0,46	-12,78	-12,77	-12,60	10,0	46	0,19%
-0,7	-0,52	-15,12	-14,87	-14,34	11,6	44	0,38%
-0,8	-0,50	-14,85	-14,47	-13,85	11,3	45	0,19%

Les résultats obtenus aux différents potentiels montrent une évolution de la sensibilité qui suit la diminution du potentiel de travail. Malgré l'augmentation de la valeur de la sensibilité de la sonde avec la diminution des potentiels, le seuil de détection reste similaire, de l'ordre des 45 µM, car la contribution de la réduction des protons augmente avec la diminution du potentiel de travail appliqué. L'intérêt de diminuer le potentiel de travail en dessous de -0,5 V/ECS est d'augmenter la sensibilité de la sonde. Le potentiel de travail le plus approprié pour étudier la concentration en oxygène avec une sonde d'Au est compris entre -0,5 et -0,6 V/ECS. Cela permet d'avoir une sensibilité et une stabilité maximale tout en évitant une contamination causée par la réduction des protons. A plus haut potentiel, la sensibilité, le seuil de détection et la stabilité ne sont plus aussi importants tandis qu'à des potentiels plus bas la sensibilité s'améliore, ici aussi, au détriment de la stabilité.

La sensibilité théorique, calculée, est de 10,8 nA/mM(O_2), ce qui est proche de la valeur mesurée expérimentalement à -0,6 V/ECS qui est de 10 nA/mM(O_2). Cette observation indique que dans les conditions dans lesquelles nous utilisons la sonde, une quantité négligeable d'H_2O_2 est générée à la sonde.

Conclusion de la problématique I

Cette étude montre que la sonde d'Au peut être utilisée à la place du Pt comme sonde locale de la concentration en oxygène en milieu acide. Cela nécessite une pré-stabilisation avant mesure d'au-moins 300 secondes en travaillant entre -0,6 et -0,5 V/ECS. La sensibilité de la sonde d'Au est d'environ 10 nA/mM(O_2) qui, d'après notre étude, est supérieure à celle obtenue avec une sonde de Pt valant 2,2 nA/mM(O_2) dans les mêmes conditions. Le seuil de détection est d'environ 50 µM légèrement supérieur au 30 µM obtenu pour la sonde de Pt, ce qui ne change pas l'évaluation de l'activité électrocatalytique, pour laquelle nous nous intéresserons aux potentiels où la consommation d'O_2 débute. La sensibilité obtenue avec la sonde d'Au montre que celle-ci réduit majoritairement l'oxygène

à 4 électrons. L'instabilité de la sonde d'Au est seulement de 0,2 %/min ce qui est 2 à 3 fois plus stable que les mesures faites avec la sonde de Pt.

La sonde d'Au est donc la sonde que nous utiliserons par la suite comme sonde locale de la concentration en oxygène en milieu acide pour des mesures continues.

Problématique II : Fabrication de nanoélectrodes d'Au

En diminuant la taille de la sonde, la résolution spatiale du SECM est améliorée. Différentes tailles de sonde permettent des études à différentes échelles. Pour se faire, apprendre à fabriquer des électrodes de la taille désirée est essentiel. Cette problématique est divisée en trois parties.

Une première partie bibliographique décrit les intérêts et les avancées faites dans la fabrication de nanoélectrodes et particulièrement celles en or.

La deuxième partie présente la méthode de fabrication des nanoélectrodes d'Au choisie pour cette thèse suivie de la description des méthodes de caractérisations permettant d'évaluer la taille, la géométrie et de vérifier le bon fonctionnement de celles-ci.

Enfin, une dernière partie présente l'étude de l'influence des différents paramètres du procédé de fabrication sur la sonde obtenue.

Etat de l'art sur les nanoélectrodes

Le terme électrode, dans cette partie, ne concerne que les sondes électrochimiques mobiles potentiellement utilisables pour la SECM.

L'intérêt de fabriquer des sondes nanométriques est d'obtenir une résolution nanométrique pour les analyses électrochimiques et d'étudier des objets à cette échelle[74]. Cela permet par exemple d'étudier des nanoparticules[137,175], des cellules isolées[176] et de parler de SECM « Haute-Résolution »[177,178]. Dans l'optique de ce projet, ces nanoélectrodes permettront d'étudier en détail l'activité électrocatalytique.

En fonction de la méthode de fabrication de l'électrode, la rapidité de fabrication et la taille minimale obtenue ne sont pas les mêmes. Deux méthodes sont majoritairement utilisées dans la littérature : (I) l'électrodissolution du fil métallique (Etching)[176,178,187–196,179,197–200,180–186] suivie du dépôt d'un revêtement isolant par-dessus et (II) l'étirage du fil métallique scellé dans un capillaire isolant (Pulling)[175,177,209–214,201–208]. D'autres techniques sont proposées en effectuant un revêtement métallique sur une surface particulière. Par exemple, un revêtement d'or sur un nanotube de carbone[215], un revêtement de platine sur une pointe de tungstène[196] ou encore un revêtement d'or dans la gaine isolante pour faire une électrode de type anneau et non pas disque[216]. Une autre technique consiste à remplir une nanopipette d'un vecteur qui est solidifié par la suite. Par exemple, une électrode de carbone est fabriquée en remplissant de butane une nanopipette qui est ensuite enflammé pour solidifier le carbone. Cette électrode de carbone peut être, comme expliqué précédemment, recouverte d'un métal tel que de l'or en fonction de son usage[137]. Des électrodes d'or

ont été fabriquées en remplissant une nanopipette d'une solution d'$HAuCl_4$ dont l'or va se solidifier par réaction chimique[217]. Il a aussi été proposé de dissoudre le bout d'une nanoélectrode de Pt pour ensuite le remplacer par de l'Au afin de modifier la partie active de l'électrode[218] ou encore à l'aide d'une électrodéposition, métalliser la partie active de l'électrode pour en changer sa nature[137]. Il est ainsi possible de faire des nanoélectrodes d'argent[184,219], de carbone[181,182,187,188], etc[193].

La majorité des électrodes fabriquées pour la SECM sont en forme de disque. Cependant, des études ont été faites sur l'influence de la géométrie de l'électrode. En comparant l'expression du courant pour des électrodes de types disque, hémisphérique, anneau ou cône, la forme géométrique influence directement la valeur du courant mesuré. Dans le cas d'une sonde en forme de disque ou hémisphérique, l'expression du courant est directement reliée au rayon de la sonde. Dans le cas d'un anneau ou d'un cône, l'expression du courant est dépendante, respectivement, du rayon du cercle interne et externe de l'anneau ou de la hauteur et du rayon de la sonde. Il est donc plus simple de travailler avec des électrodes en forme de disque ou hémisphérique[220]. Les défauts de l'électrode influencent les courants mesurés. Il est donc nécessaire de polir les électrodes et de les caractériser pour s'assurer de la forme et de l'état de celles-ci[201].

Des nanoélectrodes allant jusqu'à 2 nm de diamètre ont été obtenues par Etching[179] et par Pulling[207] pour le platine. Dans le cas de l'or, des nanoélectrodes de 3 nm sont faites par Etching[176] et de 8 nm par Pulling[213].

Nous avons choisi d'utiliser la technique de Pulling via l'utilisation d'un appareil P-2000 (étireuse laser de chez « Sutter Instruments ») pour fabriquer des nanoélectrodes. Cet appareil comporte un laser CO_2 qui chauffe un capillaire sur lequel une force est constamment appliquée pour l'étirer en fonction de sa viscosité. Il est fréquemment utilisé pour la fabrication de nanoélectrodes par Pulling[175,177,209–213,216,217,221,201–208]. Le P-2000 permet de modifier 5 paramètres internes à l'appareil influençant l'étirement du capillaire. Ces paramètres correspondent à la température du laser (« HEAT »), le rayon du laser (« FIL »), la vitesse de déplacement de la barre de traction avant l'étirement (« VEL »), le délai entre la désactivation du laser et l'étirement (« DEL ») et la force appliquée par l'étireuse laser (« PUL »). Il est possible d'effectuer plusieurs séquences programmées avec le P-2000. Le verre sert de matrice qui stabilise le métal et permet l'élongation du fil métallique avant rupture. Celui-ci est scellé dans le verre avant d'être étiré[222]. Les paramètres choisis pour obtenir des nanoélectrodes sont différents pour chaque P-2000, c'est pourquoi la littérature permet de restreindre les paramètres à employer mais pas de les prédéfinir sans expérimentation. Dans le cas du Pt de nombreuses études de paramètres sont disponibles[202,207,223,224]. Les études de paramètres pour la fabrication de nanoélectrodes d'or fabriquée avec un P-2000 sont rares. L'équipe de Mirkin propose des ordres de

grandeur pour les paramètres de l'étireuse laser en les comparant avec ceux pour le platine[209]. La faible température de fusion de l'or, comparativement à celle du platine, complexifie la fabrication de nanoélectrodes mais cela reste possible par étireuse laser[212,213].

Protocole de fabrication des électrodes

La fabrication de nanoélectrodes d'Au se fait en plusieurs étapes. La première étape consiste à étirer le capillaire pour diminuer le diamètre initial (environ 500 µm) vers un diamètre correspondant à celui du fil d'or (25 µm). En général, 3 séquences de chauffage-étirage sont nécessaires pour cette première étape en utilisant les paramètres suivant pour le P-2000 : HEAT = 380, FIL = 4, VEL = 15, DEL = 120, PUL = 0.

Le capillaire obtenu est présenté Figure 14. Un fil d'or de 25 µm de diamètre et d'environ 2 cm de long est bloqué au centre du capillaire.

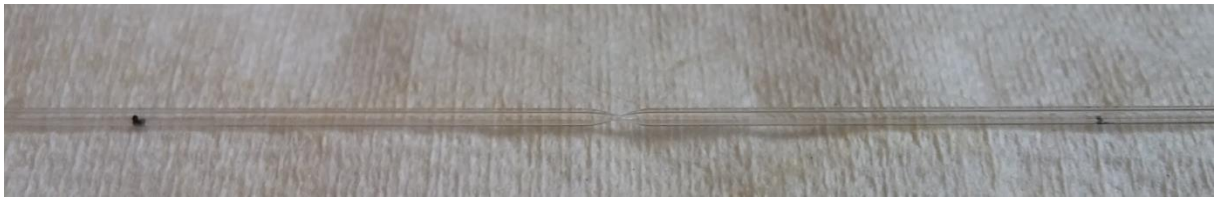

Figure 14. Capillaire après la première étape.

L'étape suivante vise à sceller le fil d'or dans le capillaire. L'air est pompé au sein du capillaire pour éviter la présence de bulles d'air entre le fil d'or et le verre. Le laser seul est utilisé en bloquant l'étireuse pour ne pas rompre le capillaire. Les paramètres influençant cette étape sont « HEAT » et « FIL » et sont choisis typiquement à 315 et 4. Le laser va chauffer l'ensemble pendant 60 secondes puis s'arrêter pour éviter de surchauffer. Le montage est présenté Figure 15.

Figure 15. Montage permettant de sceller le fil d'or.

La dernière étape utilisant le P-2000 sert à séparer le capillaire en deux électrodes en étirant l'ensemble. Le programme généralement utilisé pour des électrodes nanométriques est HEAT:440 FIL:4 VEL:32 DEL:190 PUL:50. En fonction de l'électrode voulue, ces paramètres sont modifiables. C'est cette dernière étape qui détermine la taille et la forme de l'électrode, comme cela est présenté par la suite.

Les deux électrodes obtenues (voir Figure 16) sont alors polies et connectées par un fil de cuivre permettant la liaison entre l'électrode et le potentiostat.

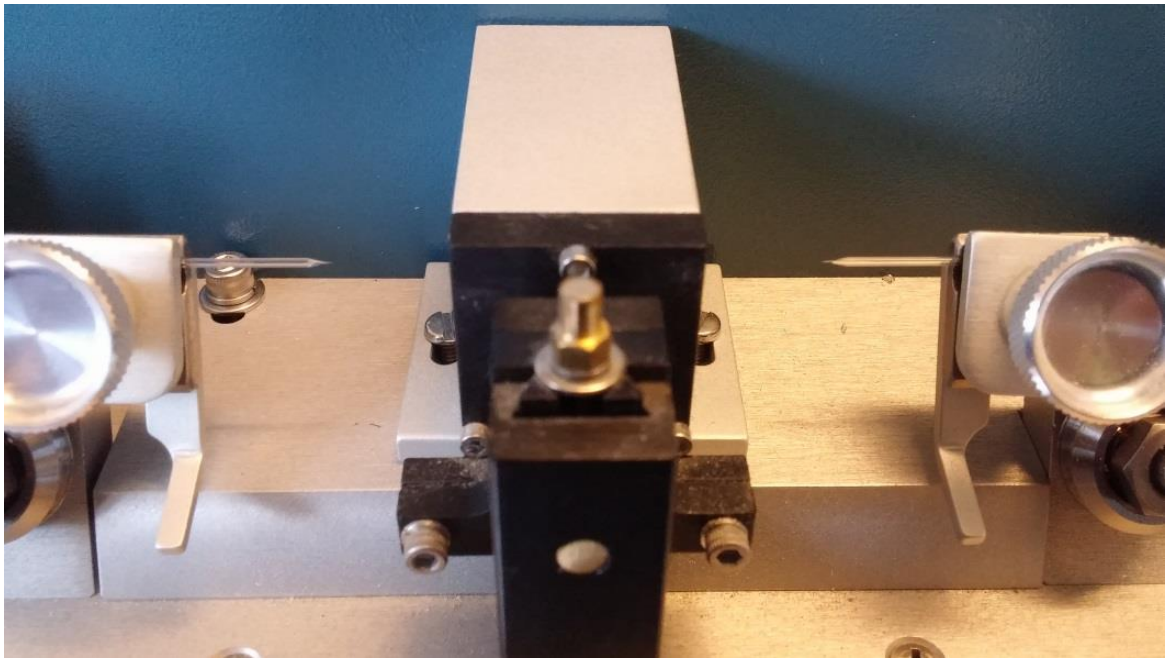

Figure 16. Image après la séparation du capillaire en deux électrodes.

Le polissage des électrodes s'effectue avec un BV-10 de chez Sutter Instrument. L'électrode est approchée d'un film abrasif en diamant à l'aide d'une vis micrométrique pour homogénéiser la surface de l'électrode.

La connexion entre l'or et le cuivre se fait à l'aide d'étain fondu. La tenue du fil de cuivre est faite par une soudure ou un point de colle au col du capillaire. L'aide de Jean-Marc Noël (Itodys, Université Sorbonne) a permis de se familiariser avec le P-2000 pour la fabrication d'électrodes sub-micrométriques.

Méthode de caractérisation des nanoélectrodes

La réponse électrochimique, la taille, la géométrie et la stabilité des électrodes fabriquées sont testées par des méthodes de caractérisations classiques présentées dans la littérature[225,226]. Trois techniques complémentaires sont développées pour caractériser les électrodes d'Au. Une méthode d'observation par microscopie et deux méthodes de caractérisation électrochimique avec sonde immobile et mobile.

Pour s'assurer de la taille et de la forme de l'électrode, le plus évident est d'observer directement celle-ci via une technique de microscopie. Pour des électrodes nanométriques, une technique de microscopie électronique est requise[225] tandis que pour des électrodes micrométriques, un microscope optique peut suffire.

La taille et la forme de l'électrode sont directement observées et mesurées par MEB (exemple Figure 17) et la continuité du fil d'or au sein du verre peut être observée par microscopie optique (exemple Figure 21).

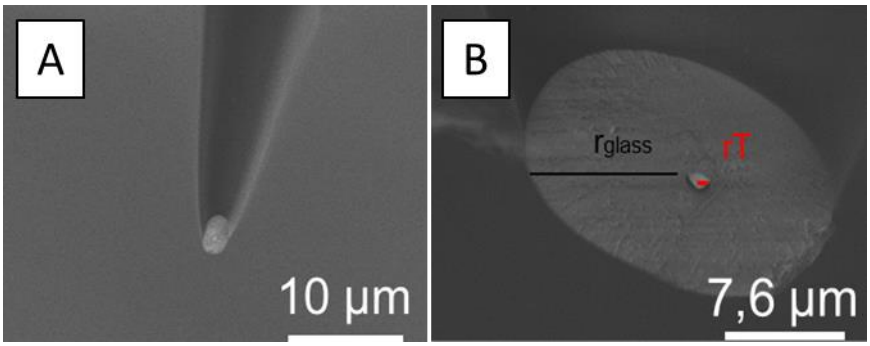

Figure 17. Images MEB d'électrodes d'or.

A l'aide des images MEB effectuées, le rayon de la gaine isolante et de la partie conductrice de l'électrode (respectivement r_{glass} et r_T) sont mesurés. La relation de ces deux données est exprimée par

le RG qui correspond à l'Équation 12 et représente le rayon de la partie isolante sur celui de la partie conductrice.

$$RG = \frac{r_{glass}}{r_T}$$

Équation 12. Expression du RG.

Le r_T et le RG d'une électrode vont directement impacter son comportement électrochimique (voir Figure 18). Le r_T influence proportionnellement le courant selon l'Équation 9 tandis que le RG impacte le courant mesuré surtout lors d'études à proximité du substrat. Un RG important compliquera l'approche entre la sonde et le substrat s'il y a de la parallaxe entre les deux. Avant l'utilisation du SECM, les microélectrodes avaient des RG très grands. Le r_T et le RG sont des paramètres à identifier pour une étude quantitative.

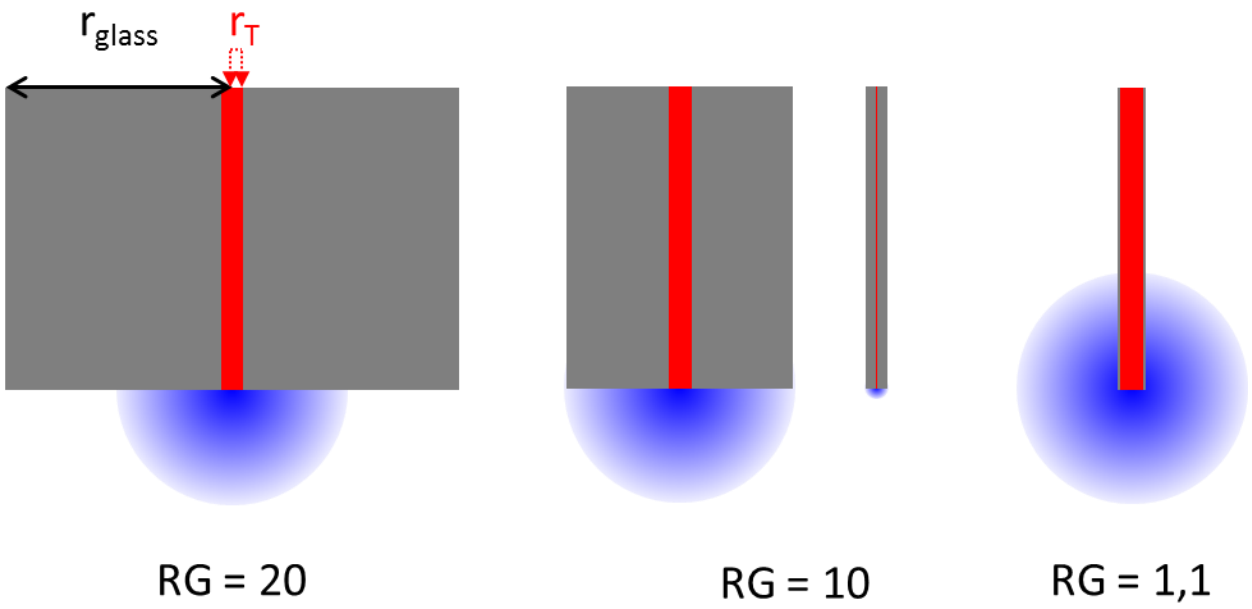

Figure 18. Représentation du r_T et RG et de leur influence sur le comportement de la sonde.

La méthode de caractérisation électrochimique avec sonde immobile consiste à comparer la CV de l'électrode fabriquée avec la CV obtenue sur une électrode commerciale de r_T connu. La caractérisation des électrodes par CV est fréquemment utilisée comme point de départ pour statuer du bon fonctionnement et de la résolution de l'électrode[220]. Le courant mesuré par l'électrode est directement relié au rayon de l'électrode en se positionnant sur le plateau de diffusion de l'espèce et exprimé selon l'Équation 13[227]. L'introduction du terme $\beta(RG)$ qui correspond à l'influence de l'épaisseur du verre sur le courant mesuré à l'électrode est nécessaire car, pour des RG $\leq$ 10, la quantité des espèces

amenées par diffusion réagissant à la sonde est augmentée avec la diminution du RG. Pour RG = 10; $\beta(RG)$ = 1,02; pour RG = 2 ; $\beta(RG)$ = 1,11 et pour RG = 1,1; $\beta(RG)$ vaut 1,28[228].

$$I = 4n\beta(RG)FDCr_T$$

Équation 13. Expression du courant au plateau de diffusion mesuré à une sonde.

L'Équation 14 exprime $\beta(RG)$ en fonction du RG de l'électrode. Une erreur d'environ 2% est à considérer[227].

$$\beta(RG) = 1 + 0{,}639\left[1 - \frac{2}{\pi}\cos^{-1}\left(\frac{1}{RG}\right)\right] - 0{,}186\left\{1 - \left[\frac{2}{\pi}\cos^{-1}\left(\frac{1}{RG}\right)\right]^2\right\}$$

Équation 14. Expression de $\beta(RG)$ selon la référence [227].

Cette caractérisation électrochimique permet de s'assurer du contact entre l'or et le cuivre et de la continuité du fil d'or au sein de la gaine de verre. Le r_T de l'électrode est comparé à l'aide de la méthode d'observation par MEB et de cette caractérisation électrochimique pour limiter les erreurs.

La caractérisation électrochimique avec sonde mobile s'effectue en approchant un substrat isolant à vitesse constante en mode « Feedback ». L'allure du courant mesuré à la sonde normalisé par le courant mesuré à la sonde en solution peut s'exprimer selon l'Équation 15 et permet d'approximer analytiquement une courbe d'approche[229]. Cette méthode de caractérisation est moins souvent employée que la CV ou le MEB car moins évidente à effectuer mais elle statue sur la capacité d'une électrode à effectuer de la SECM grâce à une bonne approche avec le substrat afin de rentrer en interaction électrochimique entre l'électrode et le substrat [220].

$$Ni_T^{ins} = \frac{\frac{2{,}08}{RG^{0{,}358}}\left(L - \frac{0{,}145}{RG}\right) + 1{,}585}{\frac{2{,}08}{RG^{0{,}358}}(L + 0{,}0023RG) + 1{,}57 + \frac{Ln(RG)}{L} + \frac{2}{\pi RG}\,Ln\left(1 + \frac{\pi RG}{2L}\right)}$$

Équation 15. Expression du courant normalisé mesuré à la sonde lors d'une approche d'un substrat isolant.

Ni_T^{ins} exprime le courant normalisé pour l'approche d'un substrat isolant. Les paramètres de cette équation sont L et RG qui sont respectivement la distance sonde-substrat sur le rayon de la surface active de l'électrode et le rayon de l'électrode sur le rayon de la surface active de l'électrode. L'expression analytique de la courbe d'approche est obtenue en utilisant le r_T et le RG mesuré précédemment pour vérifier que le comportement de la sonde corresponde bien aux valeurs

mesurées. L'intérêt de cette caractérisation est de statuer de la capacité de l'électrode à effectuer des mesures électrochimiques aux distances sonde-substrat étudiées (comprises entre 0,5 et 50 µm).

Pour mettre en évidence l'efficacité de ces méthodes de caractérisation, trois électrodes sont caractérisées à l'aide de celles-ci : une électrode commerciale servant de référence avec un r_T de 5 µm (Au-10), une électrode micrométrique fabriquée avec le P-2000 (µ-Elec) et l'électrode fabriquée avec un PUL de 50 présentée Figure 22 (Pul-50). Les résultats obtenus par les différentes méthodes sont présentés Figure 19.

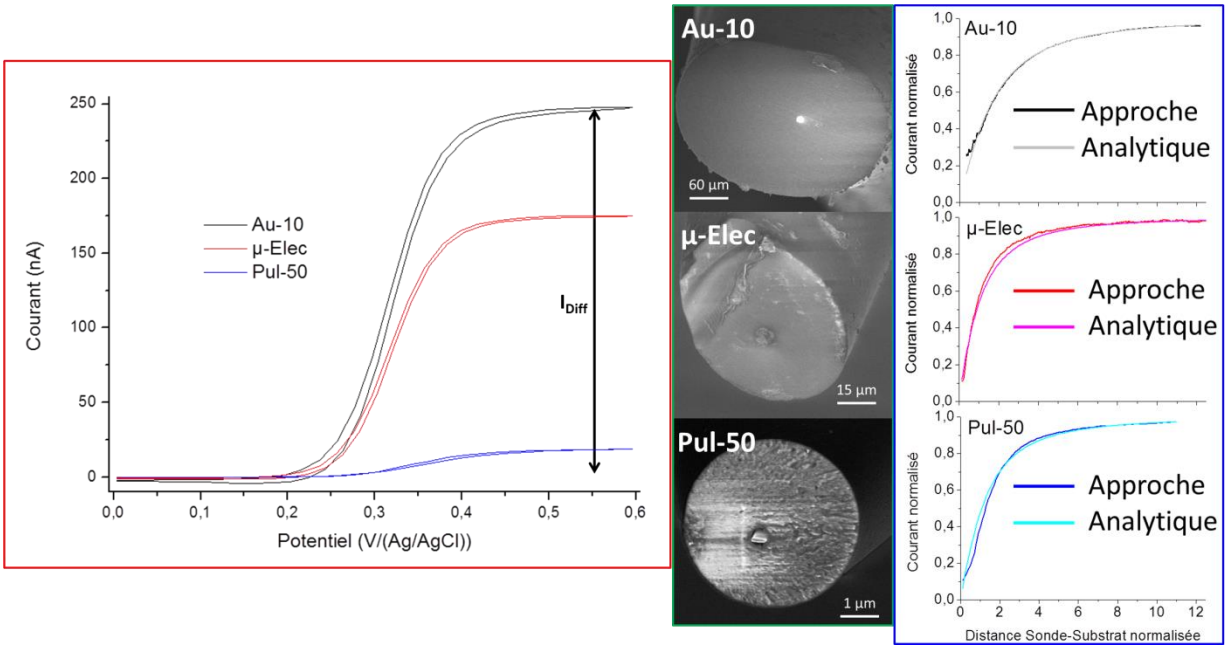

Figure 19. Caractérisation de Au-10, µ-Elec et Pul-50 par les 3 méthodes présentées précédemment. La méthode électrochimique avec sonde immobile dans le cadre rouge (v_b= 20 mV/s dans 1 mM de Ferrocène-diméthanol), la méthode d'observation par MEB dans le cadre vert et la méthode électrochimique avec sonde mobile dans le cadre bleu (v= 1 µm/s pour Au-10 et µ-Elec et 0,2 µm/s pour Pul-50 dans H_2SO_4 0,1M). Courbe noire pour Au-10, courbe rouge pour µ-Elec et courbe bleue pour Pul-50.

A l'aide des caractérisations par CV et par MEB, le r_T et le RG sont calculés pour exprimer les courbes d'approche présentées dans le cadre bleu Figure 19 selon l'Équation 15. Les valeurs de r_T et RG sont présentés dans le Tableau 3. L'électrode Au-10 est une électrode fabriquée en scellant un fil d'or de 10 µm de diamètre dans une pipette en verre sans étirer celui-ci. Elle sert de point de comparaison pour la méthode électrochimique.

Tableau 3. Résultats de r_T et RG mesurés par méthode électrochimique et méthode d'observation pour Au-10, µ-Elec et Pul-50.

Méthode électrochimique			
	Au-10	µ-Elec	Pul-50
I_{Diff} (nA)	250	175	18,5
r_T (µm)	5	3,5	0,37
Méthode par MEB			
r_T (µm)	5	3,5	0,18
r_{glass} (µm)	148	28	2,4
RG	29,6	8	13,3

Le courant mesuré entre I_{min} et I_{max} correspondant à I_{Diff} est directement proportionnel au rayon de l'électrode selon l'Équation 13. En comparant les valeurs de r_T obtenues par méthode électrochimique et par observation, les résultats sont identiques pour µ-Elec tandis que dans le cas de l'électrode Pul-50, comme le montre l'image MEB, le fil d'or dépasse légèrement de sa gaine isolante (la pointe d'or qui s'affine sur l'image MEB montre qu'il s'agit d'une surface non plane). Le défaut de Pul-50 dû à un manque de polissage est facilement détecté à l'aide de ces deux méthodes. Cet exemple montre l'importance de polir correctement les électrodes avant caractérisation électrochimique si le but de l'expérience est de connaitre le r_T de l'électrode.

Les images MEB sont simples à interpréter pour mesurer le r_T et le RG. Les deux électrodes correctement polies (Au-10 et µ-Elec) ont des valeurs identiques de r_T pour les deux méthodes de caractérisation (MEB et CV). Le r_{glass} est calculé en moyennant le r_{glass} minimum avec le r_{glass} maximum observés au MEB si l'électrode n'est pas circulaire.

Les courbes d'approches expérimentales correspondent aux expressions analytiques faites en utilisant l'Équation 15 avec les r_T et RG précédemment calculés. La courbe d'approche pour µ-Elec est légèrement différente de l'expression analytique. Ceci est peut être dû à l'encoche observée sur l'image MEB faussant légèrement le RG calculé. En diminuant le RG pour l'expression analytique, celle-ci correspond à la courbe expérimentale, cela montre l'importance d'effectuer une courbe d'approche pour statuer de l'état de l'électrode (Voir Figure 20). Pour la courbe d'approche avec Pul-50, une différence s'observe sur l'allure générale de la courbe et sur la pente finale. Ceci est probablement causé par le fil d'or dépassant du verre.

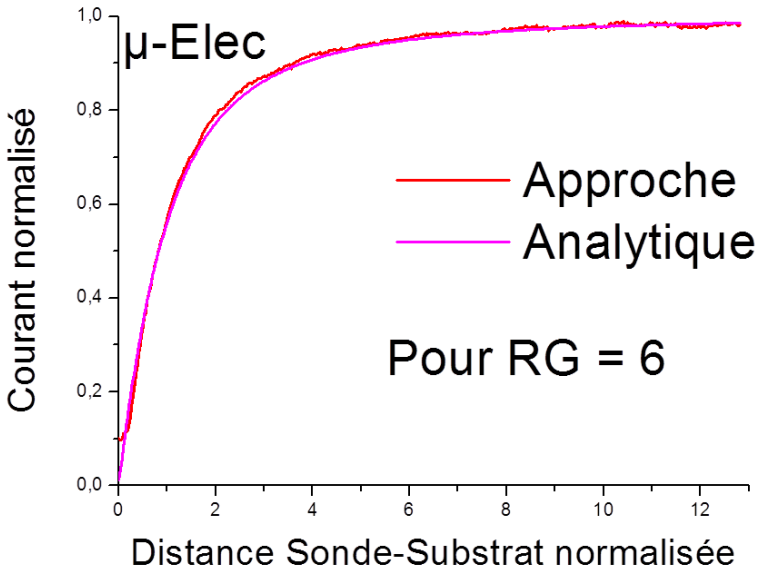

Figure 20. Comparaison entre la courbe d'approche expérimentale (rouge) et l'expression analytique de celle-ci pour µ-Elec avec un RG inférieur à celui calculé via l'image MEB.

En plus de donner l'information sur l'état de la sonde, la courbe d'approche permet aussi de se rendre compte d'un défaut d'orientation entre le plan de la sonde et le substrat. Si la courbe d'approche ne correspond pas aux informations obtenues par méthode électrochimique et par observation, c'est un problème de parallaxe. Une électrode ne permettant pas une courbe d'approche amenant une diminution d'au moins 50% du courant suite à la correction de l'inclinaison du substrat vis-à-vis de la sonde sera considérée comme inutilisable.

Etudes paramétriques

Certains paramètres du P-2000 ont une influence interdépendante sur la fabrication de l'électrode. Par exemple HEAT est dépendant de FIL. Un même HEAT correspond à une énergie du laser, en élargissant ou rétrécissant le filament, la température locale va diminuer ou augmenter pour un même HEAT. Dans la même idée, PUL, DEL et VEL sont aussi dépendants. VEL décide du moment où PUL s'applique et DEL détermine le délai entre l'étirement et l'arrêt du laser.

Le premier point important dans ces paramètres est de trouver le HEAT idéal pour Au, permettant l'étirement du fil d'or sans le briser. Il a été déterminé pour notre dispositif, d'un HEAT compris entre 300 et 500 en utilisant un FIL de 4. Le fil d'or au sein de la gaine de verre est divisé pour des HEAT à 300 et 500 contrairement à un HEAT de 440 (Voir Figure 21).

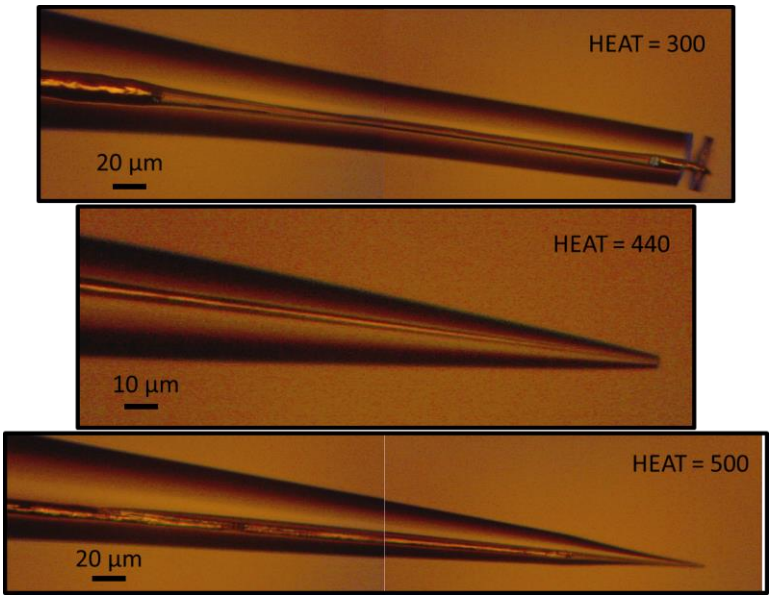

Figure 21. Image par microscopie optique d'électrodes d'or fabriquées pour des HEAT différents.

Dans le cas de l'étirement, la modification du paramètre PUL va piloter la force de traction du P-2000. En gardant le HEAT de 440 et en modifiant uniquement PUL, les électrodes fabriquées peuvent atteindre différentes tailles (voir Figure 22).

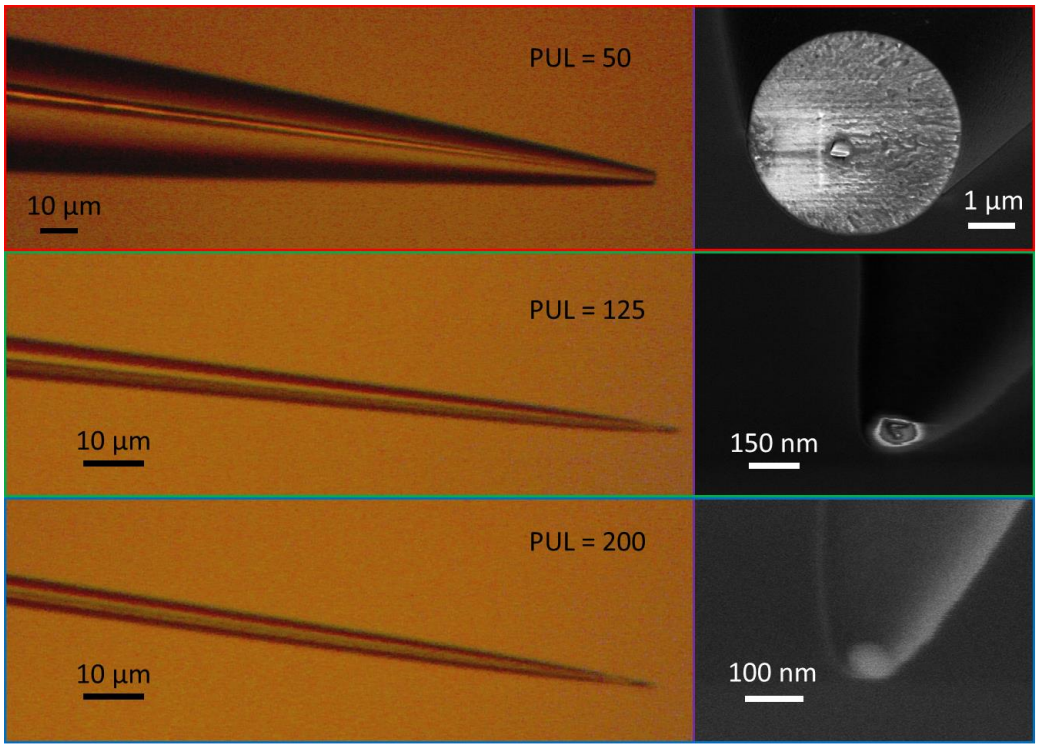

Figure 22. Image de microscopie optique (gauche) et de MEB (droite) d'électrodes d'or fabriquées pour des PUL différents.

A ces échelles, la microscopie optique ne permet plus de statuer de la continuité du fil d'or au sein de l'électrode. De même pour des électrodes avec des r_T inférieurs à 50 nm, le MEB utilisé dans ce projet ne permet pas d'observer correctement le r_T. Les caractérisations par électrochimie sont nécessaires.

Il faut noter que la reproductibilité de fabrication des électrodes avec les mêmes paramètres pour obtenir la même taille et géométrie d'électrodes n'est pas toujours assurée. Les paramètres présentés dans la partie sur le protocole de fabrication sont ceux ayant montré la reproductibilité la plus élevée. Cet aspect a été testé en réalisant 4 séries d'électrodes à la suite sans changer les paramètres du P-2000. Les seules différences entre chaque essai sont alors indépendantes des réglages du P-2000 : la position du fil d'or dans le capillaire lors du scellage, la position du capillaire dans le P-2000 lors du scellage, des temps d'attente identiques entre les différentes manipulations, etc. Nous avons essayé de faire en sorte que ces paramètres soient les plus semblables possible dans toute la série. En plus de cela, l'évolution du laser ainsi que les points de fusions différents du verre et de l'or apportent des incertitudes imprévisibles lors de la fabrication des électrodes.

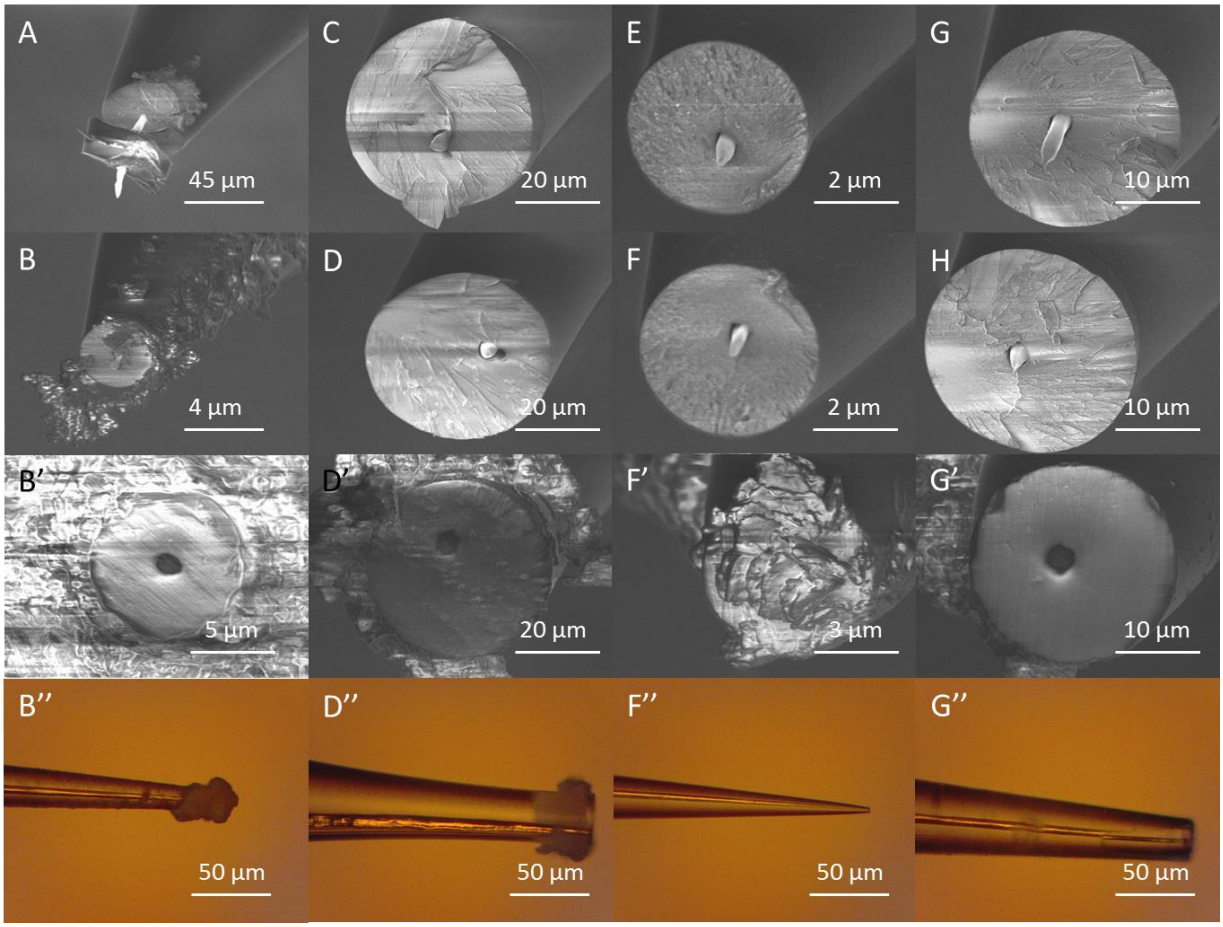

Figure 23. Images MEB de 4 fabrications d'électrode d'Au avec les mêmes paramètres. Chaque fabrication amène 2 électrodes tel que (A et B), (C et D), (E et F) et (G et H) sont les 8 électrodes obtenues de la série de 4 fabrications. B', D', F' et G' sont les images MEB des électrodes respectivement B, D, F et G après polissage. B'', D'', F'' et G'' sont les images optiques des électrodes B, D, F et G après polissage.

Chaque série produit un couple d'électrode. Une similarité importante s'observe entre les électrodes produites dans une même série. Les couples d'électrodes présentés Figure 23 sont A et B (série 1), C et D (série 2), E et F (série 3) et G et H (série 4). Dans ce cas-ci le r_T des électrodes varie entre 0,2 et 2,3 µm mais il est possible d'obtenir des électrodes avec des r_T de 5 µm avec ces mêmes paramètres (Voir « µ-Elec » avec un r_T de 3,5 µm). Les images MEB et les images optiques après polissage montrent qu'il est nécessaire de correctement nettoyer les électrodes pour éviter soit un dépôt de verre sur la partie active soit un dépôt de verre sur les côtés de l'électrode, l'un faussant l'information obtenue via les courants mesurés à la sonde (F') et l'autre influençant le RG de l'électrode et modifiant sa forme (D'). Les électrodes sont nettoyées à l'aide d'eau distillée et parfois, si besoin, à l'aide d'un bain à ultrason.

Le taux de réussite est, pour des électrodes d'un r_T inférieur à 5 µm, proche des 100%. Cependant, pour un r_T nanométrique d'une valeur précise, la reproductibilité est comprise entre 50 et 80%. Dans le cas d'une électrode avec un r_T supérieur au µm, il suffit de polir l'électrode jusqu'à obtenir le r_T voulu.

Conclusion de la problématique II

En s'inspirant de la littérature, il est possible de fabriquer des électrodes d'or de taille micro et nanométriques. Le choix d'une étireuse laser a permis de mettre en place une fabrication efficace d'électrodes malgré une répétabilité encore incertaine sur la méthode. Des électrodes de 150 nm de rayon ont été fabriquées et utilisées dans ce travail. Nous sommes capables d'anticiper avec une bonne reproductibilité la taille des électrodes fabriquées et de les caractériser pour toutes les tailles obtenues.

Problématique III : Choix d'un substrat pour l'étude de matériaux électrocatalytiques en milieu acide

Pour étudier convenablement l'activité électrocatalytique d'un matériau, le substrat ou support sur lequel celui-ci est déposé doit permettre l'apport des électrons sans parasiter la mesure en effectuant lui aussi l'ORR. Un substrat idéal pour ce travail est donc un substrat conducteur, ne réduisant pas l'oxygène aux potentiels étudiés et ayant une rugosité nulle sur toute la surface. La rugosité est considérée comme l'écart à la hauteur moyenne d'une surface. La rugosité peut donc être très différente en fonction de l'échelle de distance sur laquelle elle est étudiée. L'échelle de distance ici est considérée comme étant tout le substrat. Il existe de nombreux substrat avec une très faible rugosité mais sur des distances inférieures au millimètre.

Etat de l'art sur les substrats utilisés pour l'ORR en milieu acide pour des études de RC-SECM

La majorité des études d'ORR par RC-SECM se font sur du carbone vitreux[100,109,160–165,142,143,147,149–152,158]. Ce matériau montre une bonne conductivité et planéité. Le carbone vitreux présente une activité électrocatalytique faible débutant vers -0,2 V vs Ag/AgCl dans H_2SO_4 1 M[230].

Dans le cas du milieu acide, le carbone vitreux semble aussi être le substrat communément utilisé pour étudier l'ORR par RC-SECM[158,164]. Dans l'étude de Andrew J. Wain, le substrat de carbone vitreux est polarisé au minimum à -0,25 V vs Ag/AgCl dans H_2SO_4 0,1 M. A ce potentiel, une légère contribution du substrat s'observe. De même pour l'étude de l'équipe de Schuhmann, à -0,1 V vs Ag/AgCl dans H_2SO_4 0,5 M, une contribution du substrat apparait.

La rugosité du carbone vitreux est directement dépendante du polissage effectué par l'utilisateur. Les matériaux carbonés sp^2 sont aussi connus pour avoir des activités différentes entre les terrasses et les marches[231]. Cette rugosité modifie localement l'activité du matériau et peut amener des incohérences entre les mesures locales (un dépôt de la centaine de µm de côté) et globales (différents dépôts distants de plusieurs mm). De plus une rugosité locale est problématique mais encore plus une rugosité globale demandant de régler la parallaxe en fonction du positionnement de la sonde sur le substrat si plusieurs zones sont à étudier pour éviter que la sonde ne touche le substrat.

D'autres substrats sont utilisés mais beaucoup moins représentés que le carbone vitreux. La majorité des substrats sont cependant de type carboné[146,148].

Malgré l'utilisation importante du carbone vitreux pour l'étude de l'ORR, nous nous sommes intéressés à deux types de substrats qui nous sont facilement accessibles et qui s'appuient sur des wafers de silicium dont la rugosité globale est très faible. C'est un avantage particulièrement important pour

effectuer de l'imagerie par SECM. Dans le cas du carbone vitreux, obtenir cette rugosité sur l'ensemble du substrat est moins aisé. Ayant étudié la sonde d'or et jugé que c'était un mauvais électrocatalyseur, il semblait judicieux d'essayer ce matériau comme substrat bien qu'il soit légèrement plus actif que le carbone vitreux, le LICSeN maitrise le dépôt de films d'or sur wafer de silicium avec une rugosité de l'ordre du nanomètre sur l'ensemble du substrat (plusieurs cm²). Le diamant dopé au bore (ou BDD pour « Boron Doped Diamond » en anglais), disponible grâce à l'équipe de P. Bergonzo du Laboratoire d'Intégration des Systèmes et des Technologies (LIST, CEA Saclay), est un second choix de substrat que nous avons exploré pour sa faible activité électrocatalytique[232].

Le substrat d'or

A l'aide d'un évaporateur, des substrats d'or sont fabriqués au LICSeN. Le substrat de départ est un cristal de silicium sur lequel une couche de 5 nm de chrome est déposée, servant de couche d'accroche pour l'or, suivi d'une couche de 50 nm d'or. L'avantage de ce substrat est qu'il ne demande aucun polissage et présente une rugosité nanométrique.

Une CV au substrat est d'abord effectuée pour déterminer le potentiel minimum applicable pour des études par RC-SECM.

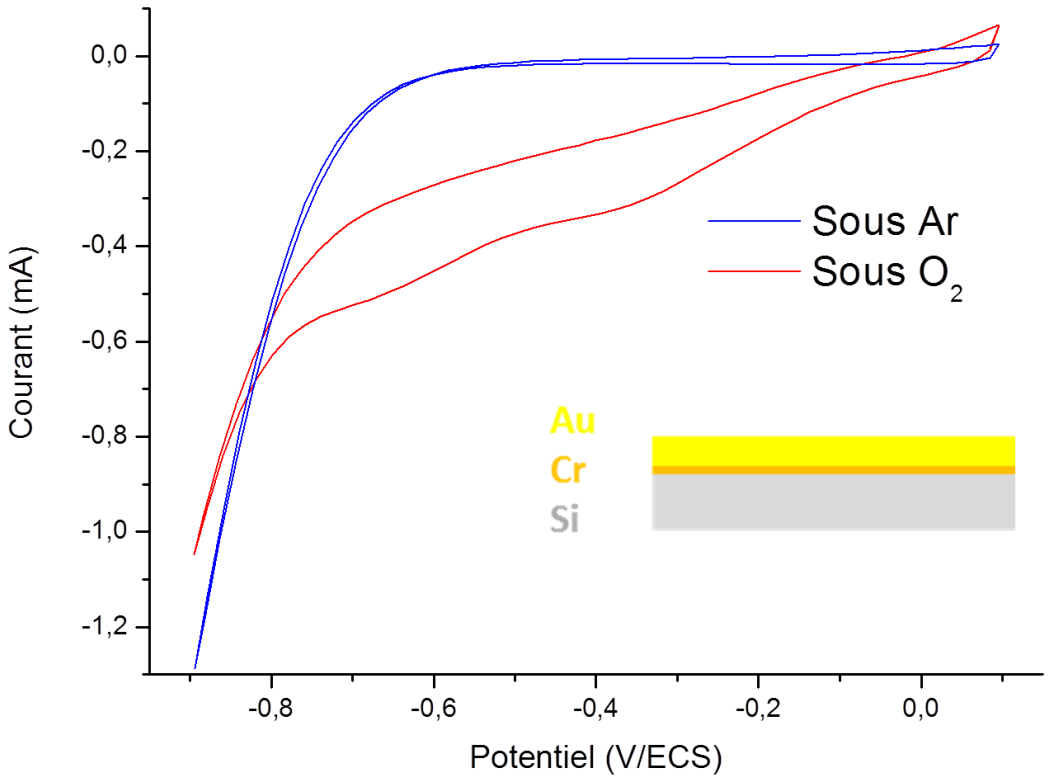

Figure 24. CV dans H_2SO_4 0,1 M de -0,9 à 0,1 V vs ECS sous argon (courbe bleue) et sous oxygène (courbe rouge) avec un substrat d'or et v = 10 mV/s. La mesure est effectuée à T ambiante.

La Figure 24 montre deux CVs au substrat d'or dans H_2SO_4 0,1 M, une CV sous argon et une CV sous oxygène. Une augmentation du courant de réduction s'observe entre 0,1 et -0,9 V/ECS pour la CV sous oxygène, ce qui correspond bien aux CVs effectuées sur les sondes d'or auparavant. Le potentiel minimum applicable pour éviter la réduction de l'oxygène au substrat se situe donc vers -0,1 V/ECS.

Le substrat de BDD

Le diamant est utilisé en électrochimie depuis les années 80[233]. L'intérêt du BDD est sa résistance à la corrosion en milieu acide et basique ainsi que sa faible activité en électrochimie malgré sa faible résistivité (≤ 0,1 Ωcm)[234]. De nombreuses méthodes de synthèse existe pour le BDD avec diverses applications en électrochimie[235]. Les propriétés catalytiques du BDD pour l'ORR ont été étudiées en milieu acide[236–238] et en milieu basique[234,237,239,240] et comparées avec les substrats habituellement utilisés comme le carbone vitreux[236,238,239,241]. Une étude montre aussi l'influence des terminaisons du substrat de BDD sur l'ORR. Cette étude a montré que les vagues de réduction de l'oxygène mesurée par CV sont plus importantes sur le BDD avec des terminaisons aminées (NH_2-BDD) que sur le BDD avec des terminaisons hydrogénées (H-BDD) ou oxygénées (HO-BDD). De plus, un mécanisme à deux électrons a été identifié pour H-BDD, tandis qu'un mécanisme à quatre électrons a été identifié pour NH_2-BDD et HO-BDD dans le cas de l'ORR[240].

Une étude a mis en comparaison l'activité vis-à-vis de l'ORR de différents substrats dont le BDD et le carbone vitreux. L'ORR débute à environ -0,2 V/ECS pour le carbone vitreux tandis qu'elle débute vers -0,6 V/ECS pour le BDD d'après cette étude[238]. Le BDD est synthétisé au LIST par dépôt chimique en phase vapeur amélioré par plasma micro-ondes[242].

Malgré l'efficacité du BDD en guise de support pour des études électrochimiques, celui-ci n'est pas fréquemment utilisé pour la SECM. Il est utilisé en substrat[243,244] ainsi qu'en sonde pour la SECM à cause de ses propriétés intéressantes pour l'électrochimie, à savoir sa large fenêtre d'électroinactivité et son inertie[245]. Cependant, lorsqu'il est employé comme substrat, c'est dans le but d'étudier le BDD directement. A notre connaissance, il n'a pas encore été utilisé comme support pour étudier l'ORR par RC-SECM.

Le BDD utilisé dans ce projet a une rugosité de l'ordre de la centaine de nm et est polycristallin (Voir Figure 25).

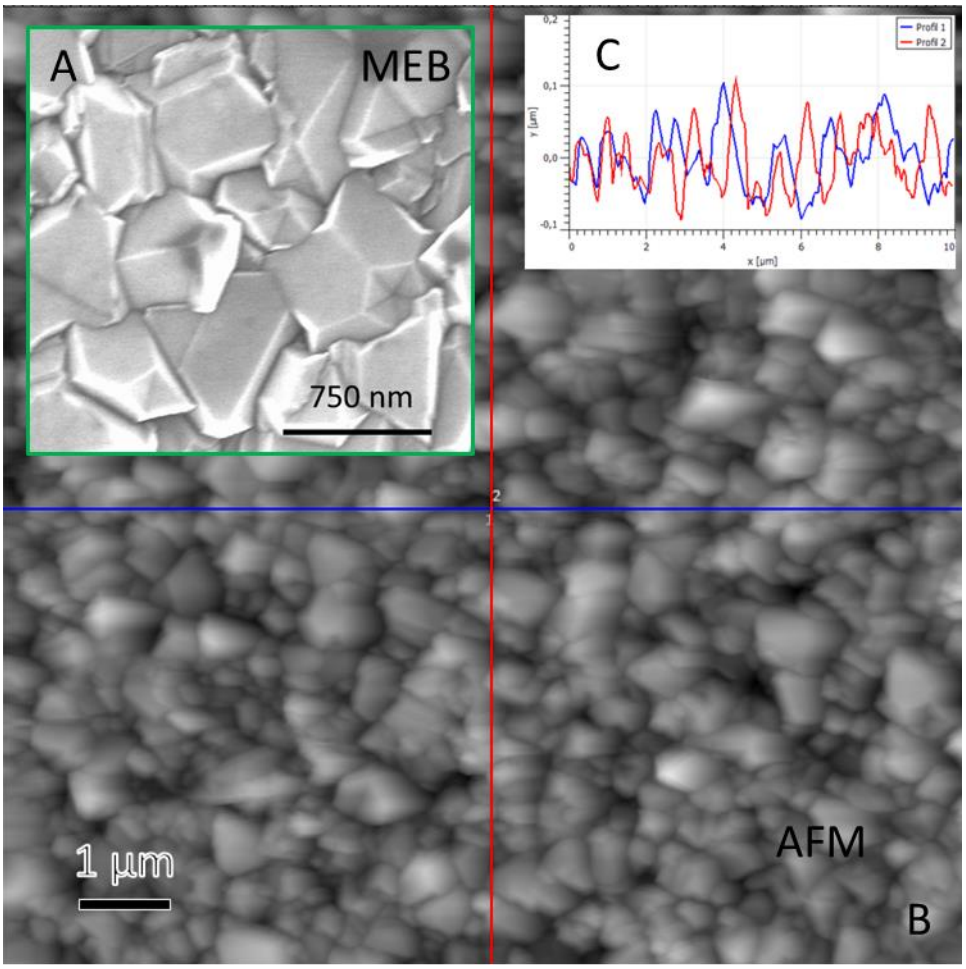

Figure 25. Image MEB (A) et AFM (B) d'un substrat de BDD. Profil de la hauteur du BDD (C) mesuré sur l'image AFM, échelle en µm.

Le potentiel de travail du BDD pour l'ORR est déterminé comme pour l'or, par CV.

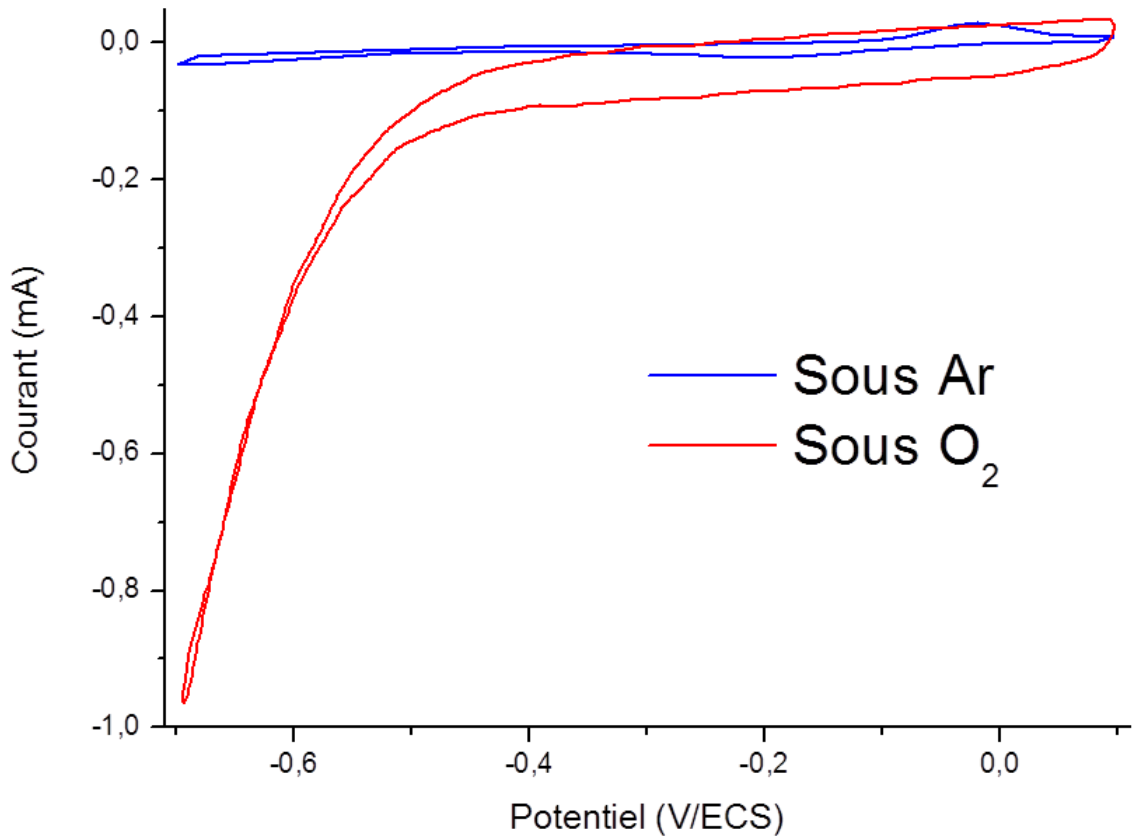

Figure 26. CV dans H_2SO_4 0,1 M de -0,7 à 0,1 V vs ECS sous argon (courbe bleue) et sous oxygène (courbe rouge) avec un substrat de BDD et v = 10 mV/s. La courbe sous O_2 a été effectuée avec un substrat de BDD plus grand que la courbe sous Ar. La mesure est effectuée à T ambiante.

La CV sous oxygène présentée Figure 26 montre une diminution du courant à partir de -0,4 V/ECS. En se basant sur cette CV, il est préférable de rester à des potentiels supérieurs à -0,4 V/ECS pour éviter une compétition entre le substrat et les matériaux à étudier.

Comportement du substrat lors d'une étude RC-SECM

Une étude du comportement du substrat en présence et en absence de matériaux électrocatalytiques par CA est faite pour mettre en évidence les avantages et les inconvénients des différents substrats. Les résultats obtenus sont présentés Figure 27.

Il est important de préciser que l'activité observée pour les matériaux électrocatalytiques est directement dépendante du nombre de sites catalytiques étudiés, comme cela sera montré par la suite. C'est donc en présence de peu de catalyseur que les problèmes de compétition avec le support sont à prévoir.

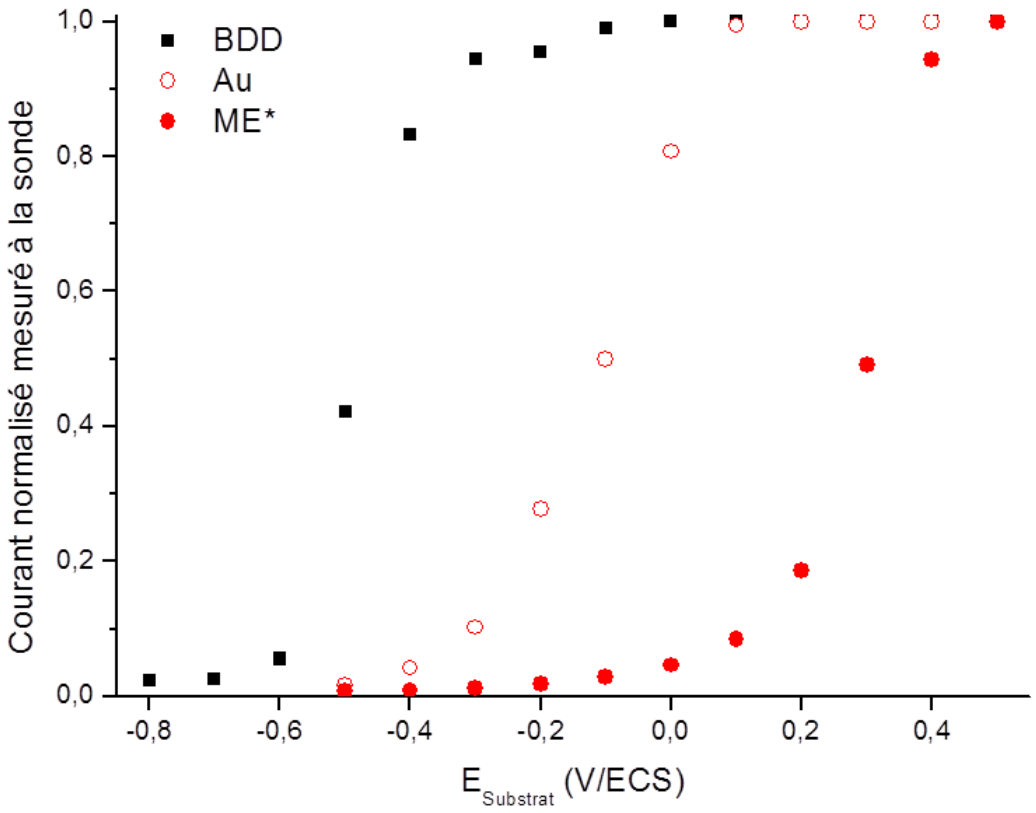

Figure 27. Résultats des différentes CAs effectuées à différents potentiels de substrat avec une sonde d'Au polarisée à -0,6 V/ECS de 5 µm de rayon dans H_2SO_4 0,1 M à une distance sonde-substrat de 50 µm. Les mesures sont faites sur un substrat de BDD seul (■) ; un substrat d'Au seul (○) et un substrat d'Au recouvert de ME (Matériaux Electrocatalytiques*) (●). Le courant mesuré à la sonde est normalisé en fonction du courant à la sonde en solution.

Les trois séries de points montrées Figure 27 ont une allure identique qui est celle d'une sigmoïde mais se manifestant à des potentiels différents. Lorsque le courant normalisé est égal à 1, c'est qu'il n'y a pas de modification de la concentration locale en oxygène mesurée par la sonde. La diminution du courant normalisé correspond à la diminution de la concentration locale en oxygène disponible à la sonde et par conséquent est directement reliée à l'impact du substrat ou des matériaux électrocatalytiques étudiés sur cette concentration en oxygène. Cette allure correspond à l'activation des Matériaux Electrocatalytiques (MEs), d'Au ou du BDD pour l'ORR. Pour les MEs, l'activation se fait vers 0,4 V/ECS et le courant diminue de moitié à 0,3 V/ECS ce qui correspond à la consommation de la moitié de la concentration en oxygène présent à la sonde. Dans le cas d'Au et du BDD, l'ORR débute respectivement vers 0,1 et -0,3 V/ECS. La moitié de la concentration locale en oxygène est consommée respectivement par le substrat à -0,1 et -0,5 V/ECS pour l'or et le BDD. Vers 0 ; -0,5 et -0,7 V/ECS, respectivement pour les MEs, le substrat d'Au et le substrat de BDD, l'oxygène est consommé localement au maximum des capacités du matériau.

Cette étude montre l'intérêt du BDD par rapport à l'or du point de vue de l'étude de l'activité électrocatalytique de matériaux. Le BDD est un bon matériau pour servir de substrat afin d'effectuer des études sur l'ORR en milieu acide. Le BDD peut être réutilisé en nettoyant sa surface. Les substrats de BDD se nettoient en les plongeant pendant 30 minutes dans une solution d'H_2SO_4 concentré chauffée à 300°C à laquelle du KNO_3 est ajouté jusqu'à l'obtention d'une coloration jaunâtre de la solution. Les substrats sont ensuite plongés pendant 30 minutes avec une solution d'H_2SO_4 concentré chauffée à 300°C. Finalement, ceux-ci sont plongés dans l'eau pendant 30 minutes puis rincés abondamment à l'eau. La stabilité et l'importante surtension à appliquer pour effectuer l'ORR font du BDD un substrat intéressant, malgré une rugosité plus grande que le substrat d'Au.

Conclusion de la problématique III

Cette partie montre les différents besoins d'un substrat pour l'étude de l'activité de matériaux électrocatalytiques pour l'ORR en milieu acide pour le RC-SECM. Nous avons privilégié les matériaux supportés par un wafer plat à l'échelle du mm pour faciliter l'imagerie SECM. D'après l'étude bibliographique effectuée sur le carbone vitreux, celui-ci semble se trouver en termes d'avantages et inconvénients entre les deux substrats choisis dans ce travail.

Le BDD présente une très bonne stabilité en milieu acide (nettoyage dans l'acide sulfurique concentré chauffé) et une surtension élevée pour l'ORR (activation du substrat pour l'ORR à partir de -0,4 V/ECS). Le désavantage du BDD est uniquement une rugosité moyenne de 200 nm. Le BDD pouvant être nettoyé, il est possible de réutiliser un même substrat.

L'intérêt du substrat d'Au est sa rugosité nanométrique. Pour les aspects quantitatifs de ce projet présentés à la suite, cela permet de distinguer facilement les matériaux du substrat et de les quantifier par MEB et AFM avant d'effectuer les études SECM. L'étape d'imagerie par MEB et AFM est plus facile avec un substrat d'Au qu'un substrat de BDD.

En définitive, il est possible d'utiliser l'or pour effectuer une quantification préalable qui sera ensuite transposée sur le BDD si les potentiels de travail nécessaires sont trop importants pour une étude sur l'or. Les deux substrats trouvent une utilité dans ce travail et seront utilisés en fonction de nos besoins.

Problématique IV : Dépôts de matériaux électrocatalytiques

Pour étudier rigoureusement des matériaux électrocatalytiques de manières qualitative et quantitative, il est nécessaire de déposer quantitativement ceux-ci.

Pour ce faire, il faut connaitre la concentration de la solution déposée, la taille de la surface sur laquelle le dépôt est effectué, le volume de solution déposé, la composition du matériau, l'état d'agglomération du matériau ainsi que la rugosité du dépôt. Dans le cas de dépôts d'objets individualisés, il faut arriver à quantifier par des techniques telles que le MEB et l'AFM les objets déposés sur le substrat.

L'objectif de cette partie est de mettre en place une méthode de dépôt reproductible vis-à-vis de la quantité déposée et du niveau d'individualisation des objets sur des surfaces prédéfinies. Ceci tout en limitant au maximum les additifs tels que l'ionomère Nafion pour obtenir un dépôt suffisamment dispersé. Cela permet d'étudier la réponse catalytique sans avoir de perturbations éventuelles de ces additifs.

Une partie bibliographique recensera les différentes stratégies pour la déposition de matériaux électrocatalytiques et les plus utilisées pour une analyse par microscopie électrochimique.

Les méthodes de dépôts étudiées lors de ce travail sont ensuite présentées en ciblant les avantages et inconvénients de chacune pour terminer sur un bilan mettant en évidence les réponses aux besoins apportées par ces méthodes.

Bibliographie sur le dépôt de nanomatériaux pour des études électrochimiques

La méthode la plus évidente et la plus représentée est de déposer la solution en laissant couler une goutte d'une pipette pasteur[97,100,158–165,246,115,118,144–146,154,156,157]. Cette technique est appelée « dropcast ». Elle est simple à mettre en place mais difficilement reproductible et manque de précision sur la surface de dépôt et l'homogénéité de celui-ci. Pour pallier à ce manque de précision, différentes techniques sont mises en place pour diminuer la taille de la pipette afin d'obtenir un dépôt d'une taille mieux contrôlée et plus homogène[100,115,164]. Dans cette même idée, il est aussi possible de simplement diminuer la concentration en nanomatériaux dans la solution déposée.

Fernandez et al. proposent de déposer le matériau métallique en amenant par capillarité le précurseur via une micropipette fabriquée avec un P-2000 et en apportant de la même manière l'espèce activant la réduction du précurseur[117].

L'équipe de Schuhmann a mis en place une technique de dépôt consistant en un électrodépôt de taille contrôlée par une pipette pour effectuer des dépôts de métaux de taille et de quantités contrôlées[149] (c'est un dépôt par synthèse in-situ).

Toujours dans l'idée de mieux contrôler la surface déposée, Nebel et al. proposent d'utiliser une microcavité à remplir du matériau à étudier pour en contrôler précisément la surface exposée[247].

D'autres équipes ont opté pour l'utilisation d'un masque pour définir les limitations du dépôt. Cette idée est illustrée par la mise en place d'une librairie pour l'ORR de films de Pt-Ru[107]. Ils utilisent notamment un pulvérisateur pour déposer à travers le masque leurs suspensions de matériaux.

La pulvérisation, étant une technique disponible au LICSeN, est une solution intéressante pour déposer de manière contrôlée les matériaux électrocatalytiques. Il existe quelques études de pulvérisation de matériaux carbonés étudiés par SECM dans la littérature pour les étudier par « Feedback Mode » et analyser leur structure[248,249]. Une étude récente montre que par impression jet d'encre, il est aussi possible de déposer des matériaux sans métaux nobles pour l'ORR[250] mais l'activité électrocatalytique n'est pas testée par SECM et les dépôts sont de tailles trop importantes pour ce projet.

En s'inspirant de la littérature, il est possible de combiner les différentes techniques présentées. Les techniques de dépôt par micropipette (particulièrement simple à mettre en œuvre) et par pulvérisation (qui utiliseront l'appareil Sono-Tek disponible au LICSeN) vont être étudiées et présentées en les couplant avec un masque.

Dépôt par pipette

Un dépôt par pipette est simple et rapide à mettre en œuvre. Cette méthode consiste à déposer un volume de solution sur un substrat. De nombreux paramètres (la taille de l'embout de la pipette, la concentration en matériaux d'intérêts de la solution, le volume de solution déposé, la température du substrat lors du dépôt, la distance entre la pipette et le substrat, la force appliquée pour éjecter la solution de la pipette, la taille du substrat, le solvant utilisé pour le dépôt, etc.) influencent la taille et l'homogénéité du dépôt, le chargement, etc.

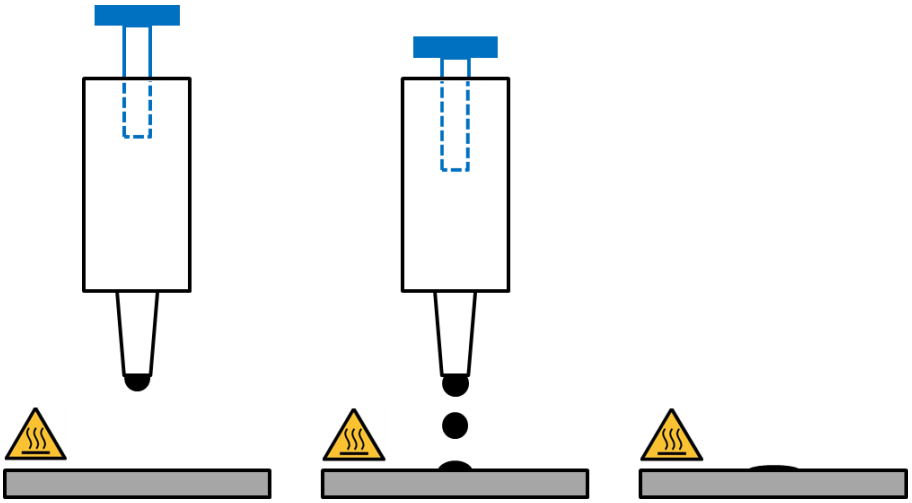

Figure 28. Schéma d'un dépôt de catalyseur par pipette.

Dans ce projet, les paramètres que nous avons modifiés sont la taille de la pipette, la concentration en matériaux de la solution et le volume de solution déposé. La température de chauffage utilisée est de 115°C, celle-ci est supérieure à la température d'évaporation du solvant (79°C pour l'éthanol et 100°C pour l'eau qui sont les deux solvants utilisés). Les deux paramètres qui n'ont pas été contrôlés sont la distance entre la pipette et le substrat ainsi que le débit de la solution lors du dépôt.

Les tests de dépôts sont effectués avec un matériau électrocatalytique à base de nanotubes de carbone (NTCs), de cobalt (Co) et d'azote (N) dont la synthèse a été publiée par le LICSeN[251]. Ce matériau est appelé Co/N/NTC.

La Figure 29 présente le résultat obtenu avec une solution de Co/N/NTC déposée sur un substrat d'or chauffé à 115°C. Un dépôt de 200 µL (A) et un de 20 µL (B) avec une solution de 0,1 g/L ainsi qu'un dépôt de 200 µL (C) et un de 20 µL (D) avec une solution de 0,05 g/L sont effectués avec une pipette ayant un diamètre de 800 µm.

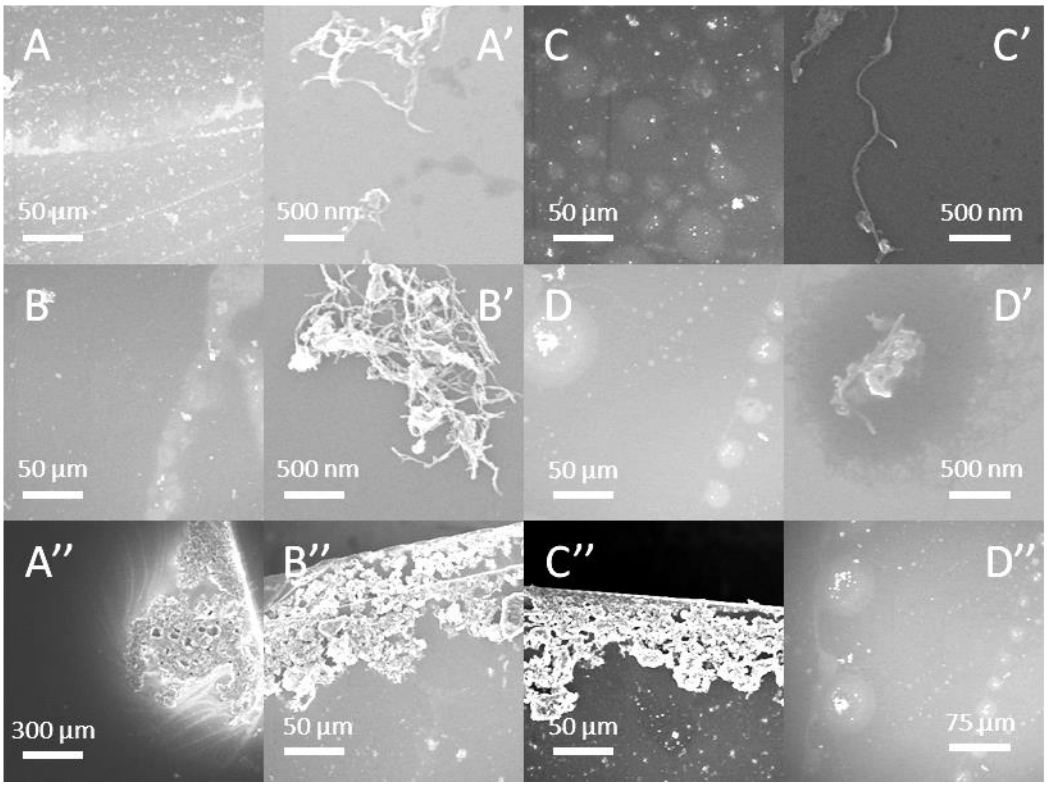

Figure 29. Images MEB d'un dépôt par pipette de solution contenant 0,1 g/L de 200 µL (A, A' et A'') et de 20 µL (B, B' et B'') et de solution contenant 0,05 g/L de 200 µL (C, C' et C'') et de 20 µL (D, D' et D'')de Co/N/NTC dispersé dans de l'éthanol.

La Figure 29 montre une image MEB pour chaque concentration et chaque volume testé présentant l'état d'agglomération général du dépôt (A, B, C et D), des objets individualisés (A', B', C' et D') et une image aux limites du dépôt (A'', B'', C'' et D''). Que ce soit pour une même concentration et un volume différent ou pour une concentration différente et un même volume, une diminution du nombre d'agglomérats s'observe avec la diminution de la concentration ou du volume déposé au sein du dépôt. Probablement qu'à partir d'une certaine quantité de matériaux déposée, les agglomérats se déposent préférentiellement contre les agglomérats précédemment déposés au lieu de se répartir de façon homogène sur le substrat. Un effet de bord important s'observe sur les images A'', B'', C'' et D''. Dans le cas de D'', la taille du dépôt est inférieure à la surface du substrat et l'effet de bord s'observe aux limitations des gouttes de solvant et non plus aux bords du substrat. La taille des agglomérats varie, allant des nano-objets à des amas de l'ordre de la dizaine voire centaine de µm et ce qu'importe le volume ou la concentration déposée. Il est supposé qu'en diminuant drastiquement le volume ou la concentration, les agglomérats seront de tailles moins importantes.

Le problème rencontré par ce type de dépôt est que la surface du dépôt n'est pas contrôlée et que les gouttes déposées ne sont pas identiques les unes des autres. Pour résoudre cela, un masque délimitant

une zone sur le substrat est déposé par-dessus et le dépôt est effectué au travers. Le masque ainsi que le résultat du dépôt sont présentés Figure 30 et Figure 31, respectivement.

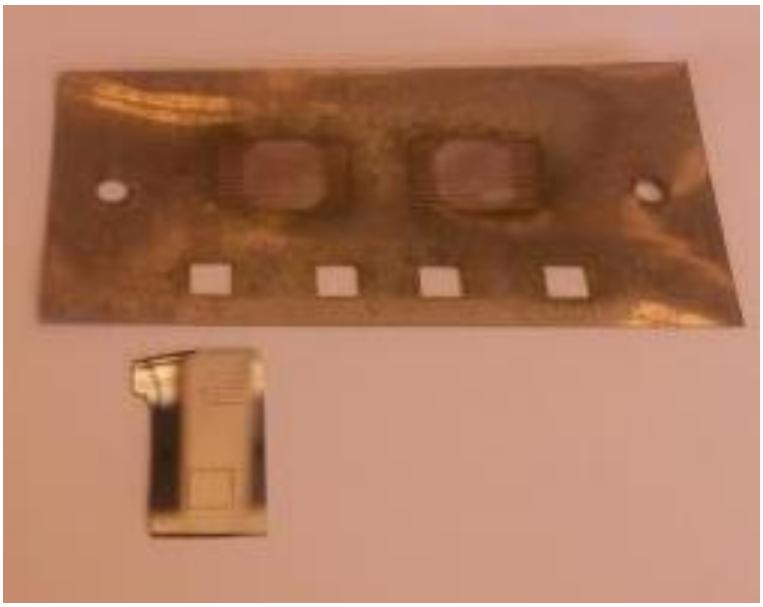

Figure 30. Photo du masque et du substrat ayant servi au dépôt de Co/N/NTC par pipette pour une surface contrôlée (lignes et carré).

Un effet de bord se remarque lors du dépôt à travers le masque et la majorité des matériaux s'agglomèrent sur les bords du masque. Ce phénomène est identique à celui observé précédemment. La Figure 31 montre ce phénomène via l'image des 4 coins du dépôt de forme carrée.

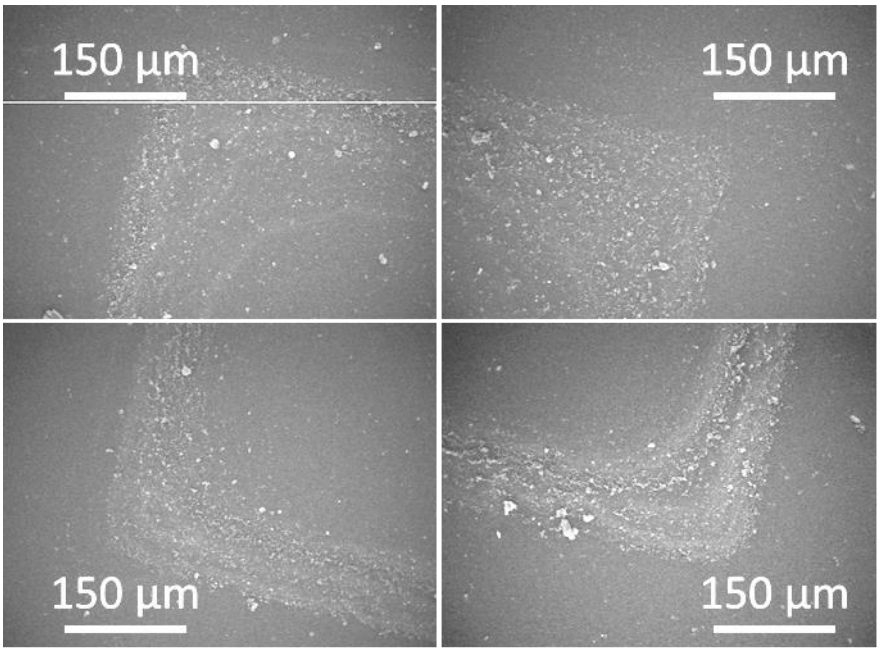

Figure 31. Images MEB des différents coins du dépôt de Co/N/NTC effectué à travers le masque carré.

Ce test montre que la surface est bien délimitée par le masque en effectuant un dépôt avec pipette mais que la dispersion n'est pas homogène au sein de la surface pour des surfaces . Dans le cas de lignes (voir Figure 30), le dépôt est plus homogène mais la quantité de matières déposée est imprécise car une partie importante de la solution est déposée directement sur le masque. Ceci est vrai tant que la surface a une des dimensions inférieure à la taille des effets de bords observés Figure 31 (environ 100 µm).

La méthode de dépôt par pipette ne semble pas adaptée pour obtenir un dépôt homogène avec un chargement précis et localement répétable. Cependant, en modifiant la méthodologie, nous avons imaginé de déposer une quantité suffisamment faible de matériaux pour l'identifier par MEB. Cette nouvelle méthode ne consiste plus à faire couler la solution depuis la pipette sur le substrat, mais de déposer en contact avec le substrat une pipette contenant la solution de matériaux électrocatalytiques (voir Figure 32).

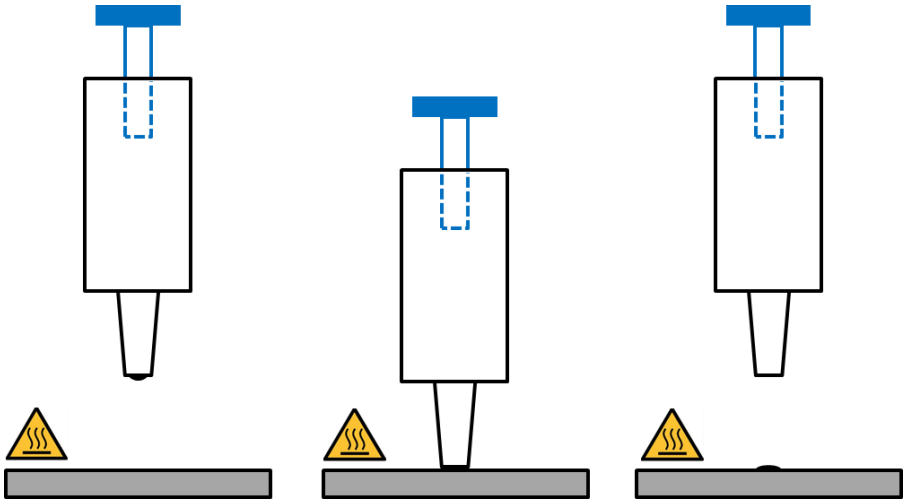

Figure 32. Schéma d'un dépôt par contact de pipette.

Un dépôt de la taille et de la forme de l'embout de la pipette est effectué. La quantité de matière n'est pas évidente à mesurer mais la dispersion des agrégats est telle qu'il est possible de les dénombrer sur le substrat. Cette méthode permet de modifier la surface du dépôt facilement en modifiant la taille de la pipette. De plus, le paramètre de la distance entre la pipette et le substrat et de la force appliquée pour effectuer le dépôt n'ont plus d'importance ici. Les paramètres importants sont la concentration en matériaux et la taille de la pipette.

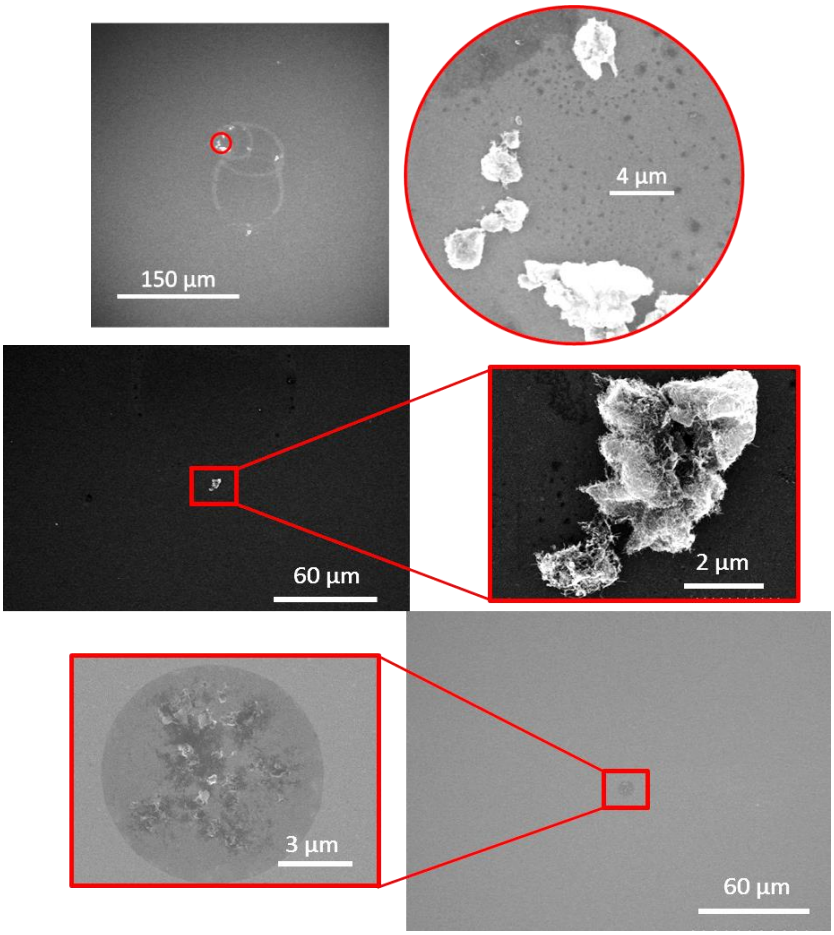

Figure 33. Images MEB de dépôts par contact de pipette.

Les différentes méthodes de dépôt par pipette mises en place permettent d'obtenir des dépôts dispersés et permettent d'étudier qualitativement les matériaux électrocatalytiques. Cependant, il n'est pas évident avec cette méthode de mesurer le chargement exact des dépôts à cause d'une hétérogénéité importante des dépôts et d'un niveau d'agglomération élevé. De plus, il n'est pas envisageable d'effectuer des séries de catalyseur sans utiliser un masque.

Méthode par pulvérisation

Afin d'obtenir un meilleur contrôle des dépôts, une méthode de pulvérisation utilisant l'appareil Sono-Tek, avec un pilotage de la tête par ordinateur est utilisée (Figure 34). Nous pouvons pulvériser les solutions de matériaux électrocatalytiques en fixant différents paramètres qui n'étaient pas bien contrôlés avec la méthode de dépôt par pipette. La pulvérisation s'effectue avec une buse sous ultrason.

Figure 34. Photo du pulvérisateur Sono-Tek

Les paramètres contrôlés par le Sono-Tek sont la surface du dépôt, la distance entre le pulvérisateur et le substrat, le débit de la pulvérisation, la température du substrat et le volume déposé. Le Sono-Tek permet un contrôle de la surface de l'ordre du cm². Un inconvénient de cette technique est la lenteur du dépôt car pour obtenir une bonne homogénéité, il est nécessaire de pulvériser la solution avec un débit faible (0,25 mL/min) et pour chaque matériau utilisé, il faut nettoyer le système en y faisant passer de l'éthanol à plusieurs reprises afin de ne pas contaminer le dépôt avec le matériau précédemment utilisé. Le but étant de déposer une solution homogène, la sédimentation des nanomatériaux va fausser la valeur de la concentration de nanomatériaux en solution lors de dépôt de longue durée.

Généralement, les MEs sont dispersés à l'aide de Nafion servant aussi d'échangeur de protons afin de limiter l'agrégation des matériaux. Cependant, le Nafion peut influencer positivement ou négativement l'activité électrocatalytique des MEs en fonction de sa concentration[252].

Pour limiter les additifs présents dans nos dépôts, deux MEs sont testés pour observer l'influence du Nafion. Co/N/NTC et un autre catalyseur d'une composition similaire à Co/N/NTC mais sans le support carboné appelé Co/N. Les MEs sont dispersés dans un mélange 1 : 3 d'H_2O / EtOH avec 0 ; 5 et 20 % en masse de Nafion par rapport à la masse de catalyseur. Ces catalyseurs sont observés en solution et après dépôt par pulvérisation pour identifier l'impact du Nafion sur la dispersion et l'état

d'agglomération des matériaux dans une solution de concentration 0,1 g/L de matériaux électrocatalytiques.

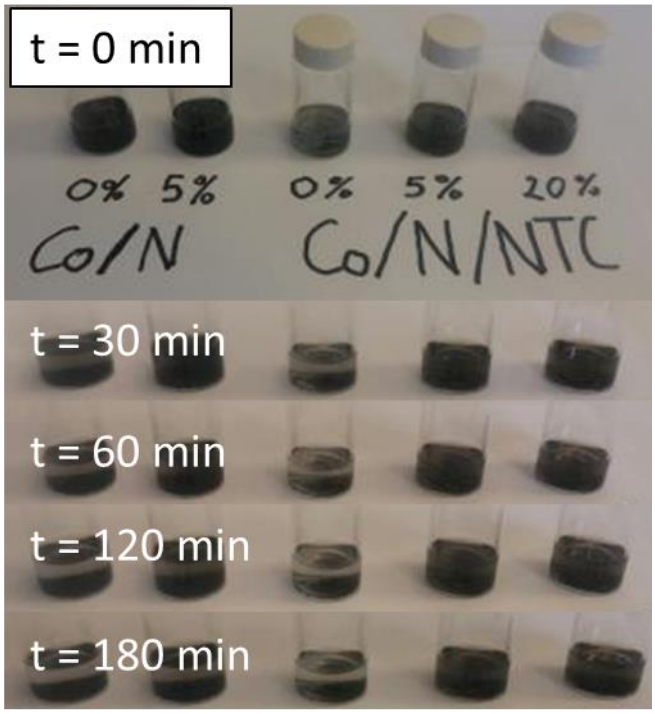

Figure 35. Etat de dispersion du matériau en solution en fonction du temps et du pourcentage de Nafion après 30 minutes d'ultrason avec une puissance maximale (9).

La dispersion des matériaux électrocatalytiques en solution est directement influencée par la concentration en Nafion comme le montre la Figure 35. Pour 0 % de Nafion, la sédimentation s'observe dès les 30 premières minutes tandis que pour des pourcentages de Nafion supérieurs à 5%, la solution reste stable quelques heures après la suspension des matériaux. Une sédimentation plus rapide s'observe pour Co/N par rapport à Co/N/NTC dans le cas de 5% en masse de Nafion.

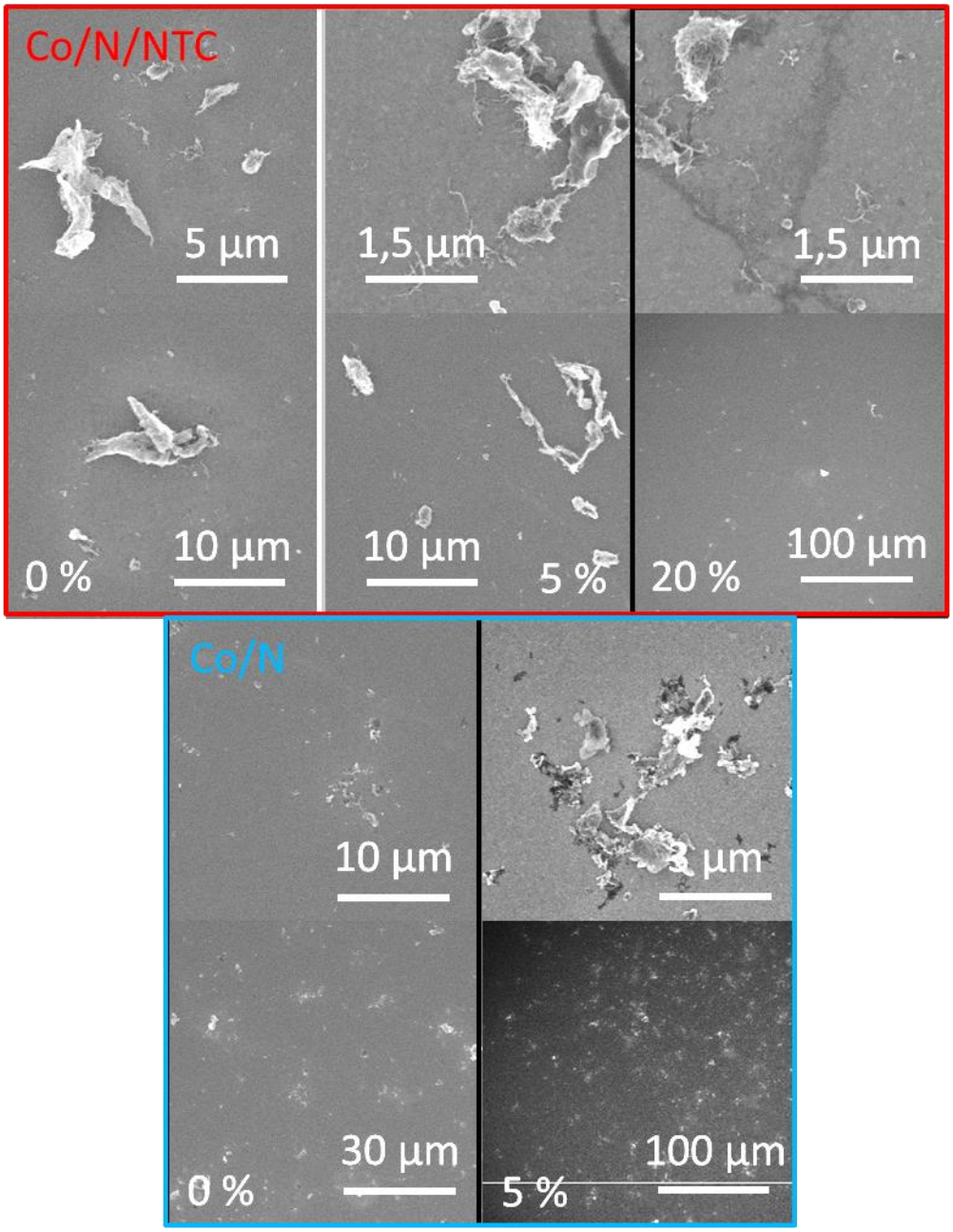

Figure 36. Images MEB de dépôts par pulvérisation de Co/N/NTC et Co/N pour des pourcentages de Nafion différents avec un chargement de 33 µg/cm².

Les images MEB présentées Figure 36 montrent une agglomération similaire qu'importe le pourcentage de Nafion. Suite aux observations effectués Figure 35 et Figure 36, nous décidons d'utiliser 5% en masse de Nafion pour la suite afin de limiter la quantité d'additifs tout en limitant la sédimentation du matériau en solution.

Pour obtenir un meilleur contrôle de la surface, nous avons décidé d'utiliser des masques fabriqués chez Micron Laser Technology pour pulvériser à travers des motifs micrométriques de surface connue. Cela permet de contrôler le chargement mais aussi de localiser les dépôts effectués. Chaque section

du masque présenté Figure 37 permet d'effectuer un dépôt d'un type de motifs avec des dimensions connues.

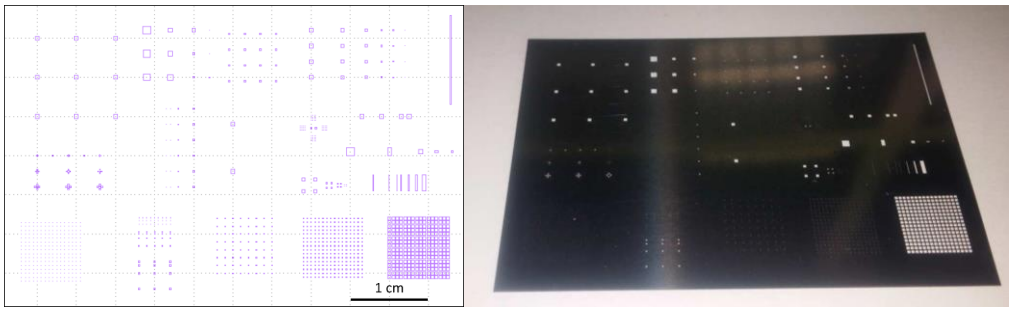

Figure 37. Schéma et photo du masque utilisé pour effectuer des dépôts de différentes tailles.

Co/N et Co/N/NTC sont déposés pour mettre en évidence la reproductibilité de cette méthode de pulvérisation pour différents matériaux.

Les images obtenues par MEB, présentées Figure 38, montrent l'absence des effets de bords avec un dépôt par pulvérisation. Que ce soit en comparant Co/N avec Co/N/NTC sur les images A et B ou en comparant des chargements différents sur les images C, D, E et F, la forme du dépôt est identique et la surface déposée est globalement conforme à celle imposée par le masque. Cependant, la surface déposée est plus grande que la surface imposée, probablement car le contact entre le masque et l'échantillon n'est pas parfait.

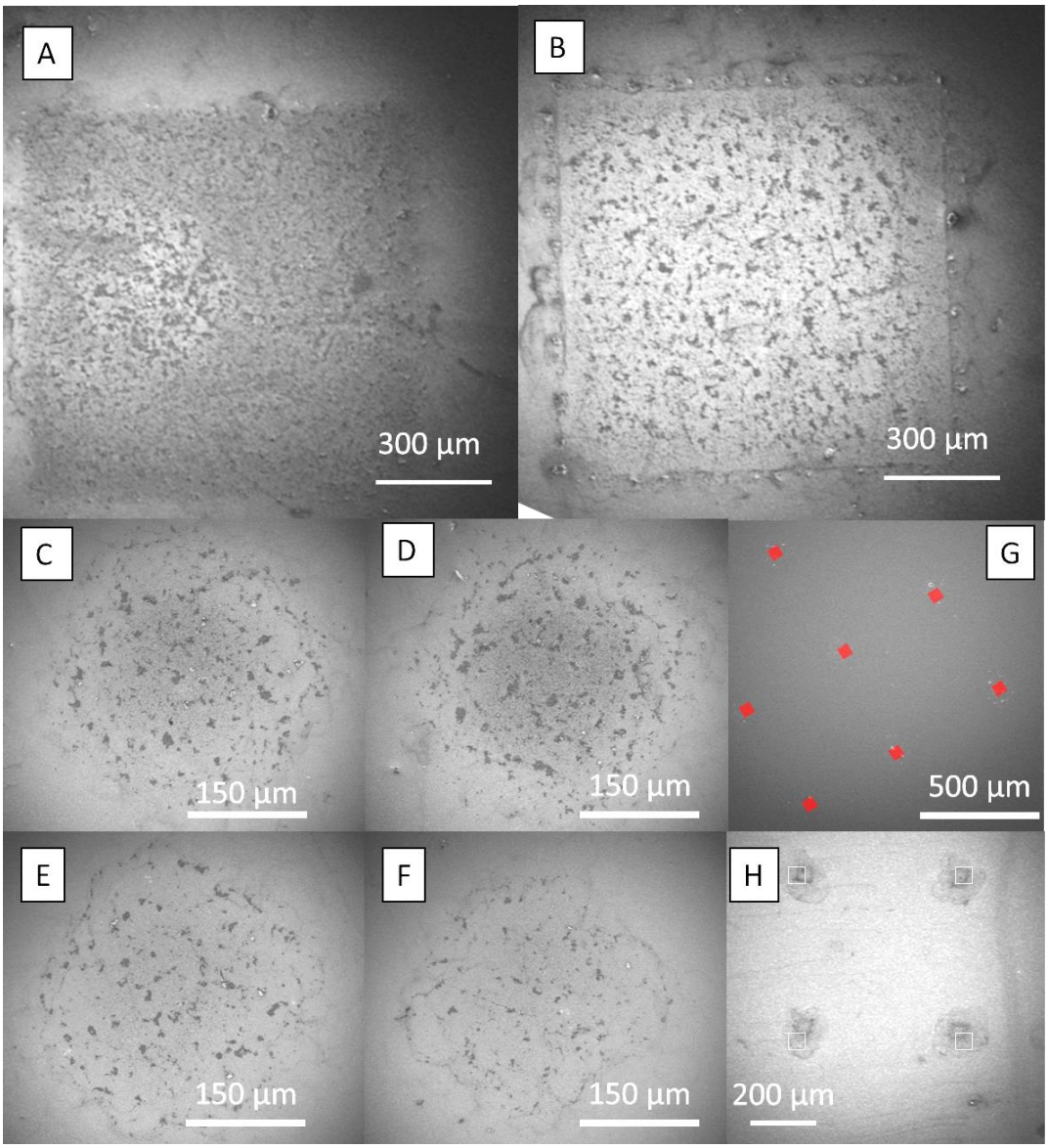

Figure 38. Images MEB de dépôts de matériaux catalytiques réalisés par pulvérisation. (A) Dépôt à travers un masque de 1 mm de côté de 33 µg/cm² de Co/N/NTCs sur du BDD. (B) Dépôt à travers un masque de 1 mm de côté de 33 µg/cm² de Co/N sur du BDD. (C) Dépôt à travers un masque de 200 µm de côté de 33 µg/cm² de Co/N/NTCs sur du BDD. (D) à travers un masque de 200 µm de côté de 22 µg/cm² de Co/N/NTCs sur du BDD. (E) Dépôt à travers un masque de 200 µm de côté de 11 µg/cm² de Co/N/NTCs sur du BDD. (F) Dépôt à travers un masque de 200 µm de côté de 5,5 µg/cm² de Co/N/NTCs sur du BDD. (G) Dépôts à travers un masque de 50 µm de côté de 66 µg/cm² de Co/N/NTCs espacé de 500 µm sur de l'or. (H) Dépôts à travers un masque de 50 µm de côté de 66 µg/cm² de Co/N/NTCs espacé de 450 µm sur du BDD. Les carrés rouges (Image G) et les contours blancs (Image H) représentent le masque au travers duquel le dépôt est effectué.

D'après les images G et H, l'utilisation du masque permet de faire des dépôts régulièrement disposés, avec une forme similaire. Le masque utilisé imposait un motif avec des trous de 50 µm de côté espacés de 450 µm tandis que les dépôts effectués sont de l'ordre de 100 µm de côté avec un espacement de 400 µm.

L'influence du chargement sur l'état d'agglomération de différents matériaux électrocatalytiques sans métaux nobles est étudiée afin de s'assurer de l'impact du chargement sur l'agglomération ainsi que

la reproductibilité de la méthode qu'importe le matériau. Pour cette étude nous avons utilisé différents catalyseurs à base de Co/N/NTC, de Fe/N/NTC, de Fe/N/Vulcan (carbone vulcan qui est un type de noir de carbone [NdC]) et un matériau électrocatalytique commercial acheté chez Pajarito Powder qui est à base de Fe/N/NdC (Figure 39).

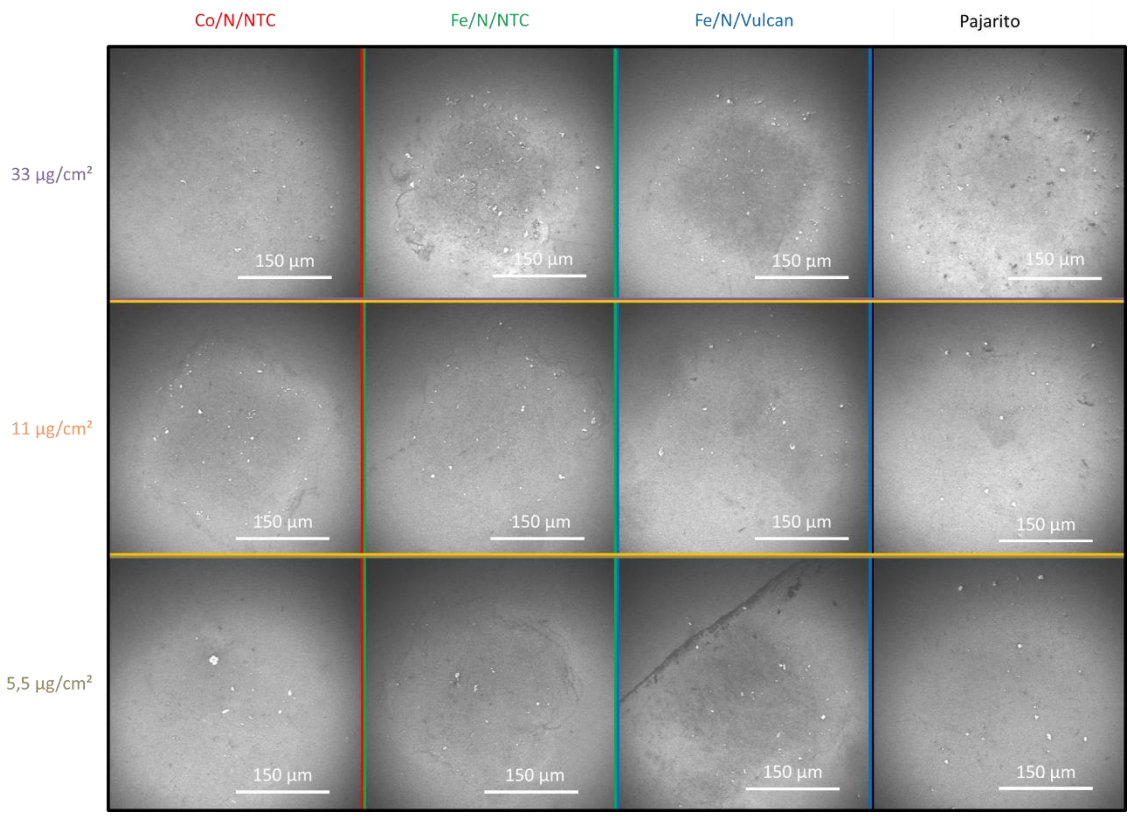

Figure 39. Images MEB de différents matériaux électrocatalytiques à différents chargements déposés par pulvérisation à travers un masque de 200 µm de côté sur un substrat de BDD avec un débit de 0,25 mL/min; un $T_{substrat}$ de 80°C; une distance buse-substrat de 3 cm et une concentration de 0,1 g/L pour chacun des matériaux.

Comme le montre la Figure 39, en diminuant le chargement des dépôts, une diminution des agrégats s'observe sur les images MEB en comparant les images entre 33 ; 11 et 5,5 µg/cm². La quantité d'agglomérats est, d'après ces images, directement dépendante du chargement qu'importe le matériau. Le BDD rend la visualisation à gros grossissement des dépôts compliquée à cause de sa rugosité. Pour s'en assurer, des dépôts par pulvérisation de chargement moins importants sont effectués avec du Fe/N/Vulcan sur un substrat d'Au.

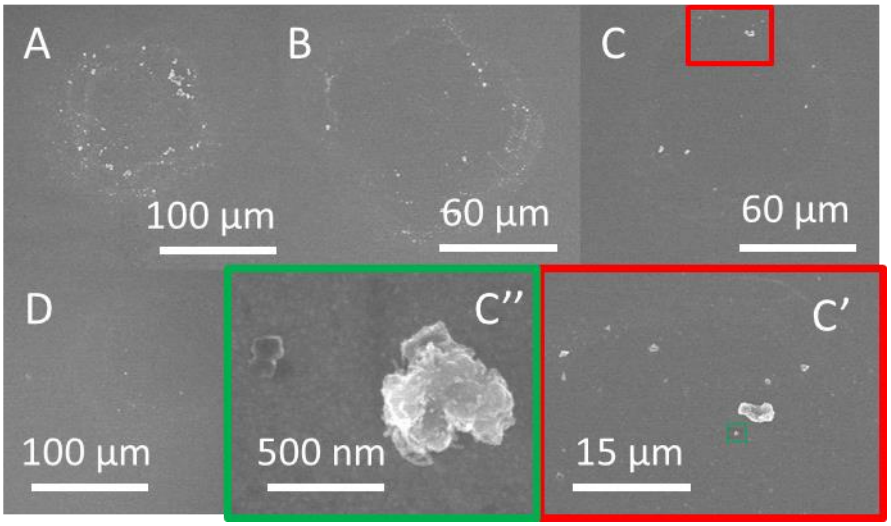

Figure 40. Images MEB de dépôts par pulvérisation de Fe/N/Vulcan à travers un masque de 50 µm de côté sur un substrat d'Au pour un chargement de 100 µg/cm² (A), de 33 µg/cm² (B), de 5,5 µg/cm² (C) et de 2,2 µg/cm² (D). Mise en évidence des agglomérats pour 5,5 µg/cm² (C' et C'').

La Figure 40 montre des dépôts par pulvérisation à différents chargements. Pour un chargement de 2,2 µg/cm², il n'y a presque pas d'agrégats microscopiques et la dispersion des nanomatériaux semble homogène. La quantité d'agrégats microscopiques augmente avec le chargement.

La méthode de pulvérisation couplée avec un masque apporte une bonne précision sur le chargement. En étudiant les différents paramètres influençant la dispersion des matériaux et l'homogénéité des dépôts, il est possible de faire des dépôts de chargement de l'ordre du µg/cm² avec une bonne dispersion du matériau électrocatalytique. Les matériaux sont physisorbés sur le substrat, ce qui implique lors de chargements élevés que les agglomérats de grandes tailles risquent d'être retirés du substrat lors de la mise en solution ou lors du rinçage du substrat. Une erreur sur le chargement est à anticiper pour des chargements élevés à cause de ce phénomène.

Conclusion problématique IV

Les différentes méthodes de dépôt présentées dans cette partie permettent d'atteindre une bonne précision de dépôt pour des études locales de différents matériaux. L'avantage de la méthode de dépôt par pipette est sa simplicité et sa rapidité de mise en place. La méthode de dépôt par pulvérisation apporte une précision importante sur le chargement du matériau ainsi qu'une reproductibilité et une homogénéité importantes du dépôt.

Au final, chacune des méthodes mises en place apporte ses avantages et permet de palier aux inconvénients de l'autre. Les deux techniques continuent d'être améliorées pour réduire au maximum les erreurs expérimentales.

Problématique V : Quantification des nano-objets déposés

Pour étudier quantitativement les objets déposés, il faut les dénombrer et vérifier que la quantité d'objets déposée est identique pour deux dépôts dans les mêmes conditions.

Les dépôts sont étudiés dans différentes conditions par MEB et par AFM pour quantifier les objets. Les études de quantification sont effectuées sur deux matériaux : le Fe/N/NTC et le Fe/N/Vulcan.

Des dépôts de différents chargements sont préparés à l'aide de la méthode par pulvérisation en utilisant un masque composé de carrés de 50 µm de côté. Les chargements vont de 66 µg/cm² à 1,1 µg/cm². Les différents chargements sont imagés par MEB et AFM.

20

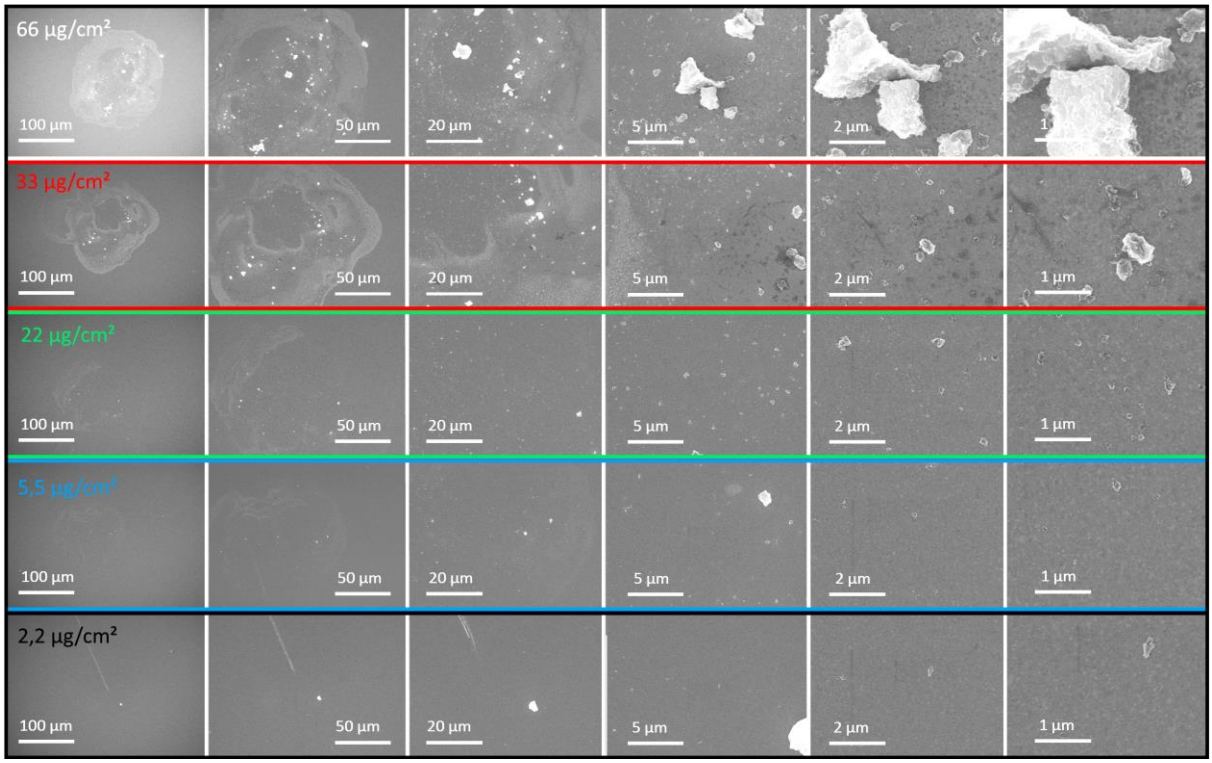

Figure 41. Images MEB des dépôts sur un substrat d'Au de différents chargements par pulvérisation de Fe/N/Vulcan à travers un masque composé de carrés de 50 µm de côté.

Les images MEB présentées Figure 41 montrent des dépôts de 66 ; 33 ; 22 ; 5,5 et 2,2 µg/cm² avec différents grossissements pour une même zone dans le cas de chaque chargement. Les analyses MEB réalisées ne permettent pas de dénombrer efficacement les objets déposés. Cependant, une information sur la morphologie des objets déposés est donnée grâce à ces analyses.

L'AFM est la seconde technique de caractérisation topographique envisagée. L'avantage de l'AFM est de mesurer la hauteur des objets déposés avec une résolution subnanométrique. La hauteur du dépôt

a un intérêt double. Le premier est de pouvoir extrapoler le volume de matériaux déposés et le second est de connaitre la distance sonde-substrat minimale pour les études SECM.

Le dépôt de 1,1 µg/cm² a été imagé par AFM et est présenté Figure 42. Le traitement des images AFM rend la détection des particules sur la surface du dépôt plus aisée que le MEB. L'information topographique obtenue permet de repérer les différents agrégats présents sur le substrat.

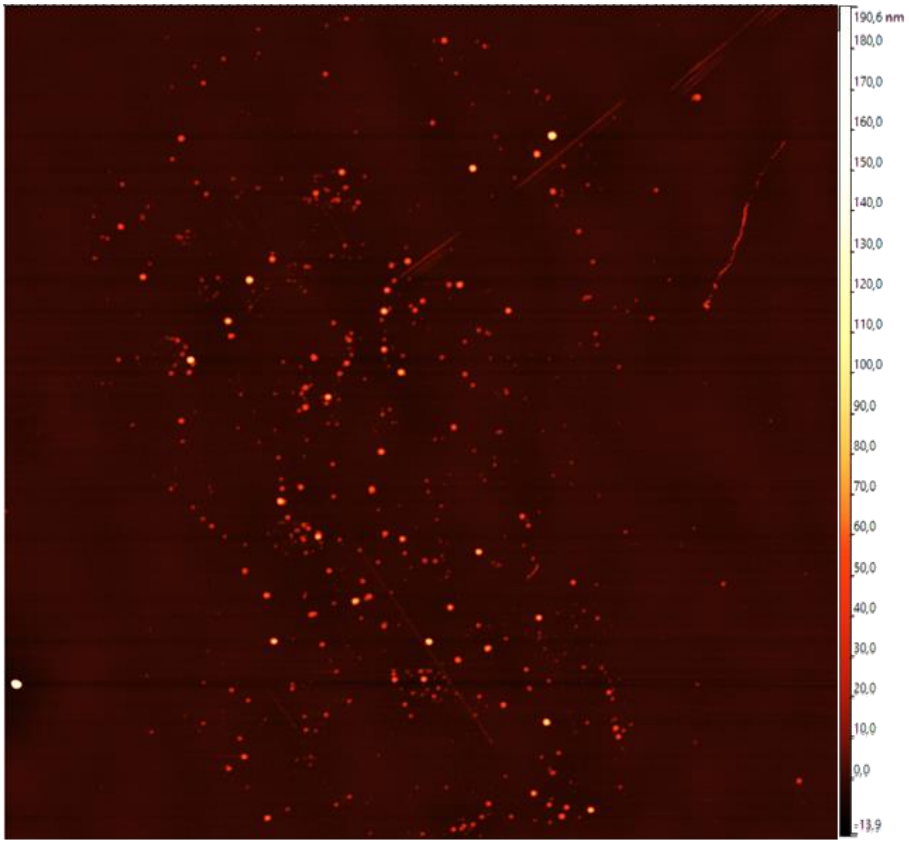

Figure 42. Image AFM du dépôt de Fe/N/Vulcan de chargement 1,1 µg/cm² à travers un masque de 50 µm de côté.

Cette image AFM montre une bonne dispersion des agrégats sur le substrat. L'information sur la hauteur apportée par l'AFM est relativement précise contrairement à l'information en X et Y qui est dépendante du nombre de points mesurés. L'image AFM présentée fait 1024x1024 pixels. Chaque point mesuré est donc espacé de 97 nm. En utilisant un masque virtuel prenant en compte une hauteur minimum pour détecter les objets, il est possible d'obtenir une information rapide sur la quantité d'objets présents sur la surface. Les objets observés par AFM ne sont pas tous observables avec le MEB.

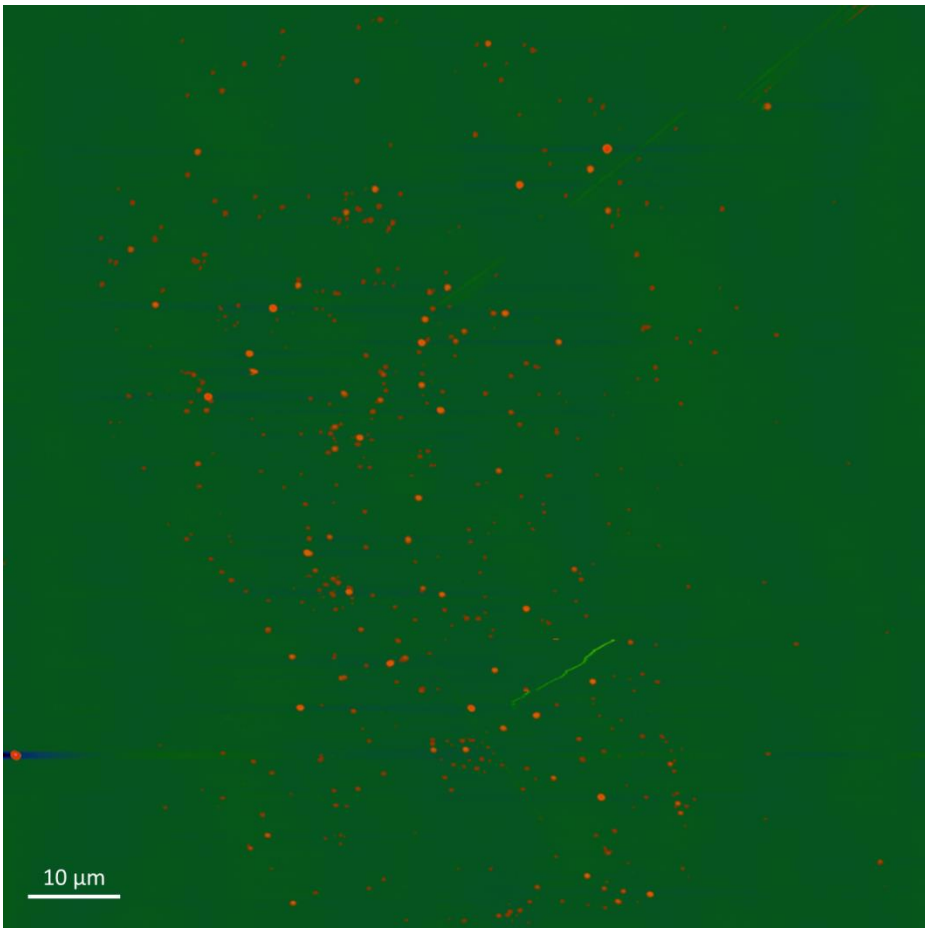

Figure 43. Image AFM du dépôt de Fe/N/Vulcan de 1,1 µg/cm² avec un masque ignorant les pixels ayant une hauteur inférieure à 2 nm.

Avec cette méthode, 558 grains sont comptés à la surface du substrat avec des hauteurs de grains allant de 8 nm à 152 nm. Leur distribution est présentée Figure 44. La hauteur maximale des grains mesurée correspond à la valeur minimale pour la distance sonde-substrat lors des études par SECM.

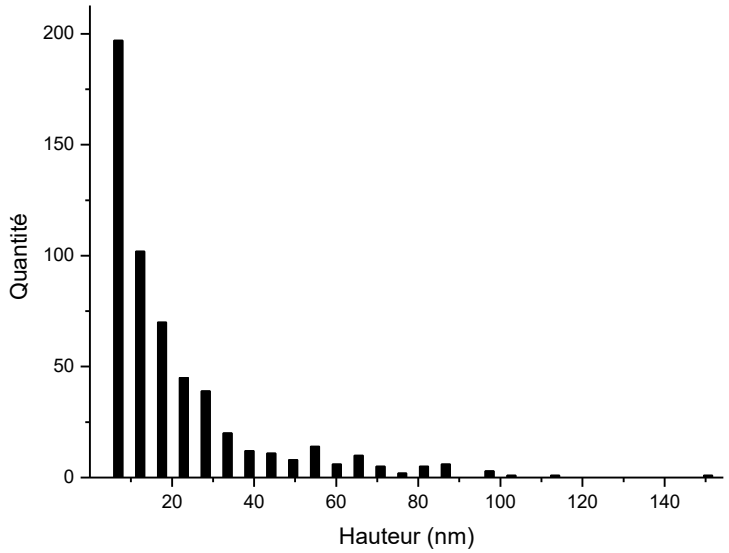

Figure 44. Distribution des agrégats du dépôt présenté Figure 42 en fonction de leur hauteur.

L'allure de la courbe Figure 44 montre une bonne distribution des particules et une faible agglomération qui sont identifiées par une décroissance exponentielle de leur quantité en fonction de leur hauteur.

Certaines particules font plusieurs pixels sur l'image AFM. La hauteur maximale de ces particules est de 152 nm, ce qui est inférieur à la taille de 2 pixels (194 nm). Les agglomérats observés par AFM ne sont donc pas sphériques. Ceci donne des tailles en X et en Y élevée comparativement à leur hauteur. Cette information n'était pas disponible en utilisant uniquement le MEB qui par contre donne facilement la taille en X et Y.

Cet étalement d'agglomérats observé couplé avec les images MEB effectuées Figure 41 suggèrent un regroupement des particules lors de l'augmentation du chargement. Pour s'en persuader, des images AFM des dépôts de 2,2 ; 5,5 ; 22 et 66 µg/cm² sont présentées Figure 45.

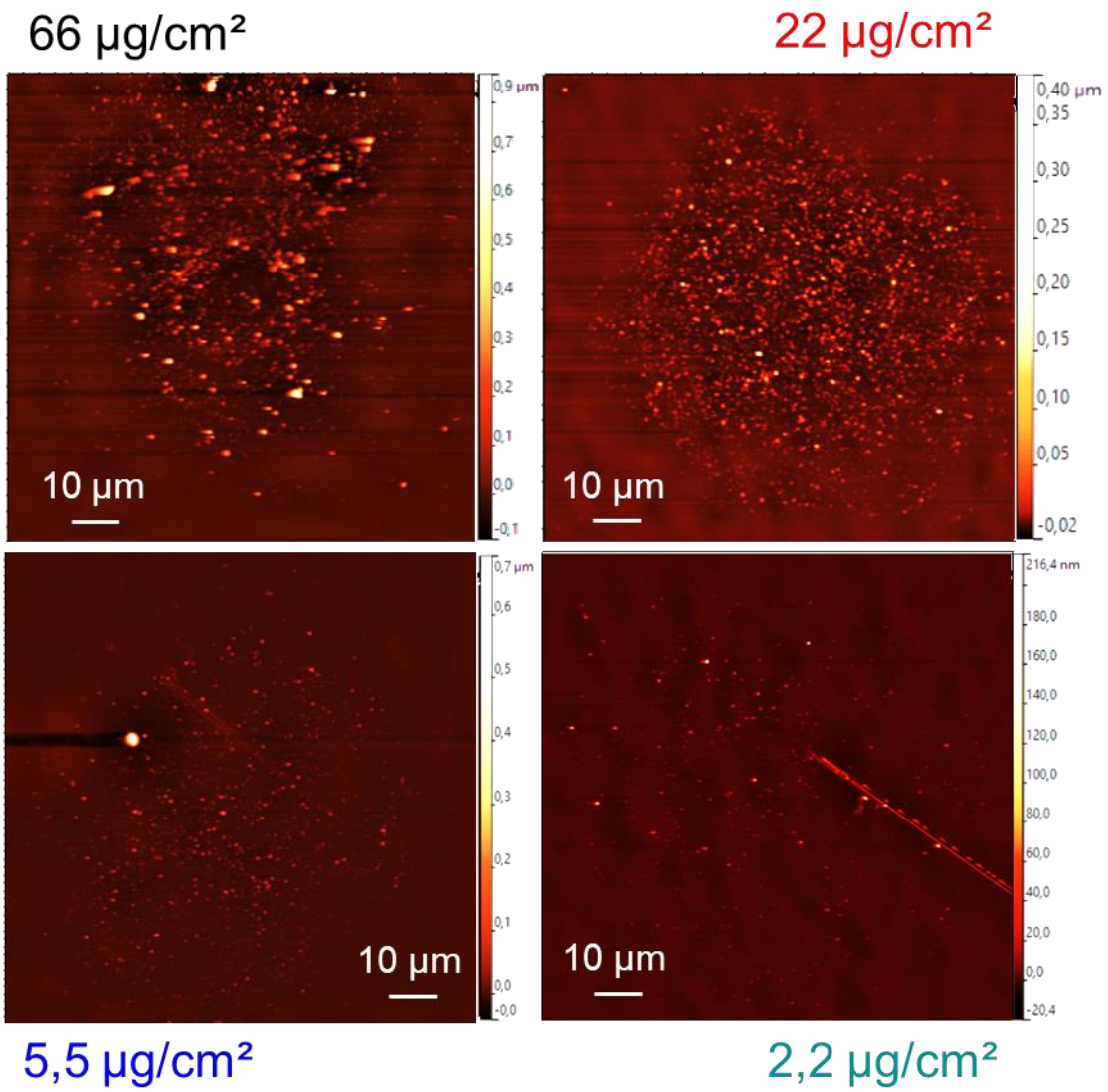

Figure 45. Image AFM des dépôts de Fe/N/Vulcan de chargement 2,2 ; 5,5 ; 22 et 66 µg/cm² à travers un masque de 50 µm de côté.

Les images AFM présentées Figure 45 montrent que la quantité des agrégats s'accroit avec le chargement et qu'au-dessus d'un certain chargement, les agrégats s'agglomèrent. Ce phénomène se remarque particulièrement entre 66 et 22 µg/cm². Ainsi, plus le chargement est élevé, moins l'AFM est fiable pour quantifier les agrégats. Ceci est dû à la taille des agglomérats ainsi que la quantité d'agrégats importante sur le substrat. La distribution en hauteur des agrégats en fonction des chargements est présentée Figure 46 et le nombre de grains ainsi que le volume total sont présentés Tableau 4. En comparant le nombre de grains déposés par µg, les chargements de 2,2 et 1,1 µg/cm² présentent une quantité similaire de particules, ceci indique une bonne dispersion pour ces deux chargements. A partir de 5,5 µg/cm², le nombre de grains par µg déposé diminue en même temps que le chargement augmente. Cette augmentation s'explique par une agglomération des agrégats et donc

une diminution du nombre de grains. Pour s'en assurer, le volume total est aussi exprimé par µg déposé car cette diminution de grains, si causée par une agglomération, n'influence pas le volume total des particules déposées. Or le volume total par µg déposé est similaire entre les 5 chargements compris entre 1 et 3 µm³/µg. Les chargements de 66 et 1,1 µg/cm² donnent un volume total par µg identique.

Tableau 4. Mesure du nombre de grains et du volume total des dépôts de chargement 66 ; 22 ; 5,5 ; 2,2 et 1,1 µg/cm² à l'aide de masque en fonction de la hauteur respectivement à 40, 10, 10, 2 et 2 nm.

	66 µg/cm²	22 µg/cm²	5,5 µg/cm²	2,2 µg/cm²	1,1 µg/cm²
Nombre de grains	1941	3066	1325	999	558
Nombre de grains rapporté à 1 µg/cm²	29	139	241	454	507
Volume total (µm³)	170,1	23,6	16,9	4,2	2,9
Volume rapporté à 1 µg/cm² (µm³)	2,6	1	3	1,9	2,6

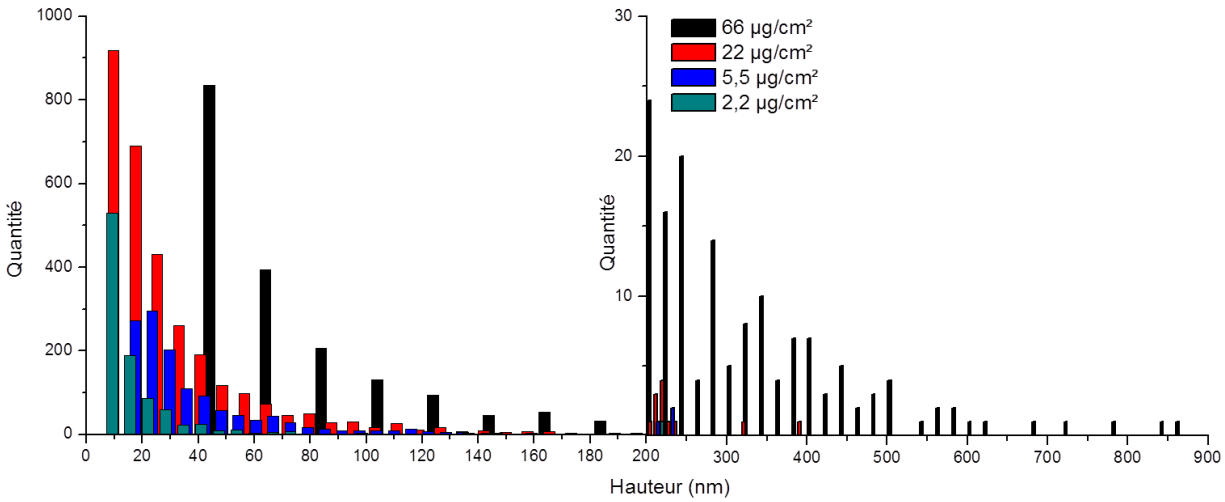

Figure 46. Distribution des agrégats des dépôts de Fe/N/Vulcan de chargement 66 ; 22 ; 5,5 et 2,2 µg/cm² en fonction de la hauteur. L'échelle de la quantité change à partir de 200 nm de hauteur de particules.

L'allure des courbes Figure 46 montre aussi une bonne distribution des agrégats mais l'agglomération de celles-ci est plus élevée pour les chargements supérieurs à 5,5 µg/cm². Cela se remarque pour le début de la courbe de 5,5 µg/cm², pour les particules de plus de 200 nm de hauteur pour 22 µg/cm² et pour les particules comprises entre 120 nm et 1 µm pour 66 µg/cm². L'agglomération de 2,2 µg/cm² est similaire à celle observée pour 1,1 µg/cm² comme les données présentées dans le Tableau 4 le

montraient déjà. De plus, une augmentation proportionnelle se remarque entre la quantité et la taille des agrégats vis-à-vis du chargement des dépôts.

La hauteur la plus élevée observée des agrégats pour le chargement de 66 µg/cm² est de 870 nm alors que des agglomérats micrométriques sont observés. Cela confirme cet étalement des agglomérats sur le substrat qui n'était pas observable sur les images MEB.

L'AFM et le MEB permettent en comparant les données obtenues avec les deux techniques de s'assurer d'une présence réelle des agrégats et non pas d'un artefact de mesure.

Le matériau à base de Fe/N/NTC est aussi étudié par AFM pour comparer l'état d'agglomération entre un composé avec du Vulcan et avec des NTCs. Un dépôt de ce dernier de chargement 22 µg/cm² est imagé par AFM et présenté Figure 47.

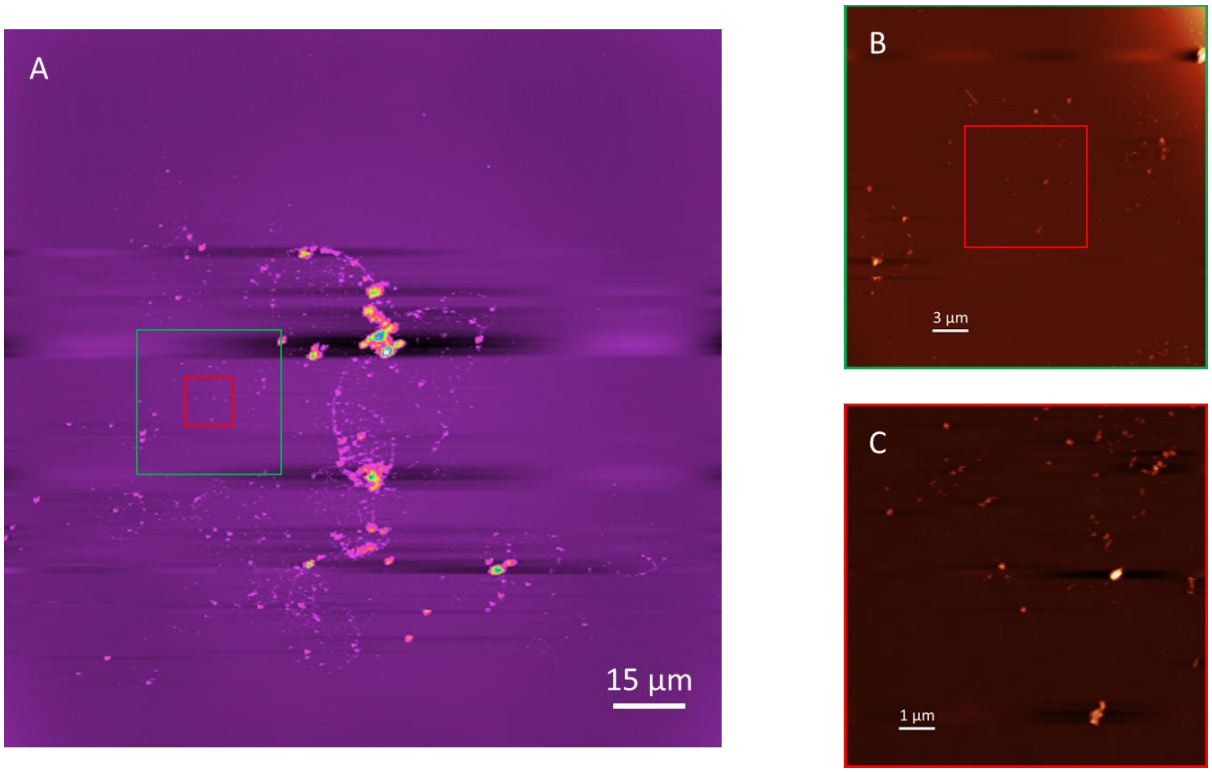

Figure 47. Image AFM de 150x150 µm (A), 30x30 µm (B) et 10x10 µm (C) d'un dépôt de Fe/N/NTC de chargement 22 µg/cm² à travers un masque de 50 µm de côté.

Comme le suggère les images AFM de Fe/N/NTC, le dépôt avec NTC présente des agglomérats plus importants pour un même chargement. La hauteur maximale observée est de 573 nm pour NTCs tandis qu'elle est de 378 nm pour du Vulcan. La quantité d'agrégats observée est respectivement de 551 et 1852 pour le dépôt avec NTCs et le dépôt avec Vulcan. Dans les deux cas, un masque ignorant les particules de moins de 20 nm de haut a été appliqué. Les volumes correspondants aux particules

observées sont respectivement de 28,6 et de 17,5 µm^3. Ces valeurs montrent que le matériau Fe/N/NTC s'agglomère plus que le matériau Fe/N/Vulcan. Cette agglomération peut avoir lieu lors du dépôt ou lors de la dispersion en solution.

L'image de 150x150 µm (A) est une image de 512x512 pixels, ce qui apporte un écart de 293 nm entre chaque point. Les particules observées sur les images de 30x30 (B) et 10x10 (C) µm qui ne sont pas observables sur celle de 150x150 µm sont celles faisant moins que les écarts entre chaque point.

Conclusion de la problématique V

L'AFM est plus efficace que le MEB pour quantifier les objets déposés à la surface. Il permet de dénombrer correctement les particules pour des chargements faibles (inférieurs à 5 µg/cm²). Cependant pour quantifier efficacement les agrégats de tailles inférieurs au pixel de mesure de l'AFM, il est nécessaire de faire des images AFM de plus petites tailles pour diminuer la taille des pixels. Le MEB permet une observation rapide et apporte des informations précises sur la morphologie des agrégats.

Conclusion chapitre II

Ce chapitre présente les différentes étapes permettant d'effectuer de la RC-SECM en milieu acide pour étudier l'ORR.

Des sondes d'or de toutes tailles comprises entre 25 µm et 100 nm de diamètre sont utilisables avec deux types de substrats amenant soit une planéité nanométrique (l'or), soit une très faible activité électrocatalytique (le BDD). Pour les différents matériaux étudiés dans ce projet, un protocole unique est utilisé pour disperser et déposer tous les matériaux avec un chargement précis. L'AFM permet une quantification des dépôts effectués pour des chargements faibles (< 5,5 µg/cm²). Le MEB donne une information précise de la morphologie du dépôt. La quantification sur le substrat d'or permet d'approximer les dépôts effectués sur le BDD.

Chapitre III : Evaluation de la méthode par RC-SECM pour étudier l'activité électrocatalytique de différents matériaux

Les différentes briques de bases mises en place dans le chapitre précédent vont maintenant nous permettre de tester l'électroactivité d'un catalyseur vis-à-vis de l'oxygène via le RC-SECM en milieu acide.

Cette étude de l'activité électrocatalytique va s'effectuer sur un matériau à base de Co/N/NTC déposé par pipette à l'aide d'un masque carré. Le dépôt est imagé par microscopie optique et par MEB. Le dépôt a été fait avec 200 µL d'une solution qui contient 0,1 g/L de Co/N/NTC sur un substrat de BDD chauffé à 115°C et une pipette de 800 µm de diamètre.

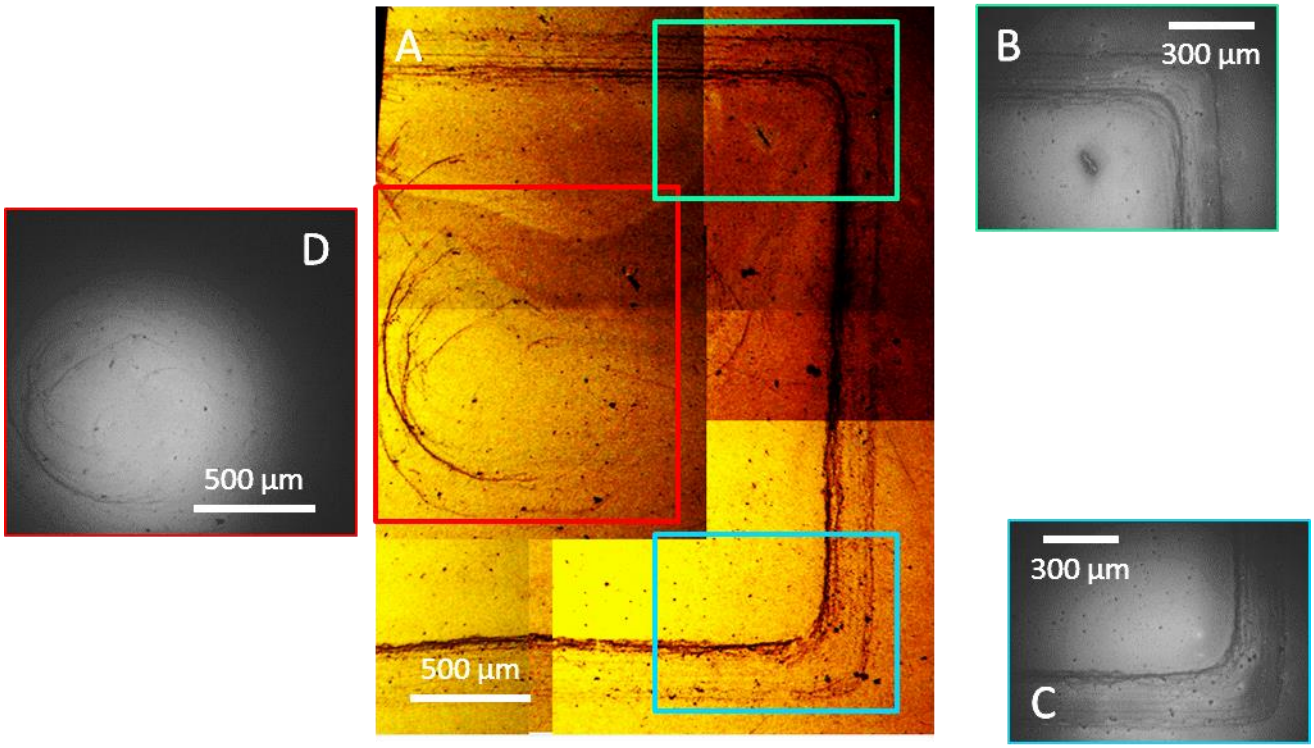

Figure 48. Images par microscope optique (A) et par MEB (B, C et D) du dépôt de Co/N/NTC sur un substrat de BDD.

La zone du dépôt présentée Figure 48 est étudiée par SECM en mode RC dans une solution de 0,1 M d'H_2SO_4. Le substrat est polarisé à -0,3 V/ECS et la sonde d'or de 5 µm de rayon à -0,45 V/ECS. La distance sonde-substrat est de 30 µm et le courant à la sonde en solution est de 1,12 nA.

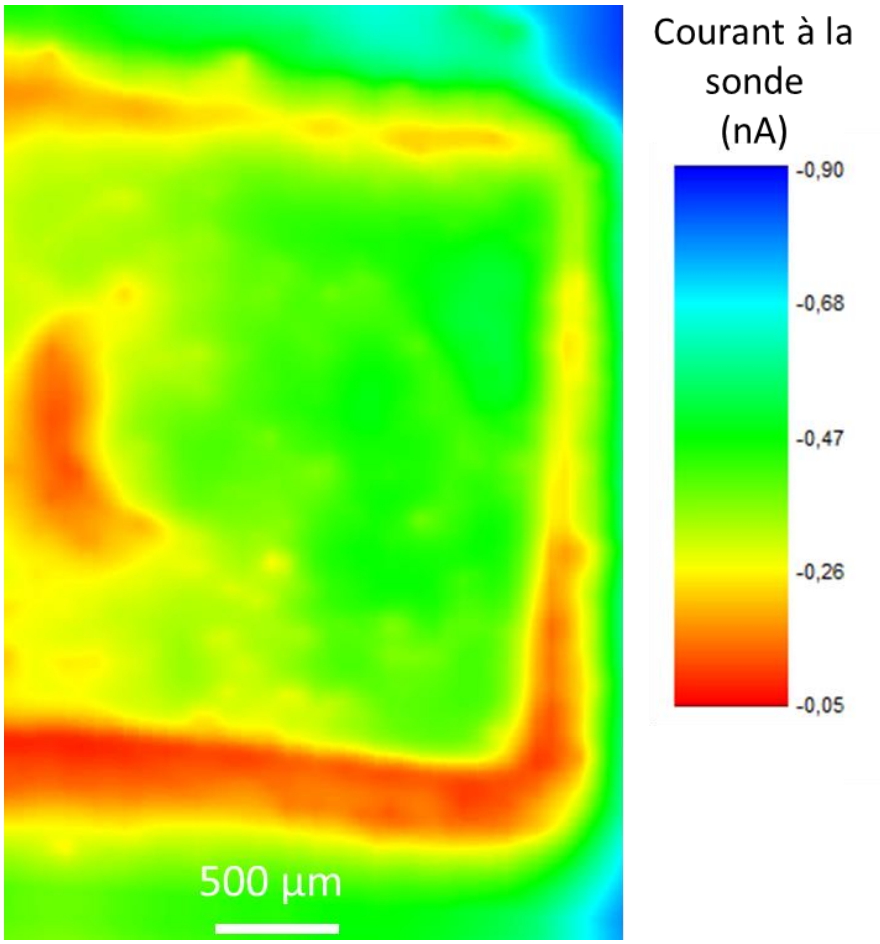

Figure 49. Image RC-SECM pour l'ORR d'un dépôt par pipette de Co/N/NTC avec une sonde d'Au sur du BDD dans 0,1 M d'H_2SO_4. E_{sonde} = -0,45 V/ECS, $E_{substrat}$ = -0,3 V/ECS, r_{sonde} = 5 µm, distance sonde-substrat (d_{s-s}) = 30 µm, I_{inf} = -1,12 nA et v_{sonde} = 50 µm/s.

Le courant observé Figure 49 correspond au courant mesuré à la sonde lors de son passage à une distance sonde-substrat de 30 µm pour chaque point de l'image. L'image RC-SECM aussi appelée cartographie montre l'influence du substrat sur la sonde. Les deux électrodes de travail (substrat et sonde) sont en compétition pour réduire l'oxygène. Les modifications en courant observées à la sonde sont directement reliées à la modification de la concentration locale en oxygène à la position de la sonde lors de l'acquisition. Le courant en solution (I_{inf}), c'est-à-dire lorsque la sonde est considérée comme infiniment loin du substrat et donc lorsque la concentration en oxygène est la plus importante, est de -1,12 nA. Les courants mesurés à la sonde lors de la cartographie varient entre -0,9 et -0,05 nA et représentent respectivement les zones les moins actives et les plus actives pour la réduction de l'oxygène. En comparant la cartographie Figure 49 avec les images du substrat par MEB et microscopie optique Figure 48, les agrégats visibles sur les images optiques/MEB et les zones actives sur la cartographie RC-SECM correspondent sauf pour un agrégat important visible sur l'image B de la Figure 48. Cet agrégat est inactif pour l'ORR d'après la cartographie RC-SECM. Cette inactivité suppose que cet agrégat n'est pas du Co/N/NTC mais une contamination sur le substrat.

Influence de la taille de la sonde pour la RC-SECM

Cette première cartographie RC-SECM montre que la méthode mise en place permet d'imager l'activité du dépôt sur la concentration locale en oxygène pour un chargement important (320 µg/cm² si ce dépôt avait été homogène) de matériaux électrocatalytiques. Cette démonstration a été effectuée avec une sonde possédant un r_T de 5 µm. Une étude est effectuée comparant cette sonde avec une sonde de 150 nm de r_T pour vérifier l'amélioration en résolution de la cartographie.

Un dépôt par pipette de Co/N/NTC est étudié dans les mêmes conditions avec ces deux sondes. Les images MEB (A) et SECM (B et C) sont présentées Figure 50.

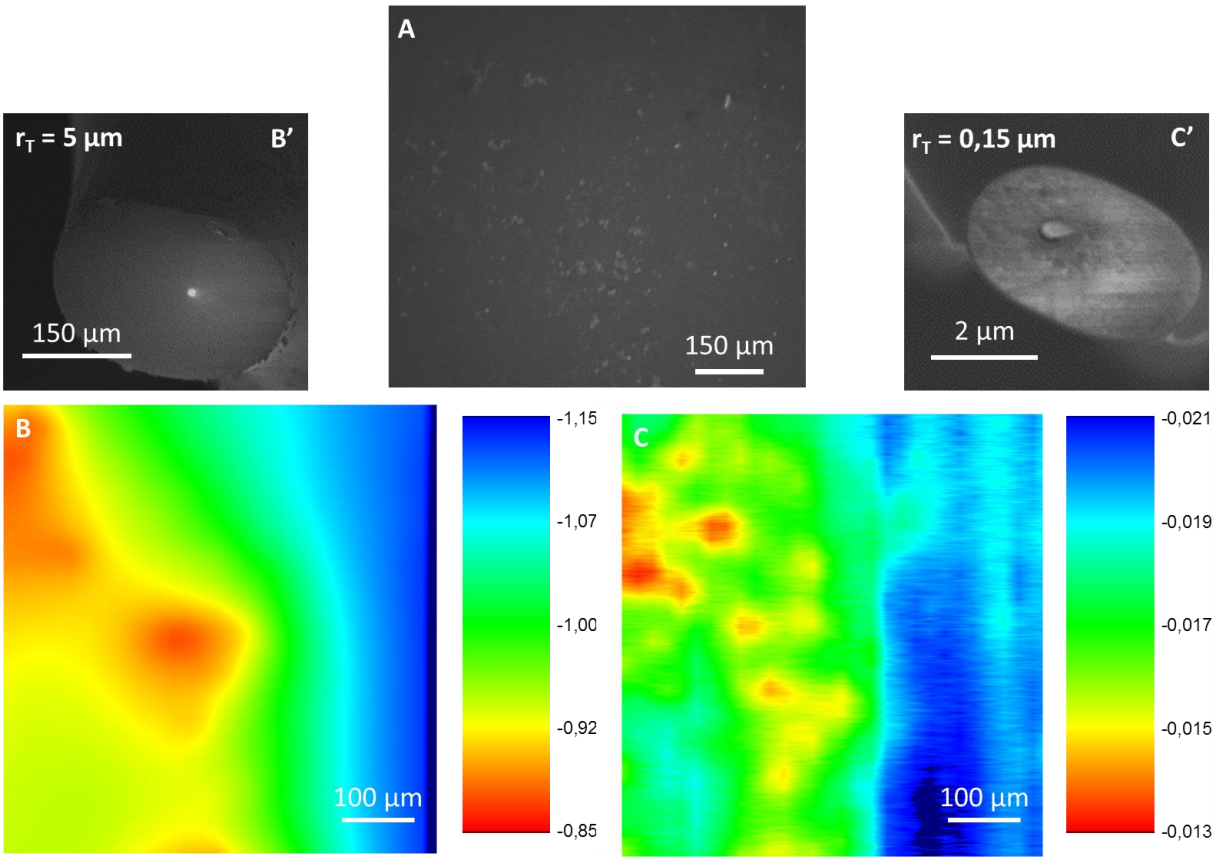

Figure 50. Image MEB (A) et RC-SECM pour l'ORR d'un dépôt par pipette de Co/N/NTC sur de l'or avec une sonde de r_T = 5 µm et de RG = 30 (B) et une sonde de r_T = 150 nm et de RG = 13 (C) dans 0,1 M d'H_2SO_4 sur un substrat d'Au. E_{sonde} = -0,45 V/ECS, $E_{substrat}$ = 0 V/ECS, d_{s-s} = 20 µm, v_{sonde} = 20 µm/s et d_{lb} = 20 µm. B' et C' sont les images MEB des sondes utilisées respectivement pour faire les images B et C. Les échelles des images B et C sont en nA et représentent le courant mesuré à la sonde.

En comparant l'image MEB (A) et les images SECM (B et C), des correspondances entre les trois images peuvent être observées. L'image MEB situe les différents amas de Co/N/NTC. Les images SECM démarquent les zones actives des zones inactives pour l'ORR sur le substrat. L'activité du substrat pour la réduction de l'oxygène augmente dans le sens du bleu vers le rouge et donc vers la diminution du

courant de réduction mesuré à la sonde. Les zones les plus peuplées en Co/N/NTC, d'après l'image MEB, présentent les activités les plus élevées sur les images SECM. L'utilisation d'une sonde de r_T = 0,15 µm, r_{glass} = 2 µm et RG = 13 (C') plutôt qu'une sonde de r_T = 5 µm, r_{glass} = 150 µm et RG = 30 (B') permet une distinction entre les différents amas présents à la surface. La distance sonde-substrat est identique pour les deux images et est de 20 µm. Ceci confirme une augmentation de la résolution en utilisant une électrode nanométrique.

En mode RC, le substrat perturbe localement la concentration en oxygène via un profil de concentration qui est dépendant de la taille des objets actifs. La sonde mesure cette perturbation de concentration à sa position. Par exemple, dans notre cas, la sonde mesure la concentration en oxygène présente à 20 µm du substrat en balayant en X et Y.

Afin de mieux comprendre l'impact de la sonde sur nos mesures et d'expliquer les différences observées entre les images B et C de la Figure 50, une étude des profils de concentration est effectuée pour différents dépôts et avec deux sondes. Un exemple est donné Figure 51 pour se familiariser avec ce type de mesure.

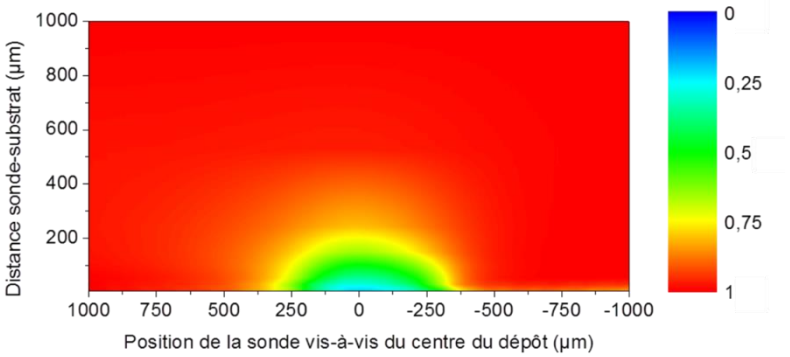

Figure 51. Courant normalisé mesuré à la sonde lors de balayages à 20 µm/s d'une sonde d'Au de r_T = 5 µm et RG = 30 à différentes d_{s-s} pour un dépôt de Co/N/NTC de 33 µg/cm² à travers un masque de 500 µm de côté avec E_{sonde} = -0,6 V/ECS et un $E_{substrat}$ de -0,2 V/ECS. L'échelle représente le courant normalisé mesuré à la sonde.

La sonde se déplace dans une direction parallèle au substrat au-dessus de la zone la plus active du dépôt, correspondant au centre de celui-ci, et à différentes distances sonde-substrat en polarisant la sonde et le substrat pour réduire l'oxygène. Le courant mesuré est normalisé en divisant le courant mesuré à sa position actuelle par le courant mesuré à une position suffisamment lointaine du matériau déposé servant de ligne de base (zone où le matériau n'impacte pas la sonde). Ceci permet de s'affranchir de la contribution du substrat. Cette méthode est schématisée dans le cas où la distance sonde-substrat est de 10 µm par la Figure 52. Dans le cas d'un balayage, les différents I_{max} correspondent au courant mesuré à toutes les positions de la sonde lors de son balayage.

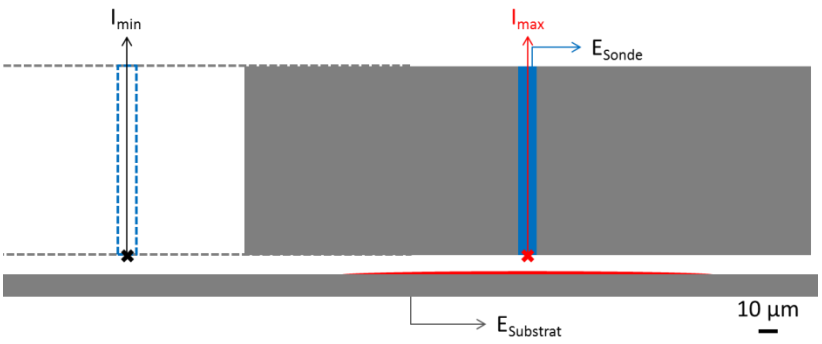

Figure 52. Schématisation de la mesure de l'ORR.

Les courants mesurés sont normalisés en faisant le rapport entre I_{max} et I_{min} :

$$I_{norm} = \frac{I_{max}}{I_{min}}$$

Équation 16. Expression du courant normalisé mesuré à la sonde.

Deux cas limites existent lors des mesures de l'activité d'un matériau :

$$Si\ I_{norm} = 1\ \&\ si\ I_{norm} = 0$$

Équation 17. Expression de cas limites lors de la mesure de la concentration locale en oxygène lors d'une étude RC-SECM.

Le premier cas où I_{norm} = 1 correspond à un dépôt inactif à la position de la sonde et le deuxième cas où I_{norm} = 0 correspond à un dépôt qui consomme tout l'oxygène présent à la sonde. Ceci revient à dire que pour un $E_{Substrat}$ où I_{norm} = 0, la situation particulière de l'étude ne permettra pas de discriminer les $E_{Substrat}$ inférieurs à celui-ci. Deux causes peuvent induire ce phénomène : soit la sonde perturbe la mesure et donc l'étude doit être effectuée dans un cas où la sonde est non perturbante, soit l'oxygène est totalement consommé par le dépôt à la distance d'étude du substrat qu'importe la présence ou non de la sonde.

La Figure 51 montre l'impact sur la sonde d'un dépôt de 500 µm de côté de 33 µg/cm² de Co/N/NTC à différentes distances sonde-substrat en polarisant la sonde à -0,6 V/ECS et le substrat à -0,2 V/ECS. La figure représente une interpolation entre les mesures à différentes distances, à savoir 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 et 1000 µm. Un hémisphère correspondant à l'évolution du courant mesuré à la sonde s'observe et représente le profil de la concentration en oxygène entre la solution et un dépôt de 500x500 µm² de 33 µg/cm² de Co/N/NTC à -0,2 V/ECS dans le cas d'une sonde de r_T = 5 µm et de RG = 30.

Cette méthode est employée pour des dépôts de Co/N/NTC de 200x200 et 500x500 µm² à 33 µg/cm² et de 200x200 µm² à 66 µg/cm². Ces dépôts sont étudiés avec une sonde de r_T = 5 µm et de RG = 30 avec un $E_{Substrat}$ de -0,2 et -0,4 V/ECS ainsi qu'avec une sonde de r_T = 0,5 µm et de RG = 10 avec un $E_{Substrat}$ de -0,2 V/ECS.

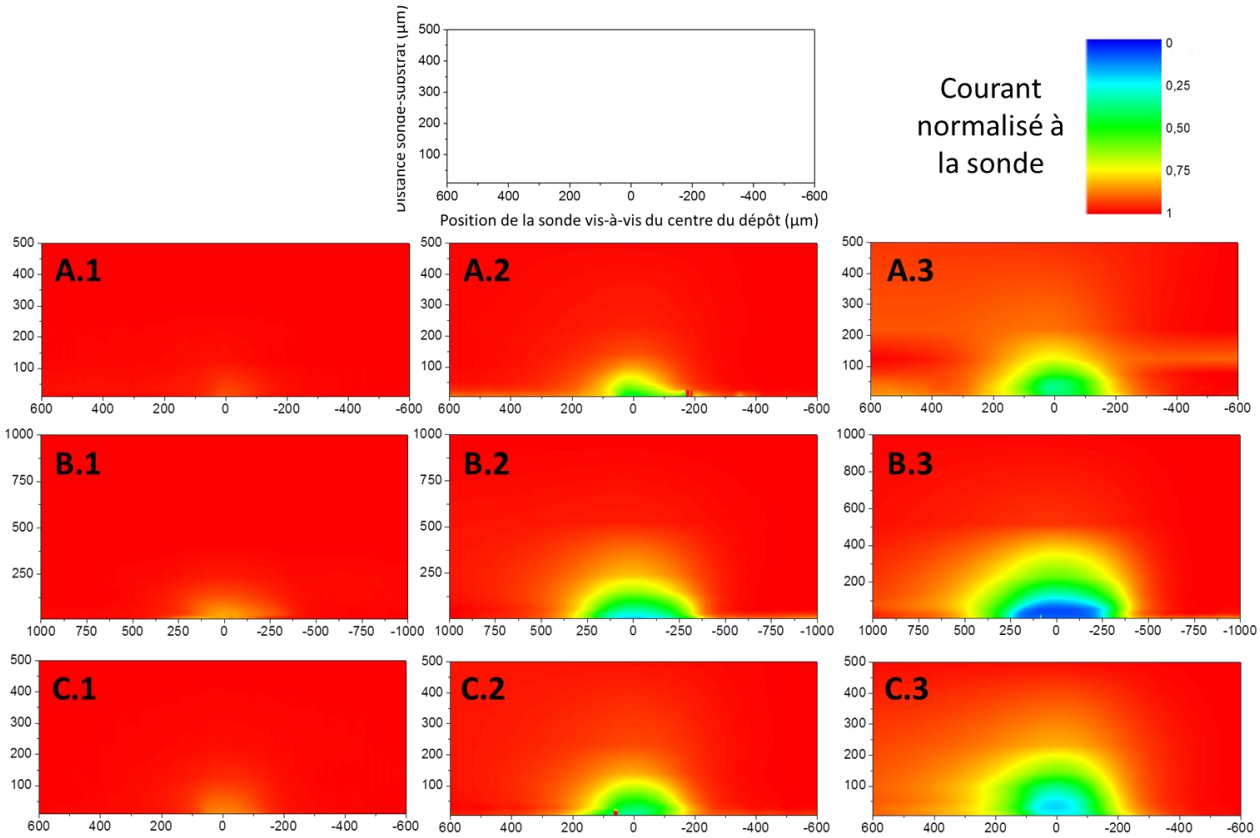

Figure 53. Courant normalisé mesuré à la sonde lors de balayages à 20 µm/s à différentes d_{s-s} pour des dépôts de Co/N/NTC de 33 µg/cm² à travers un masque 200 µm (A) et 500 µm (B) de côté et de 66 µg/cm² à travers un masque de 200 µm (C) de côté avec E_{sonde} = -0,6 V/ECS et un $E_{substrat}$ de -0,2 V/ECS (1 et 2) ou de -0,4 V/ECS (3) avec une sonde de r_T = 5 µm / RG = 30 (2 et 3) ou une sonde de r_T = 0,5 µm / RG = 10 (1). L'abscisse des cartographies correspond à la position de la sonde vis-à-vis du centre du dépôt en µm et l'ordonnée à la distance sonde-substrat en µm.

La Figure 53 montre l'étude des différents dépôts en fonction de la sonde utilisée et de la polarisation imposée au substrat.

L'influence de la surface et du chargement du dépôt sont mises en évidence par ces études. Pour un même chargement et en augmentant la surface (A < B), la position la plus active du dépôt montre une concentration en oxygène mesurée à la sonde moins importante. Pour une même surface et en augmentant le chargement (A < C), le même résultat est observé. Ceci se traduit par une augmentation de l'activité électrocatalytique lors de l'augmentation du chargement ou de la surface du dépôt.

La diminution du potentiel appliqué au substrat (X.2 > X.3) montre une diminution du courant au sein des profils observés correspondant à la diminution de la concentration locale en oxygène à chaque

point mesuré. L'augmentation du potentiel appliqué au substrat entre -0,2 et -0,4 V/ECS augmente donc la capacité du dépôt à réduire l'oxygène présent en solution.

En comparant les mesures effectuées avec une sonde de r_T = 5 µm / RG = 30 (2) et une sonde de r_T = 0,5 µm / RG = 10 (1) au même potentiel de substrat (-0,2 V/ECS), des résultats différents sont observés entre ces deux séries de mesures. Le courant normalisé mesuré à la sonde est supérieur à 0,7 pour tous les dépôts étudiés dans le cas de la sonde (1) tandis que pour ces mêmes dépôts avec la sonde (2), celui-ci peut diminuer jusqu'à 0,2. La différence de r_T ne permet pas d'expliquer ces différences de mesures car malgré des r_T différents, les résultats obtenus pour des courants normalisés devraient être identiques. Cette observation s'explique par la différence importante entre les tailles de la partie isolante des sondes. Alors que la sonde (2) a un r_{glass} de 150 µm, la sonde (1) a un r_{glass} de 5 µm, ceci implique que la sonde (2) a une surface inactive du même ordre de grandeur que les dépôts étudiés tandis que la sonde (1) a une surface inactive plus petite de trois ordres de grandeur que les dépôts étudiés. Même si cette surface est inactive, elle influence la diffusion des espèces entre la solution et le dépôt. En confinant les espèces entre la sonde et le dépôt, l'apport en oxygène est limité. Ceci s'observe déjà sur des courbes d'approches avec les sondes introduites dans la problématique II du Chapitre 2. Plus la sonde sera grande, plus rapidement la sonde et le substrat interagiront ensemble en fonction de la distance sonde-substrat. Afin d'obtenir les mêmes résultats avec les deux sondes utilisées, il faut se mettre dans des conditions similaires. A savoir, une distance sonde-substrat de la taille de la sonde [10 µm pour (1) et 300 µm pour (2)] en étudiant un même dépôt au même potentiel. La mesure avec la sonde (2) à d_{s-s} = 200 µm et son interpolation à d_{s-s} = 300 µm (qui correspond à la distance sonde-substrat pour laquelle $d_{s-s} = 2r_{glass}$) sont comparées à la mesure avec la sonde (1) à d_{s-s} = 10 µm pour le dépôt de 500x500 µm² à $E_{Substrat}$ = -0,2 V/ECS.

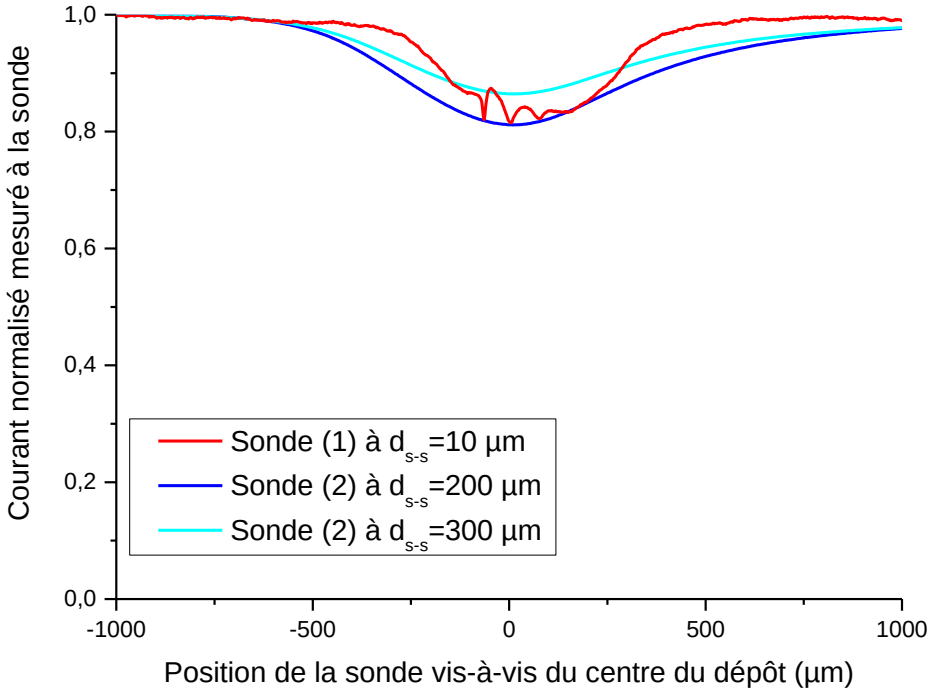

Figure 54. Courant normalisé mesuré à la sonde pour un dépôt de 33 µg/cm² de Co/N/NTC à travers un masque de 500 µm de côté en fonction de la position de la sonde vis-à-vis du centre du dépôt pour une distance sonde-substrat donnée et avec $E_{substrat}$ = -0,2 V/ECS.

La diminution maximum de courant observée sur la Figure 54 pour la sonde (1) se situe entre les deux courbes pour la sonde (2). Cela confirme l'interprétation effectuée précédemment : pour comparer des études effectuées avec deux sondes différentes, il faut étudier le dépôt à une distance sonde-substrat équivalente à 2 r_{glass}.

Le pic est plus étalé pour la sonde (2) que pour la sonde (1). Ceci s'explique par la distance sonde-substrat importante dans le cas de la sonde (2).

Dans le cas de la sonde (1), le courant mesuré à la sonde fluctue durant le déplacement de la sonde. Ceci est dû à la taille de la partie active de la sonde qui, par conséquent, donne une réponse en courant à une position donnée qui est proportionnel au r_T de la sonde comme cela a déjà été expliqué précédemment dans la problématique 2 du Chapitre II. Ces fluctuations montrent que la résolution est plus élevée pour la sonde (1) par rapport à la sonde (2).

Ces différents résultats montrent que la résolution et la sensibilité sont directement influencées par le r_T et le r_{glass} de la sonde. La résolution augmente avec la diminution du r_T tandis que la sensibilité augmente avec l'augmentation du r_{glass}. Le choix du r_T et du r_{glass} de la sonde se fait en tenant compte

de ces deux influencent importantes sur la mesure. Nous avons décidé d'utiliser la sonde (2) pour les mesures d'activité électrocatalytique qui suivent.

Reproductibilité de la méthode

Une étude de reproductibilité des mesures est effectuée en mesurant à plusieurs reprises l'ORR de six dépôts par pulvérisation de Co/N/NTC avec le même chargement (33 µg/cm²) et la même surface (carré de 200x200 µm²).

L'étude de l'activité d'un dépôt se fait en deux temps. Premièrement, la position du dépôt est vérifiée par RC-SECM ainsi que sa zone la plus active. Cette première étape permet de situer la zone d'intérêt pour l'étape suivante consistant à étudier l'activité du dépôt à différents $E_{Substrat}$ pour identifier le potentiel d'activation du matériau ainsi que les différentes consommations locales en oxygène du dépôt en fonction du potentiel.

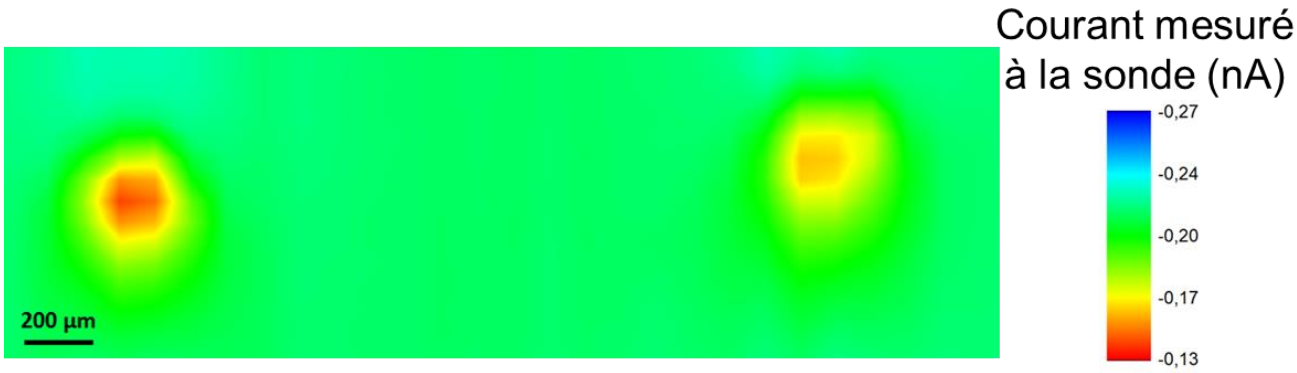

Figure 55. Image RC-SECM de dépôts de 200x200 µm² de 33µg/cm² de Co/N/NTC avec une sonde de r_T = 5 µm et de RG = 30 dans 0,1 M d'H_2SO_4. E_{sonde} = -0,45 V/ECS, $E_{substrat}$ = -0,2 V/ECS, d_{s-s} = 30 µm, v_{sonde} = 100 µm/s et d_{lb} = 50 µm.

Grâce à l'image RC-SECM présentée Figure 55, les positions approximatives des deux spots sont connues et des balayages en X et en Y sont effectués en mode RC pour définir le centre du spot. Une homogénéité du courant mesuré s'observe au centre de chaque dépôt. Une fois les positions définies, la zone active est étudiée à différents $E_{Substrat}$ en maintenant la sonde polarisée pour effectuer l'ORR. La distance sonde-substrat est de 10 µm pour toutes les mesures effectuées. Ceci revient à dire que la concentration locale en oxygène est étudiée à d_{s-s} = 10 µm de la position la plus active du dépôt. Une distance sonde-substrat moins importante n'améliore pas l'information obtenue pour la surface des dépôts étudiés dans cette configuration. Au contraire, cette distance est choisie pour limiter l'impact de la topologie du substrat sur la mesure tout en étant suffisamment proche de celui-ci pour étudier efficacement la consommation de l'oxygène par le dépôt. Le courant mesuré est normalisé de la même manière que précédemment : en divisant le courant mesuré à la position d'intérêt par le courant mesuré à une position où le matériau n'impacte pas la sonde. Les résultats obtenus sont présentés Figure 56.

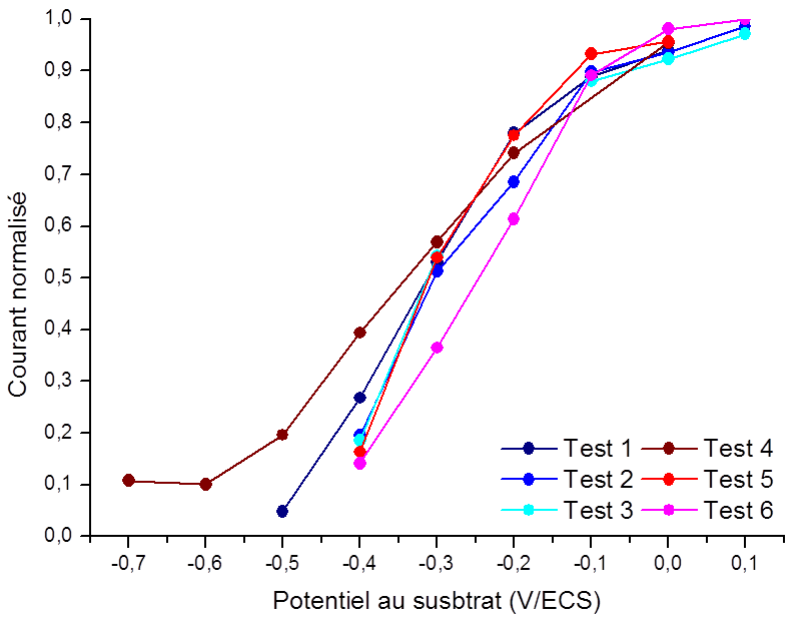

Figure 56. Courant mesuré à la sonde d'Au de r_T = 5 µm et de RG = 30 normalisé en fonction du courant mesuré à la sonde pour une zone sans matériaux électrocatalytiques pour différentes polarisations au substrat pour 6 dépôts de Co/N/NTC de 33 µg/cm² sur 200x200 µm² sur du BDD avec d_{s-s} = 10 µm.

La Figure 56 représente les mesures sur 6 dépôts de Co/N/NTC effectués de la même manière mais sur des substrats de BDD différents et à des jours différents. Les courbes présentées sont l'interpolation des points correspondant à la mesure du courant à la sonde pour chaque potentiel au substrat appliqué. Nous observons une allure de pseudo-sigmoïde pour les courbes tracées qui est une allure typique en micro-électrochimie lors de l'étude d'une réaction d'oxydoréduction que nous avons déjà observée pour des CVs.

Cette série de mesures met en avant une reproductibilité importante des mesures à haut potentiel (supérieur à -0,2 V/ECS). Ceci permet d'avoir une précision importante sur le potentiel d'activation des matériaux électrocatalytiques testés. Dans le cas de ces dépôts, ce potentiel se situe entre 0,1 et 0 V/ECS. Une incertitude de mesure s'observe pour les potentiels en dessous de -0,2 V/ECS qui est d'environ 50 mV pour un même courant normalisé

La courbe « Test 4 » en dessous de -0,5 V/ECS montrent un plateau qui correspond à la consommation totale de l'oxygène présent à la sonde. Dans le cas de ce dépôt, le potentiel où la consommation locale de l'oxygène par le ME est maximale se situe vers -0,5 V/ECS.

Pour étudier l'activité électrocatalytique des MEs, nous décidons de nous positionner à un courant normalisé mesuré à la sonde de 0,5. Les résultats présentés Figure 56 montrent une bonne reproductibilité de mesure à ce courant normalisé, hormis pour les tests 4 et 6. Le Tableau 5 reprend les valeurs observées.

Tableau 5. Potentiel à appliquer au substrat pour consommer 50% de l'oxygène disponible à la sonde.

	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6
$E_{Substrat}$ *(V/ECS)*	-0,31	-0,30	-0,31	-0,34	-0,31	-0,25

Pour les tests 1, 2, 3 et 5, le potentiel à appliquer au substrat est d'environ -0,31 V/ECS. En comparant avec les valeurs des tests 4 et 6, un écart d'environ 0,05 V s'observe. Nous utiliserons cette valeur comme barre d'erreur pour les expériences à venir.

Le potentiel pour obtenir un courant normalisé mesuré à la sonde de 0,5 à d_{s-s} = 10 µm de la zone la plus active du dépôt avec une sonde perturbante de r_T = 5 µm et RG = 30, est de 0,3±0,05 V/ECS pour un dépôt de Co/N/NTC de 33 µg/cm² sur une surface de 200x200 µm². Cette valeur sert de référence pour les résultats présentés dans le Chapitre IV.

Chapitre IV : Résultats et analyses des études électrochimiques de l'activité électrocatalytique par RC-SECM

Dans ce chapitre, la méthode développée précédemment est utilisée pour étudier des matériaux électrocatalytiques. Ceux-ci ont déjà été présentés et sont Co/N/NTC, Co/N, Fe/N/NTC, Fe/N/Vulcan et le catalyseur commercial de Pajarito Powder (appelé Pajarito). Si ce n'est pas précisé, le pourcentage de Nafion est de 5% en masse et le substrat est du BDD. Les dépôts pour ces études ont tous été effectués par pulvérisation dans les mêmes conditions ($T_{substrat}$ = 80°C, distance buse-substrat = 3 cm, débit du dépôt de la solution = 0,25 mL/min, solution de matériaux électrocatalytiques utilisée directement après 15 minutes de bain à ultrason à puissance 9, solution contenant 0,1 g/L de matériaux dans 1 : 3 d'H_2O/EtOH). Le matériau électrocatalytique et les conditions de dépôts utilisés pour le test de reproductibilité, à savoir 33 µg/cm² de Co/N/NTC sur une surface de 200x200 µm², servent de référence.

Influence du chargement

Le premier paramètre étudié est le chargement. Celui-ci est modifié en augmentant le nombre de passages lors du dépôt par pulvérisation. Un passage consiste en 4 balayages de la buse dans les 4 directions pour obtenir la meilleure homogénéité possible pour les dépôts. Chacun de ces passages, dans les conditions choisies, équivaut à un chargement de 1,1 µg/cm². Trois chargements sont testés : 66, 33 et 11 µg/cm² qui correspondent respectivement à 60, 30 et 10 passages. Avec l'aide du masque, les dépôts sont effectués sur une surface de 200x200 µm².

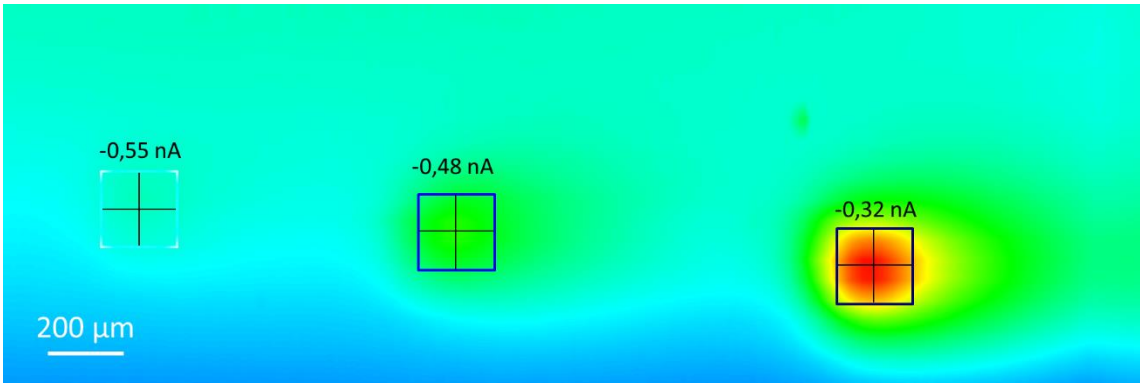

Figure 57. Image RC-SECM des dépôts de 200x200 µm² de Co/N/NTC avec une sonde de r_T = 5 µm et de RG = 30 dans 0,1 M d'H_2SO_4 sur un substrat de BDD. E_{sonde} = -0,45 V/ECS, $E_{substrat}$ = -0,3 V/ECS, d_{s-s} = 30 µm, v_{sonde} = 100 µm/s et d_{lb} = 50 µm.

L'image RC-SECM pour positionner la sonde afin d'étudier l'activité des dépôts est présentée Figure 57. Les courants mesurés à la sonde pour le centre des dépôts de 11, 33 et 66 µg/cm² sont respectivement de -0,55 ; -0,48 et -0,32 nA. Le courant mesuré à la sonde diminue avec l'augmentation du chargement. Cette diminution de courant est, comme expliqué précédemment, reliée à la capacité des espèces au substrat à réduire l'oxygène présent localement à la sonde. Cette première image RC-SECM montre d'ores et déjà l'influence du chargement sur l'activité électrocatalytique. L'augmentation du chargement augmente l'activité électrocatalytique du dépôt. Afin de mieux comprendre le phénomène, les trois dépôts sont étudiés en balayant la sonde au-dessus de la zone la plus active du dépôt avec une distance sonde-substrat de 10 µm à différents potentiels imposés au substrat.

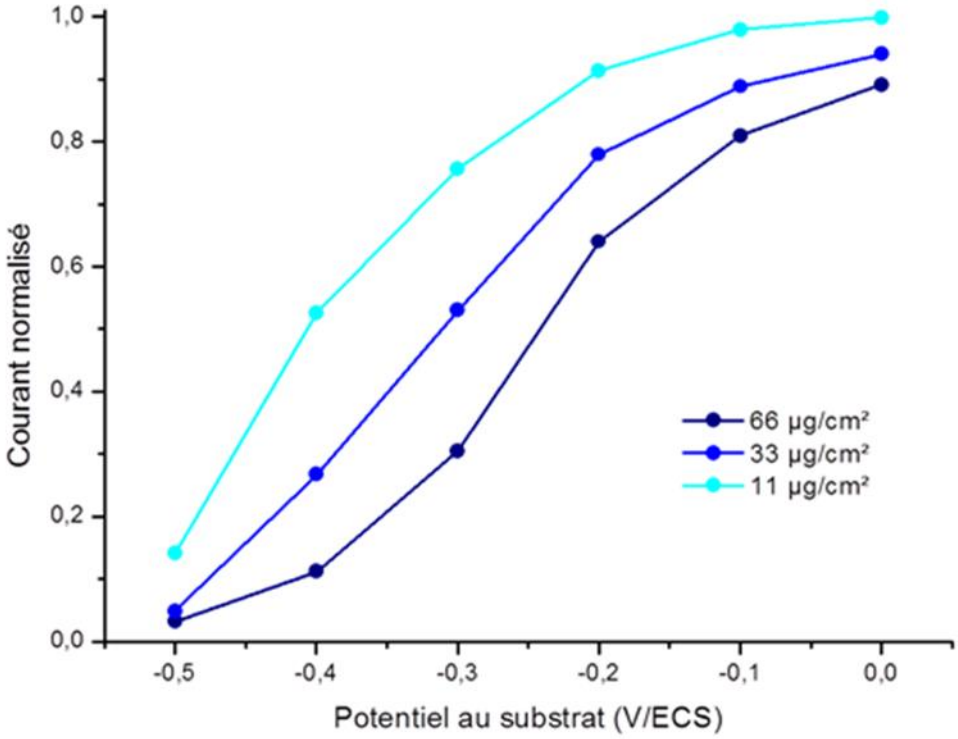

Figure 58. Courant mesuré à la sonde d'Au de r_T = 5 µm et de RG = 30 normalisé en fonction du courant mesuré à la sonde pour une zone sans matériaux électrocatalytiques pour différentes polarisations au substrat pour 3 dépôts de Co/N/NTC de 11, 33 et 66 µg/cm² sur 200x200 µm² sur du BDD avec d_{s-s} = 10 µm.

Les résultats obtenus pour l'étude des 3 dépôts sont présentés Figure 58. La comparaison des 3 chargements montre des courbes avec une allure similaire, correspondant encore une fois à une pseudo-sigmoïde, mais avec un décalage en potentiel entre chaque chargement. Pour 66 µg/cm², un courant normalisé de 0,9 s'observe à 0 V/ECS et un courant normalisé de 0,03 à -0,5 V/ECS. Dans le cas de 33 µg/cm², ces mêmes courants normalisés s'observent respectivement à -0,1 et -0,5 V/ECS. Pour 11 µg/cm², le courant normalisé de 0,9 s'observe à -0,2 V/ECS tandis que le courant normalisé observé à -0,5 V/ECS est de 0,14.

La courbe pour 11 µg/cm² montre l'activation du matériau vers 0 V/ECS tandis que la courbe pour 66 µg/cm² montre le changement de pente et l'apparition d'un plateau après -0,4 V/ECS se traduisant par la consommation maximale de l'oxygène présent à la sonde par le dépôt.

Pour interpréter ces résultats, le $E_{Substrat}$ est identifié pour chacun des chargements à un courant normalisé mesuré à la sonde de 0,5 correspondant à la consommation de 50% de l'oxygène présent à la sonde par le dépôt.

Pour la suite, il est important de rappeler l'équation de Butler-Volmer qui est une des relations fondamentales de la cinétique électrochimique. Celle-ci met en évidence la relation entre le courant et le potentiel appliqué à l'électrode (Équation 18).

$$I = I_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha z F}{RT}\left(E - E_{eq}\right)\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) z F}{RT}\left(E - E_{eq}\right)\right] \right\}$$

Équation 18. Relation de Butler-Volmer

Dans cette équation, I_0 est le courant d'échange (en A), z est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction à l'électrode, F est la constante de Faraday (en $C.mol^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$), T est la température (en K), E est le potentiel à l'électrode (en V), E_{eq} est le potentiel d'équilibre (en V) et α le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas générique le courant d'échange, I_0, correspond à l'équation suivante :

$$I_0 = zFSk_0[C_{ox}]_{Sol}^{\alpha}[C_{red}]_{Sol}^{1-\alpha}$$

Équation 19. Expression du courant d'échange

Dans cette Équation 19, S correspond à la surface de l'électrode, k_0 à la constante cinétique et C à la concentration en solution de l'oxydant ou du réducteur. Dans la région purement cinétique, le courant cinétique dépend de l'ECSA et des propriétés électrocatalytiques du matériau et par conséquent évolue linéairement avec la quantité de particules déposée dans une situation où tous les sites catalytiques sont accesibles[253]. Nous exprimons donc le potentiel appliqué au substrat en fonction du paramètre étudié (la masse de catalyseur déposé en fonction de la surface) exprimé en logarithme.

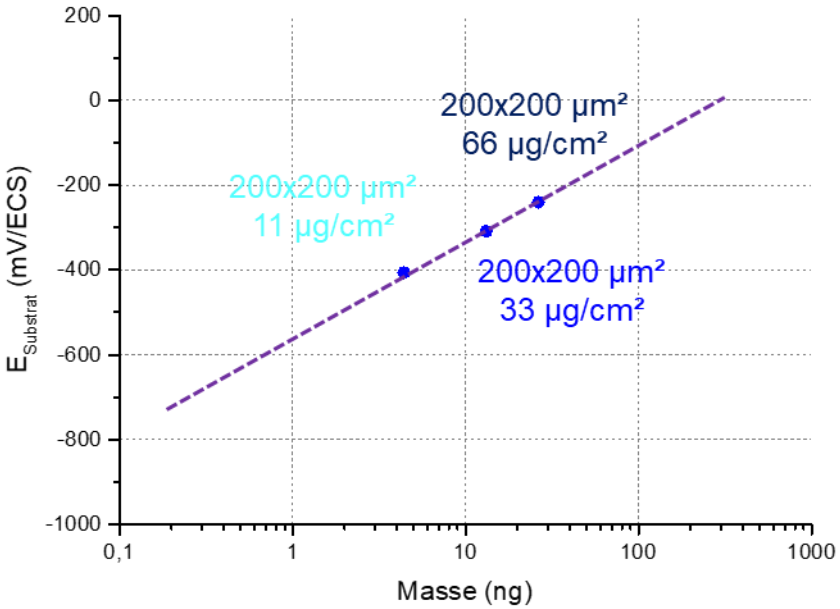

Figure 59. Potentiel mesuré au substrat en fonction de la masse pour une consommation de 50% de l'oxygène présent à la sonde par les dépôts.

En exprimant les résultats extraits de la Figure 58 en fonction de la masse, la courbe présentée Figure 59 est obtenue. Les $E_{Substrat}$ pour une consommation de 50% de l'oxygène par le substrat mesuré à la sonde sont respectivement de -406, -309 et -240 mV/ECS pour 11, 33 et 66 µg/cm². Les points obtenus pour ces potentiels exprimés en fonction de la masse sont interpolés pour former une droite qui est extrapolée.

La droite obtenue permet de calculer la pente et d'estimer pour ce catalyseur un potentiel par décade. Ce potentiel par décade correspond à l'évolution du potentiel à appliquer au dépôt en fonction de la masse pour une surface de 200x200 µm² et est dans le cas de Co/N/NTC d'environ 220 mV/Décade.

Cette extrapolation donne l'information du $E_{Substrat}$ pour des masses élevées et nous permet d'obtenir des ordres de grandeur en masse similaires aux expériences usuelles en RDE ou MEA. Cependant, il est à noter que cette étude RC-SECM n'est pas comparable avec une étude de RDE ou de MEA car les différentes méthodes ne mesurent pas de la même manière l'activité électrocatalytique d'un matériau. La RC-SECM étudie le matériau indirectement en mesurant la concentration en oxygène restante en solution lorsque le matériau effectue l'ORR tandis que la RDE et la MEA mesurent directement la consommation de l'oxygène par le matériau qui effectue l'ORR.

Pour comparer efficacement les résultats avec la littérature, il serait nécessaire d'utiliser la même référence (par exemple Pt/C 40% en masse). Le LICSeN a déjà publié des travaux sur un catalyseur

similaire (Co/N/NTC) à celui étudié ici[254]. L'influence du chargement a été étudiée par RDE et par HMEA (MEA limitée à la cathode) pour des chargements plus élevés que ceux présentés dans notre projet qui sont respectivement de 85, 170, 340 et 425 µg/cm² pour la RDE et de 2,65 mg/cm² pour la HMEA. Il est à noter que nos études sont effectuées dans 0,1 M d'H_2SO_4 tandis que les résultats publiés ont été obtenus dans 0,5 M d'H_2SO_4 impliquant un décalage d'environ 50 mV entre les potentiels mesurés.

Dans le cas de la RDE, le potentiel d'activation et le potentiel de demi-vague sont respectivement de 0,507 et 0,433 V/ECS pour les meilleurs résultats obtenus avec Co/N/NTC pour 425 µg/cm². Nous choisissons d'extrapoler les potentiels pour une densité de courant de -0,5 mA/cm² pour chacun des chargements étudiés dans la figure 5.B de la référence [254] et obtenons 0,39 ; 0,43 ; 0,45 et 0,49 ±0,05 V/ECS respectivement pour 85, 170, 340 et 425 µg/cm². La même extrapolation a été effectuée pour les valeurs obtenues dans cette publication pour Pt/C et obtenons 0,6±0,05 V/ECS pour 81,5 μg_{Pt}/cm².

Dans le cas de la HMEA, le potentiel d'activation est d'environ 0,4 V/ECS pour 2,65 mg/cm². Nous choisissons d'extrapoler une droite à partir de la partie linéaire de la mesure dans la figure 7 de la référence [254] pour obtenir le potentiel aux densités faibles (proche de 0 mA/cm²) et obtenons un potentiel de 0,2±0,1 V/ECS pour 2,65 mg/cm². Cette extrapolation n'est pas précise et pour cela nous avons admis une erreur de 0,1 V sur la valeur observée. La même extrapolation a été effectuée pour la valeur obtenue pour le Pt/C testé par HMEA et nous obtenons un potentiel de 0,52±0,05 V/ECS pour 0,16 mg/cm².

Dans le cas de la RC-SECM, nous avons obtenu un potentiel d'activation d'environ 0 V/ECS pour 11 µg/cm² de Co/N/NTC pour une surface de 200x200 µm² et à une distance sonde-substrat de 10 µm avec une sonde d'Au de r_T = 5 µm et de RG = 30. Pour que le substrat consomme 50% de l'oxygène présent à la sonde dans nos conditions, un $E_{Substrat}$ de -406 mV/ECS à appliquer est mesuré avec une évolution de $E_{Substrat}$ de 205 mV/Décade en fonction du chargement. Pour 1 mg/cm², nous avons évalué un $E_{Substrat}$ de 0 V/ECS. Cette interprétation ne prend pas en compte les paramètres pouvant influencer les mesures lors d'une augmentation du chargement (rugosité du dépôt, transport de matières limités par l'épaisseur de la couche, etc.).

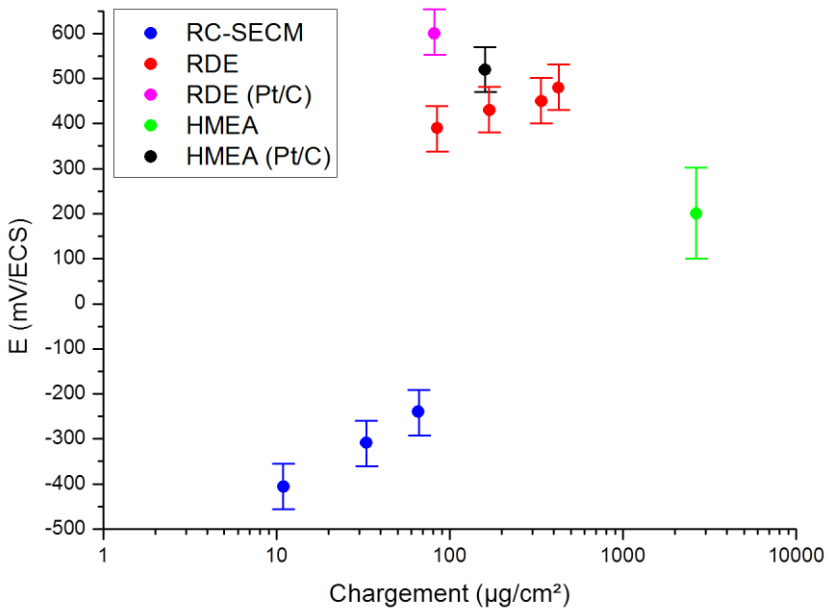

Figure 60. Comparaison des résultats obtenus par RC-SECM (dans 0,1 M H_2SO_4) vis-à-vis des résultats de la littérature pour la référence [254] (dans 0,5 M H_2SO_4). Le matériau a une composition similaire mais n'est pas le même.

En comparant les résultats que nous avons obtenus par RC-SECM avec les résultats extrapolés pour la RDE et la HMEA présentés Figure 60, nous observons une importante différence d'activité entre notre méthode et la RDE tandis que la HMEA apporte des résultats proches des nôtres. Bien que la comparaison soit imprécise, cela suggère que par RC-SECM nous étudions l'activité électrocatalytique d'un matériau correspondant à celle étudiée par HMEA. Cela propose aussi que la RC-SECM étudie l'activité du matériau avec une influence minime de la méthode sur la mesure (sonde perturbante) comparativement à la RDE (convection forcée). De plus en comparant les écarts entre le Pt/C étudié par RDE et par HMEA, nous observons des activités similaires pour les deux techniques comparativement à l'étude de l'activité électrocatalytique du matériau sans métaux nobles.

Nous avons déterminé une influence croissante entre le chargement et l'activité électrocatalytique pour Co/N/NTC pour une surface de 200x200 µm². La droite extrapolée pour 50 % de l'oxygène présent à la sonde consommé par le dépôt permet de déterminer les valeurs de potentiels à appliquer au dépôt en fonction de sa masse.

Influence de la surface du dépôt

Un autre paramètre important à maitriser est la surface du dépôt. L'influence de la surface du dépôt sur l'activité électrocatalytique est étudiée pour des dépôts de Co/N/NTC de 33 µg/cm². Quatre surfaces sont étudiées : $2,5x10^{-5}$ cm² ; 10^{-4} cm² ; $4x10^{-4}$ cm² et $25x10^{-4}$ cm² correspondant respectivement à des carrés de 50, 100, 200 et 500 µm de côté.

Les résultats obtenus pour différents potentiels au substrat pour les différentes surfaces sont montrés Figure 61.

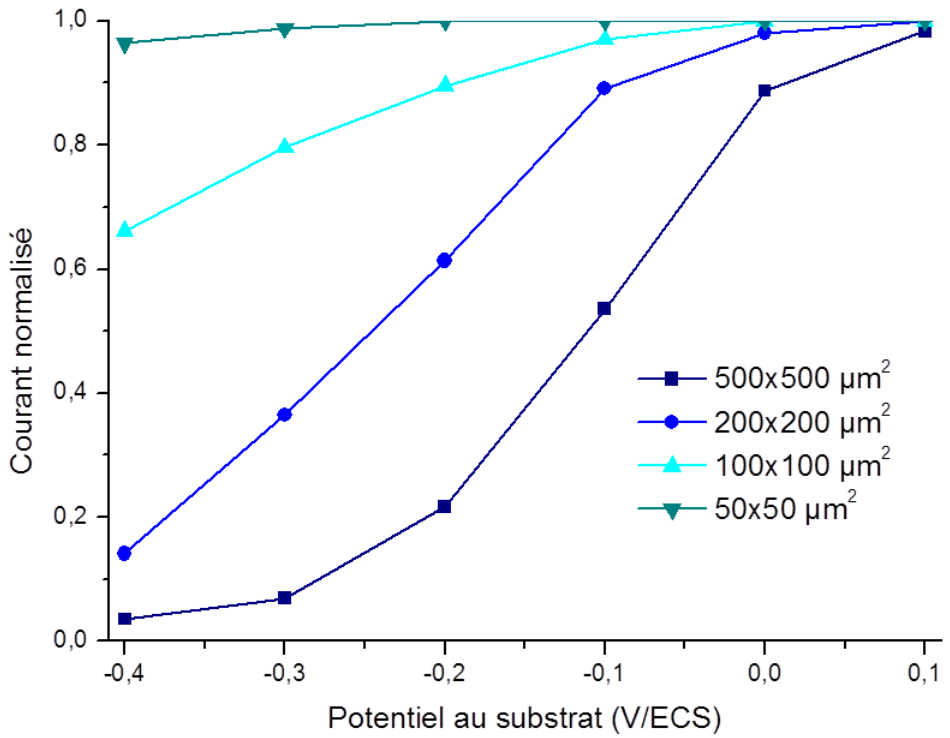

Figure 61. Courant mesuré à la sonde d'Au de r_T = 5 µm et de RG = 30 normalisé en fonction du courant mesuré à la sonde pour une zone sans matériaux électrocatalytiques pour différentes polarisations au substrat pour 4 dépôts de Co/N/NTC de 33 µg/cm² de différentes surfaces sur du BDD avec d_{s-s} = 10 µm.

En comparant les quatre courbes pour les différentes surfaces étudiées, une diminution du courant normalisé mesuré à la sonde reliée à l'augmentation de la surface s'observe. Nous en déduisons que plus la surface active est importante, plus la quantité d'oxygène réduite par le dépôt est importante. Une augmentation de la surtension d'environ 100 mV pour l'activation du dépôt s'observe entre 500x500 et 200x200 µm² ainsi qu'entre 200x200 et 100x100 µm². Cette augmentation est d'environ 200 mV entre 100x100 et 50x50 µm². Cette différence observée entre les plus petites surfaces et les plus grandes surfaces est à considérer en prenant compte de la situation particulière de la mesure, à savoir la sonde perturbe le profil de concentration de l'oxygène et l'impact du rapport entre la taille

de la sonde et la taille du dépôt. Cette perturbation n'aura pas la même influence d'une surface à l'autre. Les résultats obtenus pour 50x50 et 500x500 µm² sont à interpréter en tenant compte de cette situation.

Les mesures sont présentées de la même manière que pour l'étude sur l'influence du chargement.

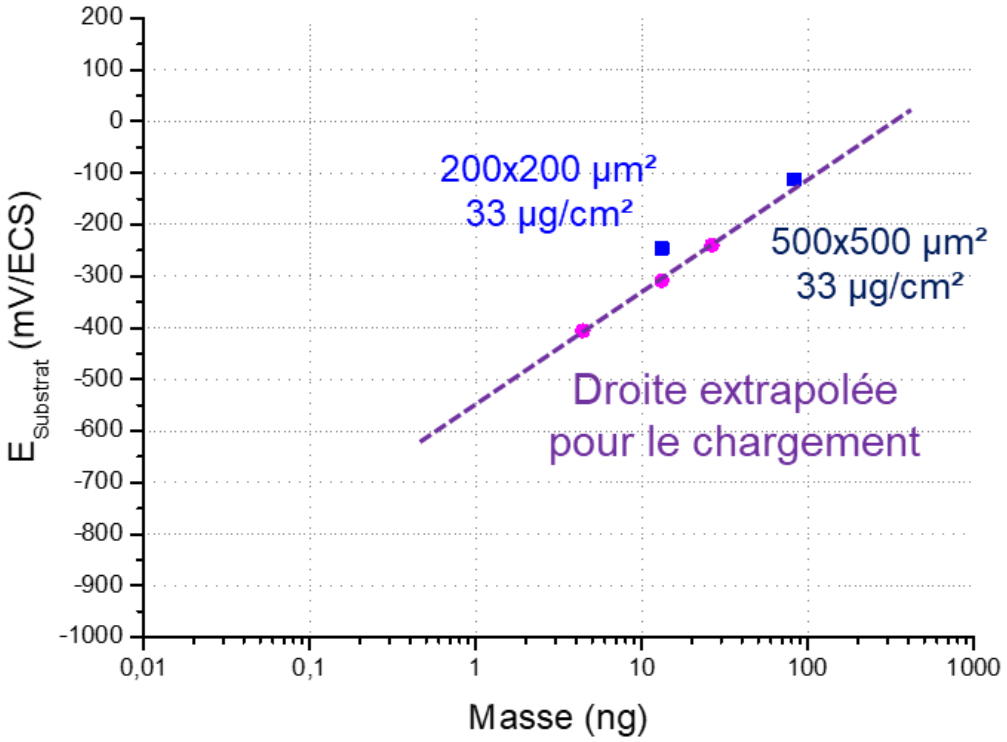

Figure 62. Potentiel mesuré au substrat en fonction de la masse du dépôt pour une consommation de 50% l'oxygène présent à la sonde pour des dépôts de Co/N/NTC de 33 µg/cm² à d_{s-s} = 10 µm. Les résultats sont comparés aux résultats obtenus pour le chargement, servant de référence.

Les données Figure 62 montrent le potentiel à appliquer au substrat en fonction de la masse du dépôt pour mesurer à la sonde une consommation de 50% de l'oxygène par un dépôt de 33 µg/cm². Les valeurs des $E_{Substrat}$ obtenues sont de -246 et -112 mV respectivement pour des surfaces de 200x200 et 500x500 µm². En comparant les résultats obtenus avec la pente obtenue pour l'étude du chargement, nous observons une activité similaire entre les deux substrats en tenant compte des 50 mV d'incertitude observé lors de l'étude de reproductibilité du Chapitre III.

Influence de la masse

Plutôt que d'étudier les matériaux électrocatalytiques selon leur chargement ou leur surface, les dépôts sont étudiés en fonction de leur masse. Des dépôts de Co/N/NTC de 500 µm de côté à 33 µg/cm², de 200 µm de côté à 66, 33 et 11 µg/cm², de 100 µm de côté à 66, 33 et 11 µg/cm² et de 50 µm de côté à 66 et 33 µg/cm² sont étudiés (les dépôts étudiés pour l'influence de la surface sont les mêmes étudiés dans cette partie). Les quantités de matières déposées sont respectivement de 82,5 ; 26,4 ; 13,2 ; 4,4 ; 6,6 ; 3,3 ; 1,1 ; 1,65 et 0,82 ng.

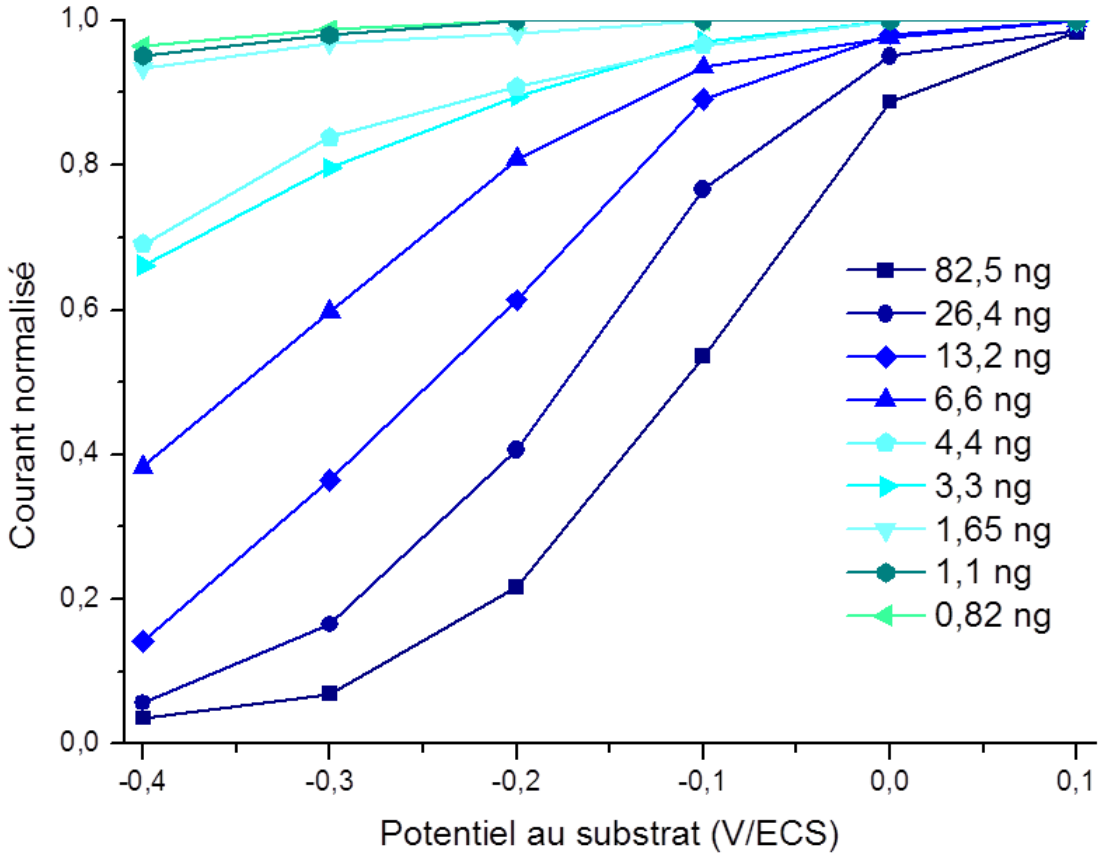

Figure 63. Courant mesuré dans H_2SO_4 0,1M à la sonde d'Au de r_T = 5 µm et de RG = 30 normalisé en fonction du courant mesuré à la sonde pour une zone sans matériaux électrocatalytiques pour différentes polarisations au substrat pour des dépôts de différentes masses de Co/N/NTC correspondant à des surfaces et chargements différents qui sont indiqués

.

Les données présentées Figure 63 montrent une évolution du courant en fonction de la masse similaire aux courbes observées précédemment. Les courbes de 3,3 et 4,4 ng ne montrent pas des résultats cohérents avec cette évolution. Sachant que le dépôt de 3,3 ng est une surface de 100x100 µm² pour 33 µg/cm², celui de 4,4 ng est une surface de 200x200 µm² pour 11 µg/cm² et que les deux masses sont très proches, ces résultats peuvent être dus à la perturbation de la sonde causée par la différence entre le rapport de la taille de la sonde et de la taille du dépôt entre les deux mesures.

Comme précédemment, nous exprimons les données expérimentales pour une consommation de 50% de l'oxygène présent à la sonde par le dépôt par le potentiel appliqué au substrat en fonction de la masse pour vérifier une possible relation entre la surface ou le chargement.

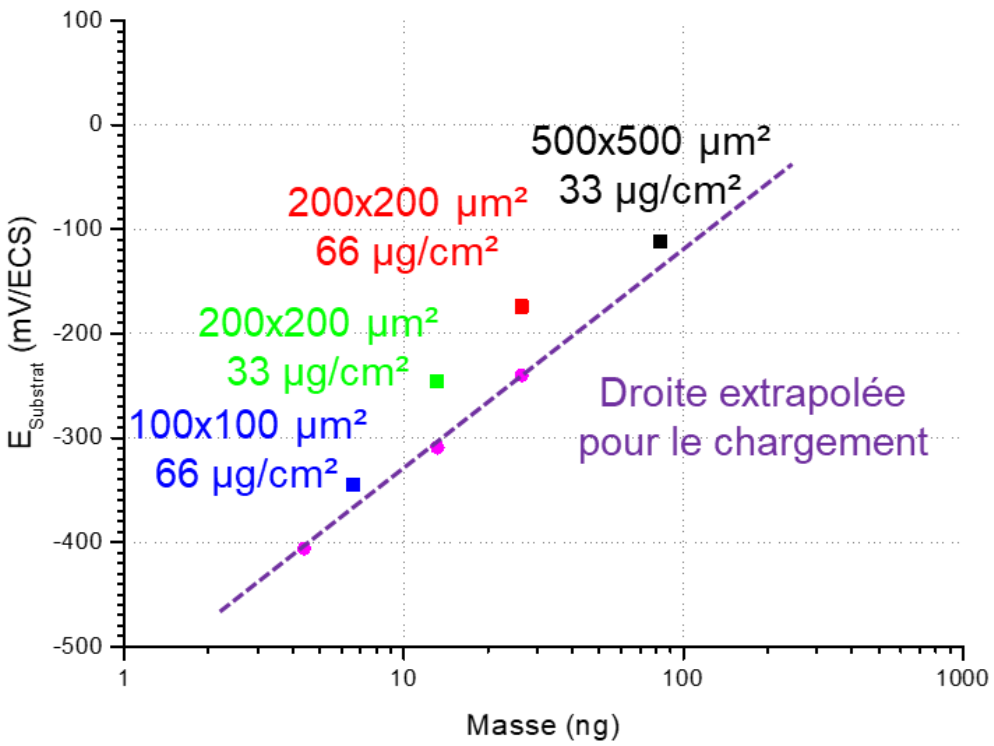

Figure 64. Potentiel mesuré au substrat en fonction de la masse du dépôt pour 50% de l'oxygène présent à la sonde consommé par les dépôts. Les résultats sont comparés aux résultats obtenus pour le chargement, servant de référence.

Les données sont présentées Figure 64. Une diminution du potentiel au substrat s'observe en fonction de la diminution de la masse. Les résultats obtenus montrent que l'activité électrocatalytique est influencée similairement pour le chargement et la surface du dépôt. En tenant compte de l'erreur apportée par la perturbation de la sonde, le rapport de la taille de la sonde avec la taille du dépôt et

l'incertitude observée sur l'étude de la reproductibilité, les résultats indiquent que l'activité électrocatalytique est influencée par la masse du dépôt qu'importe le chargement ou la surface de celui-ci.

L'influence de la masse sur l'activité électrocatalytique est donc plus évidente que l'influence du chargement ou de la surface pour comparer des données. Cependant, il faut rester dans des limites cohérentes avec l'étude effectuée. C'est-à-dire des surfaces d'un même ordre de grandeur comparé à la surface de la sonde et un chargement qui ne dépasse pas un certain état d'agglomération de la part des amas déposés et permettant un accès pour la solution à tout le dépôt. Il est important aussi de maitriser l'influence de la distance sonde-substrat sur la mesure. En gardant ces limitations, nous pouvons étudier et comparer différents catalyseurs en fonction de leur masse et amener une information sur la consommation en oxygène d'un matériau pour une masse arbitraire (par exemple des $A.g^{-1}$) plutôt qu'exprimer une densité de courant en $A.m^{-2}$. Dans notre cas et sauf contre-indication, nous allons étudier les différents matériaux pour une surface identique : 200x200 μm^2.

Stabilité du matériau

Suite aux résultats obtenus sur l'influence de la masse de catalyseur déposée sur la consommation locale en oxygène du dépôt, les mêmes dépôts selon la même méthode ont été étudiés une semaine après en ayant laissé le substrat non polarisé dans de l'acide sulfurique 0,1 M. Les résultats sont présentés en vis-à-vis des résultats obtenus Figure 63 pour les potentiels au substrat de 0 ; -0,2 et -0,4 V/ECS.

Cette étude sert à mettre en avant la faisabilité d'une étude de l'évolution des capacités des matériaux électrocatalytiques au cours de leur utilisation et d'étudier le vieillissement du matériau.

La Figure 65 montre la différence de courant mesuré à la sonde entre les deux séries de mesures pour les différentes masses de catalyseur étudiées. Une augmentation du courant normalisé mesuré à la sonde s'observe pour la série de mesures effectuée une semaine après. Ceci se traduit par une diminution de la consommation en oxygène présent à la sonde par le dépôt. Ce qui correspond à une diminution de l'activité électrocatalytique de celui-ci.

Comme précédemment, le potentiel appliqué au substrat est exprimé en fonction de la masse des dépôts pour une consommation de 50% de l'oxygène présent à la sonde par le dépôt afin d'observer les différences de potentiel à appliquer au substrat entre les deux états des dépôts pour statuer sur le vieillissement du matériau (Figure 66).

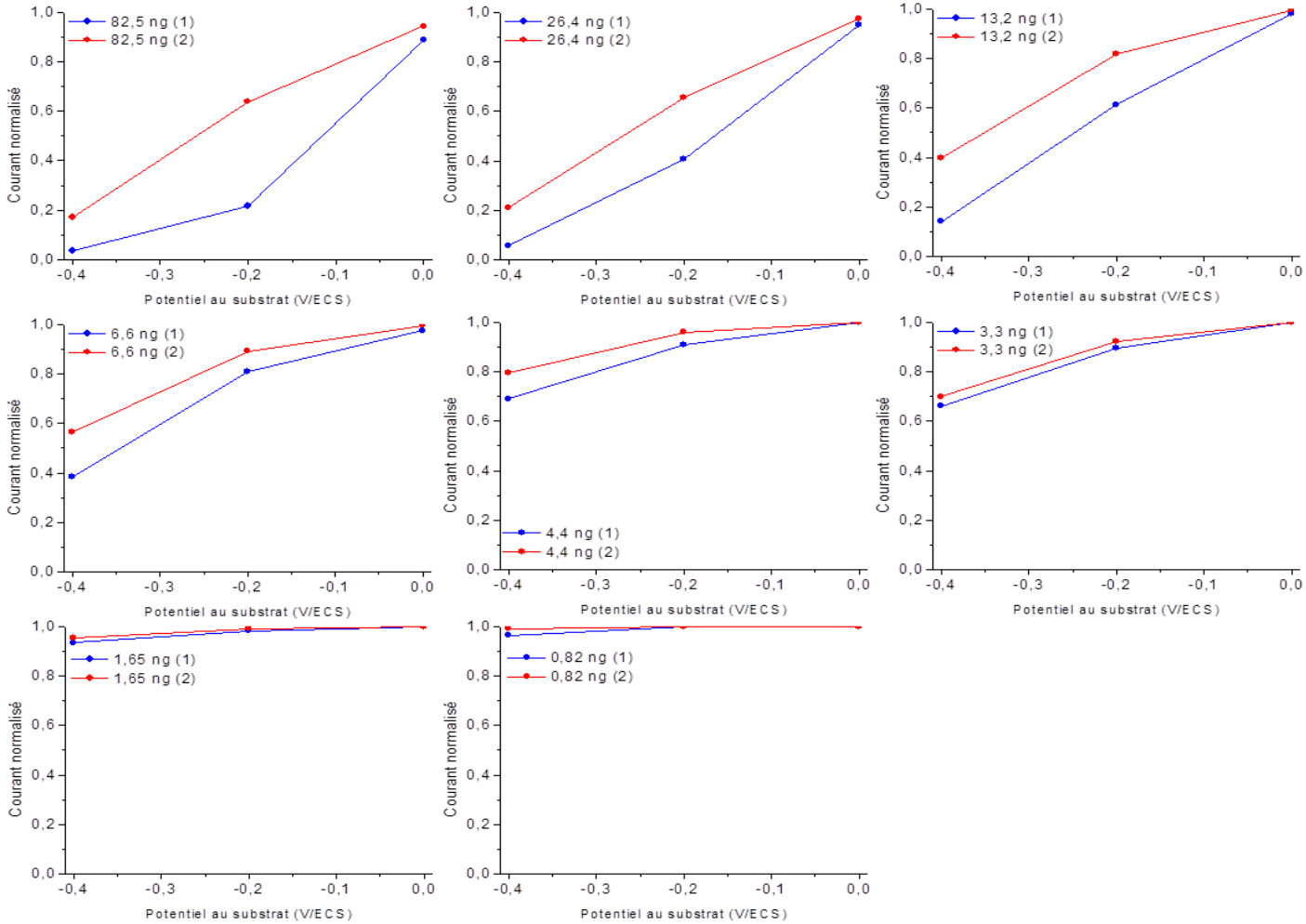

Figure 65. Courant mesuré à la sonde d'Au de r_T = 5 µm et de RG = 30 normalisé en fonction du courant mesuré à la sonde pour une zone sans matériaux électrocatalytiques pour différentes polarisations au substrat pour des dépôts de différentes masses de Co/N/NTC avant (1) et après (2) une semaine dans H_2SO_4 0,1M.

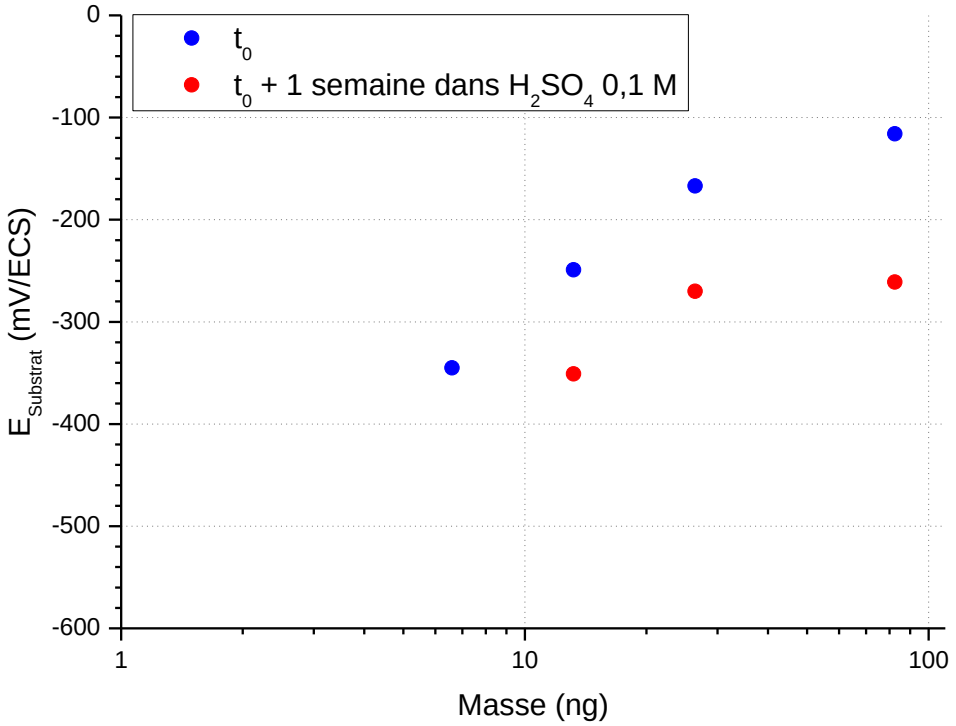

Figure 66. Potentiel mesuré au substrat en fonction de la masse du dépôt pour 50% de l'oxygène présent à la sonde consommé par les dépôts à t_0 et à t_0 + une semaine dans H_2SO_4 0,1 M.

En comparant les deux séries de points obtenues Figure 66, une allure similaire entre les deux séries est observée mais avec une diminution d'environ 100 mV pour une même masse de catalyseur ainsi qu'un changement de pente pour la série t_0 + 1 semaine dans H_2SO_4 0,1M. Une baisse des propriétés électrocatalytiques du matériau a été observée suite aux différentes polarisations au substrat et à la mise en solution d'H_2SO_4 0,1 M pendant 1 semaine des dépôts, cette baisse est plus importante pour la masse la plus élevée correspondant au chargement le plus élevé.

Influence de la fraction massique en Nafion

Comme expliqué dans la Problématique IV du Chapitre 2, nous avons choisi d'ajouter 5% en masse de Nafion aux matériaux électrocatalytiques pour améliorer la dispersion du matériau en solution pour les dépôts par pulvérisation. Une étude de l'influence du Nafion est effectuée en comparant des dépôts de 5% en masse de Nafion avec des dépôts de 20% en masse de Nafion pour Co/N/NTC, le matériau de référence. La cartographie de positionnement est présentée Figure 67.

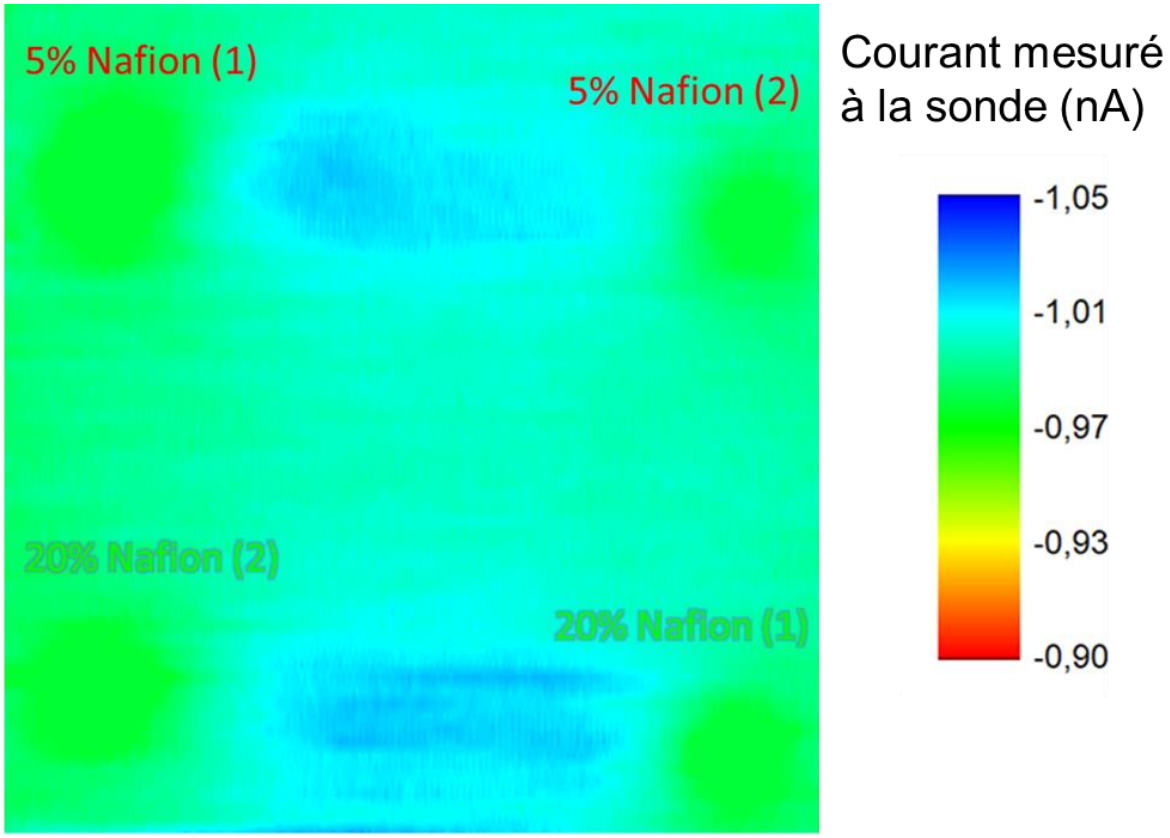

Figure 67. Image RC-SECM des dépôts de 100x100 µm² de chargement 33 µg/cm² de Co/N/NTC avec 5 et 20% en masse de Nafion avec une sonde de r_T = 5 µm et RG = 30 dans 0,1 M d'H_2SO_4 sur un substrat de BDD. E_{sonde} = -0,45 V/ECS, $E_{substrat}$ = -0,2 V/ECS, d_{s-s} = 30 µm, v_{sonde} = 20 µm/s.

Les résultats obtenus pour les différents potentiels au substrat pour les 4 dépôts sont présentés Figure 68.

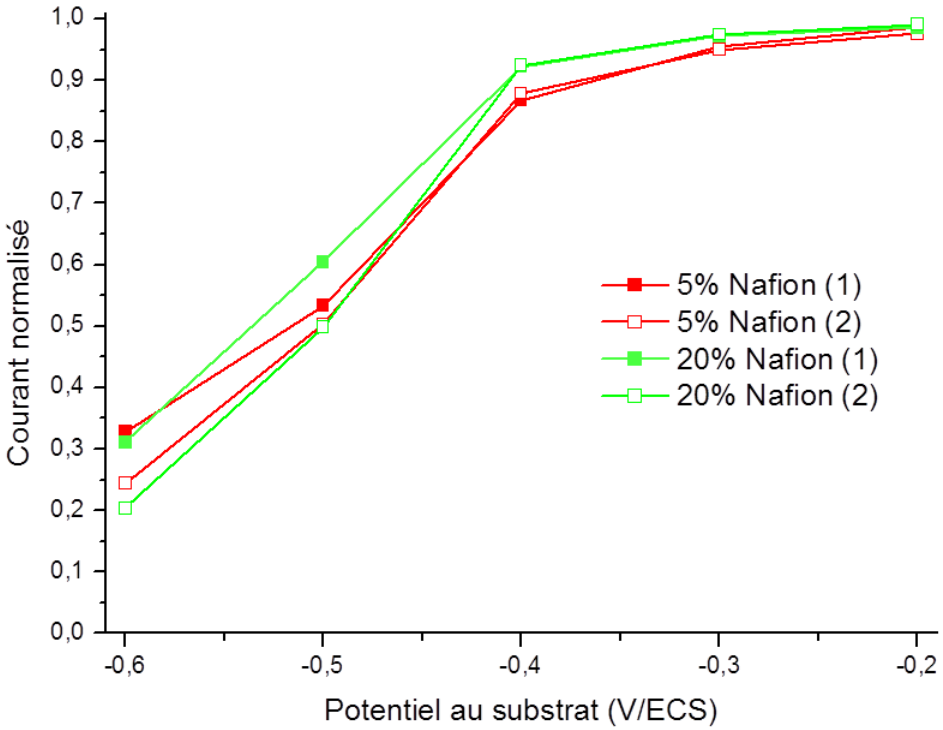

Figure 68. Courant mesuré dans H_2SO_4 0,1M à la sonde d'Au de r_T = 5 µm et de RG = 30 normalisé en fonction du courant mesuré à la sonde pour une zone sans matériaux électrocatalytiques pour différentes polarisations au substrat pour 4 dépôts de Co/N/NTC avec 5 et 20% en masse de Nafion de 33 µg/cm² sur 100x100 µm² sur du BDD avec d_{s-s} = 10 µm.

L'allure des courbes est similaire entre les 4 dépôts. Les mesures sont quasiment identiques pour les dépôts pour chaque quantité de Nafion. En comparant les courants normalisés entre 5 et 20% de Nafion, les dépôts à 20% de Nafion présentent une activation plus lente que ceux à 5% de Nafion.

En comparant le potentiel à appliquer au substrat pour une consommation de 50% de l'oxygène présent à la sonde par le dépôt, il est similaire entre les deux pourcentages de Nafion et est d'environ -0,5 V/ECS. Ceci indique que cette modification du pourcentage en masse de Nafion n'a pas influencé l'activité électrocatalytique du matériau en dehors d'une activation du matériau ralentie.

Ces résultats montrent qu'en utilisant la RC-SECM, nous pouvons étudier efficacement l'influence de nombreux paramètres sur l'activité électrocatalytique d'un matériau. Suite à cela, nous étudions différents matériaux électrocatalytiques pour les comparer entre eux dans les mêmes conditions et sur un même substrat pour limiter les erreurs expérimentales.

Comparaison de différents matériaux électrocatalytiques

En étudiant et comparant des matériaux avec et sans NTCs, il est possible d'observer la différence impliquant l'ajout des NTCs lors de la synthèse sur l'activité électrocatalytique afin de se rendre compte de leur implication. Co/N et Co/N/NTC sont étudiés et comparés pour différentes masses. Des dépôts de 66, 33 et 11 µg/cm² sur une surface de 200x200 µm² sont étudiés et les résultats sont présentés Figure 69. Ce qui correspond respectivement à des masses de 26,4 ; 13,2 et 4,4 ng de matériau.

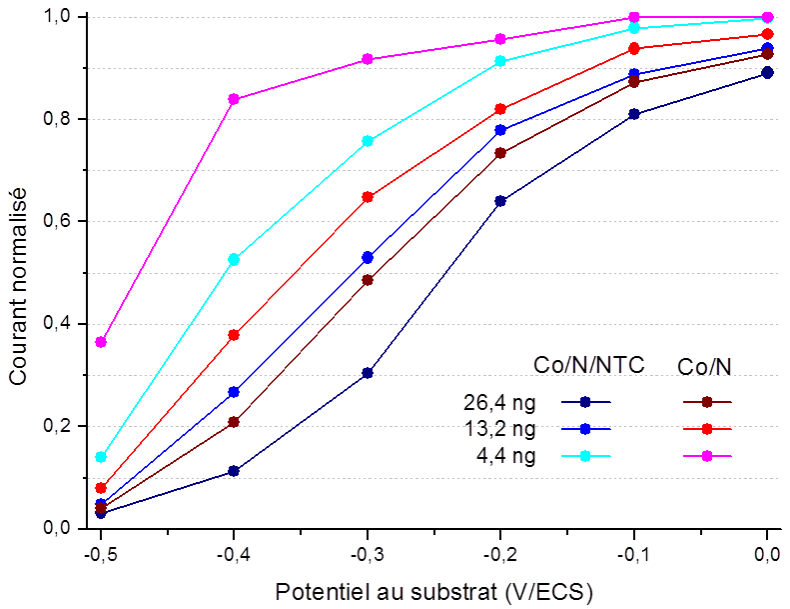

Figure 69. Courant mesuré dans H_2SO_4 0,1M à la sonde d'Au de r_T = 5 µm et de RG = 30 normalisé en fonction du courant mesuré à la sonde pour une zone sans matériaux électrocatalytiques pour différentes polarisations au substrat pour 3 dépôts de Co/N/NTC et de Co/N de 4,4 ; 13,2 et 26,4 ng sur du BDD avec d_{s-s} = 10 µm.

L'allure des courbes présentées correspond aux allures précédemment observées. En comparant la série avec NTCs et sans NTCs, le courant normalisé observé à potentiel équivalent est moins élevé pour le matériau avec NTCs. Cela revient à dire que la consommation locale en oxygène du dépôt est plus élevée à potentiel équivalent pour Co/N/NTC que pour Co/N. La synthèse du matériau électrocatalytique en présence de NTCs, d'après ces résultats, améliore l'activité électrocatalytique en diminuant la surtension. Cette amélioration de la surtension semble être de la centaine de mV qu'importe la masse étudiée. Pour le vérifier, le potentiel appliqué au substrat est exprimé en fonction de la masse de matériau déposé pour une consommation de 50% de l'oxygène présent à la sonde par le dépôt.

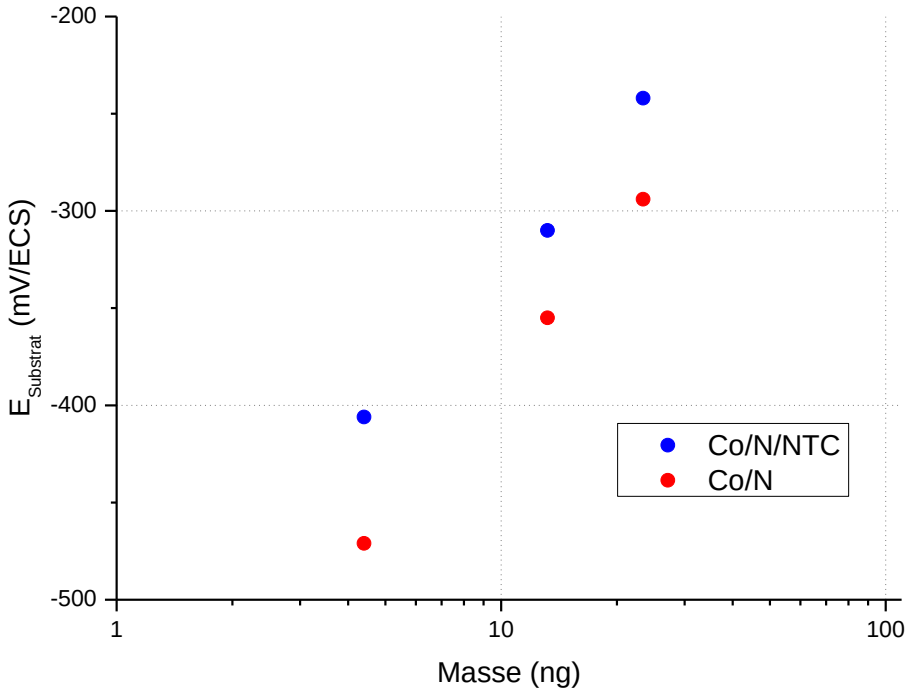

Figure 70. Potentiel en fonction de la masse pour 50% de l'oxygène consommé localement au dépôt pour des dépôts de Co/N/NTC et de Co/N.

Les données sont présentées Figure 70. Une différence de surtension de 50 mV est observée entre Co/N/NTC et Co/N. Cette différence de surtension augmente avec la diminution de la masse. Cette étude montre que Co/N/NTC a une meilleure activité électrocatalytique dans ces conditions expérimentales. Ces résultats laissent à penser que l'ajout des NTCs lors de la synthèse de ce catalyseur à base de Co/N améliore son activité électrocatalytique.

Par la suite, nous comparons différents matériaux en utilisant la même méthode pour comparer intrinsèquement leur capacité à réduire l'oxygène. Les différents matériaux présentés dans ce projet sont étudiés pour différentes masses en les déposants sur une surface de 200x200 µm². Les 4 matériaux mis en vis-à-vis sont Co/N/NTC, Fe/N/NTC, Fe/N/Vulcan et Pajarito (Fe/N/NdC). La formulation de la solution est identique pour les 4 matériaux, une solution 1 :3 en H_2O/EtOH avec 5% en masse de Nafion.

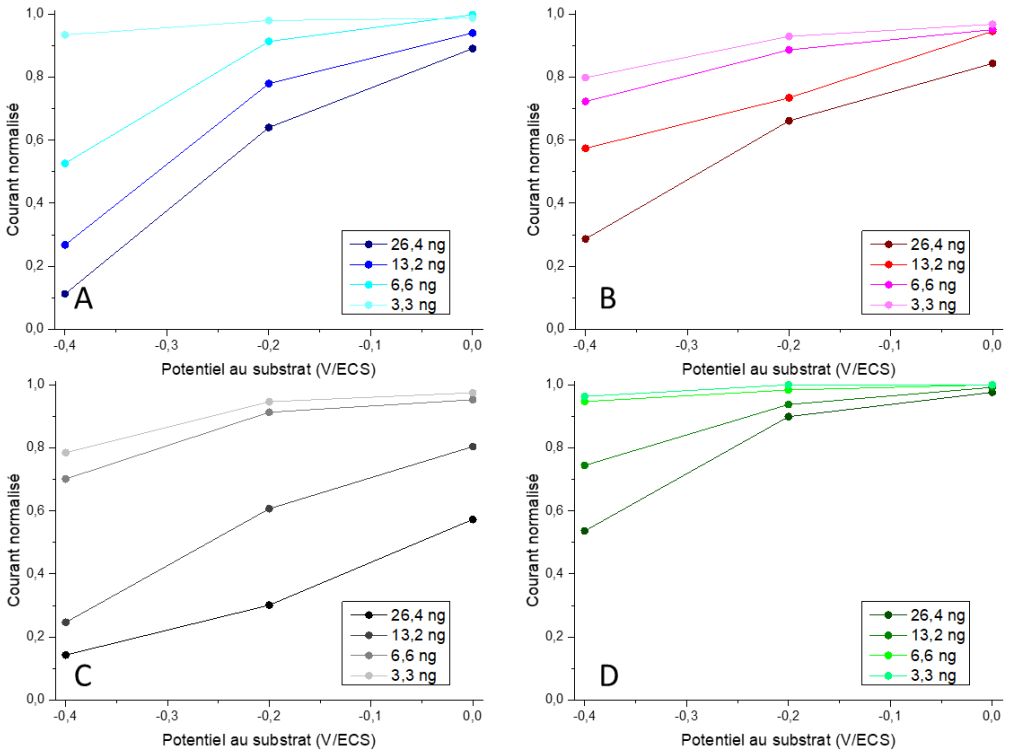

Figure 71. Courant mesuré dans H_2SO_4 0,1M à la sonde d'Au de r_T = 5 µm et de RG = 30 normalisé en fonction du courant mesuré à la sonde pour une zone sans matériaux électrocatalytiques pour différentes polarisations au substrat pour des dépôts de Co/N/NTC (A), Fe/N/NTC (B), Fe/N/Vulcan (C) et Pajarito (D) de différentes masses.

En comparant les différentes séries de courbes obtenues Figure 71, nous observons des allures variées permettant déjà d'établir un ordre entre les différents matériaux en utilisant les courbes les plus prononcées : pour 26,4 ng. A première vue, l'ordre des catalyseurs en fonction de leur activité semble être Pajarito < Fe/N/NTC < Co/N/NTC < Fe/N/Vulcan. Pour mieux interpréter ces résultats, ceux-ci sont comparés en exprimant le potentiel au substrat en fonction de la masse pour 50% de l'oxygène consommé à la sonde par le dépôt. Les données sont présentées Figure 72.

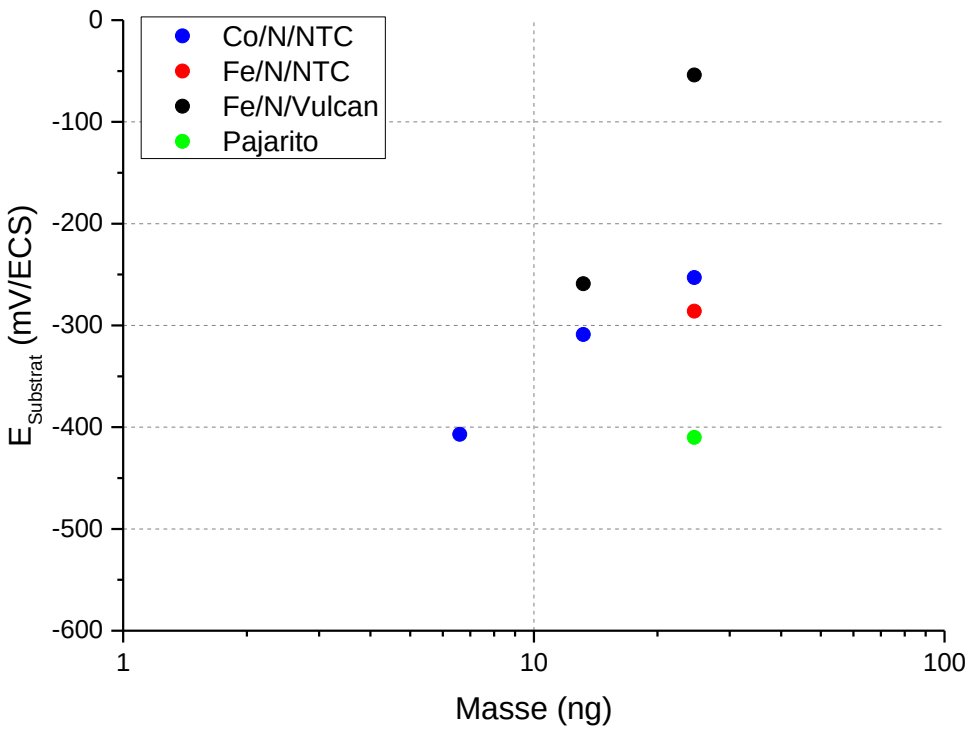

Figure 72. Potentiel au substrat de Co/N/NTC, Fe/N/NTC, Fe/N/Vulcan et Pajarito en fonction de la masse pour une consommation de 50% de l'oxygène présent à la sonde par le dépôt.

Une seule valeur est observée pour Fe/N/NTC et Pajarito tandis que deux et trois valeurs sont observées respectivement pour Fe/N/Vulcan et Co/N/NTC. Comme observé précédemment, pour 26,4 ng, l'activité électrocalytique est meilleure pour Fe/N/Vulcan, similaire pour Co/N/NTC et Fe/N/NTC et la moins bonne pour Pajarito dans ces conditions. Cependant, Fe/N/Vulcan semble moins actif que Co/N/NTC pour 6,6 ng (pas de valeurs obtenues) et l'écart entre Fe/N/Vulcan de 200 mV pour 26,4 ng diminue à 50 mV pour 13,2 ng.

Pour confirmer de ces observations, l'expression du potentiel au substrat en fonction de la masse est effectuée pour 20% de l'oxygène consommé à la sonde par le dépôt afin de disposer de plus de points à discuter. Les données sont présentées Figure 73.

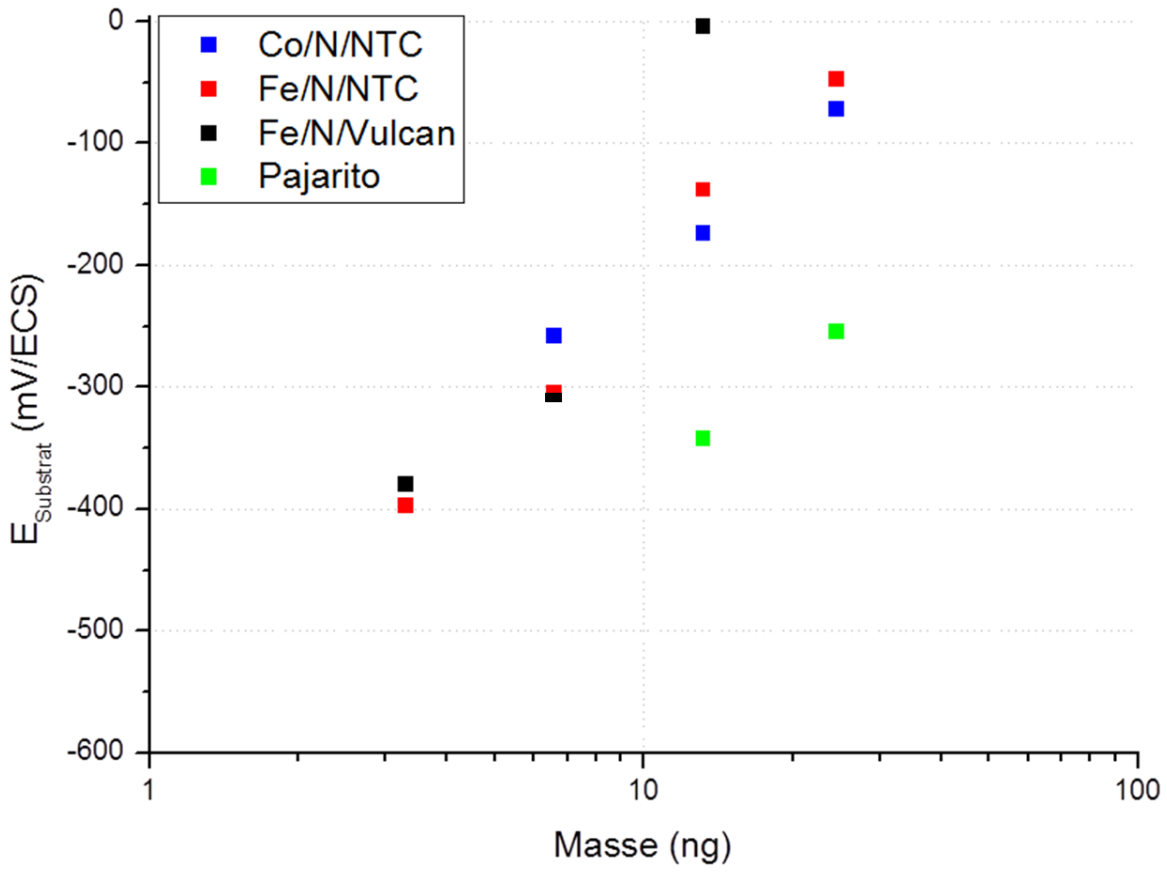

Figure 73. Potentiel au substrat de Co/N/NTC, Fe/N/NTC, Fe/N/Vulcan et Pajarito en fonction de la masse pour une consommation de 20% de l'oxygène présent à la sonde par le dépôt.

En comparant les différentes séries de points obtenues Figure 73, les différents catalyseurs montrent des comportements différents en fonction de la masse. Pour les masses de 26,4 et 13,2 ng, l'ordre des $E_{Substrat}$ est similaire pour les séries de points pour une consommation de 20% et 50% de l'oxygène présent à la sonde par le dépôt excepté que les $E_{Substrat}$ pour Fe/N/NTC et Co/N/NTC sont inversés. Cela vient soit d'une incertitude de mesure, soit d'une évolution différente de l'activité électrocatalytique de ces matériaux en fonction du potentiel appliqué au substrat. Pajarito montre une surtension plus élevée d'environ 150 mV que les autres matériaux comme pour la Figure 72.

Contrairement aux allures linéaires des séries de points observées jusqu'à présent, Fe/N/Vulcan montre une différence de surtension importante entre 6,6 et 13,2 ng comparativement aux autres matériaux et un écart de $E_{Substrat}$ pour ces deux masses comparativement à l'écart entre 3,3 et 6,6 ng.

Pour les masses de 6,6 et 3,3 ng, Fe/N/Vulcan, Fe/N/NTC et Co/N/NTC ont des surtensions proches tandis que pour Pajarito, il n'a pas été possible de mesurer une consommation de 20% de l'oxygène présent à la sonde pour les $E_{Substrat}$ étudiés. Fe/N/Vulcan et Fe/N/NTC ont des activités identiques à 3,3 et 6,6 ng qui se distinguent à 13,2 et 26,4 ng comme remarqué précédemment. Pour Co/N/NTC, la

consommation de 20% de l'oxygène présent à la sonde n'a pas été mesurée pour 3,3 ng avec ces $E_{Substrat}$ tandis que pour 6,6 ; 13,2 et 26,4 ng, les surtensions observées sont comparables avec celles de Fe/N/NTC. Pour Co/N/NTC par rapport à Fe/N/NTC, une surtension de 50 mV de moins à 6,6 ng et une surtension d'environ 50 mV de plus pour 13,2 et 26,4 ng sont observées respectivement.

Ces observations montrent que l'influence de la masse d'un catalyseur à l'autre n'est pas identique. Nous remarquons qu'entre Fe/N/Vulcan et Fe/N/NTC, la masse a une influence importante sur l'activité électrocatalytique. Nous supposons que l'influence de la source carbonée (Vulcan ou NTCs) modifie l'activité du matériau en modifiant l'accessibilité des sites catalytiques. Pour Co/N/NTC et Fe/N/NTC, nous supposons que la différence observée vient soit de l'incertitude de mesure, soit d'une meilleure activité pour Co par rapport à Fe lorsque le catalyseur est fortement sollicité. Enfin, le matériau commercialisé de Pajarito a de moins bonnes performances d'après notre étude, cela suppose que la formulation du matériau et la mise en place dans une pile impacte l'activité électrocatalytique du matériau.

Pour la différence entre les supports carbonés, sachant qu'il a été montré dans la Problématique V du Chapitre 2 que l'agglomération de Fe/N/NTC était plus importante à des chargements identiques que celle de Fe/N/Vulcan, nous proposons qu'au-delà de certains chargements, la masse n'est plus un paramètre suffisant pour contrôler l'influence de la quantité de matières sur l'activité électrocatalytique mais qu'il est nécessaire d'étudier les matériaux à des états d'agglomérations identiques pour étudier leur activité intrinsèque. Cette proposition suppose que le matériau Fe/N/Vulcan a une activité électrocatalytique plus élevée lors de la mise en pile. Cela serait dû à l'accès facilité du matériau grâce à sa structuration évitant une surtension plus importante que lors de l'utilisation des NTCs.

Pour la différence entre Co et Fe, nous supposons une meilleure activité pour Co/N/NTC que Fe/N/NTC pour des masses et consommations en oxygène élevées. Il serait intéressant d'étudier un matériau similaire à Fe/N/Vulcan mais en remplaçant le Fe par du Co pour comparer efficacement les différentes influences entre Co/Fe et Vulcan/NTC.

Cette étude montre la possibilité de comparer rapidement différents matériaux électrocatalytiques. Il est possible de mettre en évidence les différents paramètres pouvant influencer l'activité électrocatalytique du matériau. L'approfondissement de cette technique devrait permettre de développer un modèle permettant d'étudier efficacement les matériaux électrocatalytiques. Des études comparant les différents matériaux présentés ainsi qu'une référence habituellement utilisée

dans la littérature (Pt/C) sont prévues ainsi que de la simulation pour mieux définir les éléments impactant l'activité électrocatalytique.

Conclusion du Chapitre 4

L'utilisation du RC-SECM permet d'étudier les nombreux paramètres influençant l'activité électrocatalytique des matériaux. En combinant les différents points développés dans ce projet, il a été possible de commencer l'étude de matériaux électrocatalytiques de différents types. La visualisation de l'impact de chacun des paramètres étudiés par RC-SECM a été faite qualitativement et il est prévu de passer par la suite à des études quantitatives. L'influence du chargement, de la surface de dépôt, du Nafion ajouté ont été brièvement étudiés par la méthode mise en place dans ce projet. De plus, la relation entre chargement, surface du dépôt et masse du dépôt ont été mis en évidence. Il a été montré qu'il est envisageable de le faire pour d'autres paramètres et qu'il est aisé de comparer différents matériaux électrocatalytiques si les dépôts sont étudiés sur un même substrat et avec la même sonde.

En comparant différents catalyseurs, nous avons déterminé que le catalyseur à base de Co/N/NTC était plus performant que le catalyseur Co/N et ce qu'importe la masse étudiée. En comparant Co/N/NTC avec Fe/N/NTC, Fe/N/Vulcan et Pajarito, des activités électrocatalytiques similaires ont été déterminées pour Fe/N/NTC, Fe/N/Vulcan et Co/N/NTC pour des masses faibles (inférieures à 6,6 ng) tandis que Fe/N/Vulcan a une meilleure activité que les deux autres catalyseurs à des masses plus élevées (supérieures à 13,2 ng). Aux masses élevées Co/N/NTC semble légèrement plus actif que Fe/N/NTC. Ces résultats amènent à proposer une influence importante du support (Vulcan ou NTCs) et une influence moins évidente entre le métal de transition utilisé (Fe ou Co). Le produit commercial de Pajarito dans cette configuration d'étude a donné les moins bonnes performances électrocatalytiques.

La méthode d'étude est améliorable en approfondissant nos connaissances sur l'impact des différents paramètres amenant nos erreurs de mesures. Nous supposons qu'en utilisant une sonde de taille globale (surface inactive comprise) équivalente ou inférieure à la distance sonde-substrat, les mesures devraient être plus reproductible d'un substrat à l'autre. Dans la même idée, une sonde dont la taille est inférieure à celle du dépôt devrait améliorer la reproductibilité des mesures. Nous estimons que pour les dépôts que nous avons étudiés durant ce projet, une sonde de 10 µm de diamètre pour la surface isolante serait idéale pour mesurer la consommation locale du dépôt à 10 µm de distance.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a permis d'élaborer une méthode de caractérisation électrochimique adaptée aux matériaux électrocatalytiques sans métaux nobles pour l'ORR en milieu acide afin d'étudier leur activité électrocatalytique. Pour cela, le projet s'est inspiré de la littérature sur ce domaine pour mettre en place la méthode d'étude la plus complète possible en répertoriant les différentes limitations observées afin de les comprendre et les surmonter.

L'étude de la sonde de platine a montré un bon seuil de détection et une bonne sensibilité mais une stabilité insatisfaisante. La sonde d'or, malgré sa moins bonne activité électrocatalytique, montre un seuil de détection aussi bon que pour le platine mais avec une sensibilité et surtout une stabilité plus élevées. De plus, une contamination potentielle provenant de la sonde est moins impactante dans le cas d'une sonde d'or.

Une méthode de fabrication et de caractérisation de sondes d'or pouvant aller à des tailles de l'ordre de la centaine de nm pour le diamètre de la partie active de la sonde a ensuite été mise en place. Malgré un taux de réussite de fabrication encore améliorable, il a été montré qu'il est possible de fabriquer des sondes de différents tailles et RG à l'aide d'une étireuse laser. L'utilisation de trois différentes techniques de caractérisation (la méthode d'observation, la méthode électrochimique avec sonde immobile et celle avec sonde mobile) montre qu'il est possible de s'assurer que la sonde est fonctionnelle mais aussi de montrer que la taille et la forme de l'électrode sont bien contrôlées.

Des substrats d'or avec une planéité nanométrique et des substrats de BDD avec une rugosité d'environ 200 nm ont été utilisés. Le substrat de BDD a un potentiel d'activation pour l'ORR d'environ -0,4 V/ECS tandis que le substrat d'or débute l'ORR vers 0 V/ECS. Les substrats de BDD peuvent se nettoyer pour être réutilisés. Le substrat d'or permet de quantifier et de caractériser les amas de catalyseurs déposés et le substrat de BDD permet d'aller à de bas potentiels pour étudier les propriétés des catalyseurs les moins bons et à des masses de l'ordre du ng.

Une méthode par pulvérisation utilisant un masque a été mise en place pour effectuer des dépôts de taille et de quantité de matières contrôlées. Cette méthode permet de déposer différents matériaux électrocatalytiques sur un même substrat pour les comparer dans des conditions identiques.

Les dépôts sont caractérisés par MEB et AFM pour quantifier les objets sur le substrat. L'AFM donne l'épaisseur du dépôt et la quantité d'agrégats présents sur le substrat tandis que le MEB permet de corriger les erreurs en X et Y. Les états d'agglomération des matériaux ont été identifiés en fonction du support carboné et du chargement grâce à cette méthode. Le matériau électrocatalytique à base de NTCs a montré un état d'agglomération plus important que celui à base de Vulcan.

La méthode d'étude de l'ORR en milieu acide en temps réel de différents matériaux électrocatalytiques par RC-SECM a été évaluée. Les limitations de celle-ci ont été identifiées : l'influence du r_T et du r_{glass} sur la résolution et la sensibilité de la mesure ainsi que de la distance sonde-substrat et de la taille du dépôt. La reproductibilité de la méthode a été testée et a montré une incertitude d'environ 50 mV entre différentes mesures de dépôts similaires.

Cette méthode a ensuite permis d'étudier pour Co/N/NTC l'influence du chargement, de la surface, de la masse déposée, de l'ajout d'additif au matériau, du support carboné sur les propriétés électrocatalytiques ainsi que la stabilité du matériau. En comparant la RC-SECM avec la RDE et la HMEA, les résultats obtenus par la méthode mise au point pour les catalyseurs sans métaux nobles permettent de prévoir les performances obtenues par HMEA contrairement à la RDE.

En comparant les différents matériaux étudiés, il a été montré avec cette méthode que le matériau le plus actif est Fe/N/Vulcan suivi par Co/N/NTC et Fe/N/NTC puis Pajarito (un catalyseur sans métaux nobles commercial de composition non communiquée par les fabricants). Le matériau à base de Vulcan a montré de meilleures performances pour des masses déposées élevées comparativement aux matériaux à base de NTCs montrant l'impact du support carboné sur l'ORR. Cette étude a montré qu'il est possible par RC-SECM de comparer différents catalyseurs et paramètres sur un même substrat, ce qui n'est pas possible par RDE ou HMEA.

Le développement de cette méthode va maintenant permettre d'étudier ces différents matériaux à différentes échelles (pouvant aller de l'objet unique jusqu'à un dépôt de plusieurs couches de catalyseur) avec des sondes adaptées à ces échelles de dépôts pour améliorer la compréhension des matériaux pour l'ORR.

En couplant le RC-SECM avec de la simulation numérique, du MEB-EDX (Energie Dispersive de rayons X) ou encore de l'XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry), les propriétés électrocatalytiques des catalyseurs sans métaux nobles seront étudiées en profondeur. La simulation numérique permettra de définir les limitations de cette méthode tandis que le MEB-EDX et l'XPS donneront des informations sur la composition des catalyseurs ainsi que les éléments présents dans les zones étudiées du dépôt par SECM.

De plus, l'étude d'une référence conventionnelle telle que le Pt/C permettra une meilleure comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature. Dans la même logique que pour Co/N/NTC, l'étude des différents paramètres influençant l'activité électrocatalytique est à élargir à d'autres matériaux.

En modifiant le potentiel appliqué à la sonde pour oxyder H_2O_2, il est possible de quantifier la production d'H_2O_2 lorsque les catalyseurs effectuent l'ORR. De la même manière, d'autres réactions électrochimiques peuvent être étudiées par SECM avec la méthode présentée dans ce projet comme par exemple la formation d'oxygène (OER), la formation d'hydrogène (HER), la réduction du CO_2, etc.

Tous les éléments matériels nécessaires pour ces différentes perspectives sont déjà présents. Il reste à développer le savoir-faire requis pour mettre en place les différents protocoles expérimentaux.

Bibliographie

1. Asif, M. & Muneer, T. Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11,** 1388–1413 (2007).

2. Shafiee, S. & Topal, E. When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy* **37,** 181–189 (2009).

3. Ramanathan, V. & Feng, Y. Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmos. Environ.* **43,** 37–50 (2009).

4. Florides, G. A. & Christodoulides, P. Global warming and carbon dioxide through sciences. *Environ. Int.* **35,** 390–401 (2009).

5. Goel, V., Varun Bhat, I. K. & Prakash, R. *LCA of renewable energy for electricity generation systems—A review*. **13,** (2009).

6. Barros, C. P. Efficiency analysis of hydroelectric generating plants: A case study for Portugal. *Energy Econ.* **30,** 59–75 (2008).

7. Cowie, A. L. & David Gardner, W. Competition for the biomass resource: Greenhouse impacts and implications for renewable energy incentive schemes. *Biomass and Bioenergy* **31,** 601–607 (2007).

8. Demirbas, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Convers. Manag.* **50,** 2239–2249 (2009).

9. Lund, H. Renewable energy strategies for sustainable development. *Energy* **32,** 912–919 (2007).

10. Perrucci, G. P., Fitzek, F. H. P. & Widmer, J. Survey on Energy Consumption Entities on the Smartphone Platform. in *2011 IEEE 73rd Vehicular Technology Conference (VTC Spring)* 1–6 (2011). doi:10.1109/vetecs.2011.5956528

11. World Data Atlas. Available at: https://knoema.com/atlas/topics/Transportation.

12. Shukla, A. K. & Prem Kumar, T. Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2,** 14–30 (2012).

13. Zhang, X., Cheng, X. & Zhang, Q. Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: A review. *J. Energy Chem.* **25,** 967–984 (2016).

14. Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M. & Van Schalkwijk, W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat. Mater.* **4,** 366–377 (2005).

15. Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J.-P. & Chenitz, R. *Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction*. **116,** (2016).

16. Bose, D. *Fuel Cells: The Fuel for Tomorrow*. (2015).

17. Mclean, G. F., Niet, T. & Djilali, N. An assessment of alkaline fuel cell technology. *Direct* **27,** 507–526 (2002).

18. Larminie, J. & DIcks, A. Fuel Cell Systems Explained. (2003).

19. Bossel, U. *The birth of the Fuel Cell 1835–1845*. (European Fuel Cell Forum (2000), 2000).

20. Grimes, P. G. Historical pathways for fuel cells. *IEEE Aerosp. Electron. Syst. Mag.* **15,** 1–10 (2000).

21. Stambouli, A. B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15,** 4507–4520 (2011).

22. Burt, C., Piao, X., Gaudi, F., Busch, B., Taufik, N. F. N. & Report, I. *Electric Motor Efficiency under Variable Frequencies and Loads*. (Irrigation Training and Research Center, 2006).

23. Takaishi, T., Numata, A., Nakano, R. & Sakaguchi, K. Approach to High Efficiency Diesel and Gas Engines. *Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev.* **45,** 21–24 (2008).

24. Costamagna, P. & Srinivasan, S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects. *J. Power Sources* **102,** 242–252 (2001).

25. Yao, W., Li, J. & Wei, Z. *Transition-Metal-Oxide Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction*. (2018). doi:10.1039/c8ta01321g

26. Zhang, J. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications. (2008).

27. Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J. R., Bligaard, T. & Jónsson, H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B* **108,** 17886–17892 (2004).

28. Wroblowa, H. S. Intermediate products of atmospheric oxygen reduction and the integrity of metal—organic coating interface. *J. Electroanal. Chem.* **339,** 31–40 (1992).

29. Appleby, A. J. & Savy, M. Kinetics of oxygen reduction reactions involving catalytic decomposition of hydrogen peroxide: Application to porous and rotating ring-disk electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **92,** 15–30 (1978).

30. Yeager, E. Recent advances in the science of electrocatalysis. *J. Electrochem. Soc.* **128,** C160–C171 (1981).

31. Markovic, N. M. & Ross Jr., P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surf. Sci. Rep.* **45,** 117–229 (2002).

32. Dubau, L., Castanheira, L., Maillard, F., Chatenet, M., Lottin, O., Maranzana, G., Dillet, J., Lamibrac, A., Perrin, J.-C., Moukheiber, E., ElKaddouri, A., De Moor, G., Bas, C., Flandin, L. & Caque, N. A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *WILEY Interdiscip. Rev. Environ.* **3,** 540–560 (2014).

33. Gottesfeld, S. & Zawodzinski, T. A. Polymer Electrolyte Fuel Cells. in *Advances in Electrochemical Sciences and Engineering* 195–301 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008).

34. Cunningham, N., Irissou, E., lefèvre, M., Denis, M. C., Guay, D. & Dodelet, J.-P. *PEM fuel cell with very low Pt loading*. (2018).

35. Billy, E., Maillard, F., Morin, A., Guetaz, L., Emieux, F., Thurier, C., Doppelt, P., Donet, S. & Mailley, S. Impact of ultra-low Pt loadings on the performance of anode/cathode in a proton-exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources* **195,** 2737–2746 (2010).

36. Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A., Stab, G. D., Urban, P. M., Kolb, D. M. & Behm, R. J. Characterization of high-surface area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. *J. Electrochem. Soc.* **145,** 2354–2358 (1998).

37. Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B. & Wagner, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B Environ.* **56,** 9–35 (2005).

38. Mayrhofer, K. J. J., Strmcnik, D., Blizanac, B. B., Stamenkovic, V., Arenz, M. & Markovic, N. M. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. *Electrochim. Acta* **53,** 3181–3188 (2008).

39. Marković, N. M., Schmidt, T. J., Stamenković, V. & Ross, P. N. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review. *Fuel Cells* **1,** 105–116 (2001).

40. 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. *J. Phys. Chem.* **99,** 3411–3415 (1995).

41. Gasteiger, H. A. & Ross, P. N. Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring Disk Pt(hkl) Studies. *J. Phys. Chem.* **100,** 6715–6721 (1996).

42. 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).

43. Li, D., Wang, C., Strmcnik, D. S., Tripkovic, D. V, Sun, X., Kang, Y., Chi, M., Snyder, J. D., van der Vliet, D., Tsai, Y., Stamenkovic, V. R., Sun, S. & Markovic, N. M. Functional links between Pt single crystal morphology and nanoparticles with different size and shape: the oxygen reduction reaction case. *Energy Environ. Sci.* **7,** 4061–4069 (2014).

44. Sattler, M. L. & Ross, P. N. The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black. *Ultramicroscopy* **20,** 21–28 (1986).

45. Bett, J., Lundquist, J., Washington, E. & Stonehart, P. Platinum crystallite size considerations for electrocatalytic oxygen reduction—I. *Electrochim. Acta* **18,** 343–348 (1973).

46. Liu, Y., Zhang, L., Willis, B. G. & Mustain, W. E. Importance of Particle Size and Distribution in Achieving High-Activity, High-Stability Oxygen Reduction Catalysts. *ACS Catal.* **5,** 1560–1567 (2015).

47. Viswanathan, V. & Wang, F. Y.-F. Theoretical analysis of the effect of particle size and support on the kinetics of oxygen reduction reaction on platinum nanoparticles. *Nanoscale* **4,** 5110–5117 (2012).

48. Tripković, V., Cerri, I., Bligaard, T. & Rossmeisl, J. The Influence of Particle Shape and Size on the Activity of Platinum Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction: A Density Functional Theory Study. *Catal. Letters* **144,** 380–388 (2014).

49. Venarusso, L. B., Sato, R. H., Fiorito, P. A. & Maia, G. Platinum Systems Electrodeposited in the Presence of Iron or Palladium on a Gold Surface Effectively Catalyze Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C* **117,** 7540–7551 (2013).

50. Mani, P., Srivastava, R. & Strasser, P. Dealloyed binary PtM3 (M = Cu, Co, Ni) and ternary PtNi3M (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Power Sources* **196,** 666–673 (2011).

51. Jayasayee, K., Veen, J. A. R. Van, Manivasagam, T. G., Celebi, S., Hensen, E. J. M. & de Bruijn, F.

A. Oxygen reduction reaction (ORR) activity and durability of carbon supported PtM (Co, Ni, Cu) alloys: Influence of particle size and non-noble metals. *Appl. Catal. B Environ.* **111–112,** 515–526 (2012).

52. Lim, B., Jiang, M., Camargo, P. H. C., Cho, E. C., Tao, J., Lu, X., Zhu, Y. & Xia, Y. Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction. *Science (80-.).* **324,** 1302–1305 (2009).

53. Liang, Y.-T., Lin, S.-P., Liu, C.-W., Chung, S.-R., Chen, T.-Y., Wang, J.-H. & Wang, K.-W. The performance and stability of the oxygen reduction reaction on Pt-M (M = Pd, Ag and Au) nanorods: an experimental and computational study. *Chem. Commun.* **51,** 6605–6608 (2015).

54. Jalan, V. & Taylor, E. J. Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid. *J. Electrochem. Soc.* **130,** 2299 (1983).

55. Mukerjee, S. & Srinivasan, S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton-exchange membrane fuel-cells. *J. Electroanal. Chem.* **357,** 201–224 (1993).

56. Dubau, L., Asset, T., Chattot, R., Bonnaud, C., Vanpeene, V., Nelayah, J. & Maillard, F. Tuning the Performance and the Stability of Porous Hollow PtNi/C Nanostructures for the Oxygen Reduction Reaction. *Acs Catal.* **5,** 5333–5341 (2015).

57. Qiao, J., Lin, R., Li, B., Ma, J. & Liu, J. Kinetics and electrocatalytic activity of nanostructured Ir–V/C for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* **55,** 8490–8497 (2010).

58. Zaikovskii, V. I., Nagabhushana, K. S., Kriventsov, V. V, Loponov, K. N., Cherepanova, S. V, Kvon, R. I., Bönnemann, H., Kochubey, D. I. & Savinova, E. R. Synthesis and Structural Characterization of Se-Modified Carbon-Supported Ru Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. B* **110,** 6881–6890 (2006).

59. Antolini, E. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy Environ. Sci.* **2,** 915–931 (2009).

60. Zhang, L., Lee, K. & Zhang, J. Effect of synthetic reducing agents on morphology and ORR activity of carbon-supported nano-Pd-Co alloy electrocatalysts. *Electrochim. Acta* **52,** 7964–7971 (2007).

61. Jasinski, R. A New Fuel Cell Cathode Catalyst. *Nature* **201,** 1212–1213 (1964).

62. Gupta, S., Tryk, D., Bae, I., Aldred, W. & Yeager, E. Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction. *J. Appl. Electrochem.* **19,** 19–27 (1989).

63. Masa, J., Xia, W., Muhler, M. & Schuhmann, W. On the Role of Metals in Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *Angew. CHEMIE-INTERNATIONAL Ed.* **54,** 10102–10120 (2015).

64. Kramm, U. I., Lefèvre, M., Larouche, N., Schmeisser, D. & Dodelet, J. P. Correlations between mass activity and physicochemical properties of Fe/N/C catalysts for the ORR in PEM fuel cell via57Fe Mössbauer spectroscopy and other techniques. *J. Am. Chem. Soc.* **136,** 978–985 (2014).

65. Holby, E. F., Wu, G., Zelenay, P. & Taylor, C. D. Structure of Fe-Nx-C defects in oxygen reduction reaction catalysts from first-principles modeling. *J. Phys. Chem. C* **118,** 14388–14393 (2014).

66. Chung, H. T., Cullen, D. A., Higgins, D., Sneed, B. T., Holby, E. F., More, K. L. & Zelenay, P. Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst. *Science (80-.).* **357,** 479–484 (2017).

67. Serov, A., Artyushkova, K. & Atanassov, P. Fe-N-C oxygen reduction fuel cell catalyst derived from carbendazim: Synthesis, structure, and reactivity. *Adv. Energy Mater.* **4,** 1–7 (2014).

68. Li, J., Ghoshal, S., Liang, W., Sougrati, M.-T., Jaouen, F., Halevi, B., McKinney, S., McCool, G., Ma, C., Yuan, X., Ma, Z.-F., Mukerjee, S. & Jia, Q. Structural and mechanistic basis for the high activity of Fe–N–C catalysts toward oxygen reduction. *Energy Environ. Sci.* **9,** 2418–2432 (2016).

69. Proietti, E., Jaouen, F., Lefèvre, M., Larouche, N., Tian, J., Herranz, J. & Dodelet, J. P. Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Nat. Commun.* **2,** (2011).

70. Liu, C. Carbon paper coated with Metal-free C-N electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Int. J. Electrochem. Sci.* **13,** 7020–7033 (2018).

71. Wang, L. & Pumera, M. Residual metallic impurities within carbon nanotubes play a dominant role in supposedly 'metal-free' oxygen reduction reactions. *Chem. Commun.* **50,** 12662–12664 (2014).

72. Jaouen, F., Herranz, J., Lefèvre, M., Dodelet, J.-P., Kramm, U. I., Herrmann, I., Bogdanoff, P., Maruyama, J., Nagaoka, T., Garsuch, A., Dahn, J. R., Olson, T., Pylypenko, S., Atanassov, P. & Ustinov, E. A. Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1,** 1623–1639 (2009).

73. Gloaguen, F., Andolfatto, F., Durand, R. & Ozil, P. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling. *J. Appl. Electrochem.* **24,** 863–869 (1994).

74. Clausmeyer, J. & Schuhmann, W. Nanoelectrodes: Applications in electrocatalysis, single-cell analysis and high-resolution electrochemical imaging. *TRAC-TRENDS Anal. Chem.* **79,** 46–59 (2016).

75. Bertoncello, P. Advances on scanning electrochemical microscopy (SECM) for energy. *ENERGY Environ. Sci.* **3,** 1620–1633 (2010).

76. O'Connell, M. A. & Wain, A. J. Combined electrochemical-topographical imaging: a critical review. *Anal. METHODS* **7,** 6983–6999 (2015).

77. Huang, S.-Y., Ganesan, P. & Popov, B. N. Titania supported platinum catalyst with high electrocatalytic activity and stability for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Appl. Catal. B Environ.* **102,** 71–77 (2011).

78. Aricò, A. S., Shukla, A. K., El-Khatib, K. M., Cretì, P. & Antonucci, V. Effect of carbon-supported and unsupported Pt--Ru anodes on the performance of solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cells. *J. Appl. Electrochem.* **29,** 673–678 (1999).

79. Stassi, A., Modica, E., Antonucci, V. & Aricò, A. S. A Half Cell Study of Performance and Degradation of Oxygen Reduction Catalysts for Application in Low Temperature Fuel Cells. *Fuel Cells* **9,** 201–208 (2009).

80. Schmidt, T. J. & Gasteiger, H. A. Rotating thin-film method for supported catalysts. in *Handbook of Fuel Cells* (American Cancer Society, 2010). doi:10.1002/9780470974001.f203024

81. Kocha, S. S., Zack, J. W., Shinozaki, K., Pylypenko, S., Stamenkovic, V., Kang, Y., Li, D., Myers, D., Kariuki, N. & Nowicki, T. Best Practices and Benchmark Activities for ORR Measurements by the Rotating Disk Electrode Technique. *DOE Hydrogen and Fuel Cells Program* (2014). Available at:

https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress14/v_m_1_kocha_2014.pdf.

82. Garsany, Y., Singer, I. L. & Swider-Lyons, K. E. Impact of film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts. *J. Electroanal. Chem.* **662,** 396–406 (2011).

83. Kocha, S. S., Zack, J. W., Alia, S. M., Neyerlin, K. C. & Pivovar, B. S. Influence of Ink Composition on the Electrochemical Properties of Pt/C Electrocatalysts. *ECS Trans.* **50,** 1475–1485 (2013).

84. Kocha, S. S., Garsany, Y. & Myers, D. Testing Oxygen Reduction Reaction Activity with the Rotating Disc Electrode Technique. *DOE Hydrogen and Fuel Cells Program* (2013).

85. Trasatti, S. & Petrii, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. *J. Electroanal. Chem.* **327,** 353–376 (1992).

86. Taylor, S., Fabbri, E., Levecque, P., Schmidt, T. J. & Conrad, O. The Effect of Platinum Loading and Surface Morphology on Oxygen Reduction Activity. *ELECTROCATALYSIS* **7,** 287–296 (2016).

87. Shao, M., Odell, J. H., Choi, S.-I. & Xia, Y. Electrochemical surface area measurements of platinum- and palladium-based nanoparticles. *Electrochem. commun.* **31,** 46–48 (2013).

88. Katsounaros, I., Schneider, W. B., Meier, J. C., Benedikt, U., Biedermann, P. U., Auer, A. A. & Mayrhofer, K. J. J. Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14,** 7384–7391 (2012).

89. Bard, A. J., Fan, F. R. F., Kwak, J. & Lev, O. SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY - INTRODUCTION AND PRINCIPLES. *Anal. Chem.* **61,** 132–138 (1989).

90. WIPF, D. O. & BARD, A. J. SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY .7. EFFECT OF HETEROGENEOUS ELECTRON-TRANSFER RATE AT THE SUBSTRATE ON THE TIP FEEDBACK CURRENT. *J. Electrochem. Soc.* **138,** 469–474 (1991).

91. UNWIN, P. R. & BARD, A. J. SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY .9. THEORY AND APPLICATION OF THE FEEDBACK MODE TO THE MEASUREMENT OF FOLLOWING CHEMICAL-REACTION RATES IN ELECTRODE PROCESSES. *J. Phys. Chem.* **95,** 7814–7824 (1991).

92. BARD, A. J., MIRKIN, M. V, UNWIN, P. R. & WIPF, D. O. SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY .12. THEORY AND EXPERIMENT OF THE FEEDBACK MODE WITH FINITE HETEROGENEOUS ELECTRON-TRANSFER KINETICS AND ARBITRARY SUBSTRATE SIZE. *J. Phys. Chem.* **96,** 1861–1868 (1992).

93. WEI, C., BARD, A. J. & MIRKIN, M. V. SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY .31. APPLICATION OF SECM TO THE STUDY OF CHARGE-TRANSFER PROCESSES AT THE LIQUID-LIQUID INTERFACE. *J. Phys. Chem.* **99,** 16033–16042 (1995).

94. Martin, R. D. & Unwin, P. R. Theory and experiment for the substrate generation tip collection mode of the scanning electrochemical microscope: Application as an approach for measuring the diffusion coefficient ratio of a redox couple. *Anal. Chem.* **70,** 276–284 (1998).

95. Sanchez-Sanchez, C. M., Rodiriguez-Lopez, J. & Bard, A. J. Scanning electrochemical microscopy. 60. Quantitative calibration of the SECM substrate generation/tip collection mode and its use for the study of the oxygen reduction mechanism. *Anal. Chem.* **80,** 3254–3260 (2008).

96. Fushimi, K., Azumi, K. & Seo, M. Evaluation of heterogeneity in thickness of passive films on pure iron by scanning electrochemical microscopy. *ISIJ Int.* **39,** 346–351 (1999).

97. Jung, C., Sanchez-Sanchez, C. M., Lin, C.-L., Rodriguez-Lopez, J. & Bard, A. J. Electrocatalytic Activity of Pd-Co Bimetallic Mixtures for Formic Acid Oxidation Studied by Scanning Electrochemical Microscopy. *Anal. Chem.* **81,** 7003–7008 (2009).

98. Eckhard, K., Chen, X. X., Turcu, F. & Schuhmann, W. Redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM) for visualisation of local catalytic activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8,** 5359–5365 (2006).

99. Domenech-Carbo, A., Cebrian-Torrejon, G., de Miguel, L., Tordera, V., Rodrigues-Furtado, D., Assad-Kahn, S., Fournet, A., Figadere, B., Vazquez-Manrique, R. P. & Poupon, E. dsDNA, ssDNA, G-quadruplex DNA, and nucleosomal DNA electrochemical screening using canthin-6-one alkaloid-modified electrodes. *Electrochim. Acta* **115,** 546–552 (2014).

100. Fernandez, J. L., Mano, N., Heller, A. & Bard, A. J. Optimization of 'wired' enzyme O-2-electroreduction catalyst compositions by scanning electrochemical microscopy. *Angew. Chemie-International Ed.* **43,** 6355–6357 (2004).

101. Nogala, W., Burchardt, M., Opallo, M., Rogalski, J. & Wittstock, G. Scanning electrochemical microscopy study of laccase within a sol-gel processed silicate film. *Bioelectrochemistry* **72,** 174–182 (2008).

102. Domenech-Carbo, A., Teresa Domenech-Carbo, M., Lastras Perez, M. & Herrero-Cortell, M. Detection of archaeological forgeries of Iberian lead plates using nanoelectrochemical techniques. The lot of fake plates from Bugarra (Spain). *FORENSIC Sci. Int.* **247,** 79–88 (2015).

103. Dumitrescu, I., Dudin, P. V, Edgeworth, J. P., Macpherson, J. V & Unwin, P. R. Electron Transfer Kinetics at Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes using Scanning Electrochemical Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **114,** 2633–2639 (2010).

104. Henrotte, O., Bottein, T., Casademont, H., Jaouen, K., Bourgeteau, T., Campidelli, S., Derycke, V., Jousselme, B. & Cornut, R. Electronic Transport of MoS 2 Monolayered Flakes Investigated by Scanning Electrochemical Microscopy. *ChemPhysChem* **18,** (2017).

105. Liu, B. & Bard, A. J. Scanning electrochemical microscopy. 45. Study of the kinetics of oxygen reduction on platinum with potential programming of the tip. *J. Phys. Chem. B* **106,** 12801–12806 (2002).

106. Black, M., Cooper, J. & McGinn, P. Scanning electrochemical microscope characterization of thin film Pt-Ru alloys for fuel cell applications. *Chem. Eng. Sci.* **59,** 4839–4845 (2004).

107. Black, M., Cooper, J. & McGinn, P. Scanning electrochemical microscope characterization of thin film combinatorial libraries for fuel cell electrode applications. *Meas. Sci. Technol.* **16,** 174–182 (2005).

108. Liu, N., Han, M., Zhang, Y., Wu, X., Liu, J., Li, H., Cao, T., Nan, X., Huang, H., Liu, Y., Chen, N., Wang, C. & Kang, Z. Concentrations dominated membrane permeability variation by fullerol nanoparticles on a single living HeLa cell. *J. Mater. Chem. B* **4,** 5755–5760 (2016).

109. Schaefer, D., Puschhof, A. & Schuhmann, W. Scanning electrochemical microscopy at variable temperatures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15,** 5215–5223 (2013).

110. Hui, J., Burgess, M., Zhang, J. & Rodriguez-Lopez, J. Layer Number Dependence of Li+ Intercalation on Few-Layer Graphene and Electrochemical Imaging of Its Solid-Electrolyte Interphase Evolution. *ACS Nano* **10,** 4248–4257 (2016).

111. Shen, Y., Trauble, M. & Wittstock, G. Detection of hydrogen peroxide produced during electrochemical oxygen reduction using scanning electrochemical microscopy. *Anal. Chem.* **80,** 750–759 (2008).

112. Chen, X., Botz, A. J. R., Masa, J. & Schuhmann, W. Characterisation of bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution by means of SECM. *J. SOLID STATE Electrochem.* **20,** 1019–1027 (2016).

113. Ye, M., Li, Y., Wu, J., Su, T., Zhang, J. & Tang, J. SECM screening of the catalytic activities of AuPd bimetallic patterns fabricated by electrochemical wet-stamping technique. *J. Electroanal. Chem.* **772,** 96–102 (2016).

114. Lu, G. J., Cooper, J. S. & McGinn, P. J. SECM imaging of electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction on thin film materials. *Electrochim. Acta* **52,** 5172–5181 (2007).

115. Fernandez, J. L., Walsh, D. A. & Bard, A. J. Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M-Co (M : Pd, Ag, Au). *J. Am. Chem. Soc.* **127,** 357–365 (2005).

116. Fernandez, J. L., Raghuveer, V., Manthiram, A. & Bard, A. J. Pd-Ti and Pd-Co-Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *J. Am. Chem. Soc.* **127,** 13100–13101 (2005).

117. Fernandez, J. L. & Bard, A. J. Scanning electrochemical microscopy. 47. Imaging electrocatalytic activity for oxygen reduction in an acidic medium by the tip generation-substrate collection mode. *Anal. Chem.* **75,** 2967–2974 (2003).

118. Morkvenaite-Vilkonciene, I., Ramanaviciene, A., Genys, P. & Ramanavicius, A. Evaluation of Enzymatic Kinetics of GOx-based Electrodes by Scanning Electrochemical Microscopy at Redox Competition Mode. *Electroanalysis* **29,** 1532–1542 (2017).

119. Morkvenaite-Vilkonciene, I., Ramanaviciene, A. & Ramanavicius, A. Redox competition and generation-collection modes based scanning electrochemical microscopy for the evaluation of immobilised glucose oxidase-catalysed reactions. *RSC Adv.* **4,** 50064–50069 (2014).

120. Ivanauskas, F., Morkvenaite-Vilkonciene, I., Astrauskas, R. & Ramanavicius, A. Modelling of Scanning Electrochemical Microscopy at Redox Competition Mode Using Diffusion and Reaction Equations. *Electrochim. Acta* **222,** 347–354 (2016).

121. Li, C., Liu, X., Zhang, Y., Chen, Y., Du, T., Jiang, H. & Wang, X. A novel nonenzymatic biosensor for evaluation of oxidative stress based on nanocomposites of graphene blended with CuI. *Anal. Chim. Acta* **933,** 66–74 (2016).

122. Nebel, M., Gruetzke, S., Diab, N., Schulte, A. & Schuhmann, W. Microelectrochemical visualization of oxygen consumption of single living cells. *FARADAY Discuss.* **164,** 19–32 (2013).

123. Zeradjanin, A. R., Schilling, T., Seisel, S., Bron, M. & Schuhmann, W. Visualization of Chlorine Evolution at Dimensionally Stable Anodes by Means of Scanning Electrochemical Microscopy. *Anal. Chem.* **83,** 7645–7650 (2011).

124. Gao, S., Dong, C., Luo, H., Xiao, K., Pan, X. & Li, X. Scanning electrochemical microscopy study on the electrochemical behavior of CrN film formed on 304 stainless steel by magnetron sputtering. *Electrochim. Acta* **114,** 233–241 (2013).

125. Santana, J. J., Gonzalez-Guzman, J., Fernandez-Merida, L., Gonzalez, S. & Souto, R. M.

Visualization of local degradation processes in coated metals by means of scanning electrochemical microscopy in the redox competition mode. *Electrochim. Acta* **55,** 4488–4494 (2010).

126. Izquierdo, J., Gonzalez-Marrero, M. B., Bozorg, M., Fernandez-Perez, B. M., Vasconcelos, H. C., Santana, J. J. & Souto, R. M. Multiscale electrochemical analysis of the corrosion of titanium and nitinol for implant applications. *Electrochim. Acta* **203,** 366–378 (2016).

127. Gonzalez-Garcia, Y., Mol, J. M. C., Muselle, T., De Graeve, I., Van Assche, G., Scheltjens, G., Van Mele, B. & Terryn, H. SECM study of defect repair in self-healing polymer coatings on metals. *Electrochem. commun.* **13,** 169–173 (2011).

128. Gonzalez-Garcia, Y., Garcia, S. J., Hughes, A. E. & Mol, J. M. C. A combined redox-competition and negative-feedback SECM study of self-healing anticorrosive coatings. *Electrochem. commun.* **13,** 1094–1097 (2011).

129. Thomas, S., Cole, I. S., Gonzalez-Garcia, Y., Chen, M., Musameh, M., Mol, J. M. C., Terryn, H. & Birbilis, N. Oxygen consumption upon electrochemically polarised zinc. *J. Appl. Electrochem.* **44,** 747–757 (2014).

130. Guadagnini, L., Maljusch, A., Chen, X., Neugebauer, S., Tonelli, D. & Schuhmann, W. Visualization of electrocatalytic activity of microstructured metal hexacyanoferrates by means of redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM). *Electrochim. Acta* **54,** 3753–3758 (2009).

131. Komkova, M. A., Maljusch, A., Sliozberg, K., Schuhmann, W. & Karyakin, A. A. Scanning Electrochemical Microscopy: Visualization of Local Electrocatalytic Activity of Transition Metals Hexacyanoferrates. *Russ. J. Electrochem.* **52,** 1159–1165 (2016).

132. Joshi, A., Schuhmann, W. & Nagaiah, T. C. Mesoporous nitrogen containing carbon materials for the simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL* **230,** 544–555 (2016).

133. Dominguez, I., Domenech-Carbo, A., Cerisuelo, J. P., Lopez-Carballo, G., Hernandez-Munoz, P. & Gavara, R. Contact probe electrochemical characterization and metal speciation of silver LLDPE nanocomposite films. *J. SOLID STATE Electrochem.* **18,** 2099–2110 (2014).

134. Barton, Z. J. & Rodriguez-Lopez, J. Lithium Ion Quantification Using Mercury Amalgams as in Situ Electrochemical Probes in Nonaqueous Media. *Anal. Chem.* **86,** 10660–10667 (2014).

135. Schaller, R. F., Thomas, S., Birbilis, N. & Scully, J. R. Spatially resolved mapping of the relative concentration of dissolved hydrogen using the scanning electrochemical microscope. *Electrochem. commun.* **51,** 54–58 (2015).

136. Iffelsberger, C., Vatsyayan, P. & Matysik, F.-M. Scanning Electrochemical Microscopy with Forced Convection Introduced by High-Precision Stirring. *Anal. Chem.* **89,** 1658–1664 (2017).

137. O'Connell, M. A., Lewis, J. R. & Wain, A. J. Electrochemical imaging of hydrogen peroxide generation at individual gold nanoparticles. *Chem. Commun.* **51,** 10314–10317 (2015).

138. Steimecke, M., Ruemmler, S., Kuehhirt, M. & Bron, M. A Linear Sweep Voltammetric Procedure Applied to Scanning Electrochemical Microscopy for the Characterization of Carbon Materials towards the Vanadium(IV)/(V) Redox System. *CHEMELECTROCHEM* **3,** 318–322 (2016).

139. Senoez, C., Maljusch, A., Rohwerder, M. & Schuhmann, W. SECM and SKPFM Studies of the

Local Corrosion Mechanism of Al Alloys - A Pathway to an Integrated SKP-SECM System. *Electroanalysis* **24,** 239–245 (2012).

140. Maljusch, A., Senoez, C., Rohwerder, M. & Schuhmann, W. Combined high resolution Scanning Kelvin probe-Scanning electrochemical microscopy investigations for the visualization of local corrosion processes. *Electrochim. Acta* **82,** 339–348 (2012).

141. Maljusch, A., Schoenberger, B., Lindner, A., Stratmann, M., Rohwerder, M. & Schuhmann, W. Integrated Scanning Kelvin Probe-Scanning Electrochemical Microscope System: Development and First Applications. *Anal. Chem.* **83,** 6114–6120 (2011).

142. Eckhard, K. & Schuhmann, W. Localised visualisation of O-2 consumption and H2O2 formation by means of SECM for the characterisation of fuel cell catalyst activity. *Electrochim. Acta* **53,** 1164–1169 (2007).

143. Karnicka, K., Eckhard, K., Guschin, D. A., Stoica, L., Kulesza, P. J. & Schuhmann, W. Visualisation of the local bio-electrocatalytic activity in biofuel cell cathodes by means of redox competition scanning electrochemical microscopy (RC-SECM). *Electrochem. commun.* **9,** 1998–2002 (2007).

144. Nogala, W., Celebanska, A., Szot, K., Wittstock, G. & Opallo, M. Bioelectrocatalytic mediatorless dioxygen reduction at carbon ceramic electrodes modified with bilirubin oxidase. *Electrochim. Acta* **55,** 5719–5724 (2010).

145. Szot, K., Nogala, W., Niedziolka-Joensson, J., Joensson-Niedziolka, M., Marken, F., Rogalski, J., Kirchner, C. N., Wittstock, G. & Opallo, M. Hydrophilic carbon nanoparticle-laccase thin film electrode for mediatorless dioxygen reduction SECM activity mapping and application in zinc-dioxygen battery. *Electrochim. Acta* **54,** 4620–4625 (2009).

146. Nogala, W., Szot, K., Burchardt, M., Joensson-Niedziolka, M., Rogalski, J., Wittstock, G. & Opallo, M. Scanning electrochemical microscopy activity mapping of electrodes modified with laccase encapsulated in sol-gel processed matrix. *BIOELECTROCHEMISTRY* **79,** 101–107 (2010).

147. Chen, X. X., Eckhard, K., Zhou, M., Bron, M. & Schuhmann, W. Electrocatalytic Activity of Spots of Electrodeposited Noble-Metal Catalysts on Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon. *Anal. Chem.* **81,** 7597–7603 (2009).

148. Nagaiah, T. C., Schaefer, D., Schuhmann, W. & Dimcheva, N. Electrochemically Deposited Pd-Pt and Pd-Au Codeposits on Graphite Electrodes for Electrocatalytic H2O2 Reduction. *Anal. Chem.* **85,** 7897–7903 (2013).

149. Nagaiah, T. C., Maljusch, A., Chen, X., Bron, M. & Schuhmann, W. Visualization of the Local Catalytic Activity of Electrodeposited Pt-Ag Catalysts for Oxygen Reduction by means of SECM. *CHEMPHYSCHEM* **10,** 2711–2718 (2009).

150. Maljusch, A., Nagaiah, T. C., Schwamborn, S., Bron, M. & Schuhmann, W. Pt-Ag Catalysts as Cathode Material for Oxygen-Depolarized Electrodes in Hydrochloric Acid Electrolysis. *Anal. Chem.* **82,** 1890–1896 (2010).

151. Okunola, A. O., Nagaiah, T. C., Chen, X., Eckhard, K., Schuhmann, W. & Bron, M. Visualization of local electrocatalytic activity of metalloporphyrins towards oxygen reduction by means of redox competition scanning electrochemical microscopy (RC-SECM). *Electrochim. Acta* **54,** 4971–4978 (2009).

152. Schwamborn, S., Stoica, L., Chen, X., Xia, W., Kundu, S., Muhler, M. & Schuhmann, W. Patterned CNT Arrays for the Evaluation of Oxygen Reduction Activity by SECM. *CHEMPHYSCHEM* **11,** 74–

78 (2010).

153. Kundu, S., Nagaiah, T. C., Chen, X., Xia, W., Bron, M., Schuhmann, W. & Muhler, M. Synthesis of an improved hierarchical carbon-fiber composite as a catalyst support for platinum and its application in electrocatalysis. *Carbon N. Y.* **50,** 4534–4542 (2012).

154. Dobrzeniecka, A., Zeradjanin, A., Masa, J., Puschhof, A., Stroka, J., Kulesza, P. J. & Schuhmann, W. Application of SECM in tracing of hydrogen peroxide at multicomponent non-noble electrocatalyst films for the oxygen reduction reaction. *Catal. TODAY* **202,** 55–62 (2013).

155. Dobrzeniecka, A., Zeradjanin, A., Masa, J., Stroka, J., Goral, M., Schuhmann, W. & Kulesza, P. J. Scanning electrochemical microscopy for investigation of multicomponent bioelectrocatalytic films. in *BIOELECTROCATALYSIS* (ed. Minteer, S and Barton, S.) **35,** 33–44 (ELECTROCHEMICAL SOC INC, 2011).

156. Dobrzeniecka, A., Zeradjanin, A. R., Masa, J., Blicharska, M., Wintrich, D., Kulesza, P. J. & Schuhmann, W. Evaluation of kinetic constants on porous, non-noble catalyst layers for oxygen reduction-A comparative study between SECM and hydrodynamic methods. *Catal. TODAY* **262,** 74–81 (2016).

157. Seiffarth, G., Steimecke, M., Walther, T., Kuehhirt, M., Ruemmler, S. & Bron, M. Mixed Transition Metal Oxide Supported on Nitrogen Doped Carbon Nanotubes - a Simple Bifunctional Electrocatalyst Studied with Scanning Electrochemical Microscopy. *Electroanalysis* **28,** 2335–2345 (2016).

158. Kundu, S., Nagaiah, T. C., Xia, W., Wang, Y., Dommele, S. Van, Bitter, J. H., Santa, M., Grundmeier, G., Bron, M., Schuhmann, W. & Muhler, M. Electrocatalytic Activity and Stability of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes in the Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C* **113,** 14302–14310 (2009).

159. Ma, L., Zhou, H., Xin, S., Xiao, C., Li, F. & Ding, S. Characterization of local electrocatalytical activity of nanosheet-structured ZnCo2O4/carbon nanotubes composite for oxygen reduction reaction with scanning electrochemical microscopy. *Electrochim. Acta* **178,** 767–777 (2015).

160. Ma, L., Zhou, H., Sun, Y., Xin, S., Xiao, C., Kumatani, A., Matsue, T., Zhang, P., Ding, S. & Li, F. Nanosheet-structured NiCoO2/carbon nanotubes hybrid composite as a novel bifunctional oxygen electrocatalyst. *Electrochim. Acta* **252,** 338–349 (2017).

161. Tiwari, A., Singh, V., Mandal, D. & Nagaiah, T. C. Nitrogen containing carbon spheres as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction: Microelectrochemical investigation and visualization. *J. Mater. Chem. A* **5,** 20014–20023 (2017).

162. Tiwari, A., Singh, V. & Nagaiah, T. C. Tuning the MnWO4 morphology and its electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A* **6,** 2681–2692 (2018).

163. Xin, S., Liu, Z., Ma, L., Sun, Y., Xiao, C., Li, F. & Du, Y. Visualization of the electrocatalytic activity of three-dimensional MoSe2@reduced graphene oxide hybrid nanostructures for oxygen reduction reaction. *NANO Res.* **9,** 3795–3811 (2016).

164. Wain, A. J. Imaging size effects on the electrocatalytic activity of gold nanoparticles using scanning electrochemical microscopy. *Electrochim. Acta* **92,** 383–391 (2013).

165. Silva, S. M., Aguiar, L. F., Carvalho, R. M. S., Tanaka, A. A., Damos, F. S. & Luz, R. C. S. A glassy carbon electrode modified with an iron N4-macrocycle and reduced graphene oxide for voltammetric sensing of dissolved oxygen. *Microchim. ACTA* **183,** 1251–1259 (2016).

166. Bae, J. H., Brocenschi, R. F., Kisslinger, K., Xin, H. L. L. & Mirkin, M. V. Dissolution of Pt during Oxygen Reduction Reaction Produces Pt Nanoparticles. *Anal. Chem.* **89,** 12618–12621 (2017).

167. Percival, S. J., Dick, J. E. & Bard, A. J. Cathodically Dissolved Platinum Resulting from the O2 and H2O2 Reduction Reactions on Platinum Ultramicroelectrodes. *Anal. Chem.* **89,** 3087–3092 (2017).

168. Noël, J.-M., Latus, A., Lagrost, C., Volanschi, E. & Hapiot, P. Evidence for OH Radical Production during Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt Surfaces: Consequences and Application. *J. Am. Chem. Soc.* **134,** 2835–2841 (2012).

169. Minguzzi, A., Battistel, D., Rodriguez-Lopez, J., Vertova, A., Rondinini, S., Bard, A. J. & Daniele, S. Rapid Characterization of Oxygen-Evolving Electrocatalyst Spot Arrays by the Substrate Generation/Tip Collection Mode of Scanning Electrochemical Microscopy with Decreased O-2 Diffusion Layer Overlap. *J. Phys. Chem. C* **119,** 2941–2947 (2015).

170. Wang, Y., Laborda, E., Ward, K. R., Tschulik, K. & Compton, R. G. A kinetic study of oxygen reduction reaction and characterization on electrodeposited gold nanoparticles of diameter between 17 nm and 40 nm in 0.5 M sulfuric acid. *Nanoscale* **5,** 9699 (2013).

171. Gómez-Marín, A. M., Boronat, A. & Feliu, J. M. Electrocatalytic oxidation and reduction of H2O2 on Au single crystals. *Russ. J. Electrochem.* **53,** 1029–1041 (2017).

172. Das, T. N. Saturation Concentration of Dissolved O2 in Highly Acidic Aqueous Solutions of H2SO4. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44,** 1660–1664 (2005).

173. Aoki, K. & Osteryoung, J. Diffusion-controlled current at the stationary finite disk electrode : Theory. **122,** 19–35 (1981).

174. Salvador-Pascual, J. J., Citalán-Cigarroa, S. & Solorza-Feria, O. Kinetics of oxygen reduction reaction on nanosized Pd electrocatalyst in acid media. *J. Power Sources* **172,** 229–234 (2007).

175. Sun, T., Yu, Y., Zacher, B. J. & Mirkin, M. V. Scanning Electrochemical Microscopy of Individual Catalytic Nanoparticles. *Angew. Chemie-International Ed.* **53,** 14120–14123 (2014).

176. Liu, Y., Li, M., Zhang, F., Zhu, A. & Shi, G. Development of Au Disk Nanoelectrode Down to 3 nm in Radius for Detection of Dopamine Release from a Single Cell. *Anal. Chem.* **87,** 5531–5538 (2015).

177. Katemann, B. B., Schulte, A. & Schuhmann, W. Constant-distance mode scanning electrochemical microscopy. Part II: High-resolution SECM imaging employing Pt nanoelectrodes as miniaturized scanning probes. *Electroanalysis* **16,** 60–65 (2004).

178. Bergner, S., Palatzky, P., Wegener, J. & Matysik, F.-M. High-Resolution Imaging of Nanostructured Si/SiO2 Substrates and Cell Monolayers Using Scanning Electrochemical Microscopy. *Electroanalysis* **23,** 196–200 (2011).

179. Penner, R. M., Heben, M. J., Longin, T. L. & Lewis, N. S. Fabrication and Use of Nanometer-Sized Electrodes in Electrochemistry. *Science (80-.).* **250,** 1118–1121 (1990).

180. Mirkin, M. V, Fan, F.-R. F. & Bard, A. J. Scanning electrochemical Part 13. Evaluation microelectrodes microscopy size of the tip shapes of nanometer. *J. Electroanal. Chem.* **328,** 47–62 (1992).

181. Strein, T. G. & Ewing, A. G. Characterization of Submicron-Sized Carbon Electrodes Insulated

with a Phenol-Allylphenol Copolymer. *Anal. Chem.* **64,** 1368–1373 (1992).

182. Zhang, X. J., Zhang, W. M., Zhou, X. Y. & Ogorevc, B. Fabrication, characterization, and potential application of carbon fiber cone nanometer-size electrodes. *Anal. Chem.* **68,** 3338–3343 (1996).

183. Slevin, C. J., Gray, N. J., Macpherson, J. V, Webb, M. A. & Unwin, P. R. Fabrication and characterisation of nanometre-sized platinum electrodes for voltammetric analysis and imaging. *Electrochem. commun.* **1,** 282–288 (1999).

184. Gray, N. J. & Unwin, P. R. Simple procedure for the fabrication of silver/silver chloride potentiometric electrodes with micrometre and smaller dimensions: application to scanning electrochemical microscopy. *Analyst* **125,** 889–893 (2000).

185. Conyers, J. L. & White, H. S. Electrochemical characterization of electrodes with submicrometer dimensions. *Anal. Chem.* **72,** 4441–4446 (2000).

186. Sun, P., Zhang, Z. Q., Guo, J. D. & Shao, Y. H. Fabrication of nanometer-sized electrodes and tips for scanning electrochemical microscopy. *Anal. Chem.* **73,** 5346–5351 (2001).

187. Chen, S. L. & Kucernak, A. The voltammetric response of nanometer-sized carbon electrodes. *J. Phys. Chem. B* **106,** 9396–9404 (2002).

188. Chen, S. & Kucernak, A. Fabrication of carbon microelectrodes with an effective radius of 1 nm. *Electrochem. Commun.* **4,** 80–85 (2002).

189. Chen, J. Y. & Aoki, K. Overestimation of heterogeneous rate constants of hexacyanoferrate at nanometer-sized ultramicroelectrodes. *Electrochem. commun.* **4,** 24–29 (2002).

190. Woo, D. H., Kang, H. & Park, S. M. Fabrication of nanoscale gold disk electrodes using ultrashort pulse etching. *Anal. Chem.* **75,** 6732–6736 (2003).

191. Watkins, J. J., Chen, J. Y., White, H. S., Abruna, H. D., Maisonhaute, E. & Amatore, C. Zeptomole voltammetric detection and electron-transfer rate measurements using platinum electrodes of nanometer dimensions. *Anal. Chem.* **75,** 3962–3971 (2003).

192. Hrapovic, S. & Luong, J. H. T. Picoamperometric detection of glucose at ultrasmall platinum-based biosensors: Preparation and characterization. *Anal. Chem.* **75,** 3308–3315 (2003).

193. Qiao, Y., Chen, J., Guo, X. L., Cantrell, D., Ruoff, R. & Troy, J. Fabrication of nanoelectrodes for neurophysiology: cathodic electrophoretic paint insulation and focused ion beam milling. *Nanotechnology* **16,** 1598–1602 (2005).

194. Watkins, J. J., Zhang, B. & White, H. S. Electrochemistry at Nanometer-Scaled Electrodes. *J. Chem. Educ.* **82,** 712 (2005).

195. Watkins, J. J. & White, H. S. Ion-pairing kinetics investigated using nanometer-size Pt electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **582,** 57–63 (2005).

196. Konishi, H., Murata, Y., Kishida, M., Tomita, K., Motoyoshi, K., Kimura, T., Lee, J. G., Mori, H., Honda, S. I. & Katayama, M. Synthesis of an insulator-coated metal tip with a 50-nm-diameter conductive region at the apex. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **46,** 1821–1823 (2007).

197. Zhang, B., Galusha, J., Shiozawa, P. G., Wang, G., Bergren, A. J., Jones, R. M., White, R. J., Ervin, E. N., Cauley, C. C. & White, H. S. Bench-top method for fabricating glass-sealed nanodisk

electrodes, glass nanopore electrodes, and glass nanopore membranes of controlled size. *Anal. Chem.* **79,** 4778–4787 (2007).

198. Gao, N., Lin, X., Jia, W., Zhang, X. & Jin, W. A simple approach for fabrication of dual-disk electrodes with a nanometer-radius electrode and a micrometer-radius electrode. *Talanta* **73,** 589–593 (2007).

199. Lee, S. K., Yoon, Y. H. & Kang, H. Size-controlled fabrication of nanometer-sized gold electrodes with polystyrene coating. *Electrochem. commun.* **11,** 676–679 (2009).

200. Bonazza, H. L. & Fernández, J. L. An efficient method for fabrication of disk-shaped scanning electrochemical microscopy probes with small glass-sheath thicknesses. *J. Electroanal. Chem.* **650,** 75–81 (2010).

201. Shao, Y., Mirkin, M. V., Fish, G., Kokotov, S., Palanker, D. & Lewis, A. Nanometer-Sized Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.* **69,** 1627–1634 (1997).

202. Katemann, B. B. & Schuhmann, W. Fabrication and Characterization of Needle-Type Pt-Disk Nanoelectrodes. *Electroanalysis* **14,** 22–28 (2002).

203. Baltes, N., Thouin, L., Amatore, C. & Heinze, J. Imaging concentration profiles of redox-active species with nanometric amperometric probes: Effect of natural convection on transport at microdisk electrodes. *Angew. CHEMIE-INTERNATIONAL Ed.* **43,** 1431–1435 (2004).

204. Ufheil, J., Hess, C., Borgwarth, K. & Heinze, J. Nanostructuring and nanoanalysis by scanning electrochemical microscopy (SECM). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7,** 3185–3190 (2005).

205. Etienne, M., Anderson, E. C., Evans, S. R., Schuhmann, W. & Fritsch, I. Feedback-independent Pt nanoelectrodes for shear force-based constant-distance mode scanning electrochemical microscopy. *Anal. Chem.* **78,** 7317–7324 (2006).

206. Sun, P. & Mirkin, M. V. Kinetics of electron-transfer reactions at nanoelectrodes. *Anal. Chem.* **78,** 6526–6534 (2006).

207. Li, Y., Bergman, D. & Zhang, B. Preparation and Electrochemical Response of 1-3 nm Pt Disk Electrodes. *Anal. Chem.* **81,** 5496–5502 (2009).

208. Yang, C. & Sun, P. Fabrication and Characterization of a Dual Submicrometer-Sized Electrode. *Anal. Chem.* **81,** 7496–7500 (2009).

209. Velmurugan, J., Sun, P. & Mirkin, M. V. Scanning Electrochemical Microscopy with Gold Nanotips: The Effect of Electrode Material on Electron Transfer Rates. *J. Phys. Chem. C* **113,** 459–464 (2009).

210. Agyekum, I., Nimley, C., Yang, C. & Sun, P. Combination of Scanning Electron Microscopy in the Characterization of a Nanometer-Sized Electrode and Current Fluctuation Observed at a Nanometer-Sized Electrode. *J. Phys. Chem. C* **114,** 14970–14974 (2010).

211. Li, F., Hunt, B. & Sun, P. Voltammetric Response on a Puller-Made Nanometer-Sized Electrode. *Electroanalysis* **25,** 787–792 (2013).

212. Gökmeşe, E., Gökmeşe, F., Demir, T. & Arslan, H. Fabrication and Characterization of Laser Pulled Gold Nanoelectrodes. *Anal. Chem.* **129,** 2720 (2015).

213. Zhang, Y., Xu, S., Qian, Y., Yang, X. & Li, Y. Preparation, electrochemical responses and sensing

application of Au disk nanoelectrodes down to 5 nm. *RSC Adv.* **5,** 77248–77254 (2015).

214. Sun, P., Kitt, J., Tran, N., Dang, J., Saavedra, D. P., Hong, J., Wampler, R. & Anz, S. Voltammetry on a Nanometer-sized Electrode in Solution Containing Very Dilute Electroactive Species. *Electroanalysis* **28,** 1880–1884 (2016).

215. Yum, K., Cho, H. N., Hu, J. & Yu, M. F. Individual nanotube-based needle nanoprobes for electrochemical studies in picoliter microenvironments. *ACS Nano* **1,** 440–448 (2007).

216. Takahashi, Y., Shevchuk, A. I., Novak, P., Murakami, Y., Shiku, H., Korchev, Y. E. & Matsue, T. Simultaneous noncontact topography and electrochemical imaging by SECM/SICM featuring ion current feedback regulation. *J. Am. Chem. Soc.* **132,** 10118–10126 (2010).

217. Wang, F. F., Wang, W., He, X., Han, L., Zhou, J. Z., Tian, Z. Q., Tian, Z. W. & Zhan, D. Nanofabrication of the gold scanning probe for the STM-SECM coupling system with nanoscale spatial resolution. *Sci. China Chem.* **60,** 649–655 (2017).

218. Jena, B. K., Percival, S. J. & Zhang, B. Au Disk Nanoelectrode by Electrochemical Deposition in a Nanopore. *Anal. Chem.* **82,** 6737–6743 (2010).

219. Noël, J.-M., Velmurugan, J., Gökmeşe, E. & Mirkin, M. V. Fabrication, characterization, and chemical etching of Ag nanoelectrodes. *J. Solid State Electrochem.* **17,** 385–389 (2013).

220. Zoski, C. G. Ultramicroelectrodes: Design, fabrication, and characterization. *Electroanalysis* **14,** 1041–1051 (2002).

221. WONG, D. K. Y. & XU, L. Y. F. VOLTAMMETRIC STUDIES OF CARBON DISK ELECTRODES WITH SUBMICROMETER-SIZED STRUCTURAL DIAMETERS. *Anal. Chem.* **67,** 4086–4090 (1995).

222. Fish, G., Bouevitch, O., Kokotov, S., Lieberman, K., Palanker, D., Turovets, I. & Lewis, A. Ultrafast response micropipette-based submicrometer thermocouple. *Rev. Sci. Instrum.* **66,** 3300–3306 (1995).

223. Mezour, M. A., Morin, M. & Mauzeroll, J. Fabrication and characterization of laser pulled platinum microelectrodes with controlled geometry. *Anal. Chem.* **83,** 2378–2382 (2011).

224. Li, M. S. M., Filice, F. P. & Ding, Z. Scanning electrochemical microscopy imaging with laser-pulled probes. *J. Electroanal. Chem.* **781,** 126–135 (2016).

225. Ying, Y.-L., Ding, Z., Zhan, D. & Long, Y.-T. Advanced electroanalytical chemistry at nanoelectrodes. *Chem. Sci.* **8,** 3338–3348 (2017).

226. Wang, Y., Velmurugan, J. & Mirkin, M. V. Kinetics of Charge-Transfer Reactions at Nanoscopic Electrochemical Interfaces. *Isr. J. Chem.* **50,** 291–305 (2010).

227. Lefrou, C. A unified new analytical approximation for negative feedback currents with a microdisk SECM tip. *J. Electroanal. Chem.* **608,** 59–66 (2007).

228. Shao, Y. & Mirkin, M. V. Probing Ion Transfer at the Liquid / Liquid Interface by Scanning Electrochemical Microscopy (SECM). *J. Phys. Chem. B* **102,** 9915–9921 (1998).

229. Cornut, R. & Lefrou, C. New analytical approximation of feedback approach curves with a microdisk SECM tip and irreversible kinetic reaction at the substrate. *J. Electroanal. Chem.* **621,** 178–184 (2008).

230. Yang, H.-H. & McCreery, R. L. Elucidation of the Mechanism of Dioxygen Reduction on Metal-

Free Carbon Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **147,** 3420 (2000).

231. Banks, C. E., Davies, T. J., Wildgoose, G. G. & Compton, R. G. Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: Edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. *Chem. Commun.* 829–841 (2005). doi:10.1039/b413177k

232. Argoitia, A., Martin, H. B., Rozak, E. J., Landau, U. & Angus, J. C. Electrochemical Studies of Boron-doped Diamond Electrodes. *MRS Proc.* **416,** 349–354 (1995).

233. Pelskov, Y. V., Sakharova, A. Y., Krotova, M. D., Bouilov, L. L. & Spitsyn, B. V. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **228,** 19–27 (1987).

234. Szunerits, S. & Boukherroub, R. Investigation of the electrocatalytic activity of boron-doped diamond electrodes modified with palladium or gold nanoparticles for oxygen reduction reaction in basic medium. *COMPTES RENDUS Chim.* **11,** 1004–1009 (2008).

235. Luong, J. H. T., Male, K. B. & Glennon, J. D. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. *Analyst* **134,** 1965 (2009).

236. Rowley-Neale, S. J., Fearn, J. M., Brownson, D. A. C., Smith, G. C., Ji, X. & Banks, C. E. 2D molybdenum disulphide (2D-MoS2) modified electrodes explored towards the oxygen reduction reaction. *Nanoscale* **8,** 14767–14777 (2016).

237. Espinoza-Montero, P. J., Vasquez-Medrano, R., Ibanez, J. G. & Frontana-Uribe, B. A. Efficient Anodic Degradation of Phenol Paired to Improved Cathodic Production of H2O2 at BDD Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **160,** G3171–G3177 (2013).

238. Gara, M. & Compton, R. G. Activity of carbon electrodes towards oxygen reduction in acid: A comparative study. *NEW J. Chem.* **35,** 2647–2652 (2011).

239. Mahé, É., Bornoz, P., Briot, E., Chevalet, J., Comninellis, C. & Devilliers, D. A selective chemiluminescence detection method for reactive oxygen species involved in oxygen reduction reaction on electrocatalytic materials. *Electrochim. Acta* **102,** 259–273 (2013).

240. Szunerits, S., Manesse, M., Actis, P., Marcus, B., Denuault, G., Jama, C. & Boukherroub, R. Influence of the surface termination of boron-doped diamond electrodes on oxygen reduction in basic medium. *Electrochem. SOLID STATE Lett.* **10,** G43–G46 (2007).

241. Dilimon, V. S., Narayanan, N. S. V. & Sampath, S. Electrochemical reduction of oxygen on gold and boron-doped diamond electrodes in ambient temperature, molten acetamide-urea-ammonium nitrate eutectic melt. *Electrochim. Acta* **55,** 5930–5937 (2010).

242. Barjon, J., Habka, N., Mer, C., Jomard, F., Chevallier, J. & Bergonzo, P. Resistivity of boron doped diamond. *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* **3,** 202–204 (2009).

243. Tan, S., Lazenby, R. A., Bano, K., Zhang, J., Bond, A. M., Macpherson, J. V & Unwin, P. R. Comparison of fast electron transfer kinetics at platinum, gold, glassy carbon and diamond electrodes using Fourier-transformed AC voltammetry and scanning electrochemical microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19,** 8726–8734 (2017).

244. Wang, S. & Swain, G. M. Spatially heterogeneous electrical and electrochemical properties of hydrogen-terminated boron-doped nanocrystalline diamond thin film deposited from an argon-rich CH4/H-2/Ar/B2H6 source gas mixture. *J. Phys. Chem. C* **111,** 3986–3995 (2007).

245. Kranz, C. Diamond as Advanced Material for Scanning Probe Microscopy Tips. *Electroanalysis* **28,** 35–45 (2016).

246. Weng, Y. C., Fan, F. R. F. & Bard, A. J. Combinatorial biomimetics. Optimization of a composition of copper(II) poly-L-histidine complex as an electrocatalyst for O-2 reduction by scanning electrochemical microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **127,** 17576–17577 (2005).

247. Nebel, M., Erichsen, T. & Schuhmann, W. Constant-distance mode SECM as a tool to visualize local electrocatalytic activity of oxygen reduction catalysts. *BEILSTEIN J. Nanotechnol.* **5,** 141–151 (2014).

248. Wittstock, G., Emons, H., Kummer, M., Kirchhoff, J. R. & Heineman, W. R. Application of scanning electrochemical microscopy and scanning electron microscopy for the characterization of carbon-spray modified electrodes. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **348,** 712–718 (1994).

249. Lagrini, A., Charvet, S., Benlahsen, M., Cachet, H. & Deslouis, C. On the relation between microstructure and electrochemical reactivity of sputtered amorphous carbon nitride electrodes. *Diam. Relat. Mater.* **16,** 1378–1382 (2007).

250. Liu, B., Girault, H. H., Costa Bassetto, V., Xiao, J., Oveisi, E., Amstutz, V. & Lesch, A. Rapid inkjet printing of high catalytic activity Co3O4/N-rGO layers for oxygen reduction reaction. *"Applied Catal. A, Gen.* (2018). doi:10.1016/j.apcata.2018.06.026

251. Morozan, A., Jegou, P., Jousselme, B. & Palacin, S. Electrochemical performance of annealed cobalt-benzotriazole/CNTs catalysts towards the oxygen reduction reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13,** 21600–21607 (2011).

252. Antolini, E., Giorgi, L., Pozio, A. & Passalacqua, E. Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC. *J. Power Sources* **77,** 136–142 (1999).

253. Löffler, T., Wilde, P., Öhl, D., Chen, Y. T., Tschulik, K. & Schuhmann, W. Evaluation of the intrinsic catalytic activity of nanoparticles without prior knowledge of the mass loading. *Faraday Discuss.* **210,** 317–332 (2018).

254. Morozan, A., Jégou, P., Jousselme, B. & Palacin, S. Electrochemical performance of annealed cobalt–benzotriazole/CNTs catalysts towards the oxygen reduction reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13,** 21600 (2011).

Annexes

Annexe 1 : Appareils et Techniques d'analyses

AFM

Les images AFM ont été obtenues en mode « Tapping » avec un AFM commercial (Molecular Imaging PicoSPMLe) contrôlé via le programme « PicoScan 2100 » (Scientec, France) placé dans une boite acoustique sur une table flottante anti-vibration. Les données ont été traitées avec le logiciel Gwyddion.

MEB

Les images MEB ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage Hitachi S-4500.

SECM

Le SECM commercial est composé de la station de pilotage M470 et du potentiostat SP-300 de chez BioLogic. Le SECM a été placé dans une cage de Faraday et une table flottante anti-vibration pour limiter les interactions extérieures avec les expériences.

La cellule électrochimique et la pince tenant la sonde ont été modifié pour répondre aux besoins de ce projet (voir Figure 74).

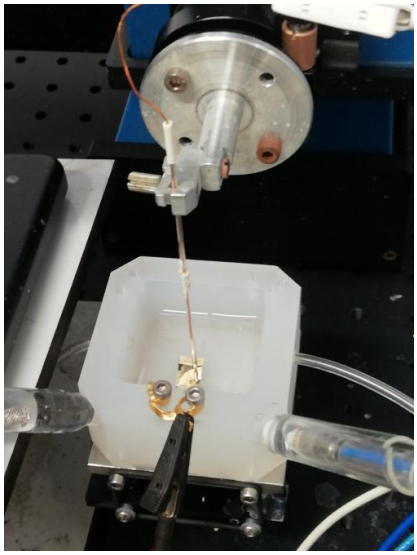

Figure 74. Photo de la cellule électrochimique et de la pince pour la sonde.

La contre-électrode et l'électrode de référence sont disposées dans des gardes munies de frittés pour éviter toutes contamination entre ces électrodes et les expériences.

XPS

Les données XPS ont été obtenues en utilisant un « Axis Ultra DLD » (Kratos Analytical) sous ultra vide (< 10^{-8} Torr), utilisant une source monochromatique Al Kα de rayons X (1486,6 eV). Les spectres XPS sont analysés avec le logiciel CasaXPS. Avant et après chaque mesure, le pic Au 4f7/2 est mesuré sur un échantillon d'or pur pour recalibrer les énergies. Pour la quantification, les facteurs de sensibilités fournis par le fournisseur ont été utilisés.

Annexe 2 : Fabrication de sondes d'or

Les sondes d'or sont fabriquées en utilisant une étireuse laser commerciale, P-2000 de chez Sutter Instrument. Trois étapes sont nécessaires pour fabriquer les sondes d'or.

Une première étape diminue le diamètre interne du capillaire à l'aide de l'étireuse laser : HEAT = 380, FIL = 4, VEL = 15, DEL = 120, PUL = 0. Trois séquences de chauffage-étirage sont nécessaires pour cette première étape.

Une deuxième étape consiste à placer le fil d'or de 25 µm de diamètre (GoodFellow, AU005120, pureté : 99,99%) et le sceller. L'air est pompé au sein du capillaire pour éviter la présence de bulles d'air entre le fil d'or et le verre. Le laser seul est utilisé en bloquant l'étireuse pour ne pas rompre le capillaire. HEAT et FIL sont respectivement mis à 315 et 4. Le laser va chauffer l'ensemble pendant 60 secondes.

La dernière étape étire l'ensemble pour former deux sondes. Pour obtenir des électrodes nanométriques, le programme utilisé est HEAT = 440, FIL = 4, VEL = 32, DEL = 190, PUL = 50. Le paramètre de PUL est modifié pour influencer sur la taille et la forme de la sonde.

Le contact électrochimique entre la sonde et le potentiostat se fait avec un fil de cuivre.

Les sondes d'or sont polies à l'aide d'une polisseuse commerciale, BV-10, de chez Sutter Instrument. Le disque abrasif en diamant commercial utilisé est modifié en fonction de la taille de la sonde à polir (104D ou 104E chez Sutter Instrument).

Annexe 3 : Fabrication de substrats d'or

Les substrats d'or sont obtenus en évaporant sous vide dans un Balzers BAK 600 du chrome (servant de couche d'accroche pour l'or) et de l'or pur (99,99%, Williams Advanced Materials) à température ambiante sur des « wafers » de silicium de 2 pouces de diamètre. Avant évaporation, les wafers de silicium sont rincés dans l'eau, l'éthanol, l'acétone et l'isopropanol successivement pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons. L'épaisseur déposée est contrôlée in-situ grâce à une microbalance à quartz.

Annexe 4 : Dépôt de catalyseurs

Dispersion de catalyseurs

Les différents catalyseurs sont dispersés dans une cellule de sonication de type « cup horn » couplée à un Vibra-Cell (VCX 130 PB de chez Sonics Materials) pour les volumes inférieurs à 10 mL et dans un bain à ultrason (VWR) pour les volumes supérieurs à 20 mL.

Pour chaque catalyseur, 20 mg sont dispersés dans un mélange éthanol/eau (750 µL / 250 µL) avec 5% en masse (du catalyseur) de Nafion (D-520 5% w/w dans l'eau et l'isopropanol d'Alfa Aesar). La solution est soumise à 30 minutes d'ultrasons dans la cellule « cup horn ». Le volume total est augmenté avec une solution éthanol/eau (1 :3) à 2, 5, 10, 20, 50, 100 et 200 mL. Pour chaque augmentation du volume, la solution est remise sous ultrasons pendant 30 minutes.

Pulvérisation de catalyseurs

Les solutions de catalyseurs sont déposées en utilisant l'appareil commercial ExactaCoat de chez Sono-Tek. Le dispositif est nettoyé à l'éthanol avant et après chaque utilisation de catalyseur.

Les paramètres contrôlés par le Sono-Tek sont la surface du dépôt (9 cm^2), la distance entre le pulvérisateur et le substrat (3cm), le débit de la pulvérisation (0,25 mL/min), la température du substrat (80°C) et le volume déposé (0,1 mL/passage). Un passage correspond à un passage dans les 4 directions pour un dépôt le plus homogène possible.

Les masques utilisés pour le dépôt de catalyseur sont fabriqués par MicroLaser Technology. Le masque est déposé sur le substrat et bloqué à l'aide de poids. Les différents orifices du masque sont obstrués en fonction de la masse de catalyseur ou du type de catalyseur à déposer sur un même substrat.

Une plateforme de dépôt est en cours de fabrication pour simplifier la mise en place et limiter les erreurs expérimentales.

Annexe 5 : Composition élémentaire de Co/N et Co/N/NTC

Le catalyseur à base de Co/N ainsi que celui à base de Co/N/NTC ont été étudiés par XPS pour identifier leur composition élémentaire. Les spectres XPS pour les pics du carbone, du cobalt, de l'oxygène et de l'azote sont présentés ci-dessous.

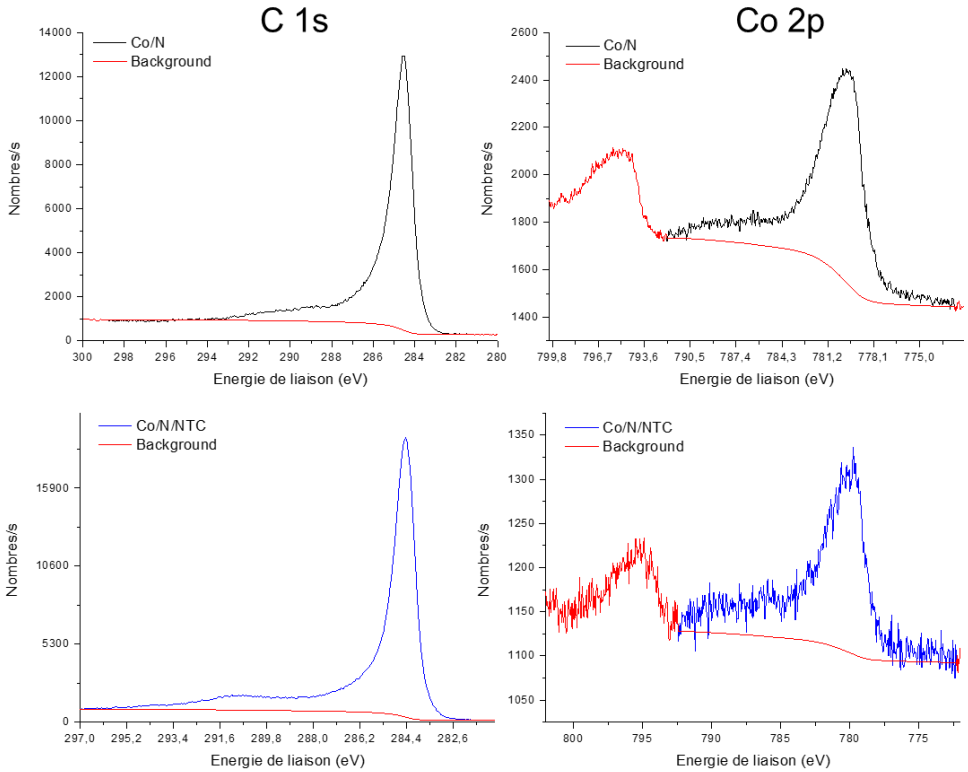

Figure 75. Spectres XPS pour Co/N et Co/N/NTC pour les pics du carbone et du cobalt.

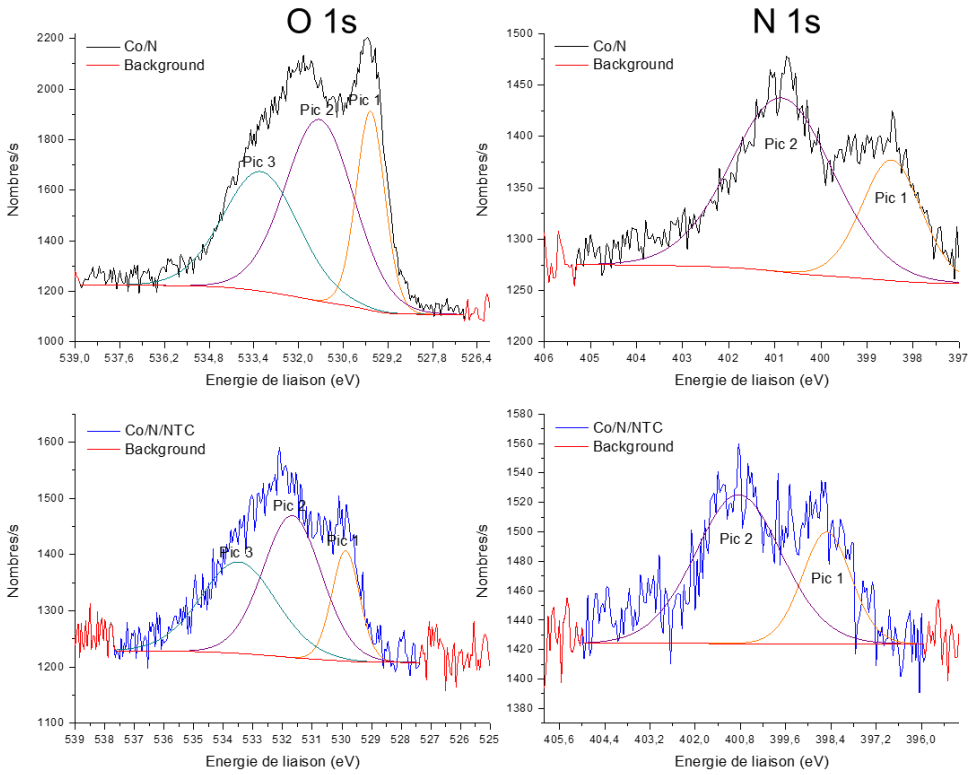

Figure 76. Spectres XPS pour Co/N et Co/N/NTC pour les pics de l'oxygène et de l'azote.

Une allure similaire s'observe pour les deux catalyseurs. L'intensité des pics pour les autres éléments que le carbone est plus élevé pour Co/N que pour Co/N/NTC. Le carbone est l'élément majoritaire pour les deux catalyseurs.

Chaque pic représente un environnement atomique pour le type d'atome ciblé. Par exemple, dans le cas du cobalt, un pic s'observe (doublet causé par l'orbitale 2p en 2p 1/2 et 2p 3/2) tandis que trois pics et deux pics distincts s'observent respectivement pour l'oxygène et l'azote. Les spectres étant bruités, l'étude XPS est une approximation des différents environnements atomiques présents dans ces deux matériaux. Le but premier est de comparer les deux matériaux et non pas de mettre en évidence les différentes fonctions.

Les pourcentages atomiques des différents éléments pour les pics de Co/N et Co/N/NTC présentés Figure 75 et Figure 76 sont mis en vis-à-vis Figure 77.

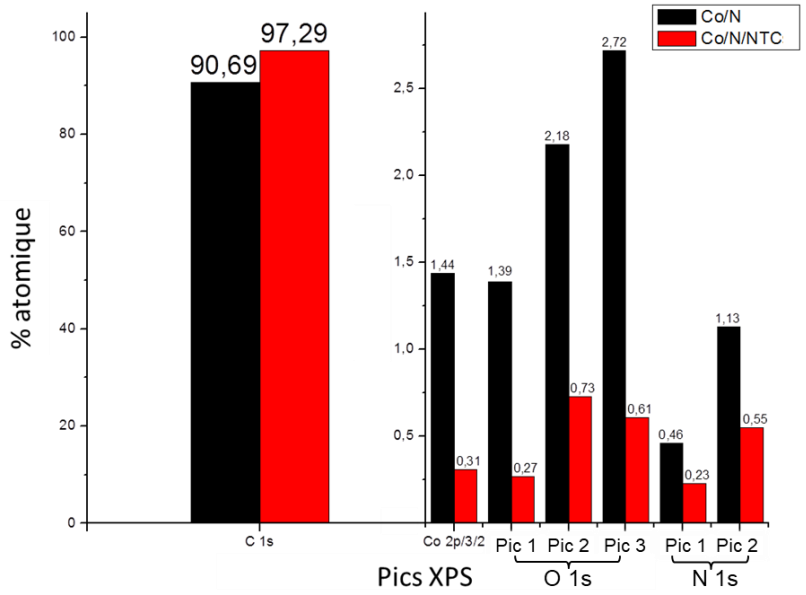

Figure 77. Graphique des pourcentages atomiques de chaque élément présent dans Co/N et Co/N/NTC mesuré grâce aux spectres XPS

La quantité de carbone calculée est plus élevée pour le matériau Co/N/NTC ce qui est logique en partant du principe que les NTCs sont composés majoritairement de carbone. Le pic Co 2p 3/2 et le pic 1 de O 1s ont un pourcentage atomique similaire que ce soit pour Co/N ou Co/N/NTCs. Cette observation amène la supposition d'une liaison Co-O majoritaire pour les atomes de cobalt et qu'elle est similaire pour Co/N et Co/N/NTCs. Les proportions en azote pour les deux environnements atomiques et les deux matériaux présentent un ratio 1 :2 entre le pic 1 et le pic 2 que ce soit pour Co/N ou Co/N/NTCs. Les environnements atomiques des azotes dans les deux matériaux semblent similaires. Dans le cas des deux derniers types d'environnement atomique pour l'oxygène, une différence s'observe entre Co/N et Co/N/NTCs. Le pic 2 est majoritaire dans Co/N/NTCs, tandis que le pic 3 est majoritaire dans Co/N. Dans les deux cas le pic 1 est minoritaire comparativement au pic 2 et 3 d'O 1s.

Pic	Co 2p 3/2	O 1s (1)	O 1s (2)	O 1s (3)	N 1s (1)	N 1s (2)
Energie de liaison (eV)	779,7 (±0,1)	529,8 (±0,1)	531,5 (±0,3)	533,2 (±0,3)	398,5 (±0,1)	400,8 (±0,1)
FWHM (eV)	3 (±0,3)	1,1 (±0,05)	2,3 (±0,05)	3 (±0,01)	1,53 (±0,01)	2,65 (±0,1)
Energie de liaison (eV)	779,3[1,2]	529-530[2]	531,5-532[3]	533[3]	397-399,5[4,5]	400,2-400,9[4,5]
Environnement atomique	Co_xO_y	Co_xO_y	C-O	C=O	Pyridinique	Pyrrolique

Tableau 6. Comparaison des résultats XPS obtenus pour Co/N et Co/N/NTCS avec les données de la littérature.

En comparant les résultats XPS avec la littérature (Tableau 6), il est possible d'attribuer les pics observés à des environnements chimiques connus pour ces énergies de liaison. Cela indique la présence de ces environnements atomiques mais l'interprétation de ces spectres n'exclue pas pour autant d'autres environnements atomiques à cause du signal bruité des spectres Figure 75 et Figure 76.

Le pic de Co 2p 3/2 a une énergie de liaison moyenne pour les deux matériaux de 779,7 eV ce qui correspond d'après la littérature à des oxydes de cobalt. L'allure du pic suggère une composition de Co^{2+} et Co^{3+} [2] qui correspond à Co_3O_4 comme proposé pour d'autres matériaux électrocatalytiques composés de cobalt [1]. Le premier pic pour l'oxygène a une énergie de liaison moyenne de 529,8 eV. Pour des énergies de liaison vers 529-530 eV, l'environnement atomique correspondant est celui d'oxydes métalliques. Les pics 2 et 3 de l'oxygène sont des pics dont les énergies de liaisons correspondent respectivement à des liaisons C-O et C=O mais à cela vient se rajouter la pollution provenant de l'oxygène adsorbé et rendant l'interprétation des pics de l'oxygène compliquée. Les pics pour N 1s sont compliqués à déconvoluer car le bruit est important mais aussi beaucoup d'environnements atomiques sont possibles. Les deux pics principaux sont cependant facilement

[1] Kundu, S., et al., *Electrocatalytic Activity and Stability of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes in the Oxygen Reduction Reaction.* The Journal of Physical Chemistry C, **113**(32), 14302-14310, (2009).

[2] Garg, N., et al., *Electrochemical and magnetic properties of nanostructured CoMn2O4 and Co2MnO4.* Rsc Advances, **5**(103), 84988-84998, (2015).

[3] https://xpssimplified.com/elements/oxygen.php

[4] Jaouen, F., et al., *Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction.* ACS Applied Materials & Interfaces, **1**(8), 1623-1639, (2009).

[5] Artyushkova, K., et al., *Density functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogen-containing graphene-like structures.* Chemical Communications, **49**(25), 2539-2541, (2013).

observés avec des énergies de liaison respectives de 398,5 et 400,8 eV correspondant à des azotes pyridiniques et pyrroliques selon la littérature [4].

L'étude XPS de ces deux matériaux permet de mettre en évidence les différences chimiques entre ceux-ci. Les NTCs ont dilués la présence en surface des atomes autres que le carbone. Les environnements atomiques présents dans les deux matériaux sont identiques excepté pour les liaisons carbone-oxygène. Le point important amené par l'XPS est la diminution du pourcentage atomique des atomes autres que le carbone et par conséquent une diminution des constituants estimés selon la littérature comme étant influençant sur l'ORR [6].

L'étude de ces deux matériaux par RC-SECM a montré une meilleure activité pour le matériau Co/N/NTC. Ces différentes informations montrent que l'activité électrocatalytique est améliorée par l'ajout des NTCs dans le cas de Co/N.

[6] Morozan, A., et al., *Electrochemical performance of annealed cobalt-benzotriazole/CNTs catalysts towards the oxygen reduction reaction.* Physical Chemistry Chemical Physics, **13**(48), p. 21600-21607, (2011).

Annexe 6 : Etudes électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une configuration à 4 électrodes : deux électrodes de travail (sonde et substrat), une électrode de référence (électrode au calomel saturée) et une contre électrode (Platine). La contre-électrode et la référence sont placées dans des gardes pour éviter toutes contaminations avec la solution étudiée. La solution utilisée, sauf contre-indication, est de l'acide sulfurique (99,999% Sigma-Aldrich) dilué à 0,1 M dans de l'eau MilliQ. La solution présente dans les gardes est de l'acide sulfurique 0,1 M renouvelée tous les deux jours. Toutes les expériences sont effectuées à température ambiante.

Diffusion hémisphérique et état stationnaire

L'utilisation de micro- ou nanoélectrodes influence différents paramètres : faible chute ohmique, faible courant capacitif et important flux de matières. La faible taille de l'électrode va impacter sur la diffusion des espèces.

Dans le cas d'une macro-électrode, le transport de matière par diffusion est planaire. Pour une microélectrode, la diffusion est hémisphérique (Figure 78).

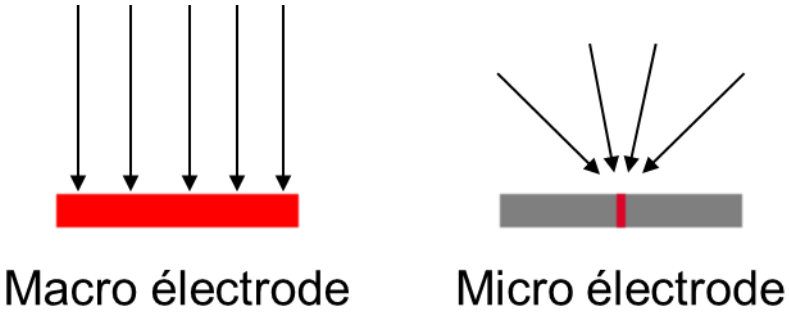

Figure 78. Schéma du transport de masse par diffusion sur une macro-électrode et sur une microélectrode.

Une voltammétrie cyclique effectuée avec une microélectrode pour étudier un médiateur rédox (exemple, le Ferrocène) montrera une allure sigmoïdale qui est caractéristique d'un courant stationnaire. Ceci revient à dire que la couche de diffusion est indépendante du temps. Le courant mesuré est alors dépendant uniquement de la microélectrode, du couple redox et de la solution.

Cartographie RC-SECM

Une cartographie RC-SECM met en évidence les modifications de courant à la sonde du au dépôt de catalyseur. Cela correspond à étudier la modification locale de l'activité électrocatalytique du dépôt.

La sonde balaye en X et en Y à hauteur constante au-dessus de la zone d'intérêt. La hauteur est préalablement définie en effectuant une courbe d'approche et en vérifiant la parallaxe entre la sonde et le substrat. Cette hauteur varie en fonction de la taille de la sonde, du dépôt et de la zone à étudier. Le balayage de la sonde est automatisé à l'aide d'un programme écrit en langage AutoIt.

Coupe d'activité de catalyseur par RC-SECM

Contrairement à la cartographie RC-SECM, la coupe d'activité est l'étude en Z de l'influence du dépôt au sein de la solution. Une courbe d'approche définit préalablement le Z_0. Des balayages dans une direction (X ou Y) sont effectués à une hauteur Z_{min} qui correspond à la distance minimum pour éviter un contact physique entre la sonde et le dépôt. Après chaque balayage, le Z est augmenté et l'opération est recommencée.

Mesure de l'activité d'un dépôt de catalyseur

Les mesures d'activité présentés dans ce manuscrit sont effectuées à vitesse et hauteur constante (20 µm/s et 10 µm). Une première étape de positionnement se fait à l'aide d'une cartographie RC-SECM. Le centre des dépôts est identifié en effectuant des balayages au niveau du dépôt pour repérer la zone la plus active.

L'activité est mesurée par RC-SECM au centre des dépôts en polarisant le substrat à différents potentiels. Le courant mesuré est normalisé par le courant mesuré à la sonde à une distance du centre du dépôt équivalente à 3 fois la taille du dépôt.

Titre : Méthode pour l'analyse de l'activité de la réduction de l'oxygène de catalyseurs sans métaux nobles par microscopie électrochimique

Mots clés : sciences des matériaux, électrocatalyse, microscopie électrochimique à balayage, analyse de surface, nanosciences

Résumé : La synthèse de catalyseurs sans métaux nobles est une voie prometteuse pour rendre accessible à l'échelle mondiale les piles à combustible. L'analyse électrochimique de ces matériaux n'est pas aisée que ce soit pour comparer les propriétés électrocatalytiques ou pour comprendre le fonctionnement de ces catalyseurs. Ceci provient du fait que la communauté scientifique évalue les performances catalytiques à l'échelle du matériau, donc sur un très grand nombre d'objets dont la réponse est moyennée.
Les travaux présentés dans ce mémoire ont mis en place une méthode d'analyse de l'activité électrocatalytique de matériaux sans métaux nobles pour la réduction de l'oxygène en milieu acide par microscopie électrochimique à balayage.
Cette approche permet d'étudier aussi bien macroscopiquement que microscopiquement les catalyseurs et d'étudier simultanément plusieurs catalyseurs, ce qui rend plus fiable la comparaison des résultats.
Le dispositif présenté dans ce travail a permis de comparer différents catalyseurs avec des compositions proches ainsi que d'étudier l'influence de différents paramètres sur un catalyseur : le chargement, la surface, la masse déposée et la quantité de Nafion ajoutée. Il a aussi été montré qu'il était possible d'étudier la stabilité des catalyseurs via ce dispositif.
Ces différents résultats suggèrent que la méthode mise en place est polyvalente et permettra de nombreuses autres études.

Title : Method to analyze the oxygen reduction reaction activity of noble metal-free catalysts by electrochemical microscopy

Keywords : material sciences, electrocatalysis, Scanning ElectroChemical Microscopy, electrochemistry, surface analysis, nanosciences

Abstract : The decrease of fuel cells cost is necessary to provide a worldwide access to the technology. Synthesis of noble metal-free catalysts is a promising way to achieve this goal. The electrochemical analysis of these materials is however not easy either to compare the electrocatalytic properties or to understand the performances of these catalysts. The scientific community generally studies catalysts at a macroscale, where the recorded response is averaged on a very large number of catalytic objects.
The works presented here shows the setup of a method to analyze the electrocatalytic activity of noble metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction in acidic media by scanning electrochemical microscopy.
This method brings several advantages such as the possibility to study and compare multiple catalysts on the same sample at a macro- or a microscale.
The comparison of several catalysts with this setup is then. A catalyst has been studied under various conditions of: loading, surface area, weight of catalyst and quantity of additives such as Nafion. The investigation of the material stability is also illustrated.
These results suggest large range of application of the technique and many possibilities in the future are now open to investigated noble metal-free electrocatalytic materials.