



Etude de la réaction de réduction électrocatalytique de l'oxygène par microscopie électrochimique à balayage

Sophie Juillard

► To cite this version:

Sophie Juillard. Etude de la réaction de réduction électrocatalytique de l'oxygène par microscopie électrochimique à balayage. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS022 . tel-03681695

HAL Id: tel-03681695

<https://theses.hal.science/tel-03681695>

Submitted on 30 May 2022

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.



Sorbonne Université

Ecole doctorale 388

Chimie Physique et Chimie Analytique

Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), UMR8235

Etude de la réaction de réduction électrocatalytique de l'oxygène par microscopie électrochimique à balayage

Thèse de doctorat de Chimie Physique

Par Sophie Juillard

Dirigée par Carlos M. Sánchez Sánchez

Pour une soutenance publique prévue le 18 Janvier 2021

Devant un jury composé de :

M. Fethi BEDIOUI	Directeur de Recherche CNRS, Chimie ParisTech-PSL	Rapporteur
Mme Neus VILA	Maitre de Conférences - HDR, Université de Lorraine	Rapporteure
Mme Guylène COSTENTIN	Directrice de Recherche, Sorbonne Université	Examinatrice
M. Carlos SANCHEZ-SANCHEZ	Chargé de Recherche - HDR, CNRS	Directeur de thèse
M. Vincent VIVIER	Directeur de Recherche, CNRS	Co-encadrant

Etude de la réaction de réduction électrocatalytique de l'oxygène par microscopie électrochimique à balayage

Sophie Juillard

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de Sorbonne Université sous l'encadrement de Mr Carlos SANCHEZ-SANCHEZ.

Je remercie avant tout Carlos Sanchez Sanchez, mon encadrant pour sa patience, son écoute, ses conseils et sa grande humanité. Il a su m'accompagner durant ces trois années malgré nos différences. Je remercie aussi Lin Zhang qui a partagé avec moi ces trois années de doutes, de découvertes et de travail dans les bons comme les moins bons moments. Merci pour tout ce que vous m'avez offert et tout ce que nous avons partagé. Merci également à Vincent Vivier qui a été présent pour répondre à mes questions, même les moins pertinentes, avec bienveillance.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire pour l'ambiance de travail conviviale mais sérieuse qui a été notre quotidien. Ça a été un plaisir de passer ces trois années à vos côtés. Je pense particulièrement à Isabelle et à son énergie contagieuse, Omar qui a toujours eu un mot gentil en début de journée et Cyril toujours prêt à donner un sourire et discuter de randonnées. Francoise Pillier pour son aide avec les mesures MEB-EDS et nos discussions sur l'actualité. Damien et Daniel pour leur aide en informatique et en électronique et Axel qui m'a fait croire que tout est bricolable. Je remercie bien sur tous ceux que j'ai moins côtoyés mais qui ont sans aucun doute participé à cet environnement dynamique et sûr.

Je pense également à l'ensemble du personnel non permanent, à commencer par ceux qui sont partis au cours de ma thèse : Thomas dont les conseils m'ont souvent rassurée ; mes « p'tites meufs » Guillaume et David (nos repas me manquent...) ; Nesrine et Antoine avec qui j'ai découvert les joies de l'enseignement et tous les autres. Et puis ceux qui seront encore là après moi et qui m'ont accompagnés ces derniers mois à commencer par Gabriel : au cours de ces 3 années j'ai appris à te connaître et j'ai découvert quelqu'un de passionnant, extrêmement cultivé et juste assez bavard pour le faire partager ! Merci pour tout ce que vous m'avez apporté, toi, les aristochats et les autres que je remercie également : Alice, Constance, Aja, Antonin, Zak... (nos débats, pauses cafés, cours de chorale et apéros me manquent déjà !). Je remercie enfin Inès qui a toujours été présente et attentive aux autres, ne change rien.

Je remercie particulièrement Oumaïma Garbhi et Hubert Perrot ainsi que l'ensemble des chercheurs du laboratoire pour leurs conseils et leurs idées.

Je remercie le Laboratoire Réactivité de Surface (LRS) et plus particulièrement Guylène Costentin d'avoir mis à ma disposition leur four tubulaire et m'avoir guidée dans son utilisation en étant toujours disponible pour répondre à mes interrogations. Ma thèse a également bénéficié d'un partenariat avec l'université

pontificale du Chili à travers le programme ECOS et d'un échange de 2 mois au sein du laboratoire de Mr Javier RECIO que je remercie pour cette opportunité.

Je remercie enfin les membres du laboratoire Itodys que j'ai régulièrement croisés aux « Apéro scientifiques » du vendredi, merci pour ces beaux moments partagés et nos échanges d'idées. Une pensée particulière à Giorgio qui sait être un rayon de soleil réconfortant dans les journées les moins lumineuses.

Pour finir je tiens à remercier tous mes proches qui m'ont accompagnée et soutenue de près ou de loin durant cette période. Ma famille qui a su me supporter tout en me laissant mon espace. Mes parents qui m'ont soutenue à chaque instant et qui ont su me pardonner de les appeler moins souvent. Mes frères et sœurs qui ont su être attentifs malgré ma distance. Merci pour votre sollicitude discrète, vos inquiétudes justifiées ou non et votre présence, toujours.

Je remercie Gaspard mon colocataire qui a supporté toutes mes humeurs, mon stress, mes énervements et mes réveils avec tolérance, et même un petit sourire à l'occasion, pour dédramatiser. Merci aussi pour les bon petits plats que tu as souvent su me préparer quand je rentrais tard du travail. A mes amies de toujours : Camille, Maëva, Inès, Delphine, Ariane et Lucie qui ont su me changer les idées mais aussi me motiver, merci d'être là même de très loin. Une pensée également pour la « Werse Team », une équipe de rêve pour s'évader en toutes circonstances.

Je souhaite enfin remercier Laure Fillaud, qui a été bien plus qu'une collègue de travail au cours de ces trois années et dont le soutien et les conseils m'ont été capitaux. Quelques phrases ne sauraient exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude, heureusement certaines choses se passent de mots.

Il faut du courage pour douter de ce que l'on croit et encore davantage pour imaginer ce qu'on ignore.

Papa

A Santiago, mon Petit Prince...

Table des matières

Résumé.....	6
Mots clés	8
Abréviations	10
Chapitre I Contexte et état de l'art	14
I.1 Généralités	19
I.1.1 Les PEMFCs.....	19
I.1.1.1 Historique	19
I.1.1.2 Structure et composants	20
I.1.1.3 Principe de fonctionnement	22
I.1.1.4 Limitations	23
I.1.2 Notions d'électrochimie	25
I.1.2.1 Lois électrochimiques	25
I.1.2.2 Considérations thermodynamiques	28
I.2 La réaction de réduction du dioxygène.....	31
I.2.1 La réaction de réduction du dioxygène en milieu acide.....	31
I.2.1.1 Mécanismes réactionnels	32
I.2.1.2 Cinétique de l'ORR à la surface d'une électrode	33
I.2.2 Les catalyseurs de la réaction de réduction de l'oxygène	35
I.2.2.1 Les métaux nobles	36
I.2.2.2 Le mélange PdCo	38
I.3 Microscopie électrochimique à balayage (SECM).....	39
I.3.1 Les Ultramicroélectrodes (UME)	40
I.3.2 Modes d'utilisation.....	42
I.3.2.1 Mode feedback	42
I.3.2.2 Mode Tip Generation/Substrate collection (TG/SC)	45
I.3.2.3 Mode Micropipette Delivery/Substrate Collection (MD/SC) et Pumped-MD/SC.....	47
Chapitre II Méthodes expérimentales	53
II.1 Produits et appareillages	53
II.1.1 Produits chimiques	53
II.1.2 Appareillage	55

II.2	Préparation des différents électrocatalyseurs étudiés	57
II.2.1	Dépôt des sels métalliques précurseurs du mélange	58
II.2.2	Traitement de réduction en four tubulaire	61
II.2.3	Passivation du cobalt par oxydation électrochimique sélective appliquée aux électrocatalyseurs Pd:Co	63
II.3	Caractérisations des électrocatalyseurs.....	64
II.3.1	Microscope optique métallographique	64
II.3.2	Microscope électronique à balayage (MEB-EDS)	64
II.3.3	Méthodes électrochimiques	66
II.4	Fabrication des micropipettes pour SECM	66
II.5	Microscopie électrochimique à balayage (SECM)	67
II.5.1	Régulation de l'inclinaison des substrats	68
II.5.2	Courbes d'approche sonde-substrat	70
II.5.2.1	Courbes d'approches positives et négatives : Médiateur Ferrocène méthanol	70
II.5.2.2	Approche micropipette-substrat	72
II.5.3	Divers modes d'imagerie du microscope électrochimique à balayage	72
II.5.3.1	Mode feedback positif avec le couple H^+/H_2 pour étudier la réaction d'oxydation du dihydrogène (HOR).	72
II.5.3.2	Mode TG/SC pour étudier la réaction de réduction de l'oxygène (ORR).	73
II.5.3.3	Mode Pumped-MD/SC pour étudier la réaction de réduction de l'oxygène	74
II.5.4	Mesure chrono-ampérométrique de l'activité de l'électrocatalyseur par SECM	76
II.5.4.1	Centrage de la micropipette sur l'électrocatalyseur	77
II.5.4.2	Chronoampérométrie de l'électrocatalyseur en absence (OFF) et présence (ON) d'un jet de solution avec de l'oxygène	78
Chapitre III	Résultats : Modélisation Comsol	83
III.1	Introduction à Comsol	83
III.1.1	Equations de mécanique des fluides et de transport des espèces diluées	86
III.1.2	Symétrie, méthode des éléments finis et maillage	87
III.2	Simulation de vérification.....	90
III.2.1	Régime de diffusion linéaire transitoire sur une macroélectrode	91
III.2.1.1	Géométrie et maillage d'une cellule à l'infini	91
III.2.1.2	Résultat des simulations	92
III.2.2	Ultramicroélectrode et établissement d'un régime de diffusion sphérique stationnaire	94
III.2.2.1	Géométrie et maillage	94
III.2.2.2	Résultat des simulations	95

III.2.3	Simulation d'une courbe d'approche en mode feedback négatif	96
III.2.3.1	Géométrie et maillage	97
III.2.3.2	Résultat des simulations	98
III.2.4	Simulation d'une courbe d'approche en mode feedback positif	99
III.2.4.1	Géométrie et maillage	99
III.2.4.2	Résultat des simulations	100
III.2.5	Simulations de courbes d'approche en mode feedback positif avec différentes valeurs de RG et de constante cinétique (k)	101
III.2.5.1	Géométrie et maillage	102
III.2.5.2	Résultat des simulations	103
III.2.6	Simulation simplifiée du mode Pumped-MD/SC : Modèle 1.....	105
III.2.7	Simulation du courant d'ORR en mode MD/SC en régime diffusif	108
III.2.8	Simulation du courant de substrat pour l'ORR en mode pumped-MD/SC sous régime convectif	110
III.3	Effet des variables du mode Pumped-MD/SC sur le courant modélisé.....	112
III.3.1	Influence de la distance μ -pipette/substrat.....	113
III.3.2	Influence du diamètre de la micropipette	116
III.3.3	Influence du débit de solution injectée.....	120
III.3.4	Influence de la taille du dépôt.....	123
III.4	Valeurs simulées de I_{ORR}.....	126
III.4.1	Etude de la concentration en oxygène dans la micropipette et confrontation du Modèle 1 à une expérience témoin.....	126
III.4.2	Affinage de la modélisation : Modèle 2	128
III.4.2.1	Modèle 2.1.....	131
III.4.2.2	Variations en fonction de la distance micropipette-substrat (d) et du débit (F) : Modèle 2.2	131
III.4.3	Résultats d'intérêt pour l'étude du mélange Palladium Cobalt	133
Chapitre IV	Résultats : étude des électrocatalyseurs.....	137
IV.1	Synthèse, reproductibilité et caractérisation des électrocatalyseurs étudiés par SECM	138
IV.2	Evaluation des modes feedback et TG/SC de la SECM pour l'étude d'électrocatalyseurs modèles.....	144
IV.2.1	Utilisation du mode feedback positif sur un dépôt de nanoparticules de platine pour l'étude de la HOR.	144
IV.2.2	Utilisation du mode TG/SC sur une électrode de platine pour l'étude de l'ORR.	145

IV.3	Utilisation du mode Pumped-MD/SC de la SECM pour l'étude de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de l'ORR de mélanges PtCo et PdCo à différentes compositions	147
IV.3.1	Imagerie SECM en mode Pumped-MD/SC d'un échantillon multi-composition de PtCo	147
IV.3.2	Imagerie SECM en mode Pumped-MD/SC d'échantillons multi-composition de PdCo	148
IV.3.3	Imagerie SECM en mode Pumped-MD/SC d'échantillons oxydés PdCo ^{OxA}	149
IV.3.4	Taux de collection : activité et stabilité du mélange Pd ₈₀ Co ₂₀ non oxydé	151
IV.4	Traitement de passivation électrochimique sélective du cobalt	154
IV.4.1	Diagrammes de Pourbaix du Palladium et du Cobalt	154
IV.4.2	Oxydation sélective du Cobalt	158
IV.4.3	Stabilité du support en carbone vitreux pendant les traitements d'oxydation	160
IV.4.4	Caractérisation par EDS des électrocatalyseurs PdCo ^{Ox}	161
IV.5	Taux de collection : activité et stabilité des mélanges Pd₈₀Co₂₀^{Ox} oxydés	162
IV.5.1	Pd ₈₀ Co ₂₀ ^{OxA}	163
IV.5.2	Pd ₈₀ Co ₂₀ ^{OxB}	165
IV.5.3	Pd ₈₀ Co ₂₀ ^{OxC}	168
IV.5.4	Pd ₈₀ Co ₂₀ ^{OxD}	170
IV.5.5	Pd ₈₀ Co ₂₀ ^{OxE}	173
IV.6	Comparaison de l'effet des différents traitements d'oxydation sur l'activité et la stabilité des mélanges Pd₈₀Co₂₀ étudiés par SECM et EDS.....	175
Chapitre V	Conclusions et perspectives.....	181
V.1	Conclusions générales	181
V.2	Perspectives.....	187
	Curriculum vitae	191
	Bibliographie	193

Résumé

Les piles à combustible (PAC) sont une alternative envisageable pour produire de l'énergie. La principale limitation des PAC est due à la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) ayant lieu à la cathode : elle nécessite une forte surtension de 300 à 600 mV et la plupart des catalyseurs sont dégradés ou désactivés au cours de l'utilisation. Des études précédentes ont démontré que le mélange Palladium:Cobalt montre une bonne activité vis-à-vis de l'ORR. Cependant le cobalt est aisément dissout en solution acide, ce qui rend le mélange très instable. Une nouvelle approche pour stabiliser l'électrocatalyseur Pd:Co en effectuant une oxydation électrochimique surfacique sélective du cobalt a été mise au point pendant cette thèse. En plus de diminuer la dissolution du cobalt, le caractère sélectif de cette oxydation a permis de préserver l'activité du matériau.

Plusieurs techniques permettent d'évaluer l'activité et la stabilité d'un catalyseur vis-à-vis de l'ORR. Néanmoins, il n'y en a pas beaucoup qui permettent d'étudier localement le catalyseur. La microscopie électrochimique à balayage (SECM) est une technique d'analyse à sonde locale, souvent une ultramicroélectrode (UME), permettant d'obtenir des informations électrochimiques locales. Parmi les modes d'utilisation de la SECM, le mode feedback et le mode Tip Generation/Substrate Collection (TG/SC) permettent d'étudier l'activité mais aussi les paramètres cinétiques d'une électrode vis-à-vis de la réaction considérée. Cependant, il y a des limitations importantes avec ces différents modes de SECM en électrocatalyse. Le mode feedback repose sur la boucle de retro-alimentation d'un médiateur redox en solution, qui correspond à une espèce redox ajoutée en solution (dans la plus part des cas) et qui peut altérer les propriétés catalytiques des catalyseurs étudiés. Le mode TG/SC repose sur la génération d'une espèce électroactive à l'UME et ne permet pas d'étudier des espèces non générables électrochimiquement : par exemple le méthanol ou le borohydrure qui ne peuvent pas être facilement générés électrochimiquement. L'oxygène peut être généré électrochimiquement. Néanmoins, pour générer un flux constant d'oxygène à l'UME et utiliser le mode TG/SC il faut appliquer un fort potentiel d'oxydation. Cela entraîne la dégradation de la surface de l'UME et le relargage en solution d'atomes métalliques, ces derniers peuvent ensuite se redéposer sur les échantillons et modifier leurs propriétés. Un autre mode de SECM, déjà utilisé en corrosion, permet de dépasser la plupart ces limitations: le mode Pumped- Micropipette Delivery/ Substrate Collection (Pumped-MD/SC). L'UME servant de sonde locale est alors remplacée par une pipette en verre de dimension micrométrique permettant d'introduire à proximité de la surface étudiée un débit convectif forcé de réactif électrogénérable ou non. Nous avons, tout d'abord adapté ce mode de SECM aux études d'électrocatalyse en réduisant la taille de la micropipette et des substrats utilisés. Ensuite, nous avons étudié, pour la première fois, l'effet des différents paramètres expérimentaux (distance micropipette-substrat, diamètre de la micropipette, débit de solution injectée et taille du dépôt) en confrontant des

expériences modèle avec des simulations par la méthode des éléments finis. Cette modélisation a été effectuée sur le logiciel Comsol Multiphysics et différents modèles ont été étudiés pendant cette thèse, notamment la considération de la micropipette comme un long canal microfluidique ou non a eu un grand impact sur les résultats des simulations. Finalement en considérant les turbulences et l'effet du profil interne de la micropipette sur le flux sortant nous avons pu atteindre une erreur relative entre l'expérience et la simulation de moins de 20% sur une série de 13 expériences témoin. Pour les conditions utilisées pour effectuer nos mesures (distance et flux faibles) l'erreur relative est de moins de 3%. A l'inverse du mode TG/SC, l'effet du diamètre de la sonde (UME ou micropipette) et la distance entre la sonde et le substrat est très faibles aux dimensions considérées. Par contre, le débit de solution injectée et la taille du dépôt étudié sont deux paramètres qui impactent fortement la valeur de courant collecté en mode Pumped-MD/SC. Finalement, nous avons utilisé ce mode de la SECM pour étudier l'ORR en milieu acide sur différents mélanges Pd:Co synthétisés par micro-fabrication. L'analyse combinée des échantillons Pd:Co par SECM et Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a mis en évidence une dégradation/corrosion très importante du Cobalt pendant l'ORR. C'est pour cette raison que l'addition d'une couche passive sur le cobalt par oxydation électrochimique (Pd:Co^{Ox}) a été envisagé comme méthode de protection. Plusieurs traitements de passivation du Cobalt ont été choisis à partir des diagrammes de Pourbaix. L'évaluation de l'effet de la génération de cette couche passive sur l'activité et la stabilité des échantillons a été étudiée par SECM et EDS pour la première fois durant cette thèse.

L'utilisation du mode Pumped-MD/SC permet d'obtenir une image en contraste d'intensité de la surface étudiée, et de comparer qualitativement plusieurs électrocatalystes dans les mêmes conditions expérimentales. Cela a permis de choisir le mélange Pd:Co le plus actif vis-à-vis de l'ORR ($\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$) pour ensuite n'étudier les traitements de passivation que sur cette composition spécifique. La comparaison quantitative par SECM de l'activité et de la stabilité des électrocatalyseurs $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ oxydés a été également abordée dans cette thèse par la mesure de deux courbes successives de taux de collection en fonction du potentiel pendant l'ORR. Ces résultats ont été confrontés aux simulations par la méthode des éléments finis et cela a permis d'identifier des réactions secondaires, probablement liées à des transitions entre oxydes de différents degrés d'oxydation dans la couche passive. De plus, l'écart observé en comparant les deux courbes successives de taux de collection pour un même échantillon permet évaluer la dégradation de l'activité catalytique. Cet écart est presque nul dans tous les échantillons oxydés, mais de 120 mV pour le $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ non oxydé. Par contre, la surtension nécessaire pour déclencher l'ORR augmente dans tous les échantillons oxydés. Finalement, la comparaison des analyses EDS sur les échantillons $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ oxydés et non oxydés avant et après l'ORR en milieu acide a permis de quantifier l'efficacité de la méthode protection proposée contre la dégradation du cobalt. La dégradation par dissolution du cobalt était initialement de 55% dans les échantillons $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ non oxydés.

L'augmentation de stabilité par la formation d'une couche passive a été très important pour les traitements d'oxydation A, B et E (perte du Cobalt 29 %, 30 % et 17%, respectivement). Par contre, les traitements C et D ont provoqué un effet faible.

Mots clés

Électrocatalyse, Réaction de réduction de l'oxygène, Mélange Palladium:Cobalt, Microscopie électrochimique à balayage, Oxydation électrochimique sélective, Microfabrication, Modélisation, Méthode des éléments finis, MEB-EDS, Pumped-MD/SC

Abréviations

Ag/AgCl : électrode au chlorure d'argent

CA : chronoampérométrie

CE : contre électrode

CV : voltamétrie cyclique

EDS : spectroscopie à dispersion d'énergie

F : constante de faraday

FEM : méthode des éléments finis

Hg/HgO : électrode d'oxyde mercurique

ID : diamètre interne

OD : diamètre externe

k : constante de réaction

MD/SC : micropipette delivery/substrate collection

MEB : microscope électronique à balayage

MSE : électrode au sulfate mercurieux

N_a : nombre d'Avogadro

NHE : électrode normale à hydrogène

OCP : potentiel à circuit ouvert

ORR : réaction de réduction de l'oxygène (Oxygen Reduction Reaction)

$\text{Pd}_x\text{Co}_y^{\text{OxZ}}$: mélange de palladium et cobalt dans les proportions X/Y avec le traitement Z

PAC : pile à combustible

PEMFC : pile à combustible à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Pumped-MD/SC : pumped- micropipette delivery/substrate collection

R : constante des gaz parfaits

RE : électrode de référence

RC : redox Competition

RHE : électrode réversible à hydrogène

SECM : microscope électrochimique à balayage (Scanning Electrochemical Microscope)

SG/TC : substrate generation/tip collection

TG/SC : tip generation / substrate collection

UME : ultramicroélectrode

μ -pipette : micropipette

WE : électrode de travail

Chapitre I

Contexte et état de l'art

Contexte et état de l'art

Introduction générale

Le monde connaît depuis le début de la révolution industrielle une demande énergétique croissante. Comme le montre la Figure I.1 tirée de l'enquête « World Energy Outlook 2019 » de l'agence internationale de l'énergie, cette demande est à plus de 80% satisfaite par les énergies fossiles et autour de 4% par des énergies renouvelables. Les prévisions concernant la durée de disponibilité des énergies fossiles sont autour de 50 ans pour le pétrole et le gaz et de 150 ans pour le charbon d'après cette même enquête. Bien que ces prévisions soient incertaines elles poussent à se tourner dans un avenir proche vers d'autres alternatives.

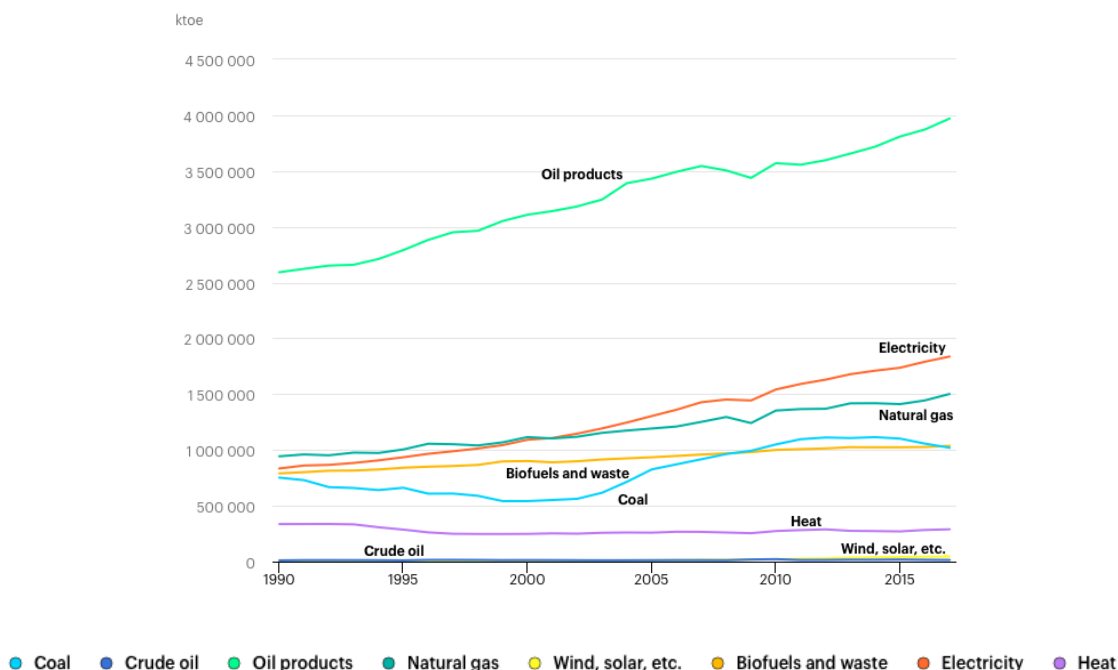


Figure I.1: Evolution mondiale de la consommation totale d'énergie par type de source entre 1990 et 2017.

De plus, l'utilisation des énergies traditionnelles telles que le pétrole ou le charbon entre en contradiction avec l'idée de plus en plus admise que notre consommation doit être « verte » et responsable. La lutte contre le changement climatique pousse donc le monde de la recherche à envisager des moyens de production plus respectueux de l'environnement mais tout aussi efficaces pour répondre de manière continue à la demande. Le développement au cours des dernières décennies d'alternatives telles que l'énergie nucléaire, l'hydroélectricité ou les énergies renouvelables semble être un début de réponse pour concilier besoins énergétiques et éthique écologique.

Cependant l'énergie nucléaire ne fait pas l'unanimité et les sites envisageables pour produire de l'énergie hydraulique sont limités. Quant aux énergies renouvelables - comprenant par exemple l'éolien, la géothermie ou le solaire – l'un des obstacles à leur généralisation est l'intermittence de la production. En effet la quantité d'énergie produite, et donc disponible, dépend de facteurs extérieurs incontrôlables comme le vent ou l'ensoleillement. Pour répondre à la demande de manière constante, la problématique du stockage de l'énergie doit être étudiée pour permettre de conserver les excès de production et les restituer lorsqu'elle est insuffisante. Cette problématique n'est pas nouvelle et suscite l'intérêt de la communauté scientifique depuis des décennies. La création de combustible grâce à de l'électricité permet de transformer et stocker de l'énergie électrique sous forme de composés chimiques pour ensuite la récupérer en consommant ces combustibles.

Sir Humphry Davy effectue l'électrolyse de l'eau distillée et obtient de l'hydrogène et de l'oxygène en utilisant de l'électricité en 1806. La création d'un combustible en utilisant de l'énergie électrique est réalisée. Le principe de fonctionnement des piles à combustibles (PAC) est énoncé par Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) puis sa réalisation par Sir William Grove date de 1842 : c'est un générateur électrochimique qui permet de convertir l'énergie chimique de composés (comme l'hydrogène et l'oxygène) en énergie électrique par l'intermédiaire de réactions d'oxydoréduction. L'électrolyse de l'eau permet donc de produire un combustible à partir d'énergie électrique et les piles à combustibles permettent de récupérer une partie de cette énergie électrique en consommant les combustibles ainsi créés. L'ensemble permet donc de transformer, stocker et restituer de l'électricité issue des énergies renouvelables, ce qui peut pallier au caractère alternatif de leur production électrique.

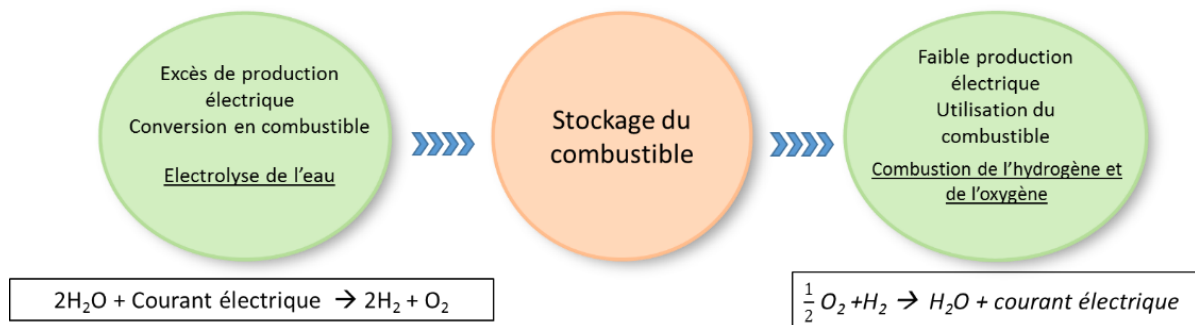
Malgré un intérêt fort et de nombreuses publications sur le sujet il existe toujours des obstacles à l'utilisation à grande échelle des PAC :

- Les procédés de production d'hydrogène, qui serait l'un des principaux combustibles, doivent encore être largement améliorés.
- Le développement de matériaux d'électrodes plus actifs, moins polluants (plus durables ou recyclables) et moins coûteux est aussi indispensable.

C'est dans ce dernier axe que se place ce travail : la recherche de nouveaux matériaux électrocatalyseurs de la réaction de réduction de l'oxygène. Un tel matériau se doit de répondre à différents critères : un coût moindre, une grande disponibilité, une activité et une sélectivité élevées vis à vis de la réaction considérée et une bonne stabilité comparée au platine actuellement largement utilisé. Ce projet se concentre cependant sur les aspects de stabilité et d'activité.

Rôle des piles à combustible dans le paysage énergétique ?

Ce dispositif offre la possibilité de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. En produisant électrochimiquement ou thermiquement des combustibles (notamment le dihydrogène par électrolyse de l'eau) lors d'une production électrique excédentaire nous pouvons stocker du combustible qui sera ensuite converti en électricité grâce à des PAC :



Un combustible réducteur est oxydé à l'anode, c'est à dire qu'il subit une réaction électrochimique qui libère des électrons. En parallèle un comburant oxydant est réduit à la cathode, cette réaction consomme des électrons. Ces deux parties sont séparées par un circuit dans lequel vont circuler les électrons récupérés par les collecteurs ce qui génère un courant électrique (voir Figure I.2).

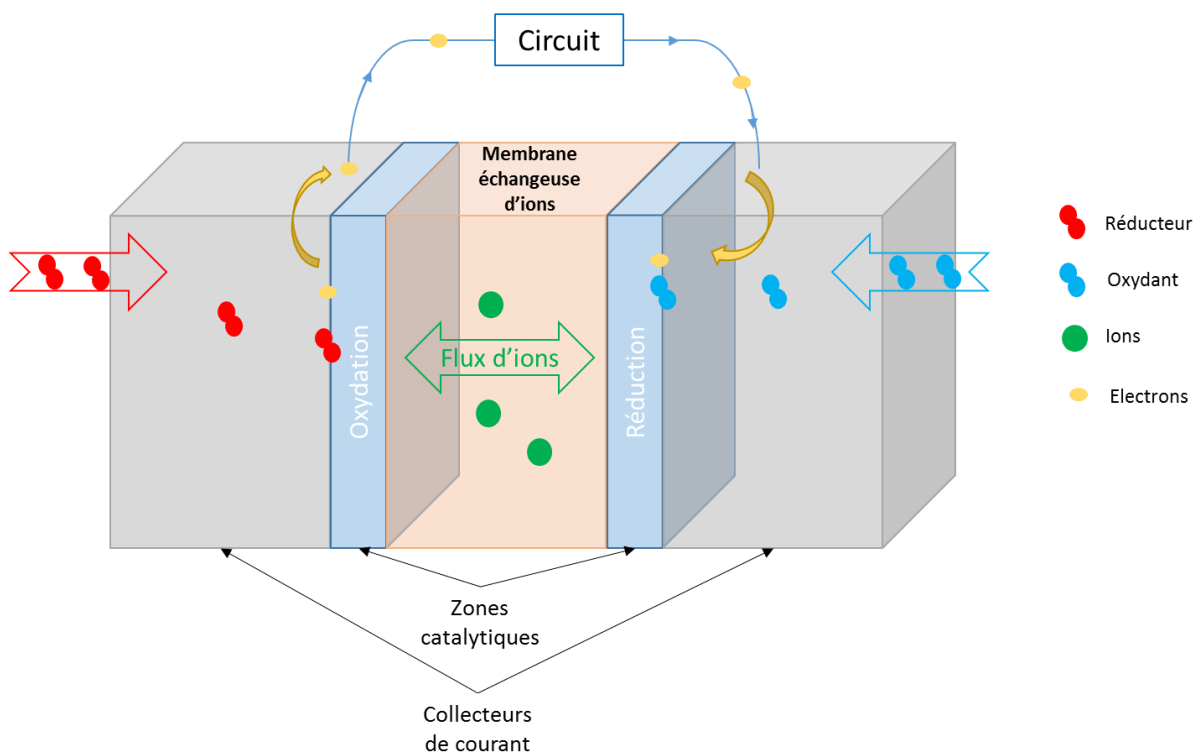


Figure I.2 : Schéma simplifié du fonctionnement d'une PAC.

Utilité de la recherche de nouveaux électrocatalyseurs ?

Dans le cas des piles utilisant la réduction de l'oxygène à la cathode, le matériau de l'électrode subit une forte dégradation due à des phénomènes de dissolution, redéposition et d'adsorption sur la surface. Cette réaction nécessite également une forte surtension qui impacte le rendement énergétique de l'ensemble du générateur.

Une solution envisageable pour s'affranchir de ces limitations est la recherche de matériaux d'électrode moins chers, plus stables et plus actifs vis à vis de la réduction de l'oxygène. De nombreux travaux en ce sens ont été publiés ces dernières années, présentant différentes approches.¹ La catalyse homogène, non homogène, structurale, induite par des espèces en solution, des complexes variés, des alliages métalliques, sont des pistes pour atteindre un coût, une stabilité et un rendement énergétique compatibles avec une utilisation industrielle des piles à combustibles. Parmi ces différents axes le matériau composant les électrodes est un élément clé lors des réactions électrochimiques qui se produisent dans les PAC. En effet l'énergie nécessaire pour que la réaction se produise varie suivant le métal utilisé : sa nature ainsi que sa structure ont un impact direct sur la réaction. L'électrocatalyse se propose donc d'abaisser l'énergie d'activation des réactions en modifiant le potentiel d'électrode et les propriétés catalytiques de la surface d'électrode.

Un électrocatalyseur idéal doit avoir une activité catalytique, une sélectivité et une stabilité élevées et un faible coût.

Pourquoi la Microscopie électrochimique à balayage (SECM) comme outil d'analyse d'électrocatalyseurs ?

Dans une optique de comparaison de différents matériaux d'électrodes, la SECM est un outil d'analyse très pertinent. Cette méthode permet en effet de comparer (en une seule image/mesure) l'activité de plusieurs matériaux vis à vis d'une même réaction dans des conditions identiques de manière qualitative. Outre la simultanéité, l'avantage de cette outil d'imagerie est sa rapidité: la dimension des dépôts ($\sim 250\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$) et la vitesse de balayage ($25\text{ }\mu\text{m.ms}^{-1}$) permettent d'effectuer une image de qualité comprenant jusqu'à 8 matériaux différents en moins d'une heure. Une étude quantitative est possible grâce au tracé des courbes de taux de collection qui seront introduites. Cette expérience est plus longue que l'étude qualitative, c'est pourquoi une image SECM comprenant plusieurs catalyseurs potentiels peut être réalisée afin de sélectionner les meilleurs électrocatalyseurs dont nous mesurerons le taux de collection.

L'avantage du mode pumped-MD/SC est de pouvoir utiliser des réactifs qui ne peuvent pas être produits électrochimiquement en solution ou avec une mauvaise sélectivité et d'éviter le relargage du métal par la pointe de la sonde UME qui peut polluer les matériaux étudiés par redéposition.

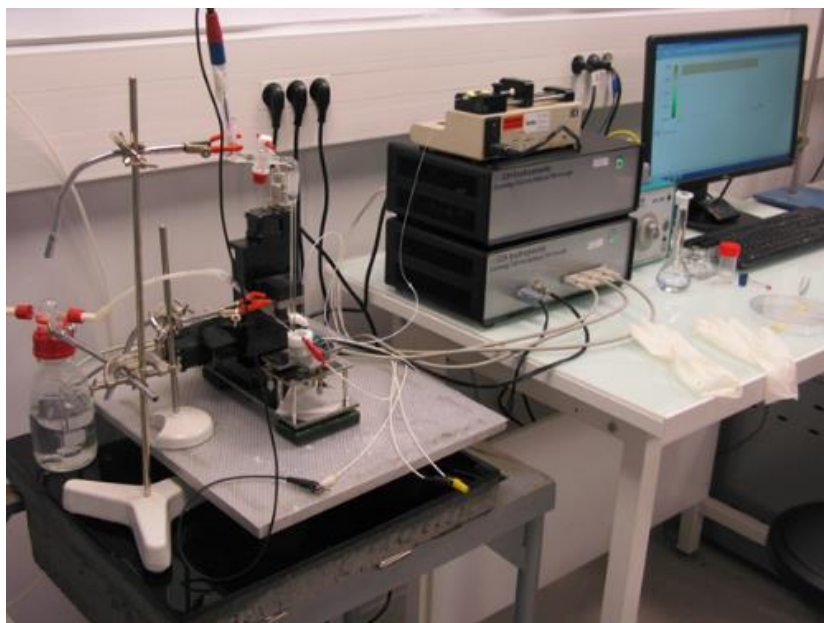


Figure I.3 : Montage SECM en mode Pumped-MD/SC.

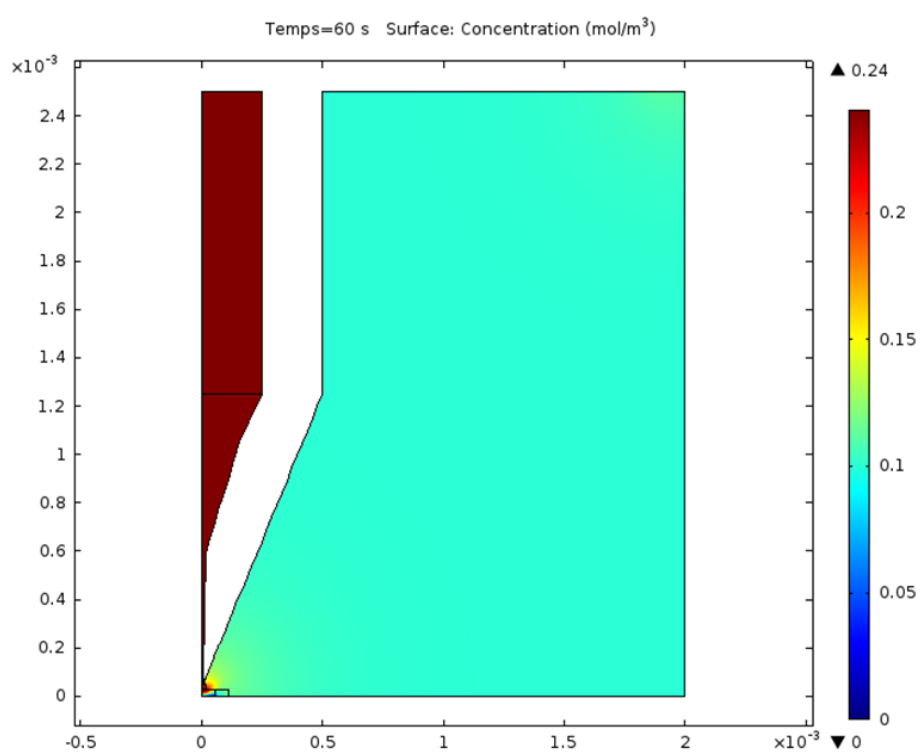


Figure I.4 : Modélisation Comsol : profil de concentration dans la cellule, vue en coupe d'un plan autour de l'axe de symétrie central de la micropipette.

I.1 Généralités

I.1.1 Les PEMFCs

I.1.1.1 Historique

En 1839 William Robert Grove démontre le principe de fonctionnement des piles à combustible à travers son expérience utilisant des tubes en U scellés (voir Figure I.5). La cellule ainsi formée utilisait le couple hydrogène-oxygène sur des électrodes de platine poreux immergées dans un électrolyte d'acide sulfurique. En imposant un courant il observe l'apparition de gaz. En coupant l'alimentation il constate leur consommation spontanée et l'apparition d'un courant inverse au premier : il a créé ce qui sera par la suite nommé une « pile à gaz ».^{2,3}

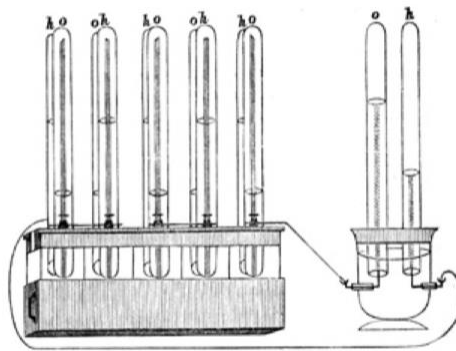


Figure I.5: Pile de Grove, Couple H_2/O_2 dans l'acide sulfurique, électrodes en platine poreux.

Face au développement très rapide des accumulateurs et générateurs thermiques, durant un siècle la technique n'est que peu étudiée. On note toutefois les apports théoriques de Friedrich Wilhelm Ostwald à la fin du XIX^{ème} siècle qui commence à étudier le rôle des différents composants.

Différents types de piles ont ensuite été créés :

- La première pile à combustible alcaline créée par W.W. Jacques basée sur le couple Charbon/air dans KOH fondu à 450°C date de 1875 (1,5 kW pour 100 mA.cm⁻² à 1 V).⁴
- Le couple H_2/O_2 n'est de nouveau utilisé qu'en 1930 par Francis Thomas Bacon dans un milieu KOH aqueux avec des électrodes de nickel et d'oxydes de nickel. Son premier prototype date de 1953 et présente des performances notables pour l'époque (plusieurs kW pour 1 A.cm⁻² à 0,8V).⁵
- La première pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEM) est créée au début des années 1960 par la compagnie General Electric. C'est aussi dans ces années que la NASA utilise des piles à combustible alcalines pour équiper ses missions APOLLO et GEMINI.

- C'est en 1987 que le laboratoire BALLARD développe les PEMFCs pour une utilisation automobile.

I.1.1.2 Structure et composants

Nous aborderons ici la structure d'une PEMFC dont un schéma est présenté en Figure I.6. Sa membrane solide simplifie les aspects de sécurité, de construction et de transport. Sa compacité lui confère une densité de puissance volumique élevée et son rendement énergétique (la proportion d'énergie chimique récupérée en énergie électrique) est relativement bon : de 50 à 60 % mais peut être largement amélioré. En plus de ces avantages l'utilisation à basse température en fait un dispositif très attractif notamment pour une utilisation dans le domaine du transport.

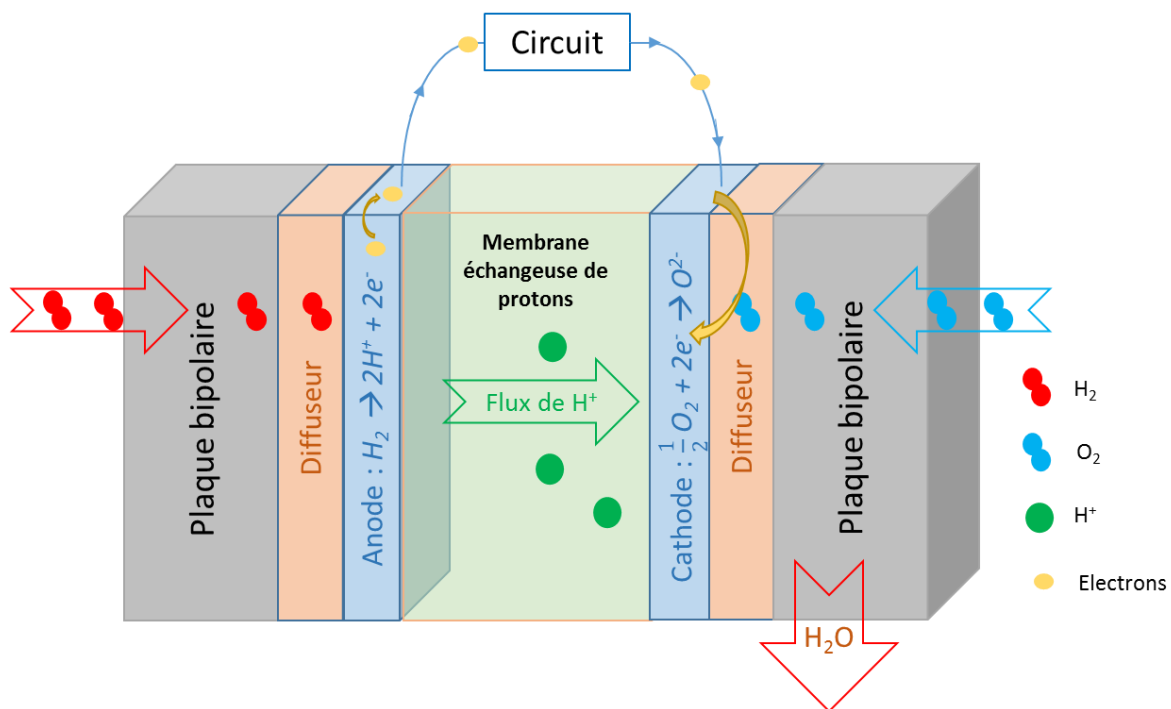


Figure I.6: Schéma d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Le livre « PEM Fuel Cells: Theory and Practice » paru en 2005 permet d'aborder les aspects théoriques et pratiques de la recherche sur les PEMFC.⁶

Chaque composant joue un rôle spécifique :

- Les plaques bipolaires :

Elles participent à l'alimentation en gaz de l'anode (hydrogène) et de la cathode (oxygène) et permettent l'évacuation de l'eau liquide produite par les réactions à travers des canaux gravés dans la plaque. Diverses géométries existent : points carrés, serpents, cascade, etc. et ont un fort impact sur le transport des espèces dans la cellule. Elles assurent le transport des électrons et elles peuvent

aussi servir au refroidissement du système grâce à l'insertion d'un circuit interne à la plaque ce qui évite l'échauffement de la pile pouvant causer des dégradations irréversibles. Elles permettent aussi le contact électrique avec les cellules voisines. Pour obtenir une conductivité électrique et une stabilité chimique suffisante, ces plaques étaient composées d'épaisses couches de graphite haute densité d'environ 1 mm. Dernièrement la recherche développe des matériaux composites ou d'aciers traités ayant une bonne résistance à la corrosion.^{7,8}

➤ La membrane échangeuse de protons :

Les performances de la pile dépendent des propriétés électriques, chimiques et mécaniques de la membrane. Elle doit isoler électriquement les compartiments anodiques et cathodiques pour éviter les courts-circuits. Elle permet le passage des protons qui assurent un équilibre des charges et doit être imperméable aux gaz. En effet une perméabilité aux gaz ou aux électrons permettrait les réactions d'oxydoréduction sans passage d'électrons dans le circuit ce qui est à l'origine d'une baisse de rendement. C'est un conducteur ionique et un isolant électrique comme par exemple les membranes Nafion. Il s'agit d'un polymère présentant des groupements SO_3^- permettant le passage des protons.

➤ Les diffuseurs :

Ils permettent une répartition homogène des réactifs sur les électrodes, l'évacuation de l'eau et de la chaleur et le transfert des électrons de l'anode à la cathode. Un traitement hydrophobe (au Téflon) de ces surfaces permet de limiter l'accumulation d'eau qui peut gêner la diffusion des gaz vers les électrodes. Ces couches doivent donc être poreuses et conductrices. Des mousses métalliques ou des feutres de carbone de plusieurs centaines de μm sont souvent utilisés.

➤ L'anode et la cathode : les couches actives

Ce sont les conducteurs métalliques où ont lieu les réactions d'oxydoréduction qui sont introduites dans la partie I.1.1.3. Elles doivent avoir une bonne conductivité ionique et électronique mais surtout être de bons catalyseurs pour les réactions considérées.

Pour satisfaire ces trois critères elles sont constituées :

- de carbone pour ses propriétés électroniques, il assure le contact entre les particules de catalyseur et le circuit et donc la circulation du courant.
- d'électrolyte infiltré ou ionomère conducteur de protons pour les propriétés de diffusion des ions. Les gaz sont d'abord solubilisés à l'ionomère avant de diffuser vers les sites catalytiques.
- d'un site catalytique : souvent des nanoparticules de platine pour ses propriétés catalytiques.

C'est ce qu'on appelle une zone de triple contact. C'est dans cette zone que les conditions sont réunies et qu'a lieu la réaction électrochimique.

L'ensemble de ces composants doit présenter une stabilité chimique et mécanique élevée dans les conditions de fonctionnement de la PAC. Une seule cellule de ce type a une tension de sortie faible. Pour atteindre une tension suffisante plusieurs sont empilées pour former ce qu'on nomme un « stack ». Cela peut entraîner des résistances de contact qui s'ajoutent aux résistances internes des cellules individuelles.

I.1.1.3 Principe de fonctionnement

Les réactions d'oxydoréduction produisant de l'énergie électrique dans le circuit peuvent se décomposer comme suit. Le bilan réactionnel est l'inverse de l'électrolyse de l'eau :



Cette réaction bilan se décompose en deux demi-équations dont chacune se produit à une électrode différente suivant les demi-équations suivantes.

À l'anode il y a oxydation du combustible (hydrogène) :



À la cathode il y a réduction du comburant (oxygène) :



La membrane séparant ces deux électrodes est un conducteur protonique ne permettant que le passage des protons formés à l'anode. Ces derniers sont transférés de l'anode à la cathode où ils se combinent aux ions oxygènes pour former de l'eau. Cette combinaison correspond à la réaction de combustion de l'oxygène et de l'hydrogène :



La réaction globale d'une pile peut donc s'écrire :



C'est à travers des considérations électrochimiques et thermodynamiques introduites dans la suite que l'on évaluera les performances idéales et réelles des piles à combustible.

I.1.1.4 Limitations

Les paramètres particulièrement importants dans l'optique d'une utilisation à grande échelle des PEMFC sont avant tout le coût des matériaux utilisés, la stabilité du dispositif et son rendement énergétique. Nous allons détailler les phénomènes induisant des pertes de rendement ou des dégradations puis aborder brièvement l'aspect coût des matériaux. L'article d'Eslambidgoli et al. paru en 2016⁹ donne une vue d'ensemble des challenges posés, de l'avancement de la recherche et des pistes envisagées.

➤ Chute ohmique

La chute ohmique est due à deux phénomènes :

- La résistance de l'ensemble du circuit électrique au passage des électrons ;
- La résistance qu'oppose l'électrolyte ou la membrane au passage des protons.

En exprimant la chute ohmique comme un produit de courant et de résistance on peut la décomposer comme suit pour séparer le courant efficace du courant « perdu » :

$$\eta_{ohm} = R_{PAC} (I_{PAC} + i_{ohm}) \quad (\text{Équation I.6})$$

Avec R_{PAC} la résistance globale de la PAC, I_{PAC} le courant délivré par la PAC et i_{ohm} le courant supplémentaire tenant compte des résistances de circuit électronique, de l'électrolyte et de la membrane de transfert des protons. Ce sont ces résistances dues au circuit et à la membrane (en plus des zones de contact) qui dégagent de la chaleur par effet Joule et diminuent en partie le rendement des PAC. La structure d'empilement des cellules individuelles en « stack » entraîne aussi des résistances de contact à prendre en compte.

➤ Transport de matière

A l'interface électrode/électrolyte une résistance au transport de matière apparaît. Cela est dû à la consommation continue du réactif à l'électrode qui crée un gradient de concentration. Une surtension apparaît lorsque le régime diffusionnel ne permet pas de maintenir la concentration initiale en réactif à l'électrode : c'est une résistance à la diffusion de la matière vers l'électrode. Cette surtension η_{diff} peut être diminuée en variant la pression des réactifs dans la solution, la structure des électrodes ou des canaux de distribution en réactifs ou encore la température du milieu par exemple.

➤ Activation électrochimique

Le concept de surtension d'activation η_{act} sera ici introduit sans aborder les équations théoriques dans le détail. Considérons la réaction :



Avec A et B les réactifs, AB le produit et AB* l'intermédiaire réactionnel.

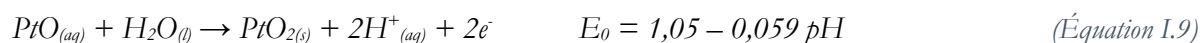
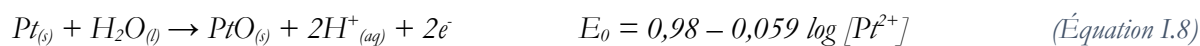
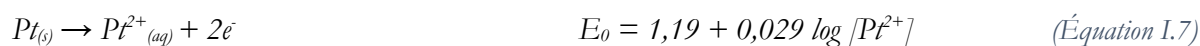
L'énergie de l'intermédiaire réactionnel AB* (aussi appelé complexe activé) est plus élevée que celle des réactifs ou du produit AB. C'est ce différentiel qu'on nomme « l'énergie d'activation » (E_A) de la réaction : c'est l'énergie nécessaire pour que les transferts d'électrons aient lieu. L' E_A représente une partie de l'énergie chimique potentielle de la réaction qui est perdue de manière irréversible, elle est aussi représentative de la cinétique de la réaction électrochimique mise en jeu. Cette notion est cruciale pour comprendre l'importance de la recherche de nouveaux catalyseurs de l'ORR, en effet sa cinétique est très lente (5 fois plus que celle de la réaction d'oxydation de l'hydrogène ayant lieu à l'anode). C'est donc un paramètre déterminant en vue d'obtenir un meilleur rendement énergétique global.¹⁰

➤ Dégradation des composants

Les composants internes des PEMFC sont sujets à diverses dégradations réversibles ou non :

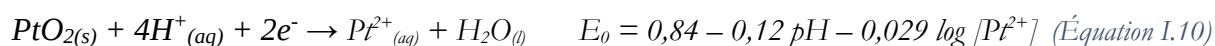
- Dégradation du support carboné thermodynamiquement instable à la cathode.
- Noyage des canaux ou électrodes dû à une mauvaise évacuation de l'eau.
- Assèchement de la cathode à l'entrée d'air.
- Dégradations mécanique et chimique de la membrane échangeuse d'ions.
- Dégradation des joints ou plaques bipolaires suivant leur type.

La dégradation qui nous concernera dans ce projet est la perte de surface active à la cathode due à l'oxydation du platine (en principe réversible) et sa dissolution (phénomène irréversible). Le diagramme potentiel-pH du platine nous montre qu'il est très instable thermodynamiquement aux forts potentiels. Ce diagramme est fait pour du platine massif et ses droites correspondent aux équations n° I.7, I.8 et I.9. Il est à noter que dans le cas de matériaux dispersés, comme les nanoparticules couramment utilisées, la stabilité est inférieure.¹¹

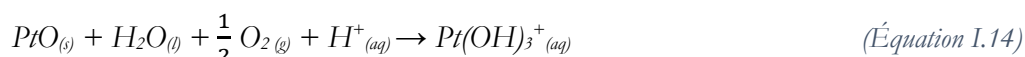
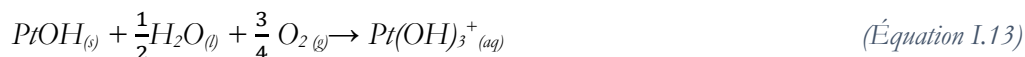


La dissolution peut se faire par voie électrochimique par trois voies différentes.¹²

- Dissolution électrochimique directe : Equation I.7
- Oxydation de PtO surfacique : Equation I.9
- Réduction de PtO₂ surfacique : Equation I.10



Elle peut aussi avoir lieu, sans transfert d'électrons, par dissolution purement chimique des oxydes surfaciques.¹³



Nous pouvons séparer les mécanismes de dégradation du platine en 4 groupes :

- Le détachement de particules de Pt dû à la corrosion de leur support carbone.
- La coalescence : deux particules voisines s'unissent en une particule.
- La dissolution-redéposition des particules de Pt qui se reforment ainsi dans la membrane grâce à une migration longue distance dans l'ionomère, puis la formation de particules à bas potentiel (à distance de l'électrode).
- Le murissement d'Ostwald est une dissolution suivie d'une étape de redéposition sur des particules voisines (à faible distance). La tension de surface totale du système est ainsi minimisée ce qui favorise ce processus.

➤ Coût

Le platine utilisé pour l'anode et la cathode est un métal noble dont la disponibilité est très limitée. De plus il coûte environ 30 €.g⁻¹ et son utilisation dans les matériaux catalyseurs impacte fortement le prix des PAC. L'utilisation de métaux de transition 3d qui sont près de 200 fois moins chers et bien plus abondants dans l'écorce terrestre serait une alternative à son utilisation. Outre ce métal, la membrane échangeuse d'ions est également chère. L'obtention à bon prix et bon rendement des combustibles ainsi que leur stockage pose également question, notamment concernant l'hydrogène.¹⁴

I.1.2 Notions d'électrochimie

Cette partie introduit des notions indispensables à la compréhension des phénomènes physico-chimiques internes aux PEMFCs permettant de cerner les challenges qui y sont liés.

I.1.2.1 Lois électrochimiques

❖ Le transport des espèces en solution :

Considérons la réaction de réduction à la cathode :



On se place dans le cas d'une électrode plane immergée en solution non agitée, en présence d'un électrolyte support. Le transport en solution est donc régulé par la diffusion. Dans le cas où le potentiel appliqué à l'électrode E est inférieur au potentiel d'équilibre E° il y a réduction de l'oxydant. Cela crée un gradient de concentration sur une distance δ appelée couche de diffusion, son épaisseur dépend entre autres du temps et des propriétés de la solution.

Ce gradient de concentration implique aussi une variation du potentiel chimique μ de l'oxydant qui est équivalent à un travail produit (donc une perte d'énergie du point de vue du rendement de la PAC) qui varie selon la distance à l'électrode. Cette équivalence entre la variation de μ et une énergie utilisée correspond à η_{diff} et on peut exprimer la force thermodynamique F_{th} telle que :

$$F_{th} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,p} \quad (\text{Équation I.15})$$

Le flux d'espèces diffusant vers l'électrode est donné par la première loi de Fick :

$$J(x,t) = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{Équation I.16})$$

Avec :

- D le coefficient de diffusion
- $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$ le gradient de concentration dans la couche de diffusion. À la surface d'une électrode il est strictement opposé pour l'oxydant consommé et le réducteur produit.

On peut exprimer le courant de réduction traversant ces électrodes en considérant le flux à $x = 0$:

$$\frac{I}{FS} = -D_{ox} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{Équation I.17})$$

On observe d'abord un régime transitoire : le courant diminue pendant que la couche de diffusion s'épaissit. La couche de diffusion a toutefois une épaisseur maximale (qui dépend des propriétés de la solution, du potentiel appliqué, etc.). Une fois cette épaisseur atteinte on observe un état stationnaire. L'épaisseur de la couche est alors de l'ordre de 10^{-1} mm en absence d'agitation et de la dizaine de μm pour une électrode à disque tournant. Pour exprimer les courants limites on se place à l'état stationnaire où le gradient de concentration à la distance $x = \delta_{ox}$ de l'électrode est constant. On a alors :

$$\frac{I}{nFS} = - \frac{D_{Ox} (C_{Ox}^* - C_{Ox})}{\delta_{Ox}} \quad (\text{Équation I.18})$$

Avec :

- C_{Ox} et C_{red} les concentrations à l'électrode
- C_{Ox}^* et C_{red}^* les concentrations à $x = \delta_{Ox}$
- S la surface de l'électrode
- F la constante de Faraday
- n le nombre d'électron mis en jeu par la réaction

Si l'on considère $C_{Ox} \rightarrow 0$ on exprime le courant limite I_{lim} à la cathode (on peut l'exprimer de manière équivalente à l'anode avec le réducteur au lieu de l'oxydant) :

$$\frac{I_{lim}}{nFS} = - \frac{D_{Ox} C_{Ox}^*}{\delta_{Ox}} \quad (\text{Équation I.19})$$

Cette expression explicite la limitation diffusive du courant qui a lieu à l'application d'un haut potentiel de réduction dans le cas de l'ORR. I_{lim} est appelé courant limite de diffusion.

❖ La cinétique des réactions

La cinétique de la réaction est également importante : elle est à l'origine de la surtension d'activation. On peut exprimer cela grâce à la relation de Bulter-Volmer tenant compte de la réaction directe et indirecte :

$$I = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E-E^\circ)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha nF(E-E^\circ)}{RT}\right) \right\} \quad (\text{Équation I.20})$$

Avec :

- I le courant utile de la réaction (A)
- I_0 le courant d'échange tenant compte de la constante de vitesse de la réaction (A)
- α le coefficient de transfert de charge
- n le nombre d'électrons intervenant dans l'étape déterminant la vitesse de réaction
- E le potentiel appliqué à l'électrode (V vs. Ref)
- E° le potentiel d'équilibre standard de la réaction (V vs. Ref)
- F la constante de Faraday (C.mol⁻¹)
- R la constante des gaz parfaits (J.K⁻¹.mol⁻¹)
- T la température (K)

Si on utilise un potentiel d'électrode tel que $E \ll E^\circ$ on peut négliger la réaction indirecte. On simplifie alors l'expression précédente :

$$I = I_0 \exp\left\{\frac{(1-\alpha)nF\eta_{act}}{RT}\right\} \quad (\text{Équation I.21})$$

Le coefficient de transfert cathodique est généralement pris égal à 0,5 dans le cas de l'ORR. On peut exprimer la surtension cathodique d'activation $\eta_{act}=E-E^\circ$:

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{nF} \ln(I/I_0) \quad (\text{Équation I.22})$$

A partir de cette expression nous pouvons écrire l'équation de Tafel reliant les pertes de tension d'activation au courant :

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{nF} \ln I_0 - \frac{2RT}{nF} \ln I \quad (\text{Équation I.23})$$

Lorsque la surtension d'activation diminue, l'écart entre le courant d'échange I_0 et le courant utile I diminue. Cela signifie une moindre perte de rendement pour le système. La nature du catalyseur ainsi que sa structure ont un grand impact sur cette grandeur.

I.1.2.2 Considérations thermodynamiques

Pour évaluer la performance théorique idéale des piles à combustible il faut calculer l'énergie chimique libérée. Pour cela on considère la variation de potentiel chimique ($\Delta\mu$) entre les produits et les réactifs qui se calcule grâce aux potentiels chimiques (μ), c'est l'équivalent d'une énergie molaire de Gibbs.

$$\Delta\mu = (\mu)_{\text{Produits}} - (\mu)_{\text{Réactifs}} = (\mu)_{H_2O} - (\mu)_{H_2} - \frac{1}{2} (\mu)_{O_2} \quad (\text{Équation I.24})$$

Sachant que $(\mu)_X = (\mu)_{X^0} + RT \ln(p_X)$

$$\text{On obtient : } \Delta\mu = \Delta\mu^0 - RT \ln\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p^{o1/2} \cdot p_{H_2O}}\right) \quad (\text{Équation I.25})$$

C'est l'expression du potentiel chimique réversible. Avec :

- $\Delta\mu^0$ la variation de l'énergie libre standard (-237,2 kJ.mol⁻¹, notons que cette valeur est négative car la réaction libère de l'énergie) ;
- T la température en Kelvin ;
- R la constante universelle des gaz parfaits (8,31451 J.kg⁻¹.K⁻¹) ;
- p_X la pression partielle du gaz X.

Considérons maintenant le cas où la pile ne subit aucune perte d'énergie : cela signifie que toute l'énergie libre de Gibbs est récupérée sous forme d'énergie électrique. La quantité d'énergie électrique obtenue pour l'utilisation d'une mole de réactif hydrogène (où 1/2 mole de dioxygène mais on considèrera le premier cas pour s'affranchir du facteur 1/2) peut alors s'exprimer :

$$\Delta\mu^\circ = -nFE_{eq,H_2/O_2}^\circ \quad \text{et} \quad \Delta\mu = -nFE_{eq,H_2/O_2} \quad (\text{Équation I.26})$$

Ces équations permettent de lier le potentiel chimique au potentiel électrique avec :

- n le nombre d'électrons impliqués dans la demi équation d'oxydoréduction soit $n = 2$ pour l'hydrogène ;
- F la constante de Faraday représentant la charge d'une mole d'électrons ($96,485 \text{ C.mol}^{-1}$) ;
- $E_{eq,H_2/O_2}^\circ$ est le potentiel réversible dans les conditions standard en volts ;
- $E_{eq,H_2/O_2}$ est la force électromotrice à l'équilibre (ou la tension à vide) de la pile en volts.

En combinant les expressions du potentiel chimique réversible et du potentiel standard on peut alors exprimer la force électromotrice à l'équilibre d'une pile H_2/O_2 , il s'agit de la loi de Nernst :

$$E_{eq,H_2/O_2} = E_{eq,H_2/O_2}^\circ - \frac{RT}{nF} \times \ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p^{1/2} \cdot p_{H_2O}} \right) \quad (\text{Équation I.27})$$

A 25°C et 1 atm on obtient alors :

$$E_{eq,H_2/O_2}^\circ = 1,229 \text{ V vs. RHE} \quad \text{et} \quad E_{eq,H_2/O_2} = 1,219 \text{ V vs. RHE} \quad (\text{Équation I.28})$$

Lorsque la pile est utilisée la tension observée est toujours inférieure à sa tension à vide idéale. Plusieurs phénomènes propres aux piles à combustible ou plus largement aux réactions d'oxydoréduction sont à l'origine de ces pertes de tension aussi appelées surtensions qui ont été citées dans la partie I.1.1.4 :

- La diffusion des réactifs entraîne une surtension due au transport de matière : η_{dif}
- Les diverses résistances du circuit produisent une surtension ohmique : η_{ohm}
- Le transfert de charges entraîne une surtension d'activation : η_{act}

La tension réelle de la pile peut alors se décomposer comme suit :

$$V_{\text{réel}} = E_{eq,H_2/O_2} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{diff}} \quad (\text{Équation I.29})$$

Tous ces phénomènes entraînent une baisse du rendement η de la pile. Ce dernier peut être exprimé comme un rapport entre la tension réelle délivrée par la pile et sa tension à vide. Cependant les piles sont souvent en situation d'excès de combustible et il faut définir un coefficient d'utilisation a pour rendre compte de cela, on obtient alors :

$$\eta = a \frac{V_{réel}}{1.229} \quad \text{où} \quad a = \frac{\text{combustible consommé}}{\text{combustible disponible}}$$

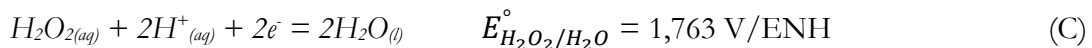
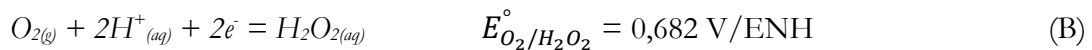
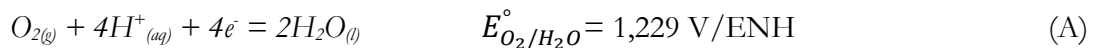
I.2 La réaction de réduction du dioxygène

La réaction de réduction du dioxygène fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Son utilisation pour les piles à combustible rend nécessaire une meilleure connaissance des mécanismes qui la composent dans le but d'améliorer les performances des matériaux utilisés. Le mécanisme réactionnel de l'ORR n'est pas encore clairement maîtrisé, même sur le platine. De plus il varie suivant le matériau d'électrode considéré, de nombreux travaux et questions sont donc toujours d'actualité malgré une bibliographie conséquente sur le sujet.

Cette réaction peut être étudiée en milieu acide et en milieu basique. Nous nous concentrerons ici sur la réaction de réduction de l'oxygène en milieu acide, telle qu'elle se produit dans notre expérience. Nous aborderons les aspects thermodynamiques de la réaction, son chemin réactionnel privilégié et ses étapes déterminantes. Nous présenterons ensuite différents catalyseurs : le cas du platine qui est le catalyseur le plus étudié et d'autres métaux nobles comme l'or et l'argent, puis les alliages métaux nobles- métaux de transition, les oxydes et hydroxydes pour aboutir sur le mélange palladium cobalt non oxydé.

I.2.1 La réaction de réduction du dioxygène en milieu acide

La réaction de réduction de l'oxygène en milieu acide peut se faire suivant différents chemins réactionnels. Ils se distinguent par le nombre d'électrons impliqués (deux ou quatre), le passage par un intermédiaire oxyde métallique ou non et les produits de réaction. Le chemin réactionnel à deux électrons (Équations I.30 (B)) entraîne la formation de peroxyde d'hydrogène qui dégrade le matériau d'électrode, la membrane et le support carbone. Cette réaction peut être suivie d'une seconde réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène en eau impliquant également deux électrons (Équations I.30 (C)). La succession de ces deux équations donne un bilan à quatre électrons mais le peroxyde d'hydrogène formé et désorbé dégrade tout de même le système.



Équations I.30 : Demi-équations redox de la réduction de l'oxygène en eau (A), la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène (B), la réduction du peroxyde d'hydrogène en eau (C)

La réduction directe de l'oxygène en eau (Équations I.30 (A)) est largement préférable dans le cas des PEMFCs car elle évite les dégradations des membranes dues à H_2O_2 et est beaucoup plus intéressante énergétiquement. Cette réaction nécessite cependant de briser la liaison forte O-O

(énergie de liaison de 495 kJ.mol^{-1}). C'est cette étape qui justifie l'utilisation d'un catalyseur, souvent le platine, qui favorise l'adsorption dissociative de l'oxygène à sa surface et limite ainsi la surtension liée à l'ORR. Notons qu'en milieu alcalin, l'ORR peut être catalysée par les oxydes ou hydroxydes métalliques des métaux de transition 3d tels que Fe, Co, Ni, Mn coûtant moins de 0.03 €.g^{-1} contre 30 €.g^{-1} pour le platine (d'après un rapport du U.S. Geological Survey datant de 2016). Nous pouvons citer une première revue de 1984 publiée par E. Yeager pour aborder cette réaction et l'étude de son électrocatalyse.¹⁵ Une autre revue plus récente a été publiée par Zhang et al.¹⁶

I.2.1.1 Mécanismes réactionnels

La première étude de mécanisme réactionnel de l'ORR a été publiée dans les années 1960 par Damjanovic et al.¹⁷ Elle a été effectuée en utilisant une électrode tournante disque-anneau (RRDE) à différentes vitesses. En se basant sur cette même méthode Bagotskii et al. ont proposé en 1972 un mécanisme plus complexe (Figure I.7 (A)).¹⁸

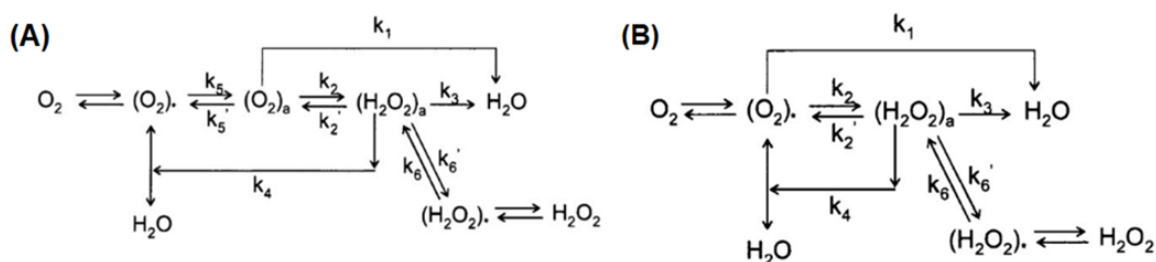


Figure I.7 : Schémas réactionnels de Bagotskii et al pour la réduction de l'oxygène
Notations pour l'oxygène : O_2 en solution, $(O_2)^*$ à proximité de l'électrode et $(O_2)_a$ adsorbé

En plus de synthétiser les chemins réactionnels évoqués précédemment ce schéma représente aussi la désorption de l'intermédiaire H_2O_2 et sa dismutation spontanée non électrochimique (sans transfert d'électron *via* l'électrode). Ce premier schéma comporte trop de constantes de réaction différentes pour pouvoir toutes les déterminer par RRDE seulement. Nous pouvons aussi citer Worblowa et al.¹⁹ qui a publié un schéma plus simple, repris par Markovic et al.²⁰ (Figure I.8). Mais comme pour Damjanovic et al. l'omission d'étapes telles que l'état $(O_2)_a$ adsorbé ou la désorption de H_2O_2 constitue une perte d'information non négligeable.

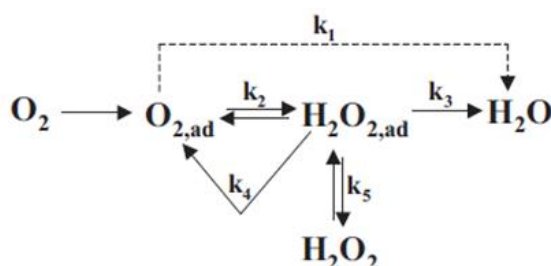


Figure I.8 : Schéma réactionnel de Worblowa et al pour la réduction de l'oxygène

En 1987, Anastasijevic et al.²¹ ont proposé un schéma réactionnel détaillé comprenant un grand nombre d'intermédiaires (Figure I.9). En plus de cela, grâce à la détermination de certains critères cinétiques de l'ORR, ils ont permis à Bagotskii et al. de simplifier leur schéma réactionnel (Figure I.7 (B)).

Une simplification est proposée par Adzid, en séparant les différents chemins en quatre :

- Réduction directe à quatre électrons de l'oxygène en eau sans formation de H_2O_2
- Réduction à deux électrons de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène
- Réduction indirecte à quatre électrons de l'oxygène avec formation de H_2O_2 en intermédiaire
- Une combinaison des trois chemins réactionnels précédents

Le mécanisme réactionnel dépend de plusieurs paramètres dont la nature de la surface réactionnelle. A titre d'exemple le platine est connu pour réagir suivant un chemin direct à quatre électrons, tandis que l'or réagit suivant plusieurs chemins (ce qui donne une réduction à 2.3 électrons apparents) et le mercure réagit suivant un chemin réactionnel à deux électrons.

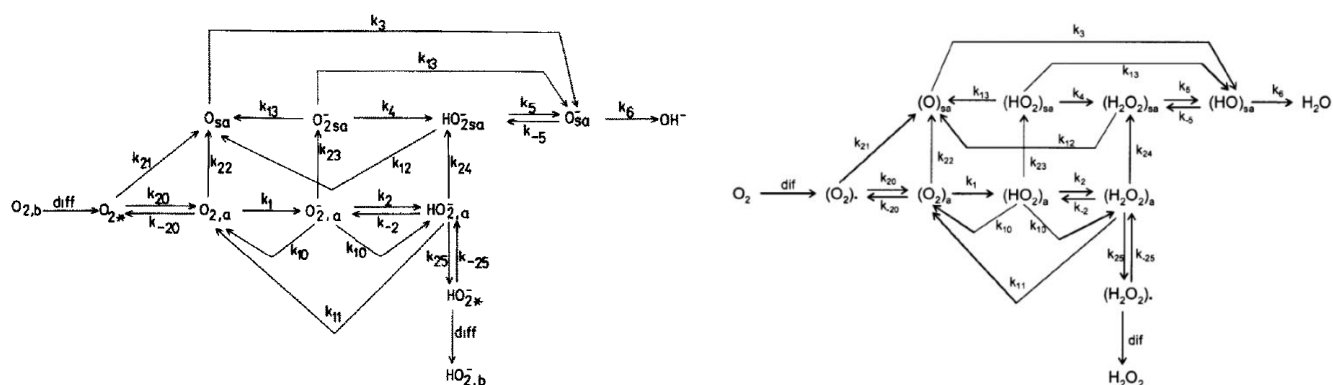


Figure I.9 : Schéma réactionnel d'Anastasijevic et al. pour la réduction de l'oxygène en milieu basique (gauche) et acide (droite). Sans indice : en solution ; Indices : a pour adsorbé, sa pour fortement adsorbé et * à proximité de l'électrode.

Pour plus de détails Ramaswamy et Mukerjee ont publié en 2011 une review sur les avancées faites dans la compréhension du mécanisme de l'ORR sur des catalystes en milieu acide et basique.²²

I.2.1.2 Cinétique de l'ORR à la surface d'une électrode

L'étude de l'ORR à la surface du platine est la plus documentée, et se produit majoritairement suivant un mécanisme direct à quatre électrons. Les détails mécanistiques sont toutefois encore débattus, notamment au sujet de la première étape ayant lieu : une étape de réduction suivie de la dissociation de la liaison O-O, ou bien la dissociation suivie d'un transfert d'électron et de proton.

La dissociation de l'oxygène est une étape cruciale de l'ORR qui nécessite l'adsorption d'O₂ sur la surface métallique. On peut alors considérer trois modes d'adsorption (Figure I.10) : sur un seul atome avec une (Pauling) ou deux liaisons (Griffith) et une adsorption pontée entre deux atomes (« Bridge »).

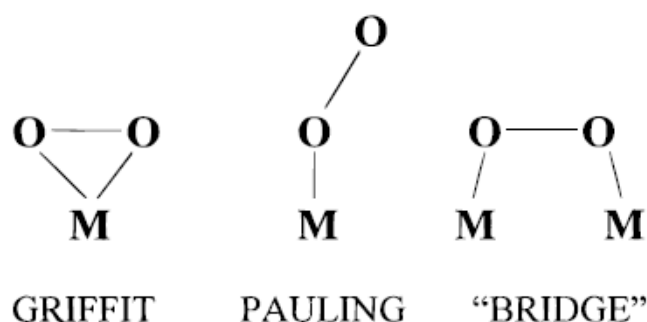


Figure I.10 : Modes d'adsorption de O₂ sur une surface métallique.²³

Du point de vue des interactions orbitales, toujours d'après Adzic et al.²³ on peut distinguer trois types d'interactions suivant le mode d'adsorption :

- Type Pauling : un seul type de liaison, interaction entre les orbitales σ de O₂ et les orbitales d_z^2 des atomes de métal surfacique.
- Type Griffith : les orbitales σ de O₂ interagissent avec les orbitales d_z^2 des atomes de métal surfaciques et il y a rétro-coordination (compensation d'un excès de charge en cédant des électrons des orbitales d à une espèce π -accepteur) entre les orbitales d_{xy} ou d_{yz} du métal et les orbitales anti-liantes π^* de O₂.²⁴
- Type « Bridge » (principalement considéré dans le cas du platine) : deux liaisons O-M stabilisées par un meilleur recouvrement des orbitales $2\sigma_u$ de O₂ avec les orbitales d du métal.²³

Les structures électroniques de la surface et de O₂ ainsi que leurs interactions peuvent être étudiés théoriquement par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory).²⁵ Cela permet de guider la recherche vers de nouveaux catalyseurs potentiellement plus efficaces sur une base de prédiction théorique de leur comportement.⁹

Il faut aussi considérer l'état de la surface *in situ*. Des espèces peuvent s'adsorber et modifier le recouvrement des sites actifs ou les interactions orbitales, une couche d'oxyde surfacique très mince et difficilement mesurable *ex situ* peut apparaître. Par exemple l'adsorption d'espèces OH en solution aqueuse,²⁶ ou de l'intermédiaire H₂O₂²⁷ joue un rôle important sur l'activité du catalyseur ainsi que sur sa stabilité.

I.2.2 Les catalyseurs de la réaction de réduction de l'oxygène

La Figure I.11 présente un résumé de l'état d'avancement de la recherche et du développement pour certains types de catalyseurs en 2017, dans la perspective d'une utilisation industrielle. Cette partie ne donnera pas une liste exhaustive des électrocatalyseurs ayant été étudiés mais seulement un aperçu de quelques grands types que l'on peut rencontrer dans la littérature. La Figure I.12 présente une synthèse des avantages et défis pour ces mêmes classes de catalyseurs.

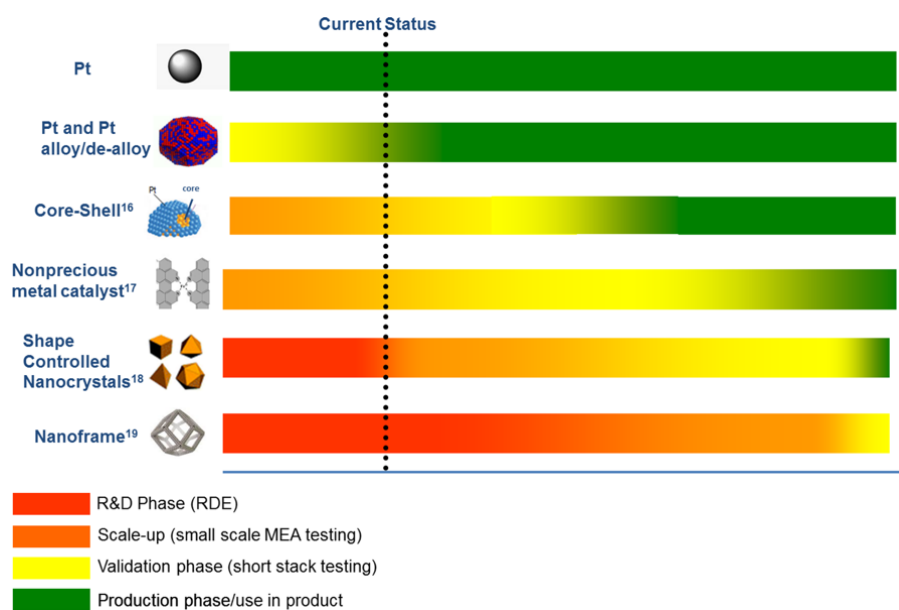


Figure I.11 : Avancement du développement des principaux électrocatalyseurs (en 2017).²⁸

Catalyst Type	Benefit	Remaining Challenges
Pt 	1) Mature technology	1) Unable to meet long term automotive Pt loading and catalyst layer durability targets
Pt alloy/de-alloy 	1) Mature technology 2) Improved performance over Pt/C 3) Enhanced membrane/MEA durability	1) Difficult to meet long term automotive Pt loading target
Core-shell ¹⁶ 	1) Improved mass activity over Pt alloy 2) Improved durability over Pt/C 3) Highest reported ECSA	1) Difficult to maintain quality of 'shell' 2) Dissolution of 'core' still a concern
Shape controlled nanocrystal ¹⁸ 	1) Significantly higher mass activity (~15 x) over Pt 2) Chemical synthesis (vs. electrochemical) may allow for easier scale up vs. core-shell	1) Scale up is at an early stage 2) Conflicting data on stability 3) MEA performance has not been demonstrated yet
Nanoframe/nanocage ¹⁹ 	1) Significantly higher mass activity (> 20 x) over Pt 2) Highly stable (improved durability over Pt/C)	1) Scale up is at an early stage 2) Ionomer penetration into nanocage will likely be difficult 3) MEA performance at high current density may be challenging
Non-precious metal catalyst ¹⁷ 	1) Potentially offer the largest benefit (significant cost reduction) 2) Tolerant to common contaminants	1) Close to meeting targets for non-automotive applications (e.g. backup power) but far from meeting automotive targets. 2) At current volumes, PGM loading is not a major concern for non-automotive applications.

Figure I.12 : Avantages et défis restants concernant certaines catégories d'électrocatalyseurs.²⁸

Les catalyseurs à base de métaux nobles de type platine sont actuellement les plus utilisés, et ce concernant à la fois le catalyseur anodique ou cathodique. Contrairement au reste des constituants des PEMFCs dont le coût diminue avec l'augmentation de la production, ces derniers suivent une logique inverse. Du fait de leur faible disponibilité, la demande plus forte entraîne une augmentation du prix (d'après le « Department Of Energy : Hydrogen and Fuel Cells Program » de 2015). En plus d'optimiser leur utilisation, la recherche s'oriente vers des matériaux de substitution n'impliquant pas ces métaux. Nous allons présenter quelques-uns des différents catalyseurs étudiés pour situer notre étude dans ce domaine. Une partie des travaux effectués porte sur les métaux nobles. L'idée est alors d'améliorer l'activité et la sélectivité et d'augmenter la stabilité, en minimisant la quantité de métal noble qui est cher et rare. Nous introduirons ici la recherche portant sur certains métaux nobles et leurs mélanges avec des métaux de transition. Nous aborderons finalement le travail existant concernant le mélange Pd:Co.

Markovic et al. ont publié une revue en 2001²⁰ et « Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts » en 2002²⁹ qui reprennent clairement les avancées de la recherche concernant la compréhension des réactions électrocatalytiques des PEMFC (HER/HOR/ORR), principalement sur le platine et ses alliages. Ces revues datent de 20 ans environ et il est nécessaire de les compléter avec les dernières avancées de la recherche. Mais elles constituent une bonne base.

Bard et al. ont publié des études thermodynamiques et un « plan » pour étudier des catalyseurs potentiels (déjà citées plus haut) qui se décline en 7 étapes :⁴⁹

- Trouver des lignes directrices pour choisir les matériaux à étudier (pour des mélanges bi ou tri métalliques, par étude thermodynamique par exemple).
- Mettre en place un protocole de préparation d'échantillons de composition variées rapide sur substrat conducteur.
- Utiliser la SECM en milieu acide pour mettre en évidence les meilleurs candidats.
- Adapter leur synthèse sur support carboné pour les tester sur RDE.
- Tester en condition d'utilisation PEMFC pour étudier l'efficacité et la stabilité.
- Etude DRX, SEM et XPS des matériaux intéressants pour mieux comprendre leur composition et structure.
- Etude théorique pour améliorer la compréhension du fonctionnement des catalyseurs et sélectionner de nouveaux matériaux.

I.2.2.1 Les métaux nobles

Plusieurs axes de recherche sont envisageables dans le domaine de l'électrocatalyse. Les réactions électrochimiques ont lieu à la surface des catalyseurs. L'augmentation de la surface active en minimisant la masse de matériaux utilisée est l'objectif principal de la recherche concernant les

catalyseurs à base de métaux nobles purs. La nature du matériau restant alors inchangée, certaines recherches portent plutôt sur la structure cristalline de la surface en étudiant les sites préférentiels de réaction au niveau atomique. Nous parlerons ici du platine de manière détaillée, puis de l'or brièvement pour aborder des métaux nobles réagissant par différents chemins réactionnels majoritaires.

➤ Platine :

Le platine est le catalyseur le plus utilisé actuellement malgré un coût très élevé et une disponibilité faible. Il présente de très hautes activité et sélectivité vis-à-vis de l'ORR et augmente donc la conversion énergétique comparé à d'autres matériaux. Sur le platine l'ORR se fait principalement par le mécanisme à quatre électrons en milieu acide et par deux chemins réactionnels différents en milieu alcalin.¹⁷ En revanche sa surface est aisément désactivée par l'adsorption en surface d'espèces impliquées dans la réduction de l'oxygène, notamment HO_2^- .³⁰ En effet H_2O_2 est hautement réactif sur le platine ce qui complique sa détection. La connaissance des intermédiaires réactionnels est clé pour l'étude de la cinétique de la réaction.³¹ Les facteurs clés pour étudier la cinétique de l'ORR sur une surface de platine sont donc l'énergie d'adsorption de O_2 , l'énergie de dissociation de la liaison O-O et l'énergie de la liaison Pt-OH. La distance interatomique Pt-Pt et la structure électronique des orbitales d vacantes du Pt influent sur ces énergies.³² Il a été démontré que O_2 s'adsorbe de manière dissociative sur une couche de platine déposée sur un alliage Pt-Fe. L'étape cinétiquement déterminante est ensuite la réduction de l'intermédiaire O_{ads} . Un plus haut recouvrement peut augmenter l'activité catalytique sur l'ORR.³³

La première optimisation évidente concerne la surface disponible et donc la taille des particules.^{34,35,36} Un bloc d'un gramme de platine présente une surface 10^6 fois inférieure à la même masse sous forme de cubes nanométriques. En réduisant la taille des particules on réduit donc le coût relatif du catalyseur. Un optimum d'activité massique est noté par Peuckert et al.³⁷ pour des particules de 3 à 5 nm. La taille des particules modifie le ratio des facettes cristallines présentes à sa surface. Les travaux de Kinoshita démontrent que l'activité catalytique est liée à la structure de la surface, elle-même dépendant en partie de la taille des nanoparticules.³⁶ Par exemple, la coordination des atomes joue sur les énergies d'adsorption et de dissociation des réactifs et des intermédiaires. De nombreuses études sur les différentes faces cristallines du platine existent.^{26,38} Une étude des sites préférentiels pour l'ORR sur des nanoparticules de platine a été effectuée par Sanchez et al.^{39,40} Il a été démontré que la nature des sites majoritaires sur une particule influe sur sa réactivité. Un effet du solvant est aussi mis en évidence :

- ➔ Dans une solution de HClO_4 à 0.1M : $\text{PtNP}_{\text{hexa}} > \text{PtNP}_{\text{tetra}} \approx \text{PtNP}_{\text{sphe}} > \text{PtNP}_{\text{cubic}}$.
- ➔ Dans une solution de H_2SO_4 à 0.5M : $\text{PtNP}_{\text{hexa}} > \text{PtNP}_{\text{cubic}} > \text{PtNP}_{\text{sphe}} > \text{PtNP}_{\text{tetra}}$.

Il est probable que l'adsorption d'OH joue un rôle important, en effet on observe une forte baisse de l'activité de Pt(100) qui est due à une forte adsorption de groupements hydroxyles sur les sites (100).⁴¹ Markovic et al.²⁰ suggèrent que l'ORR soit proportionnelle à la proportion de la surface non recouverte par des groupements hydroxyles. La méthode de synthèse utilisée fait varier diverses propriétés des nanoparticules.⁴² La structure cristalline surfacique ou les défauts de surfaces doivent être pris en compte, ce qui provoque des disparités pour un matériau donné avec des particules de tailles similaires synthétisées par différentes méthodes. Les alliages bi ou tri métalliques sont aussi étudiés.⁴³

Une revue traitant des intermédiaires, interactions et effet de solvant pour l'ORR sur une surface de platine a été publiée en 2018 par Feliu et al.⁴⁴ Une précédente publiée en 2014 portait sur les monocristaux de platine⁴⁵ Une autre de Ticianelli et al.⁴⁶ aborde les aspects mécanistiques sur les catalyseurs à base de platine.

➤ Or :

Sanchez et al.⁴⁷ ont démontré qu'à faible potentiel l'ORR a lieu sur l'or par un mécanisme à deux électrons entraînant la production d'H₂O₂. Ce caractère n'est pas avantageux pour une utilisation en électrocatalyse mais peut être intéressant pour la production de peroxyde d'hydrogène. L'effet de la structure cristalline de l'or sur l'ORR a été étudié.^{48,49} Il y a moins de littérature sur les catalyseurs à base d'or pour l'ORR car la réaction à deux électrons et la production d'H₂O₂ ne sont pas des caractéristiques recherchées. Nous pouvons citer une étude théorique par DFT du mécanisme de l'ORR à la surface Au(111) par Yang et al. pour approfondir ce sujet.⁵⁰

Les avancées de la recherche sur les catalyseurs comportant un seul élément se concentrent aujourd'hui principalement sur l'optimisation du support du catalyseur dans le but d'améliorer les interactions catalyseur-support. Cela permet d'augmenter à la fois l'activité et la durabilité du catalyseur.

I.2.2.2 Le mélange PdCo

Le palladium présente une activité vis-à-vis de l'ORR presque aussi élevée que le platine en milieu acide⁵¹. La réaction a lieu majoritairement par un chemin réactionnel à quatre électrons peu importe l'acidité du milieu réactionnel.⁵² Nous avons également vu que le mélange du palladium avec des métaux de transition 3d a déjà été étudié et peut augmenter ce caractère.^{53,54,55} En effet Savadogo et al. ont démontré que le mélange PdCo a une très bonne activité vis-à-vis de l'ORR,⁵⁶ principalement autour des proportions Pd₇₅Co₂₅. Fernandez et al. ont publié une étude sur un mélange Pd-Co-Au supporté sur du carbone black préparé par pulvérisation cathodique.⁵⁷ Outre l'activité, ce qui a été noté est une tolérance plus grande au méthanol qui peut polluer les électrodes.⁵⁸

Un article de Fernandez, Walsh et Bard⁵⁹ de 2005 présente une analyse thermodynamique de l'effet d'un mélange bimétallique sur l'ORR en considérant un mécanisme simplifié : la dissociation de la liaison O-O par un métal et la réduction de l'oxygène adsorbé par le second métal. Cet article met en évidence l'intérêt d'un mélange présentant ces deux propriétés adapté à l'ORR et son étude par SECM en mode TG/SC. Il est également démontré qu'un mélange Pd₈₀Co₂₀ présente des caractéristiques d'électrocatalyseur très proches de celles du platine pour l'ORR.^{57,60} Les mêmes auteurs ont également publié en 2006⁶¹ une étude d'autres mélanges bimétalliques pour l'ORR mettant en évidence l'intérêt de l'utilisation de la SECM dans ce type d'étude pour la rapidité d'imagerie permise. Une autre étude datant de 2009⁴⁷ étudie la production d'H₂O₂ durant l'ORR sur du platine et un mélange Pd₈₀Co₂₀, ainsi que les chemins réactionnels respectifs de l'ORR sur ces matériaux.

Le principal problème de ce mélange est qu'il se dégrade dans les conditions d'utilisation des PEMFC. Une oxydation partielle sélective du cobalt pourrait stabiliser le mélange tout en préservant une bonne activité vis-à-vis de l'ORR. Un traitement thermique pourrait être envisagé de manière à se placer dans la zone d'oxydation du cobalt et non du palladium en contrôlant la température. Cependant cette technique d'oxydation est peu précise et un bon contrôle de la température n'est pas garanti. L'oxydation du palladium ferait perdre au mélange ses propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'ORR.⁶² L'idée est donc ici d'effectuer une oxydation électrochimique surfacique sélective du cobalt du mélange Pd:Co pour conserver une bonne activité et gagner en stabilité. En se basant sur l'étude de leurs diagrammes de Pourbaix respectifs cette méthode devra permettre de stabiliser le cobalt sous forme oxydée tout en préservant le palladium non oxydé.

I.3 Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

La microscopie électrochimique à balayage est un outil analytique développé simultanément par les équipes de Bard et Engström en 1989. De nombreux articles et ouvrages ont été publiés concernant la méthodologie et diverses applications. La SECM est un outil de microscopie à sonde locale permettant l'étude à l'échelle micro voire nanométriques de topographie de surface, leurs structure cristallographique,^{39,40,63} l'étude de réactions et de leur cinétique^{64,65,66,67} ou la modification de surface très localisées.⁶⁸ Des moteurs piezo-électriques permettent le contrôle nanométrique des déplacements de la sonde utilisée. Cette dernière est généralement une ultramicroélectrode (UME) à laquelle on peut imposer un potentiel et enregistrer le courant qui en résulte à l'approche d'une surface ou durant son balayage. La SECM peut fonctionner dans différents modes d'utilisation dépendant de la nature de la sonde utilisée, du substrat, de la distance sonde-substrat et du type de cellule électrochimique (2, 3 ou 4 électrodes). Mirkin et al. ont publié en 2007⁶⁹ une revue portant sur les différents modes de la SECM, plus complète que ce qui sera introduit ici.

L'objectif n'est pas d'établir une liste exhaustive des applications existantes, mais plutôt de donner au lecteur un aperçu global des possibilités de cette technique. Dans cette partie seront surtout développés les aspects théoriques et les concepts électrochimiques utiles pour comprendre et utiliser une SECM. Les principaux modes dont s'inspire le mode pumped-MD/SC seront présentés. Une comparaison de différents modes ainsi que les paramètres d'intérêt des expériences et leurs conditions de validité seront détaillées.

I.3.1 Les Ultramicroélectrodes (UME)

Les propriétés des ultramicroélectrodes dépendent en partie de leur géométrie et de leur taille. Ces deux paramètres influent sur le type de diffusion qui est observable à l'électrode. Pour une électrode macro-métrique, lors de l'imposition d'un potentiel suffisant pour produire une réaction électrochimique contrôlée par le transport diffusionnel de l'espèce réactive, le courant suit la loi de Cottrell en considérant une diffusion linéaire semi-infinie à la surface (voir Figure I.13 (A)). En revanche la diminution de la dimension de l'électrode permet d'atteindre un régime de diffusion hémisphérique (voir Figure I.13(B)) et un courant stationnaire très rapidement. L'aspect d'une voltamétrie cyclique pour chacun de ces cas est aussi donné, notons que l'ordre de grandeur des courants n'est pas précisé : le courant d'une UME est très inférieur à celui d'une macro électrode.

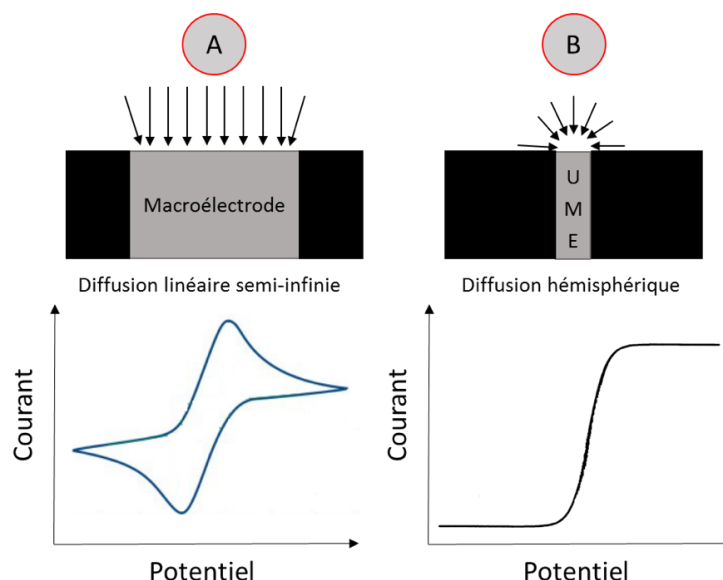


Figure I.13 : Régime de diffusion et voltamétrie cyclique type pour une macroélectrode (A) et une UME (B), les courbes ne sont pas à l'échelle.

L'équation du courant stationnaire d'une UME varie suivant la géométrie considérée :

- Disque : $i_T^\infty = 4nFDCa$
- Hémisphérique : $i_T^\infty = 2\pi nFDCa$
- Sphérique : $i_T^\infty = knFDCa$ (avec k allant de 4 pour un disque à 2π pour une sphère)

➤ Bande : $i_T^\infty = \frac{2\pi nFADC}{a \ln(\frac{64Dt}{a^2})}$

Où a est la grandeur caractéristique de la géométrie considérée. L'ensemble de ces paramètres a déjà été introduit dans ce chapitre.

Les avantages des UMEs pour des applications en chimie analytique découlent du régime de diffusion sphérique qui leur confère les propriétés suivantes :

- Une chute ohmique très faible : proportionnelle à $1/a$.
- Un excellent rapport entre le courant faradique et le courant capacitif évoluant en $e^{(-t/RC)}$ avec RC proportionnel à a .
- Un taux de diffusion vers l'UME élevé à l'état stationnaire dans la couche de diffusion.
- La transition très rapide de l'état de transition à l'état stationnaire⁷⁰ : pour $t > \frac{a^2}{D\pi}$.
- Nécessité d'un faible volume de solution pour les analyses.

Dans le cas de la SECM, une UME à disque est un outil indispensable. Même lorsque la sonde est de nature différente, les UMEs restent utilisées pour mettre en place le montage expérimental comme expliqué dans la suite. Une ultramicroélectrode à disque est constituée d'un fil métallique de faible diamètre (10 nm à 25 μm environ) serti dans un capillaire en verre. Cela permet d'exposer exclusivement la surface du disque à la solution, les côtés du fil étant isolés par le verre comme schématisé à la Figure I.14.

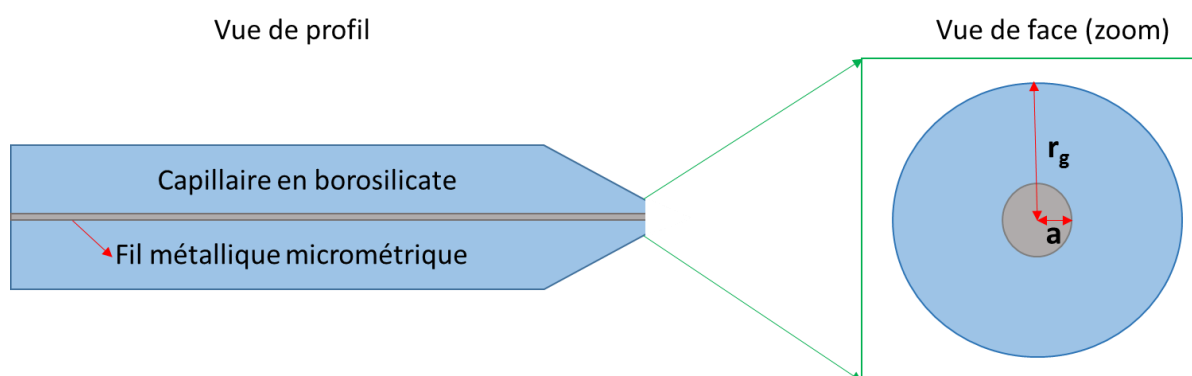


Figure I.14 : Schéma d'une ultramicroélectrode à disque, vue de profil et de face.

Une caractéristique importante pour les UMEs à disque est la valeur du RG ⁷¹ définie comme le rapport entre le rayon de l'électrode (a) et le rayon de l'ensemble UME-verre isolant (r_g).

Avec : $RG = \frac{r_g}{a}$ (Équation I.31)

La valeur de RG est un paramètre très important : il influe sur les propriétés de diffusion des espèces à proximité de l'UME. C'est donc un paramètre pris en compte dans toutes les expressions analytiques utilisant les UME. Il doit être mesuré au microscope optique avant d'utiliser une UME afin de pouvoir interpréter les mesures effectuées de manière rigoureuse. Une autre méthode consiste à calculer la valeur de RG en faisant correspondre les courbes d'approche expérimentales aux solutions analytiques définies pour des valeurs de RG spécifiques.

I.3.2 Modes d'utilisation

Nous considérerons un couple O/R comme médiateur redox dans cette partie, avec :



I.3.2.1 Mode feedback

Nous allons ici distinguer deux cas : le feedback positif (FP) et le feedback négatif (FN). La réaction considérée à l'UME est la réduction de O en R contrôlée par diffusion. Les schémas présentés sur la *Figure I.15 A* et *B* décrivent l'influence du substrat sur le régime de diffusion hémisphérique d'une UME lorsqu'ils sont suffisamment proches :

- Un substrat conducteur pour le feedback positif. Dans ce cas le substrat effectue la réaction d'oxydoréduction inverse que celle ayant lieu à l'UME (l'oxydation de R en O). Le réactif O est donc régénéré dans la proximité immédiate de l'UME et peut diffuser du substrat à l'électrode, ce qui permet de s'affranchir du temps de transport depuis la solution. L'apport de réactif O à l'UME est donc ici supérieur au cas où l'on ne considère que le transport depuis la solution : cela provoque une augmentation du courant lorsque la distance entre les deux électrodes diminue. Des courbes d'approches caractéristiques sont présentées à la *Figure I.15 C*.
- Un substrat isolant pour le feedback négatif. Ici le substrat est inerte vis-à-vis de la réaction considérée. La diminution de la distance entre l'UME et le substrat bloque alors une partie de la diffusion. L'apport d'espèce électroactive à l'UME est inférieur à celui obtenu à grande distance du substrat : cela provoque une diminution du courant lorsque la distance entre les deux électrodes diminue. Des courbes d'approches caractéristiques sont présentées à la *Figure I.15 D*.

Pour tracer une courbe d'approche nous introduisons les grandeurs adimensionnelles L, RG et I_T telles que :

$$L = \frac{d}{a} \quad RG = \frac{r_g}{a} \quad \text{et} \quad I_t = \frac{i_T}{i_{T\infty}} \quad (\text{Équation I.33})$$

Avec :

- d la distance pointe/substrat
- r_t le rayon de la pointe
- i_T le courant de la pointe
- i_T^∞ le courant de la pointe à grande distance du substrat
- k la constante de réaction de l'espèce considérée sur le substrat.

L'utilisation de grandeurs sans dimension implique que l'aspect de la courbe ne dépende pas de la concentration ou du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive utilisée. Ce type de courbe permet principalement de déterminer la distance sonde-substrat grâce à la mesure de I_T et en connaissant le rayon de l'UME. Les courbes présentées à la Figure I.15 (C et D) sont des cas de feedback positifs et négatifs purs à différentes valeurs de RG. La constante de réaction du substrat peut être infinie ce qui donne un feedback positif pur, nulle ce qui donne un feedback négatif pur, ou intermédiaire. La Figure I.16 compare des courbes d'approche vers des substrats de constantes de réaction k variées.

Des expressions analytiques de ces courbes existent dans la littérature.^{72, 73, 74, 75} Certaines seront détaillées dans la partie modélisation de cette thèse et y seront reproduites grâce au logiciel Comsol. D'autres expressions analytiques permettent d'étudier des paramètres cinétiques⁶⁵ ou encore des réseaux d'UMEs.⁷⁶

Il existe beaucoup d'autres variantes permettant d'étudier divers paramètres⁷⁷ ou couplant différentes techniques d'analyse⁷⁸ qui ne seront pas présentées ici. Par exemple, Paolo Bertinello a publié en 2010 une revue sur les avancées en SECM dans la recherche pour l'énergie,⁷⁹ à compléter avec des travaux plus récents, elle reste bien faite pour aborder le sujet. Nous pouvons aussi citer une revue de Daniele et Denuault⁸⁰ datant de 2014.

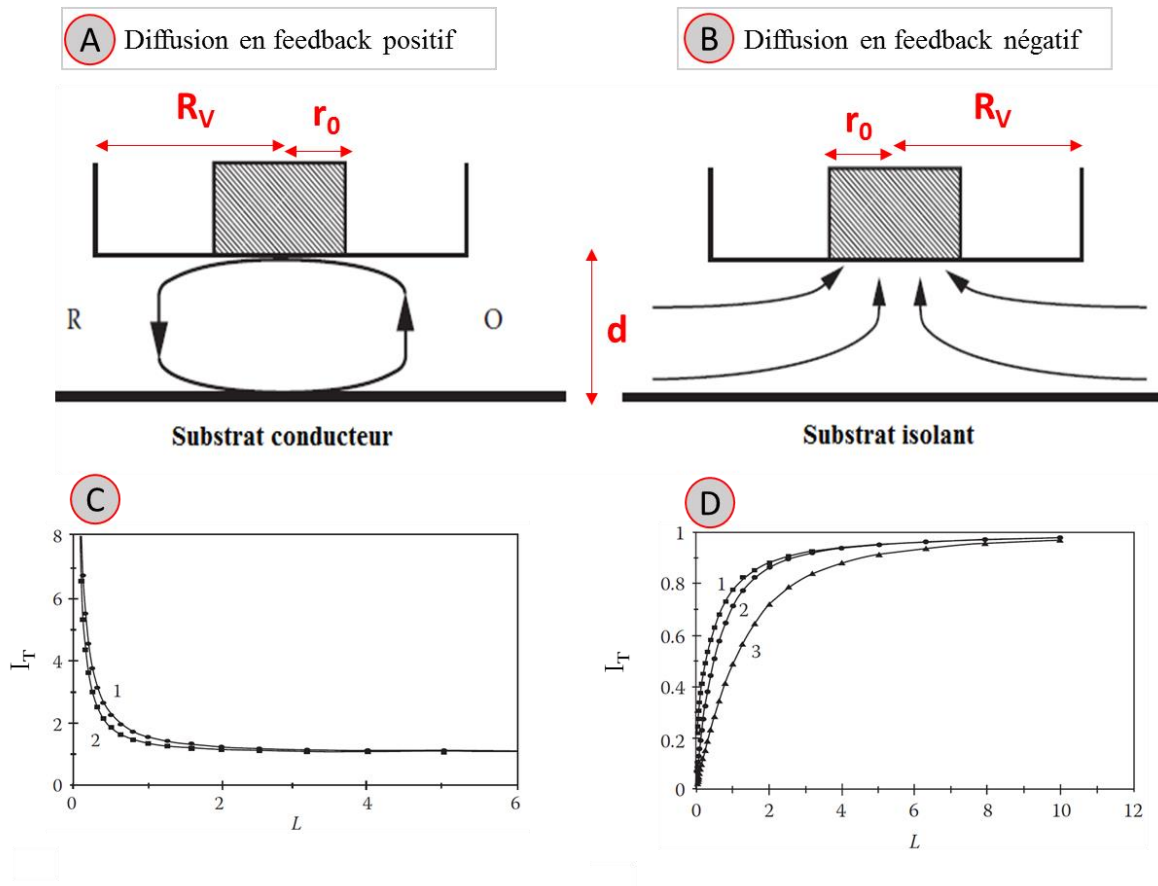


Figure I.15 : Schéma de la diffusion des réactifs entre le substrat et l'UME lorsqu'ils sont proches l'un de l'autre, paramètres d'intérêt et apparence d'une courbe d'approche en feedback positif (A) pour des RG de 10 (1) et 1.1 (2) et en feedback négatif (B) pour des RG de 1.1 (1), 2 (2) et 10 (3).

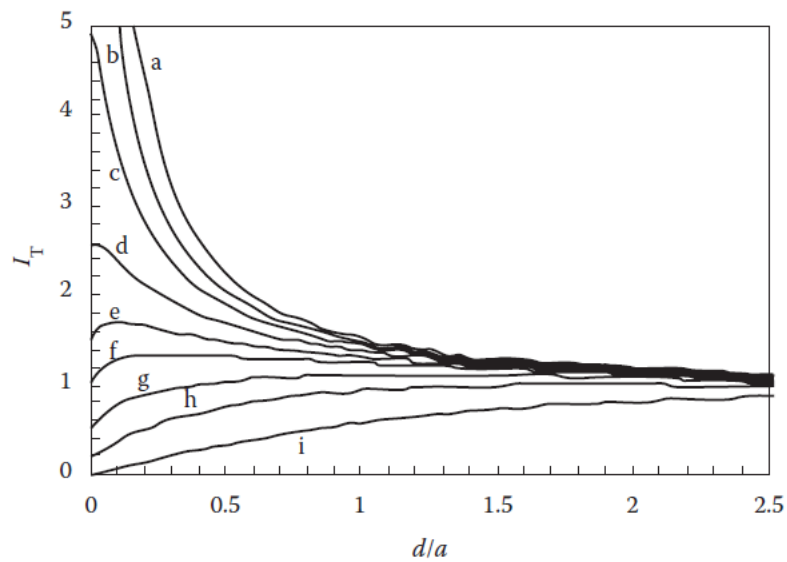


Figure I.16 : Courbes d'approches en fonction de la constante de réaction du substrat k valant (a) 1, (b) 0.5, (c) 0.1, (d) 0.025, (e) 0.015, (f) 0.01, (g) 0.005, (h) 0.002, and (i) 0.0001 cm/s.

I.3.2.2 Mode Tip Generation/Substrate collection (TG/SC)

Ce mode est le plus utilisé pour les études d'électrocatalyse par SECM.⁸¹ Il permet d'étudier simultanément et individuellement différents électrocatalyseurs, et d'évaluer leur activité en une seule expérience. Il nécessite l'utilisation d'un bipotentiostat car la sonde et le substrat sont tous les deux des électrodes de travail. L'UME génère l'espèce électroactive d'intérêt qui diffuse jusqu'au substrat où elle est collectée par réaction électrochimique (voir Figure I.17).

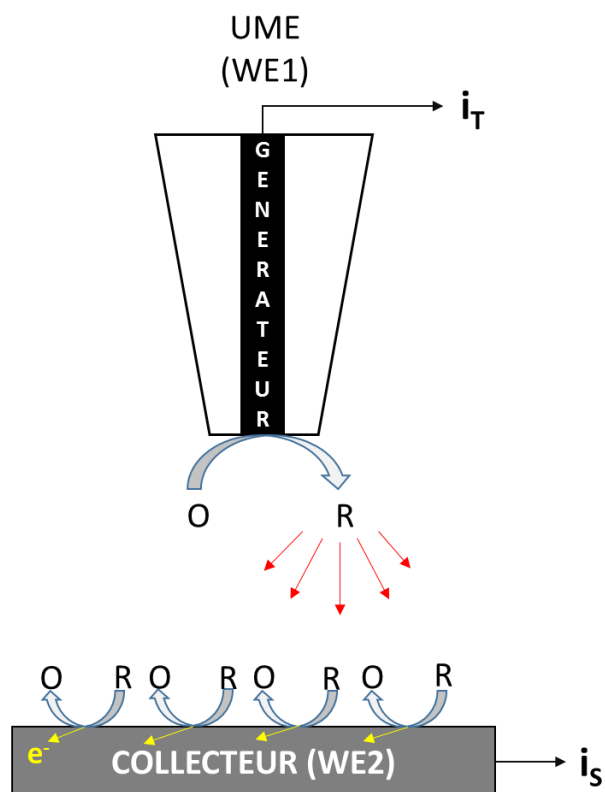


Figure I.17 : Schéma d'une mesure SECM en mode TG/SC.

Ce mode d'utilisation permet des taux de collection très importants car la taille du substrat est significativement plus grande que celle de l'UME (voir Figure I.18). Les courants d'UME et de substrat sont mesurés simultanément durant cette expérience (respectivement i_T et i_S). En mode TG/SC le taux de collection est alors défini par :

$$CE (\%) = \frac{i_S}{i_T} \times 100 \quad (\text{Équation I.34})$$

Un avantage de cette méthode est le taux de collection élevé qui rend la manipulation très sensible pour les mesures cinétiques (grâce aux boucles de rétroaction). L'établissement rapide de l'état stationnaire à la pointe est possible grâce aux propriétés des UMEs évoquées auparavant.

Ce mode peut aussi être utilisé pour provoquer des perturbations d'équilibres locaux.⁶⁸ La réaction ayant lieu à l'UME produit des flux diffusifs d'espèces électroactives. L'équilibre chimique local est alors modifié. La réponse à la perturbation et le retour à l'équilibre peuvent être étudiés. Il est surtout possible d'obtenir des informations concernant la cinétique des réactions. Considérons par exemple que l'espèce R soit consommée de manière irréversible par une réaction chimique, le produit ainsi formé n'est pas électroactif. Si la cinétique de cette réaction est rapide, R sera consommé avant d'atteindre le substrat et CE tendra vers 0. Si la cinétique est lente une couche de diffusion va se former. Lors d'une approche en mode feedback CE tendra vers 1.

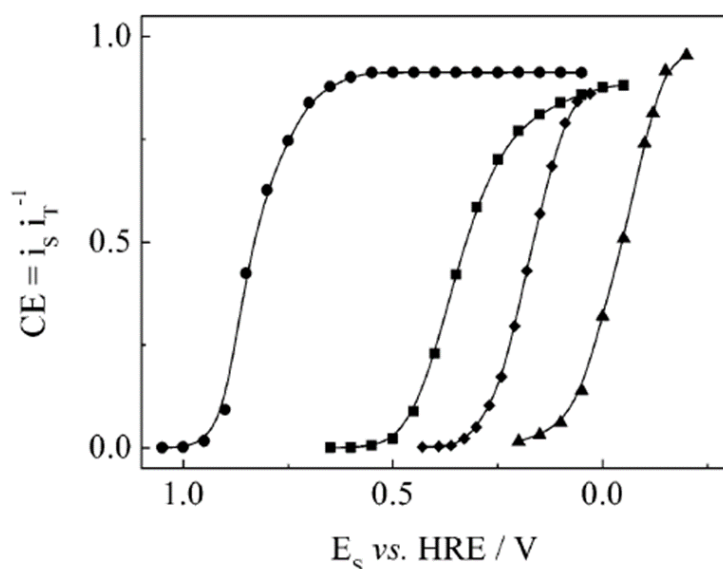


Figure I.18 : Courbes de taux de collection obtenues par SECM en mode TG/SC pour Pt (●), Au (■), Carbone vitreux (▲) et Ru (◆).⁸²

Une première limitation lors de l'utilisation du mode TG/SC pour des études d'électrocatalyse est la nature chimique de l'UME : sous certaines conditions le métal de l'UME peut se dissoudre partiellement en solution et se redéposer sur les électrocatalyseurs étudiés en polluant leur surface. Cela est particulièrement important pour l'étude de l'ORR par TG/SC car le potentiel appliqué à l'UME est très anodique et la dissolution-redéposition sur le substrat a déjà été observée. La limitation principale du mode TG/SC est la variété des espèces étudiables : seules les espèces électrogénérables peuvent être étudiées. Un autre désavantage du mode TG/SC est le temps de diffusion sonde-substrat qui est de l'ordre de $\frac{d^2}{D}$. Pour une espèce donnée le temps de diffusion nécessaire au flux diffusif pour atteindre le substrat est donc très dépendant de la distance sonde-substrat. C'est pour cela qu'un taux de collection de plus de 99% ne peut être atteint que si le rapport $d/a \leq 2$.⁸³

I.3.2.3 Mode Micropipette Delivery/Substrate Collection (MD/SC) et Pumped-MD/SC

Le mode MD/SC conventionnel, dont un schéma des phénomènes se produisant dans la cellule électrochimique est présenté Figure I.19, est intermédiaire aux modes TG/SC et Pumped MD/SC.

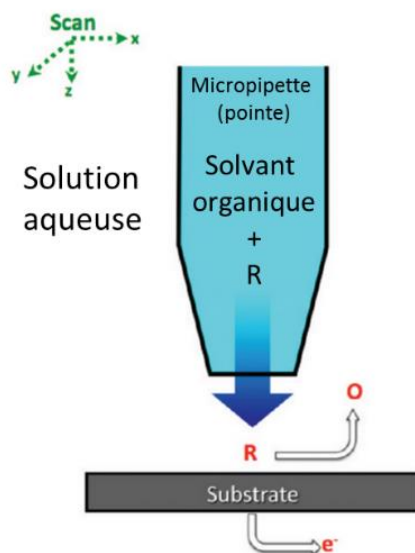


Figure I.19 : Schéma des phénomènes considérés pour une utilisation en mode MD/SC conventionnel de la SECM.⁸⁴

Ce mode est basé sur l'établissement d'une interface liquide-liquide entre deux liquides non miscibles. Il permet de dépasser une limitation du mode TG/SC : l'UME est remplacée par une micropipette remplie de solution où l'espèce d'intérêt n'a pas besoin d'être électrogénérée et peut être plus concentrée dans un solvant organique qu'en solution. Par contre l'espèce électroactive doit être miscible dans les deux solvants. Le gradient de concentration entre la micropipette et le sein de la solution va provoquer l'établissement d'un flux diffusif qui sera contrôlé par la constante de répartition de l'espèce étudiée entre les deux solvants. Nous pouvons donc étudier par cette technique des espèces non électrogénérables solubles simultanément dans un milieu aqueux et organique. Les espèces chargées ne peuvent pas être étudiées par ce mode.

Alternativement, une méthode permettant d'introduire de manière locale en solution des espèces non électrogénérées à l'aide d'une micropipette a été utilisée pour l'étude de la corrosion par piqure par Vivier et al depuis 2012.^{85,86,87,88} Pour cela une micropipette de 100 μm de diamètre est placée à proximité de la surface d'un échantillon d'acier, puis un faible débit d'initiateurs de corrosion Cl^- (10 $\mu\text{L/h}$) est imposé pour éjecter la solution hors de la micropipette. L'effet de cet initiateur est observé sur le courant d'oxydation mesuré au substrat. Le rôle des espèces introduites et les dimensions du substrat et de la micropipette utilisées sont très différentes de ce que nous considérons dans le cadre de notre étude d'électrocatalyse. Le matériau étudié en corrosion ne

consomme pas l'espèce sortant de la micropipette, il s'agit d'ions chlorures qui vont favoriser la corrosion de manière locale à proximité de la micropipette. Le courant mesuré est alors le courant de corrosion. Le diamètre de la micropipette est de 100 μm ce qui est trop grand pour étudier des dépôts d'électrocatalyseur de dimensions micrométriques avec une bonne définition, mais l'idée reste la même. Ce dispositif expérimental développé initialement pour la corrosion⁸⁹ peut être adapté pour des études en électrocatalyse : le schéma présenté Figure I.20 est tout à fait similaire à celui d'un montage en mode Pumped-MD/SC, la différence réside dans les dimensions considérées : 0,2 cm^2 en corrosion contre 0,07 mm^2 en électrocatalyse pour la surface du matériau étudié, et 100 μm de diamètre d'ouverture de micropipette en corrosion contre 20 μm en électrocatalyse.

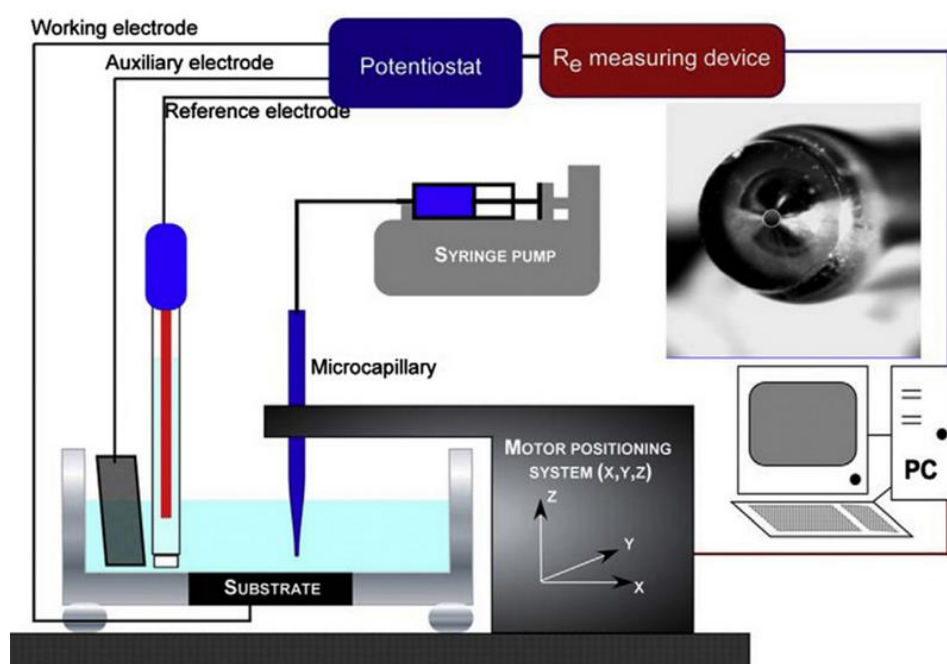


Figure I.20 : Schéma d'un montage d'étude de pic de corrosion.⁷⁶

Dans le mode pumped-MD/SC pour l'étude d'électrocatalyseurs, l'UME utilisée dans le mode TG/SC est remplacée par une micropipette de dimensions micrométriques (environ 20 μm de diamètre) à laquelle un débit convectif de solution chargée en espèce d'intérêt est imposé par l'intermédiaire d'un système seringue/presse seringue (Figure I.21). Le débit convectif imposé assure un transport plus rapide et efficace qu'un flux diffusif. La convection forcée devrait donc permettre d'atteindre rapidement un état stationnaire. De plus la quantité d'espèce atteignant la surface sera aussi plus élevée ce qui améliore le contraste de la mesure.

Toutes les considérations impliquant les transports diffusifs ou convectifs en solution seront discutées de manière quantitative en s'appuyant sur des modélisations basées sur la méthode des éléments finis effectuées grâce au logiciel Comsol dans le Chapitre III.

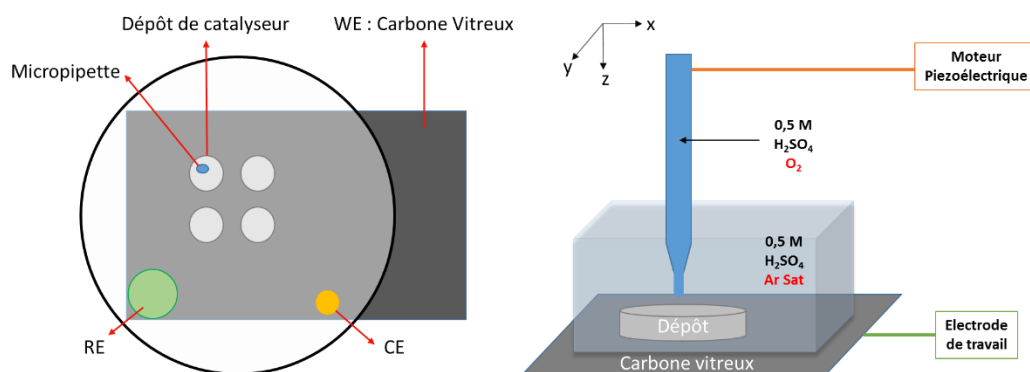


Figure I.21 : Schéma d'une cellule électrochimique vue du dessus et de profil (vue interne à la cellule) en mode pumped-MD/SC

Le Tableau I.1 résume les avantages et limitations des différents modes d'utilisation de la SECM présentés ici.

Mode d'utilisation de la SECM	Avantages	Limitations
Feedback	Permet l'étude de la cinétique des réactions, très sensible grâce à la boucle de rétrodiffusion.	Nécessité de travailler à d faible. Nécessité d'utiliser un médiateur redox en solution. Effet de la topographie de surface qui peut provoquer des artefacts.
TG/SC	Etablissement d'un état stationnaire rapide à la sonde (propriété des UMEs). Haut taux de collections à d faible : très bien pour des mesures cinétiques.	Limité à des espèces électrogénérables. Forte dépendance en d , nécessité de travailler à d faible pour avoir un taux de collection élevé. Relargage-redéposition du métal de l'UME
MD/SC	Etude d'espèces non électrogénérables	Nécessité de travailler à d faible, ce qui est un problème vu la fragilité de la micropipette. Limité à des espèces solubles dans les deux solvants immiscibles.
Pumped-MD/SC	Etude d'espèces électrogénérables ou non et chargées ou non. Transport convectif.	Positionnement de la micropipette (à cause de sa fragilité).

Tableau I.1 : Comparaisons des avantages et des limitations de différents modes d'utilisation de la SECM.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

Méthodes expérimentales

II.1 Produits et appareillages

Les produits et appareils d'intérêt utilisés pour obtenir les résultats présentés dans ce document sont présentés dans ce chapitre.

II.1.1 Produits chimiques

Le Tableau II.1 liste les produits chimiques utilisés dans ce projet, leur pureté et leur fournisseur, ainsi que toute information complémentaire spécifique.

Produit	Pureté	Fournisseur	Autre information
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99,8 %	Alfa Aesar	Sel à 39% de Pd minimum
K_2PtCl_4	99,9 %	Alfa Aesar	Sel à 46% de Pt minimum
$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	99,998%	Alfa Aesar	Sel à 37% de Pd minimum
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Acros Organics	Sel
NaBH_4	99%	Merck	Sel
KHCO_3	99,5%	Prolabo	Pastilles
KOH	$\text{H}_2\text{O} \leq 50 \text{ ppm}$	Carlo Erba	Pastilles
Glycérol	99,5%	Prolabo	Solution
Ethylène glycol	95%	Sigma Aldrich	Solution
Acide chlorhydrique	37%	VWR Chemicals	Solution
H_2SO_4	95% (TraceSELECT)	Sigma Aldrich	Solution
Argon	99,9999 % - N60	Alfagaz	Réhydraté avant utilisation
Oxygène	99,9995 % - N55	Alfagaz	Réhydraté avant utilisation
Argon	99,999 %	Alfagaz	Pour le traitement thermique

Tableau II.1 : Liste des produits chimiques utilisés.

➤ Autres produits

Eau distillée MilliQ de conductivité 18.2 MΩ.cm générée par des appareils Aquaderm et ELGA fourni par Veolia Water Technologies.

Les capillaires en borosilicate avec filaments longs de 15 cm, de diamètre externe 1 mm et de diamètre interne 0,5 mm sont fournis par World Precision Instruments (référence : GBF100-50-15).

Le carbone vitreux de type 2, d'une épaisseur de 1 mm, initialement fourni par Alfa Aesar sous forme d'une tablette de 50 x 50 mm, a été découpé à la pointe diamant en pièces d'un cm de côté en moyenne.

Le fil d'or utilisé comme contre électrode a un diamètre de 0,5 mm, une pureté de 99.9985% et a été fourni par Alfa Aesar.

Les électrodes à disques de palladium et de cobalt de diamètres respectifs 0.5 et 1 mm sont constituées de fils de métaux purs scellés dans de la résine Epoxy de la marque Buehler. Les fils ont été fournis par Alfa Aesar et sont d'une pureté de 99.995 %.

La seringue est une Myjector U-100 de 0,3 mL ou 0,5 mL fournie par Terumo (aiguille et corps de seringue d'un seul tenant). Les tubes reliant la micropipette au pousse-seringue sont constitués de téflon et de silicone joints par un point de colle de résine époxy comme présenté sur la photo de la Figure II.1. Le tube de téflon de diamètre interne (ID) 0,2 mm et de diamètre externe (OD) 0,6 mm et le tube de silicone d'ID de 0,5 mm et d'OD de 2,1 mm sont fournis par Cole-Parmer Instrument Company.

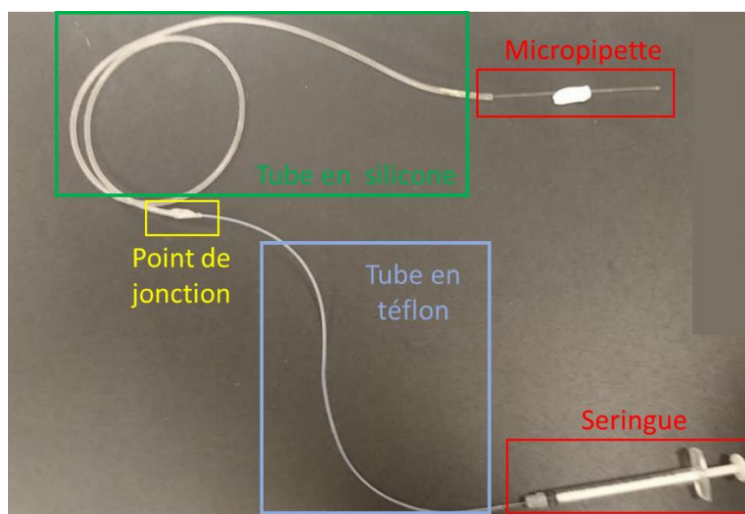


Figure II.1: Photo de l'ensemble seringue/ micropipette.

II.1.2 Appareillage

❖ Distributeur de solution

Le dépôt des solutions de sels métalliques sur le carbone vitreux a été effectué avec un distributeur « CHI – Picoliter Solution Dispenser » de modèle 1550A. Cet appareil permet, grâce à un élément piézoélectrique contenant de la solution et réagissant à une mise sous tension, de contrôler le volume déposé jusqu'au pico litre. Les moteurs piézoélectriques utilisés pour les déplacements permettent une précision de dépôt au micromètre près.

❖ Four tubulaire

Le traitement thermique des échantillons sous atmosphère contrôlée a été fait dans un four tubulaire de la marque Eraly au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS). Ce dispositif permet d'imposer une atmosphère contrôlée d'air, d'argon et d'hydrogène ou d'un mélange de ces trois gaz dans une enceinte cylindrique horizontale. Deux échantillons sont déposés dans un creuset de céramique puis insérés dans ce cylindre qui est ensuite scellé. Les paramètres thermiques choisis sont suivis à plus ou moins 5°C et la durée des étapes est contrôlée par le programme mis en place par l'utilisateur.

Le dihydrogène utilisé pour la réduction des sels métalliques vient d'un générateur électrochimique « Hydrogen generator PGH₂ 500 » de la marque DBS. Le générateur d'hydrogène doit être mis en marche 5 minutes avant de lancer le programme avec un flux en circulation dans le circuit de gaz pour s'assurer d'éliminer tout l'oxygène qui peut s'être infiltré dans les tubes.

❖ Microscope Optique

Le microscope optique métallographique utilisé est un modèle BA310MET-H de la marque MOTIC, les grossissements disponibles sont X5, X10 et X20. La caméra d'acquisition d'images est une MOTICam 1080. Le logiciel d'exploitation d'images est Motic Image Plus 3.0.

❖ Étireur à capillaires laser

L'étireur laser (Sutter Instrument Company) modèle P-2000 est utilisé pour fabriquer les micropipettes en verre. L'enchaînement des différentes étapes est présenté dans la Figure II.2.

Les paramètres contrôlables sont les suivants :

- Température (T) : de 0 à 999, permet de contrôler la chaleur transmise par le laser au capillaire dans la zone centrale illuminée.
- Filament (F) : de 1 à 6, permet de contrôler le focus du laser et donc la taille et la distribution de la chaleur de la zone chauffée.
- Vitesse (V) : de 0 à 255, régule la vitesse d'étirement.

- Délai (D) : de 0 à 255, fixe le temps d'attente entre la fin du chauffage et le début de l'étirement.

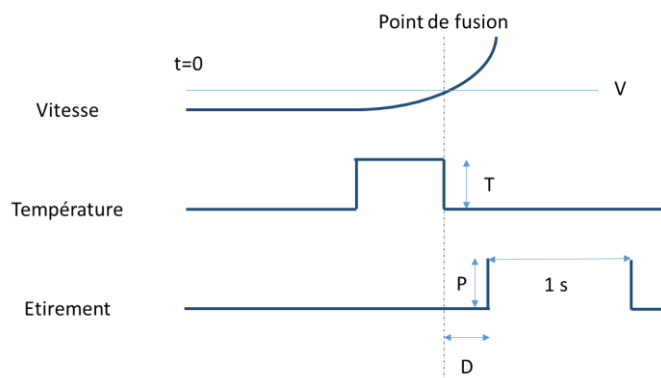


Figure II.2 : Déroulement de l'étirement d'un capillaire par laser

❖ Microscope électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) à canon à effet de champ (FEG) Ultra 55 de ZEISS. C'est une technique analytique basée sur le principe des interactions électrons-matière qui permet d'obtenir des informations de surface en haute résolutions et avec un contraste de matériaux élevé. Il est aussi équipé d'un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) qui permet d'identifier la nature chimique des éléments présent dans l'échantillon.

Pour observer la topographie des échantillons nous avons utilisé un détecteur d'électrons secondaires de haute efficacité à basse tension In-Lens et un détecteur de type Everhart Thornley SE2. Par ailleurs, pour observer la répartition des différents éléments chimiques ainsi que leurs proportions nous avons utilisé un spectromètre EDS Quantax de chez Bruker permettant de déterminer la nature et la concentration des éléments présents. Les électrons entrant en contact avec la surface provoquent l'émission de photons dont le spectre d'émission X est caractéristique des éléments présents avec lesquels les électrons ont interagi. Cela permet de reconstituer une cartographie élémentaire d'une surface en effectuant un spectre EDS en chaque point de la zone à cartographier.

❖ Microscope électrochimique à balayage :

Le microscope électrochimique à balayage (SECM) utilisé pendant cette thèse est de marque CHI, modèle CHI920D. Le SECM est composé de deux modules : un bi-potentio-stat et un module de déplacement de la sonde avec deux types de moteurs de précision différents: un moteur stepper de 100 nm de précision et un moteur piezo de 1,6 nm de précision et d'une amplitude de mouvement en x, y et z de 25 mm et 90 μm , respectivement.

Différents modes d'utilisation de la SECM ont été étudiés pendant cette thèse :

- Feedback mode.
- Tip generation/substrate collection (TG/SC) mode.
- Pumped micropipette delivery/substrate collection (pumped-MD/SC).

❖ Pousse-seringue

Le pousse-seringue utilisé pour imposer le débit est de la marque kdScientific fourni par Ismatec.

Le débit imposé peut aller de 2 à 4000 $\mu\text{L}/\text{h}$.

❖ Les électrodes de référence utilisées sont de la marque Radiometer analytical :

- Electrode au sulfate mercurieux (MSE) : $E = 0,67 \text{ V vs. NHE}$
- Electrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl (KCl sat.)) : $E = 0,2 \text{ V vs. NHE}$
- Electrode d'oxyde de mercure (Hg/HgO (KOH 1 M)) : $E = 0,926 \text{ V vs. NHE}$
- Electrode oxyde de mercure (Hg/HgO (KOH 1 M)) : $E = 0,1 \text{ V vs. RHE (pH = 14)}$

II.2 Préparation des différents électrocatalyseurs étudiés

Nous allons citer dans cette partie les différents échantillons utilisés dans différents modes de la SECM (en feedback, TG/SC et Pumped-MD/SC) :

- ❖ Nanoparticules de platine déposées en forme de disques sur carbone vitreux. Une solution de nanoparticules de platine à surface spécifique $0.056 \text{ cm}^2/\mu\text{L}$ a été déposée avec l'aide du distributeur de solution CHI1550A sur un plaque du carbone vitreux puis évaporée sous flux d'argon.^{39,90} Les dépôts finaux sont denses et leur diamètre moyen est de $350 \mu\text{m}$. L'activité électrocatalytique pour la réaction d'oxydation de dihydrogène (HOR) de cet échantillon modèle a été étudiée par le mode Feedback.
- ❖ Ultra-microélectrode de platine de diamètre $100 \mu\text{m}$. Une électrode en forme de disque entourée de verre. L'activité électrocatalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) de cet échantillon modèle a été étudiée par le mode TG/SC.
- ❖ Ultra-microélectrode de mercure de diamètre $100 \mu\text{m}$. Pour obtenir une électrode en forme de disque de mercure nous avons déposé une couche mince de mercure sur une électrode d'or entourée de verre de $100 \mu\text{m}$ de diamètre.⁹¹ Une solution de HNO_3 à 0,5% (v/v) et 1

M de KNO_3 avec 5,7 mM d'Hg (II) a été utilisée.^a L'électrode est immergée dans cette solution désoxygénée à un potentiel de -0,1 V vs Ag/AgCl durant 2 minutes pour former un amalgame Au-Hg qui est ensuite rincé et légèrement poli pour éviter la formation d'une goutte de mercure plutôt qu'un disque. L'activité électrocatalytique pour l'ORR de cet échantillon modèle a été étudiée par le mode pumped-MD/SC.

- ❖ Microfabrication des échantillons multi-composition avec mélanges (Pt:Co) et (Pd:Co) et des échantillons mono composition avec mélange unique $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$. L'activité électrocatalytique pour l'ORR de ces échantillons a été étudiée par le mode pumped-MD/SC. Les étapes nécessaires à la préparation de ces échantillons sont décrites dans les sections suivantes.

Le substrat utilisé comme collecteur de courant est toujours une plaque de carbone vitreux. Il est conducteur, permet d'obtenir une bonne adhésion des dépôts pour leur utilisation en SECM, supporte les traitements de réduction en four tubulaire et d'oxydation électrochimique utilisés pendant cette thèse sans modifier ses propriétés. Il est avant tout inerte vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène, ce qui est le principal critère de choix. Des compositions différentes de chaque élément sont obtenues dans chaque dépôt par dépôts successifs des solutions de sels métalliques précurseurs du mélange. Un distributeur (de gouttes de l'ordre du pL) CHI1550A est utilisé pour répondre à l'exigence d'une faible dimension des dépôts réalisés (200-300 μm de diamètre) qui nous permettra une évaluation rapide de son activité électrocatalytique par SECM.

II.2.1 Dépôt des sels métalliques précurseurs du mélange

Le distributeur de solutions CHI1550A utilisé permet de contrôler l'écart entre le centre de deux dépôts consécutifs, la vitesse de déplacement ainsi que les paramètres qui influent sur la taille de la goutte et sa vitesse de formation à l'apex de la pipette. Après plusieurs essais la méthode de nettoyage du carbone vitreux la plus adaptée est un nettoyage à l'acétone puis un bain à ultrasons dans de l'eau distillée durant 5 minutes puis un séchage sous flux d'air. Les paramètres appliqués pour effectuer le dépôt dépendent de la concentration (quantité à déposer) et de la viscosité

^a : Le mercure étant un élément hautement toxique et polluant, des mesures de précautions ont été mises en place : manipulation sous hotte aspirante, avec les EPI complets (gants à usage unique, blouse, lunettes) et récupération et isolement de toutes les solutions et eaux de rinçage pour traitement spécifique.

(pression appliquée pour éjecter une goutte) de la solution utilisée. La solution la plus adaptée à notre méthode de dépôt est un mélange d'eau et de glycérol (3:1) avec une concentration atomique de 0,3 M de cobalt, de palladium ou de platine, comme il a déjà été rapporté précédemment.⁵⁹ Seuls les échantillons à mélange unique $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ utilisent une solution de palladium et cobalt pré-mélangée. Les paramètres du distributeur qui contrôlent le dépôt sont les suivants :

- Amplitude d'impulsion (A) : une amplitude plus élevée donne des dépôts plus étendus.
- Largeur d'impulsion (F) : une largeur plus élevée donne des dépôts plus étendus.
- Période d'impulsion (P) : une période trop courte favorise la projection de gouttes hors du dépôt.
- Nombre de gouttes déposées (N) : influe sur la quantité de matière déposée, donc sur la taille et la densité du dépôt.
- Nombre de séquences (M) : un jeu de paramètres peut être répété plusieurs fois pour atteindre la taille et la densité souhaitées.
- Période d'attente entre deux séquences (t) : ce temps d'attente permet à l'eau présente en solution de s'évaporer, l'augmenter diminue la taille du dépôt mais augmente sa densité.

Le temps d'évaporation entre des dépôts successifs permet de contrôler la taille des dépôts (en déposant une même quantité de sels) et permet également de contrôler leur densité (Figure II.3 (A)) : la première ligne est pour un temps d'attente de dix secondes entre cycles successifs, la deuxième est pour un temps d'attente nul. On observe que la densité et l'homogénéité des dépôts de la deuxième ligne n'est pas satisfaisante.

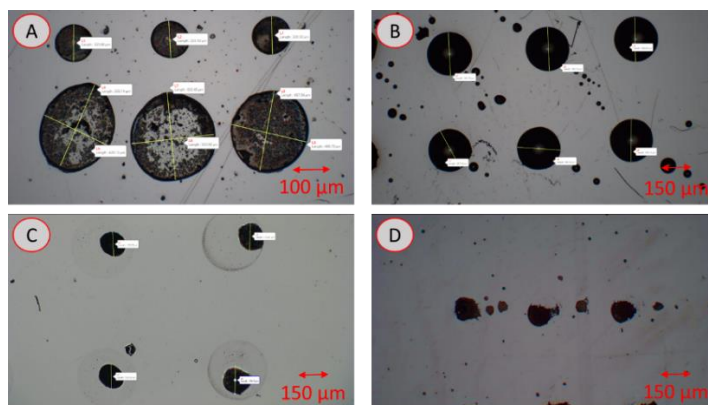


Figure II.3 : Images de l'effet des paramètres du distributeur CHI1550A sur l'aspect des dépôts après l'étape de traitement thermique : (A) temps d'évaporation des gouttes ; (B) dilution des solutions ; (C) vitesse de sortie du distributeur et distance au substrat ; (D) défaut de distributeur (partiellement bouché ou placé trop près).

L'aspect des dépôts de la Figure II.3 (B) présentant des éclaboussures peut être dû à plusieurs paramètres : un équilibre entre les paramètres d'impulsion du distributeur (amplitude, impulsion et

période) doit être trouvé en fonction de la distance entre le distributeur et le substrat. La période d'impulsion P est le paramètre qui a le plus d'effet sur l'absence d'éclaboussures : plus la période d'impulsion est courte plus il y a de risques d'en avoir. Une solution trop diluée (dès 0,1 M pour les paramètres testés) donne des dépôts d'apparence dense et de taille adaptée avant l'étape du four, mais après évaporation du solvant les dépôts sont considérablement rétrécis et de forme irrégulière (Figure II.3 (C)). De même positionner le distributeur trop près du substrat augmente ce risque (Figure II.3 (D)) : nous plaçons la pointe du distributeur à au moins 200 μm du substrat (écart visible à l'œil nu mais faible).

Les paramètres utilisés pour effectuer le dépôt ont été optimisés et leur valeur finale a été fixée pour une bonne reproductibilité : $A=100\text{ V}$; $F=75\text{ }\mu\text{s}$; $P=250\text{ ms}$; $N=20$; $t=0$; $M=1$ avec une vitesse de déplacement de $v=250\mu\text{m/sec}$. Pour ces paramètres, la séquence n'a pas besoin d'être répétée.

Deux types d'échantillons de catalyseurs ont été synthétisés :

- Pour les images SECM le but est de comparer en une même mesure plusieurs électrocatalyseurs. Pour cela un échantillon multi composition contenant jusqu'à 15 dépôts (5 compositions variées (Pt:Co) et (Pd:Co) répétées sur 3 lignes identiques) est réalisé par dépôts successifs de solutions contenant différents sels métalliques.
- Pour la quantification du taux de collection des électrocatalyseurs par SECM, uniquement quatre dépôts identiques disposés en carré ont été placés par échantillon. De plus, une meilleure reproductibilité de la composition a été obtenue en effectuant le dépôt d'une seule solution pré-mélangée contenant les deux sels aux proportions souhaitées plutôt que des dépôts successifs de chaque sel.

La Figure II.4 montre ces deux types d'échantillons, ici les dépôts font 220 μm de diamètre en moyenne.

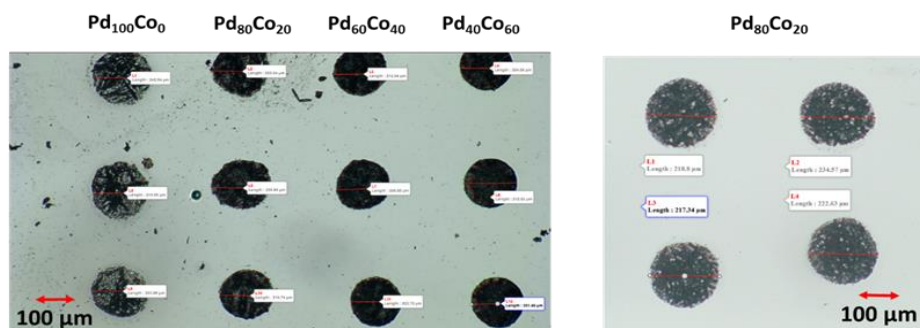


Figure II.4 : Images au microscope optique d'un échantillon large à plusieurs compositions (gauche) et d'un échantillon à composition unique (droite), les dépôts sont d'un diamètre moyen de 220 μm , objectif $\times 5$ utilisé.

II.2.2 Traitement de réduction en four tubulaire

Après le dépôt des solutions de sels métalliques, les échantillons subissent un traitement thermique. Le traitement thermique non optimisé donnait des dépôts d'apparence correcte au premier abord. Mais dès la première immersion en solution nous avons observé une forte dissolution. Après une expérience complète pour obtenir une image SECM en mode Pumped-MD/SC nous observons l'évolution visible à la Figure II.5. Cela est dû à un traitement de réduction insuffisant qui ne permet pas à la totalité des sels de se réduire sous forme métalliques. Les cristaux restants se dissolvent alors dès leur mise en solution, fragilisant le reste du dépôt. Une étape d'évaporation du solvant trop courte est probablement responsable de cet effet. Il semble aussi provoquer une diminution de l'adhérence des dépôts sur le substrat de carbone vitreux.

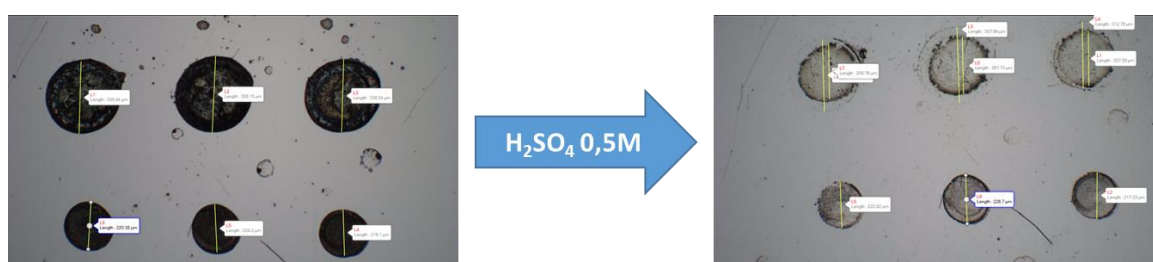


Figure II.5 : Effet du traitement thermique non optimisé sur les dépôts avant (gauche) et après (droite) utilisation prolongée dans H_2SO_4 0,5 M.

Le traitement de réduction a donc été étudié pour permettre l'évaporation totale du solvant avant l'étape de réduction, puis la réduction totale des sels et l'homogénéité du dépôt métallique final. Les différentes étapes sont présentées à la Figure II.6. Les variables A, B, X et Y doivent être optimisées.

- ❖ Variable A : la première rampe ne doit pas être trop brutale pour éviter la formation de bulles qui aboutissent à des dépôts non réguliers
- ❖ Variable X : la durée du premier plateau doit permettre à tout le solvant de s'évaporer, il n'est pas nécessaire de l'allonger trop car la seconde rampe constitue une garantie de l'évaporation complète avant la mise sous H_2 .
- ❖ Variable B : la seconde rampe peut être plus brutale car tout le solvant est évaporé
- ❖ Variable Y : le second plateau doit permettre la réduction totale des sels, il est un peu plus long que le premier.

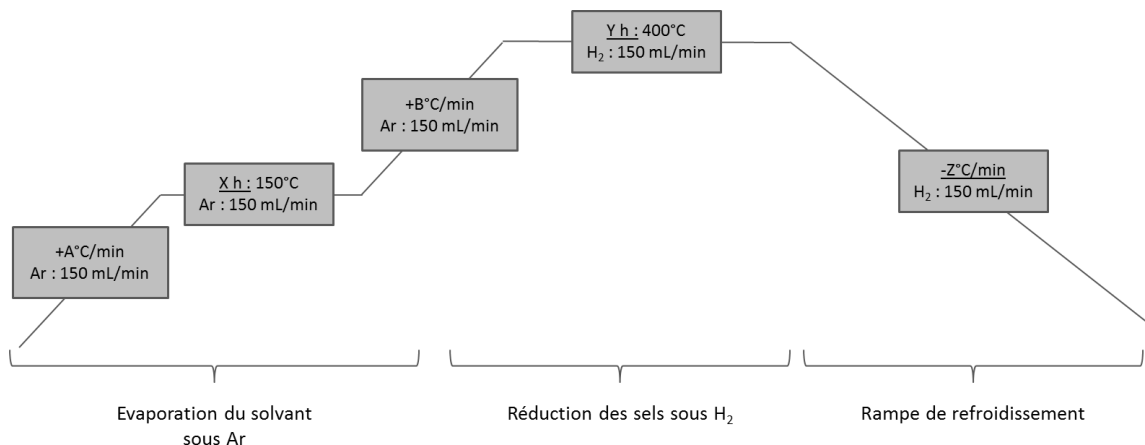


Figure II.6 : Protocole de traitement thermique en four tubulaire sous atmosphère contrôlée avec les paramètres A , B , X et Y à optimiser

L'évaporation complète du solvant est capitale sans quoi il peut être réduit sous le flux d' H_2 . Cela conduit à une pollution conséquente des dépôts métalliques. La réduction des sels métalliques est nécessaire pour obtenir un dépôt métallique et non des cristaux de sel. Si les sels ne sont pas totalement réduits à cette étape, ils se dissolvent ensuite en solution et provoquent le décollement de la totalité ou une partie du dépôt final. Le protocole optimisé est présenté sur la Figure II.7.

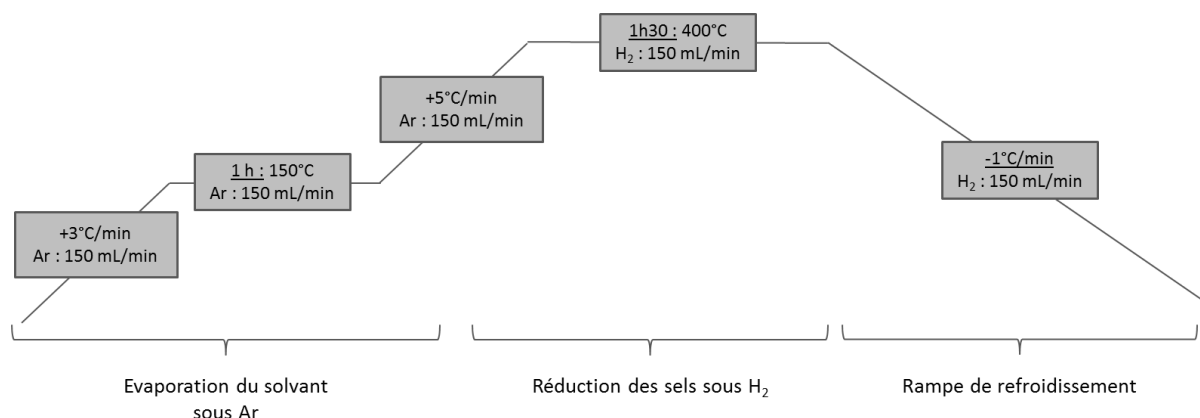


Figure II.7 : Protocole de traitement thermique en four tubulaire sous atmosphère contrôlée avec les paramètres finaux optimisés.

La rampe de refroidissement est une étape primordiale : une rampe très lente permet d'obtenir un mélange homogène. Lorsque la rampe est trop rapide des zones de compositions différentes apparaissent, il y a une formation de dendrites dans le dépôt. La Figure II.8 montre une zone enrichie en Pd et pauvre en Co dans la partie centrale de l'image après un refroidissement sans rampe imposée, soit à environ $-5^\circ\text{C}/\text{min}$.

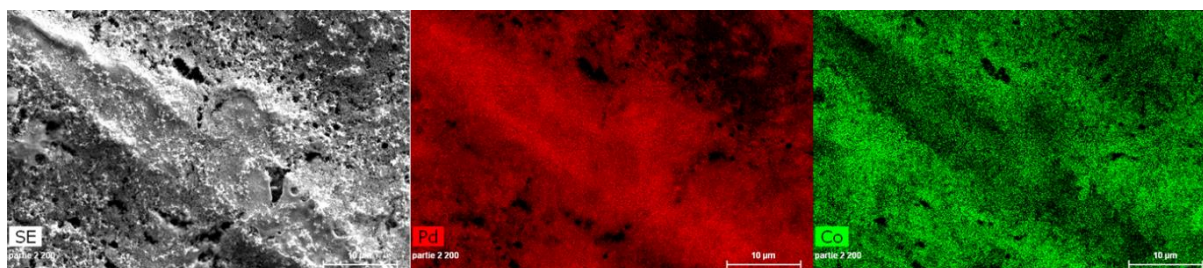


Figure II.8 : Cartographie EDS de la répartition de cobalt et du palladium sur une zone non homogène d'un dépôt de $Pd_{80}Co_{20}$.

II.2.3 Passivation du cobalt par oxydation électrochimique sélective appliquée aux électrocatalyseurs Pd:Co

Nous introduisons ici la notation qui sera utilisée pour les traitements d'oxydation sélective effectués ainsi que la nomenclature des échantillons (qui sera rappelée dans la partie résultats) :

- ➔ Catalyseur non oxydé au ratio X/Y (Pd/Co) : Pd_xCo_y
- ➔ Catalyseur oxydé par le traitement Z au ratio X/Y (Pd/Co) : $Pd_xCo_y^{OxZ}$

Les traitements A et B se font dans des solutions tampon de KOH/KHCO₃ (0,1 M/0,05 M) ajustées à pH=10 et pH=11, respectivement. Une solution de KOH est ajustée à pH 13 pour le traitement C.

Traitement	pH	Potential (V vs Hg/HgO)	Potential (V vs NHE)
A	10	0,1	0,44
B	11	0,1	0,38
C	13	OCP = 0,1	0,26
D = A + C	10/13	0,1/0,1	0,44/0,26
E = B + C	11/13	0,1/0,1	0,38/0,26

Tableau II.2 : Liste des traitements d'oxydation appliqués aux électrocatalyseurs $Pd_{80}Co_{20}$.

Le temps de traitement a été fixé arbitrairement à une heure. Chacune des solutions est saturée par barbotage à l'oxygène avant et pendant l'oxydation électrochimique. Nous avons en effet remarqué par analyse quantitative EDS une augmentation de 5 à 10 % de la proportion relative d'oxygène déposée sur les échantillons Pd:Co oxydés lorsque les solutions sont saturées à l'oxygène. L'électrode de référence utilisée est une électrode Hg/HgO (KOH 1M). Une courbe chronoampérométrique type de ce traitement d'oxydation est présentée à la Figure II.9. Les irrégularités du courant sont dues au maintien d'un barbotage constant d'oxygène durant l'expérience.

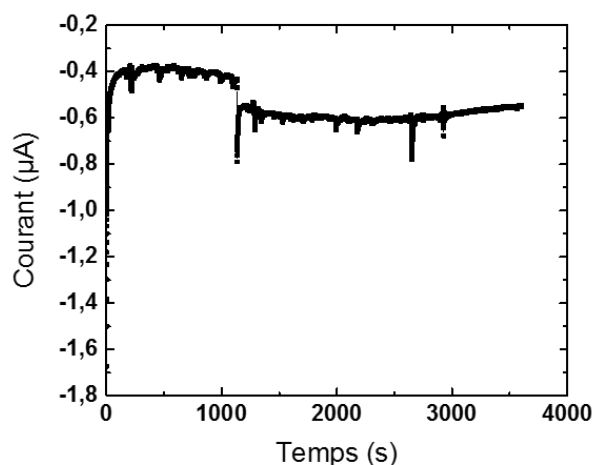


Figure II.9 : Exemple d'une courbe chronoampérométrique d'oxydation électrochimique d'un échantillon de quatre dépôts de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{OxB}}$ sur carbone vitreux à pH 11 à 0,1 V vs Hg/HgO durant une heure.

Nous observons que le courant global est négatif (réduction) contrairement à ce qui est attendu d'un courant d'oxydation. Cela s'explique par les contributions des réactions électrochimiques sur le palladium et le carbone vitreux au courant total: en reproduisant ce traitement d'oxydation sur du carbone vitreux seul (sans électrocatalyseurs déposés) on observe un courant similaire ($-0,6 \mu\text{A}$ en moyenne). Il est dit dans la littérature que les électrodes de Pd présentent une activité importante pour l'ORR aux pH alcalins.⁹² Par ailleurs, les dépôts occupent une surface 60 fois inférieure à la surface totale de carbone vitreux exposé à la solution d'oxydation. C'est pour cela que le courant d'oxydation propre au Co contenu dans les dépôts Pd:Co est négligeable par rapport au courant total et ne peut pas être extrait de cette courbe.

II.3 Caractérisations des électrocatalyseurs

II.3.1 Microscope optique métallographique

Le microscope optique a été utilisé durant ce projet pour des observations de routine des dépôts qui ne nécessitaient pas l'emploi du MEB : l'observation des dépôts durant l'optimisation de tous les paramètres de préparation des échantillons, les observations intermédiaires aux différentes étapes pour vérifier l'intégrité des dépôts (Figure II.3, Figure II.4, Figure II.5, Figure II.12).

II.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB-EDS)

Le MEB analyse la surface d'un matériau à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé dans un environnement d'ultra vide. Le MEB a permis d'obtenir des images très précises des dépôts des électrocatalyseurs, de leur structure surfacique et de la répartition globale de cobalt et de palladium sur chaque échantillon. Ce sont ces mesures qui ont mis en évidence une inhomogénéité de la composition en surface des électrocatalyseurs Pd:Co (Figure II.10 A) et amené à modifier et

optimiser le traitement thermique pour synthétiser des échantillons homogènes (Figure II.10 B). Le MEB a également permis de vérifier l'intégrité des échantillons Pd:Co après le traitement d'oxydation du cobalt (Figure II.10 C).

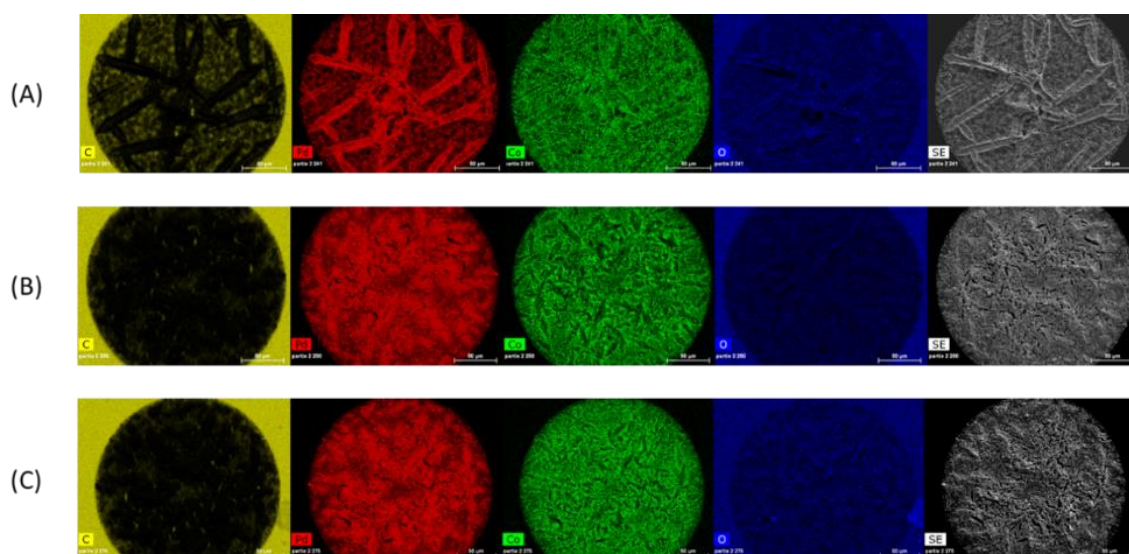


Figure II.10 : Image MEB-EDS d'un dépôt de $Pd_{80}Co_{20}$: (A) non homogène ; (B) homogène non oxydé ; (C) homogène oxydé.

Nous avons également utilisé les résultats EDS pour quantifier la proportion d'oxygène électrogénéré dans les dépôts Pd:Co après le traitement d'oxydation du cobalt (Tableau II.3). Il est à noter que l'oxygène est difficilement détectable en petites quantités, ou de manière peu quantitative. De plus la topographie peut avoir un effet sur le contraste des cartographies.

Traitement	<Pd>	<Co>	<O>
Non traité	80	20	0
A	76	18	6
B	68	17	15
C	52	15	33
D	61	16	23
E	78	16	6

Tableau II.3 : Mesure EDS des proportions de palladium, de cobalt et d'oxygène dans les échantillons de $Pd_{80}Co_{20}$ oxydés et non oxydés.

Finalement, l'évaluation de la stabilité des électrocatalyseurs pendant l'ORR dans une solution H_2SO_4 0,5 M a été réalisée en comparant les résultats des analyses EDS sur les électrocatalyseurs Pd:Co avant et après l'évaluation de l'activité par SECM.

II.3.3 Méthodes électrochimiques

Les différentes mesures électrochimiques ont été effectuées sur le bipotentiohistat CHI 920D listé dans la partie appareillage. La technique de voltamétrie cyclique transitoire a été employée pour activer certains électrocatalyseurs, nettoyer les échantillons entre deux mesures successives, étudier l'état de surface d'électrodes ou relever les OCP entre chaque étape. La SECM a été utilisée pour évaluer et comparer l'activité catalytique des différents électrocatalyseurs étudiés.

Une électrode de référence au sulfate mercurieux (MSE) a été utilisée pour les expériences en milieu acide sulfurique à 0,5 M. Une électrode Hg/HgO (1M KOH) a été utilisée pour les mesures en milieu basique.

II.4 Fabrication des micropipettes pour SECM

Les Figure II.11 et Figure II.12 présentent des profils types de pipettes en verre (utilisables ou non) obtenues à l'étireur laser listé dans la partie appareillage. La reproductibilité et les caractéristiques géométriques de ces micropipettes ont un grand impact sur la quantité de solution éjectée en solution et sur les approximations valables ou non pendant la simulation numérique des résultats obtenus. Les caractéristiques recherchées pour une bonne micropipette en SECM sont :

- Une ouverture nette, sans fissures et de section droite
- Un diamètre compris entre 10 et 30 μm
- Aussi peu effilée que possible pour augmenter sa solidité



Figure II.11: (gauche) une micropipette très effilée fermée ; (centre) une micropipette ouverte mais très effilée ; (droite) Une micropipette idéale.

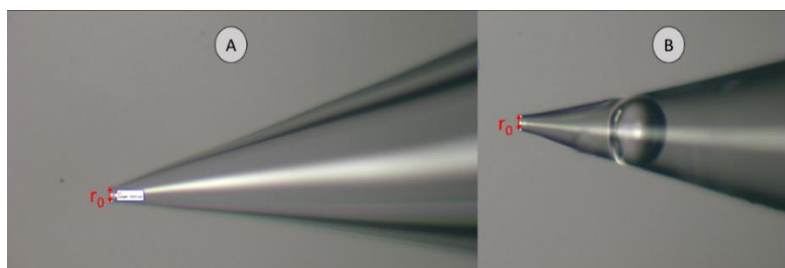


Figure II.12: Images d'une micropipette de diamètre d'ouverture $r_0 = 15 \mu\text{m}$ de diamètre avant et après utilisation en SECM. Cette validation permet vérifier que la micropipette n'a pas été abîmée pendant la mesure SECM.

Les paramètres contrôlant l'étireur laser sont à modifier à chaque fois à cause de la grande sensibilité du processus aux conditions extérieures (humidité, température, temps d'allumage...). Nous ne pouvons donc pas fournir de paramètres précis. Toutefois les valeurs moyennes sont toujours aux alentours de : $T=375$; $F=3$; $V=11$; $D=180$. Ces valeurs ne sont qu'indicatives et un ensemble de paramètres très différent est susceptible d'aboutir à un résultat similaire : ($T=335$; $F=5$; $V=45$; $D=200$) a été utilisé pour un résultat similaire aux paramètres précédant par exemple.

II.5 Microscopie électrochimique à balayage (SECM)⁹³

Même si différents modes d'utilisation ont été utilisés, la plus part des résultats montrés dans cette thèse correspondent au mode Pumped-MD/SC du SECM. C'est pour cette raison qu'uniquement le montage expérimental pour ce mode d'actuation est discuté en détail ici. Les principaux composants du montage expérimental d'une SECM en mode Pumped-MD/SC sont encadrés sur la Figure II.13 :

- La cellule électrochimique est détaillée à la Figure II.14.
- Le pousse-seringue pour imposer le débit à la micropipette.
- Le bipotentiostat pour appliquer les potentiels souhaités.
- Deux moteurs pour déplacer la micropipette à proximité du substrat : un « stepper » et un moteur piezo pour les déplacements plus fins.
- Un système d'acquisition pour traiter les données.

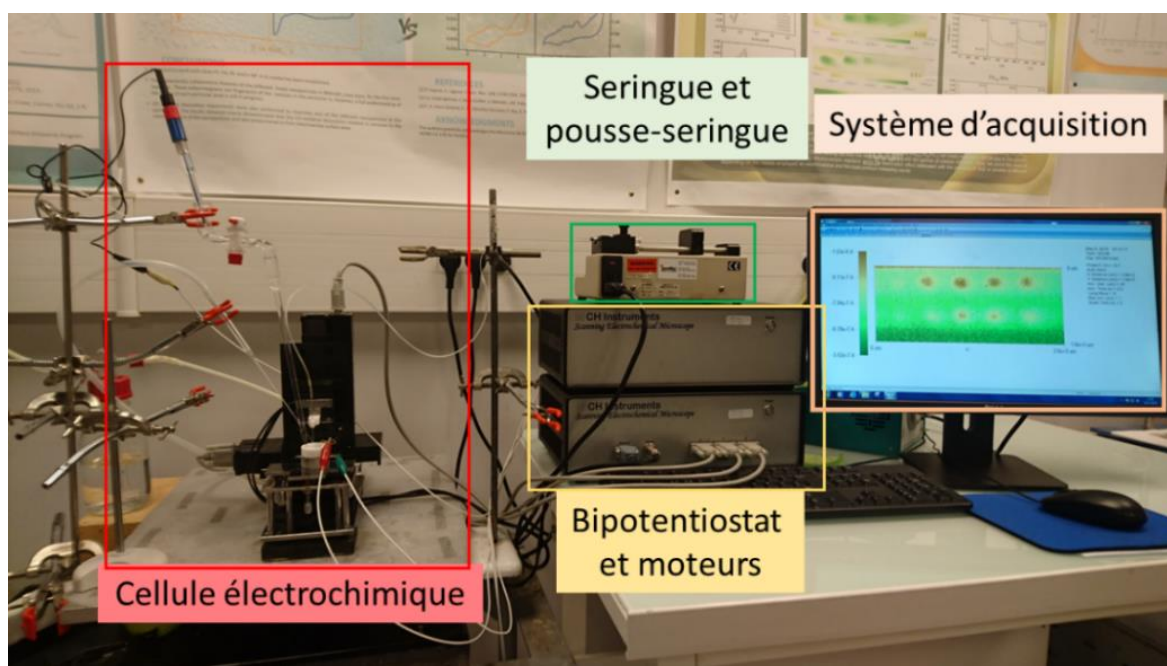


Figure II.13: Principaux composants d'un montage SECM en mode Pumped-MD/SC.

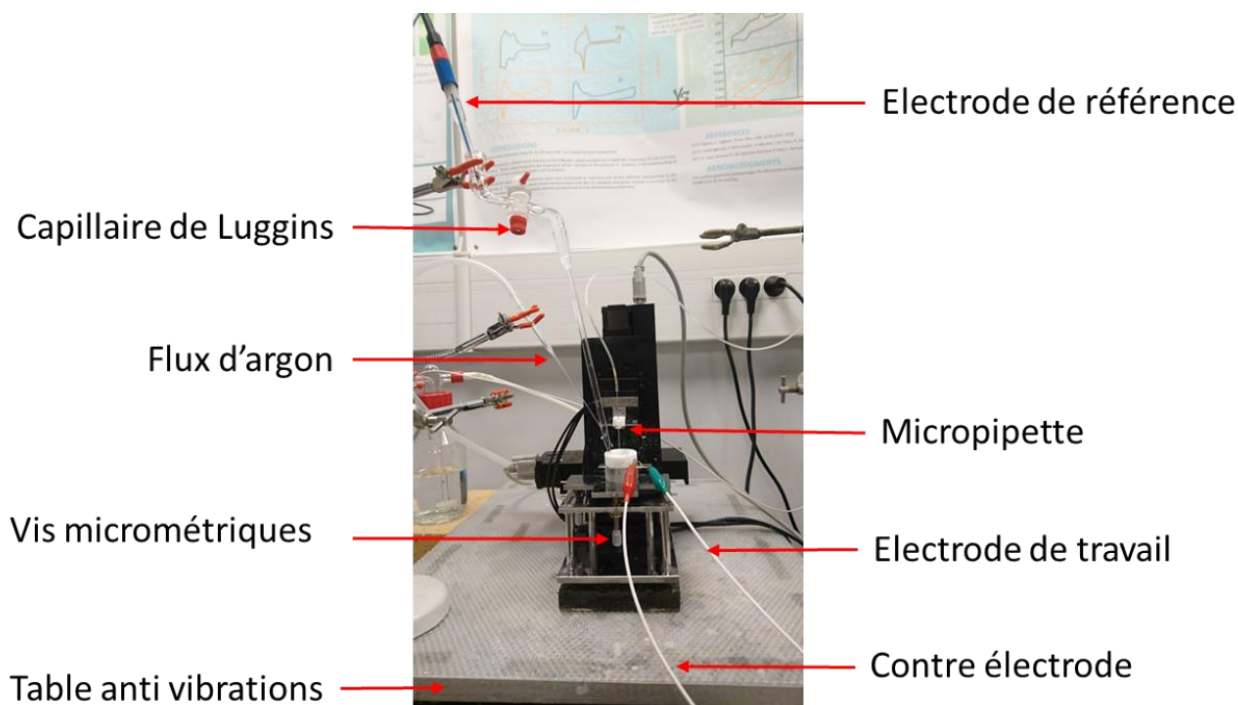


Figure II.14: Photo d'une cellule électrochimique du montage Pumped-MD/SC.

Nous remarquons ici la table anti-vibrations permettant de stabiliser le montage et de limiter le bruit lors des mesures de très faible courant. Une cage de faraday en tissu (HEKA Inc.) peut aussi être disposée sur ce montage dans le même but. Le capillaire de Luggin permet d'isoler l'électrode de référence de la solution afin d'éviter les pollutions. Le flux d'argon passe d'abord par un bulleur dans H_2O pour être réhydraté et ne pas évaporer la solution de la cellule en Teflon (2 mL volume total). Les vis micrométriques servent à la régulation de l'inclinaison entre la micropipette et le substrat.

II.5.1 Régulation de l'inclinaison des substrats

Dans tous les modes d'utilisation de la SECM, les sondes fragiles (que ça soit une UME ou une micropipette) nous obligent à contrôler et minimiser l'inclinaison du substrat par rapport au plan xy de déplacement de la sonde. Pour cela l'axe de la sonde et la surface du substrat doivent être aussi perpendiculaires que possible. Dans le cas particulier des micropipettes, le contrôle électrochimique pendant l'approche de la sonde vers le substrat n'est pas possible. Nous effectuons donc une régulation de cette inclinaison à l'aide d'une UME d'or pour éviter toute contamination des électrocatalyseurs étudiés au platine. En effet le platine pourrait potentiellement être relargué par la pointe, se redéposer sur les dépôts de catalyseur et augmenter artificiellement leur activité, entraînant des erreurs d'interprétation.

D'après la description détaillée dans 3^{ème} partie du premier chapitre de cette thèse, à l'approche d'une surface inerte le courant d'une UME polarisée sous contrôle diffusionnel diminue en fonction de la distance UME-substrat. Nous profitons du dioxygène présent en solution avant de commencer l'imagerie SECM pour effectuer des courbes d'approche à feedback négatif successives en réduisant le dioxygène sur l'UME d'or à plusieurs points A, B et C du carbone vitreux selon le schéma présenté à la Figure II.15 pour premièrement évaluer l'inclinaison sonde-substrat et deuxièmement corriger cette inclinaison. Les points A, B et C correspondent aux mêmes positions relatives des vis micrométriques placés dans la SECM et montrés à la Figure 2.14.

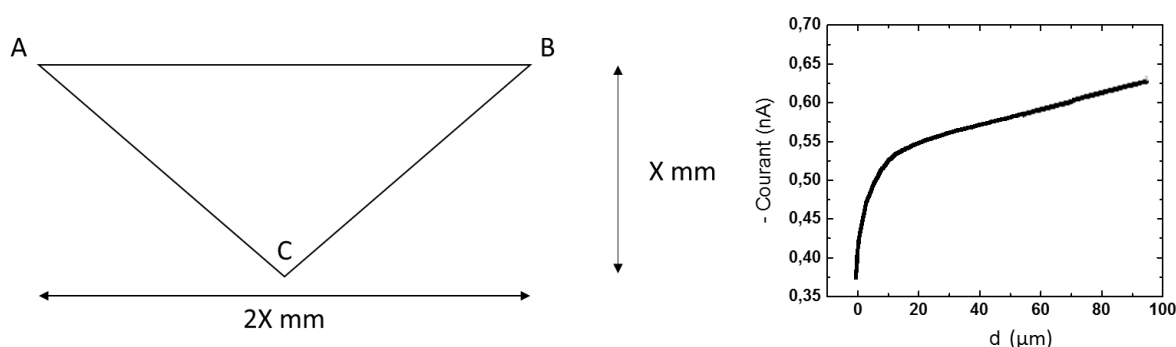


Figure II.15: triangle de régulation de l'inclinaison sonde-substrat (gauche) et courbe d'approche à feedback négatif type pour une UME en or de 25 µm de diamètre polarisée à $E = 0,2 \text{ V vs. RHE}$ dans une solution H_2SO_4 0,5M saturée à l'air.

Le logiciel du SECM est paramétré pour stopper l'approche de l'UME automatiquement à un certain pourcentage (environ 50% en moyenne comme à la Figure II.15) du courant initial mesuré en solution à distance infinie du substrat. Fixer ce pourcentage de courant pour les courbes d'approche successives nous garantit de stopper l'approche à une distance UME-substrat constante. Cela permet de mesurer l'inclinaison relative de la micropipette par rapport au plan xy . L'inclinaison est ensuite ajustée grâce à trois vis micrométriques situées sous le plateau soutenant la cellule électrochimique (comme indiqué sur la Figure II.14).

La condition sur l'inclinaison pour pouvoir faire des images SECM de qualité en mettant la pipette assez proche sans risques de contact avec la surface (ne détériorer ni l'un ni l'autre) dépend de la distance pipette-substrat et de la taille de la zone à imager. La distance des images SECM montrées dans cette thèse étant faible (30 à 50 µm pour les mesures finales) l'inclinaison doit être inférieure à : $d\tilde{z}/dx$ et $d\tilde{z}/dy < 1,5 \text{ µm/mm}$.⁴⁷ Pour une image SECM de grande dimension les points sont choisis aussi éloignés que possible pour une meilleure précision ($X=2 \text{ mm}$). Pour des images plus petites, l'écart entre les points est plus faible ($X=1 \text{ mm}$ pour l'adapter aux dimensions de la cellule utilisée) ce qui nuit à la précision mais n'est pas problématique pour la micropipette qui se déplace alors sur une faible distance.

II.5.2 Courbes d'approche sonde-substrat

De façon générale ces courbes servent à contrôler l'inclinaison entre la sonde et le substrat et particulièrement, dans le cas d'une sonde UME, à contrôler la distance de travail sonde- substrat utilisée pour effectuer les mesures SECM. Un médiateur redox doit être présent en solution. Pour les courbes d'approche en feedback négatif ou positif, la sonde est positionnée à x et y fixes et sa distance au substrat (z) varie pendant l'approche. Lors d'un feedback positif les potentiels de substrat (E_s) et d'UME (E_T) sont tous deux contrôlés pour obtenir les réactions désirées, on mesure respectivement les courants I_s et I_T . Lors d'un feedback négatif seul le potentiel d'UME est contrôlé et on mesure I_T .

II.5.2.1 Courbes d'approches positives et négatives : Médiateur Ferrocène méthanol

Nous avons effectué des courbes d'approches négatives et positives en utilisant le ferrocène méthanol ($\text{FcMeOH}^+ / \text{FcMeOH}$) comme médiateur redox en solution. La solution utilisée contient 0,3 M de KCl et 1 mM de FcMeOH. L'électrode de référence utilisée est Ag/AgCl (KCl sat.), la contre électrode un fil de platine. Une macroélectrode à disque de platine de 2 mm de diamètre a été utilisée comme substrat, son voltamogramme en solution est présenté Figure II.16. Cette voltamétrie cyclique nous a permis de choisir les potentiels à appliquer à chaque électrode pour observer un feedback positif : 1,1 V vs RHE à l'UME pour être dans la zone du plateau de oxydation de FcMeOH et 0,7 V vs RHE au substrat pour avoir la réduction de FcMeOH^+ .

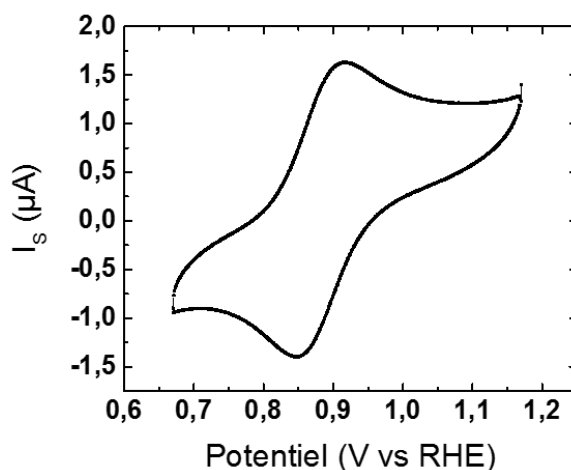


Figure II.16: Voltamétrie cyclique de l'électrode de platine de 2 mm de diamètre dans [KCl] = 0,3 M avec 1 mM de FcMeOH, $v = 0,1 \text{ V/s}$.

Un schéma des réactions se produisant dans la cellule électrochimique en utilisant le ferrocène méthanol comme médiateur redox est présenté Figure II.17 (A) pour un feedback positif et (B) pour un feedback négatif.

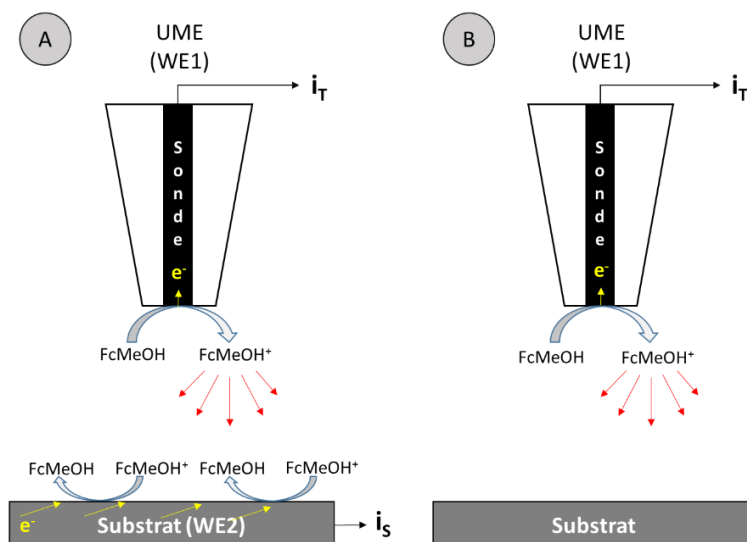


Figure II.17: Schéma des réactions considérées lors d'une utilisation en mode Feedback positif (A) et en mode Feedback négatif (B) avec le ferrocène méthanol comme médiateur redox.

L'évolution du courant résultant de l'approche en mode feedback négatif est présentée Figure II.18. Celle résultant de l'approche en feedback positif est présentée Figure II.19.

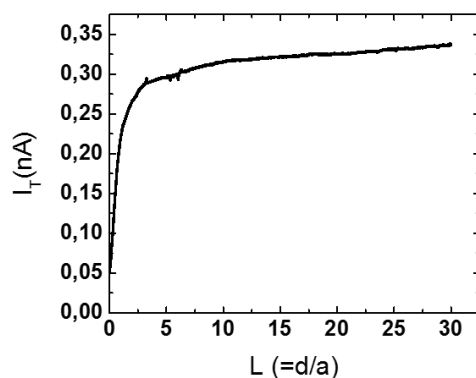


Figure II.18: Courbe des courants de pointe en mode feedback négatif dans KCl 0,3 M avec 1 mM de $FcMeOH$, $v = 1,5 \mu m/s$ avec un pas de $0,03 \mu m/0,02 s$, E vs RHE, $RG = 2$.

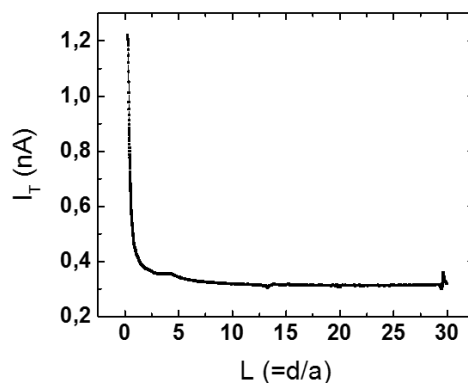


Figure II.19: Courbe de courant de pointe en mode feedback positif dans KCl 0,3 M avec 1 mM de $FcMeOH$, $v = 1,5 \mu m/s$ avec un pas de $0,03 \mu m/0,02 s$, E vs RHE, $RG=2$.

Ce type de courbe d'approche n'a pas été utilisé pendant les images SECM pour éviter la pollution des dépôts provenant de la présence du médiateur en solution. Nous profitons du dioxygène présent en solution avant de commencer l'imagerie SECM pour effectuer des courbes d'approche à feedback négatif, si nécessaire.

II.5.2.2 Approche micropipette-substrat

L'approche micropipette-substrat ne peut pas être contrôlée par électrochimie. Nous avons donc décidé d'utiliser un critère visuel : le contact entre la solution expulsée à l'apex de la micropipette et le substrat qui est visible lorsque la cellule est vidée de sa solution. La micropipette est placée sur son support et approchée du substrat à une vitesse très faible ($1\text{ }\mu\text{m/s}$) en maintenant un débit d'éjection de solution à la micropipette élevé ($100\text{ }\mu\text{L/h}$) jusqu'à observer le contact du ménisque formé par la solution sortant de la micropipette et le substrat. L'approche est immédiatement stoppée manuellement et nous éloignons la micropipette en z de la distance sonde-substrat souhaitée pour faire l'imagerie SECM (Figure II.20). Nous avons vérifié au microscope optique métallographique que cette méthode d'approche ne détériorait pas la micropipette.

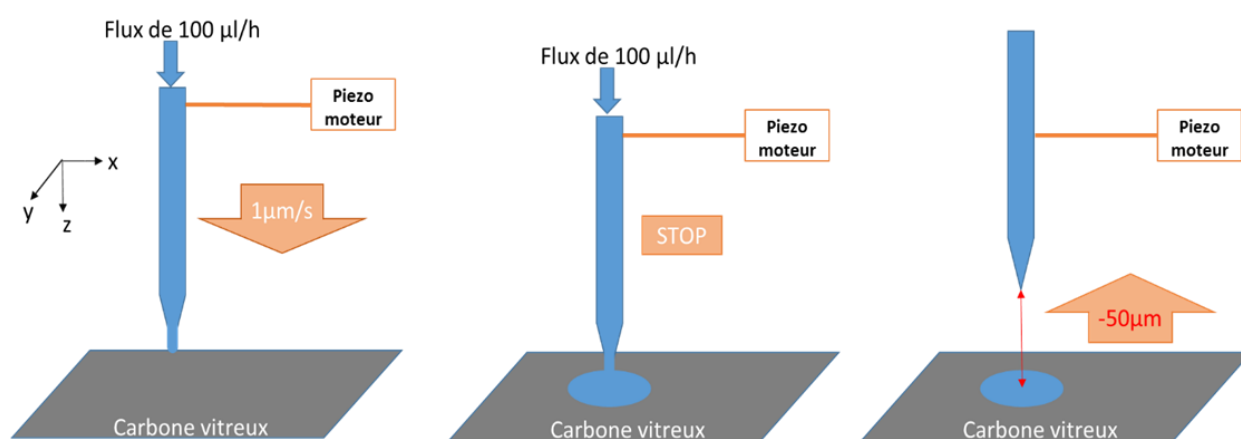


Figure II.20: Schéma de la méthode d'approche micropipette-substrat (x et y constants).

II.5.3 Divers modes d'imagerie du microscope électrochimique à balayage

Dans les modes d'utilisation feedback positif et TG/SC destinés à obtenir une image du substrat, la sonde est à distance fixe du substrat en z et se déplace en x et y .

II.5.3.1 Mode feedback positif avec le couple H^+/H_2 ⁹⁴ pour étudier la réaction d'oxydation du dihydrogène (HOR).

Les images sont effectuées sur un substrat de carbone vitreux sur lequel des nanoparticules de platine ont été déposées au distributeur de solution CHI1550A puis séchées sous flux d'argon sec. Le diamètre des dépôts est de $350\text{ }\mu\text{m}$ en moyenne. Nous considérerons ici le couple redox H^+/H_2

pour établir la boucle électrochimique.⁹⁵ La solution utilisée est une solution à 0,01 M de H_2SO_4 et 0,1 M de Na_2SO_4 , l'électrode de référence utilisée est la MSE, la contre électrode est un fil de platine. Le potentiel appliqué au substrat est de 0,1 ou 0,3 V vs RHE (réaction d'oxydation de dihydrogène) et celui à la pointe est de -0,3 V vs RHE (réaction de réduction des protons pour générer du dihydrogène) pour les images présentées dans le Chapitre 4. Un schéma des réactions se produisant dans la cellule électrochimique est présenté Figure II.21. Nous effectuons tout d'abord la régulation de l'inclinaison du substrat et le positionnement de la sonde par feedback négatif (sans appliquer de potentiel au substrat) à 30 μm de distance en z . Les images SECM en mode feedback positif peuvent ensuite être effectuées.

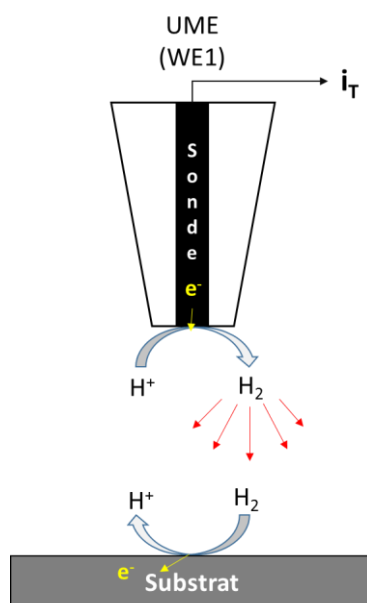


Figure II.21 : Schéma des réactions considérées lors d'une utilisation en mode Feedback avec le couple H^+/H_2 comme médiateur redox.

II.5.3.2 Mode TG/SC pour étudier la réaction de réduction de l'oxygène (ORR).

Les images sont effectuées sur un substrat de platine en forme de disque de 100 μm de diamètre. La solution utilisée est une solution à 0,5 M de H_2SO_4 , l'électrode de référence utilisée est la MSE, la contre électrode est un fil d'or. Le potentiel appliqué au substrat est entre 0.9 et 0.3 V vs RHE (réaction de réduction de l'oxygène). Par contre la sonde en or (diamètre 25 μm) est gardée à courant constant (150 nA) qui est imposé par un pile de 9 V pour les images présentées dans le Chapitre 4. Un schéma de la réaction se produisant dans la cellule électrochimique est présenté Figure II.22. Nous effectuons tout d'abord la régulation de l'inclinaison du substrat et le positionnement de la sonde par feedback négatif (sans appliquer de potentiel au substrat) à 30 μm de distance en z .

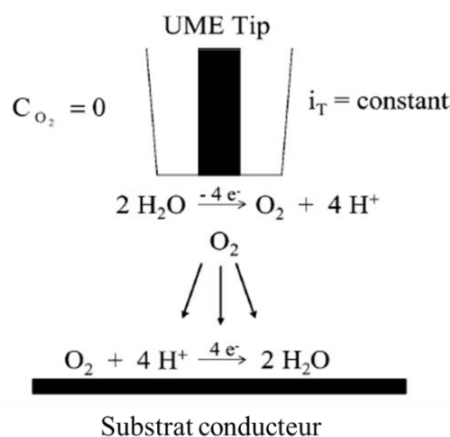


Figure II.22 : Schéma des réactions considérées lors de l'utilisation du mode TG/SC pour l'étude de l'ORR en milieu acide.⁸²

L'utilisation de ce mode d'utilisation du SECM pour étudier l'activité des électrocatalyseurs est déjà documentée dans la littérature.^{59, 60} Une discussion sera tenue sur cette méthode dans la partie résultats pour comparer ses limitations et avantages à ceux du mode Pumped-MD/SC.

II.5.3.3 Mode Pumped-MD/SC pour étudier la réaction de réduction de l'oxygène.

Une fois la micropipette positionnée à 30 à 50 μm de distance dans l'axe z, la cellule est remplie de solution 0,5 M de H_2SO_4 saturée à l'argon. Un flux d'argon est maintenu à la surface pour former une couche limitant l'infiltration d'oxygène. Cependant ce flux doit être assez faible pour ne pas provoquer de mouvements de convection en solution, ce qui pourrait le cas échéant perturber le débit sortant de la micropipette. Les micropipettes utilisées sont extrêmement fragiles. La taille et la géométrie de leur ouverture influent sur le profil du flux en sortie et donc directement sur la mesure, aussi il est important de s'assurer qu'elles ne varient pas durant l'expérience. Comme cela est expliqué à la partie II.5.1 une régulation d'inclinaison est effectuée. Nous prenons $X=2$ mm pour les échantillons les plus larges (avec plusieurs compositions) et $X=1$ mm pour les plus petits (ceux avec 4 dépôts identiques par exemple). Comme indiqué Figure II.23, la cellule contient de la solution saturée en Argon (donc sans oxygène en principe) tandis que la micropipette contient de la solution non désoxygénée.

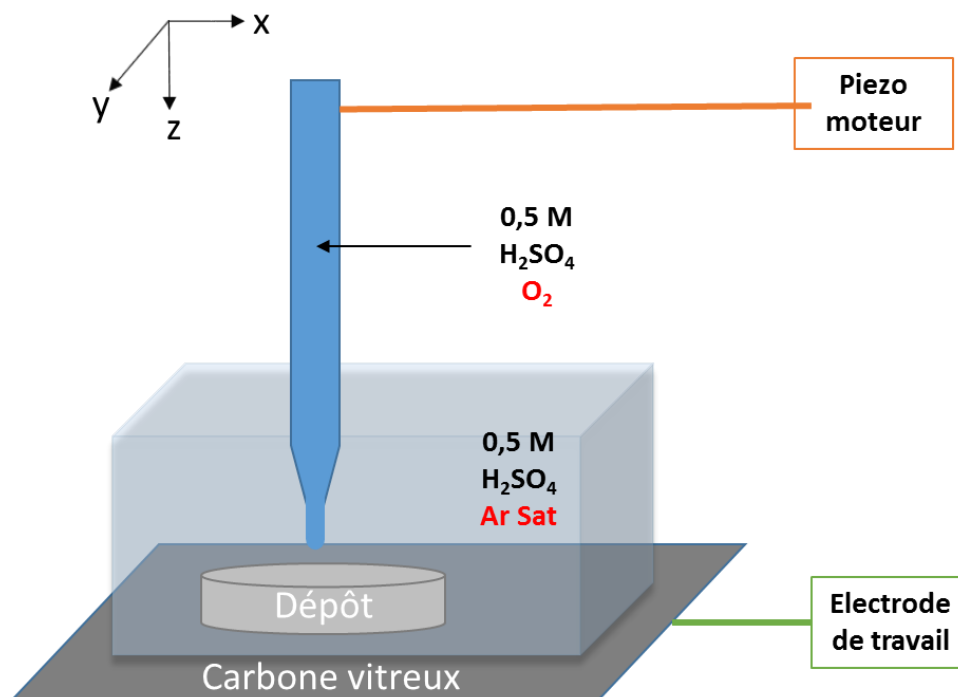


Figure II.23 : Schéma de la configuration d'une cellule lors d'une mesure en mode Pumped-MD/SC.

Un débit est imposé à la pipette qui va scanner la surface du substrat en se déplaçant en x et y à z constant. Le substrat est maintenu à un potentiel permettant la réduction de l'oxygène. Lors du passage de la pipette sur le carbone vitreux inerte vis-à-vis de l'ORR cela n'a pas d'effet sur le courant de fond mesuré. Mais lors de son passage sur un dépôt de catalyseur actif, le courant de réduction du substrat global va augmenter grâce à la haute concentration locale de d'oxygène expulsée par la micropipette à proximité du catalyseur. ΔI_{ORR} correspond à la différence entre le courant background et le courant global généré par le catalyseur quand la concentration de dioxygène est augmentée localement. C'est cette différence qui donne le contraste à l'image SECM et permet de visualiser et comparer l'activité des catalyseurs.

Les images sont effectuées sur différents échantillons, soit multicomposition avec des mélanges (Pt:Co) ou (Pd:Co), soit mono-composition avec mélange unique (Pd:Co). La solution utilisée est une solution à 0,5 M de H_2SO_4 , l'électrode de référence utilisée est la MSE, la contre électrode est un fil d'or. Le potentiel appliqué au substrat est entre 0,9 et 0,3 V vs RHE (réaction de réduction de l'oxygène). Le débit de solution en sortie de la micropipette a été varié entre 20 et 100 $\mu\text{L/h}$ pour les images présentées dans le Chapitre 4. Les solutions d'acide sulfurique sont bullées à l'argon (cellule) ou à l'oxygène/air (micropipette). Une fois l'inclinaison entre la sonde et le substrat réglée la cellule est vidée de solution. La micropipette, dont le diamètre d'ouverture est mesuré au microscope optique avant et à la fin de chaque expérience, est remplie de solution H_2SO_4 0,5 M saturée à l'air. Il est très important durant cette étape d'éviter toute formation de bulle dans la

micropipette, dans le câble et jusqu'à l'aiguille de la seringue d'injection. Cela perturbe l'homogénéité du flux, son caractère continu et nuit à la qualité des mesures. La micropipette est placée à 50 μm du substrat d'après la méthode décrite dans la partie II.5.2.2. L'acquisition de l'image peut alors débuter et nous pouvons contrôler divers paramètres pendant l'imagerie:

- La distance micropipette–substrat.
- Le débit imposé à la sortie de la micropipette.
- Le potentiel appliqué au substrat.
- Les dimensions de l'image.
- Le pas de temps et de déplacement qui définiront la vitesse de balayage pour acquérir l'image.

Les paramètres cités ci-dessus seront systématiquement indiqués pour plus de clarté dans les conditions expérimentales avec les images montrées au Chapitre 4.

II.5.4 Mesure chrono-ampérométrique de l'activité de l'électrocatalyseur par SECM

L'imagerie SECM permet d'évaluer l'activité de différents électrocatalyseurs de forme relative par comparaison entre les catalyseurs présents simultanément sur l'échantillon imagé, mais pas de façon absolue. Pour cela les catalyseurs sélectionnés sont étudiés de manière individuelle et plus quantitative en plaçant la sonde SECM au centre du dépôt où elle restera immobile et à distance fixe du substrat en x, y et z . Alors, une mesure chrono-ampérométrique en absence et en présence d'un débit constant de l'espèce électroactive provenant de la sonde permet de quantifier le taux de collection du catalyseur étudié pour une valeur de potentiel appliqué donné. Puis, en variant le potentiel appliqué, une courbe point par point présentant le taux de collection du catalyseur en fonction du potentiel peut être tracée.⁸² Deux étapes sont nécessaires pour réaliser cette quantification chronoampérométrique : *i*) centrage de la micropipette sur l'électrocatalyseur à étudier et *ii*) chronoampérométrie du substrat en absence (OFF) et présence (ON) d'un jet de l'espèce électroactive. En particulier, pour le mode d'actuation pumped-MD/SC du SECM appliqué à l'étude de l'ORR, le taux de collection est la proportion d'oxygène ayant réagi sur le catalyseur, comparé à la totalité de l'oxygène pouvant réagir s'il avait une activité de 100 % (en adaptant le nombre d' e^- attribué à l'ORR suivant le matériau considéré). A titre d'exemple le platine, qui est le catalyseur le plus actif connu, a un taux de collection aux fortes surtensions proche de 100 %. Un taux de collection de 50% signifie que la moitié de l'oxygène consommable reste en solution au lieu de participer à l'ORR (si l'on considère le nombre d'électrons correspondant au matériau étudié).

II.5.4.1 Centrage de la micropipette sur l'électrocatalyseur

Pour réaliser l'acquisition point par point des courbes de taux de collection pumped-MD/SC il faut tout d'abord positionner la micropipette au centre du dépôt circulaire. Dans ce but les deux premières étapes sont les mêmes que pour effectuer une image pumped-MD/SC (sections II.5.1 et II.5.2.2): régulation de l'inclinaison micropipette-substrat, approche micropipette-substrat par contact du ménisque et positionnement de la micropipette à 50 μm de distance du substrat dans l'axe z . Nous effectuons alors une image pumped-MD/SC aussi centrée que possible sur le dépôt étudié à une vitesse d'environ 100 $\mu\text{m/s}$. Cela permet de le localiser et de déterminer grossièrement son centre. Puis des courbes d'approche pumped-MD/SC successives dans les axes x et en y sont effectuées à une faible vitesse d'environ 2 $\mu\text{m/s}$ (pour augmenter la sensibilité) suivant les traits rouges représentés à la Figure II.24. Ces courbes d'approche permettent d'identifier avec une grande précision le centre du dépôt étudié.

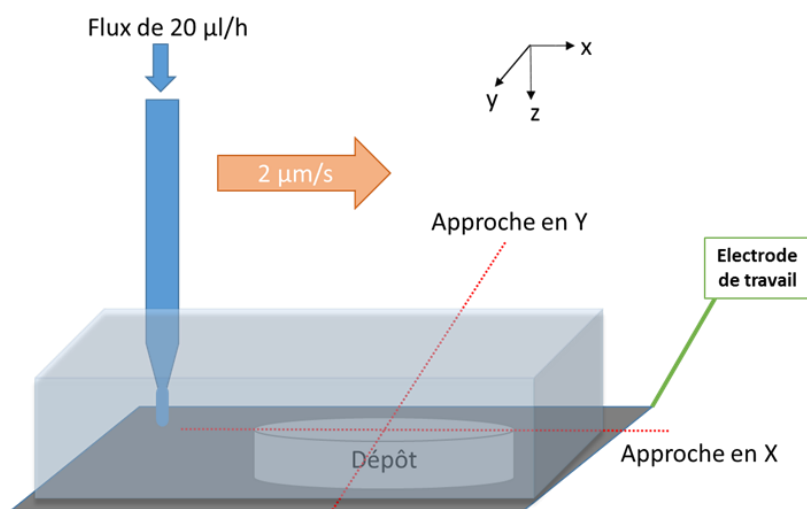


Figure II.24 : Schéma des approches successives dans les axes x et y pour le centrage de la micropipette sur un dépôt.

Un exemple type d'une de ces courbes d'approche est présenté sur la Figure II.26. Le maximum de courant provenant de l'ORR sur le dépôt correspond à l'instant où la pointe passe au-dessus du centre du dépôt qui est alors exposé à une quantité maximale d'oxygène. Une fois le centre en x trouvé, le même protocole est effectué dans l'axe y . Cette opération est répétée autant de fois que nécessaire, jusqu'à avoir moins de 5 μm de différence entre deux approches successives en x et en y . Cette précision est suffisante pour des échantillons de taille égale ou supérieure à 100 μm de diamètre : nous avons effectué des mesures pumped-MD/SC en déplaçant de 5 μm la micropipette en x et en y pour en observer l'effet sur le courant mesuré et aucun effet n'est observé jusqu'à un déplacement latéral d'au moins 10 μm . Les chronoampérométries du substrat en absence (OFF) et présence (ON) d'un jet de solution avec de l'oxygène sont superposables et le courant de réduction de l'oxygène observable reste identique.

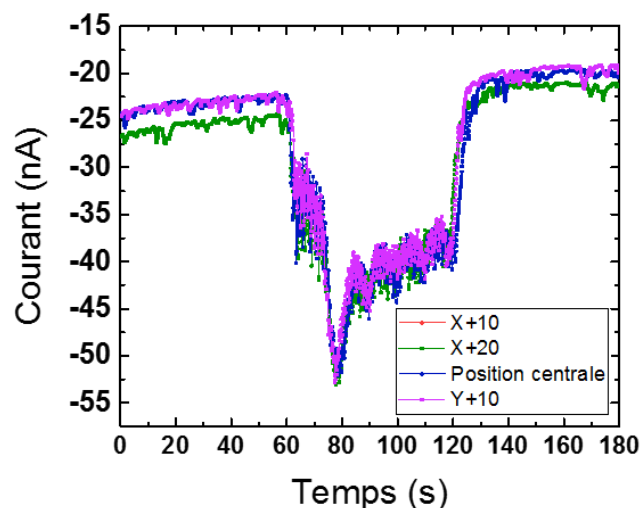


Figure II.25 : Chronoampérométries effectuées successivement avec des déplacements de $\pm 10 \mu\text{m}$ en x et y par rapport à la position centrale de la micropipette dans H_2SO_4 à $0,5 \text{ M}$ pour $Fl = 20 \mu\text{L/h}$ et $d = 50 \mu\text{m}$; RE : MSE ; CE : fil d'or.

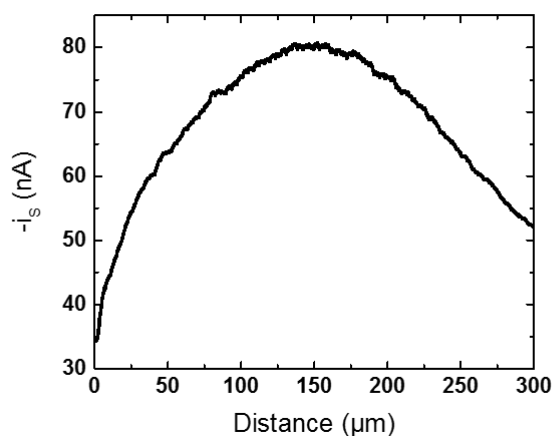


Figure II.26 : Courbe d'approche pumped-MD/SC en X type d'une micropipette de $20 \mu\text{m}$ de diamètre sur un dépôt de $125 \mu\text{m}$ de rayon dans une solution d' H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ à $0,6 \text{ V}$ vs RHE avec $r_1 = 10 \mu\text{m}$; $Fl = 20 \mu\text{L/h}$ et $d = 50 \mu\text{m}$.

La pointe est alors placée précisément au-dessus du centre du dépôt. On observe toujours une différence non négligeable entre la position du centre prédite par l'image initial SECM et celle obtenue par approches successives ce qui justifie l'utilisation de cette méthode supplémentaire pour plus de précision.

II.5.4.2 Chronoampérométrie de l'électrocatalyseur en absence (OFF) et présence (ON) d'un jet de solution avec de l'oxygène

Une fois le centrage de la pointe effectué nous pouvons commencer l'acquisition de la courbe du taux de collection. Chaque point de cette courbe correspond à une mesure ON/OFF telle que présentée à la Figure II.27. Un temps de mise à l'équilibre de 30 secondes précède chaque mesure. Après 30 secondes de temps de repos et une minute d'attente sous le potentiel considéré pour que

le courant de fond soit stabilisé (Flux OFF, chronoampérométrie entre 0 et 60 s, Figure 2.29), le débit d'oxygène est activé, puis il est éteint au bout de 60 secondes (Flux ON, chronoampérométrie entre 60 et 120 s, Figure II.27). Une dernière étape de mise à l'équilibre de 60 secondes en absence d'oxygène permet de récupérer le courant de fond ((Flux OFF, chronoampérométrie entre 120 et 180 s, Figure II.27). La Figure II.27 montre clairement l'apparition d'un courant de réduction d'oxygène (I_{ORR}) dû à l'apport d'oxygène par le débit forcé sortant de la micropipette. I_{ORR} se stabilise rapidement et peut être calculé par soustraction du courant avec le débit d'oxygène activé (I_{FIX}) et le débit d'oxygène fermé (I_{FLO}) (équation II.1). Même si I_{FLO} représente le courant de fond avec une concentration nulle d'oxygène dans la cellule, nous avons constaté que le bullage à l'argon dans une cellule ouverte n'enlevait pas totalement l'oxygène présent en solution. Il reste toujours une concentration résiduelle de 0,1 mM.⁹⁰ Ainsi, durant la partie de la chronoampérométrie correspondant au Flux OFF, les dépôts consomment l'oxygène présent résiduellement en solution indépendamment du débit appliqué durant la période « Flux ON ».

$$\text{On a alors : } I_{ORR} = I_{FIX} - I_{FLO} \quad (\text{Équation II.1})$$

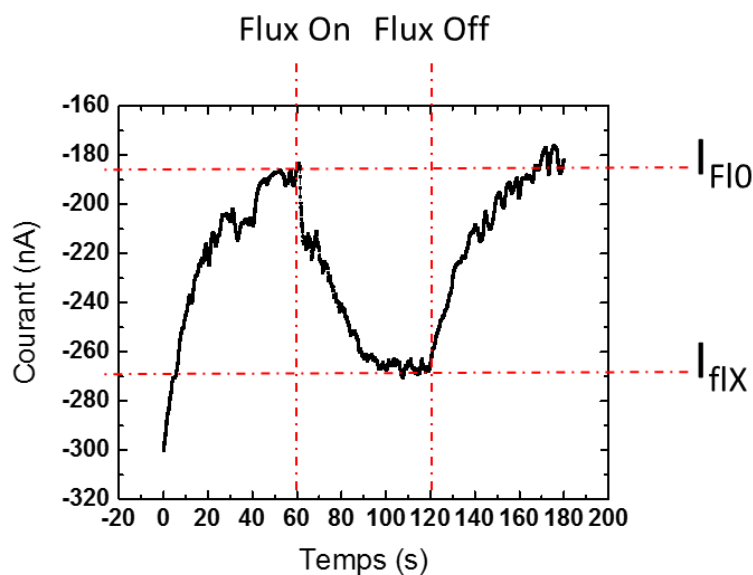


Figure II.27: Mesure ON/OFF type effectuée sur une électrode d'or de 100 μm de diamètre dans H_2SO_4 à 0,5 M à 0,4 V vs RHE avec une micropipette de $r_1 = 5 \mu\text{m}$ à $Fl = 20 \mu\text{L/h}$ et $d = 50 \mu\text{m}$.

Cette mesure est répétée à différents potentiels pour construire la courbe du taux de collection en fonction du potentiel appliqué. Entre chaque point de cette courbe une voltamétrie cyclique sur le substrat entre 0,35 V et 0,95 V vs RHE débutant à 0,6 V avec un balayage positif (Figure II.28) est effectuée pour obtenir un état à la surface des électrocatalyseurs aussi constant que possible.

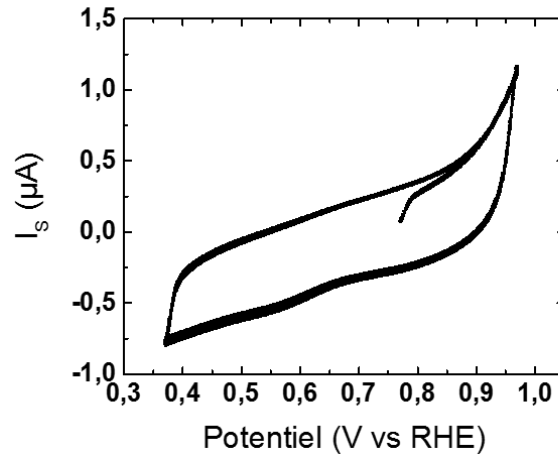


Figure II.28 : Voltamétrie cyclique sur un substrat mono composition $Pd_{80}Co_{20}$ intermédiaire à deux mesures ON/OFF de 0,35 à 0,95 V vs RHE dans H_2SO_4 0,5 M bullé à l'argon. $V = 0,1$ V/s, 4 cycles.

Plus le potentiel appliqué est négatif (une plus grande surtension), plus la quantité d'oxygène réagissant est élevée. Cela est vrai jusqu'à atteindre le courant limite de diffusion. Dans le cas du mode d'utilisation pumped-MD/SC, il s'agit d'un courant limite de convection/diffusion où le potentiel appliqué est suffisant pour que tout l'oxygène pouvant réagir le fasse.

Le taux de collection (équation 2.2) est calculé par le ratio entre I_{ORR} expérimental (I_{ORR}^{Exp}) et le courant limite de convection/diffusion (I_{ORR}^{Comsol}) que nous ne pouvons pas obtenir expérimentalement, c'est pourquoi une modélisation par éléments finis sur COMSOL Multiphysics a été effectuée pour chaque configuration expérimentale considérée dans la suite. Une activité de 1 correspondant à un matériau électrocatalytique idéal : c'est-à-dire qui consomme tout l'oxygène qui est à sa portée. Cela est vrai seulement si l'on considère le nombre d'électrons échangés propre au matériau étudié. Le Chapitre III introduit le logiciel de modélisation COMSOL Multiphysics et présente différents types de modélisations.

$$Taux\ de\ collection = \frac{I_{ORR}^{Exp}}{I_{ORR}^{FEM}} \times 100 \quad (Équation\ II.2)$$

Chapitre III

Résultats : Modélisation Comsol

Résultats : Modélisation Comsol

III.1 Introduction à Comsol

Le nouveau mode d'utilisation du SECM doit être reproduit par une simulation appropriée pour obtenir une valeur de courant nécessaire à l'interprétation des données. C'est pourquoi, ce chapitre est dédié à la modélisation du mode Pumped-MD/SC. En particulier, l'utilisation de la micropipette à débit forcé pose problème pour la détermination du courant maximal, $I_{\max}$, qui peut être délivré par le catalyseur. Pour l'étude de l'ORR, c'est la valeur de courant que l'on obtiendrait si 100% de l'oxygène atteignant la surface était consommé avec un échange de $n e^-$ (n étant le nombre d'électrons considéré pour l'ORR sur le matériau étudié). Ce courant est nécessaire pour le calcul du taux de collection du catalyseur décrit au chapitre 2 (Collection Efficiency : CE) qui est caractéristique de son activité. Le calcul de ce type de courant est utile pour différentes expériences, notamment pour l'utilisation d'une « wall jet electrode »⁹⁶ proche du mode Pumped-MD/SC utilisé ici, ou encore pour prédire le comportement d'un réseau d'UMEs.⁷⁶ Nous avons utilisé un logiciel de modélisation numérique des phénomènes physicochimiques (COMSOL Multiphysics) pour modéliser le transport convectif et diffusif du dioxygène de la micropipette au substrat et sa réactivité à la surface d'un électrocatalyseur. Dans les différentes expériences, le rayon de la micropipette n'est pas constant (bien que toujours proche de 20 μm), de même pour la surface du catalyseur (proche de 240 μm), c'est pourquoi une simulation doit être effectuée en prenant en compte les paramètres spécifiques à chaque expérience. Ce logiciel très polyvalent est basé sur la méthode des éléments finis pour résoudre les systèmes d'équations découlant d'une situation physique donnée. Il permet de simuler des phénomènes physiques variés qui peuvent être couplés ou non. Dans notre cas la diffusion naturelle est couplée à la convection imposée par le débit à la micropipette. Pour simuler cette expérience nous disposons de deux modules d'intérêt dans Comsol :

- Flux laminaire (Spf) : ce module permet de résoudre les équations de Navier-Stokes explicitées dans la suite. Elles prennent en compte les forces inertielles, de pression, de viscosité et externes au système. Une fenêtre type montrant les possibilités de modification à chaque onglet de ce module est présentée à la Figure III.1 (B).
- Transport d'espèces diluées (TdS) : ce module permet de résoudre les équations de diffusion. Une fenêtre type montrant les possibilités de modification à chaque onglet de ce module est présentée à la Figure III.1 (C).

Chaque sous onglet présente un grand nombre de paramètres modifiables, ce qui explique la complexité de ce logiciel. Il est extrêmement complet, mais certaines possibilités de choix ont un fort impact sur la simulation et sont des « boîtes noires » dont le contenu n'est pas clairement

explicité. Des menus types issus des deux modules que nous utiliserons dans ce projet sont présentés sur la Figure III.1 (B et C), ainsi que le menu principal (A).

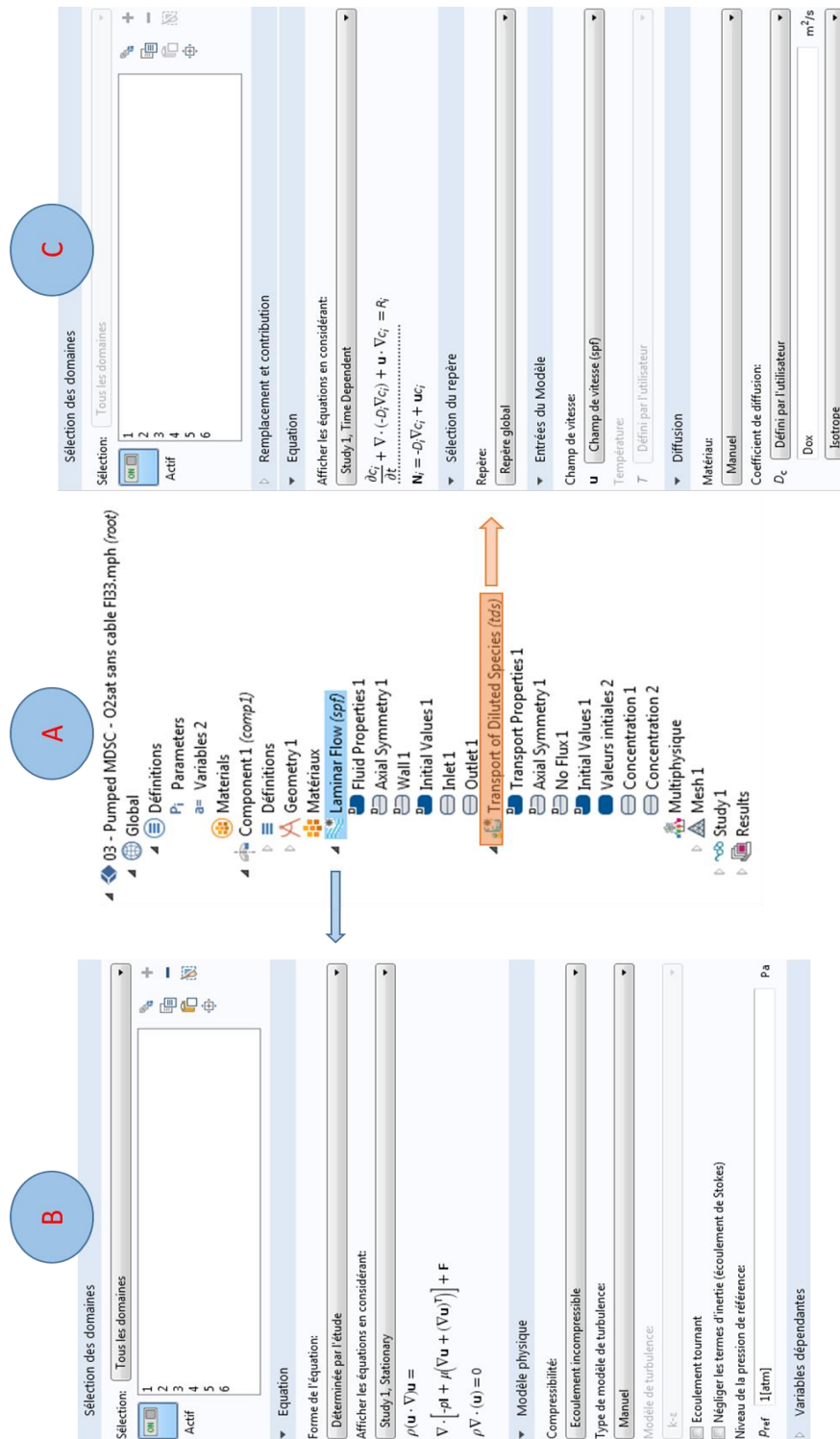


Figure III.1 : (A) menu général de Comsol ; (B) Exemple d'une fenêtre du module SPF ; (C) exemple d'une fenêtre du module TDS

Tout d'abord des systèmes électrochimiques simples pour lesquels le résultat analytique est connu seront modélisés pour évaluer la validité des choix effectués (formules d'intégration, solveurs, etc.). La modélisation de notre expérience nous permettra ensuite d'étudier l'effet de chaque paramètre pour choisir les meilleures conditions d'expérimentation et d'obtenir la valeur du courant limite de convection/diffusion ($I_{\text{ORR}}^{\text{Comsol}}$) suivant chacun des paramètres utilisés, grâce à la modélisation spécifique à chaque expérience.

Le logiciel permet de construire la géométrie souhaitée en utilisant des formes géométriques de base (rectangles, points singuliers, et courbes d'interpolation) et des opérations élémentaires (différence, union, conversion). Les menus de construction et de maillage de la cellule électrochimique de l'expérience Pumped MD/SC sont présentés Figure III.2 (A) et (B).

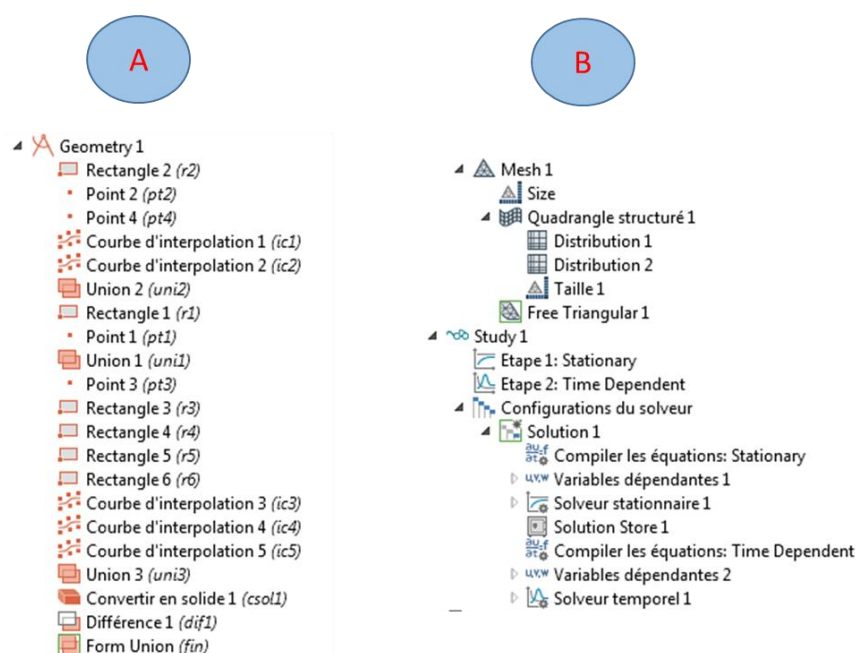


Figure III.2 : (A) Construction géométrique et (B) menu de maillage et de solveurs de la cellule électrochimique Pumped-MD/SC

Il est à noter que l'ordre d'apparition dans cette liste de certains éléments peut avoir un effet indésirable, difficilement explicable ou compréhensible sans avoir accès au code informatique sous-jacent. Le maillage peut être généré automatiquement ou adapté en fonction des besoins. Le logiciel propose différents solveurs pour résoudre les équations et effectue une partie du post-traitement des résultats. Les résultats obtenus consistent en des mesures de courant et des profils de concentration en dioxygène dans la cellule considérée. Les modélisations et calculs ont été réalisés sur un système d'exploitation 64 bits avec un processeur Intel à 3.7 GHz et 8 Go de mémoire RAM.

III.1.1 Equations de mécanique des fluides et de transport des espèces diluées

COMSOL Multiphysics est un logiciel de simulation numérique très complet, disposant d'un grand nombre de modules. Ces modules permettent de simuler différents phénomènes physicochimiques comme des échanges de chaleur⁹⁷, de la microfluidique⁹⁸ ou encore de l'impédance⁹⁹. Il est possible d'effectuer une simulation comportant plusieurs modules, cela permet de coupler plusieurs phénomènes physicochimiques ou techniques d'analyses : SECM-TOF,⁷⁸ thermoélectriques¹⁰⁰, mécanique du solide- transfert de chaleur¹⁰¹, diffusion d'espèces-électrochimie¹⁰², SECM-EIS⁹⁹, etc.

Comsol Multiphysics a souvent été utilisé dans le domaine énergétique pour modéliser les phénomènes observables dans les batteries Li-ion par exemple^{103, 104, 105} ou étudier diverses techniques d'analyse électrochimiques, mais aussi pour simuler des expériences SECM.^{74,76,106,107} Pour étudier les paramètres de l'expérience nous considérerons tout d'abord que le flux sortant de la micropipette est laminaire, c'est-à-dire qu'il s'écoule approximativement dans une seule direction, les perturbations locales ne s'y opposent pas. Cela est obtenu en paramétrant un conduit microfluidique de 10 µm de diamètre suffisamment long pour que l'écoulement soit stabilisé. Dans ce cas deux particules voisines à un instant t le restent aux instants suivants. L'hypothèse d'un canal microfluidique est justifiée par les dimensions du bout de la micropipette et le calcul du nombre de Reynolds ci-dessous. De plus cela simplifie grandement les calculs en s'affranchissant des tourbillons propres au régime turbulent pouvant apparaître notamment aux bords de la micropipette (perturbation du flux unidirectionnel) et qui nécessitent des calculs plus lourds à résoudre. Nous considérons un flux monodirectionnel d'un fluide visqueux sur des temps relativement courts, l'hypothèse d'un flux laminaire se justifie par le calcul du nombre de Reynolds (Re, sans dimension) d'après l'équation 3.1 :

$$Re = \frac{\rho v r_1}{\eta} \quad (\text{Équation III.1})$$

Avec :

- ρ la masse volumique du fluide (kg.m⁻³)
- v la vitesse moyenne d'écoulement (m.s⁻¹)
- r_1 le diamètre d'ouverture de la conduite (m)
- η la viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

Ici $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$, $v = 1.77.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$, $r_1 = 10 \text{ µm}$ et $\eta = 1.01 \text{ mPa.s}$, d'où $Re = 1.4$, or on peut considérer qu'un écoulement est laminaire lorsque $Re < 2000$.

- ❖ Le module « Flux laminaire » (Spf) permet de modéliser le champ de vitesse issu de l'injection de la solution par la micropipette. Pour cela COMSOL résout les équations de Navier-Stokes.

Equation de bilan de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (\text{Équation III.2})$$

Equation de bilan de la quantité de mouvement :

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right] = \nabla \cdot \left[-p \mathbf{I} + \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] + \mathbf{F} \quad (\text{Équation III.3})$$

Avec :

- t le temps (s)
- $\mathbf{u}$ le champ de vitesse d'une particule fluide (m.s⁻¹)
- $\mathbf{I}$ est le tenseur unité
- p est la pression thermodynamique (Pa)
- $-p\mathbf{I}$ est le tenseur de pression (on néglige le rayonnement)
- $\mathbf{F}$ les forces externes appliquées au système (m.s⁻²)

Il résulte de la résolution de ces équations un champ de vitesse $\mathbf{u}$ décrivant le transport dû à la convection en solution dans la micropipette et la cellule.

- ❖ Le module « transport des espèces diluées » (Tds) modélise le transport diffusif des espèces en solution en considérant les équations :

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla C_i + \mathbf{u} C_i \quad (\text{Équation III.4})$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla C_i = R_i \quad (\text{Équation III.5})$$

Avec :

- C_i la concentration molaire (mol.L⁻¹)
- D_i le coefficient de diffusion (m².s⁻¹)
- $\mathbf{N}_i$ le flux (mol.m⁻².s⁻¹)
- R_i le terme source

Il s'agit ici d'équations de convection-diffusion puisque les modules sont couplés : le champ de vitesse $\mathbf{u}$ calculé par SPF est stationnaire et il est réinjecté dans les équations du TDS.

III.1.2 Symétrie, méthode des éléments finis et maillage

❖ Simplification liée à la géométrie

Le modèle utilisé tient compte des symétries de la cellule électrochimique. La cellule présente une symétrie cylindrique. Au lieu d'effectuer les calculs sur une cellule entière en 3D, on simplifie sa géométrie en ne considérant qu'un plan. Puis en effectuant une symétrie de révolution autour de l'axe central on reconstitue l'ensemble de la cellule. Nous considérons un système 2D axisymétrique.

❖ Méthode des éléments finis (FEM)

La FEM est un outil de calcul numérique utilisé pour résoudre de manière discrète et approchée les équations aux dérivées partielles avec des conditions aux limites données. Cette méthode est basée sur une discrétisation du domaine géométrique étudié en petits éléments géométriques. La solution sera plus ou moins approximée en fonction du maillage et du pas de temps choisis. En effet chaque maille est un élément fini sur lequel l'équation différentielle à résoudre est approximée en un système d'équations linéaires. Ce système d'équations se traduit par une matrice pour chaque maille. La résolution de ces matrices s'effectue grâce aux conditions aux limites qui sont définies à des points spécifiques du système et non pour chaque maille. La résolution doit donc se faire de manière globale, pour cela les matrices sont assemblées en une matrice globale. Le système d'équations obtenu peut alors être résolu par l'ordinateur. La résolution est seulement faite aux nœuds du maillage, c'est une résolution discrète. Il faut ensuite interpoler les valeurs en tout point à partir des valeurs calculées aux nœuds.

Les avantages de cette méthode sont¹³ :

- Son adaptabilité à des géométries variées
- Sa capacité à traiter des variables à gradients discontinus

Nous avons noté trois sources d'incertitudes :

- La description géométrique, les propriétés du système et les conditions aux limites sont simplifiées, idéales. Cela n'est pas particulier à cette méthode.
- La dimension du maillage influe sur la capacité à interpoler les valeurs entre les nœuds : un maillage grossier risque de laisser les résultats s'écarter de la réalité, un maillage trop fin entraîne un temps de calcul très long.
- Le calcul numérique effectué comprend des arrondis.

Nous avons donc opté pour la FEM plutôt qu'une résolution par la méthode des différences finies par exemple. La précision des résultats obtenus par la FEM dépend de la finesse du maillage utilisé

notamment au niveau des points spécifiques comme le bord de la pipette ou le bord et la surface de l'électrode.

❖ Maillage

La FEM repose sur l'interpolation en tout point des valeurs calculées à certains points du système : les nœuds du maillage. La précision des résultats dépend donc de la finesse de ce dernier. Il faut cependant trouver un juste milieu entre un maillage trop fin (calculs trop lourds) et un maillage grossier qui augmente l'erreur de discrétisation. Pour cela on peut appliquer un maillage plus ou moins fin à différentes zones du système suivant l'ampleur des variations qui y sont attendues et leur intérêt pour le résultat final. Cela permet de conserver une bonne précision tout en allégeant les calculs. De nombreuses modélisations ont déjà été faites pour des systèmes électrochimiques ou même des systèmes complets comme les PEMFCs.^{108,109} Un exemple de maillage adapté à un problème d'électrochimie proche de cette expérience est détaillé par Melville et al. en 2002.¹¹⁰

Considérons une électrode dans une cellule électrochimique. Pour obtenir une valeur du courant qui la traverse il faut connaître très précisément la concentration en espèce électroactive sur l'électrode et à proximité. C'est à cet endroit que les gradients de concentration sont les plus importants. Un maillage trop grossier pourrait facilement entraîner des erreurs d'interpolation car les valeurs de concentration à deux nœuds voisins seront très différentes. C'est pourquoi un maillage fin sera nécessaire à ces endroits. En revanche les gradients de concentration à distance de l'électrode seront moindres. On peut donc imposer un maillage plus grossier loin de l'électrode de manière à réduire le poids des calculs nécessaires à la résolution des équations sans craindre une grande erreur d'interpolation.

❖ Paramètres généraux

Le Tableau III.1 présente un des menus de paramètres généraux utilisés dans les simulations préliminaires. Il présente notamment les propriétés physicochimiques telles que les coefficients de diffusion, mais aussi des dimensions clés de la cellule pour définir sa géométrie et des constantes utiles pour les calculs effectués. D'autres paramètres s'ajoutent à ceux-ci, notamment pour modifier la géométrie de cellule et certains varient d'une simulation à l'autre. Toutes ces modifications seront indiquées lorsque nécessaire avec chaque nouvelle modélisation. Les valeurs encadrées en rouge dans le tableau sont les paramètres liés au mode Pumped-MD/SC qui seront particulièrement étudiés.

Nom	Expression	Valeur	Description
dcell	0.002 [m]	0.002 m	Rayon de la cellule
hcell	0.002 [m]	0.002 m	Hauteur de la cellule
r0	125e-6[m]	1.2500E-4 m	Rayon du dépôt
r1	10e-6[m]	1.0000E-5 m	Rayon de la micropipette
Fl	33e-6[L/h]	9.1667E-12 m ³ /s	Flux entrant dans la micropipette
d1	50e-6[m]	5.0000E-5 m	Distance micropipette-substrat
rp	0.00025 [m]	2.5000E-4 m	Rayon interne de pipette
C0	0.24e-3 [mol/L]	0.24 mol/m ³	Concentration en dioxygène
Dox	2.1e-5[cm^2/s]	2.1000E-9 m ² /s	Coefficient de diffusion du dioxygène
surf	pi*r0*r0	4.9087E-8 m ²	Surface du dépôt
Faraday	96500 [C/mol]	96500 C/mol	Constante de Faraday
vitesse	Fl/pi/rp/rp	4.6685E-5 m/s	Vitesse d'injection selon z
n	4	4	Nombre d'électrons de l'ORR
rho	1 [g/cm^3]	1000 kg/m ³	Densité de la solution
nu	1.01 [mPa*s]	0.00101 Pa.s	Viscosité dynamique
k0	10 [cm/s]	0.1 m/s	Constante de réaction élevée
R	8.314[J/mol/K]	8.314 J/(mol.K)	Constante des gaz parfaits
T	293[K]	293 K	Température

Tableau III.1 : Paramètres utilisés pour les simulations COMSOL de l'expérience Pumped MD/SC pour l'ORR en considérant les paramètres moyens de nos échantillons.

III.2 Simulation de vérification

Afin d'étudier la cohérence des simulations et des résultats expérimentaux en SECM plusieurs modélisations sur de systèmes modèles ont été faites, toujours appliquées à la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) ou l'évolution de l'hydrogène (HER) qui a été utilisé en particulier pour les courbes d'approche en mode feedback.

Tout d'abord, nous avons commencé par une simulation modèle permettant d'obtenir les valeurs de courant prévues par l'équation de Cottrell dans le cas d'un contrôle diffusionnel de la réaction électrochimique sur une macroélectrode. Puis en diminuant la taille de l'électrode nous avons atteint le régime de diffusion sphérique d'une ultramicroélectrode (UME). Nous avons ensuite simulé point par point des courbes d'approche d'un UME vers une surface isolante (feedback négatif) et vers une surface conductrice (feedback positif). L'erreur relative à la théorie (solution analytique) a systématiquement été calculée suivant la formule de l'équation 3.6 :

$$\frac{\text{Valeur COMSOL} - \text{Valeur théorique}}{\text{Valeur théorique}} \times 100 \quad (\text{Équation III.6})$$

Toutes ces étapes nous ont permis d'évaluer l'écart à la théorie des modèles proposés dans nos simulations, d'affiner certains paramètres et de choisir des solveurs et des maillages capables de résoudre des problèmes de plus en plus complexes avec une bonne précision. Les solveurs utilisés

pour toutes les simulations suivantes sont SPOOLES (SParse Object Oriented Linear Equations Solver) ou Pardiso (Parallel Sparse Direct Solver).

III.2.1 Régime de diffusion linéaire transitoire sur une macroélectrode

Considérons le cas d'une réaction d'oxydoréduction à cinétique très rapide, dont le courant est contrôlé par la diffusion (pas de convection), avec une diffusion linéaire semi-infinie perpendiculaire à l'électrode. Le réactif est seul en solution avant le saut de potentiel et sa réaction est quantitative à la surface de l'électrode. Nous pouvons alors exprimer le courant à l'électrode lors d'un saut de potentiel avec l'équation de Cottrell (équation III.7) :

$$I(t) = nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{Équation III.7})$$

Avec :

- n le nombre d'électrons échangés
- F la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$)
- A la surface de l'électrode (cm^2)
- C la concentration en réactif ($mol.cm^{-3}$)
- D le coefficient de diffusion du réactif ($cm^2.s^{-1}$)

Pour respecter les conditions d'application de l'équation de Cottrell nous avons choisi une macroélectrode de 2.5 cm de rayon (r_0).

III.2.1.1 Géométrie et maillage d'une cellule à l'infini

La cellule électrochimique est dimensionnée proportionnellement au rayon de l'électrode de manière à considérer que les parois sont à l'infini. La première géométrie envisagée (Figure III.3) présente une symétrie hémisphérique au niveau des bords de la cellule qui ont été positionnés à $500*r_0$ par rapport à l'électrode centrale. Nous avons adapté le maillage au cas étudié ici : sur la Figure III.4, le maillage loin de l'électrode est plus grossier qu'à proximité de l'électrode. En effet, les variations de concentration et donc le gradient y seront plus faibles, nous pouvons donc augmenter la taille des mailles dans la majeure partie de la cellule ce qui diminue le temps de calcul. A l'inverse le maillage à la surface de l'électrode est affiné ainsi qu'au point singulier A.

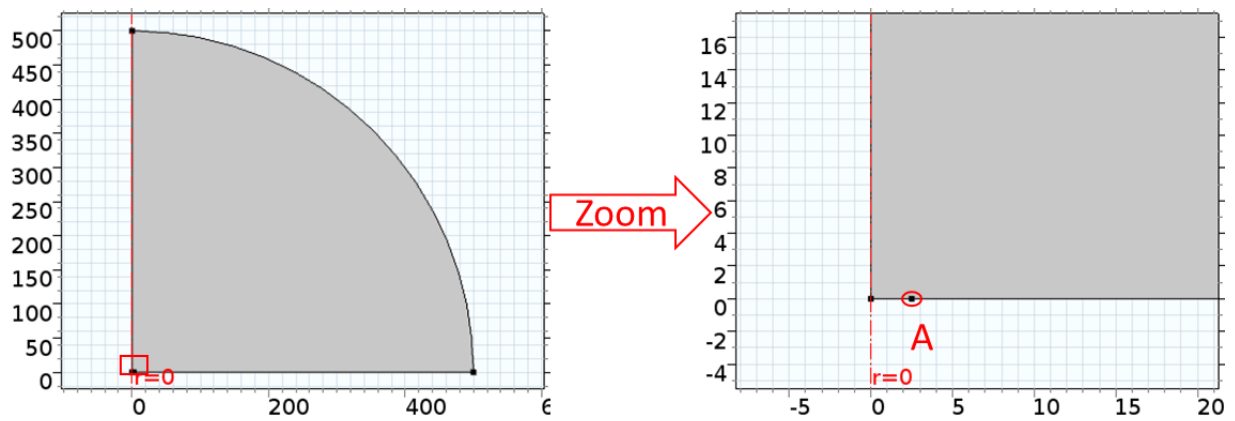


Figure III.3 : Géométrie de cellule pour la simulation de Cottrell en cellule infinie ; Point A : bord d'électrode.

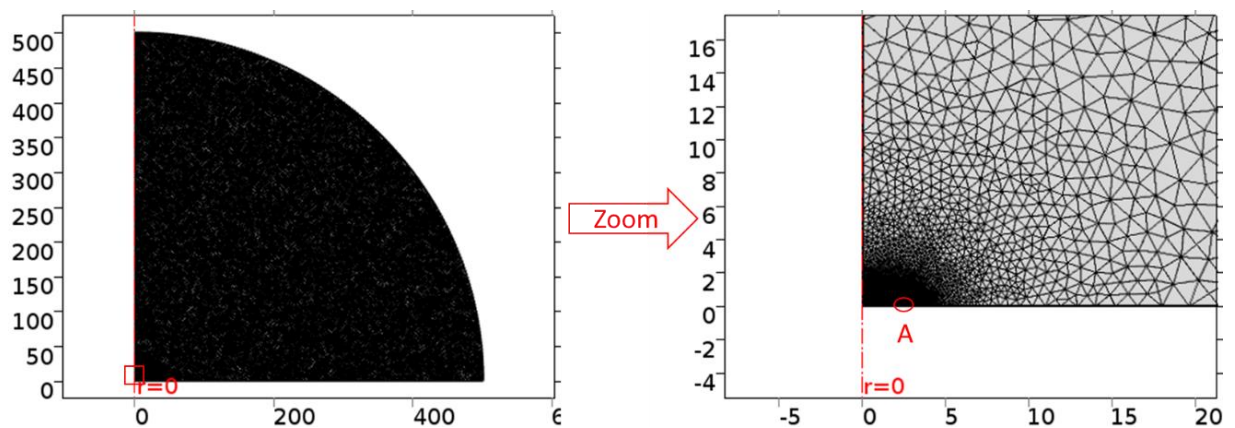


Figure III.4: Maillage pour la simulation de Cottrell à l'infinie.

A proximité de l'électrode le gradient de concentration est très grand lorsqu'on impose un flux de consommation d'espèces. Au point A, les effets de bord s'ajoutent au fort gradient de concentration.

III.2.1.2 Résultat des simulations

L'interface graphique de Comsol permet d'accéder au profil de concentration de l'espèce électroactive O_2 en solution dans la cellule simulée en fonction du temps de réaction écoulé. Nous avons considéré une réaction électrochimique totale et rapide sous contrôle diffusionnel, en accord avec les hypothèses nécessaires à l'application de la loi de Cottrell. Les conditions aux limites sont :

- Flux nul sur les parois de la cellule en dehors de l'électrode (condition de non-glissement)
- Flux sur l'électrode défini par la condition $C_{O_2}=0$ à sa surface.

Sur la Figure III.5 (a) pour $t=0$ sec nous avons une concentration nulle en O_2 à la surface de l'électrode, ce qui est en accord avec les conditions aux limites choisies mais pas de gradient apparent. Sur la Figure III.5 (b) nous constatons qu'après 100 sec le gradient de concentration en O_2 s'est étendu dans la solution. A proximité de l'électrode la solution est appauvrie en espèce

électroactive. Ces dernières viennent donc de plus en plus loin en solution par diffusion. C'est la propagation de la couche de diffusion qui peut en théorie s'étendre à l'infini, mais qui est, dans la pratique, contrôlée par la convection naturelle : elle est de l'ordre de 300 μm pour O_2 .

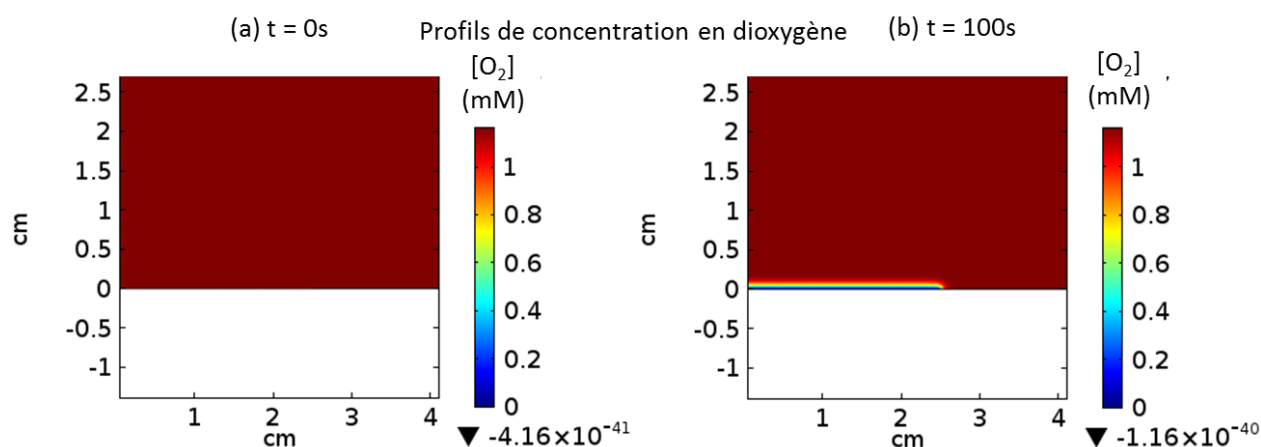


Figure III.5: Profil de concentration de O_2 avec une électrode de 2,5 cm immergée dans H_2SO_4 à 0,5M saturé en O_2 (1,16 mM). (a) Zoom à $t=0\text{ s}$; (b) Zoom après 100 secondes.

Le courant obtenu ainsi que l'erreur relative calculée par rapport au courant prévu par l'équation de Cottrell sont présentés en Figure III.6. L'erreur obtenue aux temps courts est d'environ 5% pour les premiers instants, puis elle diminue pour atteindre environ 2% aux temps longs. Cette erreur est faible et peut être imputée au maillage et approximations effectuées. 2% d'erreur est la limite arbitraire que nous nous fixerons pour ce type de calcul simple.

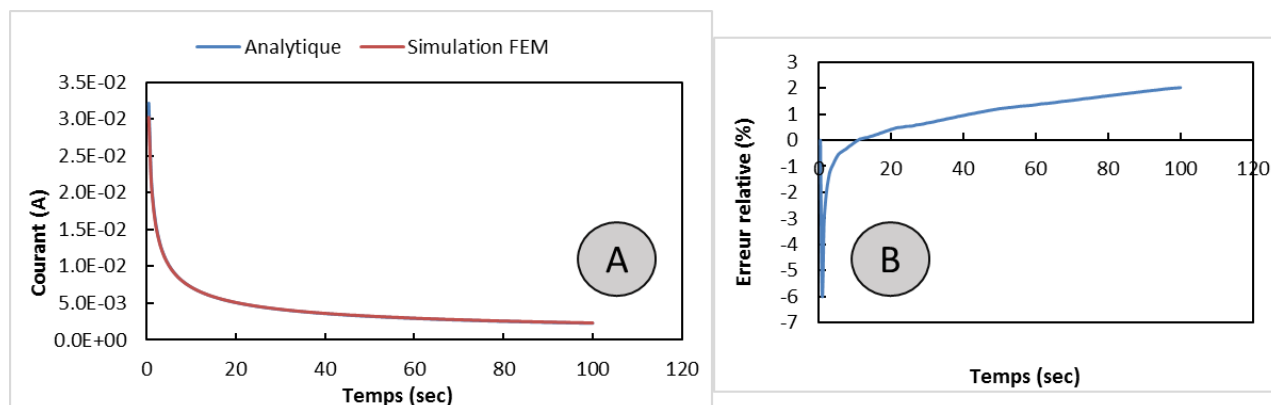


Figure III.6 : (A) Courbes du courant théorique (Bleu) et modélisé (orange) et (B) erreur relative pour une électrode de 2,5 cm immergée dans H_2SO_4 à 0,5 M saturé en O_2 .

Avec une électrode de 5 cm de rayon, l'erreur aux temps longs se stabilise à moins de 1%. Même si les effets de bords participent encore à l'écart à la théorie, cela s'atténue lorsque les dimensions de l'électrode augmentent, ils deviennent de plus en plus négligeables face au courant total.

III.2.2 Ultramicroélectrode et établissement d'un régime de diffusion sphérique stationnaire

Ici la dimension de l'électrode est très faible : 5 μm de rayon, c'est une ultramicroélectrode (UME). Sur des électrodes de très faible dimension la diffusion ne peut plus être considérée comme plane car les effets de bord ne sont plus négligeables. Dans ce cas la diffusion est hémisphérique. Pour calculer le courant limite nous utiliserons la même géométrie de cellule que précédemment en modifiant seulement la dimension de l'électrode considérée.

Shoup et Szabo¹¹¹ ont approximé une formule analytique du courant pour une UME à disque qui présente 0.6% d'erreur maximum pour tous les temps en se basant sur les travaux de Aoki et Osteryoung^{112, 113} :

$$I(\tau) = 4nFDr_0C \times f(\tau) \quad (\text{Équation III.8})$$

$$\text{Où : } f(\tau) = 0.7854 + 0.8862 \tau^{1/2} + 0.2146 \exp(-0.7823 \tau^{-1/2}) \quad (\text{Équation III.9})$$

Avec les mêmes paramètres que pour l'équation de Cottrell et r_0 le rayon de l'ultramicroélectrode, nous pouvons noter que, comme expliqué dans la partie I.3.1, le courant d'une UME varie aux temps courts suivant $\sqrt{\frac{1}{D\pi t}}$ et tend aux temps longs vers un courant stationnaire dépendant entre autre de son rayon. D'autres travaux^{114, 115} permettent d'obtenir une solution analytique plus précise mais à travers des équations bien plus complexes. Pour les besoins de notre vérification l'approximation de Shoup et Szabo est suffisante car la tolérance fixée pour nos calculs est supérieure à son erreur maximale de 0,6%.

III.2.2.1 Géométrie et maillage

Nous conservons la même géométrie pour permettre l'établissement d'un régime de diffusion sphérique stationnaire à l'UME, seule la dimension de l'électrode est modifiée. Le maillage en revanche a été modifié. La zone à proximité directe de l'UME est séparée du reste de la cellule et son maillage est affiné comme cela est illustré sur la Figure III.7. Avec les UME les gradients sont importants ce qui implique de resserrer le maillage pour éviter les erreurs de calculs. De plus la transition du régime transitoire au régime stationnaire est extrêmement rapide, le pas de temps choisi est également adapté.

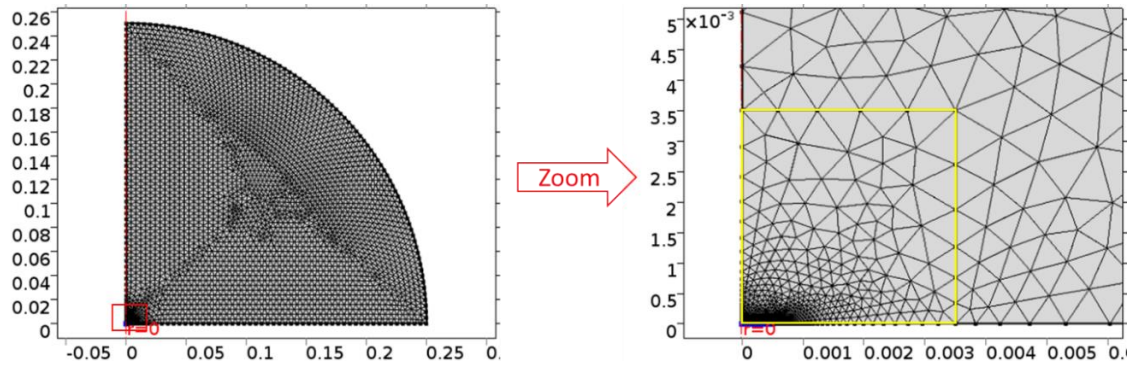


Figure III.7: Maillage avec zone d'affinage (en jaune) à proximité de l'électrode pour la simulation du régime de diffusion d'une UME

III.2.2.2 Résultat des simulations

Les profils de concentration à différents instants sont présentés Figure III.8. Comme détaillé dans la partie I.3.1 l'établissement du régime stationnaire est très rapide. Le profil de concentration en dioxygène à 0,1 seconde est déjà presque identique au profil à 1 et 10 sec.

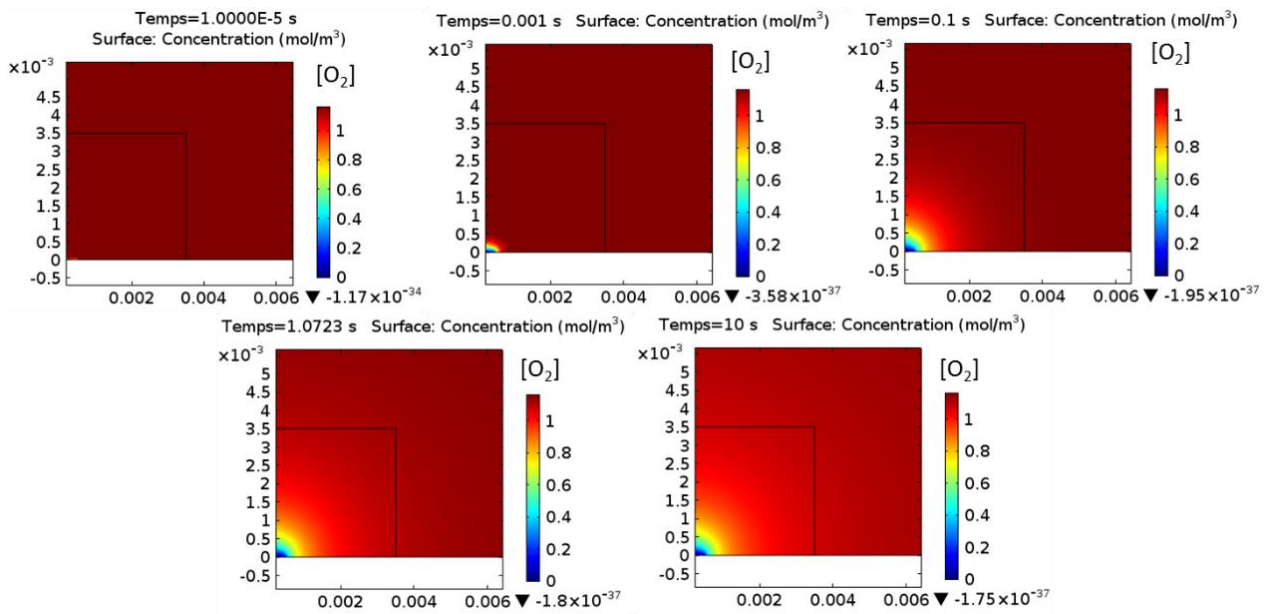


Figure III.8: Profil de concentration de O_2 dans une cellule avec une UME de $5\mu m$ de rayon dans H_2SO_4 à 0,5 M saturé en O_2 ($[1,16]$ mM) à différents instants après le début de la réaction.

La Figure III.9 montre que le courant stationnaire est atteint très rapidement.

- Pour $t \ll 0,012s$ (la valeur de $\tau = \frac{Dt}{(r_0)^2} = 0.012 s$ ici) nous observons bien un régime transitoire semblable à la loi de Cottrell.
- Pour $t \gg 0,012 s$ nous observons un courant stationnaire grâce au régime de diffusion hémisphérique atteint.

L'erreur relative varie de -2% aux temps courts à environ -1% aux temps longs. C'est pourquoi les deux courbes semblent confondues.

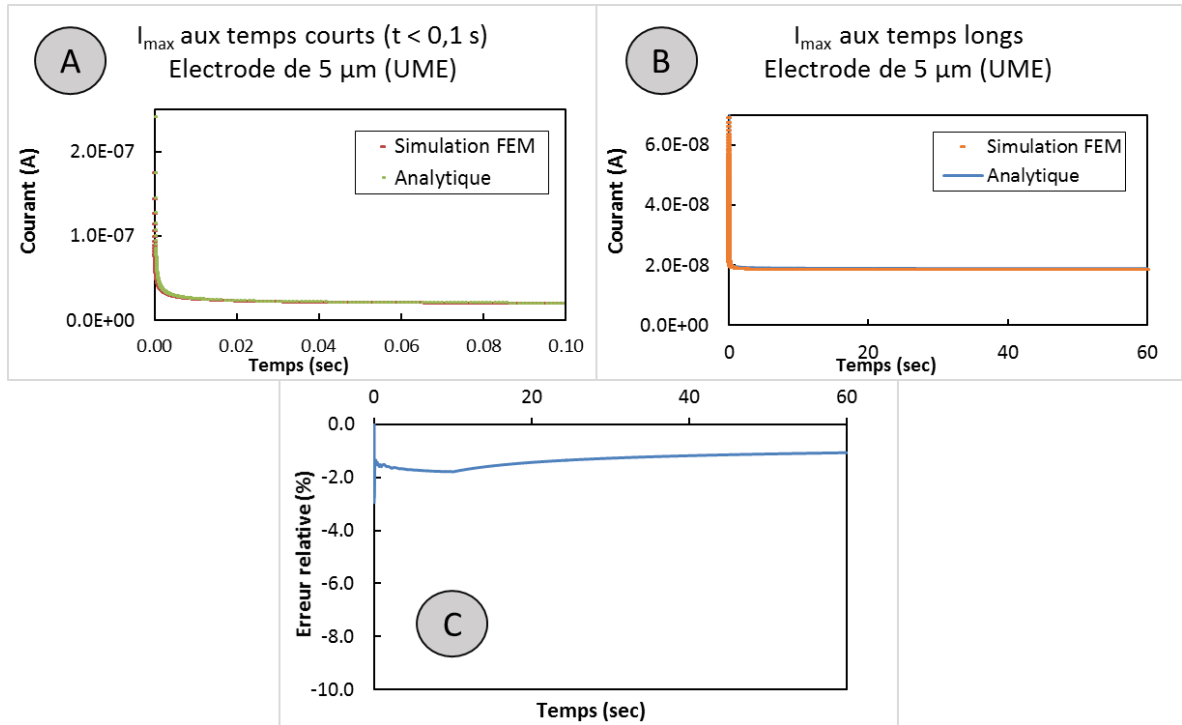


Figure III.9: Comparaison du courant analytique pour une UME et calculé par simulation FEM (A) à temps courts, (B) à temps longs et (C) erreur relative.

III.2.3 Simulation d'une courbe d'approche en mode feedback négatif

La théorie du feedback négatif (FN) a été présentée dans la partie 3 du premier chapitre concernant la SECM. Nous considérerons ici une courbe d'approche utilisant le couple H^+/H_2 pour lequel les propriétés d'intérêt sont données dans le tableau suivant :

Coefficient de diffusion D_{H^+}	Concentration C_{H^+}	Rayon d'électrode r_0	RG
$7,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	0,1 mol/L	12,5 μm	2

Tableau III.2 : Paramètres spécifiques à cette simulation.¹¹⁶

Comme indiqué dans la partie développant la théorie des ultramicroélectrodes le régime diffusif auquel elles sont soumises dépend en grande partie du rapport RG. Pour cette simulation le RG est de 2. D'après les travaux de Mirkin et al., en considérant les coefficients correspondant à ce RG, l'équation qui exprime analytiquement cette courbe d'approche est alors :⁹³

$$I_T^{FN}(L) = \frac{1}{0.7838573 + \frac{0.877792}{L} + 0.4248416 \exp\left(\frac{-1.743799}{L}\right)} + \frac{-0.1638432 \cdot L}{0.1993907 + L} \quad (\text{Équation III.10})$$

Ces expressions analytiques existent pour un RG allant de 1,1 à 10.

III.2.3.1 Géométrie et maillage

Nous considérons à présent une ultramicroélectrode en solution s'approchant d'un substrat isolant. Des paramètres ont été ajoutés à la simulation, notamment d_1 qui est la distance entre l'UME considérée et le substrat isolant. Les autres paramètres servent à régler la taille du bord de l'UME pour contrôler le rayon et RG, le point B a été introduit pour affiner le maillage à la surface du substrat lorsque l'UME en est très proche. La Figure III.10 montre le rebord ajouté à l'UME représentant la couche de verre l'entourant et définissant son RG. Nous avons opté pour un RG 2 (doubler le radius de l'électrode en verre). La Figure 3.11 montre le maillage, qui est très fin à la surface de l'électrode, relativement fin entre le substrat et l'UME et large dans le reste de la cellule. Les temps de calculs pour cette simulation sont légèrement plus longs que les précédents à cause du maillage très fin utilisé.

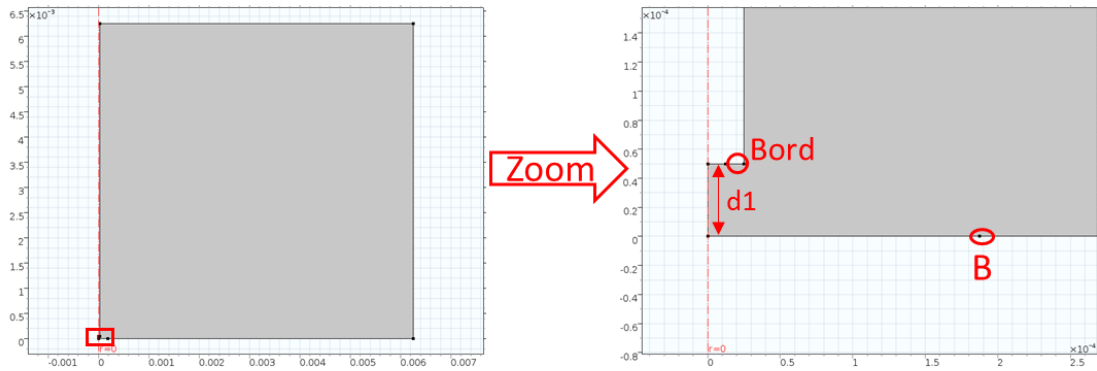


Figure III.10: Géométrie de cellule pour la simulation d'une courbe d'approche en feedback négatif ; Point B : limite de maillage.

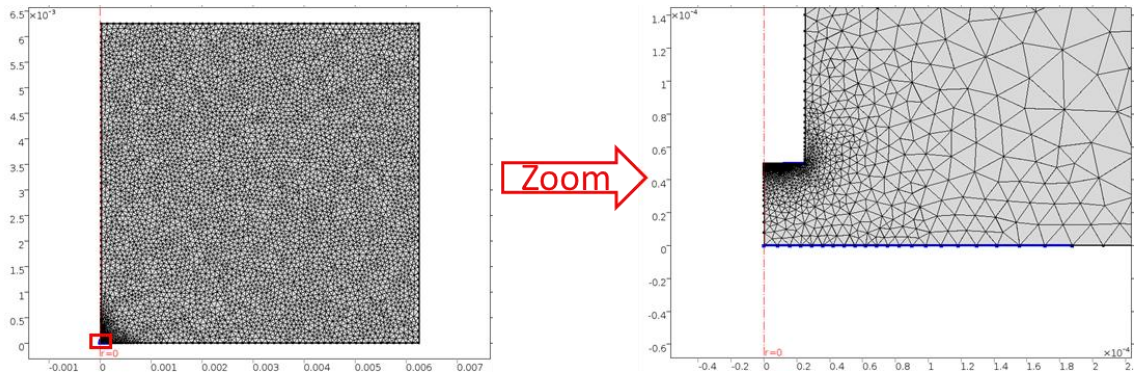


Figure III.11: Maillage pour la simulation d'une courbe d'approche en feedback négative.

III.2.3.2 Résultat des simulations

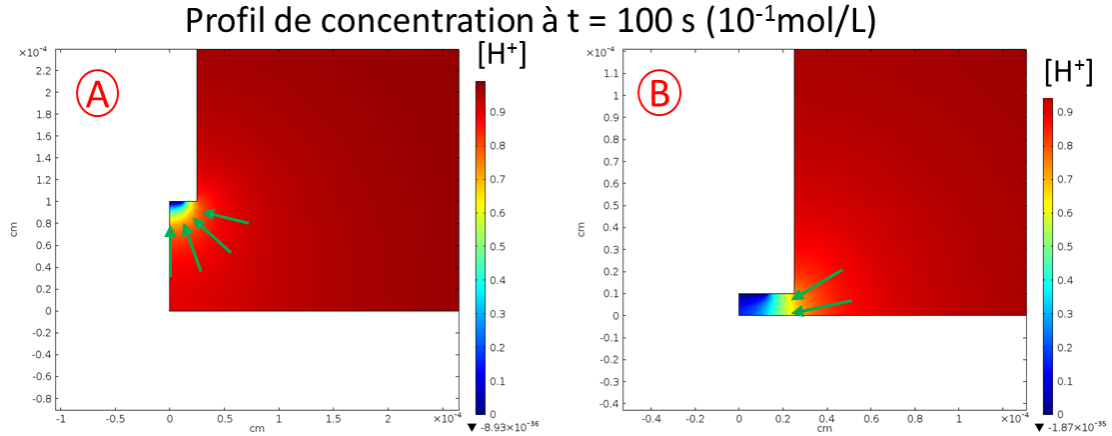


Figure III.12: Profil de concentration en H^+ avec une UME de $25 \mu\text{m}$ de diamètre pour différentes valeurs de d_1
(A) $d_1 = 100 \mu\text{m}$ et (B) $d_1 = 10 \mu\text{m}$

Les profils de concentration sont présentés sur la Figure III.12 pour différentes distances entre la sonde et le substrat (d_1). Les flèches vertes mettent en évidence le blocage de plus en plus important de la contribution axiale de la diffusion lorsque l'UME s'approche du substrat isolant : seule la contribution radiale persiste. Pour chaque distance considérée la simulation est réalisée sur un intervalle plus court que précédemment, le courant limite caractéristique des UME étant atteint très rapidement (quelques dixièmes de secondes). Puis la courbe d'approche a été reconstituée point par point (Figure III.13) avec une erreur relative très faible par rapport à la solution analytique (équation III.10). Le courant de normalisation (courant de régime stationnaire) utilisé est le courant calculé pour $d_1 = 500 \mu\text{m}$, c'est à dire lorsque le substrat ne modifie pas la diffusion des protons vers l'UME. La simulation et la courbe analytique concordent bien, l'erreur relative est comprise entre -1% et 1%.

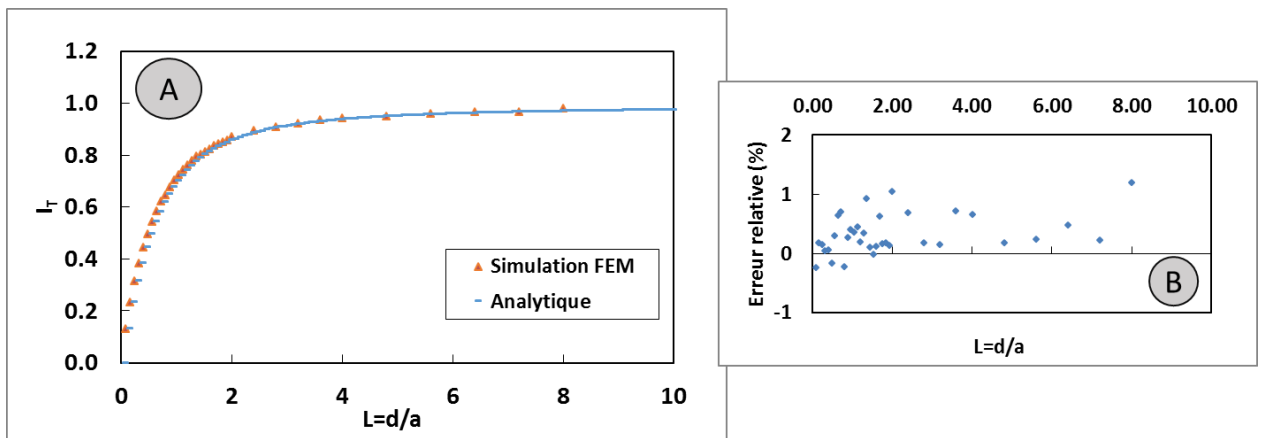


Figure III.13: Comparaison du courant analytique et calculé par simulation FEM (A) et erreur relative (B) pour RG 2.

III.2.4 Simulation d'une courbe d'approche en mode feedback positif

La théorie du feedback positif (FP) a été introduite dans le chapitre I. Nous considérerons ici une courbe d'approche utilisant le couple H^+/H_2 et un RG de 2. Dans le cas d'un système Nernstien et en considérant les coefficients correspondant à ce RG, l'équation qui exprime analytiquement cette courbe d'approche dans le cas d'un feedback purement positive est alors :²⁰

$$I_T^{FP}(L) = 0.6686604 + \frac{0.6973984}{L} + 0.3218171 \cdot \exp\left(\frac{-1.744691}{L}\right) \quad (\text{Équation III.11})$$

Dans ce cas particulier la constante de transfert d'électron au substrat est considérée infinie, le substrat consomme totalement les espèces délivrées par l'UME et qui atteignent sa surface.

III.2.4.1 Géométrie et maillage

Pour cette simulation on conserve la géométrie et les paramètres présentés à la modélisation du feedback négatif. Néanmoins, il est nécessaire d'introduire une nouvelle condition aux limites : à la surface du substrat conducteur la réaction inverse de celle à la microélectrode se produit. Une zone de 10 fois r_0 de large est donc définie, sur laquelle on impose $C_{H_2} = 0$ M à la surface (dans le cas d'un feedback positif pur), toujours en se plaçant dans le cas d'un système Nernstien, c'est-à-dire qu'on impose une différence de potentielle suffisante pour que la cinétique de la réaction ne soit pas limitante. La Figure III.14 montre le maillage où la zone sur laquelle nous avons imposé un flux doit être grande comparé à la dimension de l'UME. Nous avons donc imposé un flux équivalent à une consommation totale des produits atteignant le substrat sur l'ensemble de la surface mais l'affinage du maillage n'est fait qu'à proximité de l'UME.

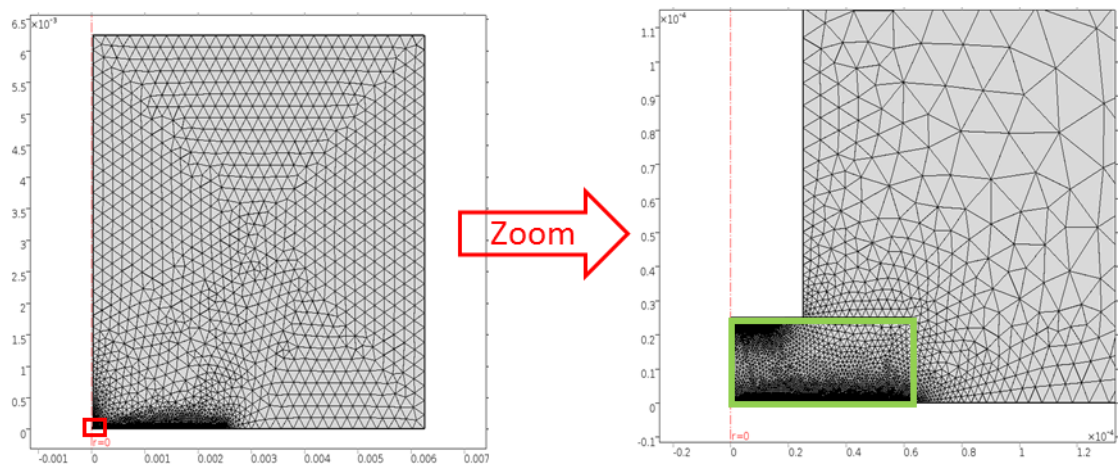


Figure III.14 : Maillage de la cellule pour la simulation d'une courbe d'approche en feedback positif; Zone verte : affinage du maillage.

III.2.4.2 Résultat des simulations

Les profils de concentration en H^+ et H_2 sont présentés sur la Figure III.15 pour différentes valeurs de d_1 . Nous pouvons comparer les Figure III.12 et Figure III.16 qui mettent en évidence les différences entre le feedback négatif et le feedback positif au niveau des couches de diffusion en produits et réactifs. La simulation et la courbe analytique concordent bien, l'erreur relative est d'environ 2% maximum pour d_1 faible, puis est inférieure à 1% pour d_1 plus élevé (Figure III.16).

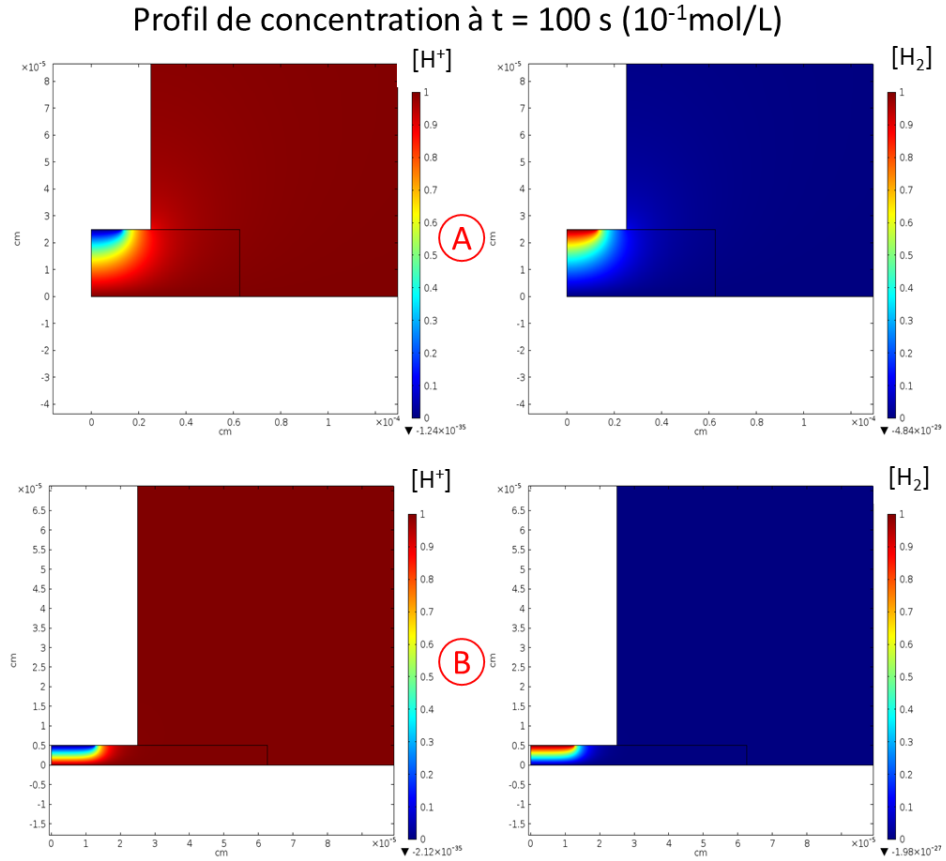


Figure III.15: Profil de concentration en H^+ (gauche) et H_2 (droite) avec une UME de $25 \mu m$ de diamètre pour différentes valeurs de d_1 : (A) $d_1 = 25 \mu m$ et (B) $d_1 = 5 \mu m$.

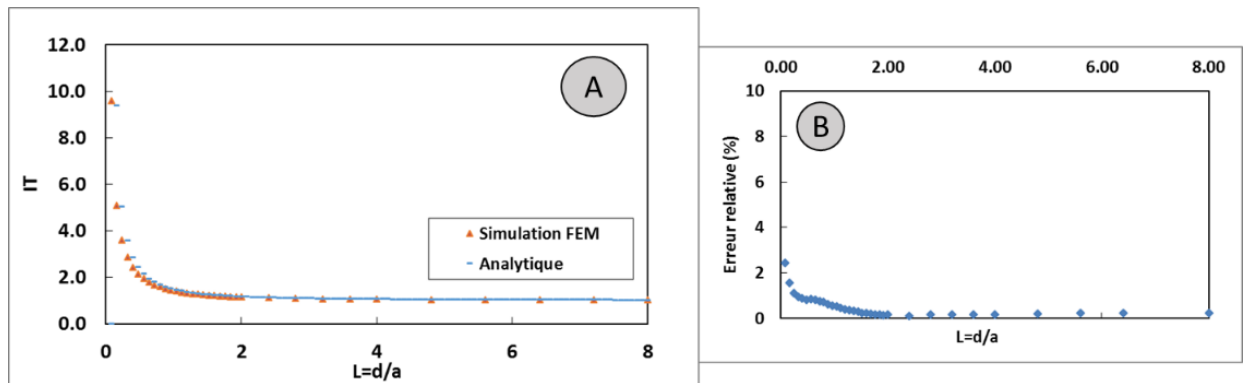


Figure III.16: Comparaison du courant analytique et calculé par simulation FEM (A) et erreur relative (B) pour $RG = 2$.

III.2.5 Simulations de courbes d'approche en mode feedback positif avec différentes valeurs de RG et de constante cinétique (k)

Nous utiliserons ici l'expression analytique proposée par Cornut et Lefrou⁷⁴ s'exprimant en fonction des paramètres L , $\Lambda = f(k)$ et RG (équation 3.15). Notons que cette expression permet en une seule équation de calculer les courbes d'approche positives et négatives pour $RG \leq 20$, en tenant compte de la cinétique de la réaction considérée. Introduisons tout d'abord les paramètres nécessaires (équations 3.12, 3.13 and 3.14) :

$$L = \frac{d}{a} \quad ; \quad RG = \frac{r_0}{a} \quad ; \quad A = \frac{ka}{D} \quad (\text{Équation III.12})$$

Où k est la constante cinétique de la réaction électrochimique sur le substrat. On peut alors décrire le courant de feedback positif :

$$I_T^{FP}(L, RG) = \alpha(RG) + \frac{\pi}{4\beta(RG)\text{ArcTan}(L)} + \left(1 - \alpha(RG) - \frac{1}{2\beta(RG)}\right) \frac{2}{\pi} \text{ArcTan}(L) \quad (\text{Équation III.13})$$

Avec :

$$\alpha(RG) = \ln(2) + \ln(2) \left(1 - \frac{2}{\pi} \text{ArcCos}\left(\frac{1}{RG}\right)\right) - \ln(2) \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \text{ArcCos}\left(\frac{1}{RG}\right)\right)^2\right)$$

$$\beta(RG) = 1 + 0.639 \left(1 - \frac{2}{\pi} \text{ArcCos}\left(\frac{1}{RG}\right)\right) - 0.186 \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \text{ArcCos}\left(\frac{1}{RG}\right)\right)^2\right)$$

Et le courant de feedback négatif :

$$I_T^{FN}(L, RG) = \frac{\frac{2.08}{RG^{0.358}} \left(L - \frac{0.145}{RG}\right) + 1.585}{\frac{2.08}{RG^{0.358}} (L + 0.0023 RG) + 1.57 + \frac{\ln RG}{L} + \frac{2}{\pi RG} \ln\left(1 + \frac{\pi RG}{2L}\right)} \quad (\text{Équation III.14})$$

L'expression tenant compte de la cinétique de la réaction au substrat pour Λ , $L \geq 0,1$ et $RG \leq 20$ est alors :

$$I_T^{FP}(L, A, RG) = I_T^{FP}\left(L + \frac{1}{\Lambda}, RG\right) + \frac{I_T^{FN}(L, RG) - 1}{(1 + 2.47 RG^{0.31} L \Lambda) (1 + L^{0.006 RG + 0.113} \Lambda^{-0.0236 RG + 0.91})} \quad (\text{Équation III.15})$$

Avec une précision de $\pm 0.025\%$. Nous considérerons ici un RG de 10 et de 1.1 avec des constantes de réaction sur le substrat de 0,25 cm/s et 1 cm/s pour simuler différentes configurations possibles.

III.2.5.1 Géométrie et maillage

La géométrie utilisée est similaire à la précédente en effectuant la modification du RG, donc de l'épaisseur de la paroi isolante entourant l'UME (cf. Figure III.17 pour RG=10).

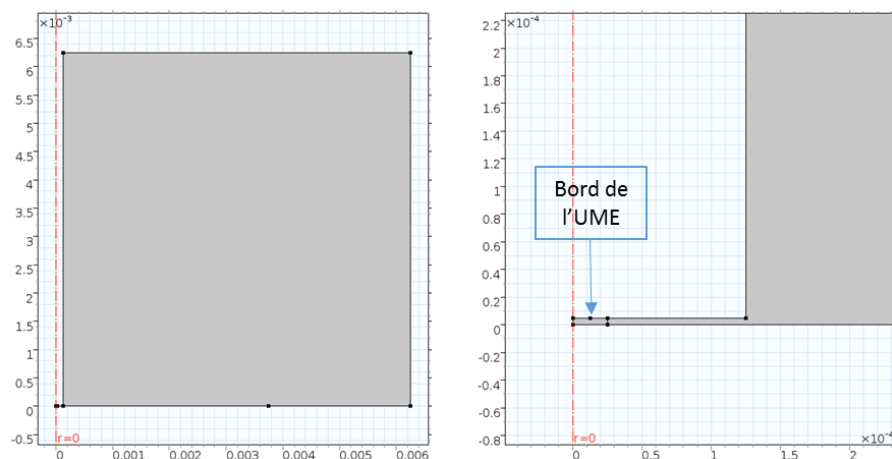


Figure III.17 : Géométrie de la cellule avec une UME de 25 μm de diamètre et un RG de 10.

Le maillage est particulièrement important, notamment aux faibles distances UME-substrat. Nous avons conservé les mêmes zones d'affinage que précédemment. Les zones au maillage plus fin sont représentées en vert à la Figure III.18. La finesse du maillage a dû être adaptée au fur et à mesure pour obtenir les résultats les plus précis possibles. Le maillage utilisé pour la zone verte est choisi de plus en plus grossier à mesure que la distance UME-substrat diminue.

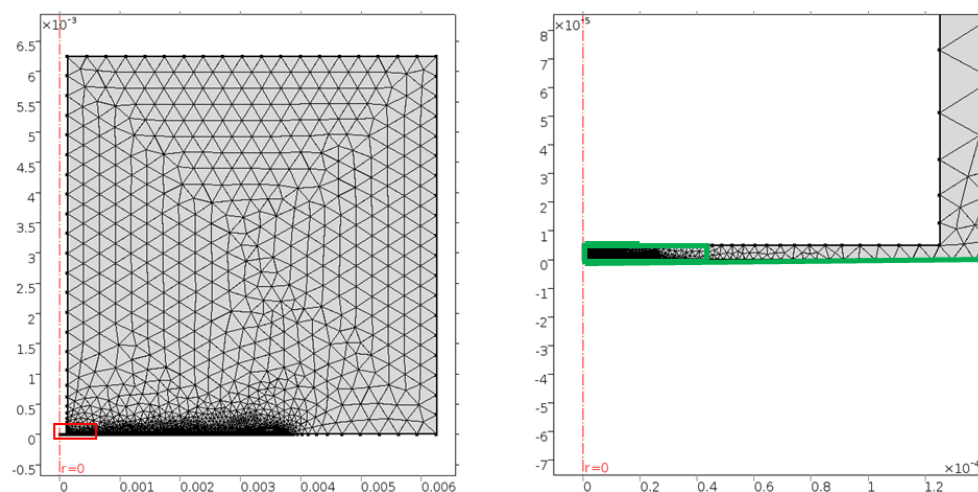


Figure III.18 : Maillage de la cellule pour la simulation d'une courbe d'approche en feedback positif avec contrôle cinétique;
Zone verte : affinage du maillage.

III.2.5.2 Résultat des simulations

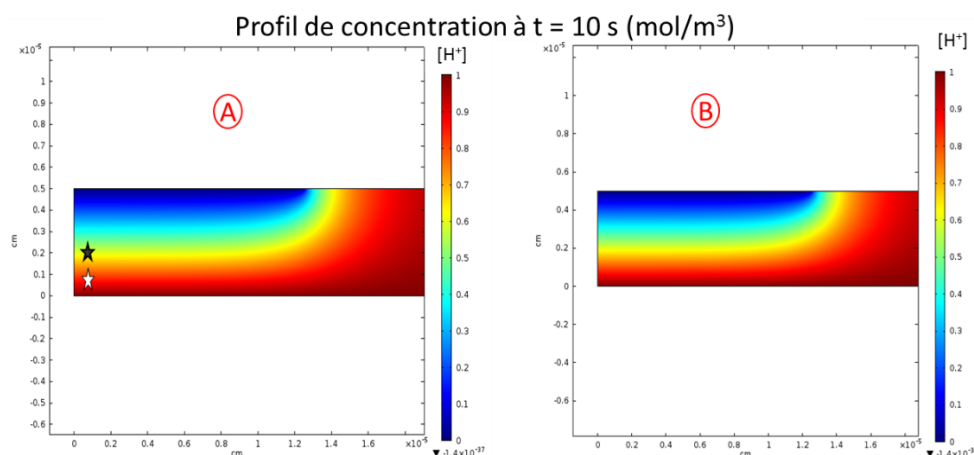


Figure III.19: Profil de concentration en H^+ avec une UME de $25 \mu m$ de diamètre et un RG de 10 placé à $d_1 = 5 \mu m$ et pour deux valeurs de k différentes. $\star$: point P ; $\star$: point Q (A) $k = 1 \text{ cm/s}$ et (B) $k = 0.25 \text{ cm/s}$.

La Figure III.20 compare les simulations FEM et les courbes analytiques obtenues en considérant des RG de 1.1 et 10 pour $k = 0.25 \text{ cm/s}$. Les espèces régénérées à la surface sont confinées entre ce dernier et l'UME et diffusent principalement vers l'électrode grâce au gradient de concentration. En considérant un RG de 1.1 elles diffusent davantage vers le reste de la solution que pour un RG de 10, le courant final est donc plus faible. Nous observons bien les résultats attendus : le courant atteint à proximité de l'électrode (la magnitude du feedback positif) est plus grand pour un RG de 10. L'erreur relative reste inférieure à 2%.

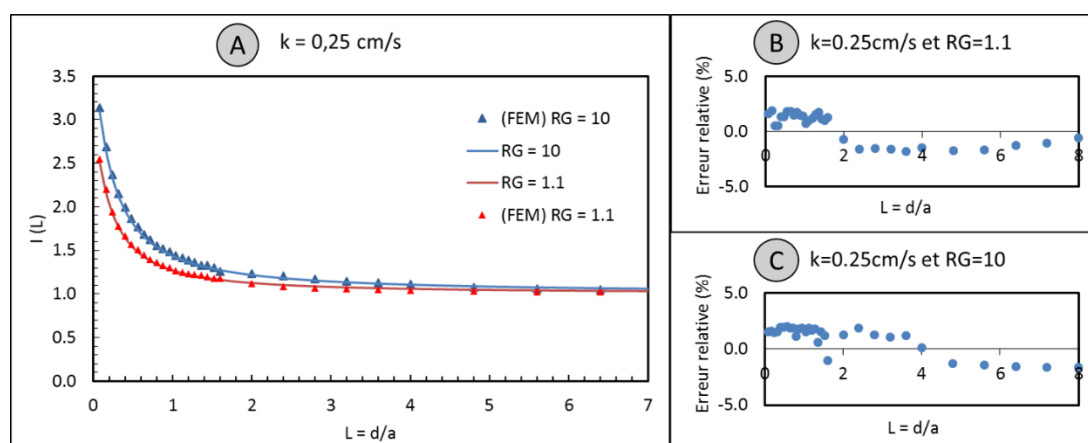


Figure III.20: Comparaison du courant analytique (traits pleins) et calculé par simulation FEM ($\blacktriangle$) avec une UME de $25 \mu m$ de diamètre en considérant $k = 0.25 \text{ cm/s}$ pour RG=10 (bleu) et RG = 1,1 (rouge) (A) et erreur relative (B) et (C).

Cela se voit peu sur les profils de concentration (Figure III.19), mais le gradient de concentration est plus important dans le cas d'une réaction à cinétique rapide que dans le cas d'une cinétique plus lente : la concentration surfacique en protons est plus faible dans le deuxième cas (Tableau III.3).

En relevant la concentration de protons aux points P ($d_1 = 2 \mu\text{m}$) et Q ($d_1 = 0.5 \mu\text{m}$), nous observons (en pourcentage de la concentration maximale en solution):

	k=1cm/s	k=0,25cm/s
P	0,62684 %	0,62618 %
Q	0,93474 %	0,93375 %

Tableau III.3: Concentration de protons normalisée aux points P et Q (voir Figure III.19) après 10 sec de réaction pour différentes valeurs de k .

La concentration de protons à proximité de la surface conductrice est supérieure lorsque nous considérons une constante de réaction plus élevée. En effet l'espèce réactive y est mieux régénérée dans ce cas. La Figure III.21 présente les courbes obtenues en considérant un RG de 1.1 pour $k = 0.25 \text{ cm/s}$ et $k = 1 \text{ cm/s}$. La simulation est en accord avec la théorie : lorsque la constante de réaction de la surface conductrice augmente, l'espèce réagissant à l'UME est plus efficacement régénérée et permet d'atteindre des courants plus hauts.⁹³ L'augmentation du courant à l'approche de la surface est d'autant plus grande que la constante cinétique du substrat est élevée.

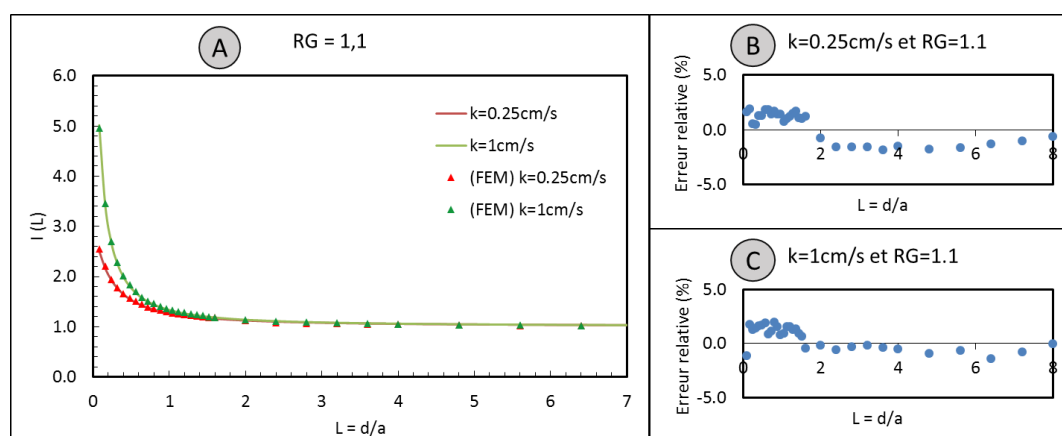


Figure III.21: Comparaison du courant analytique (traits pleins) et calculé par simulation FEM (▲) avec une UME de $25 \mu\text{m}$ de diamètre en considérant $\text{RG} = 1,1$ pour $k = 0,25 \text{ cm/s}$ (rouge) et $k = 1 \text{ cm/s}$ (vert) (A) et erreur relative (B) et (C).

L'erreur relative est inférieure à 2%. Dans toutes les configurations elle augmente légèrement avec la diminution de d_1 . Les différentes simulations effectuées nous ont permis de vérifier les différents paramètres, conditions aux limites et formules d'intégration utilisées ainsi que de prouver l'accord entre la modélisation FEM et des formules analytiques pour des cas modèle déjà étudiés. La simulation de courbes d'approche en mode feedback positif est déjà proche de l'expérience que nous souhaitons ici modéliser, le mode Pumped-MD/SC appliqué à l'ORR :

- La zone active du substrat correspond au dépôt métallique d'électrocatalyseur, la constante cinétique de réaction doit y être élevée pour simuler une consommation totale de l'oxygène.
- Le flux généré électrochimiquement à la pointe est équivalent au débit convectif imposé à la sortie de la μ -pipette, dont l'ouverture est équivalente au rayon de l'UME.
- La géométrie de cellule reste inchangée, de même que le maillage.

III.2.6 Simulation simplifiée du mode Pumped-MD/SC : Modèle 1

Une première simulation simplifiée, très proche de celle du feedback positif, a été utilisée pour étudier l'effet des variables spécifiques à ce mode d'utilisation. Nous avons minimisé les temps de calculs de ces simulations en diminuant leur précision. Leur intérêt n'est pas la précision de la valeur finale, mais l'étude des variations induites par la modification des paramètres et leur effet sur les profils de concentration. Cette première modélisation de l'expérience Pumped-MD/SC nous a permis de choisir les paramètres idéaux pour réaliser nos manipulations.

Le profil interne de la micropipette est un rétrécissement rapide allant de 0.25 mm (diamètre interne de la pipette) à 10 μ m (diamètre du bout). Cela complexifie considérablement la modélisation et c'est pour cette raison que nous avons tout d'abord négligé l'effet de ce profil interne en considérant un long canal microfluidique régulier qui permet générer un régime laminaire. Cette approximation sera reconsidérée plus tard dans ce chapitre. Les travaux qui nous ont inspirés pour les modélisations précédentes nous ont aussi aidés pour déterminer les caractéristiques de cette modélisation, notamment concernant le choix du régime de flux, les adaptations à considérer pour le maillage ou encore la méthode de définition des parois de la micropipette. Le Tableau III.4 présente les paramètres de la cellule et du montage en mode Pumped-MD/SC appliqué à l'ORR, les paramètres encadrés en rouge sont ceux que nous étudierons en particulier. Initialement, un substrat modèle de Hg pour l'ORR sera envisagé : 100-110 μ m de diamètre et un numéro d'électrons échangés (n) pendant l'ORR égal à 2. Nous retrouvons ces paramètres sur la Figure III.22 qui présente la géométrie de cellule utilisée pour modéliser les expériences du mode Pumped-MD/SC de la SECM de manière simplifiée.

Nom	Expression	Valeur	Description
r _{cell}	5e-3[m]	0.005 m	Dimension de la cellule
E _{cap}	0.9e-6[m]	9.0000E-7 m	Epaisseur du capillaire
r ₁	6e-6 [m]	6.0000E-6 m	Rayon d'ouverture de la μ -pipette
r ₀	55e-6 [m]	5.5000E-5 m	Rayon du dépôt
d ₁	50e-6[m]	5.0000E-5 m	Distance dépôt/ μ -pipette
Fl	33e-6[L/h]	9.1667E-12 m ³ /s	Flux entrant
vitesse	Fl/pi/r ₁ /r ₁	0.081051 m/s	Vitesse normale moyenne du flux entrant
Conc	0.24e-3[mol/L]	0.24 mol/m ³	Concentration en oxygène dans la μ -pipette
C _{bulk}	0e-3 [mol/L]	0 mol/m ³	Concentration en oxygène dans la cellule
n	2	2	Nombre d'électrons échangés
Diff	2.1e-5[cm*cm/s]	2.1000E-9 m ² /s	Coefficient de diffusion de l'oxygène
Rho	1.03[g/cm^3]	1030 kg/m ³	Densité de la solution
Nu	1.01[mPa*s]	0.00101 Pa.s	Viscosité dynamique
Faraday	96485 [C/mol]	96485 C/mol	Constante de Faraday
R	8.314 [J/mol/K]	8.314 J/(mol.K)	Constante des gaz parfaits

Tableau III.4: Paramètres du modèle 1 du mode Pumped-MD/SC appliqué à l'ORR, les paramètres d'intérêt sont encadrés en rouge.

Nous rappelons les hypothèses posées :

- Non glissement de la solution sur les parois de la cellule et de la micropipette
- Etablissement d'un flux laminaire dans le canal microfluidique
- Numéro d'électrons échangés pour un substrat modèle égal à 2.
- $[O_2] = 0$ mM dans la cellule et $[O_2] = 0,24$ mM dans la pipette (saturation à l'air)¹¹⁷
- La micropipette est parfaitement centrée sur l'électrode étudiée.

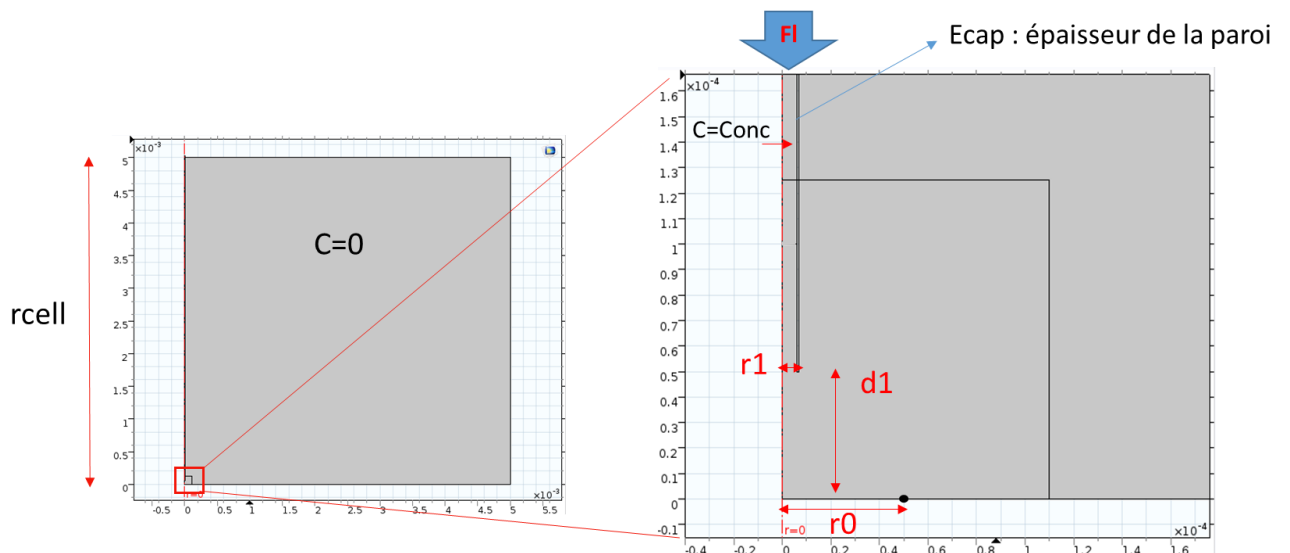


Figure III.22 : Construction géométrique du montage Pumped-MD/SC simplifié situant les paramètres d'intérêt mentionnés dans le Tableau III.4

La Figure III.23 présente le maillage qui a été affiné à différents endroits. Les parois de la micropipette et la zone de l'électrode ont une distribution de nœuds plus élevées que les autres surfaces. Le point singulier présent à la sortie de la pipette est également important car c'est à cet endroit qu'il pourrait y avoir apparition de tourbillons ou d'autres artefacts de modélisation. De plus, le rectangle délimitant l'environnement proche du dépôt d'électrocatalyseur ainsi que l'ensemble de l'intérieur de la micropipette ont été adaptés avec l'option dynamique des fluides disponible sur Comsol pour générer le maillage. Ce type de maillage est plus fin que ceux générés sous l'option physique générale utilisée jusqu'ici. Nous avons considéré une vitesse de glissement nulle sur les parois de la pipette. Cela provoque un gradient de vitesse : d'une vitesse nulle sur les parois à une vitesse beaucoup plus élevée au centre pour garantir la conservation des débits entrants et sortants (dans le cas où nous appliquons un débit). Grâce à la simplification du canal en microfluidique ce gradient est stabilisé à la sortie de la micropipette. La zone à proximité du dépôt d'électrocatalyseur présentera de manière évidente un brusque gradient de concentration puisque nous imposons comme conditions aux limites que la concentration y soit nulle pour simuler une consommation totale de l'oxygène par l'électrode. Ces zones doivent donc avoir un maillage particulièrement fin. Le reste de la cellule ne nécessite pas de maillage particulièrement fin car les variations y sont plus faibles et influent sur des zones qui ne sont relativement éloignées de la zone d'intérêt pour notre expérience.

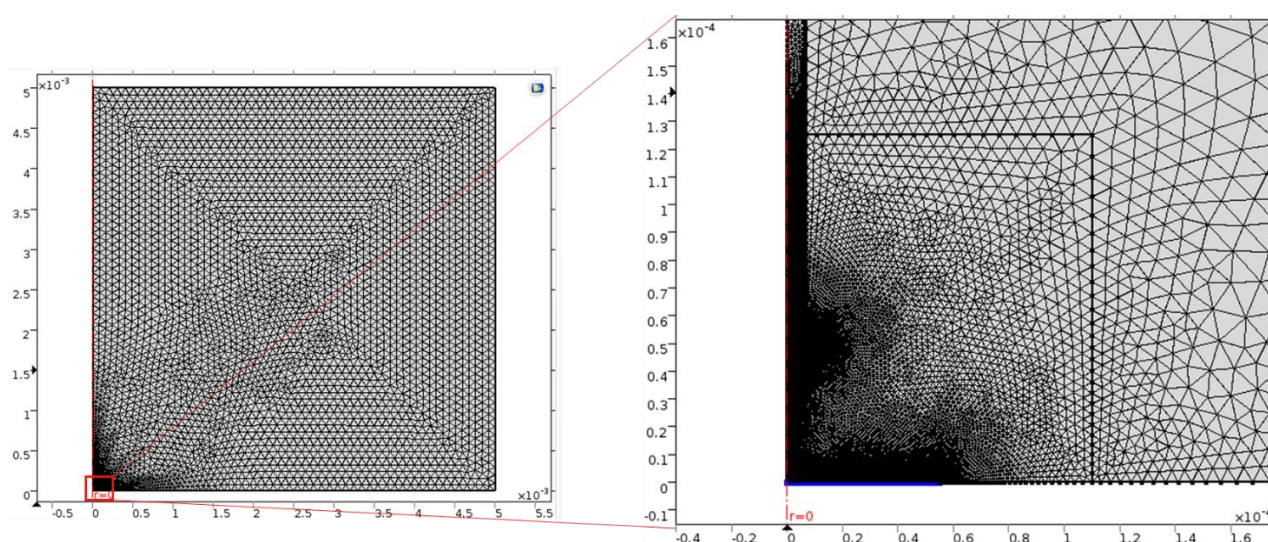


Figure III.23 : Maillage de la simulation du mode Pumped MD/SC.

Nous comparerons tout d'abord des modélisations sous flux de diffusion naturelle (débit à la pousse seringue égal à 0 $\mu\text{L/h}$), puis sous débit forcé pour mettre en évidence l'intérêt de cette méthode. Puis le choix des paramètres expérimentaux sera justifié. Les dimensions des dépôts sont fixées par la taille de la cellule et le temps d'imagerie souhaité : nous avons fixé ce paramètre à 100 μm en diamètre pour l'échantillon modèle en Hg et 200-300 μm pour le dépôt d'électrocatalyseur

Pd:Co. La taille d'ouverture de la micropipette est liée à la taille de la surface à imager (pour avoir une bonne résolution). Des variations de ces deux paramètres ont tout de même été modélisées.

III.2.7 Simulation du courant d'ORR en mode MD/SC en régime diffusif

Pour démontrer l'intérêt de la convection forcée apportée par le débit imposé à la micropipette nous avons tout d'abord effectué une simulation de notre expérience en considérant uniquement la diffusion de l'oxygène depuis la micropipette (Figure III.24). Cela correspond à une utilisation de la SECM proche au mode conventionnel MD/SC, c'est-à-dire sans imposer un débit à la micropipette et sans utiliser deux solvants immiscibles pour créer une interface liquide-liquide. Les paramètres principaux sont présentés dans le Tableau III.5:

$r_0(\mu\text{m})$	$r_1(\mu\text{m})$	Fl ($\mu\text{L/h}$)	$d_1(\mu\text{m})$
50	6	0	50

Tableau III.5: Paramètres d'intérêt de la modélisation MD/SC sous régime purement diffusif.

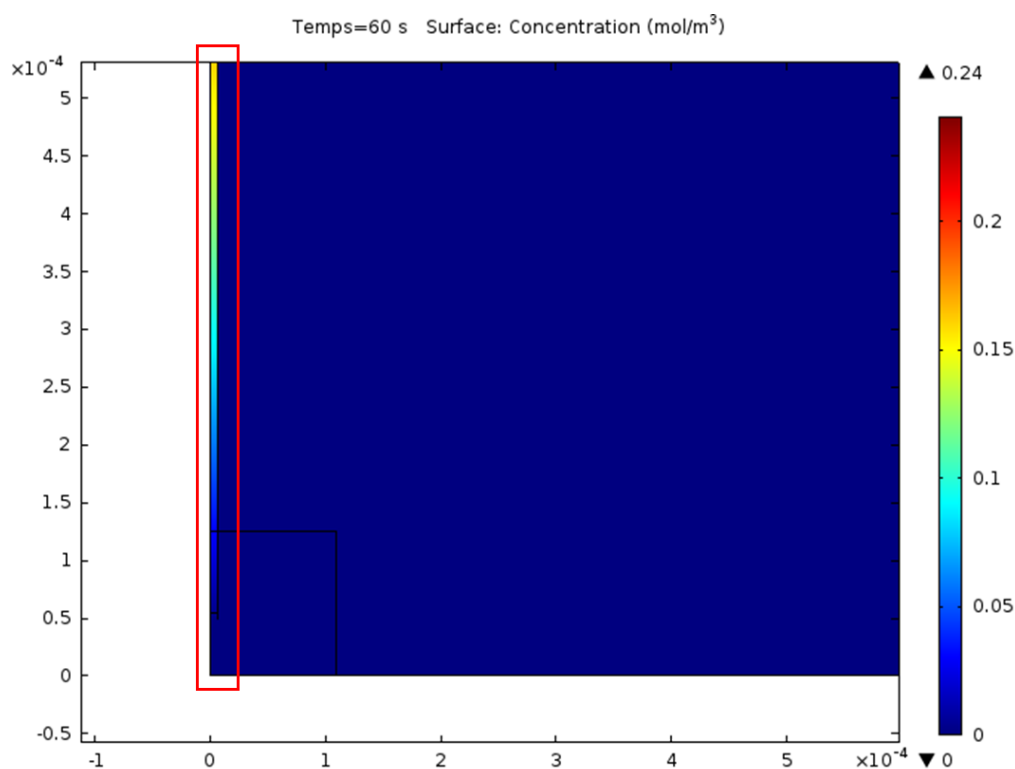


Figure III.24 : Profil de concentration de O_2 sortant d'une micropipette par diffusion à 60 s en mode MD/SC ($Fl=0 \mu\text{L/h}$) avec H_2SO_4 à 0.5 M saturé à l'argon ($[\text{O}_2]=0 \text{ M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2]=0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette. $d_1 = 50 \mu\text{m}$.

La Figure III.24 montre que la diffusion naturelle ne suffit pas à obtenir un débit d'oxygène significatif et constant à la sortie de la micropipette pour interroger le substrat. Le profil de vitesse

de la Figure III.25 démontre qu'il n'y a pas de mouvement convectif : le champ de vitesse est uniformément nul. Nous observons bien de la diffusion, car la concentration dans le canal diminue, mais le flux diffusif n'est pas assez élevé pour qu'une augmentation de concentration dans la cellule soit visible sur ce profil.

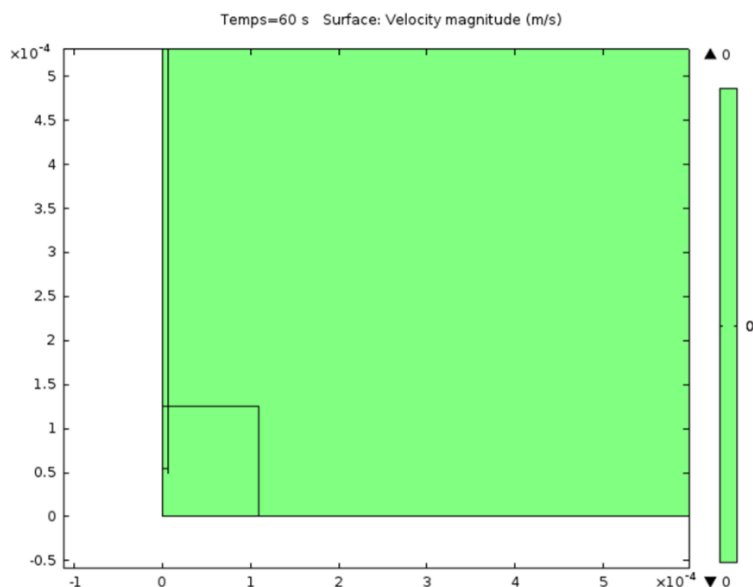


Figure III.25 : Profil de vitesse de O_2 dans une cellule en mode MD/SC ($Fl=0 \mu L/h$) avec H_2SO_4 à 0,5 M saturé à l'argon ($[O_2]=0 M$) dans la cellule et saturé en O_2 ($[O_2]=0,24 mM$) dans la micropipette. $d_1 = 50 \mu m$.

Il y a tout de même un transport d'espèces vers l'électrode. Néanmoins, le courant en régime stationnaire simulé pour cette expérience reste très faible 9,5 pA après 60 s (voir Figure III.26).

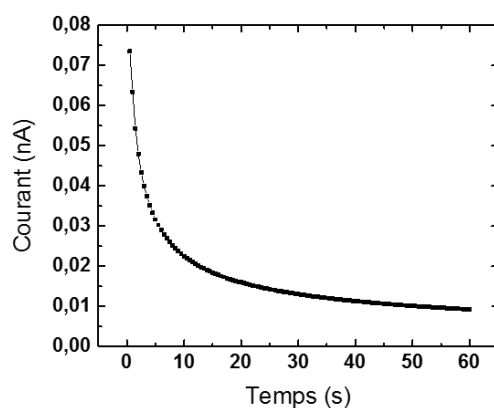


Figure III.26 : Modélisation du courant de réduction d'oxygène en régime stationnaire d'une électrode substrat de rayon $50 \mu m$ pour $Fl = 0 \mu L/h$ dans H_2SO_4 à 0,5 M saturé à l'argon ($[O_2]=0 M$) dans la cellule et saturé à l'air ($[O_2]=0,24 mM$) dans la micropipette de $r_1 = 6 \mu m$, $d_1 = 50 \mu m$.

Cette approche qui est proche du mode conventionnel MD/SC et est basée sur la diffusion d'une espèce induite par un gradient de concentration, permet l'observation d'un courant très faible sur

le substrat. De plus, ce courant est fortement dépendant de la distance micropipette-substrat : en fixant $d_1 = 100 \mu\text{m}$ au lieu de $50 \mu\text{m}$, le courant collecté au substrat est de $5,2 \text{ pA}$. Soit une diminution de -45% . Avec un système purement diffusif la distance de propagation des espèces est de l'ordre de $\approx \sqrt{Dt}$. Ces courants augmenteraient donc au bout d'un temps très long.

III.2.8 Simulation du courant de substrat pour l'ORR en mode pumped-MD/SC sous régime convectif

L'intérêt d'un transport de masse convectif plutôt que diffusif a déjà été démontré dans d'autres cas.^{118,119} Nous allons maintenant considérer la même modélisation que précédemment, mais en imposant un débit entrant dans la micropipette de $16 \mu\text{L/h}$. Les paramètres principaux sont présentés au Tableau III.6.

$r_o(\mu\text{m})$	$r_1(\mu\text{m})$	$F(\mu\text{L/h})$	$d_1(\mu\text{m})$
50	6	16	50

Tableau III.6: Paramètres d'intérêt de la modélisation pumped-MD/SC sous régime convectif imposé.

Nous pouvons observer sur la Figure III.27 que l'application d'un débit faible est efficace pour amener un flux d'oxygène conséquent sur le dépôt d'électrocatalyseur.

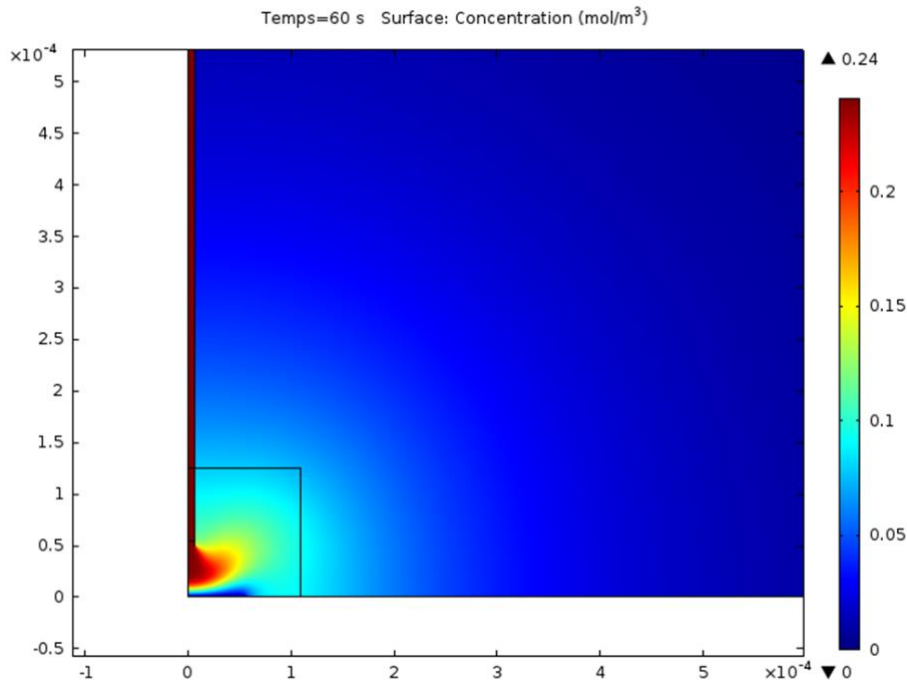


Figure III.27 : Profil de concentration de O_2 sortant d'une micropipette à 60 s en mode Pumped-MD/SC ($F=16 \mu\text{L/h}$) avec H_2SO_4 à $0,5 \text{ M}$ saturé à l'argon ($[\text{O}_2]=0 \text{ M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2]=0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette de $r_1 = 6 \mu\text{m}$, $d_1 = 50 \mu\text{m}$

Le régime convectif permet d'atteindre un état stationnaire en solution rapidement après l'activation du jet pour réaliser les mesures de taux de collection rapidement (environ 3 min pour chaque potentiel) et avec un contraste élevé entre le courant de fond et le courant d'ORR. Cela permet aussi de limiter la dégradation de la surface au cours d'une expérience puisque les dépôts sont moins longtemps exposés à l'oxygène. Nous pouvons comparer le profil de vitesse issu de cette simulation (Figure III.28) au précédent (Figure III.25) où la vitesse de la solution est uniformément nulle dans l'ensemble de la cellule.

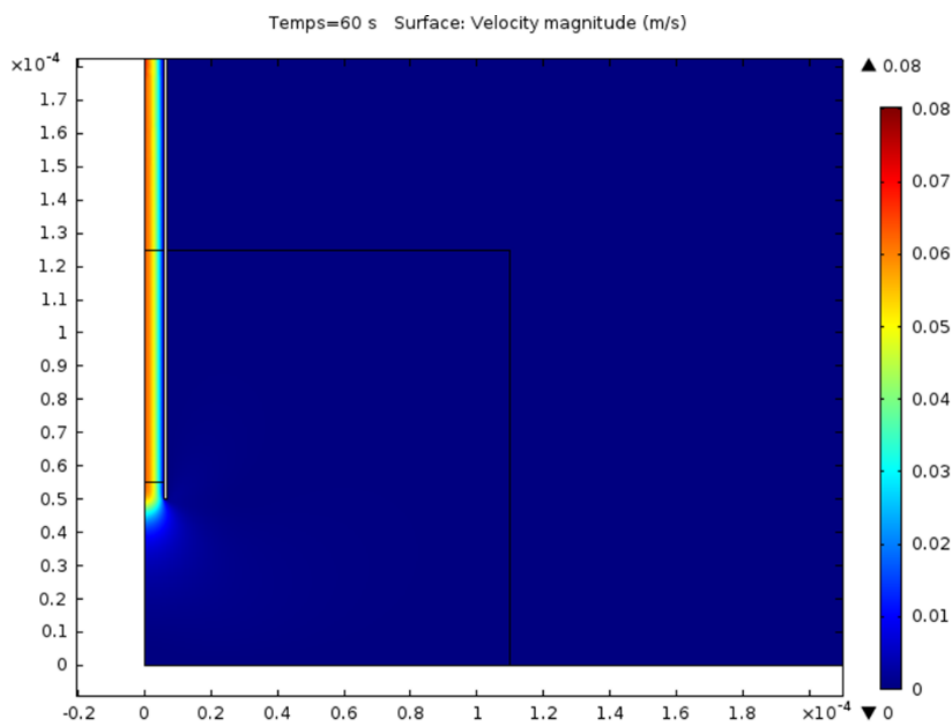


Figure III.28 : Profil de vitesse de O_2 dans une cellule en mode Pumped-MD/SC ($Fl=16 \mu L/h$) avec H_2SO_4 à 0,5 M saturé à l'argon ($[O_2]=0$ M) dans la cellule et saturé en O_2 ($[O_2]=0,24$ mM) dans la micropipette de $r_1 = 6 \mu m$, $d_1 = 50 \mu m$

La Figure III.28 montre que le débit imposé dans la micropipette provoque des mouvements de convection. La vitesse est nulle presque partout hors de la micropipette ce qui est normal aux vues des grandes dimensions de la cellule comparées aux faibles dimensions des objets où se produisent les perturbations (le bout de la pipette et les dépôts d'électrocatalyseur son micrométriques). La condition aux limites de non glissement sur les parois explique que la zone centrale de la micropipette soit l'endroit où la solution est la plus rapide. Nous observons un gradient de vitesse allant de 0 sur les bords à une vitesse X au centre tout le long de la micropipette. La conservation du débit impose que la valeur maximale au centre de la pipette soit d'autant plus élevée que le conduit est mince. Ce profil ne sera pas systématiquement reproduit car il est similaire pour toutes les simulations et n'apporte pas d'information intéressante pour cette géométrie simplifiée. Le courant d'électrode en régime stationnaire obtenu sous un tel régime est beaucoup plus élevé qu'à débit nul : 43 nA après 60 s (Figure III.29). Si nous comparons le courant modélisé à débit nul et

celui pour un débit de $16 \mu\text{L/h}$, nous pouvons constater un courant modélisé 4500 fois plus grand. Cela permet d'observer un contraste beaucoup plus important entre le courant de fond et celui induit par l'application du débit sur le substrat pour l'ORR en mode Pumped-MD/SC.

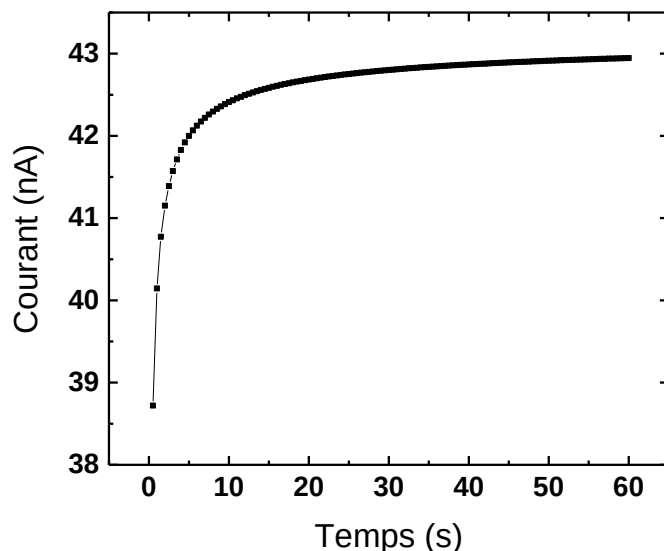


Figure III.29 : Modélisation du courant de réduction d'oxygène en régime stationnaire d'une électrode substrat de rayon $50 \mu\text{m}$ pour $Fl = 16 \mu\text{L/h}$ dans H_2SO_4 à $0,5 \text{ M}$ saturé à l'argon ($[\text{O}_2]=0 \text{ M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2]=0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette de $r_1 = 6 \mu\text{m}$, $d_1 = 50 \mu\text{m}$.

Si nous fixons $d_1 = 100 \mu\text{m}$ au lieu de $50 \mu\text{m}$, le courant stationnaire pour l'ORR sur le substrat est de 31 nA , soit une diminution de -27% contre -45% à débit nul. Ce mode semble donc beaucoup moins dépendant de la distance substrat-micropipette. C'est un avantage car le fait de pouvoir positionner la sonde plus loin de la surface diminue le risque de détériorer l'un ou l'autre. Cela signifie que la distance a un effet moindre dans le cas d'un débit imposé, ce qui est intuitivement logique : il contrôle l'épaisseur de la couche de diffusion. Son rôle (avec d'autres paramètres comme le débit imposé) est donc comparable à celui de la vitesse de rotation de l'électrode dans le cas d'une RDE.

Dans la partie suivante nous étudierons les différentes variables d'intérêt (Fl , d_1 , r_0 , r_1) qui peuvent être modifiées dans le mode pumped-MD/SC et leur effet sur l'aspect du débit en sortie de la micropipette, sur la zone impactée au substrat, l'augmentation de l'apport en O_2 , etc... afin de choisir les paramètres idéaux pour réaliser l'étude expérimental d'un électrocatalyseur par SECM en mode Pumped-MD/SC.

III.3 Effet des variables du mode Pumped-MD/SC sur le courant modélisé.

La géométrie et le maillage ont donc été validés par les précédentes simulations. En utilisant la dernière simulation nous pouvons à présent étudier l'effet des paramètres modifiables sur le

courant collecté au substrat pendant l'ORR. Ce type d'étude a déjà été mené pour d'autres systèmes.^{120,121,122}

Pour discerner clairement les phénomènes se produisant entre la sortie de la micropipette et les électrocatalyseurs étudiés, l'ensemble des figures présentant les profils de vitesse ou de concentration montreront des agrandissements de cette zone et non une vue d'ensemble de la cellule comme auparavant. Les effets simulés serviront pour choisir la valeur optimale des variables importantes du mode pumped-MD/SC qui seront utilisées pendant les manipulations expérimentales sur des échantillons Pd :Co. C'est pour cette raison que le rayon d'électrode pour la modélisation est pris égal à la moyenne de celle des échantillons Pd :Co déjà produits : 130 μm de rayon (r_0) pour les dépôts d'électrocatalystes qui sont espacés de 600 μm centre-centre, et pas 50 μm comme sur l'échantillon de Hg utilisé dans les simulations précédentes (sections 2.6, 2.7 et 2.8). En plus, le numéro d'électrons échangés (n) pendant l'ORR sur les échantillons Pd : Co sera considéré égal à 4 et pas à 2.

III.3.1 Influence de la distance μ -pipette/substrat

Il faut ici considérer la fragilité du bout de la micropipette en verre utilisée : le moindre contact avec une surface est susceptible de la casser, faisant passer son diamètre d'ouverture de 20 μm à 75 μm en moyenne. Ne pas connaître ce paramètre est problématique pour effectuer une modélisation, de plus un diamètre d'ouverture trop grand par rapport à la surface étudiée influence beaucoup la précision de la mesure et de son interprétation. Il est donc préférable de conserver une distance aussi élevée que possible entre la surface et la micropipette. Cependant une distance trop élevée favorise la diffusion du flux vers le sein de la solution avant qu'il atteigne la surface du substrat, cela risque de faire baisser le contraste entre le courant de fond et le courant de convection, mais aussi d'atteindre plus d'un seul dépôt à la fois. Il faut donc se placer suffisamment loin pour préserver l'intégrité de la micropipette, tout en conservant un profil de débit se concentrant sur un seul dépôt étudié. Nous observons à la Figure III.30 le profil de concentration d'oxygène quand la micropipette envoie un débit de 33 $\mu\text{L/h}$ et est placée à 10 μm . La réaction normale entre la surface de l'électrocatalyseur et le débit provoque une répartition de l'oxygène dans la solution en forme de poire : le transport se fait d'avantage suivant l'axe z que en x et y . L'électrocatalyseur adjacent espacé de 600 μm est peu affecté par l'oxygène expulsé de la micropipette. La concentration en son centre est de 0,027 mM (10 fois plus faible qu'à la micropipette). Néanmoins, la concentration en surface d'électrocatalyseur étudié est plutôt inhomogène, ce qui n'est pas idéal. La même simulation pour une distance de 50 μm (Figure III.31) montre un léger changement dans l'homogénéité de la concentration d'oxygène à la surface d'électrocatalyseur, ce qui est plus avantageuse. L'épaisseur de la couche de diffusion/convection devient visible. Le profil en forme de poire est atténué : le jet est plus éloigné donc la réaction normale de la surface est plus faible. En revanche,

l'électrocatalyseur adjacent est moins exposé au flux d'oxygène que précédemment : la concentration en son centre est de 0,02 mM.

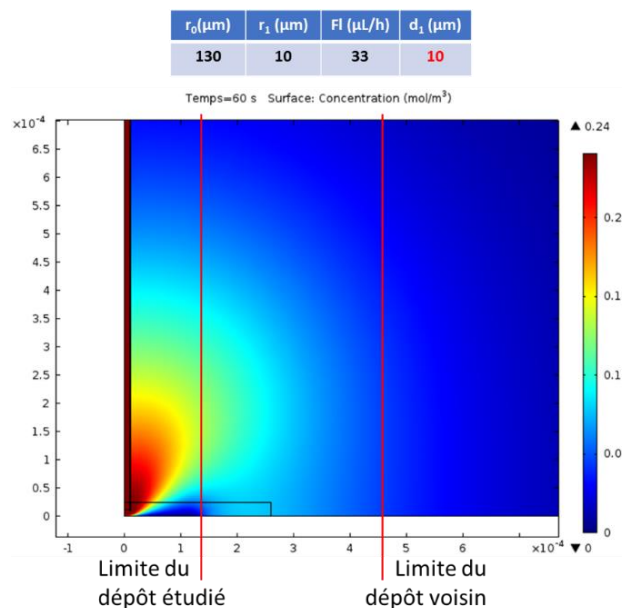


Figure III.30 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour $d_1=10\ \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M saturé à l'argon ($[\text{O}_2]=0\ \text{M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2]=0,24\ \text{mM}$) dans la micropipette de $r_1 = 10\ \mu\text{m}$.

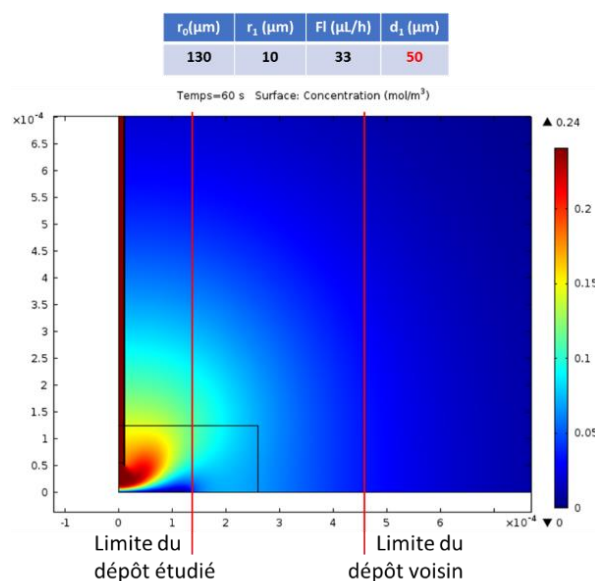


Figure III.31 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour $d_1=50\ \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0.5 M saturé à l'argon ($[\text{O}_2]=0\ \text{M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2]=0,24\ \text{mM}$) dans la micropipette de $r_1 = 10\ \mu\text{m}$.

Pour une distance de 100 μm (Figure III.32), on remarque que la couche de diffusion est beaucoup plus grande qu'auparavant. La puissance du débit se dissipe davantage avant d'atteindre la surface. Les courants mesurés pour l'ORR seront plus faibles, mais toujours acceptable pour observer un bon contraste. Cependant l'électrocatalyseur adjacent est ici encore exposé à une partie du flux d'oxygène : 0.027 mM en son centre. Finalement, pour une distance de 200 μm (Figure III.33) nous observons la modification de la propagation des espèces à faible ou grande distance : la composante

en z semble favorisée aux faibles distances au détriment des composantes x et y et inversement pour les distances élevées. Cela est visible du point de vue de l'homogénéité de la concentration à la surface d'électrocatalyseur : la couche de diffusion est plus régulière pour 200 μm (Figure III.33) que pour 10 μm (Figure III.30) de distance. Si cela est positif pour l'homogénéité de la concentration à la surface des électrocatalyseurs étudiés, ça ne l'est pas pour les dépôts voisins. Leur centre est ici exposé à une concentration bien plus élevée qu'auparavant : 0,04 mM.

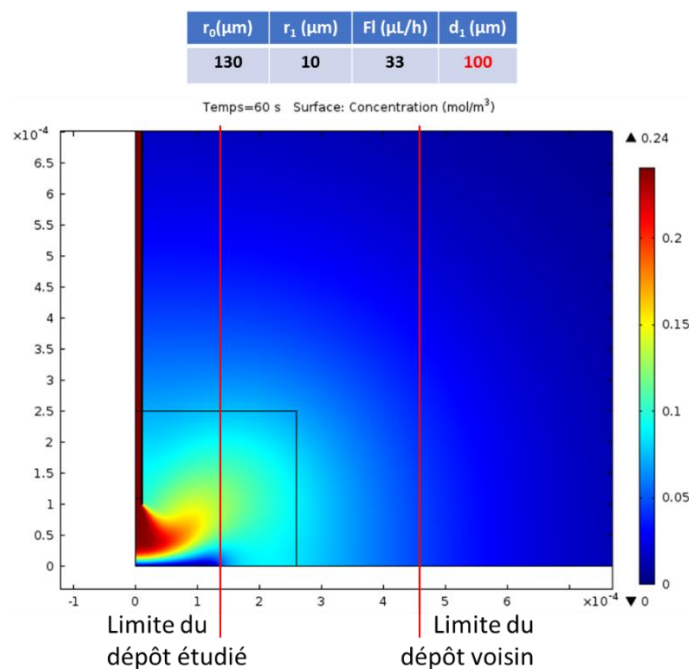


Figure III.32 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour $d_i=100\ \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M saturé à l'argon ($[\text{O}_2]=0\ \text{M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2]=0,24\ \text{mM}$) dans la micropipette de $r_i = 10\ \mu\text{m}$.

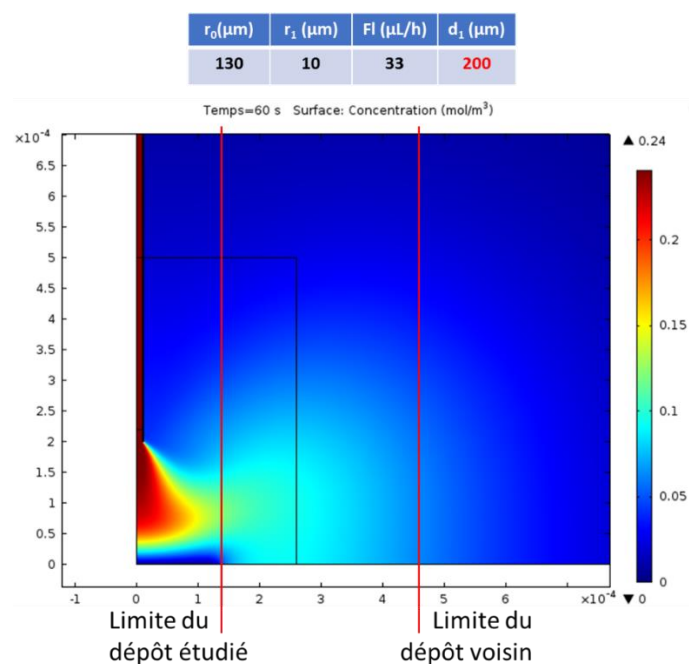


Figure III.33 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour $d_i = 200\ \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M saturé à l'argon ($[\text{O}_2]=0\ \text{M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2]=0,24\ \text{mM}$) dans la micropipette $r_i = 10\ \mu\text{m}$.

Le Tableau III.7 résume les conclusions de l'effet de la distance entre la micropipette et l'électrocatalyseur. Le critère le plus important est le fait que seul un dépôt à la fois soit exposé à la solution sortant de la micropipette. Une distance micropipette-substrat de 50 μm a donc été fixée comme optimal pour les manipulations. La Figure III.34 résume graphiquement les variations du courant collecté par l'électrocatalyseur en fonction de la distance.

	10 μm	50 μm	100 μm	200 μm
[O ₂] au dépôt voisin	0,027 mM	0,02 mM	0,027 mM	0,04 mM
Distribution de O ₂ sur l'électrode	Très mauvaise	Moyenne	Bonne	Excellente
Intégrité des micropipettes	Très mauvaise	Acceptable	Bonne	Bonne

Tableau III.7: Conclusions de la modélisation de l'effet de la distance substrat-micropipette dans le mode *pumped-MD/SC*.

La courbe de la Figure III.34 résume les courants d'ORR obtenus avec cette modélisation en fonction de d_1 . Nous avons choisi une distance micropipette/substrat permettant d'obtenir un courant élevé, sans polluer les dépôts adjacents ni risquer d'endommager la micropipette : 50 μm .

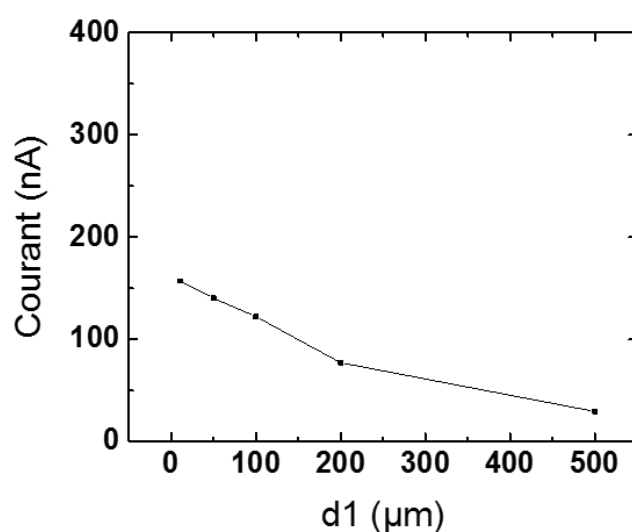


Figure III.34 : Variations du courant modélisé en fonction de la distance micropipette-substrat dans le mode *pumped-MD/SC*.

III.3.2 Influence du diamètre de la micropipette

La première limitation de ce paramètre est liée à une limitation physique : nous avons observé qu'une micropipette de diamètre inférieur à 10 μm se bouchait beaucoup plus souvent à cause de la formation d'un solide à sa pointe durant l'expérience. Nous avons tout de même effectué une

modélisation avec une ouverture de micropipette de 5 μm de diamètre (voir Figure III.35). Nous voyons que la concentration d'oxygène n'est pas homogène à la surface du dépôt étudié. La couche de diffusion semble prédominer au bord du dépôt d'électrocatalyseur par rapport à la couche de diffusion/convection visible en son centre. La concentration d'oxygène au centre du dépôt voisin est de 0,02 mM. Si nous augmentons le diamètre d'ouverture à 10 μm (Figure III.36) ou 20 μm (Figure III.37) le transport suivant l'axe z semble augmenter. L'homogénéité ne varie pas significativement et la concentration d'oxygène au centre du dépôt voisin reste de 0,02 mM. En considérant un diamètre d'ouverture de 50 μm (Figure III.38) le transport suivant l'axe z a encore augmenté. L'augmentation de la largeur de l'ouverture induit une diminution de la vitesse de sortie qui peut expliquer cela : le transport radial par diffusion est de moins en moins négligeable face au transport axial convectif. Le débit est constant mais le flux en sortie de la micropipette est moins rapide lorsque le diamètre de l'ouverture augmente. La solution injectée se concentre moins sur le dépôt et se répand en solution. La concentration d'oxygène au centre du dépôt voisin est de 0,03 mM, ce qui est en accord avec les suppositions précédentes.

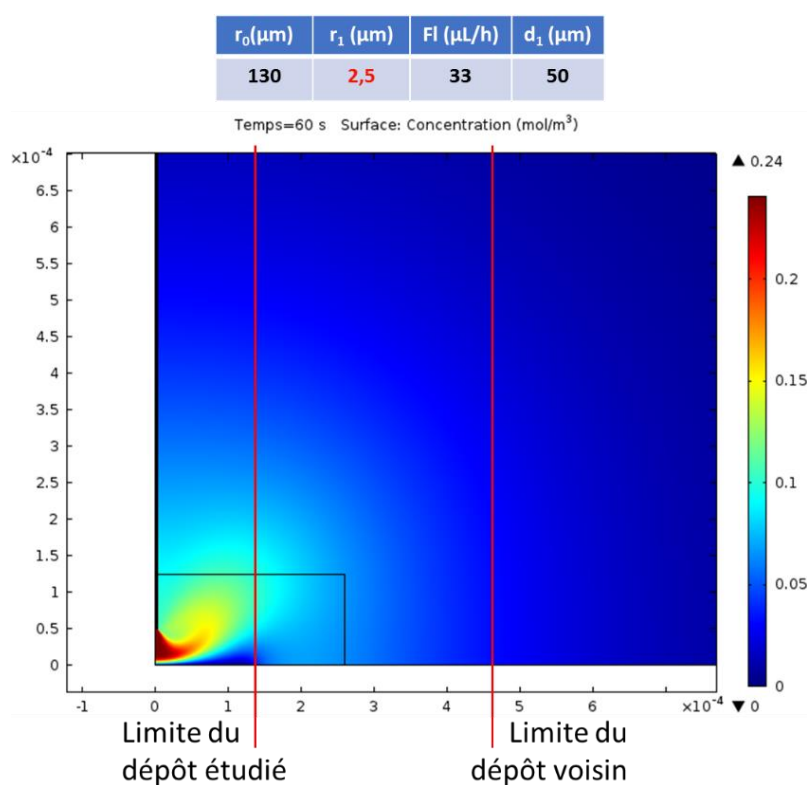


Figure III.35 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour un rayon de micropipette de $r_1 = 2.5 \mu\text{m}$ et $d_1 = 50 \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M saturé à l'argon ($[\text{O}_2] = 0 \text{ M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2] = 0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette.

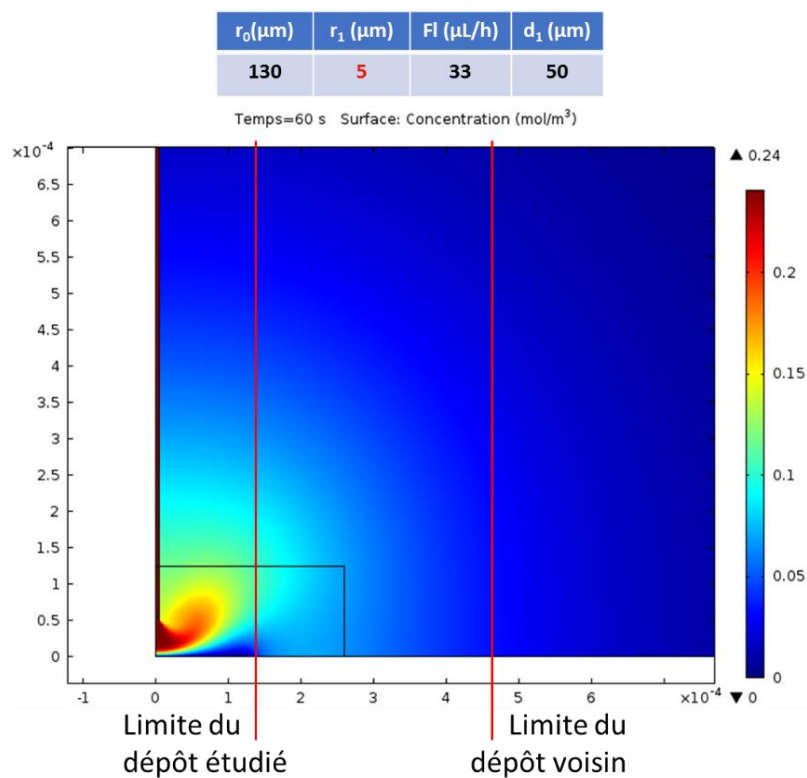


Figure III.36 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour un rayon de micropipette de $r_1 = 5 \mu\text{m}$ et $d_1=50 \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M saturé à l'argon ($[\text{O}_2]=0 \text{ M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2]=0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette.

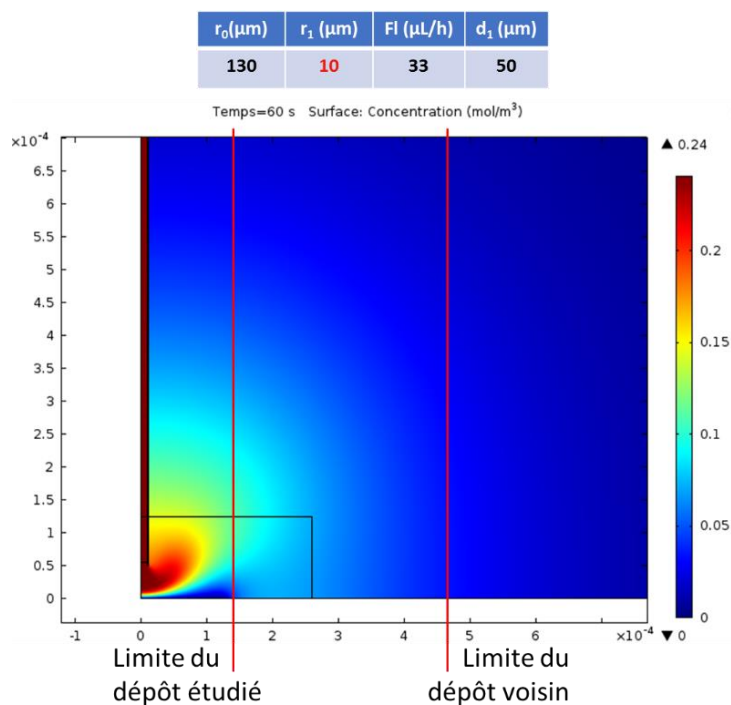


Figure III.37 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour un rayon de micropipette de $r_1 = 10 \mu\text{m}$ et $d_1=50 \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0.5 M saturé à l'argon ($[\text{O}_2]=0 \text{ M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2]=0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette.

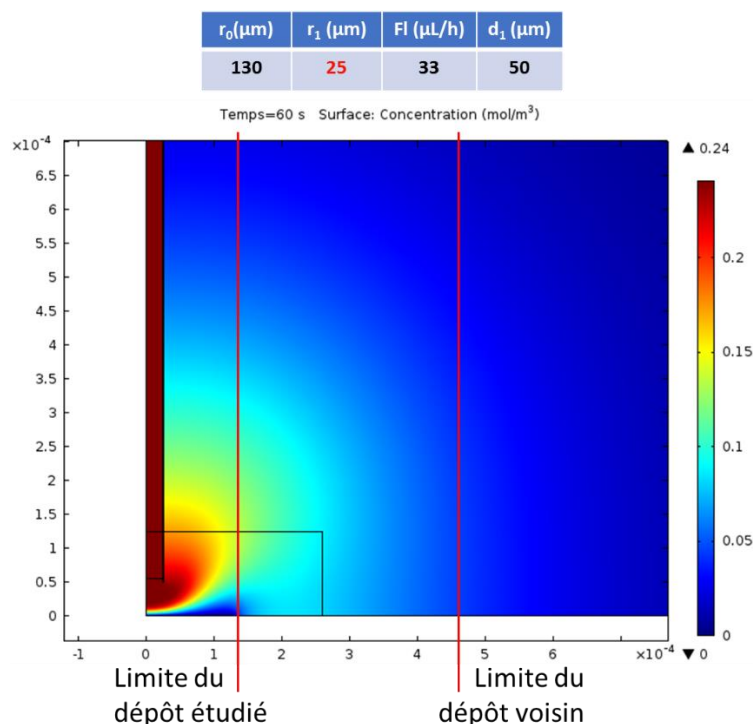


Figure III.38 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour un rayon de micropipette de $r_1 = 25 \mu\text{m}$ et $d_1=50 \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0.5 M saturé à l'argon ($[\text{O}_2]=0 \text{ M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2]=0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette.

Le diamètre d'ouverture de la micropipette a un effet négligeable tant que l'on reste dans le domaine d'application de la microfluidique (de 1 à 100 μm de diamètre). Néanmoins, un diamètre trop faible n'est pas souhaitable expérimentalement. Un diamètre trop large pollue la solution à proximité du dépôt plus rapidement, le transport diffusif est moins négligeable par rapport au transport convectif et les dépôts voisins sont plus exposés à l'oxygène. Pour les images SECM en mode pumped-MD/SC, il faut également considérer le rapport entre le diamètre d'ouverture de la micropipette et celui du substrat (r_1/r_0). Ce rapport va contrôler la vitesse de balayage employée, le temps de mesure souhaité et la précision obtenue. Le Tableau III.8 résume les résultats de ces modélisations et les remarques expérimentales qui ont orienté notre choix pour ce paramètre.

	2,5 μm	5 μm	10 μm	25 μm
$[\text{O}_2]$ au dépôt voisin	0,02 mM	0,02 mM	0,02 mM	0,03 mM
Remarque	Se bouche	Valeur minimale	Bon rapport r_1/r_0	Rapport r_1/r_0 trop élevé

Tableau III.8: Conclusions de la modélisation de l'effet du diamètre d'ouverture de la micropipette dans le mode pumped-MD/SC.

Une ouverture des micropipettes de 20 μm de diamètre a donc été fixée comme optimale pour les manipulations expérimentales. La Figure III.34 résume graphiquement les variations du courant collecté par l'électrocatalyseur en fonction du rayon d'ouverture de la micropipette.

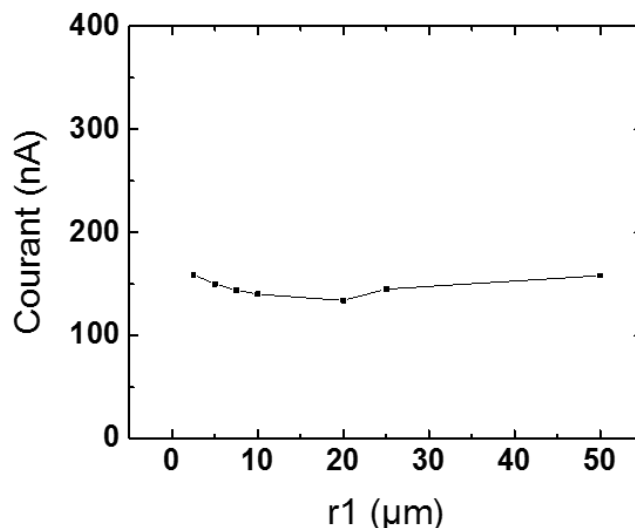


Figure III.39 : Variations du courant modélisé en fonction du rayon d'ouverture de la micropipette dans le mode pumped-MD/SC.

III.3.3 Influence du débit de solution injectée

Le débit de solution injecté par la micropipette peut varier de 3 $\mu\text{L/h}$ à 415 $\mu\text{L/h}$ sur la pousse seringue que nous utilisons. La valeur de ce paramètre doit imposer comme condition expérimental que le transport diffusif de l'oxygène soit négligeable face au transport convectif imposé. En plus, l'apport en réactif doit être également uniforme que possible à la surface d'électrocatalyseur. Finalement, l'espèce électroactive introduite par la micropipette doit rester concentrée à proximité d'électrocatalyseur étudié pour ne pas polluer l'ensemble de la solution rapidement. La Figure III.40 montre qu'un débit faible (3 $\mu\text{L/h}$) atteint le substrat étudié, le courant collecté au substrat est 20 nA. En comparaison, avec le mode MD/SC purement diffusif (0 $\mu\text{L/h}$, section 2.7) dans la même configuration nous obtenons un courant collecté de 0,037 nA, soit une augmentation très significative. L'effet du débit convectif est donc déjà prépondérant sur le transport diffusif à faible débit. La concentration d'oxygène au centre du dépôt voisin est de $8 \cdot 10^{-4}$ mM. La Figure III.41 présente une modélisation pour un débit de 33 $\mu\text{L/h}$. Ce débit permet que l'électrocatalyseur soit globalement exposé à l'oxygène de manière uniforme, même si les bords le sont moins que le centre. La concentration au centre du dépôt voisin est de 0,02 mM.

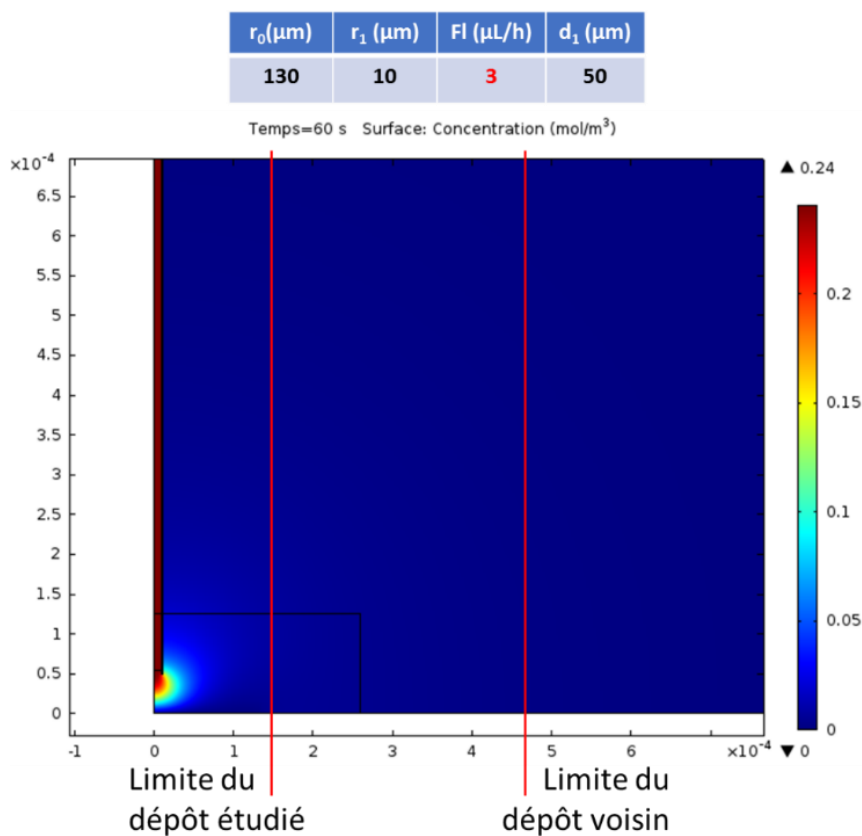


Figure III.40 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour $Fl = 3 \mu\text{L/h}$, $r_1 = 10 \mu\text{m}$ et $d_1 = 50 \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M saturé à l'argon ($[O_2] = 0 \text{ M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[O_2] = 0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette.

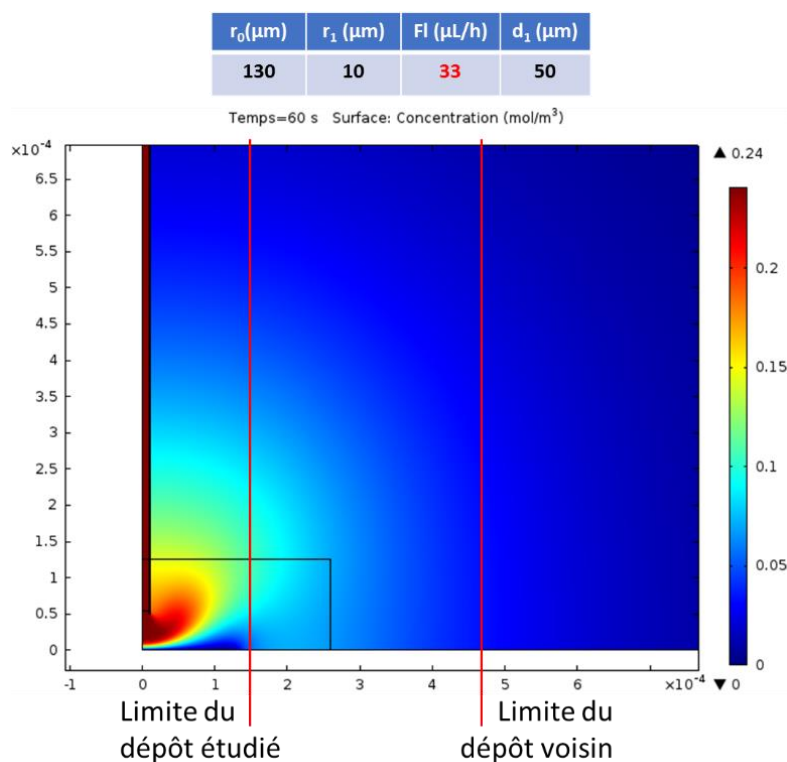


Figure III.41: Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour $Fl = 33 \mu\text{L/h}$, $r_1 = 10 \mu\text{m}$ et $d_1 = 50 \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0.5 M saturé à l'argon ($[O_2] = 0 \text{ M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[O_2] = 0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette.

La Figure III.42 présente une modélisation pour un débit de 83 $\mu\text{L/h}$. Ce débit permet que l'électrocatalyseur soit globalement exposé à l'oxygène de façon homogène. La concentration au centre du dépôt voisin est de 0,06 mM.

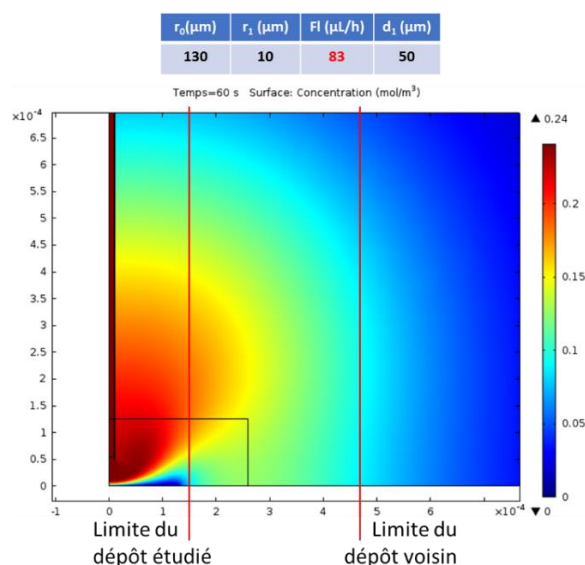


Figure III.42: Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour $Fl = 83 \mu\text{L/h}$, $r_1 = 10 \mu\text{m}$ et $d_1 = 50 \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M saturé à l'argon ($[\text{O}_2] = 0 \text{ M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2] = 0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette.

La Figure III.43 présente une modélisation pour un débit de 166 $\mu\text{L/h}$. Ce débit permet que l'électrocatalyseur soit globalement exposé à l'oxygène de façon homogène. Néanmoins, la concentration au centre du dépôt voisin est de 0,1 mM car le volume de solution injectée en 60 secondes dans ce cas est très important. La solution à proximité du dépôt est polluée rapidement.

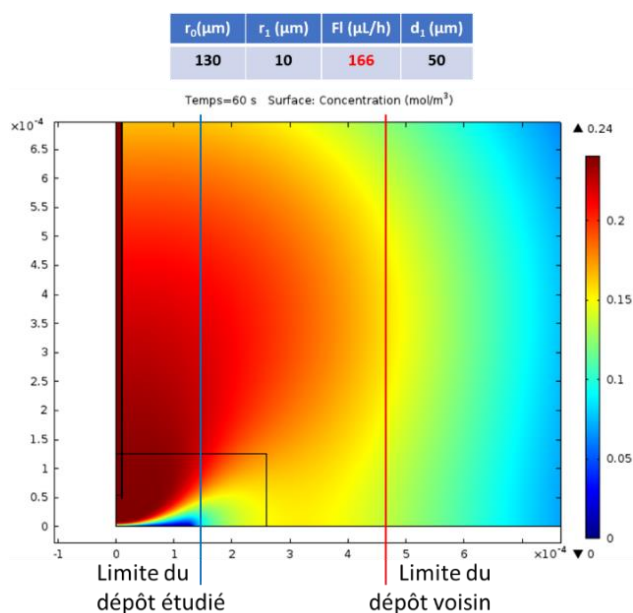


Figure III.43 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour $Fl = 166 \mu\text{L/h}$, $r_1 = 10 \mu\text{m}$ et $d_1 = 50 \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M saturé à l'argon ($[\text{O}_2] = 0 \text{ M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2] = 0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette.

En conclusion, à fort débit, les électrocatalyseurs adjacents sont également exposés et consomment de l'oxygène. Cela augmente le courant de réduction mesuré de manière difficilement quantifiable, ce n'est pas souhaitable pour la qualité de l'interprétation des données. De plus, la pollution de la solution va augmenter le courant de fond ce qui perturbera la mesure finale du courant d'ORR. Une solution de compromis due être envisagée et doit donc être trouvée expérimentalement pour allier un contraste suffisant avec un débit le plus faible possible. La Figure III.44 résume graphiquement les variations du courant collecté par l'électrocatalyseur en fonction du débit.

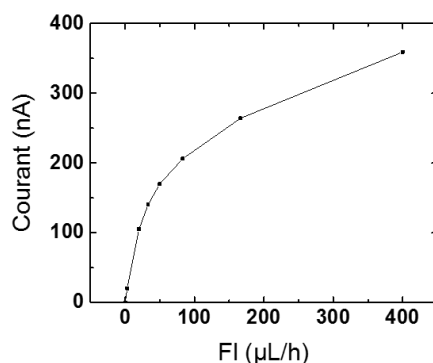


Figure III.44 : Variations du courant modélisé en fonction du débit imposé à la micropipette dans le mode pumped-MD/SC.

III.3.4 Influence de la taille du dépôt

La modélisation n'a pas guidé le choix de ce paramètre car d'autres considérations étaient prioritaires. Le temps d'acquisition souhaité pour les images SECM effectuées a été prépondérant pour fixer ce paramètre, les zones à imager ne devaient pas être trop grandes. Un rayon de dépôt de 50 μm (Figure III.45) consomme trop peu d'oxygène. Cela a pour conséquence de permettre à l'excès de diffuser vers les dépôts adjacents. La concentration au centre du dépôt voisin est de 0,03 mM. Un rayon de dépôt de 100 μm ou 150 μm (Figure III.46 (A) et (B)) consomme suffisamment d'oxygène pour limiter la dissipation de l'excès d'oxygène vers l'ensemble de la solution. La concentration au centre du dépôt voisin est de 0,02 mM. Par contre, un rayon de dépôt de 250 μm (Figure III.47) est trop large. Il consomme suffisamment d'oxygène mais sa surface n'est pas totalement exposée, ce qui est problématique pour une analyse quantitative, comme par exemple calculer la densité surfacique de courant. De plus le palladium composant le mélange qui sera étudié a un coût élevé, un dépôt moins grand est donc un avantage. Finalement, la Figure III.48 résume graphiquement les variations du courant collecté par le dépôt d'électrocatalyseur en fonction de son rayon.

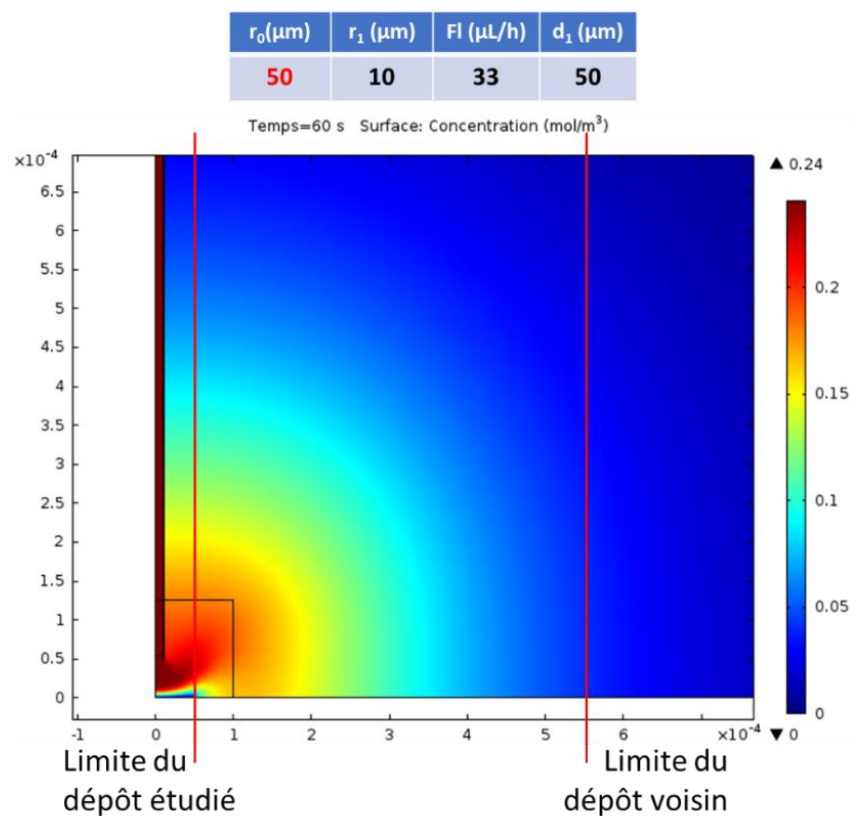


Figure III.45 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour un rayon de dépôt de $50\ \mu\text{m}$, $Fl = 33\ \mu\text{L/h}$, $r_i = 10\ \mu\text{m}$ et $d_i = 50\ \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à $0,5\ \text{M}$ saturé à l'argon ($[\text{O}_2] = 0\ \text{M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2] = 0,24\ \text{mM}$) dans la micropipette

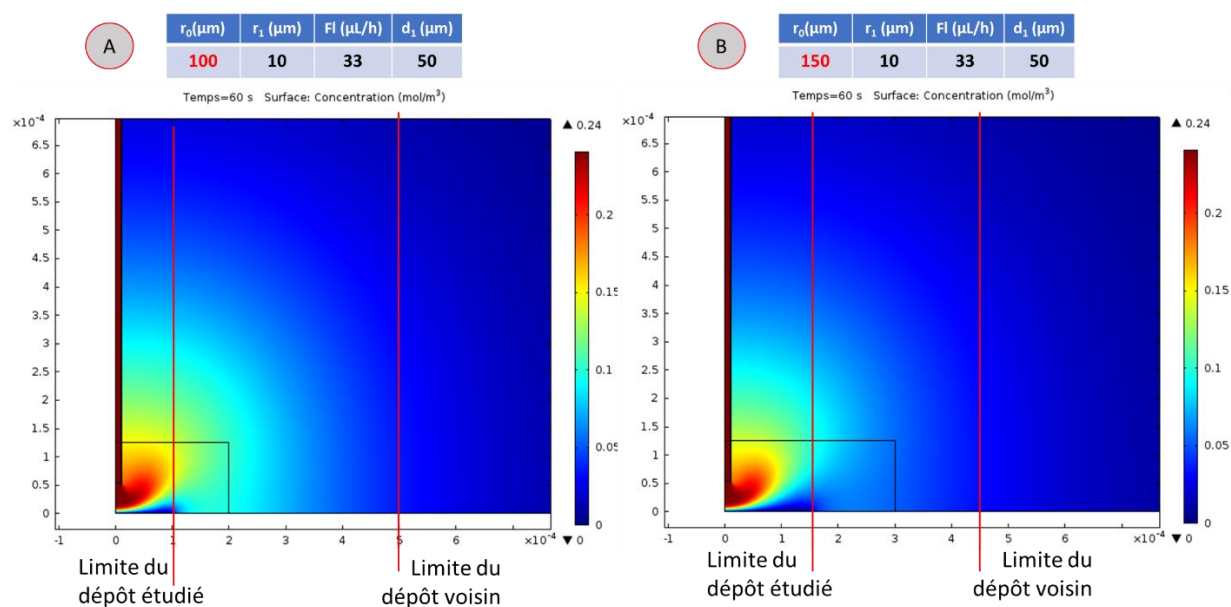


Figure III.46 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour un rayon de dépôt de $100\ \mu\text{m}$ (A) et $150\ \mu\text{m}$ (B). $Fl = 33\ \mu\text{L/h}$, $r_i = 10\ \mu\text{m}$ et $d_i = 50\ \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à $0,5\ \text{M}$ saturé à l'argon ($[\text{O}_2] = 0\ \text{M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2] = 0,24\ \text{mM}$) dans la micropipette

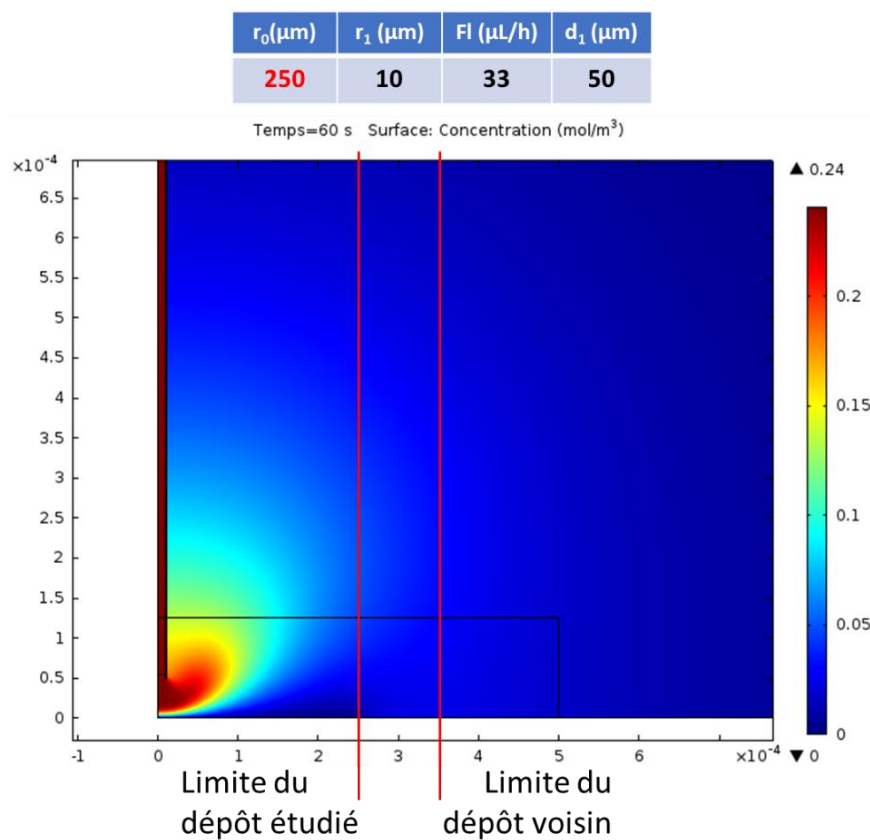


Figure III.47 : Profil de concentration de O_2 en mode Pumped-MD/SC pour un rayon de dépôt de $250\ \mu\text{m}$. $Fl = 33\ \mu\text{L/h}$, $r_1 = 10\ \mu\text{m}$ et $d_1 = 50\ \mu\text{m}$ dans H_2SO_4 à $0.5\ \text{M}$ saturé à l'argon ($[\text{O}_2] = 0\ \text{M}$) dans la cellule et saturé à l'air ($[\text{O}_2] = 0.24\ \text{mM}$) dans la micropipette.

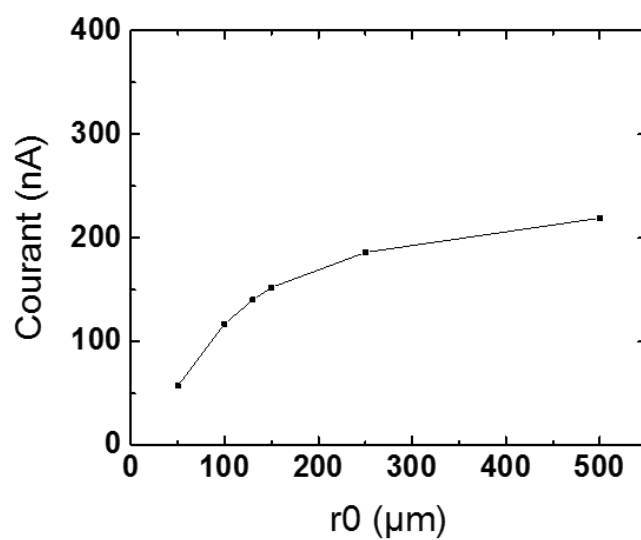


Figure III.48 : Variations du courant modélisé en fonction du rayon du dépôt dans le mode pumped-MD/SC.

III.4 Valeurs simulées de I_{ORR}

III.4.1 Etude de la concentration en oxygène dans la micropipette et confrontation du Modèle 1 à une expérience témoin

Pour vérifier la validité de notre modélisation nous avons effectué une expérience « témoin » avec un électrocatalyseur modèle. Tout d'abord, nous avons voulu utiliser une électrode d'or de 50 μm de rayon. Après avoir effectué les mesures expérimentales nous avons constaté que la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) sur l'électrode d'or était difficile à dissocier de l'ORR. En effet le courant d'HER s'ajoute alors à celui de l'ORR et rend le palier de courant limite de diffusion/convection imperceptible. C'est pour cette raison que finalement nous avons utilisé comme électrocatalyseur modèle une électrode de mercure préparé par électrodéposition sur une électrode d'or de 50 μm de rayon (Hg-Au).

Nous avons effectué deux fois cette expérience en utilisant dans le premier cas une solution saturée à l'air (avec $[\text{O}_2]=0,24 \text{ mM}$) dans la micropipette et dans le deuxième cas une solution saturée à l'oxygène (avec $[\text{O}_2]=1 \text{ mM}$). Initialement, l'utilisation d'une solution plus concentrée en oxygène devait augmenter le contraste des mesures SECM. Tout d'abord, nous avons étudié par voltamétrie cyclique le comportement de l'électrode Hg-Au dans une solution H_2SO_4 0,5 M saturée à l'argon, à l'air ou à l'oxygène pour mettre en évidence les différences de concentration en oxygène (respectivement 0, 0,24 et 1 mM). Néanmoins, il a déjà été rapporté dans la bibliographie que les solutions saturées à l'argon dans une cellule de SECM ouverte ne permettent pas une concentration nulle en dioxygène, la concentration résiduelle en solution a été quantifiée à 0,10 mM.⁹⁰ De même la concentration saturée à l' O_2 atteint 1 mM seulement. La *Figure III.49A* met en évidence les plateaux de diffusion de l'ORR pour les différentes concentrations considérées (0,10, 0,24 et 1 mM). Nous avons utilisé ces plateaux de courant limite de diffusion de l'ORR (-0,25 à -0,55 V vs RHE) pour calculer le rayon des électrodes de Hg-Au utilisés dans les expériences à partir de l'équation du courant limite de diffusion à une UME disque ($I_{\text{diff}} = 4nFDCr_0$).¹¹⁴ L'ORR se produit sur le mercure selon une réaction impliquant 2 électrons.¹²³ Donc avec $n=2$, $D=2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $C=0,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et $I_{\text{diff}} = 21,4 \text{ nA}$, nous obtenons $r_0=55 \mu\text{m}$ pour l'électrode utilisée avec la solution saturée à l'air et $r_0=50 \mu\text{m}$ pour l'électrode utilisée avec la solution saturée à l'oxygène ($n=2$, $D=2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $C=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et $I_{\text{diff}} = 82 \text{ nA}$). La contribution de l'HER sur l'électrode Hg-Au apparaît pour un potentiel plus négatif : à partir de -0,6 V vs RHE. Sur le mercure, l'HER présente une surtension très élevée laquelle permet bien séparer l'ORR du début de l'HER pour qu'ils soient dissociés et obtenir un plateau de courant de diffusion/convection du uniquement à l'ORR. Nous avons donc effectué les images SECM et les mesures de taux de collection en mode Pumped-MD/SC avec les paramètres expérimentaux qui sont montrés au Tableau III.9 et qui seront utilisés également pour les simulations.

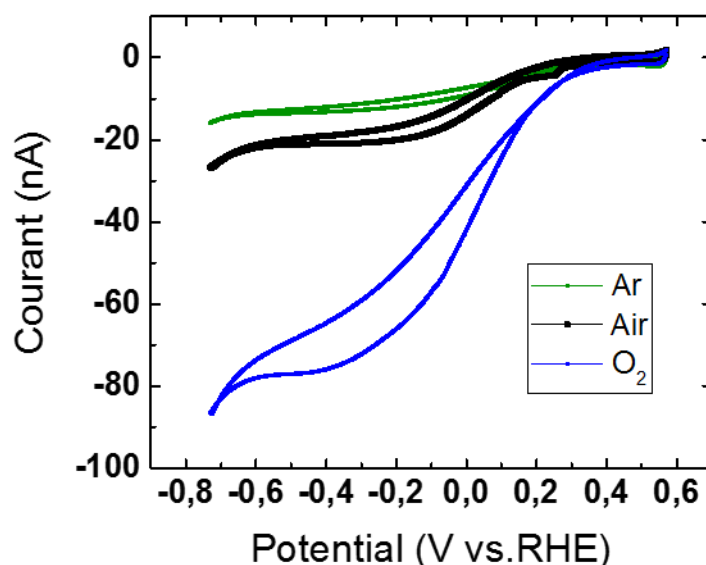


Figure III.49 : Voltamétrie cyclique d'une électrode modèle de Hg-Au de diamètre 100-110 μ m dans H₂SO₄ à 0,5M avec différentes concentration en oxygène : 0,1 mM (vert), 0,24 mM (noir), 1 mM (bleu) à 5mV/s.

Expérience 1 : saturée à l'air					Expérience 2 : saturée à l'oxygène				
r_0 (μ m)	r_1 (μ m)	Fl (μ L/h)	d (μ m)	[O ₂] _{Mp} (mM)	r_0 (μ m)	r_1 (μ m)	Fl (μ L/h)	d (μ m)	[O ₂] _{Mp} (mM)
55	6	33	50	0,24	50	6,5	33	50	1

Tableau III.9: Paramètres utilisés pour les expériences et les simulations en mode pumped-MD/SC

Nous avons procédé de manière équivalente dans chaque cas et nous avons quantifié le taux de collection du catalyseur modèle (Hg-Au) par chrono-ampérométrie SECM en absence et en présence d'un débit d'oxygène provenant de la micropipette et en variant le valeur de potentiel appliqué point par point (décrit à la section II.5.3.3) . Les courants d'ORR expérimentaux obtenus dans les deux cas sont présentés à la Figure III.50. Nous relevons un courant limite de diffusion/convection de 35,5 nA dans le cas d'une solution saturée à l'air dans la micropipette. Dans le second cas, la concentration en oxygène initial dans la micropipette est multipliée par 4 environ, nous attendons donc un courant significativement plus élevé. Néanmoins, un courant limite de diffusion/convection de seulement 36,2 nA est obtenu. Nous pouvons conclure de cette expérience que le dispositif seringue-câble-micropipette utilisé pour les expériences n'est pas imperméable à l'oxygène et permet l'échange entre l'oxygène à l'intérieur du capillaire et l'air présent dans la pièce. Le temps de mettre l'expérience en place et d'effectuer l'ensemble des mesures SECM est suffisamment grand pour permettre à l'oxygène (initialement en saturation) à l'intérieur du capillaire de s'équilibrer avec l'air de la pièce et finalement n'injecter avec la micropipette qu'une concentration stabilisé à 0,24 mM. Ce problème est probablement lié à l'utilisation de capillaires en

silicone flexible, qui est très perméable à l'oxygène, pour connecter la micropipette en verre et le pousse seringue.

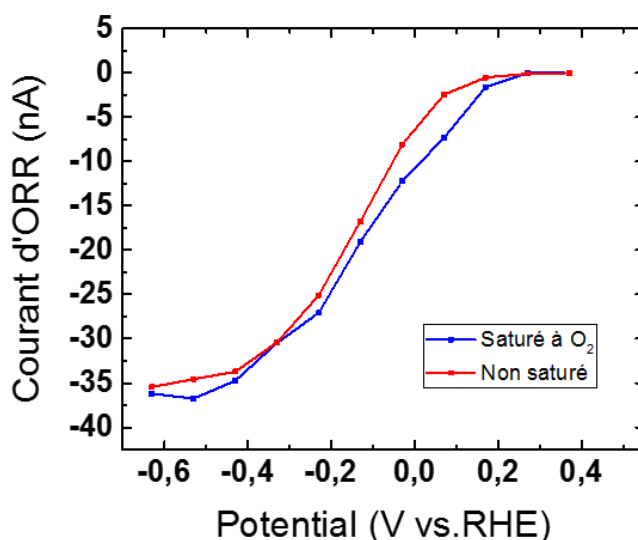


Figure III.50 : Courant d'ORR mesuré expérimentalement en mode Pumped MD/SC pour les paramètres du Tableau III.9 : saturé à l'air (rouge), saturé à O₂ (bleu).

Cela signifie que nous ne pourrions pas augmenter le contraste entre le courant de fond et le courant d'ORR sous débit par ce biais. Néanmoins, le contraste apporté par une solution saturée à l'air (0,24 mM) est déjà correct pour étudier les électrocatalyseurs pour l'ORR. Cette expérience nous a également permis de confronter le Modèle 1 de simulation, utilisant un conduit microfluidique et un flux entrant laminaire, à notre expérience. La valeur du courant d'ORR limite de convection/diffusion sur une électrode de Hg-Au ($n : 2$ électrons) de 50 μm de rayon sous un débit imposé de 33 $\mu\text{L/h}$ avec une micropipette de 6 μm de rayon est de 35,5 nA. En appliquant ces paramètres au Modèle 1 le courant obtenu est de 60,5 nA au lieu des 35,5 nA obtenus expérimentalement. L'hypothèse d'un long canal microfluidique stabilisant un flux laminaire en sortie de micropipette n'est donc pas valable dans notre cas. Nous avons affiné le Modèle 1 en supprimant cette hypothèse.

III.4.2 Affinage de la modélisation : Modèle 2

Nous considérons donc une concentration d'oxygène en micropipette de 0,24 mM et 0,1 mM en solution. Pour essayer d'approcher encore plus les valeurs de courant d'ORR expérimentales et simulées en mode pumped-MD/SC, nous avons effectué une seconde modélisation en ne considérant pas un long canal microfluidique, mais seulement un étranglement progressif du canal au bout de la micropipette : c'est le Modèle 2. Les profils de concentration en cellule de ces deux modélisations sont comparés à la Figure III.51. Nous pouvons observer sur ces profils de concentration que le Modèle 1 (modèle microfluidique pur) donne une très large zone de

concentration élevée (zone rouge/orange), contrairement au Modèle 2 (modèle microfluidique partiel) où cette zone est très localisée (entre la micropipette et le dépôt étudié). Cela peut expliquer la valeur de courant d’ORR de 60,5 nA obtenu à partir du premier modèle de simulation, trop élevée comparé à la valeur expérimentale de 35,5 nA.

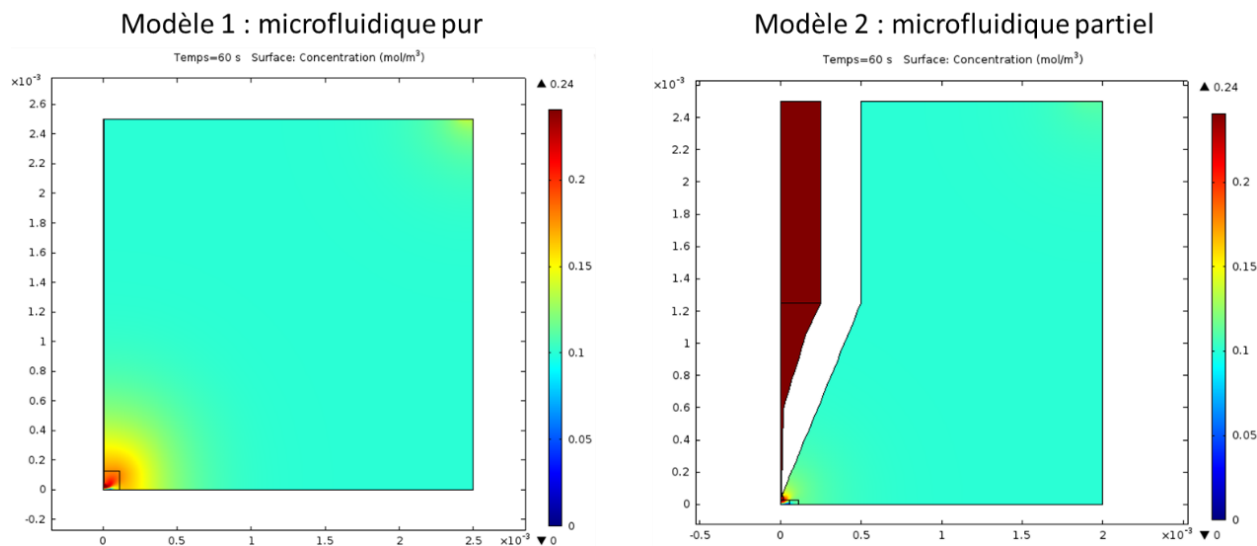


Figure III.51 : Profils de concentration d'O₂ en mode Pumped-MD/SC dans la cellule suivant la taille du canal microfluidique avec les paramètres de l'expérience 1 du Tableau III.9.

La Figure III.52 présente les profils de vitesse de l'oxygène au bout de la micropipette pour les deux modèles. Nous observons l'aspect différent des profils, il faut aussi noter les échelles différentes : le modèle 1 donne des vitesses de particules allant jusqu'à 0,14 m/s contre 0,06 m/s pour le modèle 2. L'écoulement laminaire dans un canal microfluidique pur se fait sans turbulences, donc avec une dissipation de vitesse due aux interactions entre particules de fluide minimale et une concentration du mouvement des particules au centre du canal, où leur vitesse est très élevée. Par contre, si nous ne considérons plus un flux laminaire comme pour le modèle 2, des turbulences apparaissent dans l'écoulement et dissipent une partie de la vitesse des particules, la vitesse en sortie de la micropipette est alors significativement plus faible.

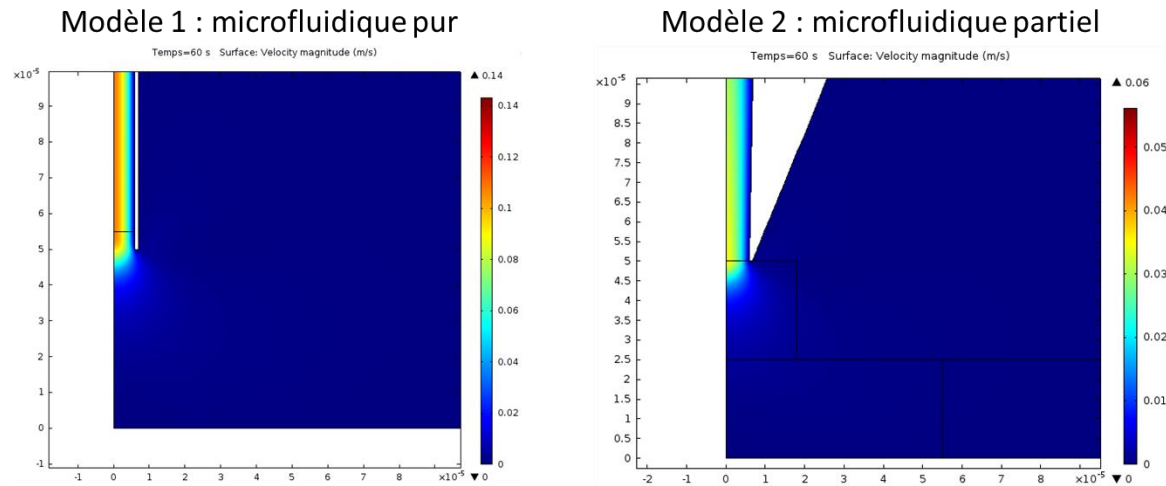


Figure III.52 : Profils de vitesse de O_2 dans une cellule en mode MD/SC avec H_2SO_4 à 0.5 M saturé à l'argon ($[O_2]=0,1$ mM) dans la cellule et saturé à l'air ($[O_2]=0,24$ mM) dans la micropipette avec les deux modèles considérés.

Dans le Modèle 2 dont la géométrie et le maillage sont présentés Figure III.53 nous avons considéré deux modifications principales :

- Présence d'un étranglement rapide suivi d'un canal microfluidique de moins d'1 mm de longueur qui n'est pas équivalent à un long canal microfluidique car le flux n'a pas le temps de se stabiliser en flux laminaire pur.
- Prise en compte l'épaisseur externe du verre à la micropipette pouvant produire un effet similaire au paramètre RG des UME.

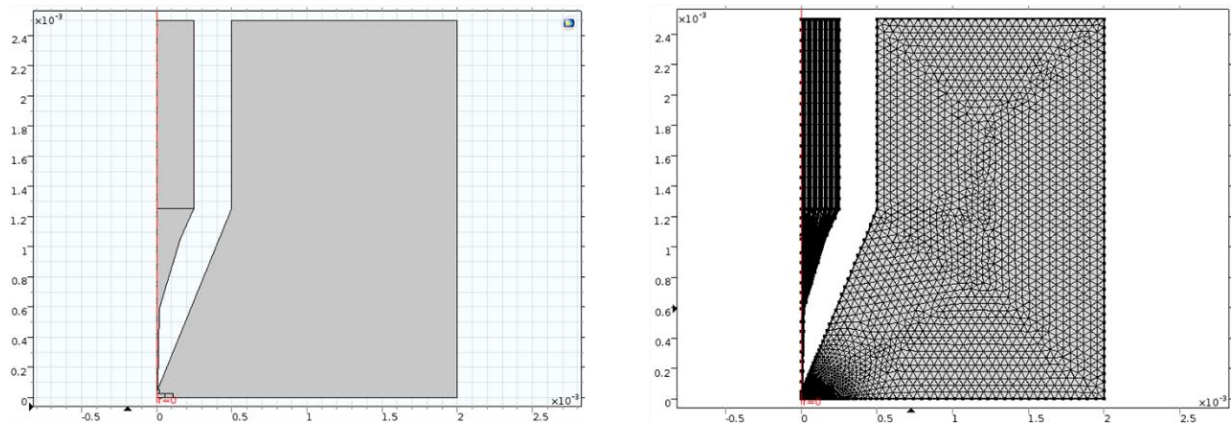


Figure III.53 : Géométrie et maillage du montage Pumped-MD/SC, Modèle 2.

Nous avons paramétré le Modèle 2 pour pouvoir modifier facilement le profil interne de la micropipette en ajoutant des variables à la description géométrique. Les Modèles 2.1 et 2.2 sont des variantes géométriques de ce Modèle 2 présentant un étranglement plus ou moins long et plus ou moins étroit du conduit de la micropipette par exemple. Nous ne présenterons pas de figures

spécifiques à ces géométries, les changements étant visuellement imperceptibles comparé au Modèle 2.

III.4.2.1 Modèle 2.1

La première étape d'affinage avait pour but de s'approcher de la valeur expérimental I_{ORR}^{Exp} de 35,5 nA. Nous avons tout d'abord modifié le profil du conduit pour s'approcher des observations grossières que nous avons effectuées au microscope optique : avec seulement cette modification nous avons obtenu un courant de 45 nA, déjà bien plus proche de la valeur expérimentale de 35,5 nA. Nous avons ensuite modifié le cône d'ouverture de la micropipette, ce qui nous a permis d'atteindre une valeur de 36,6 nA avec le Modèle 2.1.

Nous avons ensuite voulu vérifier l'accord de cette modélisation avec d'autres mesures expérimentales pour étudier l'effet de la modification des paramètres sur la concordance expérience-modélisation. Nous avons donc effectué des mesures à d et Fl variable dans la même configuration Pumped-MD/SC : $r_0 = 50 \mu\text{m}$ et $r_1 = 6 \mu\text{m}$.

III.4.2.2 Variations en fonction de la distance micropipette-substrat (d) et du débit (Fl) : Modèle 2.2

Afin d'affiner la modélisation et de quantifier l'écart à l'expérience dans différentes configurations nous avons effectué des mesures en faisant varier le débit et la distance substrat-micropipette sur l'électrode Hg-Au, les résultats de ces mesures expérimentales sont résumés dans le Tableau III.10.

$d(\mu\text{m})$	$Fl (\mu\text{L/h})$	$I_{ORR}^{Exp} (\text{nA})$
50	33	-35,5
	66	-46,0
	133	-67,2
	265	-99,7
100	17	-12,7
	33	-18,9
	66	-28,5
	133	-43,0
	265	-67,3
200	33	-9,2
	133	-20,0
	265	-32,1
300	33	-3,9

Tableau III.10 : Courants limites de diffusion lors de mesures On/Off en mode Pumped-MD SC sur une électrode Hg-Au de $r_0 = 50 \mu\text{m}$ et $r_1 = 6 \mu\text{m}$, à d et Fl variables.

Le Modèle 2.1 ne décrit pas bien les variations et tendances des résultats expérimentaux : l'erreur relative est très variable et trop élevée : elle est comprise entre - 1 % et + 47 % (Tableau III.11).

d(μm)	Fl (μL/h)	Erreur relative (%)
50	33	3,3
	66	16
	133	23
	265	31
100	17	-25
	33	-1
	66	16
	133	26
	265	29
200	33	0.1
	133	47
	265	47
300	33	45

Tableau III.11 : Erreur relative entre les résultats expérimentaux et les valeurs simulées avec le Modèle 2.1.

Nous avons à nouveau modifié la géométrie interne de la micropipette. Le Modèle 2.2 a été mis en place pour approcher la géométrie interne de la micropipette utilisée et obtenir des valeurs simulées de courant plus précises à d et Fl variables. Les valeurs simulées sont présentées Tableau III.12 : nous avons présenté le courant modélisé à débit imposé (I_{FlON}^{FEM}) et la différence entre ce courant et le courant de fond modélisé à débit nul (I_{FlO}^{FEM}). C'est courant de fond est généré par la concentration résiduel d'O₂ dans la solution (0,1 mM) avec $I_{FlO}^{FEM} = 9,5$ nA. Ce dernier varie peu lors de la modification de la distance sur les valeurs considérées ici, nous le garderont donc constant. Les erreurs relatives du Modèle 2.2 sont présentées Tableau III.13.

d(μm)	Fl (μL/h)	I_{ORR}^{Exp} (nA)	I_{FlON}^{FEM} (nA)	I_{ORR}^{FEM} (nA)
50	33	-35,5	-44,1	-34,6
	66	-46,0	-63,6	-53,1
	133	-67,2	-86,9	-77,4
	265	-99,7	-127	-118
100	17	-12,7	-20,7	-11,2
	33	-18,9	-29,7	-20,2
	66	-28,5	-41,4	-31,9
	133	-43,0	-57,0	-47,5
	265	-67,3	-83,7	-74,1
200	33	-9,2	-18,5	-9,0
	133	-20,0	-31,7	-22,2
	265	-32,1	-46,4	-36,9
300	33	-3,9	-14,4	-4,9

Tableau III.12 : Valeurs expérimentales et modélisées de courant limite de diffusion/convection d'ORR en fonction de la distance et du débit imposé pour une électrode de Hg de $r_0 = 55$ μm de rayon et une micropipette de $r_1 = 6$ μm dans H₂SO₄ à 0,5 M et une concentration d'oxygène en micropipette de 0,24 mM et 0,1 mM au sein de la solution.

Nous nous sommes fixés 20 % comme limite d'erreur relative entre les valeurs expérimentales et les simulées. Nous constatons que la modification de la géométrie interne de la micropipette nous a permis d'atteindre des erreurs relatives inférieures à ce seuil pour l'ensemble des mesures effectuées. De plus, pour les conditions proches de celles utilisées dans la plupart des expériences montrées dans cette thèse ($Fl = 33 \mu\text{L/h}$ et $d = 50 \mu\text{m}$), l'erreur est inférieure à 3 %.

$d(\mu\text{m})$	$Fl (\mu\text{L/h})$	Erreur relative (%)
50	33	-2
	66	15
	133	15
	265	18
100	17	-11
	33	7
	66	12
	133	10
	265	10
200	33	-2,0
	133	13
	265	15
300	33	19

Tableau III.13 : Erreur relative entre les résultats expérimentaux et les valeurs simulées avec le Modèle 2.2.

III.4.3 Résultats d'intérêt pour l'étude du mélange Palladium Cobalt

Le profil interne de chaque groupe de micropipettes fabriquées varie significativement. C'est pour cette raison que la géométrie utilisé pour chaque simulation doit s'adapter au profil interne moyen des micropipettes utilisées. La modification de la géométrie de simulation nous permet donc d'obtenir des valeurs de courants simulés cohérentes avec les mesures expérimentales. Nous avons donc adapté le Modèle 2.2 aux paramètres considérés pour nos expériences sur les échantillons Pd:Co : un rayon de dépôt de $130 \mu\text{m}$ en moyenne et un rayon de micropipette de $10 \mu\text{m}$ en moyenne. La simulation de chaque expérience a été adaptée avec les valeurs exactes des paramètres présentés au Tableau III.14.

Traitement	$r_0 (\mu\text{m})$	$r_1 (\mu\text{m})$	$Fl (\mu\text{L/h})$	$d (\mu\text{m})$	$I_{ORR}^{Exp} (\text{nA})$
Pas traité	115	10	33	50	-121
A	110	10	33	50	-212
B	110	9.5	33	50	-142
C	100	9	33	50	-111
D	150	10.5	33	50	-196
E	115	12.5	33	50	-153

Tableau III.14 : Paramètres spécifiques aux expériences effectuées et valeur expérimentale d' I_{ORR} .

Le courant d'ORR simulé à partir du Model 2.2 avec une géométrie adaptée pour les échantillons Pd :Co est obtenu en soustrayant le courant simulé à débit 33 $\mu\text{L/h}$ (I_{F133}^{FEM}) au courant de fond modélisé en considérant une concentration d' O_2 au sein de la dissolution de 0,1 mM et un débit nul (I_{F10}^{FEM}). En effet, de l'oxygène reste présent en solution malgré le barbotage d'argon ce qui induit la présence d'un courant I_{F10} non nul. Ces courants d'ORR simulés seront utilisés dans le Chapitre IV pour normaliser les résultats expérimentaux et calculer les taux de collection de chaque échantillon.

Echantillon	I_{ORR}^{Exp} (nA)	I_{F133}^{FEM}	I_{F10}^{FEM}	$I_{ORR}^{FEM} (= I_{F133}^{FEM} - I_{F10}^{FEM})$ (nA)
Pas traité	-121	-189	-48	-141
A	-212	-183	-45,7	-137
B	-142	-176	-45,7	-130
C	-111	-139	-36,5	-102
D	-196	-229	-64,9	-164
E	-153	-217	-48	-169

Tableau III.15 : Courants sous débit, de fond et courant d'ORR modélisés avec les paramètres du Tableau III.14.

Chapitre IV :

Résultats : étude des
électrocatalyseurs

Résultats : étude des électrocatalyseurs

Dans ce chapitre nous allons présenter des résultats de microscopie électrochimique à balayage utilisé dans différents modes afin de mettre en évidence les avantages et limitations de chacun. Nous utiliserons ensuite le mode Pumped-MD/SC pour étudier des catalyseurs bimétalliques du type (M-Co) à base de métal noble (le platine ou le palladium) mélangé à différents ratios de cobalt. Une étude thermodynamique menée par Fernandez et al. développe l'intérêt potentiel d'un matériau M-Co (où M : Pd, Ag, Au) pour l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu acide.⁵⁹ Depuis, le mélange d'un métal noble avec un métal de transition préparé par différentes voies de synthèse a déjà été reporté à de nombreuses reprises dans la littérature.^{57,124,125,126} Les catalyseurs à base de métaux nobles, comme le platine souvent utilisé, ont l'avantage d'être les plus actifs vis-à-vis de l'ORR mais sont très chers et se dégradent au cours de leur utilisation. Un mélange avec un métal de transition du type M-Co pourrait à la fois :

- améliorer l'activité du matériau : les métaux nobles (M : Pd, Ag, Au, etc) sont connus pour donner une liaison M-O instable ce qui est bon pour la réduction de MO. Par contre, les métaux de transition (M' : Co, Zn, Mn, etc) stabilisent quant à eux une liaison M'O ce qui leur permet de facilement briser la liaison O=O.
- diminuer la quantité de métal noble utilisé ce qui permettrait de diminuer le prix du matériau.

Le palladium est spécialement intéressant : il présente des propriétés électrocatalytiques proches de celles du platine mais est plus abordable.^{53,127} Les mélanges PtCo et PdCo ont déjà été étudiés et ont démontré une très bonne activité vis-à-vis de l'ORR mais une mauvaise stabilité.^{62,124,128} En effet le cobalt se dissout facilement en milieu acide.^{129,130} Nous avons amélioré sa stabilité au cours de cette thèse en effectuant une passivation par oxydation électrochimique sélective du cobalt présent dans le mélange. Nous avons commencé par étudier des échantillons multi composition PtCo et PdCo, puis nous nous sommes concentrés sur ce dernier. La faible disponibilité et le prix du platine en fait un matériau moins intéressant que le palladium pour développer de nouveaux catalyseurs de l'ORR.

Tout d'abord, une étude comparative de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de l'ORR d'une variété de mélanges PtCo et PdCo par imagerie SECM en mode Pumped-MD/SC sera présentée afin de sélectionner la composition optimale à étudier. L'activité et la stabilité de cette composition optimale sera ensuite étudiée de manière quantitative par mesure de son taux de collection en mode Pumped-MD/SC. La stabilité de cette composition optimale a été étudiée en parallèle à son activité catalytique en comparant deux mesures successives du taux de collection d'un même échantillon. Ces mesures successives ont pour but l'observation d'une éventuelle évolution de l'activité du catalyseur. La mesure EDS de la composition chimique du catalyseur avant et après ces deux

mesures d'activité a permis d'évaluer la modification de la composition du matériau provoquée par son exposition prolongée à l'ORR. Le même type d'étude a été fait après chaque traitement de passivation du cobalt.

L'optimisation de la préparation des échantillons de catalyseurs est décrite dans le Chapitre 2, rappelons brièvement les principales conclusions de cette étude :

- ✓ Nettoyage de la surface du substrat en carbone vitreux pour une bonne adhérence des dépôts.
- ✓ Optimisation des paramètres du distributeur CHI1550A des solutions pour obtenir une taille de dépôts adéquate (200 à 300 μm de diamètre) et reproductible.
- ✓ Optimisation du traitement de réduction en four tubulaire pour obtenir des dépôts de composition homogène.

Les protocoles expérimentaux de mise en place des échantillons de catalyseur pour une étude SECM sont également décrits dans le chapitre 2, aussi nous nous contenterons dans ce chapitre de citer les étapes effectuées pour la mise en place des mesures d'intérêt sans les détailler. Finalement, les résultats expérimentaux seront présentés et mis en relation avec les résultats de modélisation des expériences pumped-MD/SC détaillés dans le chapitre précédant.

Précisons que nous parlons de mélange pour nos électrocatalyseurs et non d'alliage car la température maximale utilisée lors du traitement en four tubulaire n'est que de 400°C. Or pour obtenir un alliage métallique de palladium et de cobalt une température de 1185 à 1212 °C doit être atteinte.¹³¹ Pour ne pas détériorer le substrat de carbone vitreux nous ne pouvons pas utiliser une température aussi élevée. Nous avons obtenu un mélange homogène de ces métaux après optimisation du traitement de réduction en four tubulaire. Toutefois ce mélange homogène ne peut pas être qualifié d'alliage métallique.

IV.1 Synthèse, reproductibilité et caractérisation des électrocatalyseurs étudiés par SECM

Une première étape a consisté en l'obtention d'échantillons constitués par différentes compositions de PtCo et PdCo répondant aux critères suivants :

- Reproductibles au niveau de la densité des spots, de leur taille (entre 200 et 300 μm) et de leur composition
- Ayant une bonne adhésion à la surface de carbone vitreux pour éviter qu'ils ne partent en solution durant l'expérience
- De composition homogène sur l'ensemble de leur surface

Pour simplifier la lecture nous utiliserons la nomenclature introduite au chapitre II :

- ➔ Electrocatalyseur non oxydé au ratio X/Y (Pd/Co ou Pt/Co) : Pd_xCo_y ou Pt_xCo_y
- ➔ Electrocatalyseur oxydé par le traitement Z au ratio X/Y (Pd/Co) : $\text{Pd}_x\text{Co}_y^{\text{OxZ}}$

Nous avons tout d'abord expérimenté plusieurs solvants pour solubiliser et déposer les sels métalliques sur le substrat de carbone vitreux préalablement nettoyé. Le Tableau IV.1 présente les différentes solutions de solvants envisagées avec les concentrations en sels métalliques testées (les deux sels (Pd^{2+}) et (Co^{2+}) ont été testés pour chaque mélange).

Le choix du solvant est déterminé par la solubilité des sels et la viscosité de la solution à déposer : une solution trop visqueuse sera compliquée à déposer, le distributeur de pL risque de se boucher plus souvent et la solution ne sort pas correctement à chaque fois. Néanmoins, une tension de surface élevée du solvant est nécessaire pour obtenir des dépôts denses de taille adéquate (200 à 300 μm).

Solvants	Concentrations
Eau : glycérol (3:1)	0.15 M et 0.3 M
Ethylène glycol	0.075, 0.15 et 0.3 M
Eau : glycérol (3:1) + HCl	0.15 M et 0.3 M
Ethylène glycol + HCl	0.075, 0.15 et 0.3 M

Tableau IV.1 : Solvants et concentrations envisagées pour effectuer le dépôt de sels métalliques au distributeur

Le sel de cobalt utilisé est $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le premier sel de palladium envisagé a été ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Ce sel a été choisi parce qu'il aurait pu permettre de s'affranchir des pollutions dues aux contre-ions dans le dépôt final, après le traitement thermique sous Ar/H_2 . En effet NO_3^- peut être réduit en N_2 d'après la réaction d'oxydoréduction :



Cependant la solubilité de ce sel dans les solvants envisagés n'était pas assez élevée pour obtenir des dépôts denses en un nombre de gouttes raisonnable : après 5 cycles successifs de 20 gouttes la densité obtenue au dépôt était toujours trop faible. Une solution diluée a tout de même été utilisée en adaptant les paramètres de dépôt du distributeur : de plus grosses gouttes ont été déposées en augmentant le temps d'attente entre deux dépôts successifs pour permettre au solvant de s'évaporer, cela a permis de réduire la taille du dépôt et d'augmenter sa densité. Mais finalement les solutions de sel $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ précipitent, bouchent souvent le distributeur et ne permettent pas

des dépôts reproductibles ou trop peu denses. C'est pour cette raison que le sel de palladium utilisé comme précurseur du Pd dans tous les échantillons présentés dans cette thèse est le $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$.

De manière générale les temps de dépôts trop longs, comprenant un trop grand nombre de gouttes ou trop de cycles de répétitions ne sont pas souhaitables car le distributeur de gouttes a plus de chances de se boucher et les dépôts obtenus sont moins reproductibles. Nous avons finalement utilisé des solutions de sels métalliques à 0,3 M en M^{2+} dans un mélange de solvants (eau : glycérol) (3 :1) et qui ont été déposées sur le substrat de carbone vitreux. Après le dépôt des solutions de sels métalliques, les échantillons subissent un traitement thermique de réduction qui a été optimisé. En parallèle de cette optimisation nous avons aussi essayé une méthode largement documentée dans la littérature : la réduction des précurseurs métalliques du mélange par du borohydrure.⁶¹ Cela évite l'étape de traitement thermique sous H_2 qui est contraignante et relativement dangereuse du fait de l'utilisation de H_2 à de hautes températures sur de longues durées (une nuit dans le protocole final). Mais cette méthode de réduction n'a pas permis de répondre aux critères cités précédemment. A l'inverse le traitement en four tubulaire a donné des résultats très satisfaisants après optimisation. Une rampe de chauffage lente et un long pallier sous Ar ont permis d'évaporer totalement le solvant. Une rampe plus rapide permet d'atteindre la température du pallier sous H_2 , puis un pallier d'une heure sous H_2 est suffisant pour réduire les précurseurs métalliques. Enfin la rampe de refroidissement très lente - initialement sous Argon pour des raisons de sécurité - a été mise sous léger flux d' H_2 . La rampe de refroidissement lente sert à éviter la formation de dendrites dans une matrice de composition différente.

La Figure IV.1 montre une image au MEB d'un dépôt $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ type après traitement thermique. Le Tableau IV.2 donne leur composition moyenne obtenue par analyse EDS quantitative.

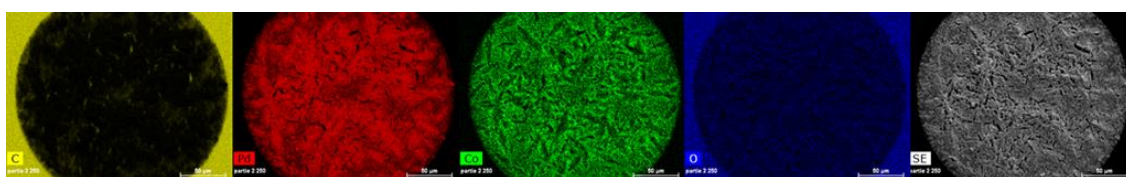


Figure IV.1 : Cartographie EDS de dépôts homogènes de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$.

	Pd (%)	Co (%)
Composition atomique attendue	80	20
Composition atomique obtenue par EDS	80 ± 3	20 ± 3

Tableau IV.2 : Analyse EDS type d'un échantillon de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ après le traitement de réduction en four tubulaire.

Quelques exemples d'analyses EDS faites après la synthèse des échantillons Pd_{100} (Figure IV.2), $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ (Figure IV.3) et $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{OxD}}$ (Figure IV.4) sont présentées. Nous constatons la présence

des pics caractéristiques du cobalt à 0,8, 7 et 7,7 keV, sur l'analyse EDS de la Figure IV.3, ce qui est attendu pour les dépôts mixtes PdCo. Nous constatons également la présence du pic caractéristique de l'oxygène à 0,5 keV sur l'analyse EDS de la Figure IV.4. Ces analyses serviront pour évaluer l'efficacité du traitement d'oxydation électrochimique sélective sur le Co.

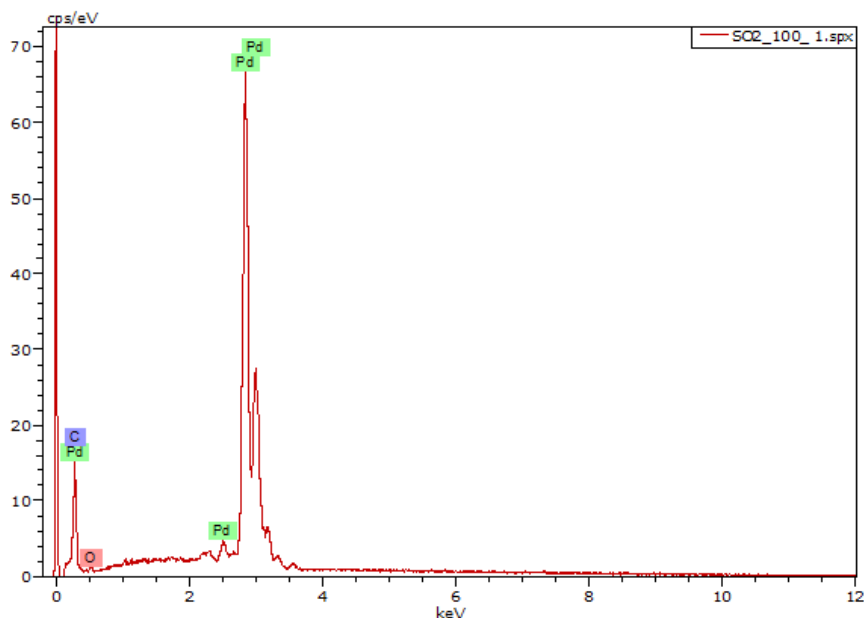


Figure IV.2 : Courbe d'analyse EDS d'un échantillon de $Pd_{100}Co_{000}$ après le traitement de réduction en four tubulaire.

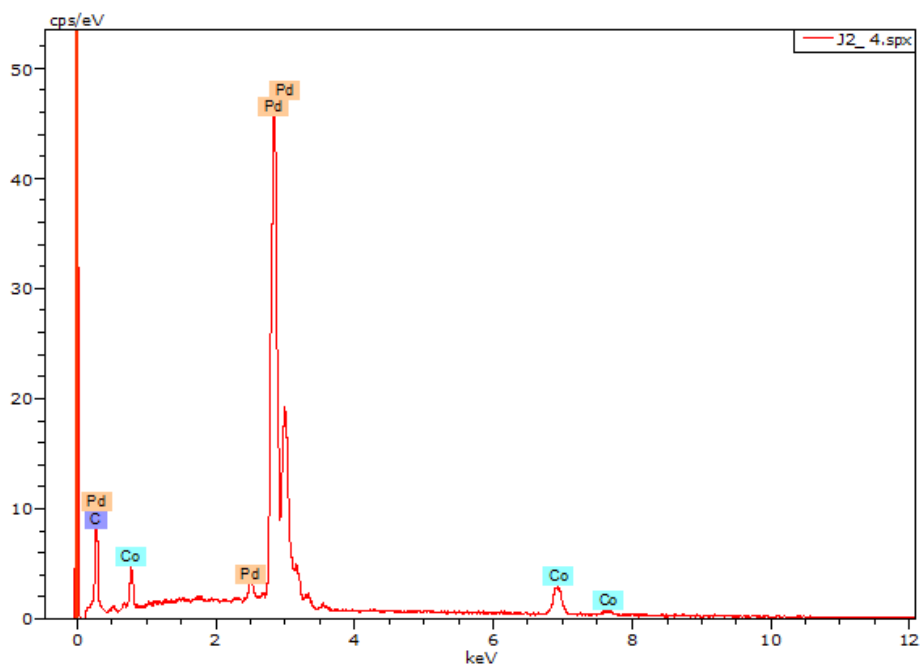


Figure IV.3 : Courbe d'analyse EDS d'un échantillon de $Pd_{80}Co_{20}$ après le traitement de réduction en four tubulaire.

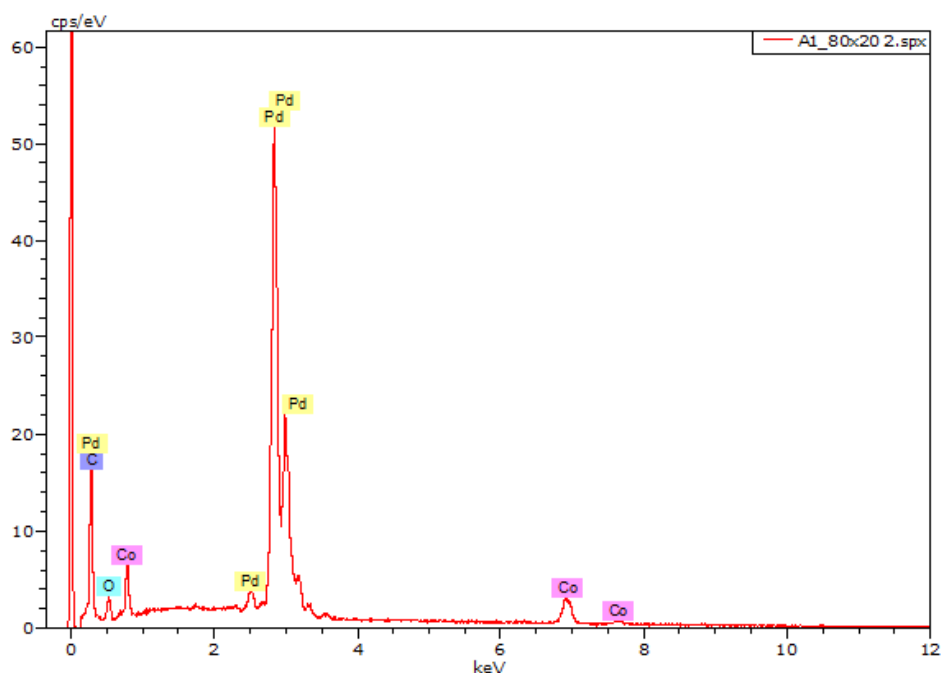


Figure IV.4 : Courbe d'analyse EDS d'un échantillon de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}\text{O}_{\text{ox}}$ après le traitement thermique en four tubulaire et le traitement d'oxydation D.

Nous avons tout d'abord effectué ces mesures sur des échantillons multicomposition fabriqués par dépôts successifs de solutions contenant indépendamment les précurseurs Pd^{2+} et Co^{2+} . Les résultats de ces mesures sont présentés Tableau IV.3. Nous constatons un excès d'environ 5 % en cobalt dans tous les cas. Néanmoins, la différence entre la composition attendue et celle mesurée reste acceptable.

Composition atomique attendue en % (Pd:Co)	(100:00)	(80:20)	(60:40)	(40:60)
Composition atomique obtenue par EDS en % (Pd:Co)	(100:00)	(75:25)	(56:44)	(35:65)

Tableau IV.3 : Analyse EDS type d'un échantillon multicomposition de PdCo après le traitement de réduction en four tubulaire.

La reproductibilité et la différence à la valeur souhaitée sur des échantillons à composition unique synthétisés à partir d'une seule solution contenant les deux précurseurs métalliques dans les proportions souhaitées est supérieure. Les résultats EDS du Tableau IV.2 montrent un écart entre la valeur attendue et la mesure EDS de $\pm 3\%$. Pour tous les électrocatalyseurs de Pd:Co présentées dans la suite nous avons obtenu un écart faible entre la composition attendue et l'analyse EDS et une bonne reproductibilité. Les particules formant le dépôt de catalyseur $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ sont des grains de quelques centaine de nanomètres de taille et composées de palladium et de cobalt, la surface

présente aussi des zones plus lisses (Figure IV.5). Les catalyseurs avec d'autres compositions Pd :Co présentent la même morphologie en surface.

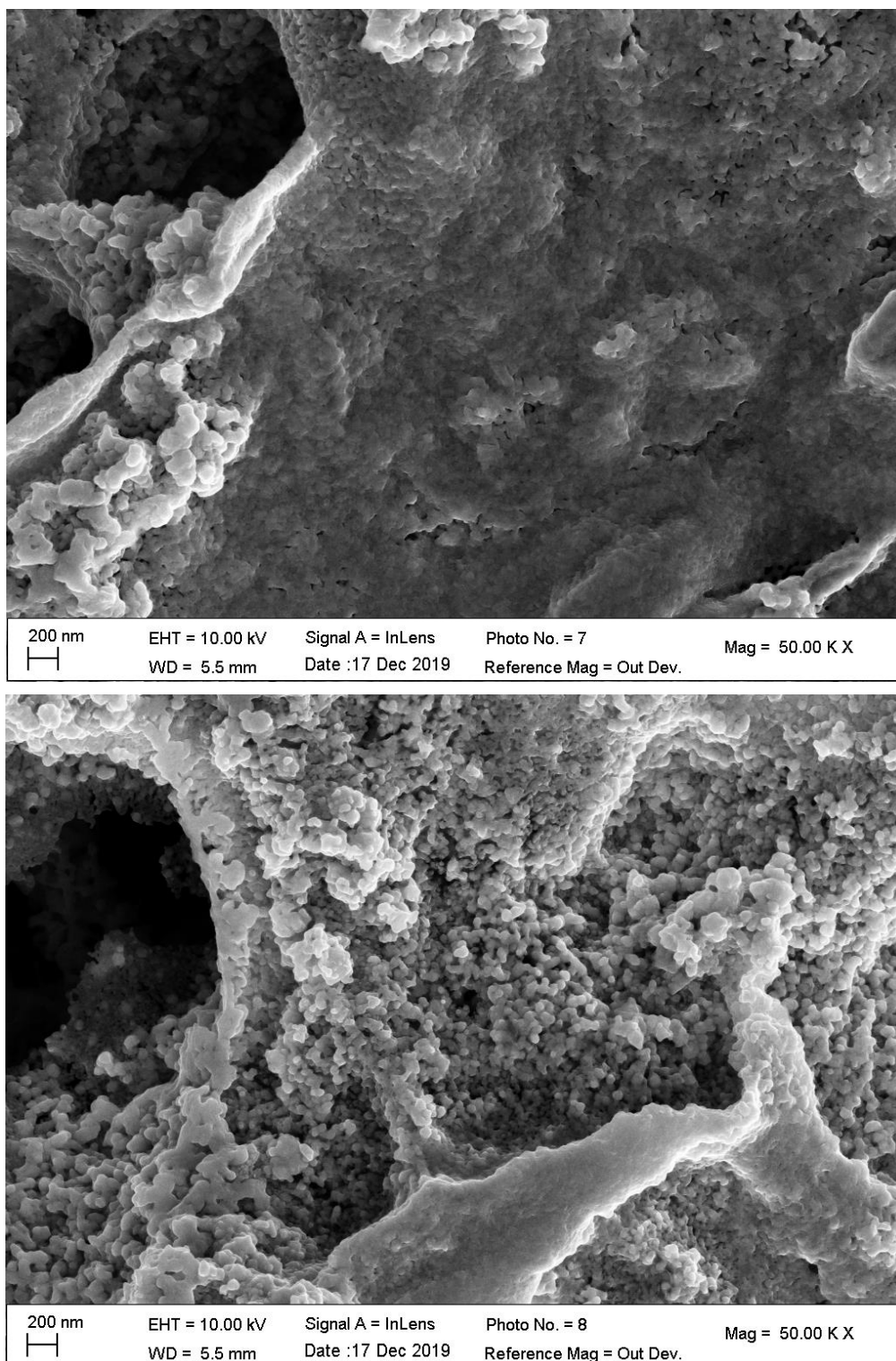


Figure IV.5 : Images MEB type d'un échantillon de Palladium : Cobalt au ratio (80 : 20) présentant une zone lisse et une zone à particules nanométriques.

IV.2 Evaluation des modes feedback et TG/SC de la SECM pour l'étude d'électrocatalyseurs modèles

Cette partie de la thèse présente des résultats de SECM utilisés dans différents modes sur des échantillons modèle en Pt, afin de mettre en évidence leurs avantages et limitations pour les études d'électrocatalyse.

IV.2.1 Utilisation du mode feedback positif sur un dépôt de nanoparticules de platine pour l'étude de la HOR.

Ce mode nécessite l'utilisation d'un médiateur redox réversible en solution et une distance sonde-substrat $\leq 4a$. Idéalement, pour l'étude des électrocatalyseurs, l'espèce électroactive d'intérêt est produite localement à la surface de l'UME à un potentiel suffisant pour que la réaction électrochimique à l'UME soit contrôlée par diffusion et puisse produire un flux constant d'espèce électroactive d'intérêt (dans ce cas particulier de l'hydrogène). Elle diffuse ensuite jusqu'au substrat (électrocatalyseur) où elle subit la réaction inverse avant de rétrodiffuser vers l'UME. Un schéma détaillé de la boucle de retroalimentation est présenté à la section II.5.3.1 du Chapitre II. Pour étudier la réaction d'oxydation du dihydrogène (HOR) le couple H^+/H_2 peut être utilisé. Néanmoins, pour l'ORR, le couple O_2/H_2O ne permet pas son étude en mode feedback. Une alternative déjà utilisée pour les études de corrosion est d'ajouter en solution un médiateur redox réversible du type FcMeOH ou Hydroquinone qui permet d'établir une boucle de retroalimentation, mais dont la présence peut fausser la réponse d'électrocatalyseur.¹³²

Nous présentons deux images SECM (Figure IV.6 et Figure IV.7) en mode feedback positif sur un échantillon de carbone vitreux sur lequel nous avons effectué des dépôts de nanoparticules de platine en disques de 400 μm de diamètre. La solution utilisée est composée de H_2SO_4 0,01 M et Na_2SO_4 0,1 M. La concentration de H^+ en solution doit être limitée pour permettre de définir un plateau de courant contrôlé par diffusion à la surface de l'UME. Nous avons étudié l'effet de la variation du potentiel appliqué à l'électrocatalyseur.

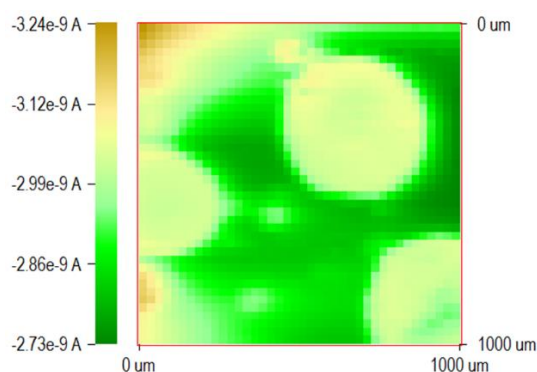


Figure IV.6 : Courant de la sonde (UME en Pt de diamètre 25 μm) en mode feedback positif. Electrocatalyseur : dépôts de nanoparticules de platine sur du carbone vitreux ; solution H_2SO_4 0,01 M et Na_2SO_4 0,1 M bullé à l'argon ; $E_{tip} = -1 V$ vs MSE ; $E_{subst} = -0,4 V$; $d = 30 \mu m$; RE : MSE ; CE : fil de Pt ; $v = 125 \mu m/s$ et un pas de 25 $\mu m/0,2 s$).

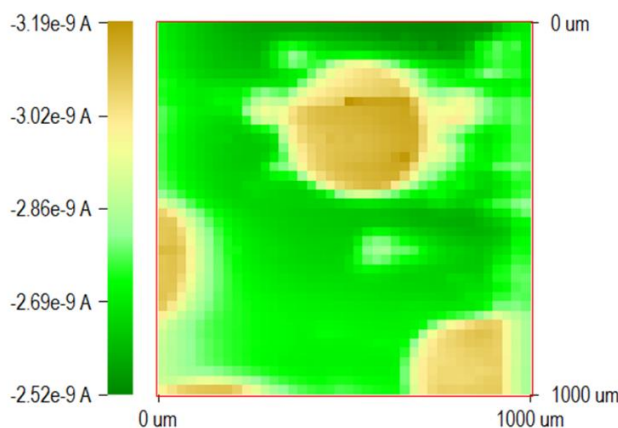


Figure IV.7 : Courant de la sonde (UME en Pt de diamètre $25\ \mu\text{m}$) en mode feedback positif. Electrocatalyseur : dépôts de nanoparticules de platine sur du carbone vitreux ; solution H_2SO_4 0,01 M et Na_2SO_4 0,1 M bullé à l'argon ; $E_{\text{tip}} = -1\ \text{V}$ vs MSE ; $E_{\text{subst}} = -0,6\ \text{V}$; $d = 30\ \mu\text{m}$; RE : MSE ; CE : fil de Pt ; $v = 125\ \mu\text{m/s}$ et un pas de $25\ \mu\text{m}/(0,2\ \text{s})$.

Le courant mesuré sur ces images SECM est celui de l'UME qui balaye la surface du substrat dans le plan xy à z constant. Lorsque la sonde passe au-dessus d'un électrocatalyseur actif pour l'HOR, le flux diffusif d' H_2 qu'elle produit à la surface de la sonde par réduction des protons l'atteint. Le dépôt de catalyseur effectue l'oxydation de H_2 en H^+ qui rétrodiffuse vers l'UME. Le courant de la sonde augmente alors car la concentration locale en H^+ augmente : c'est ce qui correspond spatialement aux dépôts de nanoparticules de Pt sur le substrat.

La limitation la plus importante de ce mode d'utilisation de la SECM pour l'étude des électrocatalyseurs est la nécessité de la présence d'un médiateur redox en solution qui permet d'électrogénérer l'espèce étudiée, ou alternativement d'un médiateur redox réversible qui n'altère pas la réponse de l'électrocatalyseur étudié. Le transport des espèces en solution se fait uniquement par diffusion.

IV.2.2 Utilisation du mode TG/SC sur une électrode de platine pour l'étude de l'ORR.

Le mode TG/SC ne repose pas sur la boucle de retro-alimentation d'un médiateur en solution. Cependant, une espèce électroactive est également générée à la sonde et collectée sur le substrat. Pour l'étude de l'ORR, le réactif d'intérêt (O_2) est électrogénéré galvanostatiquement à l'UME, il diffuse vers le substrat et subit la réaction d'intérêt à sa surface. Dans cette expérience H_2O est oxydée en O_2 à l'UME : on impose un courant constant à l'UME de façon à produire un flux constant de O_2 (150 nA) qui va diffuser jusqu'au substrat pour y être réduit. H_2O étant le solvant nous n'observons pas de courant de rétrodiffusion significatif à l'UME. Le courant mesuré est celui du substrat. Lorsque l'UME qui produit un flux constant d' O_2 passe à proximité d'un dépôt de catalyseur actif pour l'ORR, alors le courant global du substrat augmente. C'est ce qui est montré à la Figure IV.8 et qui permet d'identifier la position du substrat en platine. La sonde utilisée est

une UME de platine de $10\ \mu\text{m}$ branchée à une batterie externe de 9 V. Un schéma détaillé des réactions dans la cellule électrochimique et les étapes de mise en place des échantillons sont décrites à la section II.5.3.2 du Chapitre II.

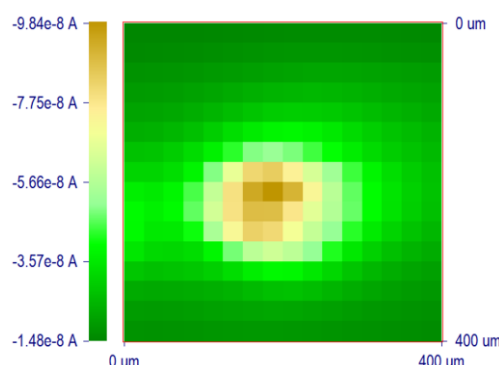


Figure IV.8 : Image SECM en mode TG/SC d'une électrode de platine de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre (substrat) effectuée dans H_2SO_4 à $0,5\ \text{M}$ bullé à l'argon ; $E_{\text{subst}} = 0,5\ \text{V}$ vs RHE ; UME de Pt ($10\ \mu\text{m}$ de diamètre), $I_{\text{UME}}^{\text{max}} = 150\ \text{nA}$; $d = 20\ \mu\text{m}$; $v = 125\ \mu\text{m/s}$ et un pas de $25\ \mu\text{m}/0,2\ \text{s}$.

Une mesure quantitative de l'activité du platine par TG/SC en absence et en présence d'un débit constant d' O_2 provenant de la sonde permet de quantifier le taux de collection du catalyseur étudié en fonction du potentiel appliqué (section II.5.4). Nous avons obtenu une courbe de taux de collection pour cet échantillon en platine, elle est présentée à la Figure IV.9. La distance limite nécessaire pour obtenir un taux de collection théorique de 99 % est ($d < 2a$).⁶⁹ Nous nous sommes ici placés à une distance supérieure : $d = 4a$. D'après Zhou et al. nous devrions alors pouvoir atteindre seulement 86,6 % du CE maximal.⁸³ Nous constatons que le taux de collection maximal obtenu expérimentalement était de 70 %. Cela peut être dû à la régulation de l'inclinaison du substrat qui n'est pas possible sur cet échantillon ou à une distance sonde-substrat légèrement supérieure à ce que nous avons voulu imposer. En effet, une des limitations la plus importante du mode TG/SC de la SECM est la forte dépendance des mesures avec la distance sonde-substrat.

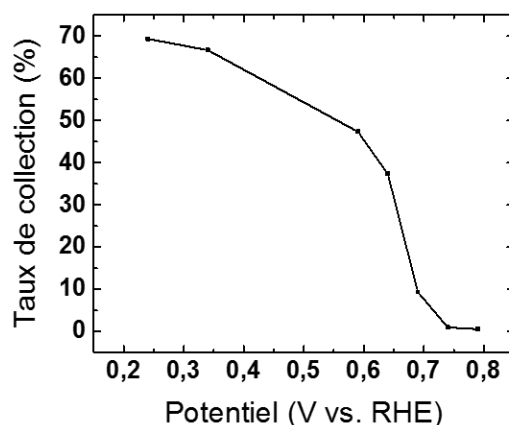


Figure IV.9 : Taux de collection en mode TG/SC d'une électrode de platine de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre dans H_2SO_4 à $0,5\ \text{M}$ bullé à l'argon ; sonde de Pt ($10\ \mu\text{m}$ de diamètre), $I_{\text{UME}}^{\text{max}} = 150\ \text{nA}$; $d = 20\ \mu\text{m}$.

Enfin, le mode TG/SC présente différentes limitations :

- Le courant imposé à la sonde pour fournir un flux constant et significatif de l'espèce étudiée (O_2 dans ce cas) induit un potentiel fortement anodique qui peut produire un relargage du métal de l'UME et sa redéposition sur l'électrocatalyseur étudié.
- L'espèce étudiée doit être électrogénérable à partir d'une réaction électrochimique sélective, ce qui limite les possibilités d'étude.

Les mesures sont fortement dépendantes de la distance sonde-substrat : le taux de collection est supérieur à 99 % si la distance sonde-substrat est inférieure à deux fois le rayon de l'UME utilisée. Il décroît ensuite rapidement avec l'augmentation de cette distance. Cela est dû au caractère diffusif du transport des espèces entre la sonde et le substrat.

IV.3 Utilisation du mode Pumped-MD/SC de la SECM pour l'étude de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de l'ORR de mélanges PtCo et PdCo à différentes compositions

Cette partie de la thèse présente la première application du mode Pumped-MD/SC de la SECM pour l'étude des réactions électrocatalytiques, en particulier l'ORR. Différents échantillons du type M-Co (M = Pt ou Pd) ont été évalués, tout d'abord, par imagerie SECM et puis par la quantification du taux de collection. Un schéma du mode de fonctionnement appliqué à l'étude de l'ORR et la description détaillée des étapes de mise en place de l'échantillon et de la micropipette sont décrites à la section II.5.

IV.3.1 Imagerie SECM en mode Pumped-MD/SC d'un échantillon multi-composition de PtCo

Nous avons étudié un échantillon multi-composition de Pt:Co en mode Pumped-MD/SC pour des ratios de platine et de cobalt allant de 0 à 100 %. La stabilité limitée de cet échantillon en milieu acide ne nous a permis d'effectuer des images SECM que pour des compositions allant de 20 à 100 % en platine et 80 à 0 % en cobalt (Figure IV.10) car les dépôts de cobalt 100% se dissolvent rapidement dans l'acide sulfurique.¹³³ Après plusieurs immersions de l'échantillon en solution acide, nous avons également constaté une forte dissolution des dépôts composés majoritairement de cobalt (Figure IV.11). Cette instabilité des échantillons riches en cobalt nous a conduit à ne sélectionner que les compositions comportant au plus 60 % de cobalt pour l'étude des échantillons multi-composition PdCo. Cela représente un gain de temps pour la prise des images SECM et diminue le risque de briser la micropipette lors de la prise d'images de très larges dimensions. En effet, l'étape de régulation de l'inclinaison du substrat est particulièrement importante pour

l'imagerie de ces échantillons multi-composition sur lesquels nous avons effectué des images de grande taille.

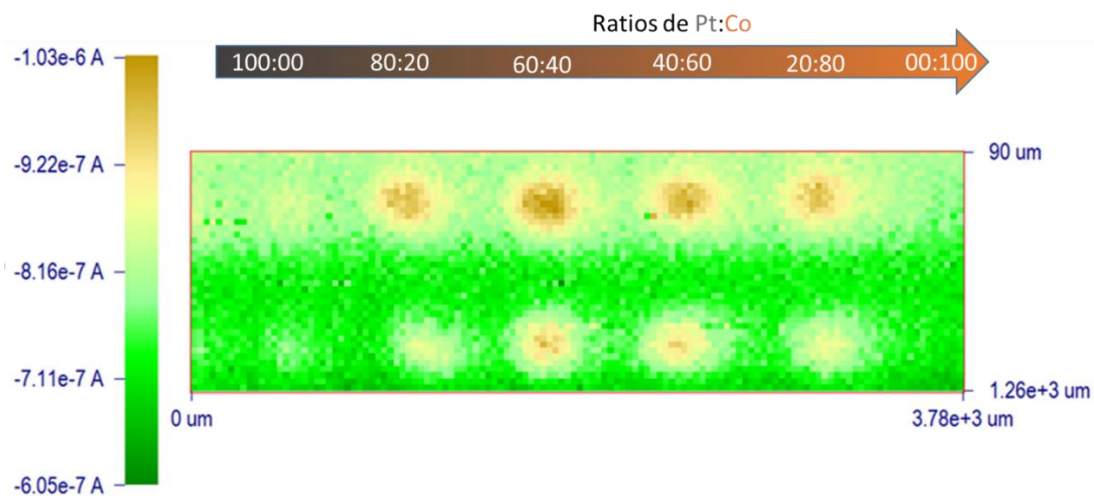


Figure IV.10 : Image SECM en mode Pumped-MD/SC d'un échantillon multi-composition de Pt:Co dans H_2SO_4 0,5 M bullé à l'argon; $r_1 = 10 \mu m$; $d_1 = 50 \mu m$; $Fl = 35 \mu L/h$; $v = 150 \mu m/s$ avec un pas de $30 \mu m/0,2 s$ à $0,6 V$ vs RHE.

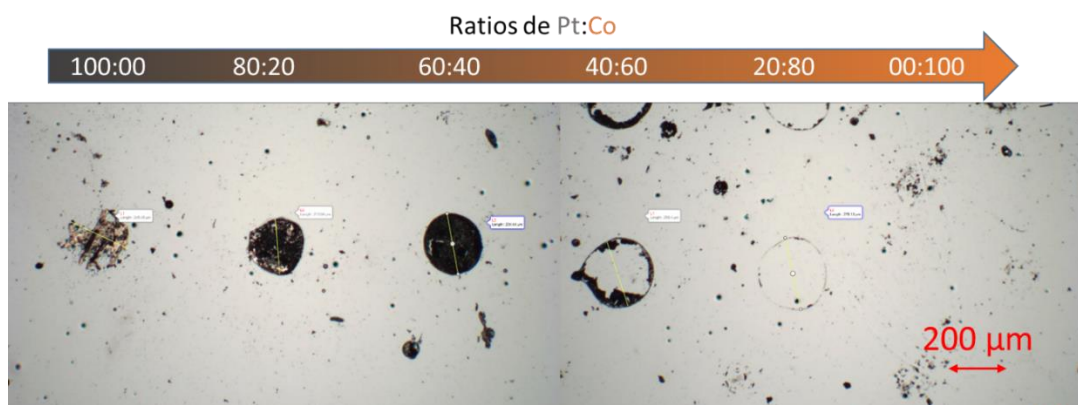


Figure IV.11 : Image au microscope optique d'un échantillon multi-composition de Pt:Co après utilisation prolongée en mode Pumped-MD/SC dans H_2SO_4 0,5 M.

IV.3.2 Imagerie SECM en mode Pumped-MD/SC d'échantillons multi-composition de PdCo

Nous avons étudié les échantillons multi-composition de Pd:Co en mode Pumped-MD/SC pour des proportions de cobalt allant de 0 à 60 %. La Figure IV.12 montre l'effet du potentiel appliqué sur l'image SECM obtenue pour les 4 compositions évaluées $Pd_{40}Co_{60}$, $Pd_{60}Co_{40}$, $Pd_{80}Co_{20}$ et Pd_{100} . Si la surtension appliquée aux électrocatalyseurs est faible (0,7 V vs RHE), l'ORR reste contrôlée par la cinétique du transfert des électrons et la composition PdCo la plus active montre une augmentation de courant (ΔI_{ORR}) significativement supérieur à celle des autres compositions ($Pd_{80}Co_{20}$, $\Delta I_{ORR} = 10 \text{ nA}$, Figure IV.12 A). Pour rappel, ΔI_{ORR} correspond à la différence entre le courant de background et le courant global généré par le catalyseur quand la concentration de

dioxygène est augmentée localement en présence de la micropipette (section II.5.3.3). Par contre, si la surtension appliquée aux électrocatalyseurs est importante (0,4 V vs RHE), l'ORR reste contrôlée par transport diffusionnel et l'activité montrée par les différentes compositions reste très proche ($\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ et $\text{Pd}_{60}\text{Co}_{40}$, $\Delta I_{\text{ORR}} = 192 \text{ nA}$, Figure IV.12 B).

La littérature rapporte majoritairement que le mélange $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ présente une surtension plus faible et une meilleure activité, comme c'est bien le cas des échantillons obtenus par notre méthode de microfabrication.⁵⁶ C'est donc cette composition qui sera étudiée en détail plus tard. L'imagerie SECM est présentée en Figure IV.12 sur 3 lignes de catalyseurs de composition identique pour évaluer la reproductibilité de l'expérience. La comparaison entre les 3 différentes lignes, dans ce cas particulier, n'est pas évident à cause de la forte dérive du courant de fond. L'instabilité du courant de fond est probablement liée à la dégradation de l'échantillon par dissolution partiel du Co en milieu acide pendant l'imagerie.

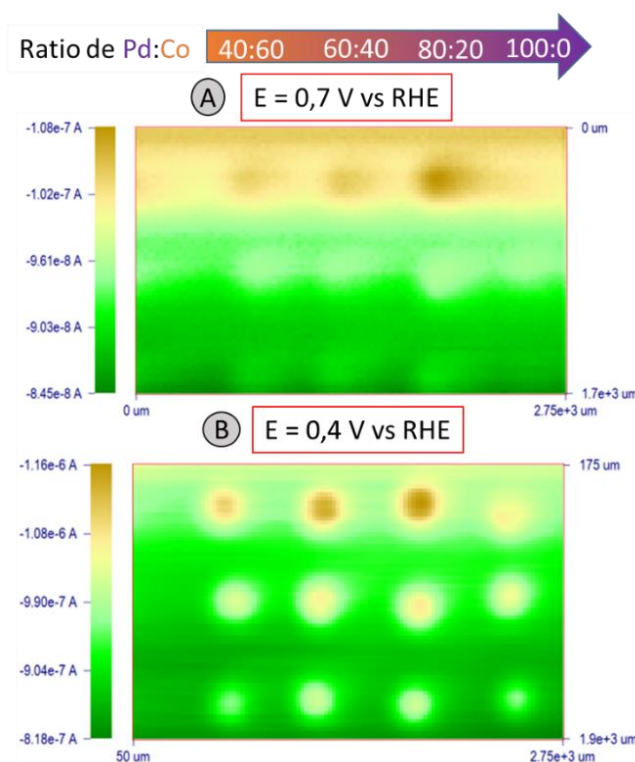


Figure IV.12 : Image SECM en mode Pumped-MD/SC d'un échantillon multi-composition de Pd:Co dans H_2SO_4 0,5 M bullé à l'argon ; $r_1 = 11 \mu\text{m}$; $d_1 = 50 \mu\text{m}$, $Fl = 40 \mu\text{L}/h$; $r_0 = 120 \mu\text{m}$; $v = 150 \mu\text{m}/s$ avec un pas de $30 \mu\text{m}/0,2 \text{ s}$ à 0,7 V vs RHE (A) et 0,4 V vs RHE (B).

IV.3.3 Imagerie SECM en mode Pumped-MD/SC d'échantillons oxydés $\text{PdCoO}_{x\text{A}}$

Différents traitements de passivation du cobalt par oxydation électrochimique sélective appliquées aux électrocatalyseurs PdCo ont été proposés dans cette thèse pour diminuer la dégradation par dissolution partiel du Co en milieu acide et augmenter leur stabilité pendant l'ORR. Même si la

description de ces différents traitements d'oxydation sera détaillée dans une section ultérieure (section IV.4), nous voulons montrer ici un exemple de l'effet de ce type de traitement sur l'imagerie SECM en mode Pumped-MD/SC. En particulier, la Figure IV.13 correspond à un échantillon identique à celui montré à la Figure IV.12, mais oxydé avec le traitement A. La comparaison des activités catalytiques rapportées pour les 4 compositions évaluées $\text{Pd}_{40}\text{Co}_{60}$, $\text{Pd}_{60}\text{Co}_{40}$, $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ et Pd_{100} à 0,7 V et 0,4 V (Figure IV.12 et Figure IV.13) restent très similaires. Par exemple, $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$, $\Delta I_{\text{ORR}} = 10 \text{ nA}$ pour les Figure IV.12 A et Figure IV.13 A. Par contre, la dérive du courant de fond à $E_{\text{subs}} = 0,4 \text{ V}$ vs. RHE est devenue nulle (Figure IV.13 B). Cela semble indiquer une amélioration de la stabilité des dépôts : une couche d'oxyde formée en surface limite la dissolution du cobalt. Des images au microscope optique d'un échantillon type PdCo sont présentées à la Figure IV.14. En particulier, les images à la Figure IV.14 B et Figure IV.14 C montrent des dépôts presque identiques où le diamètre des dépôts reste constant ($210 \mu\text{m}$ en moyenne). La comparaison de ces 3 images permet de confirmer l'impression obtenue à partir des résultats de SECM, une amélioration de la stabilité des dépôts PdCo apparait, liée au traitement de passivation du cobalt par oxydation électrochimique sélective. Cet effet sera étudié dans la suite par quantification de la dégradation du cobalt dans les échantillons PdCo en effectuant une analyse EDS avant et après exposition prolongée à l'ORR.

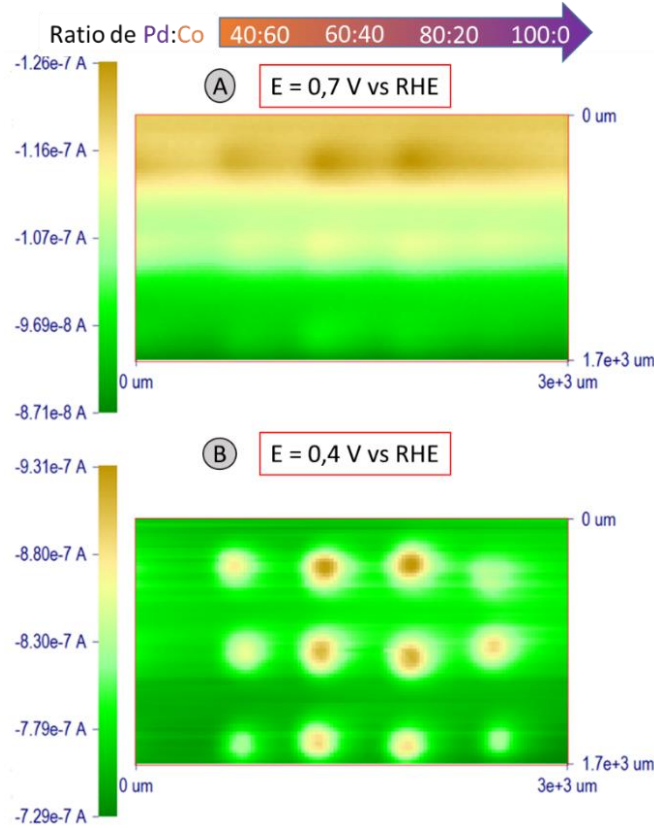


Figure IV.13 : Image SECM en mode Pumped-MD/SC d'un échantillon multi-composition de $\text{Pd:Co}^{0x\text{A}}$ dans H_2SO_4 0,5 M bullé à l'argon ; $r_1 = 10 \mu\text{m}$; $d_1 = 50 \mu\text{m}$, $Fl = 40 \mu\text{L}/h$; $r_0 = 120 \mu\text{m}$; $v = 150 \mu\text{m}/s$ avec un pas de $30 \mu\text{m}/0,2 \text{ s}$ à 0,7 V vs RHE (A) et 0,4 V vs RHE (B).

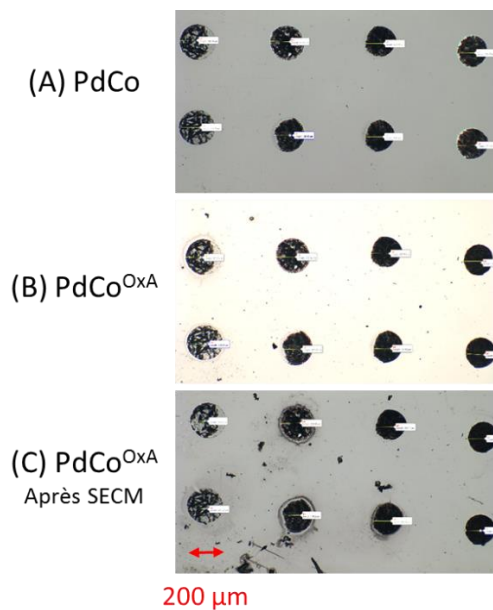


Figure IV.14 : Images au microscope optique d'un échantillon multi-composition de PdCo : après le traitement de réduction en four tubulaire (A), après le traitement de passivation sélective du cobalt (B), après immersion dans H_2SO_4 0,5 M et exposition à l'ORR (C).

IV.3.4 Taux de collection : activité et stabilité du mélange $Pd_{80}Co_{20}$ non oxydé

La quantification de l'activité catalytique de la composition PdCo la plus active identifiée par imagerie SECM ($Pd_{80}Co_{20}$, Figure IV.12) se fait sur des échantillons mono-composition formés par 4 dépôts de composition $Pd_{80}Co_{20}$ espacés de 600 μm . Le protocole expérimental est détaillé dans la section II.5.4 du chapitre II. En bref, la Figure IV.15. montre l'image SECM initial en mode Pumped-MD/SC des 4 dépôts $Pd_{80}Co_{20}$ utilisé pour identifier la position relative de chaque dépôt. Des courbes d'approche pumped-MD/SC successives dans les axes x et en y (traits rouge sur la Figure IV.15) sont effectuées pour le centrage précis de la micropipette sur un des dépôts. Un exemple des courbes d'approche dans l'axe x est montré à la Figure IV.16. Une fois la micropipette centrée au-dessus du dépôt, les mesures de taux de collection peuvent débuter. Alors, la même chronoampérométrie est effectuée à différents potentiels pour permettre de tracer une courbe de taux de collection sur une certaine fenêtre de potentiel d'intérêt (celle-ci dépend du matériau étudié). En particulier, les données de taux de collection pour le dépôt $Pd_{80}Co_{20}$ correspondent au dépôt marqué dans un cercle rouge à la Figure IV.15.

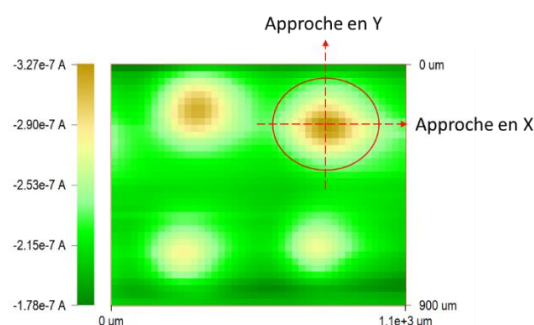


Figure IV.15 : Image SECM d'un échantillon comportant 4 dépôts identiques $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ à $E=0,6 \text{ V}$ vs RHE dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon avec les paramètres Pumped-MD/SC : $r_1 = 10 \mu\text{m}$; $d_1 = 50 \mu\text{m}$, $Fl = 33 \mu\text{L}/h$; $r_0 = 115 \mu\text{m}$; $v = 150 \mu\text{m}/s$ avec un pas de $30 \mu\text{m}/0,2 \text{ s}$.

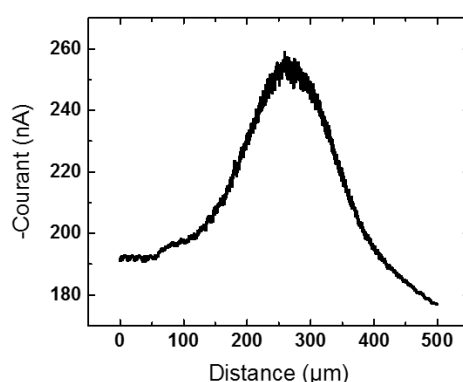


Figure IV.16 : Courbe d'approche Pumped-MD/SC suivant l'axe X pour identifier le centre du dépôt. $E_{\text{subs}} = -0,1 \text{ V}$ vs MSE ; mesure effectuée dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon avec les paramètres Pumped-MD/SC : $r_1 = 10 \mu\text{m}$; $d_1 = 50 \mu\text{m}$, $Fl = 33 \mu\text{L}/h$; $r_0 = 115 \mu\text{m}$; $v = 1,5 \mu\text{m}/s$ et un pas de $0,03 \mu\text{m}/0,02 \text{ s}$

Une succession de mesures chronoampérométriques sont effectuées à différents potentiels pour construire la courbe du taux de collection en fonction du potentiel appliqué au substrat. Entre chaque chronoampérométrie une voltamétrie cyclique sur le substrat entre 0,35 V et 0,95 V vs RHE débutant à 0,6 V avec un balayage positif (Figure IV.17 (A)) est effectuée pour obtenir un état de surface initial similaire. La Figure IV.17 (B) montre les trois parties de chaque chronoampérométrie à deux surtensions différentes : 0,55 V et 0,4 V vs RHE : *i)* $t = (0 - 60) \text{ s}$, le $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ est à potentiel contrôlé, mais pas de flux de solution avec de l' O_2 provenant de la micropipette (OFF), *ii)* $t = (60 - 120) \text{ s}$, flux de solution avec de l' O_2 sortant de la micropipette (ON) et *iii)* $t = (120 - 180) \text{ s}$, pas de flux de solution avec de l' O_2 provenant de la micropipette (OFF). Lorsque la surtension appliquée à l'électrocatalyseur $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ est plus importante, une augmentation du courant collecté pendant la partie *ii)* de la chronoampérométrie est constaté (Figure IV.17(B)). La Figure IV.18 (A) présente deux courbes consécutives de courant de réduction d'oxygène expérimental sur un même dépôt de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$. Pour obtenir ces courbes nous relevons le courant de l'ORR des chronoampérométries (différence entre le courant de fond I_{F10} et I_{F133}) en fonction du potentiel appliqué sur le substrat. Deux quantifications consécutives par SECM de

l'activité électrocatalytique du $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ permettent d'évaluer la perte d'activité due à la dégradation de l'électrocatalyseur pendant l'ORR en milieu acide, cela devient similaire à un test accéléré de vieillissement.¹³⁴ La comparaison du potentiel minimal nécessaire pour déclencher l'ORR sur $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ pour les deux courbes présentées à la Figure IV.18 (A) donne un potentiel de 0,75 V vs RHE pour la première quantification, proche de celle du platine. Néanmoins, 120 mV de surtension supplémentaire sont nécessaires pour déclencher l'ORR sur $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ pour la deuxième quantification (0,63 V vs RHE). De plus, la comparaison du potentiel nécessaire pour collecter 50% du courant maximal montre également un écart de 120 mV entre la première et deuxième quantification. Cela laisse supposer qu'une modification importante de la composition du dépôt a eu lieu et que cela a provoqué une diminution significative de ses propriétés électrocatalytiques. Par contre, le courant limite de convection/diffusion pour l'ORR sur $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ montre de valeurs très proches et est atteint pour un potentiel de 0,45 V vs RHE dans les deux quantifications (Figure IV.18(A)). À partir de cette valeur de potentiel appliqué, c'est le transport de l'oxygène apporté par la micropipette à la surface de l'électrode qui contrôle la vitesse de la réaction.

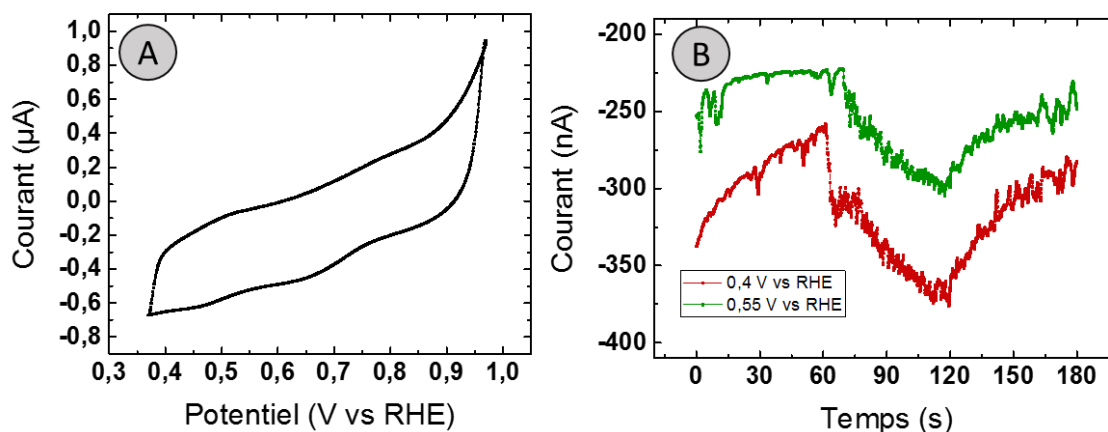


Figure IV.17 : (A) Courbe de voltamétrie cyclique de l'échantillon $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon, $v = 0.1$ V/s. (B) Chronoampérométrie OFF/ON/OFF dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon à $E = 0,4$ V (rouge) et 0,55 V vs RHE (vert). Paramètres Pumped-MD/SC : $r_1 = 10 \mu\text{m}$; $d_1 = 50 \mu\text{m}$, $Fl = 33 \mu\text{L}/h$; $r_0 = 115 \mu\text{m}$.

Le courant de réduction d'oxygène expérimental ($I_{\text{ORR}}^{\text{Exp}}$, Figure IV.18(A)) doit être normalisé par le courant limite de convection/diffusion ($I_{\text{ORR}}^{\text{Comsol}}$) pour calculer le taux de collection (Figure IV.18 (B)). $I_{\text{ORR}}^{\text{Comsol}}$ est calculé à partir de la modélisation par éléments finis sur COMSOL décrit au chapitre III de cette thèse en utilisant le model 2.2 adapté à la configuration expérimentale de ce cas : $r_1 = 10 \mu\text{m}$; $d_1 = 50 \mu\text{m}$, $Fl = 33 \mu\text{L}/h$; $r_0 = 115 \mu\text{m}$. $I_{\text{ORR}}^{\text{Comsol}} = -141$ nA (Tableau III.15). Le plateau du courant limite de convection/diffusion est atteint pour un potentiel de 0,45 V vs RHE avec un courant de -121 nA lors de la première quantification par SECM. Le taux de collection maximal est alors de 85,9% pour la première quantification et de 80,7% pour la deuxième.

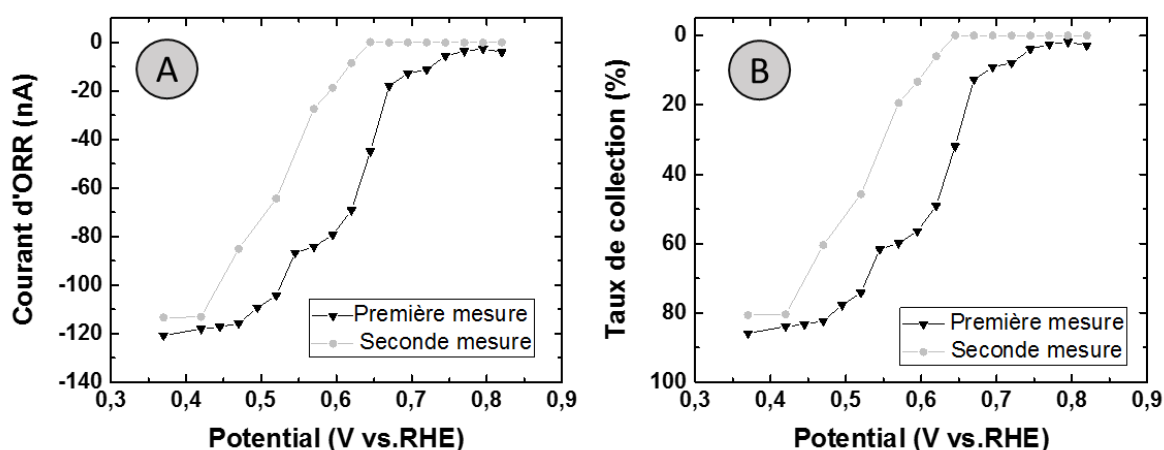


Figure IV.18 : Deux quantifications successives par SECM mode Pumped-MD/SC de l'activité catalytique d'un dépôt de Pd₈₀Co₂₀ non oxydé dans H₂SO₄ à 0,5 M bullé à l'argon. (A) courant ORR expérimental et (B) taux de collection vis-à-vis de l'ORR.

Finalement, la composition chimique de l'échantillon Pd₈₀Co₂₀ avant et après l'exposition à l'ORR en milieu acide pendant l'expérience SECM est quantifiée par EDS. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.4. On observe une perte importante de Cobalt (55 %) dans le dépôt après exposition à l'ORR en milieu acide : il reste en moyenne 9% de Cobalt seulement, contre 20 % présent initialement. En effet ce dernier se dissout durant l'expérience. En conclusion, nous avons démontré que le mélange Pd₈₀Co₂₀ donne une bonne activité catalytique initiale vis à vis de l'ORR, mais se détériore rapidement due à la dissolution partiel du Co et perd en partie ses propriétés électrocatalytiques au cours de son utilisation.

	<Pd>	<Co>	Perte en Co
Avant exposition à l'ORR	80	20	0 %
Après exposition à l'ORR	91	9	55 %

Tableau IV.4 : Composition chimique moyenne du dépôt Pd₈₀Co₂₀ mesurée par EDS avant et après l'expérience SECM en mode Pumped-MD/SC avec l'exposition à l'ORR en milieu acide.

IV.4 Traitement de passivation électrochimique sélective du cobalt

IV.4.1 Diagrammes de Pourbaix du Palladium et du Cobalt

M. Pourbaix a publié dans les années 60s les premiers diagrammes potentiel-pH.¹³⁵ Ces diagrammes représentent les zones de passivation, de corrosion et d'immunité des éléments chimiques en solution aqueuse, en fonction du potentiel et du pH de la solution dans laquelle ils sont immergés. Une fois les différentes espèces mises en jeu identifiées il faut déterminer leurs degrés d'oxydation : ils seront ensuite classés suivant l'axe des potentiels croissants par nombre

d'oxydation croissants. Deux espèces de même degré d'oxydation sont alors séparées par une frontière verticale qui est issues des équilibres de solubilité ou acido-basiques. Les frontières horizontales sont issues des équilibres d'oxydoréduction.

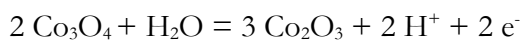
La méthode employée pour déterminer les différents traitements de passivation du cobalt par oxydation électrochimique sélective appliqués aux électrocatalyseurs PdCo qui ont été proposés dans cette thèse est basée sur l'étude des diagrammes de Pourbaix respectifs de ces deux métaux (sans la présence d'anions complexant en solution) qui sont présentés à la Figure IV.19. Ainsi des valeurs de potentiel appliqué et de pH qui permettent d'oxyder le cobalt et de laisser le palladium sous sa forme non oxydée ont été choisies afin de préserver la haute activité de l'électrocatalyseur vis-à-vis de l'ORR. Néanmoins, plusieurs types d'oxyde de cobalt pourraient être formés en fonction du potentiel appliqué et du pH, ils sont détaillés à la Figure IV.20. Ce diagramme du cobalt montre que thermodynamiquement le cobalt métallique, mais également tous les oxydes de cobalt seront solubles en milieu H_2SO_4 0,5 M en présence d'oxygène. Par contre, la cinétique de dissolution des oxydes de cobalt est lente : leurs vitesses de dissolution sont très faibles. Par exemple, la constante de dissolution pour le CoO à pH 0,7 et 25°C est $1 \times 10^{-10} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.¹³⁶ Par ailleurs, il a été démontré que les oxydes de Co^{3+} sont les formes oxydées les plus stables et une transition en phase solide de CoO à Co_3O_4 est bien décrite en milieu acide à température ambiante.¹³⁰ Les transitions entre les différentes espèces solides du cobalt sont définies par les schémas de réaction et les équations potentiel-pH suivantes :



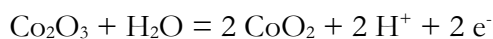
$$E_0 = 0,166 - 0,0591 \text{ pH} \quad (\text{Équation IV.2})$$



$$E_0 = 0,777 - 0,0591 \text{ pH} \quad (\text{Équation IV.3})$$

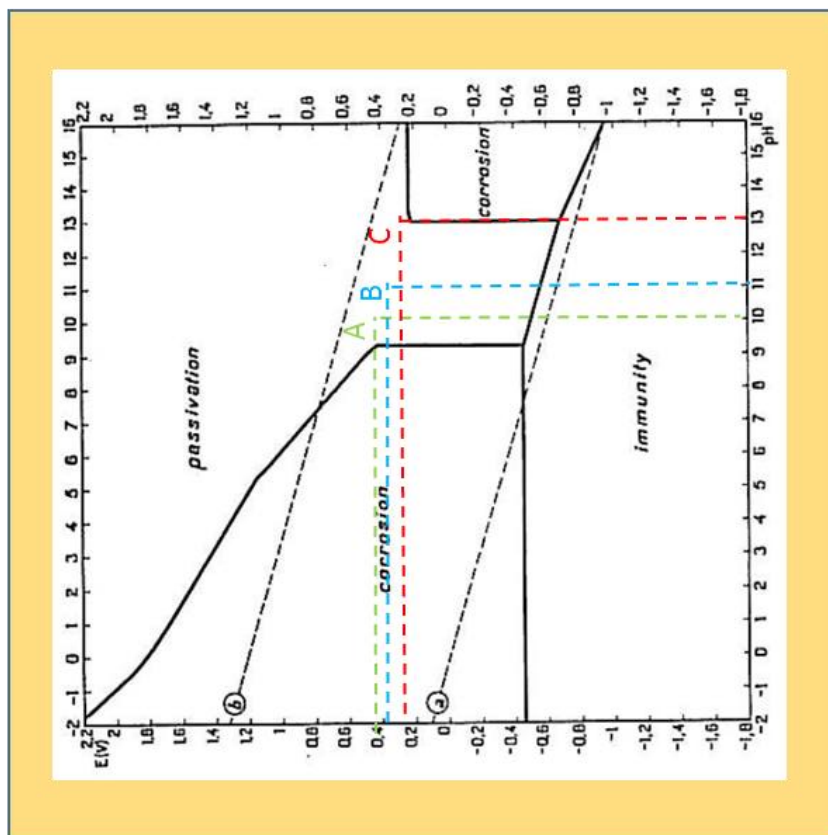


$$E_0 = 1,018 - 0,0591 \text{ pH} \quad (\text{Équation IV.4})$$



$$E_0 = 1,477 - 0,0591 \text{ pH} \quad (\text{Équation IV.5})$$

A Cobalt, à 25°C



B Palladium, à 25°C

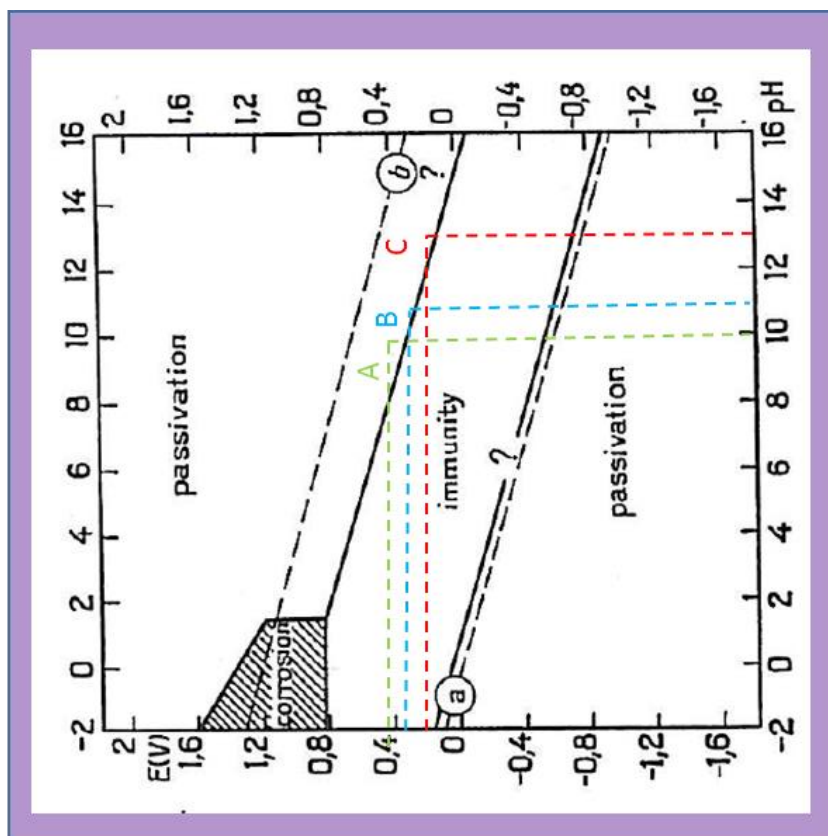


Figure IV.19 : Diagrammes de Pourbaix du cobalt (A) et du palladium (B) à 25 °C
A, B et C représentent les conditions d'oxydation sélectives choisies pour les trois solutions d'oxydation testées.

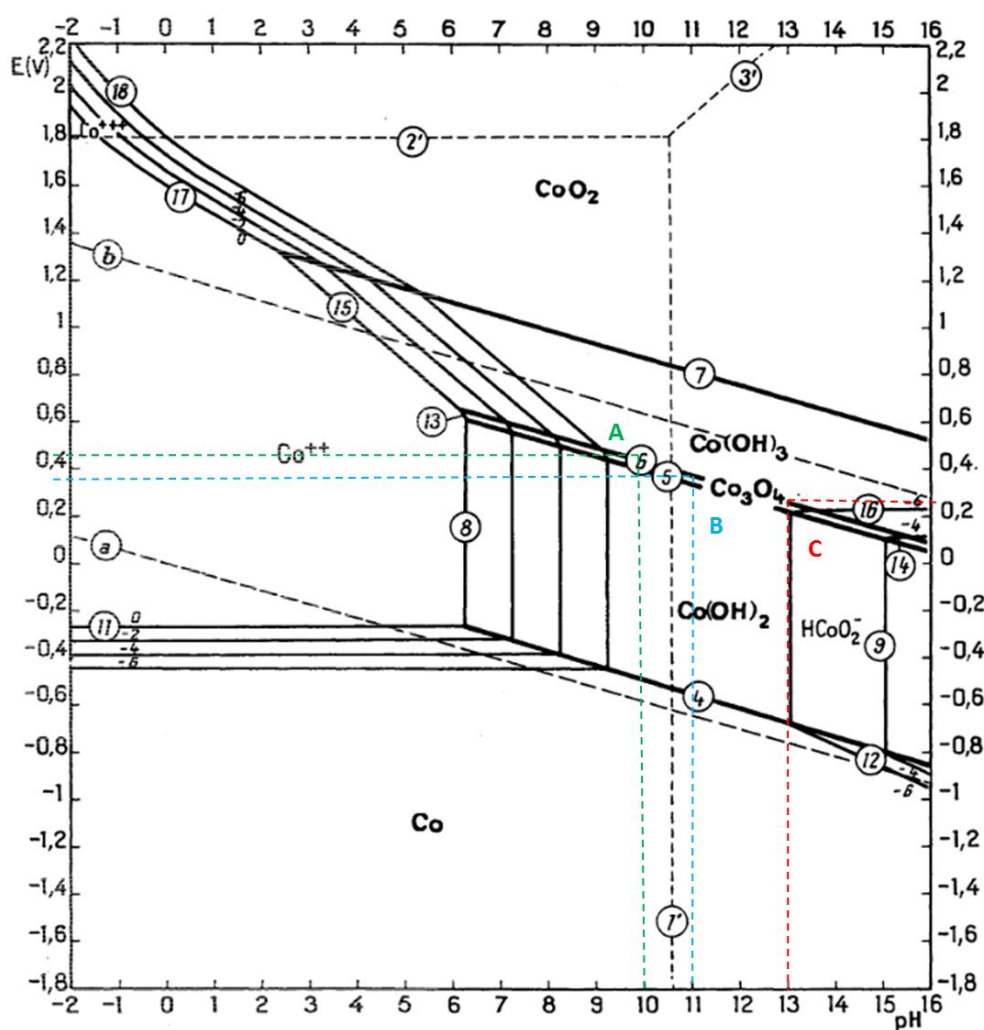


Figure IV.20 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH pour le système cobalt-eau à 25°C.

Le Tableau IV.5 montre les intervalles de potentiel où chaque espèce solide de Cobalt est stable pour les pH utilisés dans les traitements de passivation du cobalt proposés dans cette thèse. Ils ont été calculés à partir des équations pH-potential précédentes.

pH	Stabilité Co (V)	Stabilité CoO (V)	Stabilité Co ₃ O ₄ (V)	Stabilité Co ₂ O ₃ (V)	Stabilité CoO ₂ (V)
10	≤ -0,425	(-0,425 – 0,187)	(0,187 – 0,428)	(0,428 – 0,887)	≥ 0,887
11	≤ -0,484	(-0,484 – 0,127)	(0,127 – 0,368)	(0,368 – 0,827)	≥ 0,827
13	≤ -0,6	(-0,6 – 0,009)	(0,009 – 0,25)	(0,25 – 0,709)	≥ 0,709

Tableau IV.5 : Intervalles de potentiel (V vs NHE) où les différentes formes solides de cobalt sont stables en fonction du pH.

IV.4.2 Oxydation sélective du Cobalt

Les films d'oxyde sur les métaux sont très importants pour la protection contre la corrosion et un exemple très important est la formation spontanée d' Al_2O_3 à la surface de l'aluminium. Inspirés par cette méthode de protection, nous avons proposé dans cette thèse de réaliser l'oxydation sélective du cobalt à la surface de l'électrocatalyseur pour augmenter la stabilité du mélange PdCo, sans modifier l'état du palladium, afin de conserver une activité électrocatalytique vis-à-vis de l'ORR élevée. Cela est schématisé à la Figure IV.21.

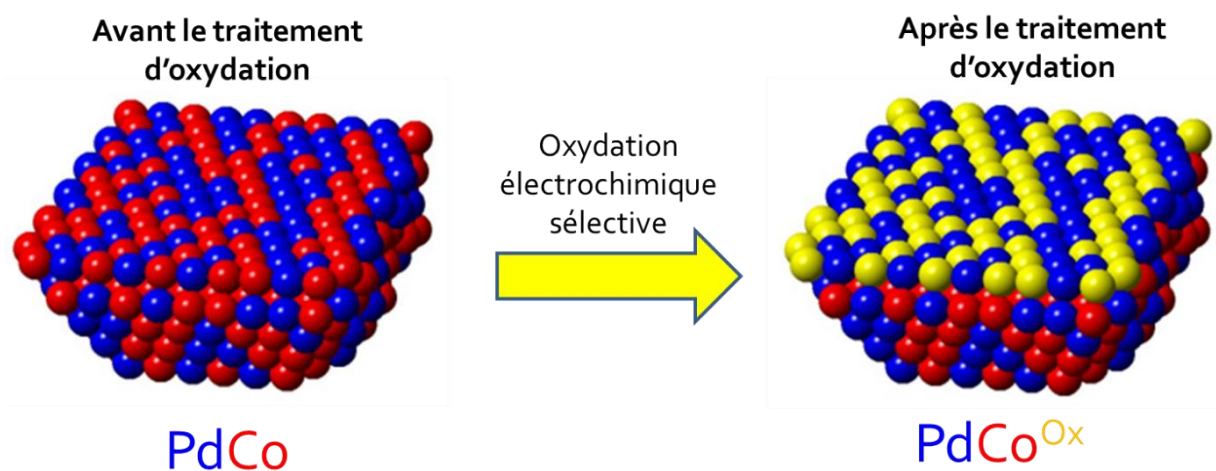


Figure IV.21 : Schéma d'oxydation électrochimique sélective à la surface du cobalt d'un mélange PdCo.

La liste des traitements d'oxydations appliqués aux électrocatalyseurs PdCo utilisés dans ce travail est rappelée au Tableau IV.6. Dans tous les cas, des oxydes de Co^{3+} ont été ciblés comme produit à former sur la couche passive du cobalt de par leur résistance supérieure à la dégradation en milieu acide et en présence d'oxygène. En revanche, les potentiels nécessaires pour les traitements d'oxydation ont également formé une couche passive sur le Pd, comme c'est prévu par le diagramme potentiel-pH à la Figure IV.19 ((traits vert (A), bleu (B) et rouge (C)). Néanmoins, cette faible couche passive du Pd est facilement réduite électrochimiquement aux potentiels utilisés pour l'ORR en milieu acide. La Figure IV.22 présente les voltamétries cycliques de l'électrode de palladium pure dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M avant et après le traitement d'oxydation B. Il n'y apparaît pas, ni un pic associé à la réduction du PdO dans cette figure, ni une dégradation de son activité vis-à-vis de l'ORR. Par contre, si un traitement plus oxydatif ($\text{pH} = 11$ et 1.08 V vs NHE) est effectué sur l'électrode de palladium pure, un pic correspondant à la réduction des oxydes en surface du Pd est clairement défini dans le premier cycle du voltamogramme (Figure IV.23)

Traitement	pH	Potential (V vs Hg/HgO)	Potential (V vs NHE)
A	10	0,1	0,44
B	11	0,1	0,38
C	13	OCP = 0,1	0,26
D = A + C	10/13	0,1/0,1	0,44/0,26
E = B + C	11/13	0,1/0,1	0,38/0,26

Tableau IV.6 : Liste des traitements d'oxydation appliqués aux électrocatalyseurs PdCo étudiés pendant cette thèse.

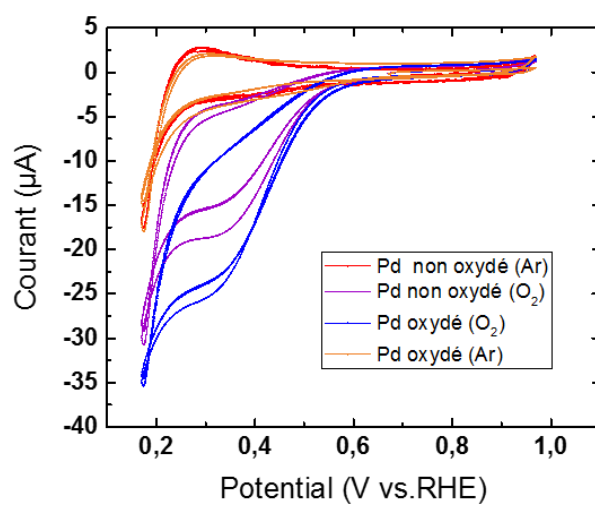


Figure IV.22 : Voltamétries cycliques d'une électrode de palladium de 0,5 mm de diamètre dans H_2SO_4 à 0,5 M avant le traitement d'oxydation B dans une solution bullée à l'argon (rouge), bullée à l'oxygène (violet) et après le traitement d'oxydation dans une solution bullée à l'argon (orange) ou à l'oxygène (bleu) ; $v = 0,1 V/s$.

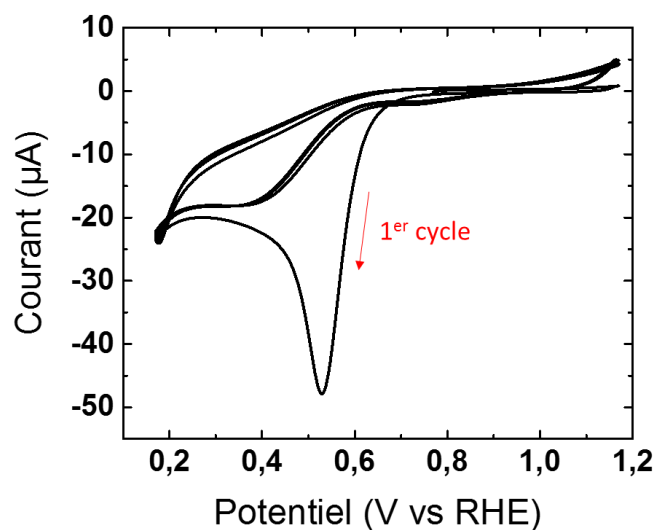


Figure IV.23: Plusieurs cycles consécutifs de voltamétrie cyclique sur une électrode de palladium de 0,5 mm de diamètre dans H_2SO_4 à 0,5 M bullée à l'oxygène après le traitement d'oxydation agressif ($pH = 11$ et $1,08 V$ vs NHE) $v = 100 mV/s$.

L'épaisseur de la couche passive formée sur le cobalt rapportée dans la littérature est comprise entre 2 et 5 nanomètres.¹³⁷ Plusieurs essais ont été faits pour mesurer expérimentalement l'épaisseur de la couche passive formée par les traitements d'oxydations appliqués aux électrocatalyseurs PdCo, particulièrement par des mesures d'impédance électrochimiques. Mais la couche formée sur le cobalt n'a pas été assez épaisse ou homogène pour donner une mesure reproductible. D'autres méthodes envisagées pour mesurer la couche d'oxyde formée directement sur les dépôts ont été l'ellipsométrie et la spectroscopie de photoélectrons XPS. Néanmoins, pour donner la priorité à d'autres aspects de ce projet nous n'avons pas approfondi ces pistes.

IV.4.3 Stabilité du support en carbone vitreux pendant les traitements d'oxydation

L'effet des traitements d'oxydation sur l'activité catalytique du support conducteur de carbone vitreux où les dépôts de PdCo sont placés a été également évalué. Idéalement, le support conducteur doit rester inactif vis-à-vis l'ORR. La Figure IV.24 présente la voltamétrie cyclique du carbone vitreux avant et après le traitement d'oxydation B dans une solution d' H_2SO_4 bullé à l'oxygène ou à l'argon. Le traitement d'oxydation a un effet clair sur le courant capacitif du carbone vitreux car le courant global de l'échantillon en absence d'oxygène a été multiplié par 10 après le traitement d'oxydation. De plus, une légère activation pour l'ORR est mise en évidence après le traitement d'oxydation pour des potentiels inférieurs à 0,5 V vs RHE. En comparant l'ordre de grandeur du courant qu'une telle activation provoque sur le carbone vitreux (environ $0,8 \cdot 10^{-5}$ A/cm²) nous avons pu conclure que cet effet était négligeable comparé aux valeurs de I_{ORR} attendues sur les dépôts PdCo (environ $2 \cdot 10^{-4}$ A/cm²). De plus, comme exposé dans le chapitre de modélisation, lors de la mesure en mode Pumped-MD/SC, le flux d'oxygène est largement concentré sur le dépôt et peu d'oxygène diffuse à la surface du support en carbone vitreux.

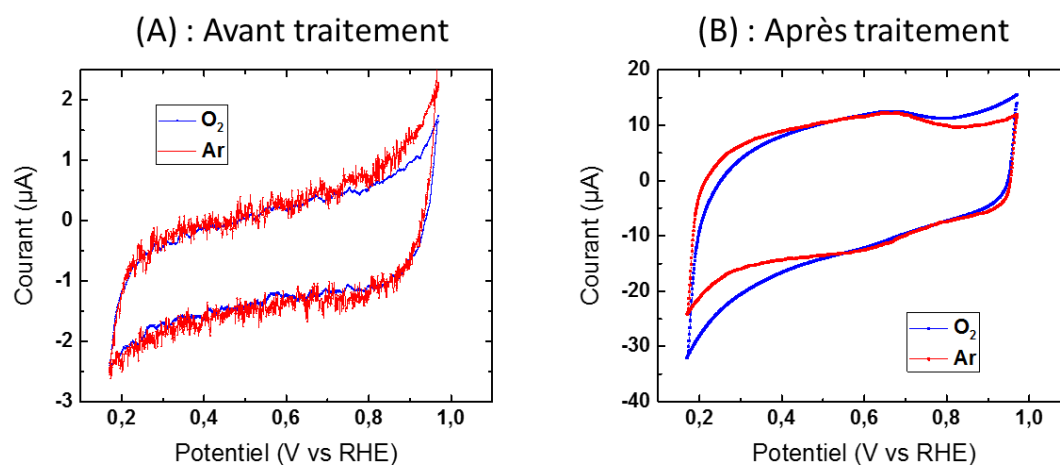


Figure IV.24 : Voltamétrie cyclique d'une électrode de carbone vitreux avant (A) et après (B) le traitement d'oxydation B, dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon (Rouge) ou à l'oxygène (Bleu).

D'autres supports conducteurs ont été testés, notamment du titane, du zinc ou encore du SnO_2 dopé au fluor sur verre (FTO). Ils ne répondaient pas à l'ensemble des critères nécessaires (pas d'activité vis à vis de l'ORR avant et après oxydation, une surface plane même après le traitement thermique, pas d'activation après le traitement thermique ou d'oxydation). Nous avons donc utilisé le carbone vitreux comme support pour tous les électrocatalyseurs étudiés.

IV.4.4 Caractérisation par EDS des électrocatalyseurs PdCo^{Ox}

La composition chimique des électrocatalyseurs PdCo a été quantifiée par EDS immédiatement après la synthèse et 2 mois après, dans le but de déterminer si la formation spontanée d'une couche passive en surface était possible à l'air. Aucune différence n'a été notée, le temps de conservation des échantillons n'est donc pas important. Par contre, une quantité significative d'oxygène a été quantifiée par EDS dans la composition des échantillons après les traitements d'oxydation électrochimique. Le Tableau IV.7 présente la proportion relative de palladium, cobalt et oxygène présents dans les échantillons $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ et $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{Ox}}$:

Traitement	<Pd>	<Co>	<O>
Non traité	80	20	0
A	76	18	6
B	68	17	15
C	52	15	33
D	61	16	23
E	78	16	6

Tableau IV.7 : Quantification par EDS de la composition chimique relative des échantillons après le traitement d'oxydation en pourcentages pour le palladium, le cobalt et l'oxygène.

Il est intéressant de remarquer ici que si la présence d'oxygène n'est pas considérée, c'est-à-dire qu'en ne calculant la proportion relative que de Pd et Co, nous retrouvons bien les compositions relatives initiales. Ces proportions sont recalculées et présentées au Tableau IV.8.

Traitement	<Pd>	<Co>
A	81	19
B	80	20
C	77	23
D	80	20
E	83	17

Tableau IV.8 : Quantification par EDS de la composition chimique relative des échantillons de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ après le traitement d'oxydation en pourcentages pour le palladium et le cobalt.

Nous pouvons également voir le profil de répartition des éléments sur les différents dépôts $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ grâce à la cartographie EDS (voir Figure IV.25). Il faut ici relever le contraste entre le fond de carbone vitreux et le dépôt oxydé. Un exemple d'échantillon non oxydé est donné en premier à titre de comparaison.

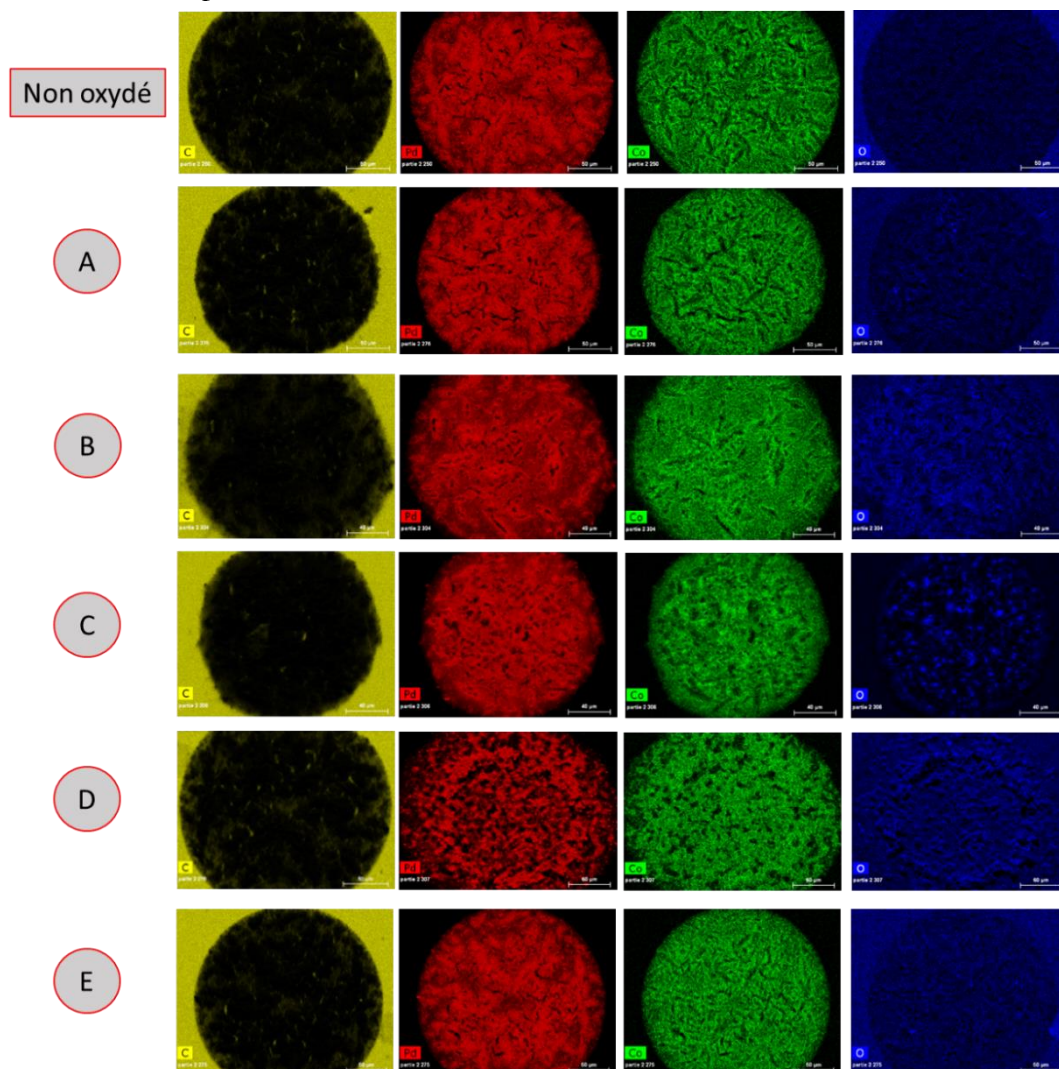


Figure IV.25 : Cartographies EDS type des éléments Pd, Co, O et C pour des échantillons $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ avec et sans traitement d'oxydation.

IV.5 Taux de collection : activité et stabilité des mélanges $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{Ox}}$ oxydés

Le même type d'étude d'activité et de stabilité déjà présenté pour le $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ non oxydé (section IV.3.4) est également appliqué ici aux échantillons $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{Ox}}$ oxydés. Deux quantifications consécutives par SECM de l'activité électrocatalytique du $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{Ox}}$ permettent d'évaluer la perte d'activité due à la dégradation de l'électrocatalyseur pendant l'ORR en milieu acide. La composition chimique des échantillons $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{Ox}}$ avant et après l'exposition à l'ORR en milieu acide pendant l'expérience SECM est également quantifiée par EDS.

IV.5.1 Pd₈₀Co₂₀^{Ox}A

La quantification de l'activité catalytique par SECM en mode Pumped-MD/SC est présentée ici pour l'échantillon Pd₈₀Co₂₀^{Ox}A qui a été préparé suivant le traitement d'oxydation électrochimique A (section II.2.3) : 1h d'immersion dans une solution tampon de KOH et KHCO₃ ajustée à pH 10 sous bullage d'oxygène à $E = 0,44$ V vs NHE. Les paramètres expérimentaux pour cette expérience sont donnés au Tableau IV.9.

r_0 (μm)	r_1 (μm)	Fl (μL/h)	d1 (μm)
110	10	33	50

Tableau IV.9 : Paramètres de l'expérience présentée pour l'échantillon mono-composition Pd₈₀Co₂₀^{Ox}A.

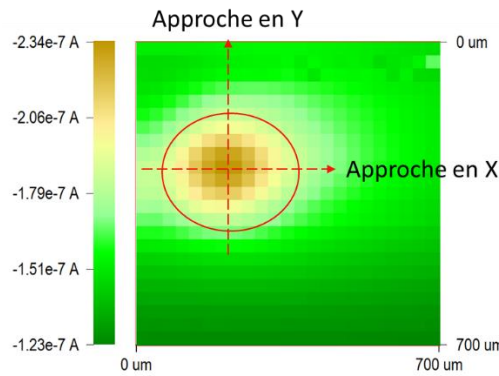


Figure IV.26 : Image SECM d'un échantillon comportant 4 dépôts identiques Pd₈₀Co₂₀^{Ox}A à $E=0,6$ V vs RHE dans H₂SO₄ à 0,5 M bullé à l'argon avec les paramètres Pumped-MD/SC du Tableau IV.9.

La Figure IV.27 présente un exemple des voltamétries cycliques intermédiaires aux quantifications d'activité à chaque potentiel par chronoampérométrie en mode Pumped-MD/SC sur cet échantillon, ainsi qu'une de ces chronoampérométries (O₂ OFF) – (O₂ ON) – (O₂ OFF) à 0,4 V vs RHE. Le courant de réduction d'oxygène expérimental (I_{ORR}^{Exp} , Figure IV.28 (A)) doit être normalisé par le courant limite de convection/diffusion (I_{ORR}^{FEM1}) pour calculer le taux de collection (Figure IV.28 (B)). I_{ORR}^{FEM} est calculé à partir de la modélisation COMSOL décrite au chapitre III de cette thèse en utilisant le modèle 2.2 adapté à la configuration expérimentale décrite au Tableau IV.9. $I_{ORR}^{FEM} = -137$ nA (Tableau III.15). Le potentiel minimal nécessaire pour déclencher l'ORR sur la Figure IV.28 (A) est de 0,67 V vs RHE, ce qui est plus élevé que la surtension initiale de l'échantillon Pd₈₀Co₂₀ non oxydé (0,75 V), mais qui reste constant pour la deuxième quantification effectuée directement après celle-ci (Figure IV.28). De plus, l'écart entre les deux quantifications successives présentées à la Figure IV.28 (A) est nul dans tout l'intervalle de potentiels étudiés. Cela semble indiquer que la stabilité de l'échantillon oxydé pendant l'ORR en milieu acide est nettement

supérieure à celle de l'échantillon non-oxydé. Par contre, le plateau du courant limite de convection/diffusion d'ORR expérimental n'est pas bien défini à la Figure IV.28, mais atteint un courant de -212 nA lors de la première quantification par SECM à un potentiel de 0,27 V vs RHE. Le taux de collection maximal est alors de 154% pour la première quantification et de 150% pour la deuxième (Figure IV.28 (B)). Cette collection supérieure à la valeur maximale calculée par les simulations pour l'ORR semble indiquer la réduction simultanée d'une partie de la couche passive électrogénérée aux mêmes potentiels que l'ORR a lieu. Probablement, une transition entre les oxydes de Co^{3+} initialement formés à la couche passive vers les oxydes de Co^{2+} est responsable de l'excès de courant de réduction collecté.

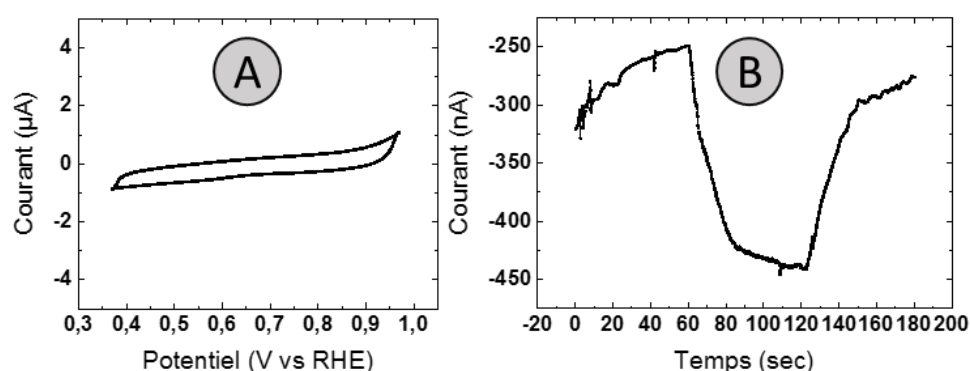


Figure IV.27 : (A) Courbe de voltamétrie cyclique de l'échantillon $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{Ox}}$ dans H_2SO_4 à 0,5M bullé à l'argon, $v = 0,1 \text{ V/s}$ (B) Chronoampérométrie OFF/ON/OFF dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon à $E = 0,4 \text{ V vs RHE}$. Paramètres Pumped-MD/SC du Tableau IV.9.

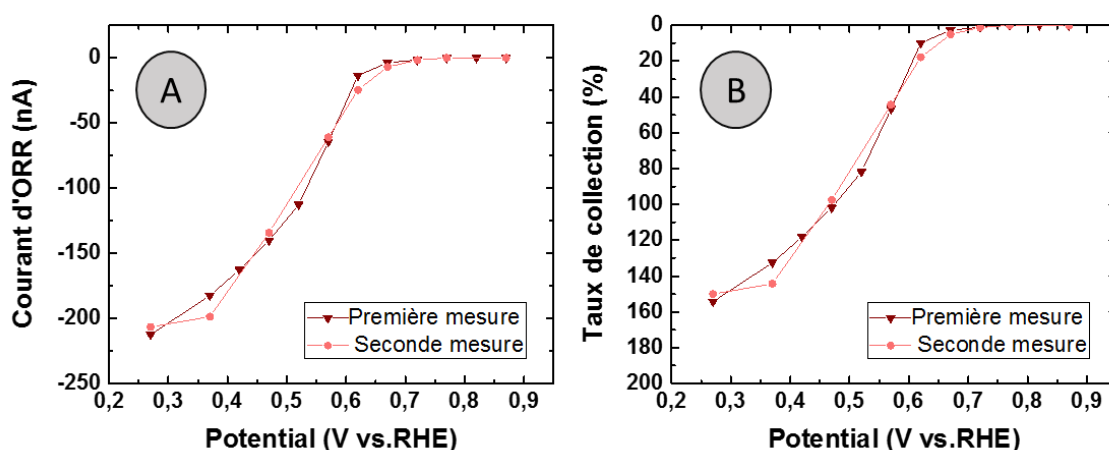


Figure IV.28 : Deux quantifications successives par SECM en mode Pumped-MD/SC de l'activité catalytique d'un dépôt de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{Ox}}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon. (A) courant ORR expérimental et (B) taux de collection vis-à-vis de l'ORR.

Pour pouvoir corréler l'activité catalytique et la stabilité des dépôts $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{Ox}}$, la composition chimique de l'échantillon avant et après l'exposition à l'ORR en milieu acide pendant l'expérience SECM est quantifiée par EDS. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.10. Une perte de

cobalt par dissolution significative est encore observée dans le dépôt oxydé, mais bien inférieure à celle de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ non-oxydé : il reste en moyenne 13,5 % de cobalt contre 19 % initialement présent. Une perte significative en O est aussi observée par EDS, ce qui corrobore la réduction d'une partie de la couche passive pendant l'ORR. En conclusion, le mélange $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{OxA}}$ donne une surtension d'activation initiale vis à vis de l'ORR plus élevée que le mélange non oxydé $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ (+ 80 mV). Mais en comparant les deuxièmes quantifications c'est le mélange $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{OxA}}$ qui montre une surtension d'activation plus faible pour l'ORR (- 40 mV) car le mélange se détériore moins rapidement et conserve ses propriétés électrocatalytiques au cours de son utilisation plus longtemps.

	<Pd>	<Co>	Perte en cobalt (%)
Avant exposition à l'ORR	81	19	/
Après exposition à l'ORR	86,5	13,5	29%

Tableau IV.10 : Composition du dépôt $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{OxA}}$ avant et après la manipulation en SECM et l'exposition à l'ORR mesuré par EDS.

IV.5.2 $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{OxB}}$

La quantification de l'activité catalytique par SECM en mode Pumped-MD/SC est présenté ici pour l'échantillon de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{OxB}}$ ayant subi le protocole d'oxydation du traitement B (section II.2.3): 1h d'immersion dans une solution tampon de KOH et KHCO_3 ajustée à pH 11 sous bullage d'oxygène à $E = 0,38 \text{ V}$ vs NHE. Les paramètres pour cette expérience sont donnés au Tableau IV.11.

$r_0 (\mu\text{m})$	$r_1 (\mu\text{m})$	FI ($\mu\text{L/h}$)	d1 (μm)
110	9,5	33	50

Tableau IV.11: Paramètres de l'expérience présentée pour l'échantillon mono-composition $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{OxB}}$.

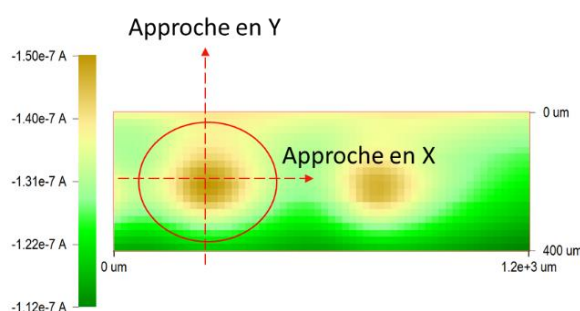


Figure IV.29 : Image SECM d'un échantillon comportant 4 dépôts identiques $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{OxB}}$ à $E=0,6 \text{ V}$ vs RHE dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon avec les paramètres Pumped-MD/SC du Tableau IV.11.

La Figure IV.30 présente un exemple des voltamétries cycliques intermédiaires aux quantifications d'activité à chaque potentiel par chronoampérométrie en mode Pumped-MD/SC sur cet échantillon, ainsi qu'une de ces chronoampérométries (O_2 OFF) – (O_2 ON) – (O_2 OFF) à 0,4 V vs RHE. Le courant de réduction d'oxygène expérimental (I_{ORR}^{Exp} , Figure IV.31(A)) est normalisé par le courant limite de convection/diffusion (I_{ORR}^{FEM1}) pour calculer le taux de collection (Figure IV.31 (B)). I_{ORR}^{FEM} est calculé comme précédemment en utilisant le modèle 2.2 adapté à la configuration expérimentale décrite au Tableau IV.11, d'où $I_{ORR}^{FEM} = -130$ nA (Tableau III.15). Le potentiel minimal nécessaire pour déclencher l'ORR sur la Figure IV.31(A) est de 0,57 V vs RHE, ce qui est plus élevé que la surtension initiale de l'échantillon $Pd_{80}Co_{20}$ non oxydé (0,75 V) ou que celle de $Pd_{80}Co_{20}^{Ox^A}$ (0,67 V). De même que pour le traitement A, cette surtension minimale d'activation reste constante pour la deuxième quantification effectuée (Figure IV.31). De plus, l'écart entre les deux quantifications successives présentées à la Figure IV.31 (A) est très faible dans tout l'intervalle de potentiels étudiés : le courant d'ORR semble même augmenter faiblement à la seconde mesure (entre 1 et 2 nA). Cela semble indiquer que la stabilité de l'échantillon oxydé pendant l'ORR en milieu acide est nettement supérieure à celle de l'échantillon non-oxydé. Le plateau du courant limite de convection/diffusion d'ORR expérimental n'est pas bien défini à la Figure IV.31, mais atteint un courant de -143 nA lors de la première quantification par SECM à un potentiel de 0,27 V vs RHE. Le taux de collection maximal est alors de 110% pour la première quantification et de 104% pour la deuxième (Figure IV.31 (B)). Le taux de collection est cette fois peu supérieure à 100 %. La transition entre les oxydes de Co^{3+} initialement formés par le traitement d'oxydation B vers les oxydes de Co^{2+} est moins importante. Cela peut être dû à une quantité l'oxyde électrogénéré inférieure, ou à une structure différente de la couche d'oxyde favorable à la stabilité des oxydes Co^{3+} .

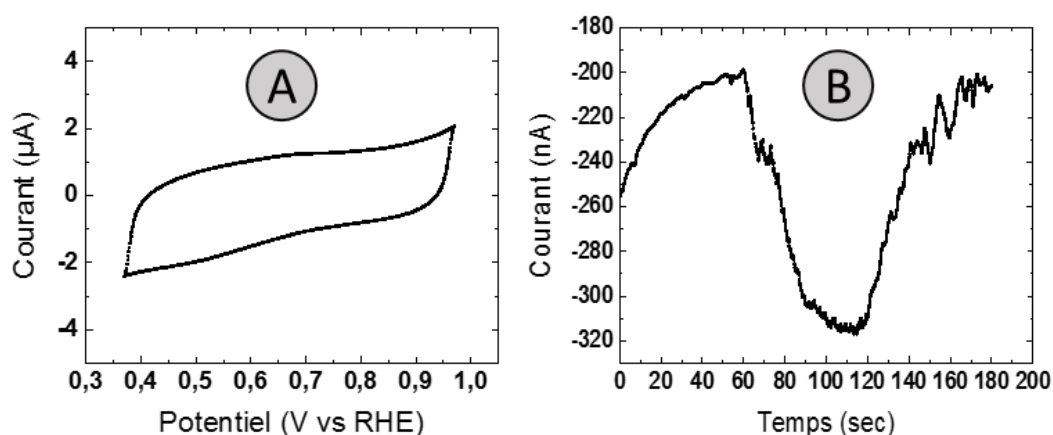


Figure IV.30 : (A) Courbe de voltamétrie cyclique de l'échantillon $Pd_{80}Co_{20}^{Ox^B}$ dans H_2SO_4 à 0,5M bullé à l'argon, $v = 0,1$ V/s (B) Chronoampérométrie OFF/ON/OFF dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon à $E = 0,4$ V vs RHE. Paramètres Pumped-MD/SC du Tableau IV.11.

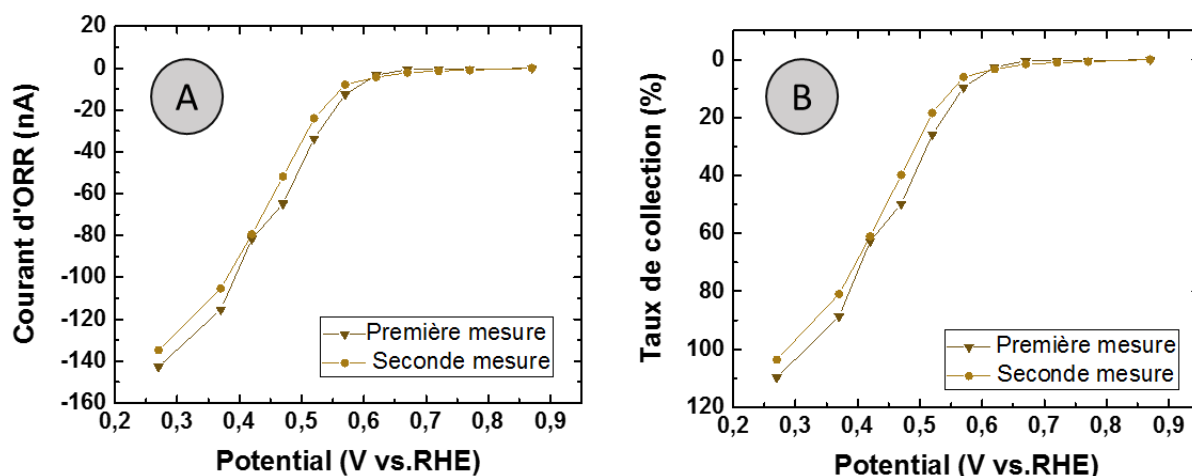


Figure IV.31 : Deux quantifications successives par SECM en mode Pumped-MD/SC de l'activité catalytique d'un dépôt de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}\text{O}_{\text{xB}}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon. (A) courant ORR expérimental et (B) taux de collection vis-à-vis de l'ORR.

Les résultats de l'étude EDS de la composition chimique de l'échantillon avant et après l'exposition à l'ORR en milieu acide sont présentés dans le Tableau IV.12. Une perte significative de cobalt par dissolution est encore observée dans le dépôt oxydé, toujours inférieure à celle du $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ non-oxydé : il reste en moyenne 14 % de cobalt contre 20 % initialement, soit une perte de 30 % similaire à celle observée pour le traitement A. Une perte significative en O est aussi observée par EDS.

	<Pd>	<Co>	Perte en cobalt (%)
Avant exposition à l'ORR	80	20	/
Après exposition à l'ORR	86	14	30 %

Tableau IV.12 : Composition du dépôt $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}\text{O}_{\text{xB}}$ avant et après la manipulation en SECM et l'exposition à l'ORR mesuré par EDS.

En conclusion, le mélange $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}\text{O}_{\text{xB}}$ donne une surtension d'activation initiale vis à vis de l'ORR significativement plus élevée que $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ (1^{ère} mesure : + 180 mV ; 2^{ème} mesure : + 60 mV) et plus faible que le mélange après le traitement A. Il se détériore moins rapidement et conserve ses propriétés électrocatalytiques au cours de son utilisation plus longtemps que l'échantillon non oxydé. La dégradation de la couche lors de l'exposition à l'ORR semble au contraire provoquer une légère augmentation du courant d'ORR mesuré de l'ordre du nA : cela peut être lié à une augmentation de l'activité électrocatalytique du mélange ou à une plus grande surface de Pd accessible à l'oxygène.

IV.5.3 Pd₈₀Co₂₀^{OxC}

La quantification de l'activité catalytique par SECM en mode Pumped-MD/SC est présenté ici pour l'échantillon Pd₈₀Co₂₀^{OxC} ayant subi le protocole d'oxydation du traitement C (section II.2.3): 1h d'immersion dans une solution de KOH à 0,2 M de pH 13 sous bullage d'oxygène sans imposer de potentiel au substrat ($E_{OCP} = 0,26$ V vs NHE). Les paramètres pour cette expérience sont donnés au Tableau IV.13:

r_0 (μm)	r_1 (μm)	Fl (μL/h)	d1 (μm)
100	9	33	50

Tableau IV.13: Paramètres de l'expérience présentée pour l'échantillon mono-composition Pd₈₀Co₂₀^{OxC}.

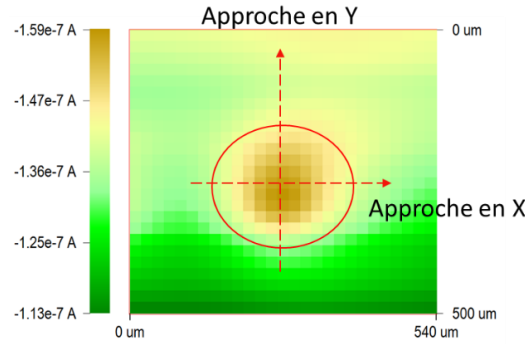


Figure IV.32 : Image SECM d'un échantillon comportant 4 dépôts identiques Pd₈₀Co₂₀^{OxC} à $E=0,6$ V vs RHE dans H₂SO₄ à 0,5 M bullé à l'argon avec les paramètres Pumped-MD/SC du Tableau IV.13.

La Figure IV.33 présente un exemple des voltamétries cycliques intermédiaires aux quantifications d'activité à chaque potentiel par chronoampérométrie en mode Pumped-MD/SC sur cet échantillon, ainsi qu'une de ces chronoampérométries (O₂ OFF) – (O₂ ON) – (O₂ OFF) à 0,4 V vs RHE. Le courant de réduction d'oxygène expérimental (I_{ORR}^{Exp} Figure IV.34 (A)) est normalisé par le courant limite de convection/diffusion (I_{ORR}^{FEM}) pour calculer le taux de collection (Figure IV.34 (B)). I_{ORR}^{FEM} est calculé comme précédemment en utilisant le modèle 2.2 adapté à la configuration expérimentale décrite au Tableau IV.13, d'où $I_{ORR}^{FEM} = -102$ nA (Tableau III.15). Le potentiel minimal nécessaire pour déclencher l'ORR sur la Figure IV.34 (A) est de 0,57 V vs RHE, de même que pour Pd₈₀Co₂₀^{OxB}. Cette surtension minimale d'activation reste constante pour la deuxième quantification effectuée (Figure IV.34). De plus, l'écart entre les deux quantifications successives présentées à la Figure IV.34 (A) est très faible dans tout l'intervalle de potentiels étudiés. De même, la stabilité de l'échantillon oxydé pendant l'ORR en milieu acide est nettement supérieure à celle de l'échantillon non-oxydé. Le plateau du courant limite de convection/diffusion d'ORR expérimental à la Figure IV.34, atteint un courant de -111 nA lors de la première quantification par SECM à un potentiel de 0,27 V vs RHE. Le taux de collection maximal est alors de 108 % pour la première

quantification et de 92 % pour la deuxième (Figure IV.34 (B)). Le taux de collection est cette fois inférieure à 100 %. Cela peut être dû à une structure différente de la couche d'oxyde Co^{3+} formée favorable à la stabilité des oxydes Co^{3+} dans nos conditions d'utilisation.

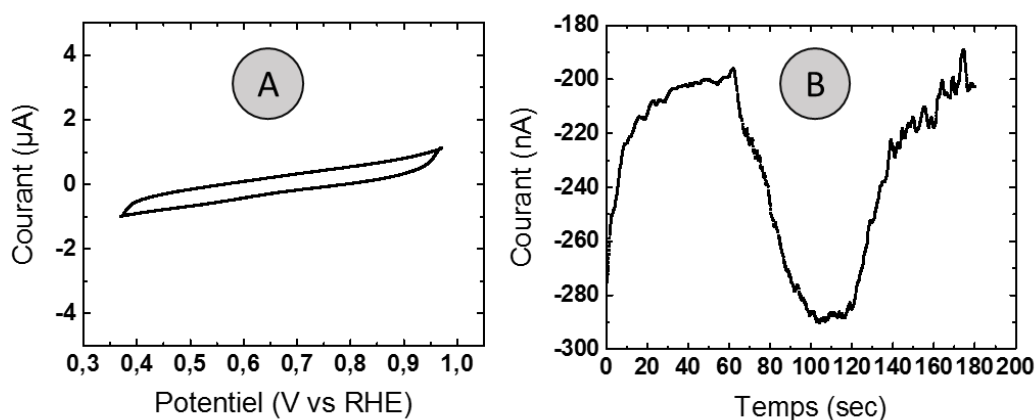


Figure IV.33 : (A) Courbe de voltamétrie cyclique de l'échantillon $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}\text{OxC}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon, $v = 0,1 \text{ V/s}$ (B) Chronoampérométrie OFF/ON/OFF dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon à $E = 0,4 \text{ V vs RHE}$.

Paramètres Pumped-MD/SC du Tableau IV.13.

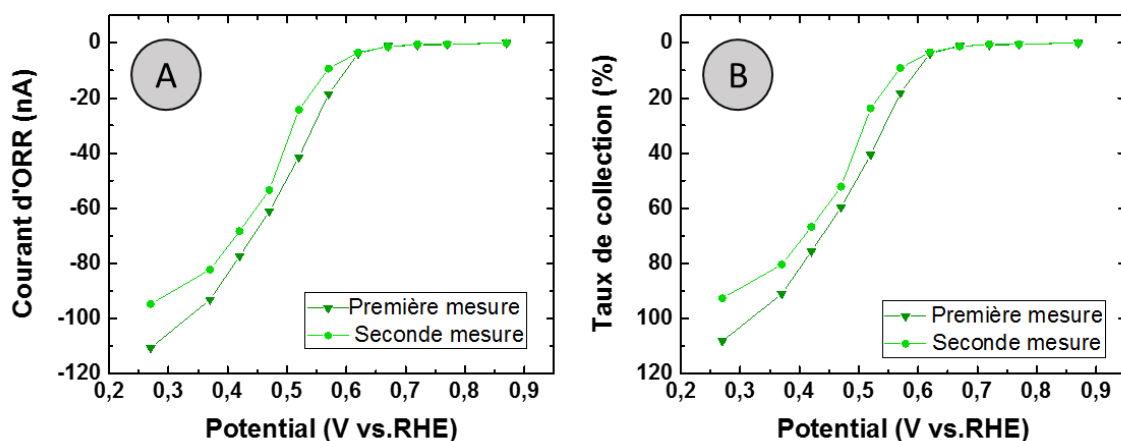


Figure IV.34 : Deux quantifications successives par SECM en mode Pumped-MD/SC de l'activité catalytique d'un dépôt de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}\text{OxC}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon. (A) courant ORR expérimental et (B) taux de collection vis-à-vis de l'ORR.

Les résultats de l'étude EDS de la composition chimique de l'échantillon avant et après l'exposition à l'ORR en milieu acide sont présentés dans le Tableau IV.14. Une perte significative de cobalt par dissolution est encore observée dans le dépôt oxydé, toujours inférieure à celle du $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ non-oxydé : il reste en moyenne 13 % de cobalt contre 23 % initialement, soit une perte de 43 % supérieure à celles observées pour les traitements A et B. Une perte significative en O est également observée par EDS.

	<Pd>	<Co>	Perte en cobalt (%)
Avant exposition à l'ORR	77	23	/
Après exposition à l'ORR	87	13	43 %

Tableau IV.14 : Composition du dépôt $Pd_{80}Co_{20}^{Ox_C}$ avant et après la manipulation en SECM et l'exposition à l'ORR mesuré par EDS.

Pour conclure, le mélange $Pd_{80}Co_{20}^{Ox_C}$ donne une surtension d'activation initiale vis à vis de l'ORR significativement plus élevée que $Pd_{80}Co_{20}$ (1^{ère} mesure : + 180 mV ; 2^{ème} mesure : + 60 mV). Il se détériore moins rapidement que $Pd_{80}Co_{20}$ mais d'avantage que les échantillons ayant subis les traitements A et B. Il conserve aussi ses propriétés électrocatalytiques au cours de son utilisation plus longtemps que le mélange non oxydé.

IV.5.4 $Pd_{80}Co_{20}^{Ox_D}$

La quantification de l'activité catalytique par SECM en mode Pumped-MD/SC est présenté ici pour l'échantillon $Pd_{80}Co_{20}^{Ox_D}$ qui a été préparé suivant le traitement d'oxydation électrochimique D (section II.2.3): 1h d'immersion dans une solution tampon de KOH et $KHCO_3$ ajustée à pH 10 sous bullage d'oxygène à $E = 0,44$ V vs RHE, suivie d'1h d'immersion dans une solution de KOH à 0,2 M de pH 13 sous bullage d'oxygène sans imposer de potentiel au substrat ($E_{OCP} = 0,26$ V vs NHE). Les paramètres pour cette expérience sont donnés au Tableau IV.15:

r_o (μm)	r_1 (μm)	FI (μL/h)	d1 (μm)
150	10,5	33	50

Tableau IV.15 : Paramètres de l'expérience présentée pour l'échantillon mono-composition $Pd_{80}Co_{20}^{Ox_D}$.

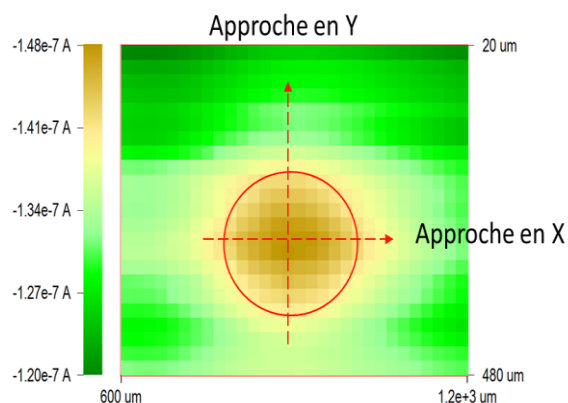


Figure IV.35 : Image SECM d'un échantillon comportant 4 dépôts identiques $Pd_{80}Co_{20}^{Ox_D}$ à $E=0,6$ V vs RHE dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon avec les paramètres Pumped-MD/SC du Tableau IV.15.

La Figure IV.36 présente un exemple des voltamétries cycliques intermédiaires aux quantifications d'activité à chaque potentiel par chronoampérométrie en mode Pumped-MD/SC sur cet échantillon, ainsi qu'une de ces chronoampérométries (O_2 OFF) – (O_2 ON) – (O_2 OFF) à 0,4 V vs RHE. Le courant de réduction d'oxygène expérimental (I_{ORR}^{Exp} , Figure IV.37 (A)) est normalisé par le courant limite de convection/diffusion (I_{ORR}^{FEM}) pour calculer le taux de collection (Figure IV.37(B)). I_{ORR}^{FEM} est calculé comme précédemment en utilisant le modèle 2.2 adapté à la configuration expérimentale décrite au Tableau IV.15, d'où $I_{ORR}^{FEM} = -164$ nA (Tableau III.15). Le potentiel minimal nécessaire pour déclencher l'ORR sur la Figure IV.37 (A) est de 0,57 V vs RHE, de même que pour $Pd_{80}Co_{20}^{Ox B/C}$. Cette surtension minimale d'activation reste constante pour la deuxième quantification effectuée (Figure IV.37). De plus, l'écart entre les deux quantifications successives présentées à la Figure IV.37 (A) est très faible dans tout l'intervalle de potentiels étudiés comme cela a été observé avec le traitement A. De même, la stabilité de l'échantillon oxydé pendant l'ORR en milieu acide est nettement supérieure à celle de l'échantillon non-oxydé. Le plateau du courant limite de convection/diffusion d'ORR expérimental à la Figure IV.37, atteint un courant de -196 nA lors de la première quantification par SECM à un potentiel de 0,27 V vs RHE. Le taux de collection maximal est alors de 120 % pour la première quantification et de 127 % pour la seconde (Figure IV.37 (B)). Le taux de collection est supérieur à 100 %. L'excès de courant est toutefois inférieur à celui obtenu pour l'échantillon $Pd_{80}Co_{20}^{Ox A}$ (154 %) qui a subi le même traitement à pH 10 que le traitement A, mais pas l'immersion dans une solution de KOH à pH=13 (traitement C). Il semble que l'immersion dans la solution de pH 13 stabilise la couche d'oxyde formée. Cependant la surtension minimale d'ORR de l'échantillon s'en trouve augmentée de la même manière que pour l'échantillon $Pd_{80}Co_{20}^{Ox C}$ (0,57 V).

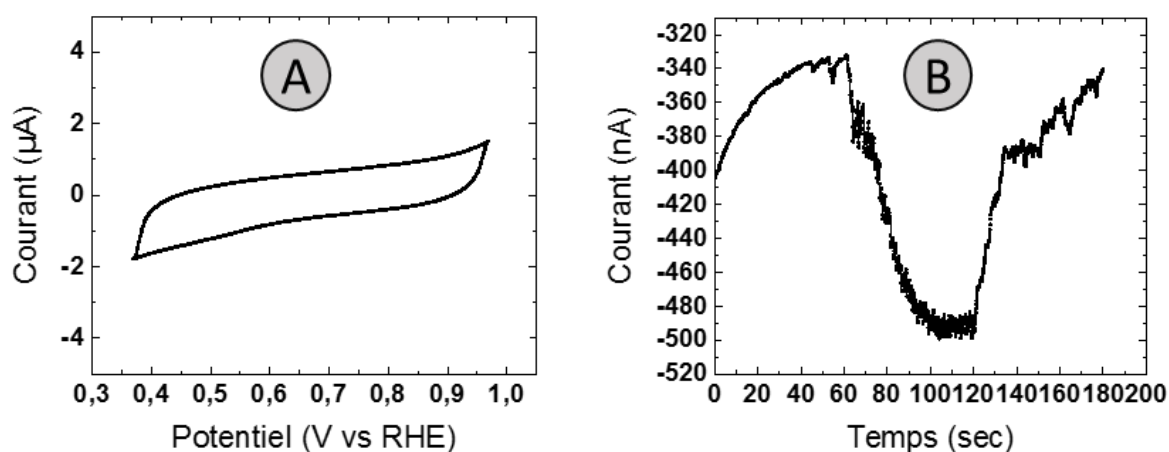


Figure IV.36 : (A) Courbe de voltamétrie cyclique de l'échantillon $Pd_{80}Co_{20}^{OxD}$ dans H_2SO_4 à 0,5M bullé à l'argon, $v = 0,1$ V/s (B) Chronoampérométrie OFF/ON/OFF dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon à $E = 0,4$ V vs RHE. Paramètres Pumped-MD/SC du Tableau IV.15.

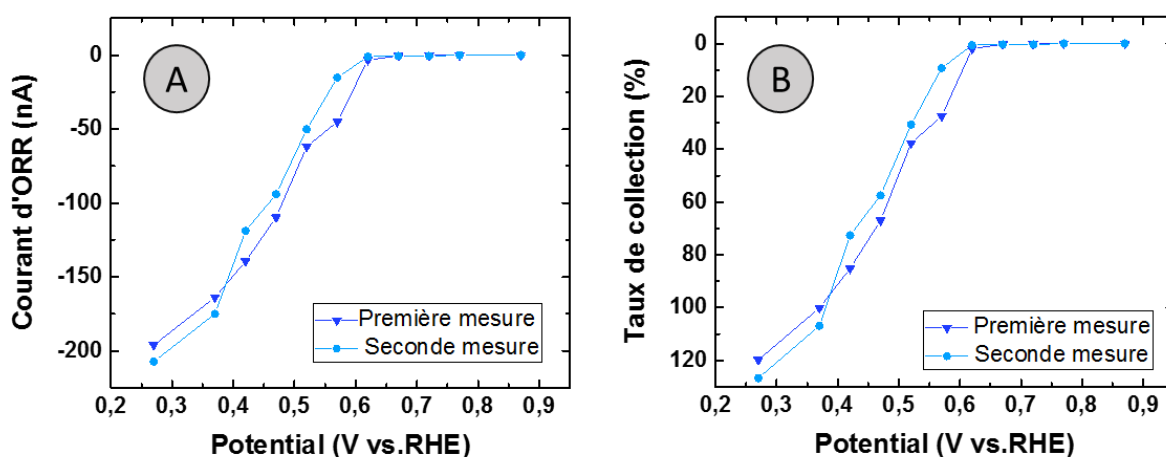


Figure IV.37 : Deux quantifications successives par SECM en mode Pumped-MD/SC de l'activité catalytique d'un dépôt de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}\text{O}_x$ dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon. (A) courant ORR expérimental et (B) taux de collection vis-à-vis de l'ORR.

Les résultats de l'étude EDS de la composition chimique de l'échantillon avant et après l'exposition à l'ORR en milieu acide sont présentés dans le Tableau IV.16. Une perte significative de cobalt par dissolution est encore observée dans le dépôt oxydé, proche de celle du $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ non-oxydé : il reste en moyenne 10 % de cobalt contre 20 % initialement, soit une perte de 50 % ce qui est supérieur à celles observées pour les traitements A, B et C. Une perte significative en O est également observée par EDS.

	<Pd>	<Co>	Perte en cobalt (%)
Avant exposition à l'ORR	80	20	/
Après exposition à l'ORR	90	10	50 %

Tableau IV.16 : Composition du dépôt $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}\text{O}_x$ avant et après la manipulation en SECM et l'exposition à l'ORR mesurée par EDS.

En conclusion, l'ajout du traitement C à la suite du traitement A (soit le traitement D) n'est pas avantageux car il provoque une augmentation de la surtension minimale d'activation (0,57 V) par rapport à un $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ (1^{ère} mesure : + 180 mV ; 2^{ème} mesure : + 60 mV) et supérieur au traitement A seul (+ 100 mV). La perte en cobalt suite aux expositions à l'ORR est similaire à un échantillon non oxydé : 50 % au lieu de 55 %, ce qui représente une amélioration de la stabilité inférieure aux traitements A, B et C. En revanche il conserve la même propriété concernant la stabilité des propriétés électrocatalytiques du matériau : la surtension minimale d'activation est la même pour les deux mesures successives : 0,57 V.

IV.5.5 Pd₈₀Co₂₀^{OxE}

La quantification de l'activité catalytique par SECM en mode Pumped-MD/SC est présentée ici pour l'échantillon Pd₈₀Co₂₀^{OxE} qui a été préparé suivant le traitement d'oxydation électrochimique E (section II.2.3): 1h d'immersion dans une solution tampon de KOH et KHCO₃ ajustée à pH 11 sous bullage d'oxygène à E = 0,38 V vs NHE, suivie d'1h d'immersion dans une solution de KOH à 0,2 M de pH 13 sous bullage d'oxygène sans imposer de potentiel au substrat (E_{OCF} = 0,26 V vs NHE). Les paramètres pour cette expérience sont donnés au Tableau IV.17:

r ₀ (μm)	r ₁ (μm)	FI (μL/h)	d1 (μm)
115	12,5	33	50

Tableau IV.17 : Paramètres de l'expérience présentée pour l'échantillon mono-composition Pd₈₀Co₂₀^{OxE}.

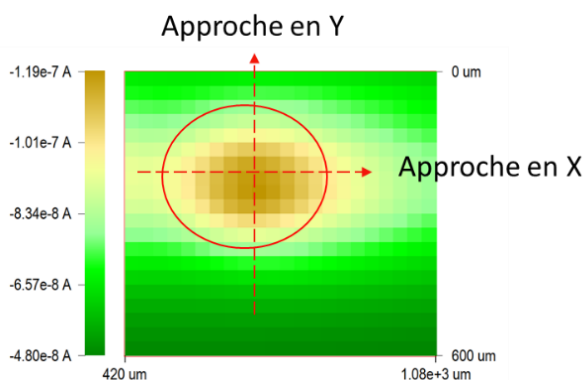


Figure IV.38 : Image SECM d'un échantillon comportant 4 dépôts identiques Pd₈₀Co₂₀^{OxE} à E=0,6 V vs RHE dans H₂SO₄ à 0,5 M bullé à l'argon avec les paramètres Pumped-MD/SC du Tableau IV.17.

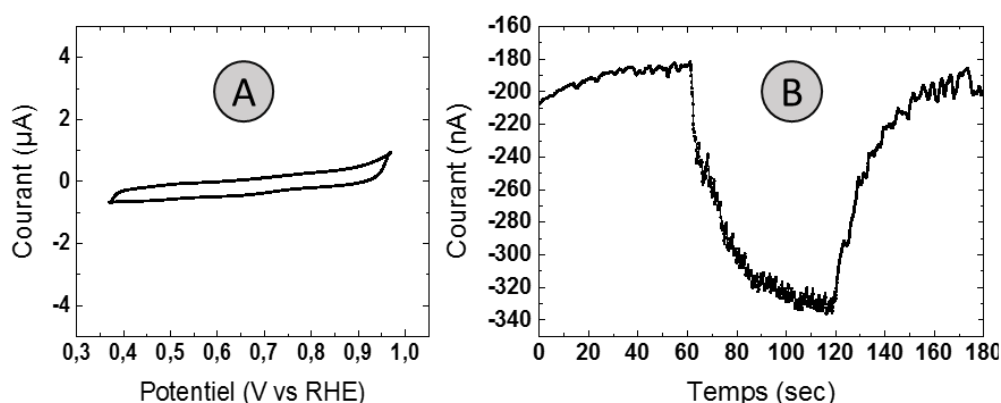


Figure IV.39 : (A) Courbe de voltamétrie cyclique de l'échantillon Pd₈₀Co₂₀^{OxE} dans H₂SO₄ à 0.5M bullé à l'argon, v = 0,1 V/s (B) Chronoampérométrie OFF/ON/OFF dans H₂SO₄ à 0,5 M bullé à l'argon à E = 0,4 V vs RHE. Paramètres Pumped-MD/SC du Tableau IV.17.

La Figure IV.39 présente un exemple des voltamétries cycliques intermédiaires aux quantifications d'activité à chaque potentiel par chronoampérométrie en mode Pumped-MD/SC sur cet échantillon, ainsi qu'une de ces chronoampérométries (O_2 OFF) – (O_2 ON) – (O_2 OFF) à 0,4 V vs RHE. Le courant de réduction d'oxygène expérimental (I_{ORR}^{Exp} , Figure IV.40 (A)) est normalisé par le courant limite de convection/diffusion (I_{ORR}^{FEM}) pour calculer le taux de collection (Figure IV.40 (B)). I_{ORR}^{FEM} est calculé comme précédemment en utilisant le modèle 2.2 adapté à la configuration expérimentale décrite au Tableau IV.17, d'où $I_{ORR}^{FEM} = -169$ nA (Tableau III.15). Le potentiel minimal nécessaire pour déclencher l'ORR sur la Figure IV.40 (A) est de 0,67 V vs RHE, de même que pour $Pd_{80}Co_{20}^{Ox_A}$. Cette surtension minimale d'activation diminue (0,62 V) pour la deuxième quantification effectuée (Figure IV.40). De plus, l'écart entre les deux quantifications successives présentées à la Figure IV.40 (A) est faible dans tout l'intervalle de potentiels étudiés. Le plateau du courant limite de convection/diffusion d'ORR expérimental à la Figure IV.40, atteint un courant de -153 nA lors de la première quantification par SECM à un potentiel de 0,27 V vs RHE. Le taux de collection maximal est alors de 91 % pour la première quantification et de 81 % pour la seconde (Figure IV.40 (B)). Le taux de collection est inférieur à 100 %. Il semble que l'immersion dans la solution de pH 13 stabilise la couche d'oxyde formée par le traitement B lors de l'exposition à l'ORR, ce qui permettra de s'affranchir du courant des réactions de transition Co^{3+}/Co^{2+} lors de l'utilisation en milieu acide. L'activité du mélange a donc augmentée par rapport au traitement B grâce à la deuxième étape (traitement C).

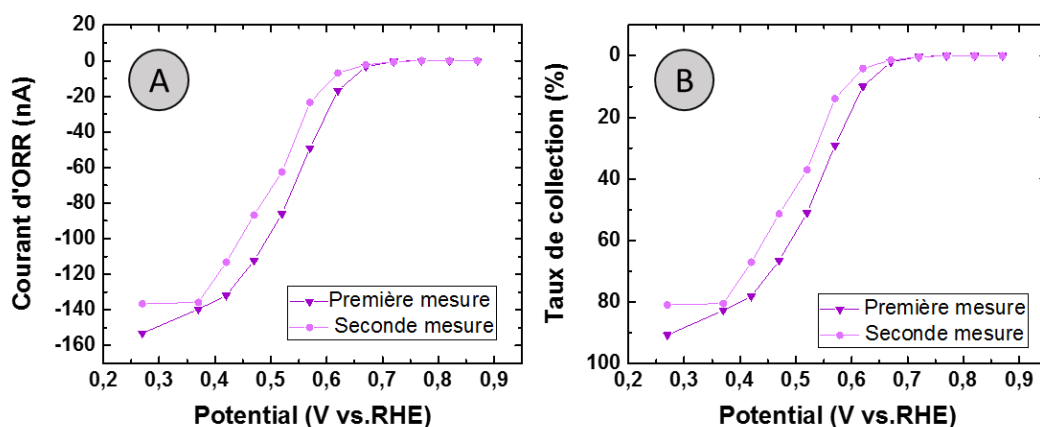


Figure IV.40 : Deux quantifications successives par SECM en mode Pumped-MD/SC de l'activité catalytique d'un dépôt de $Pd_{80}Co_{20}^{Ox_E}$ dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon. (A) courant ORR expérimental et (B) taux de collection vis-à-vis de l'ORR.

Les résultats de l'étude EDS de la composition chimique de l'échantillon avant et après l'exposition à l'ORR en milieu acide sont présentés dans le Tableau IV.18. La perte de cobalt par dissolution est encore observée dans le dépôt oxydé, mais elle a beaucoup diminué : il reste en moyenne 14 % de cobalt contre 17 % initialement, soit une perte de 17 % ce qui représente une stabilité très

supérieure à celles observées pour les autres traitements. Une perte significative en O est également observée par EDS.

	<Pd>	<Co>	Perte en cobalt (%)
Avant exposition à l'ORR	83	17	/
Après exposition à l'ORR	86	14	17 %

Tableau IV.18 : Composition du dépôt $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{Ox}}$ avant et après la manipulation en SECM et l'exposition à l'ORR mesuré par EDS.

En conclusion, l'ajout du traitement C à la suite du traitement B (soit le traitement E) provoque une augmentation de la surtension minimale d'activation par rapport à un $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ (1^{ère} mesure : + 80 mV ; 2^{ème} mesure : + 40 mV) inférieur au traitement B seul (+ 180 mV et + 60 mV respectivement) ce qui est avantageux. La perte en cobalt suite aux expositions à l'ORR est très inférieure à un échantillon non oxydé : 17 % au lieu de 55 %, ce qui représente une amélioration de la stabilité très importante. En revanche la stabilité des propriétés électrocatalytiques du matériau varie avec la composition : la surtension minimale d'activation augmente de 40 mV entre les deux mesures successives.

IV.6 Comparaison de l'effet des différents traitements d'oxydation sur l'activité et la stabilité des mélanges $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ étudiés par SECM et EDS

La Figure IV.41 présente les taux de collection successifs effectués sur l'ensemble des échantillons. Les valeurs de taux de collection supérieures à 100 % obtenues semblent indiquer un autre phénomène lors de la réduction de l'oxygène : une transition de l'oxyde de Co^{3+} formé vers une forme oxydée Co^{2+} voire une dégradation totale de l'oxyde vers Co peut être envisagée lors de l'utilisation en milieu acide ce qui expliquerait le taux de collection supérieur à 100 % par le fait que l'on ne considère pas que le courant de l'ORR mais aussi le courant de cette transition $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}/\text{Co}$. Dans ce cas le traitement C semble favoriser un oxyde Co^{3+} plus stable. Cela peut expliquer pourquoi les échantillons D et E, bien que traités tout d'abord respectivement avec les traitements A et B, ne présente pas le même comportement : la seconde oxydation dans KOH favorise la formation d'un oxyde de Co plus stable. Nous observons que les traitements comportant l'étape d'oxydation à pH=10 (A et D) présentent en taux de collection significativement supérieur à 100 % (154 % et 120 % respectivement lors de la première mesure). En revanche les traitements en pH=11 et pH = 13 (traitements B et C) semblent former une couche plus stable ce qui limite l'excès du taux de collection (109 % et 108 % respectivement lors de la première mesure). Le traitement E (traitement B suivi du traitement C) présente une couche d'oxyde de stabilité très élevée : son taux de collection est similaire à celui de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ (91 %).

Au niveau de l'activité électrocatalytique les traitements d'oxydation provoquent tous une augmentation de la surtension minimale d'activation par rapport à $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$. Le traitement A est plus favorable que le traitement B avec une surtension plus faible de 100 mV. L'ajout du traitement C dégrade l'activité électrocatalytique de l'échantillon D par rapport au traitement A. Cependant l'ajout du traitement C à la suite du traitement B (traitement E) nous a permis d'obtenir une surtension équivalente au traitement A seul.

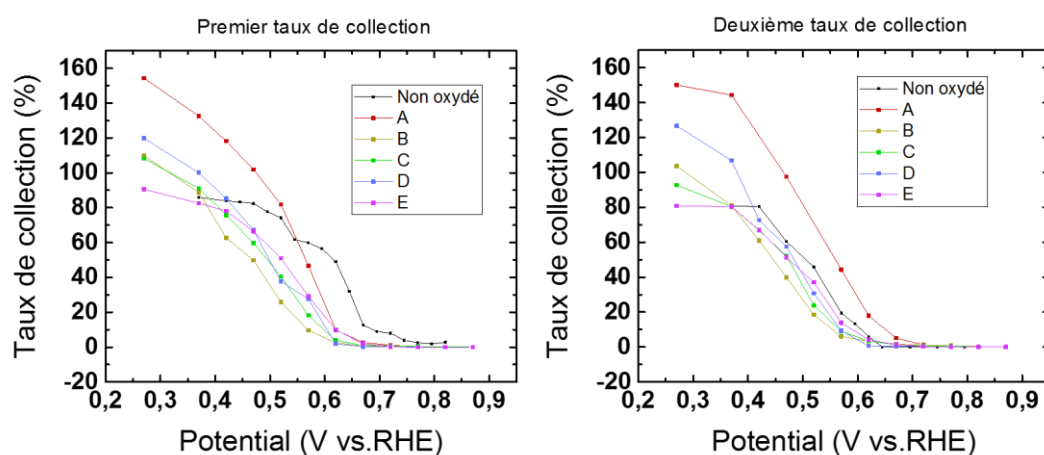


Figure IV.41 : Courbes de taux de collection successifs mesurés par SECM en mode Pumped-MD/SC des dépôts de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ avec et sans traitements dans H_2SO_4 à 0,5 M bullé à l'argon (première mesure à gauche, seconde mesure à droite).

Des tableaux résumant les surtensions d'activation, les taux de collection maximum et la perte finale en cobalt pour chaque traitement sont présentés (respectivement Tableau IV.19 et Tableau IV.20).

Traitement	Mesure de taux de	Surtension	Taux de collection
Non oxydé	1ère	0,75	90
	2cd	0,63	81
A	1ère	0,67	154
	2cd	0,67	150
B	1ère	0,57	109
	2cd	0,57	104
C	1ère	0,57	108
	2cd	0,57	93
D	1ère	0,57	120
	2cd	0,57	127
E	1ère	0,67	91
	2cd	0,62	81

Tableau IV.19 : Tableau de comparaison des surtensions d'activation et taux de collection maximum pour chaque échantillon lors de la première (fond vert) et de la seconde (fond rouge) mesure effectuées.

Les traitements C et D ne permettent pas d'augmenter significativement la stabilité du cobalt dans le mélange (perte de 43 % et 50 % respectivement). Les échantillons ayant subis les traitements A, B et E présentent une forte baisse de la dissolution du cobalt lors de l'exposition à l'ORR en milieu

acide. La perte initiale en cobalt de 55% pour $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ se trouve réduite à une perte de seulement 17 % dans le meilleur cas : $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{OxE}}$.

Concernant l'activité vis-à-vis de l'ORR les traitements A et E semblent les plus avantageux car ils entraînent une augmentation de la surtension minimale de réduction de 80 mV comparé à $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$. Les traitements B, C et D entraînent une augmentation de 180mV.

L'oxydation surfacique sélective permet bien de conserver une surtension d'activation relativement faible et d'obtenir des taux de collections élevés. De plus le mélange est moins exposé à la dissolution du cobalt. L'oxyde formé provoque une augmentation de la stabilité du mélange dans les conditions d'utilisation décrites ici (Tableau IV.20) : après deux expositions consécutives à l'ORR un échantillon non oxydé perd 55 % de cobalt contre 17 % pour $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}^{\text{OxE}}$. La surtension d'activation supplémentaire de cet échantillon relativement faible (80 mV) et la forte augmentation de stabilité limitant la perte en cobalt à 17 % en fait le traitement le plus intéressant envisagé dans ce projet.

Traitement	Perte en cobalt après exposition à l'ORR (%)
Non oxydé	55
A	29
B	30
C	43
D	50
E	17

Tableau IV.20 : Tableaux de comparaison de la composition relative en cobalt des échantillons avec ou sans traitement d'oxydation avant et après utilisation en SECM et exposition à l'ORR.

Chapitre V :

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

V.1 Conclusions générales

La principale réalisation de cette thèse est d'avoir pu combiner les résultats expérimentaux et les simulations basées sur la méthode des éléments finis pour valider et pouvoir tirer des conclusions pertinentes des données obtenues dans le cadre de l'application du mode Pumped-MD/SC de la SECM aux études d'électrocatalyseurs. Par exemple, nous n'aurions pas pu identifier les réactions de réduction secondaire dues à la réduction partielle des oxydes formés dans la couche passive de cobalt, sans la normalisation du courant expérimental obtenu par le courant simulé. Les valeurs du taux de collection ainsi obtenues ont (dans certains cas) largement dépassé 100% (120-150%). Mais cela ne s'est pas produit dans le cas de l'échantillon $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ non oxydé (90%).

✓ Comparaison des modes SECM et avantages du mode Pumped-MD/SC

Le Tableau V.1 présente les avantages et limitations des modes de la SECM déjà utilisés pour l'étude des réactions électrocatalytiques (feedback, TG/SC et MD/SC), mais il montre également la nouvelle application du mode Pumped-MD/SC dans ce domaine. Les limitations majeures à l'utilisation de la SECM dans l'étude de tous les types de réactions électrocatalytiques sont : *i)* le mode feedback repose sur la boucle de retro-alimentation d'un médiateur redox en solution, qui correspond à une espèce redox ajoutée en solution (si l'espèce électroactive d'intérêt n'est pas un couple redox réversible) et dont la présence peut altérer les propriétés catalytiques des catalyseurs étudiés, *ii)* le mode TG/SC repose sur la génération d'une espèce électroactive de façon sélective à l'UME et ne permet pas d'étudier des espèces non générables électrochimiquement et *iii)* le mode MD/SC convient uniquement aux espèces électroactives neutres qui sont solubles dans deux phases liquides non miscibles.

L'utilisation de la SECM en mode Pumped-MD/SC pour l'étude des réactions électrocatalytiques permet de surmonter ces limites car ce mode présente l'avantage d'être utilisable pour étudier une très large variété d'espèces qu'elles soient ou non électrogénérables et chargées ou non (principales limitations des modes TG/SC et MD/SC) et ne repose pas sur la boucle de retro-alimentation d'un médiateur redox en solution. En plus, le débit imposé à la micropipette par le pousse-seringue produit un flux convectif qui permet de travailler à distance substrat-micropipette importante, l'effet de cette distance étant faible comparé aux méthodes impliquant des flux diffusifs.

Mode d'utilisation de la SECM	Avantages	Limitations
Feedback	Permet l'étude de la cinétique des réactions, très sensible grâce à la boucle de rétrodiffusion.	Nécessité de travailler à d faible. Nécessité d'utiliser un médiateur redox en solution. Effet de la topographie de surface qui peut provoquer des artefacts.
TG/SC	Etablissement d'un état stationnaire rapide à la sonde (propriété des UMEs). Haut taux de collections à d faible : très bien pour des mesures cinétiques.	Limité à des espèces électrogénérables. Forte dépendance en d , nécessité de travailler à d faible pour avoir un taux de collection élevé. Relargage-redéposition du métal de l'UME
MD/SC	Etude d'espèces non électrogénérables	Nécessité de travailler à d faible, ce qui est un problème vu la fragilité de la micropipette. Limité à des espèces solubles dans les deux solvants immiscibles.
Pumped-MD/SC	Etude d'espèces électrogénérables ou non et chargées ou non. Transport convectif. Limitation en d moindre.	Positionnement de la micropipette (à cause de sa fragilité). Modélisation de l'effet du profil interne des micropipettes.

Tableau V.1 : Comparaisons des avantages et des limitations de différents modes d'utilisation de la SECM.

✓ Modélisation et étude du mode Pumped-MD/SC

Nous avons étudié, pour la première fois, l'effet des différents paramètres expérimentaux pour le mode Pumped-MD/SC de la SECM appliqué à l'ORR (distance micropipette-substrat, diamètre de la micropipette, débit de solution injectée et taille du dépôt) en confrontant des expériences sur un électrocatalyseur modèle Hg-Au avec des simulations numériques utilisant la méthode des éléments finis.

Plusieurs hypothèses ont été considérées pour effectuer les simulations dans cette thèse, notamment la considération de la micropipette comme un long canal microfluidique ou non a eu un grand impact sur les résultats des simulations. L'écoulement laminaire dans un canal microfluidique pur se fait sans turbulences. Par contre, si nous considérons des turbulences comme pour le modèle 2, la vitesse en sortie de la micropipette est significativement plus faible. Finalement, le modèle 2 a été retenu en considérant la géométrie interne de la micropipette et en soustrayant la contribution du courant de fond produit par la concentration d'oxygène résiduel en solution (0,1 mM). Le profil de concentration type obtenu avec le Modèle 2 créé pour reproduire les résultats de l'expérience de variation de débit et de distance sur l'échantillon modèle Hg-Au est présenté Figure V.1 ainsi qu'un agrandissement du profil de vitesse en sortie de la micropipette.

Modèle 2 : microfluidique partiel

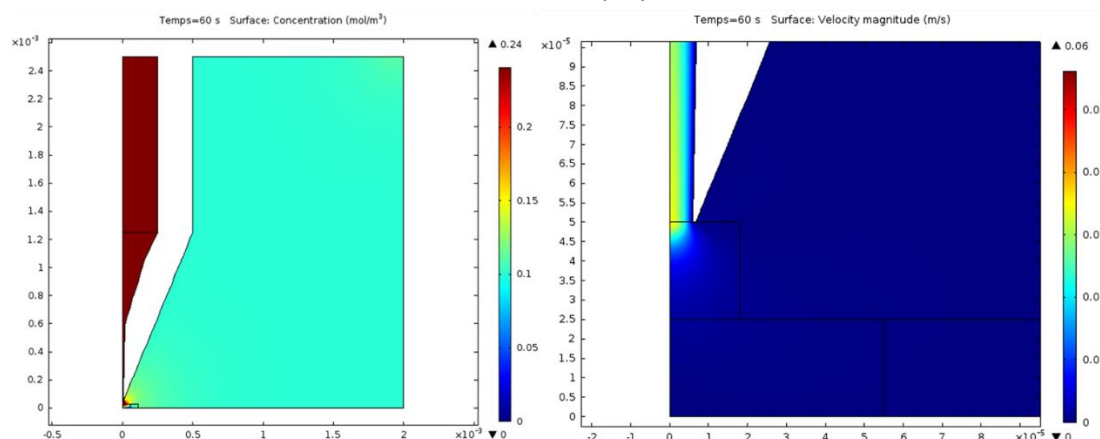


Figure V.1: Profil de concentration et de vitesse (zoom) type du Modèle 2 utilisé pour la modélisation précise des courants maximum de convection/ diffusion.

L'erreur relative entre les valeurs expérimentales et les simulées pour un groupe de 13 expériences sur l'électrocatalyseur modèle Hg-Au est inférieur à 20% et pour les conditions proches de celles utilisées dans la plupart des expériences montrées dans cette thèse ($Fl = 33 \mu\text{L/h}$ et $d = 50 \mu\text{m}$), l'erreur est inférieure à 3 % (Tableau V.2). Ces résultats ont mis en évidence les paramètres importants pour les expériences Pumped-MD/SC. A l'inverse du mode TG/SC, l'effet du diamètre de la sonde (UME ou micropipette) et la distance entre la sonde et le substrat est très faibles aux dimensions considérées. Par contre, le débit de solution injectée et la taille du dépôt étudié sont deux paramètres qui impactent fortement la valeur de courant collecté en mode Pumped-MD/SC. En outre, la modélisation FEM nous a fourni la valeur de courant maximal nécessaire pour normaliser les résultats expérimentaux (I_{ORR}^{FEM}) et calculer les taux de collection pour l'analyse quantitative par SECM de l'activité des électrocatalyseurs $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$.

d(μm)	Fl ($\mu\text{L/h}$)	Erreur relative (%)
50	33	-2
	66	15
	133	15
	265	18
100	17	-11
	33	7
	66	12
	133	10
	265	10
200	33	-2,0
	133	13
	265	15
300	33	19

Tableau V.2 : Erreur relative entre les résultats expérimentaux et les valeurs simulées avec le Modèle 2.2.

✓ Limitations du mode Pumped-MD/SC

Les principaux points faibles de ce mode de la SECM résident dans l'utilisation des micropipettes qui présentent plusieurs inconvénients :

- Les micropipettes ne sont pas produites de manière reproductible d'un jour sur l'autre (principalement en raison des variations de l'humidité et de la température ambiante), les profils internes sont donc variés entre différents groupes de micropipettes. De ce fait, les simulations doivent adapter leur géométrie dans chaque cas, ce qui représente une limitation importante.
- Leur fragilité et la technique d'approche micropipette-substrat utilisée posent des problèmes pratiques fréquents.
- Dans le cas spécifique de l'ORR, nous n'obtenons ni une concentration nulle d'O₂ en solution (cellule électrochimique ouverte), ni que la solution à l'intérieur de la micropipette reste saturée en O₂.

✓ Microfabrication d'échantillons M-Co stables et reproductibles

La méthode de microfabrication des échantillons M-Co a permis le dépôt et la réduction en four tubulaire sous atmosphère contrôlée de précurseurs métalliques afin d'obtenir des dépôts homogènes de Pt:Co et Pd:Co de taille et de compositions variées de manière reproductible. Les particules formant le dépôt de catalyseur PdCo sont des grains de quelques centaines de nanomètres de taille et composées de palladium et de cobalt. La rampe de refroidissement pendant le traitement de réduction en four tubulaire est une étape primordiale : une rampe très lente permet d'obtenir un mélange homogène. Lorsque la rampe est trop rapide des zones de compositions différentes apparaissent, il y a une formation de dendrites dans le dépôt.

✓ Imagerie SECM en mode Pumped-MD/SC d'échantillons multicomposition M-Co (M= Pt ou Pd)

L'activité des échantillons multicomposition (PtCo et PdCo) pour l'ORR ont été étudiés par imagerie SECM en mode Pumped-MD/SC. Nous avons ciblé les mélanges de PdCo de compositions relatives en Cobalt allant de 0 à 60 % (Figure V.2). Les matériaux comportant plus de 60 % (atomiques) de cobalt sont très instables de par la forte dissolution du cobalt en milieu acide. Le matériau présentant la plus haute activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène est le mélange Pd₈₀Co₂₀.

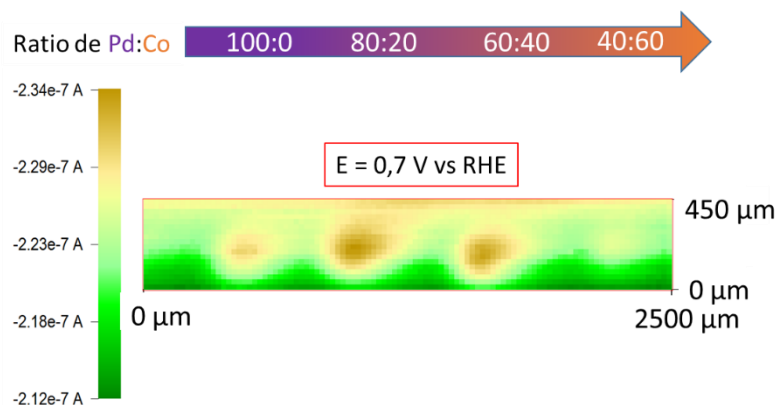


Figure V.2 : Images SECM en mode Pumped-MD/SC d'un échantillon multicomposition de PdCo avec différentes compositions à $E = 0,7 \text{ V vs RHE}$ mesure effectuée dans H_2SO_4 à $0,5 \text{ M}$ avec $v = 125 \mu\text{m/s}$ et un pas de $25 \mu\text{m}/0,2\text{s}$; $r_0 = 11 \mu\text{m}$; $Fl = 70 \mu\text{L}/h$; $d = 30 \mu\text{m}$.

✓ Etude quantitative par SECM en mode Pumped-MD/SC de l'activité électrocatalytique du mélange d'intérêt $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$

Nous avons tout d'abord mesuré l'activité électrocatalytique du mélange $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ non oxydé par l'enregistrement de deux courbes successives de taux de collection en fonction du potentiel pendant l'ORR (Figure V.3). Nous avons mis en évidence sa dégradation lors de l'exposition à l'ORR en milieu acide sulfurique $0,5 \text{ M}$: l'activité électrocatalytique du mélange décroît d'une mesure à l'autre et la composition relative en cobalt diminue de 55% . Deux quantifications consécutives par SECM de l'activité électrocatalytique du $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ permettent d'évaluer la perte d'activité due à la dégradation de l'électrocatalyseur pendant l'ORR en milieu acide, cela devient similaire à un test accéléré de vieillissement. La surtension minimale d'activation est passée de $0,75 \text{ V vs RHE}$ à $0,63 \text{ V vs RHE}$ (écart de 120 mV).

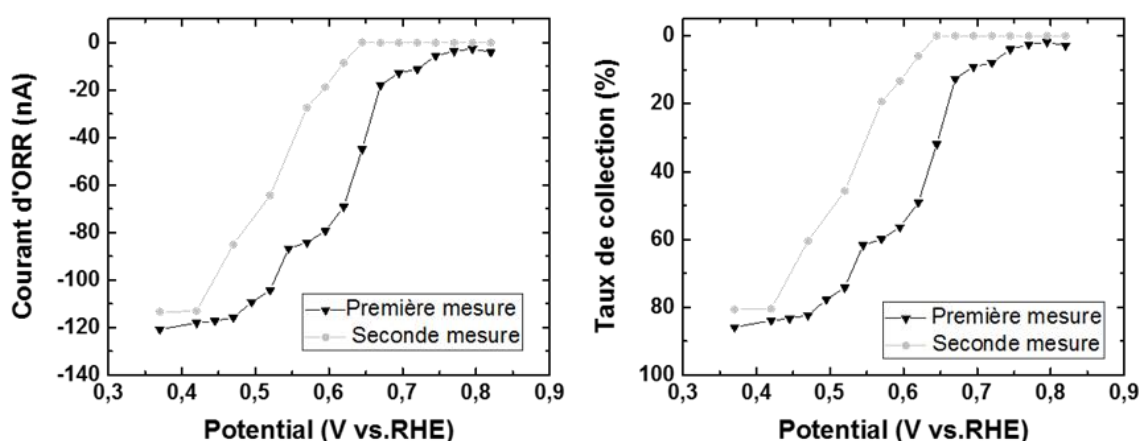


Figure V.3 : Courbes successives du taux de collection vis-à-vis de l'ORR d'un dépôt de $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ non oxydé mesuré par Pumped-MD/SC dans H_2SO_4 à $0,5 \text{ M}$ avec $r_0 = 115 \mu\text{m}$; $r_1 = 11 \mu\text{m}$; $Fl = 33 \mu\text{L}/h$; $d = 50 \mu\text{m}$.

✓ Amélioration de la stabilité de l'électrocatalyseur Pd₈₀Co₂₀ par passivation électrochimique sélective du cobalt

Les films d'oxyde sur les métaux sont très importants pour la protection contre la corrosion et un exemple très important est la formation spontanée d'Al₂O₃ à la surface de l'aluminium. Inspirés par cette méthode de protection, nous avons proposé de réaliser l'oxydation sélective du cobalt à la surface de l'électrocatalyseur pour augmenter la stabilité du mélange PdCo. La formation d'oxyde sélective du cobalt a été mise en évidence par analyse EDS quantitative permettant de quantifier la proportion d'oxygène initialement électrogénérée dans le mélange. Différents traitements d'oxydation électrochimiques (A, B, C, D et E) ont été effectués sur des échantillons monocompositions de Pd₈₀Co₂₀.

L'évaluation de la résistance à la dégradation des échantillons Pd₈₀Co₂₀^{Ox} a été fait par: *i*) la différence entre deux taux de collection consécutifs, *ii*) la modification morphologique des échantillons par MEB et *iii*) la variation de la composition chimique des échantillons après ORR analysée par EDS. L'évaluation de l'activité catalytique des échantillons Pd₈₀Co₂₀^{Ox} a été fait par: *i*) la différence entre deux taux de collection consécutifs, *ii*) la variation du potentiel de déclenchement de l'ORR.

La surtension minimale d'activation est de 0,57 V pour les traitements B, C et D lors de deux mesures successives du taux de collection par SECM en mode Pumped-MD/SC. Cela démontre un décalage de la surtension minimale d'activité de 0,18 V vers les potentiels négatifs et donc une dégradation des propriétés électrocatalytiques initialement présentes dans les mélanges Pd₈₀Co₂₀ non oxydés vis-à-vis de l'ORR. En revanche une augmentation de la stabilité du matériau est mise en évidence : la surtension nécessaire au début de la réaction reste la même pour la seconde mesure du taux de collection et la perte en cobalt est significativement inférieure à 55 % après un traitement d'oxydation. Les traitements d'oxydation A et D présentent un taux de collection significativement supérieur à 100 % (154 % et 120 % respectivement lors de la première mesure). Cela indique probablement qu'une réaction supplémentaire participe au courant global : il peut s'agir de la transition d'une partie de l'oxyde de Co³⁺ formé vers une forme d'oxyde de Co²⁺.

Le taux de collection de l'échantillon Pd₈₀Co₂₀^{OxE} est similaire à celui des échantillons non oxydés : 91 %. La surtension minimale d'activation est de 0,67 V vs RHE, soit seulement 0,08 V de plus que sans oxydation : une bonne activité vis-à-vis de l'ORR est donc préservée. De plus la stabilité du cobalt a significativement augmenté : 17 % de perte en cobalt après deux mesures de taux de collection et donc exposition à l'ORR, contre 55 % de perte de Cobalt pour les échantillons Pd₈₀Co₂₀ sans oxydation. Une légère désactivation est tout de même observée lors de la seconde mesure : la surtension d'activation augmente de 0,05 V et le taux de collection diminue de 10 %. Ce type d'échantillon semble présenter une évolution d'activité vis-à-vis de l'ORR similaire à celle

des échantillons non oxydés lors des deux mesures successives. Mais le traitement d'oxydation a entraîné une augmentation très significative de la stabilité des mélanges.

En conclusion, le traitement d'oxydation A est le seul qui améliore l'activité catalytique à long terme de l'électrocatalyseur $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ non oxydé et le traitement E est celui qui offre la plus grande protection contre la dissolution du Cobalt lors de l'ORR en milieu acide. Enfin, nous avons montré que la plupart des traitements A, B et E augmentent sensiblement la résistance à la corrosion de l'électrocatalyseur $\text{Pd}_{80}\text{Co}_{20}$ grâce à la couche passive du cobalt, tout en sacrifiant une petite partie de son activité catalytique à long terme.

V.2 Perspectives

✓ Caractérisation physique et chimique de la couche passive électrogénérée

Une mesure de la couche d'oxyde formée devait être menée. Nous n'avons pas réussi à effectuer une mesure reproductible de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Cependant une autre méthode pourrait être envisagée : l'ellipsométrie. En effet, il existe des ellipsomètres capables d'obtenir une valeur moyennée avec une résolution surfacique latérale de $1\mu\text{m}$, ce qui est suffisamment faible pour être utilisé sur nos échantillons. Certains sont même utilisables en solution ce qui permettrait d'étudier l'évolution de la surface non oxydée et oxydée en présence d'oxygène ou non et suivant différents paramètres d'électrolytes. Cette étude peut aussi être menée sur les échantillons de palladium et cobalt purs qui présenteront une surface plus plane et donc mieux adaptée aux mesures ellipsométriques.

✓ Optimisation de la couche passive électrogénérée

Dans la perspective de ce projet une optimisation des traitements d'oxydation pourra être effectuée : le temps d'oxydation notamment peut être modifié dans l'idée d'obtenir une meilleure stabilité à long terme. Une oxydation sélective électrochimique sur microbalance à quartz peut aussi être envisagée dans cette optique. De plus, nous ne pouvons pas exclure la formation d'hydroxydes de Co^{2+} ou Co^{3+} à la suite de l'un des traitements d'oxydation utilisés. Ces hydroxydes sont a priori indésirables car ils ne protègent pas suffisamment le cobalt en milieu acide.

✓ Evolution instrumentale du mode Pumped-MD/SC

Une solution envisageable pour éviter l'adaptation successive de la simulation à la géométrie interne de la micropipette pour chaque expérience serait l'utilisation d'un véritable canal microfluidique. Nous aurions alors un profil interne similaire pour chaque expérience, reproductible et facilement paramétrable sur Comsol. Il faudrait aussi définir un RG équivalent à celui des UMEs et le contrôler à chaque expérience. Cela simplifierait beaucoup l'étape de modélisation. Le matériau utilisé pour

réaliser ce conduit doit être inerte vis-à-vis des réactions étudiées et solide. Cela pourrait également être pratique expérimentalement. La pipette se détériore souvent lors de son approche au substrat, l'épaisseur de verre à son bout est de l'ordre de 700 nm. En considérant un RG suffisamment grand, l'épaisseur du bord du canal peut être largement supérieure à cela. Si le matériau utilisé est moins cassant que le verre en plus d'être plus épais, l'approche sonde-surface sera plus simple et moins dangereuse pour l'intégrité de la micropipette.

Le système pousse-seringue/micropipette ne permet pas d'utiliser des concentrations en oxygène supérieure à la saturation standard à l'air, cela peut aussi être un point à améliorer.

L'application du mode pumped-MD/SC de la SECM à l'étude d'autres espèces électroactives liquides ou solides à partir desquelles il sera possible de préparer des solutions de concentration contrôlées doit être développée.

✓ Perspective globale personnelle

Le développement des piles à combustible, utilisées pour convertir des produits chimiques en énergie électrique (ce qui, allié à un système d'électrolyse de l'eau permet de stocker les excédents de production électrique et les restituer quand c'est nécessaire), est un sujet largement étudié par la communauté scientifique. Ce type de dispositif est très intéressant de nos jours pour généraliser l'utilisation des énergies renouvelables et palier au problème que représente leur production électrique discontinue. En bref cette technologie est nécessaire à la mise en place d'un « mix énergétique » efficace et plus écologique.

Il faut toutefois remarquer que le développement de nouveaux moyens de production d'énergie plus propre n'a jamais remplacé les anciens moyens de production polluants. Les nouvelles technologies présentées comme des alternatives de remplacement sont finalement des ajouts à la production déjà existante qui augmente encore et toujours pour répondre à la demande croissante. La Figure I.1 démontre très bien cela : la consommation de pétrole ou de gaz naturel est en augmentation constante depuis 1990. Ce type de production est largement majoritaire face à l'ensemble des énergies renouvelables qui représentent moins de 20 % de la production énergétique mondiale.

Le caractère durable et « propre » des PAC est aussi à discuter : l'utilisation d'une grande quantité de terres rares (dont la disponibilité est naturellement limitée) pose un premier problème. Ces matériaux y sont souvent utilisés sous forme d'alliages non recyclables actuellement. Leurs conditions d'extraction (principalement en Chine et en Afrique) sont mal réglementées et surveillées. Leur extraction est donc très polluante : au lieu de diminuer la pollution elle s'en trouve seulement délocalisée.

Je dirai donc pour conclure que la recherche dans le domaine des énergies renouvelables est sans conteste indispensable pour s'affranchir des moyens de production polluant ou nécessitant des ressources limitées. Cependant en maintenant une demande démesurée et sans cesse croissante la recherche ne pourra pas leur substituer une source propre, renouvelable et suffisante. Le problème qui se pose à nous semble autant trouver sa réponse dans la technologie et la recherche que dans une modification de nos modes de vie et habitudes. Pour aller plus loin dans cette réflexion concernant les différents types de production d'énergie et leur impact sur l'environnement, de nombreuses conférences de Jean Marc Jancovici (ingénieur spécialiste de l'énergie et du climat) entre autres, sont disponibles en libre accès.

Bibliographie

- ¹ Zhang, J., Song, C., 2008. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, in: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers : Fundamentals and Applications*. pp. 89–134.
- ² Grove, W.R., 1839. XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Philosophical Magazine* 14, 127–130. <https://doi.org/10.1080/14786443908649684>
- ³ Thomas, J.M., 2012. W.R. Grove and the fuel cell. *Philosophical Magazine* 92, 3757–3765. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.691216>
- ⁴ Jacques, W.W., 1896. Electricity direct from coal. *Harper's Magazine* 94, 144–150.
- ⁵ Bacon, F.T., 1954. The properties of the hydrogen-oxygen fuel cell. *BEAMA Journal* 61, 6–12.
- ⁶ Barbir, F., 2005. PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier Academic Press : Amsterdam.
- ⁷ Luo, H., Su, H., Dong, C., Xiao, K., Li, X., 2016. Influence of pH on the passivation behaviour of 904L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* 686, 216–226. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.013>
- ⁸ Shanian, A., Savadogo, O., 2006. A non-compensatory compromised solution for material selection of bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) using ELECTRE IV. *Electrochimica Acta* 51, 5307–5315. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.055>
- ⁹ Eslamibidgoli, M.J., Huang, J., Kadyk, T., Malek, A., Eikerling, M., 2016. How theory and simulation can drive fuel cell electrocatalysis. *Nano Energy* 29, 334–361. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.004>
- ¹⁰ Norskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., 2004. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B* 108, 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>
- ¹¹ Plieth, W.J., 1962. Electrochemical Properties of Small Clusters of Metal Atoms and Their Role in Surface Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem.* 86, 3166–3170. <https://doi.org/10.1021/j100213a020>
- ¹² Dam, V.A.T., De Bruijn, F.A., 2007. The Stability of PEMFC Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 154, B494–B499. <https://doi.org/10.1149/1.2714327>
- ¹³ Rinaldo, S.G., Stumper, J., Eikerling, M., 2010. Physical Theory of Platinum Nanoparticle Dissolution in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C* 114, 5773–5785. <https://doi.org/10.1021/jp9101509>
- ¹⁴ Abdol Rahim, A.H., Tijani, A.S., Kamarudin, S.K., Hanapi, S., 2016. An overview of polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport. *Journal of Power Sources* 309, 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.012>
- ¹⁵ Yeager, E., 1984. Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochimica Acta* 29, 1527–1537.
- ¹⁶ Zhang, J., Song, C., 2008. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, in: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers : Fundamentals and Applications*. pp. 89–134.
- ¹⁷ Damjanovic, A., Brusic, V., 1967. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. *Electrochimica Acta* 12, 615–628. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)85030-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)85030-8)

-
- ¹⁸ Bagotskii, V.S., Tarasevich, M.R., Flinovskii, V.Yu., 1972. Accounting for the adsorption stage in a calculation of the kinetic parameters of oxygen and hydrogen peroxide reactions. *Elektrokhimiya* 8, 84.
- ¹⁹ Wroblowa, H.S., Pan, Y.-C., Razumney, G., 1976. Electroreduction of oxygen : a new mechanistic criterion. *J. Electroanal. Chem.* 69, 195–201. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(76\)85124-6](https://doi.org/10.1016/0368-1874(76)85124-6)
- ²⁰ Markovic, N.M., Schmidt, T.J., Stamenkovic, V., 2001. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review. *Fuel Cells* 1, 105–116. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200107\)1:2<105::AID-](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200107)1:2<105::AID-)
- ²¹ Anastasijevic, N.A., Vesovic, V., Adzic, R.R., 1987. Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the RRDE. *J. Electroanal. Chem.* 229, 305–316. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)85148-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85148-3)
- ²² Ramaswamy, N., Mukerjee, S., 2011. Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. *Advances in Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2012/491604>
- ²³ Adzic, R.R., Wang, J.X., 1998. Configuration and Site of O₂ Adsorption on the Pt(111) Electrode Surface. *J. Phys. Chem. B* 102, 8988–8993. <https://doi.org/10.1021/jp981057z>
- ²⁴ Yeager, E., Gervasio, D., Razaq, A., Tryk, D., 1992. The electrolyte factor in oxygen reduction electrocatalysis. *Electrochemical Society* 92, 440–473.
- ²⁵ Liu, M., Wang, L., Zhao, K., Shi, S., Shao, Q., Zhang, L., Sun, X., Zhao, Y., Zhang, J., 2019. Atomically dispersed metal catalysts for the oxygen reduction reaction: synthesis, characterization, reaction mechanisms and electrochemical energy applications. *Energy & Environmental Science* 12, 2890–2923. <https://doi.org/10.1039/c9ee01722d>
- ²⁶ Gomez-Marin, A.M., Feliu, J.M., 2015. Role of oxygen-containing species at Pt(111) on the oxygen reduction reaction in acid media. *Journal of Solid State Electrochemistry* 19, 2831–2841. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2850-7>
- ²⁷ Sitta, E., Feliu, J.M., 2014. The Role of PtOH on H₂O₂ Interactions with Platinum Surfaces in an Electrochemical Environment. *ChemElectroChem* 1, 55–58. <https://doi.org/10.1002/celc.201300146>
- ²⁸ Banham, D., Ye, S., 2017. Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective. *ACS Energy Letters* 2, 629–638. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00644>
- ²⁹ Markovic, N.M., Ross Jr, P.N., 2002. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports* 45, 117–229.
- ³⁰ Shao, M., Liu, P., Adzic, R.R., 2006. Superoxide Anion is the Intermediate in the Oxygen Reduction Reaction on Platinum Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7408–7409. <https://doi.org/10.1021/ja061246s>
- ³¹ Sepa, D.B., Vojnovic, M.V., Damjanovic, A., 1981. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum electrodes. *Electrochimica Acta* 26, 781–793. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)90037-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)90037-2)
- ³² McBreen, J., 1995. Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction. *J. Electrochem. Soc.* 142, 1409–1422.
- ³³ Wakisaka, M., Watanabe, M., 2008. Increased Oxygen Coverage at Pt–Fe Alloy Cathode for the Enhanced Oxygen Reduction Reaction Studied by EC–XPS. *J. Phys. Chem. C* 112, 2750–2755. <https://doi.org/10.1021/jp0766499>
- ³⁴ Geniès, L., Faure, R., Durand, R., 1998. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media. *Electrochimica Acta* 44, 1317–1327. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00254-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00254-0)

-
- ³⁵ Arenz, M., Zana, A., 2018. The Particle Size Effect on the Oxygen Reduction Reaction. *Elsevier* 674–681.
- ³⁶ Kinoshita, K., 1990. Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 137, 845–848.
- ³⁷ Peuckert, M., Yoneda, T., Dalla Betta, R., Boudart, M., 1986. Oxygen reduction on small supported platinum particles. *Journal of The Electrochemical Society* 133, 944–947. <https://doi.org/10.1149/1.2108769>
- ³⁸ Gomez-Marin, A.M., Feliu, J.M., 2013. New Insights into the Oxygen Reduction Reaction Mechanism on Pt (111): A Detailed Electrochemical Study. *ChemSusChem* 6, 1091–1100. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200847>
- ³⁹ Sanchez-Sanchez, C.M., Solla-Gullon, J., Vidal-Iglesias, F.J., Aldaz, A., Montiel, V., Herrero, E., 2010. Imaging Structure Sensitive Catalysis on Different Shape-Controlled Platinum Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 5622–5624. <https://doi.org/10.1021/ja100922h>
- ⁴⁰ Sanchez-Sanchez, C.M., 2014. Studying Electrocatalytic Activity Using Scanning Electrochemical Microscopy. *The Electrochemical Society Interface* 43–45.
- ⁴¹ Gamez, A., Richard, D., Gallezot, P., Gloaguen, F., Faure, R., Duanrd, R., 1996. Oxygen reduction on well-defined platinum nanoparticles inside recast ionomer. *Electrochimica Acta* 41, 307–314. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00305-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00305-X)
- ⁴² Hernandez-Fernandez, P., Rojas, S., Ocon, P., Gomez de la Fuente, J.L., San Fabian, J., Sanza, J., Peña, M.A., Garcia-Garcia, F.J., Terreros, P., Fierro, J.L.G., 2007. Influence of the Preparation Route of Bimetallic Pt-Au Nanoparticle Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C* 111, 2913–2923. <https://doi.org/10.1021/jp066812k>
- ⁴³ Nilekar, A.U., Xu, Y., Zhang, J., Vukmirovic, M.B., Sasaki, K., Adzic, R.R., Mavrikakis, M., 2007. Bimetallic and Ternary Alloys for Improved Oxygen Reduction Catalysis. *Top Catal* 46, 276–284. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-9001-z>
- ⁴⁴ Gomez-Marin, A.M., Feliu, J.M., 2018. Oxygen reduction at Platinum electrodes: The interplay between surface and surroundings properties. *Current Opinion in Electrochemistry* 9, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.018>
- ⁴⁵ Gomez-Marin, A.M., Rizo, R., Feliu, J.M., 2014. Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview. *Catal. Sci. Technol.* 4, 1685. <https://doi.org/10.1039/c3cy01049j>
- ⁴⁶ Gomez-Marin, A.M., Ticianelli, E.A., 2018. A reviewed vision of the oxygen reduction reaction mechanism on Pt-based catalysts. *Current Opinion in Electrochemistry* 9, 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.008>
- ⁴⁷ Sanchez-Sanchez, C.M., Bard, A.J., 2009. Hydrogen Peroxide Production in the Oxygen Reduction Reaction at Different Electrocatalysts as Quantified by Scanning Electrochemical Microscopy. *Anal. Chem.* 81, 8094–8100. <https://doi.org/10.1021/ac901291v>
- ⁴⁸ Hernandez, J., Solla-Gullon, J., Herrero, E., Aldaz, A., Feliu, J.M., 2007. Electrochemistry of Shape-Controlled Catalysts: Oxygen Reduction Reaction on Cubic Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 111, 14078–14083. <https://doi.org/10.1021/jp0749726>
- ⁴⁹ Hernandez, J., Solla-Gullon, J., Herrero, E., 2004. Gold nanoparticles synthesized in a water-in-oil microemulsion: electrochemical characterization and effect of the surface structure on the oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 574, 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.10.039>
- ⁵⁰ Yang, Y., Dai, C., Fisher, A., Shen, Y., Cheng, D., 2017. A full understanding of oxygen reduction reaction mechanism on Au(1 1 1) surface. *Journal of Physics: Condensed Matter* 29, 365201. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa7db6>

-
- ⁵¹ Kondo, S., Nakamura, M., Maki, N., Hoshi, N., 2009. Active Sites for the Oxygen Reduction Reaction on the Low and High Index Planes of Palladium. *J. Phys. Chem. C* 113, 12625–12628. <https://doi.org/10.1021/jp904278b>
- ⁵² Srejac, I., Rakocevic, Z., Nenadovic, M., Strbac, S., 2015. Oxygen reduction on polycrystalline palladium in acid and alkaline solutions: topographical and chemical Pd surface changes. *Electrochimica Acta* 169, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.032>
- ⁵³ Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H., Watanabe, M., 1999. Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *Journal of the Electrochemical Society* 146, 3750–3756. <https://doi.org/10.1149/1.1392544>
- ⁵⁴ Pires, F.I., Villullas, H.M., 2012. Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 17052–17059. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.102>
- ⁵⁵ Neergat, M., Gunasekar, V., Rahul, R., 2011. Carbon-supported Pd–Fe electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR) and their methanol tolerance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 658, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.04.016>
- ⁵⁶ Savadogo, O., Lee, K., Oishi, K., Mitsushima, S., Kamiya, N., Ota, K.-I., 2004. New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium. *Electrochemistry Communications* 6, 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2003.10.020>
- ⁵⁷ Fernandez, J.L., Raghuvver, V., Manthiram, A., Bard, A.J., 2005. Pd–Ti and Pd–Co–Au Electrocatalysts as a Replacement for Platinum for Oxygen Reduction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of the American Chemical Society* 127, 13100–13101. <https://doi.org/10.1021/ja0534710>
- ⁵⁸ Lin, C.-L., Sanchez-Sanchez, C.M., Bard, A.J., 2008. Methanol Tolerance of Pd–Co Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts Using Scanning Electrochemical Microscopy. *Electrochemical and solid-state letters* 11, B136–B139.
- ⁵⁹ Fernandez, J.L., Walsh, D.A., Bard, A.J., 2005. 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. <https://doi.org/10.1021/ja0449729>
- ⁶⁰ Fernandez, J.L., White, J.M., Sun, Y., Tang, W., Henkelman, G., Bard, A.J., 2006. Characterization and Theory of Electrocatalysts Based on Scanning Electrochemical Microscopy Screening Methods. *Langmuir* 22, 10426–10431. <https://doi.org/10.1021/la061164h>
- ⁶¹ Walsh, D.A., Fernandez, J.L., Bard, A.J., 2006. Rapid Screening of Bimetallic Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Acidic Media by Scanning Electrochemical Microscopy. *Journal of The Electrochemical Society* 153, E99–E103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.030>
- ⁶² Kim, D.-S., Kim, J.-H., Jeong, I.-K., Choi, J.K., Kim, Y.-T., 2012. Phase change of bimetallic PdCo electrocatalysts caused by different heat-treatment temperatures: Effect on oxygen reduction reaction activity. *Journal of Catalysis* 290, 65–78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.001>
- ⁶³ Sanchez-Sanchez, C.M., Vidal-Iglesias, F.J., Solla-Gullon, J., Montiel, V., Aldaz, A., Feliu, J.M., Herrero, E., 2010. Scanning electrochemical microscopy for studying electrocatalysis on shape-controlled gold nanoparticles and nanorods. *Electrochimica Acta* 55, 8252–8257. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.010>
- ⁶⁴ Cannan, S., Cervera, J., Steliaros, R.J., Bitziou, E., Whitworth, A.L., Unwin, P.R., 2011. Scanning electrochemical microscopy (SECM) studies of catalytic EC0 processes: theory and experiment for feedback, generation/collection and imaging measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 5403–5412. <https://doi.org/10.1039/c0cp02530e>

-
- ⁶⁵Cornut, R., Griveau, S., Lefrou, C., 2010. Accuracy study on fitting procedure of kinetics SECM feedback experiments. *J. Electroanal. Chem.* 650, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.09.007>
- ⁶⁶Eckhard, K., Schuhmann, W., 2007. Localised visualisation of O₂ consumption and H₂O₂ formation by means of SECM for the characterisation of fuel cell catalyst activity. *Electrochimica Acta* 53, 1164–1169. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.028>
- ⁶⁷Jayaraman, S., Hillier, A.C., 2003. Screening the Reactivity of Pt_xRu_y and Pt_xRu_yMoz Catalysts toward the Hydrogen Oxidation Reaction with the Scanning Electrochemical Microscope. *J. Phys. Chem. B* 107, 5221–5230. <https://doi.org/10.1021/jp0274886>
- ⁶⁸Battistel, D., Daniele, S., Fratter, D., 2012. A scanning electrochemical microscopy procedure for micropatterning Al₂O₃-thin films deposited on a platinum substrate. *Electrochimica Acta* 78, 557–562. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.066>
- ⁶⁹Sun, P., Laforge, F.O., Mirkin, M.V., 2007. Scanning electrochemical microscopy in the 21st century. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9, 802–823. <https://doi.org/10.1039/b612259k>
- ⁷⁰Baltes, N., Thouin, L., Amatore, C., Heinze, J., 2004. Imaging concentration profiles of redox-active species with nanometric amperometric probes: Effect of natural convection on transport at microdisk electrodes. *Angewandte Chemie, International Edition* 43, 1431–1435. <https://doi.org/10.1002/anie.200352662>
- ⁷¹Sanchez-Sanchez, C.M., Bard, A.J., Rodriguez-Lopez, J., 2008. 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. <https://doi.org/10.1021/ac702453n>
- ⁷²Cornut, R., Lefrou, C., 2007. A unified new analytical approximation for negative feedback currents with a microdisk SECM tip. *J. Electroanal. Chem.* 608, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.05.007>
- ⁷³Lefrou, C., Cornut, R., 2010. Analytical Expressions for Quantitative Scanning Electrochemical Microscopy (SECM). *ChemPhysChem* 11, 547–556. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900600>
- ⁷⁴Cornut, R., Lefrou, C., 2008. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.09.021>
- ⁷⁵Cornut, R., Lefrou, C., 2007. New analytical approximations for negative feedback currents with a microdisk SECM tip. *J. Electroanal. Chem.* 604, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.02.029>
- ⁷⁶Fernandez, J.L., Wijesinghe, M., Zoski, C.G., 2015. Theory and Experiments for Voltammetric and SECM Investigations and Application to ORR Electrocatalysis at Nanoelectrode Ensembles of Ultramicroelectrode Dimensions. *Anal. Chem.* 87, 1066–1074. <https://doi.org/10.1021/ac5039187>
- ⁷⁷Eckhard, K., Chen, X., Turcu, F., Schuhmann, W., 2006. Redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM) for visualisation of local catalytic activity. *Physical Chemistry Chemical Physics* 8, 5359–5365. <https://doi.org/10.1039/b609511a>
- ⁷⁸Ahn, H.S., Bard, A.J., 2015. Switching Transient Generation in Surface Interrogation Scanning Electrochemical Microscopy and Time-of-Flight Techniques. *Anal. Chem.* 87, 12276–12280. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03542>
- ⁷⁹Bertoncello, P., 2010. Advances on scanning electrochemical microscopy (SECM) for energy. *Energy & Environmental Science* 3, 1620–1633. <https://doi.org/10.1039/c0ee00046a>

-
- ⁸⁰ Daniele, S., Denuault, G., 2014. From Microelectrodes to Scanning Electrochemical Microscopy, in: *Developments in Electrochemistry: Science Inspired by Martin Fleischmann*. pp. 223–244.
- ⁸¹ Fernandez, J.L., Imaduwa, K.P., Zoski, C., 2015. Carbon Supported Noble Metal (Pd and Au) Catalysts Synthesized by an Oxide Route with High Performance for Oxygen Reduction in Acidic Media. *Electrochimica Acta* 180, 460–470. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.027>
- ⁸² Fernandez, J.L., Bard, A.J., 2003. Scanning Electrochemical Microscopy. 47. Imaging Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in an Acidic Medium by the Tip Generation-Substrate Collection Mode. *Analytical Chemistry* 75, 2967–2974. <https://doi.org/10.1021/ac0340354>
- ⁸³ Zhou, F., Unwin, P.R., Bard, A.J., 1992. Scanning Electrochemical Microscopy. 16. Study of Second-Order Homogeneous Chemical Reactions via the Feedback and Generation/Collection Modes. *J. Phys. Chem.* 96, 4917–4924.
- ⁸⁴ Lin, C.-L., Rodriguez-Lopez, J., Bard, A.J., 2009. Micropipet Delivery-Substrate Collection Mode of Scanning Electrochemical Microscopy for the Imaging of Electrochemical Reactions and the Screening of Methanol Oxidation Electrocatalysts. *Anal. Chem.* 81, 8868–8877. <https://doi.org/10.1021/ac901434a>
- ⁸⁵ Aouina, N., Balbaud-Célrier, F., Huet, F., Joiret, S., Perrot, H., Rouillard, F., Vivier, V., 2012. A flow microdevice for studying the initiation and propagation of a single pit. *Corrosion Science* 62, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.002>
- ⁸⁶ Aouina, N., Balbaud-Célrier, F., Huet, F., Joiret, S., Perrot, H., Rouillard, F., Vivier, V., 2013. Initiation and growth of a single pit on 316L stainless steel: Influence of SO₄²⁻ and ClO₄⁻ anions. *Electrochimica Acta* 104, 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.109>
- ⁸⁷ Heurtault, S., Robin, R., Rouillard, F., Vivier, V., 2015. Initiation and propagation of a single pit on stainless steel using a local probe technique. *Faraday discussions* 180, 267–282. <https://doi.org/10.1039/c4fd00252k>
- ⁸⁸ Heurtault, S., Robin, R., Rouillard, F., Vivier, V., 2016. On the propagation of open and covered pit in 316L stainless steel. *Electrochimica Acta* 203, 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.084>
- ⁸⁹ Chin, D.-T., Tsang, C.-H., 1978. Mass Transfer to an Impinging Jet Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 125, 1461–1470.
- ⁹⁰ Perales-Rondón, J.M., Herrero, E., Solla-Gullon, J., Sanchez-Sanchez, C.M., Vivier, V., 2017. Oxygen crossover effect on palladium and platinum based electrocatalysts during formic acid oxidation studied by scanning electrochemical microscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 793, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.049>
- ⁹¹ Selzer, Y., Turyan, I., Mandler, D., 1999. Studying Heterogeneous Catalysis by the Scanning Electrochemical Microscope (SECM): The Reduction of Protons by Methyl Viologen Catalyzed by a Platinum Surface. *J. Phys. Chem. B* 103, 1509–1517. <https://doi.org/10.1021/jp9833348>
- ⁹² Lusi, M., Erikson, H., Sarapuu, A., Tammeveski, K., Solla-Gullon, J., Feliu, J.M., 2016. Oxygen reduction reaction on carbon-supported palladium nanocubes in alkaline media. *Electrochemistry Communications* 64, 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.12.016>
- ⁹³ Bard, A.J., Mirkin, M.V., 2012. Theory, in: *Scanning Electrochemical Microscopy*, Second Edition.
- ⁹⁴ Zhou, J., Yanbing, Z., Bard, A.J., 2000. Scanning electrochemical microscopy Part 39. The proton/hydrogen mediator system and its application to the study of the electrocatalysis of hydrogen oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 491, 22–29.

-
- ⁹⁵ Jayaraman, S., Hillier, A.C., 2001. Construction and Reactivity Mapping of a Platinum Catalyst Gradient Using the Scanning Electrochemical Microscope. *Langmuir* 17, 7857–7864. <https://doi.org/10.1021/la010930b>
- ⁹⁶ Yamada, J., Matsuda, H., 1973. Limiting diffusion currents in hydrodynamic voltammetry. *Electroanal. Chem. and Inter. Electrochem* 44, 189–198.
- ⁹⁷ Oskin, S.V., Ovsyannikov, D.A., 2020. Modeling of Thermophysical Processes in Electrically Heated Hives. *Biophysics* 65, 331–337. <https://doi.org/10.1134/s0006350920020165>
- ⁹⁸ Delong, L.M., Li, Y., Lim, G.N., Wairegi, S.G., Ross, A.E., 2020. A microfluidic electrochemical flow cell capable of rapid on-chip dilution for fast-scan cyclic voltammetry electrode calibration. *Analytical and bioanalytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02493-z>
- ⁹⁹ Du, G., La Mantia, F., 2017. Coupling the Charging Current and the Electron-Transfer Process: The Effect on Impedance Spectra. *ChemElectroChem* 4, 122–129. <https://doi.org/10.1002/celec.201600533>
- ¹⁰⁰ Huang, H., Chen, H.-Y., Liao, K.-C., Young, H.-T., Lee, C.-F., Tien, J.-Y., 2017. Thermal-electrochemical coupled simulations for cell-to-cell imbalances in lithium-iron-phosphate based battery packs. *Applied Thermal Engineering* 123, 584–591. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.05.105>
- ¹⁰¹ Varefi, K., Asl, M.S., 2019. Heat transfer, thermal stress and failure analyses in a TiB₂ gas turbine stator blade. *Ceramics International* 45, 19331–19339. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.184>
- ¹⁰² Aoun, N., Echouchene, F., Diallo, A.K., Launay, J., Temple-Boyer, P., Belmabrouk, H., 2016. Finite-element simulations of the pH-ElecFET microsensors. *Sensors Journal* 16, 6519–6526. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2016.2585506>
- ¹⁰³ Appiah, W.A., Park, J., Khue, L.V., Lee, Y., Choi, J., Ryou, M.-H., Lee, Y.M., 2016. Comparative study on experiments and simulation of blended cathode active materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* 187, 422–432. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.029>
- ¹⁰⁴ Hong, S.-H., Jung, D.-H., Kim, J.-H., Lee, Y.-H., Cho, S.-J., Joo, S.H., Lee, H.-W., Lee, K.-S., Lee, S.-Y., 2020. Electrical Conductivity Gradient Based on Heterofibrous Scaffolds for Stable Lithium-Metal Batteries. *Adv. Funct. Mater* 30, 1908868–1908878. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908868>
- ¹⁰⁵ Li, J.-J., Chen, M., 2020. Simulation of the Electrochemical and Thermal Properties of Electric Vehicle Power Batteries. *Rev. Chim.* 71, 615–632. <https://doi.org/10.37358/Rev.Chim.1949>
- ¹⁰⁶ Dickinson, E.J.F., Ekström, H., Fontes, E., 2014. COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review. *Electrochemistry Communications* 40, 71–74. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.12.020>
- ¹⁰⁷ Cornut, R., Poirier, S., Mauzeroll, J., 2012. Forced Convection during Feedback Approach Curve Measurements in Scanning Electrochemical Microscopy: Maximal Displacement Velocity with a Microdisk. *Analytical Chemistry* 84, 3531–3537. <https://doi.org/10.1021/ac203047d>
- ¹⁰⁸ Ionescu, V., 2014. Finite element method modelling of a high temperature PEM fuel cell *Rom. Journ. Phys* 59, 285–294.
- ¹⁰⁹ Klymenko, O.V., Gavaghan, D.J., Harriman, K.E., Compton, R.G., 2002. Finite element simulation of electrochemically reversible, quasi-reversible and irreversible linear sweep voltammetry at the wall tube electrode. *J. Electroanal. Chem.* 531, 25–31.

-
- ¹¹⁰ Melville, J., Simjee, N., Unwin, P.R., Coles, B.A., Compton, R.G., 2002. Hydrodynamics and Mass Transport in Wall Tube and Microjet Electrodes. 1. Finite Element Simulations. *J. Phys. Chem. B* 106, 2690–2698. <https://doi.org/10.1021/jp013897a>
- ¹¹¹ Shoup, D., Szabo, A., 1982. Chronoamperometric current at finite disk electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 140, 237–245. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(82\)85171-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(82)85171-1)
- ¹¹² Aoki, K., Osteryoung, J., 1981. Diffusion Controlled Current at the Stationary Finite Disk Electrode. *J. Electroanal. Chem.* 122, 19–35. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(81\)87338-8](https://doi.org/10.1016/0368-1874(81)87338-8)
- ¹¹³ Aoki, K., Osteryoung, J., 1984. Formulation of the Diffusion-Controlled Current at Very Small Stationary Disk Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 160, 335–339. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80136-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80136-9)
- ¹¹⁴ Aoki, K., 1993. Theory of Ultramicroelectrodes. *Electroanalysis* 5, 627–639.
- ¹¹⁵ Rajendran, L., Sangaranarayanan, M.V., 1997. Diffusion at Ultramicroelectrodes: Chronoamperometric Current Response Using Padé Approximation. *J. Phys. Chem. B* 101, 4583–4587. <https://doi.org/10.1021/JP962464I>
- ¹¹⁶ Pirogov, B.Ya., Zelinskii, A.G., 2009. Mass Transport and Effective Diffusion Coefficient in the Reduction of Hydrogen Ions from Aqueous Sulfuric Acid Solutions: Numerical Modeling. *Russian Journal Of Electrochemistry* 45, 336–344. <https://doi.org/10.1134/S102319350903015X>
- ¹¹⁷ Itoe, R.N., Wesson, G.D., Kalu, E., 2000. Evaluation of Oxygen Transport Parameters in H₂SO₄-CH₃OH Mixtures Using Electrochemical Methods. *Journal of The Electrochemical Society* 147, 2445–2450.
- ¹¹⁸ Macpherson, J.V., Simjee, N., Unwin, P.R., 2001. Hydrodynamic ultramicroelectrodes: kinetic and analytical applications. *Electrochimica Acta* 47, 29–45.
- ¹¹⁹ Macpherson, J.V., Marcar, S., Unwin, P.R., 1994. Microjet Electrode : a hydrodynamic Ultramicroelectrode with high mass-transfer rates. *Anal. Chem.* 66, 2175–2179.
- ¹²⁰ Bitziou, E., Rudd, N.C., Unwin, P.R., 2007. Microjet ring electrode (MJRE): Development, modelling and experimental characterisation. *J. Electroanal. Chem.* 602, 263–274. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.01.014>
- ¹²¹ Bitziou, E., Rudd, N.C., Edwards, M.A., Unwin, P.R., n.d. Visualization and Modeling of the Hydrodynamics of an Impinging Microjet. *Anal. Chem.* 78, 1435–1443. <https://doi.org/10.1021/ac051692i>
- ¹²² Melville, J., Coles, B.A., Compton, R.G., Simjee, N., Macpherson, J.V., Unwin, P.R., 2003. Hydrodynamics and Mass Transport in Wall Tube and Microjet Electrodes. Simulation and Experiment for Micrometer-Scale Electrodes. *J. Phys. Chem. B* 107, 379–386. <https://doi.org/10.1021/jp021361z>
- ¹²³ Siahrostami, S., Verdaguer-Casadevall, A., Karamad, M., Deiana, D., Malacrida, P., Wickman, B., Escudero-Escribano, M., Paoli, E., Frydendal, R., Hansen, T.W., 2013. Enabling Direct H₂O₂ Production through Rational Electrocatalyst Design. *Nat. Mater.* 12, 1137–1143.
- ¹²⁴ Hernandez-Fernandez, P., Rojas, S., Ocon, P., Gomez de la Fuente, J.L., Terreros, P., Peña, M.A., Garcia-Fierro, J.L., 2007. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* 77, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.002>
- ¹²⁵ Bing, Y., Liu, H., Zhang, L., Ghosh, D., Zhang, J., 2010. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews* 39, 2184–2202. <https://doi.org/10.1039/b912552c>
- ¹²⁶ Colic, V., Bandarenka, A.S., 2016. Pt Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: From Model Surfaces to Nanostructured Systems. *ACS Catalysis* 6, 5378–5385. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00997>

-
- ¹²⁷ Gnanamuthu, D.S., Petrocelli, J.V., 1967. A Generalized Expression for the Tafel Slope and the Kinetics of Oxygen Reduction on Noble Metals and Alloys. *Journal of the Electrochemical Society* 114, 1036–1041. <https://doi.org/10.1149/1.2424180>
- ¹²⁸ Gharibi, H., Golmohammadi, F., Kheirmand, M., 2013. Palladium/Cobalt Coated on Multi- Walled Carbon Nanotubes as an Electro- catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Passive Direct Methanol Fuel Cells. *Fuel Cells* 13, 987–1004. <https://doi.org/10.1002/fuce.201200220>
- ¹²⁹ Jung, H., Alfantazi, A., 2010. Corrosion properties of electrodeposited cobalt in sulfate solutions containing chloride ions. *Electrochimica Acta* 55, 865–869. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.051>
- ¹³⁰ Petitto, S.C., Marsh, E.M., Carson, G.A., Langell, M., 2008. Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(1 0 0), Co₃O₄ (1 1 0), and Co₃O₄ (1 1 1) with oxygen and water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.08.023>
- ¹³¹ United States Patent ; Palladium-Cobalt alloys : manufacture of a root cap ; N°4,735,772 ; 1988.
- ¹³² Jensen, M.B., Guerard, A., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P., 2008. Studies of Electron Transfer at Aluminum Alloy Surfaces by Scanning Electrochemical Microscopy. *Journal of The Electrochemical Society* 155, C324–C332. <https://doi.org/10.1149/1.2916734>
- ¹³³ Badawy, W.A., Al-Kharafi, F.M., Al-Ajmi, J.R., 2000. Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH. *Journal of Applied Electrochemistry* 30, 693–704.
- ¹³⁴ Sebastian, D., Ruiz, A.G., Suelves, I., Moliner, R., Lazaro, M.J., Baglio, V., Stassi, A., Salvatore, A., 2012. Enhanced oxygen reduction activity and durability of Pt catalysts supported on carbon nanofibers. *Applied Catalysis B: Environmental* 115–116, 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.041>
- ¹³⁵ Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, 2nd edition, Houston, TX, 1974
- ¹³⁶ Pan, P., Susak, N.J., 1989. The kinetics of CoO dissolution in acidic aqueous solutions under surface conditions. *Geochemical Journal* 23, 1–10.
- ¹³⁷ Strehblow, H.-H., 2016. Passivity of Metals Studied by Surface Analytical Methods, a Review. *Electrochimica Acta* 212, 630–648. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.170>