THÈSE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

FACULTE DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale Sciences pour l'Environnement – Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique.

PRÉSENTÉE PAR :

Donourou DIABATE

Synthèse et caractérisation de nanocatalyseurs à base de palladium pour l'oxydation du glucose et la réduction de l'oxygène moléculaire en milieu alcalin

---

Directeurs de Thèse (co-tutelle):

Albert TROKOUREY, Professeur, Université FHB de Cocody, Côte d'Ivoire

Boniface KOKOH, Professeur, Université de Poitiers, France

Teko W. NAPPORN, Chargé de Recherche au CNRS, France

Karine SERVAT, Maître de Conférences, Université de Poitiers, France

Rapporteurs

M. Kouassi B. YAO, Professeur, Institut FHB de Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

M. Paulo OLIVI, Professeur, FFCLRP, Université de São Paulo, Brésil

---

Soutenue le 18 décembre 2012 devant la commission d'Examen :

JURY

M. Yobou BOKRA	**Professeur,** Université FHB de Cocody, Côte d'Ivoire
M. Kouassi B. YAO	**Professeur,** Institut FHB de Yamoussoukro, Côte d'Ivoire
M. Albert TROKOUREY	**Professeur,** Université FHB de Cocody, Côte d'Ivoire
Mme Edith A.K. KWAKOFFI	**MCF,** Université FHB de Cocody, Côte d'Ivoire
M. Boniface KOKOH	**Professeur,** Université de Poitiers
M. Teko W. NAPPORN	**Chargé de Recherche au CNRS,** Université de Poitiers

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés en alternance entre l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de d'Université de Poitiers (France) (IC2MP, UMR CNRS 7285) et le laboratoire de Chimie Physique de l'UFR Sciences des Structures de la Matière et de Technologie de l'Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody, Abidjan (Côte d'Ivoire).

Je remercie tout d'abord le Professeur Boniface KOKOH, Directeur de cette thèse à l'Université de Poitiers (IC2MP). Le Professeur KOKOH a inspiré mon travail et l'a toujours conduit avec sympathie et dextérité. J'ai bénéficié de sa grande rigueur scientifique, de ses remarquables qualités pédagogiques et humaines. Aussi voudrais-je lui exprimer mon indéfectible attachement, mon infinie reconnaissance pour tout et le prie d'accepter mes sincères remerciements.

Ensuite, je suis sensible à la confiance que Monsieur Albert TROKOUREY, Professeur et Directeur de la thèse à l'Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody-Abidjan a placée en moi. J'ai pu bénéficier de ses conseils avisés, de sa rigueur scientifique, de son soutien et de ses encouragements durant ces années de dur labeur. Je voudrais lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour son aide inestimable et pour les multiples séances de travail que nous avons eues pendant ces années de thèse.

En outre, que Madame Karine SERVAT, Maître de Conférences et Co-directeur de ces travaux à l'Université de Poitiers (IC2MP), trouve ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance pour m'avoir encadré et encouragé tout au long de ces années, pour sa disponibilité quotidienne et son aide inestimable. La rigueur, la patience et la grande courtoisie font d'elle une encadrante irremplaçable.

Mes sincères remerciements vont à l'endroit du Professeur Yobou BOKRA de l'Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody-Abidjan pour la confiance qu'il m'a faite en m'initiant à la recherche et pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant de présider ce jury de thèse. Je ne saurais lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité de tous les instants et pour ses encouragements.

Que Monsieur Paulo OLIVI, Professeur à l'Université de São Paulo du Brésil et Monsieur Benjamin Kouassi YAO, Professeur à l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny de Yamoussoukro (Côte d'Ivoire) soient remerciés pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

A Monsieur Teko NAPPORN, Chargé de Recherche CNRS à l'IC2MP, j'exprime mes sincères et cordiaux remerciements pour avoir bien voulu consacrer une partie de son temps à juger ce travail de thèse. En outre, il a été l'œil bienveillant et avisé des résultats présentés dans ce rapport. Monsieur NAPPORN n'a jamais ménagé d'effort quelle qu'en soit la nature à notre égard. Je voudrais qu'il sache que c'était toujours un plaisir d'échanger avec lui et d'écouter ses conseils bienveillants.

Que Madame Edith Akissi KOUASSI KWA-KOFFI, Maître de Conférences à l'Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody-Abidjan, trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier les permanents de l'équipe « Electrocatalyse ». Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Aurélien HABRIOUX pour son aide et ses conseils. Je le remercie très sincèrement pour m'avoir initié à l'électrocatalyse. Madame Cláudia GOMES DE MORAIS a contribué énormément aux analyses spectroscopiques. Que les Professeurs Christophe COUTANCEAU, Nicolas ALONSO-VANTE et Steve BARANTON, Maître de Conférences soient remerciés pour leurs conseils, leurs encouragements et leur aide surtout pour les coups de mains expérimentaux. Je souhaite également remercier Jean-Christophe GUILLON, pour son aide et sa disponibilité au laboratoire. Il a été toujours là pour décanter certaines situations quand il le fallait.

Les différents séjours à Poitiers ont été financés en partie par la fondation de l'Université de Poitiers. A ce titre, je voudrais témoigner toute ma gratitude à cette fondation sans l'aide de laquelle ces travaux n'auraient probablement pas abouti. Que toutes les personnes qui y travaillent en soient remerciées.

Aussi je n'oublie pas tous mes collègues du laboratoire de Chimie Physique de l'Université Félix Houphouët-Boigny de Cocody-Abidjan qui ont parfois assuré mes enseignements durant ces longues années de déroulement de ma thèse.

Une pensée pour l'ensemble des doctorants et post-doctorants de l’équipe Electrocatalyse « E-Lyse » notamment Pradel, Mario, Nourjane, Barthélémy, Seydou, Yaovi, Julia et Le Son que j'ai côtoyés pendant ces années de thèse. Ce travail n'aurait pas été réussi sans leur soutien et leurs conseils quotidiens.

Enfin, je voudrais rendre hommage aux êtres qui me sont les plus chers, ceux qui seront éternellement à mes côtés: mon épouse et mes enfants ainsi que toute ma famille.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 5

I.1. GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLE 7

I.2. PILES A COMBUSTIBLE ALCALINES 9

I.3. REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE 11

I.3.1. Structure et propriétés de l'oxygène 12

I.3.2. Aspects thermodynamique et cinétique 12

I.4. REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE (ORR) SUR DES MATERIAUX A BASE DE PALLADIUM 15

I.4.1. Réduction de l'oxygène sur palladium massif 16

I.4.1.1. Réduction en milieu acide 16

I.4.1.2. Réduction en milieu basique 17

I.4.2. Réduction de l'oxygène sur nanoparticules à base de palladium 18

I.4.2.1.Réduction en milieu acide 18

I.4.2.2. Réduction en milieu basique 21

I.5. STRUCTURE ET PROPRIETES DU D-GLUCOSE 22

I.6. OXYDATION ELECTROCATALYTIQUE DU D-GLUCOSE 25

I.7. PILE GLUCOSE/O_2 27

I.8 CONCLUSION 29

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE 33

II.1. NETTOYAGE DE LA VERRERIE 35

II.2. SYNTHESE DES NANOPARTICULES 35

II.3 PREPARATION ET DEPOT DES ENCRES CATALYTIQUES 37

II.4. METHODES DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUES 38

II.4.1. Voltammétrie cyclique *38*

II.4.2. Chronoampérométrie 40

II.4.3. Techniques de mesure des paramètres cinétiques de la réaction de réduction du dioxygène 41

II.4.3.1. Electrode à disque tournant 42

II.4.3.2. Electrode à disque et à anneau tournants (EDAT) 42

II.4.4. Spectroscopie infrarouge de réflexion in situ à transformée de Fourier 45
II.5. METHODES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUES 47
II.5.1. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG).....47
II.5.2. Diffraction de rayons X (DRX) 47
II.5.3. Microscopie électronique en transmission (MET).....48
II.5.4. Chromatographie ionique liquide à haute performance (CILHP).....49

CHAPITRE III: SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOCATALYSEURS A BASE DE PALLADIUM 51

III.1. LES NANOCATALYSEURS MONOMETALLIQUES DE PALLADIUM 53
III.2. LES CATALYSEURS BIMETALLIQUES Pd_X-Ni_Y.....55
III.3. LES NANOCATALYSEURS Pd_X-Ag_Y.....59
III.4. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES NANOCATALYSEURS.....63
III.4.1. Les nanocatalyseurs monométalliques de palladium 63
III.4.1.1. Détermination de la surface active du nanocatalyseur Pd/C.....66
III.4.1.2. Les catalyseurs bimétalliques Pd_xNi_{100-x}/C.....67
III.4.1.3. Les catalyseurs bimétalliques Pd_xAg_{100-x}/C.....68
III.4.2. Détermination de la surface active des nanocatalyseurs par CO stripping 69

CHAPITRE IV: ETUDES DE LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE ET DE L'ELECTROOXYDATION DU GLUCOSE 73

IV.1. REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE.....75
Conclusion partielle sur l'ORR en milieu alcalin.....82
IV.2. ELECTROOXYDATION DU GLUCOSE SUR DES CATALYSEURS A BASE DE PALLADIUM.....84
IV.2.1. Etude voltammétrique de l'oxydation du glucose sur les nanomatériaux à base de palladium.....84
IV.2.2. Spectroscopie infrarouge in situ de l'oxydation du glucose sur les nanocatalyseurs.....88

CONCLUSION 95

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 99

INTRODUCTION

L’accroissement de la demande énergétique, l’épuisement des ressources fossiles, la dépendance actuelle aux énergies non renouvelables et les problèmes environnementaux liés à l’utilisation de ces énergies sont autant de points qui indiquent qu’il faut impérativement tout mettre en œuvre pour développer des énergies alternatives. En effet, la fin programmée des ressources en énergie fossile, et notamment celle du pétrole, pousse la société à chercher des alternatives performantes et écologiquement viables. La pile à combustible apparaît comme une des solutions parmi les plus prometteuses comme l’indique le diagramme de Ragone (figure 1) mettant en relation la puissance spécifique d’un dispositif à son énergie massique.

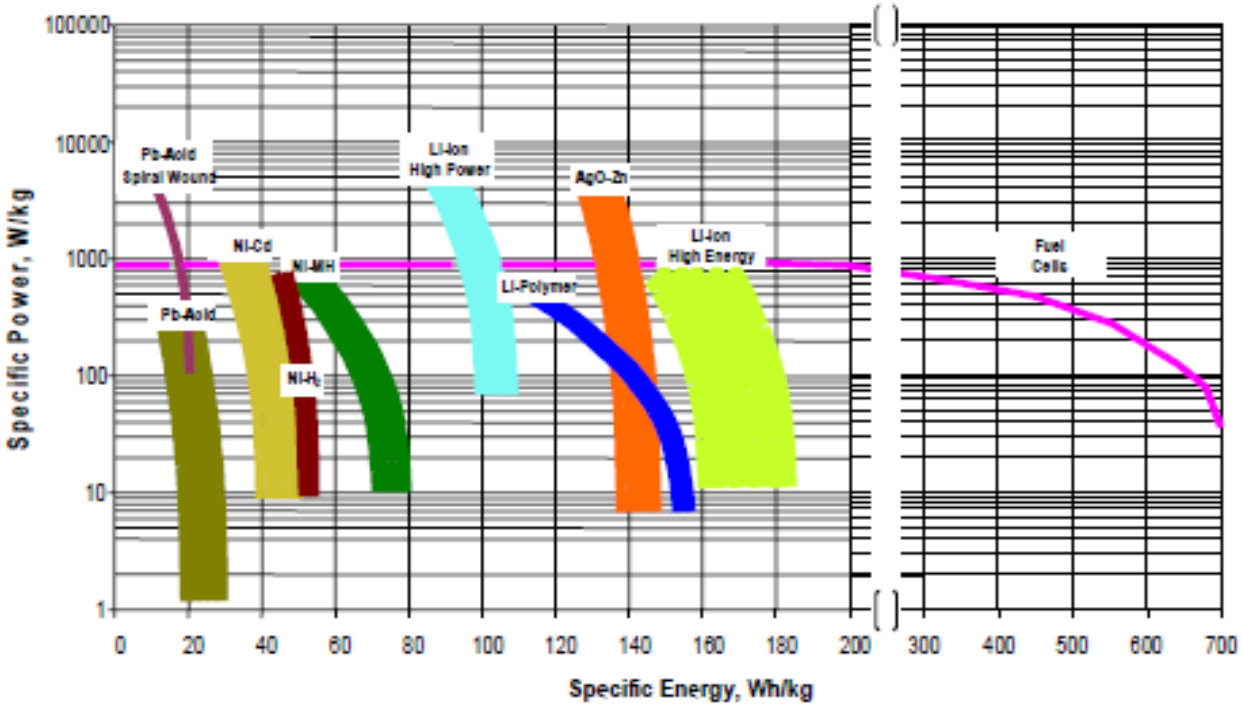


Figure 1: Plan de Ragone pour différents moyens de stockage d’énergie.

Trouvant une large gamme d'application, de l'alimentation d'un immeuble à l'ordinateur portable en passant par l'automobile, la pile à combustible fait l’objet d’une intense activité de recherche et de développement. Cela demande un intérêt particulier à la compréhension des deux aspects d’une interface électrochimique :

- La réactivité électrochimique d’un combustible
- L’activité catalytique d’un matériau d’électrode

Le combustible - Parmi les produits naturels, le D-glucose représente une offre intéressante, notamment au sein des générateurs électrochimiques. Son oxydation totale en dioxyde de carbone fournit théoriquement 24 électrons/molécule, soit une densité d'énergie relativement élevée d'environ 4,4 $kWh.kg^{-1}$[1]. Nous avons fait le choix de prendre le glucose comme combustible d'étude parce qu'il est une source énergétique non toxique, contrairement au méthanol, biodégradable et propre car issue de la biomasse. Sa réactivité augmentant avec le pH, nous avons trouvé opportun d'étudier son comportement électrochimique dans un milieu électrolytique basique. L'un des principaux avantages de ce milieu électrolytique vient du fait que les cinétiques des réactions à l'électrode sont plus élevées qu'en milieu acide. En outre, ce milieu offre un environnement moins corrosif pour les électrodes, une plus grande réactivité des molécules organiques (alcools, polyols, …), moins d'empoisonnement des sites catalytiques. En conséquence, le milieu alcalin donne l'opportunité de développer des matériaux d'électrode sans platine, reconnu comme catalyseur de référence.

Le matériau d'électrode – Parmi les différents types de piles à combustible étudiés dans l'équipe de recherche « Electrocatalyse » de l'IC2MP (Université de Poitiers) dans laquelle ces travaux ont été réalisés, les piles à combustion directe d'alcools et la pile à hydrogène font l'objet d'une attention particulière depuis plusieurs années. Ces piles fonctionnent à l'aide d'électrodes chargées de catalyseurs déposés sur un conducteur ionique (membrane). Les réactions d'électroréduction du comburant (dioxygène) et d'électrooxydation du combustible sont sensibles à la structure et à la nature des électrocatalyseurs. Ces matériaux sont constitués d'un métal catalytique nanostructuré souvent à base de platine en milieu acide ; ce matériau de base peut être associé à un autre métal noble ou non, supporté par un substrat conducteur permettant d'une part la dispersion du métal, et assurant d'autre part, la conduction électronique. Ainsi, la nature, la taille et la distribution de tailles des nanoparticules métalliques sont des variables ayant un effet direct sur le rendement énergétique de la pile à combustible.

Pour fabriquer des piles à combustible efficaces et bon marché, il est plus que nécessaire d'élaborer des catalyseurs nanostructurés, soit sans platine, soit en diminuant la teneur du catalyseur lors de l'Assemblage-Membrane-Electrode (AME), soit en ajoutant au matériau d'électrode de base un autre métal catalytique moins onéreux.

[1] Les alcools tels que le méthanol et l'éthanol ont respectivement une densité d'énergie de 6,1 et 8 kWh/kg et l'hydrogène pris comme référence en a 32,9 kWh/kg. La densité d'énergie de l'essence est 10,5 kWh/kg

De récentes études ont montré que le palladium a des propriétés déshydrogénantes proches de celles du platine. Sous forme de nanomatériau, il est capable de catalyser la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire (ORR) aussi efficacement que le platine. Qui plus est, le palladium est au moins 50 fois plus abondant sur terre que le platine. Ces différentes raisons nous ont donc conduit à préparer des nanomatériaux à base de palladium pour les utiliser :

- Soit comme anode pour l'oxydation du glucose.
- Soit comme cathode pour la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire.

Dans le souci de diminuer la charge de palladium dans la composition du matériau d'électrode, tout en gardant la même activité catalytique, des matériaux bimétalliques à base de Pd modifié par l'argent ou le nickel ont aussi été synthétisés.

Cette thèse propose donc de synthétiser des nanomatériaux de Pd et d'étudier deux types d'interfaces, une anode Pd/glucose et une cathode Pd-M (M = Ag, Ni)/O_2 en milieu alcalin. Le manuscrit se décompose en quatre grandes parties qui sont les suivantes :

- un état de l'art sur la synthèse de nanomatériaux pour l'oxydation du glucose et la réduction de l'oxygène moléculaire permettant d'identifier les meilleures interfaces électrochimiques;
- une partie expérimentale présentant les techniques et méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail;
- les troisième et quatrième chapitres se concentrent quant à eux sur les principaux résultats relatifs aux caractérisations physicochimiques, à la réaction de réduction de l'oxygène et à l'électrooxydation du D-glucose en milieu alcalin.

CHAPITRE I:

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette partie, nous présenterons succinctement les piles à combustible. Nous ferons aussi un aperçu synoptique des travaux réalisés sur différents matériaux dont nous nous inspirerons pour l'élaboration de nos électrocatalyseurs.

I.1. Généralités sur les piles à combustible

Après quelques généralités sur les piles à combustible, nous aborderons l'aspect historique de la pile à combustible avant de donner son principe de fonctionnement. Les différents types de piles à combustible ainsi que leurs potentialités d'application seront également abordés.

Une pile à combustible est un convertisseur d'énergie électrochimique qui permet la transformation directe de l'énergie chimique du combustible en énergie électrique. Le compartiment cathodique contient une électrode appelée cathode où se produit la réduction du comburant. L'oxydation du combustible a lieu dans le compartiment anodique, au niveau d'une électrode appelée anode. Les deux compartiments sont séparés par un électrolyte, solide ou liquide selon le type de pile. Les rendements théoriques attendus sont très élevés, et les sous-produits pas ou très peu polluants. Ces arguments généralement admis par l'ensemble de la communauté scientifique, en font une alternative très probable au moteur thermique (essence, diesel) pour de nombreuses applications.

Une pile à combustible se différencie des autres piles par le fait que les réactifs sont renouvelés et les produits évacués en permanence. Dans une pile classique, les réactifs sont introduits en une fois, en quantité finie, lors de la fabrication. Lorsque ces réactifs sont consommés, ce qui finalement limite la réaction électrochimique et donc la production d'énergie : la pile devient ainsi usée. Dans une pile à combustible, la structure (électrodes, électrolyte et sites actifs) ne réagit pas, et reste invariante dans le temps, moyennant certaines précautions. Il reste donc à fournir en permanence des réactifs (combustible et comburant) et à évacuer les produits de la réaction (eau, chaleur et électricité).

Lorsqu’en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l’électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l’électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l’oxygène et l’hydrogène. L’effet physico-chimique à l’origine des piles à combustible, a été découvert en 1838 [1, 2] par C. F. Schoenbein de l’université de Bâle, qui a observé un courant électrique dû à la combinaison d’hydrogène et d’oxygène. Cette découverte fut décrite en janvier 1839 dans un magazine philosophique. Sir William Grove s’en inspira. Partant de ce procédé il expérimenta en 1839 [3-5] la première pile à combustible produisant de l’électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l’eau.

Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été inventés fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaines de degrés Celsius à 1000 ℃, selon l'électrolyte utilisé (tableau 1).

Tableau 1 : Caractéristiques des différents types de Piles à combustible (PAC) [6].

Type	**AFC**	**PEMFC**	**PAFC**	**MCFC**	**SOFC**	**DAFC**
Electrolyte	KOH	PEM	H_3PO_4	Mélange de Li_2CO_3 K_2CO_3 dans une matrice $LiAlO_2$	Oxyde de zircon ZrO_2 et yttrium Y_2O_3	PEM
Charge transformée	$\mathbf{HO^-}$	$\mathbf{H^+}$	$\mathbf{H^+}$	$\mathbf{CO_3^{2-}}$	$\mathbf{O^{2-}}$	$\mathbf{H^+}$
Température de fonctionnement (^{0}C)	60-80	80-100	180-210	630-650	900-1000	70-100
Combustible	H_2	H_2	H_2	H_2	H_2 et CO	alcool
Comburant	O_2	air/O_2	air/O_2	air/O_2	air/O_2	air/O_2
Puissance (kW)	20-100	40-45	200-10000	100-5000	25-5000	0,001-10
Rendement (%)	65	40-50	40-45	50-55	50-60	30-45

AFC = Alkaline Fuel Cell
PEMFC = Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PAFC = Phosphoric Acid Fuel Cell
MCFC = Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC = Solid Oxide Fuel Cell
DAFC = Direct Alcohol Fuel Cell

La principale matière première énergétique étant à l'époque le charbon, on songea rapidement à mettre au point des piles dont celui-ci serait le combustible. Dès 1855, de nouveaux concepts, à haute température, utilisant des électrolytes fondus, furent mis au point. Les résultats furent modestes, et en 1939, le bilan du premier siècle de recherches était plutôt pessimiste, malgré les potentialités indéniables des piles à combustible. Après 1950, les réalisations pratiques se multiplièrent et en 1959 apparut la première pile industrielle de T.F. Bacon et J.C. Frost. C'était une pile hydrogène – oxygène d'une

puissance de 6 kilowatts. Les premières applications «commerciales» des piles à combustible sont liées aux programmes spatiaux américains du début des années 60. C'est alors que la NASA (National Aeronautics and Space Administration) développa des piles servant de source d'énergie dans les navettes spatiales des programmes tels que Gemini et Apollo.

L'industrie automobile n'est pas restée inactive. Elle s'est initiée dans le développement de prototypes dont l'hydrogène est la source d'énergie, dans l'objectif de proposer des véhicules peu polluants. En France, de nombreuses sociétés s'y intéressent : GAZ DE FRANCE, ALSTHOM, RENAULT, etc… Cependant, les recherches sont arrêtées en 1981 pour des raisons techniques. Ce n'est qu'au milieu des années 90 que les recherches vont reprendre (dans l'automobile notamment). En effet, à la fin de cette décennie, les recherches vont être encouragées et financées par l'Etat, qui crée en 1999 le Réseau de recherche technologique « pile à combustible ».

Le schéma ci-dessous résume la chronologie de l'histoire du développement des piles à combustible (Figure 2).

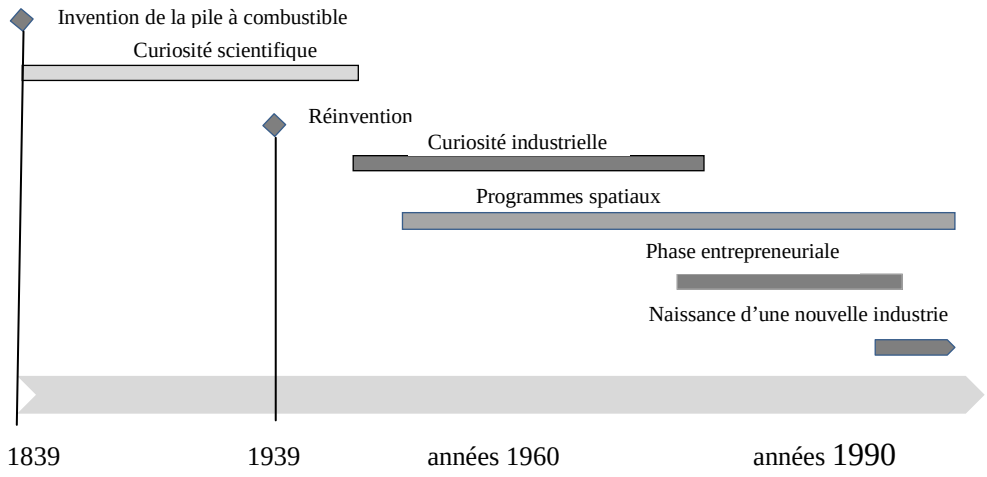


Figure 2 : Chronologie de la pile à combustible.

I.2. Piles à combustible alcalines

Dans la liste des différents types de pile à combustible énoncée dans le tableau 1, l'AFC (alkaline fuel cell) qui est la pile à combustible alcalin, principal milieu de notre étude, a retenu notre attention. Les piles à combustible à électrolyte alcalin sont des générateurs

électrochimiques transformant l'énergie chimique en énergie électrique. Cette transformation est réalisée par des réactions d'oxydation et de réduction se produisant aux électrodes de la pile. Un module de piles à combustible est constitué d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'inter connecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi un « stack » (ou module). La figure 3 présente le schéma d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.

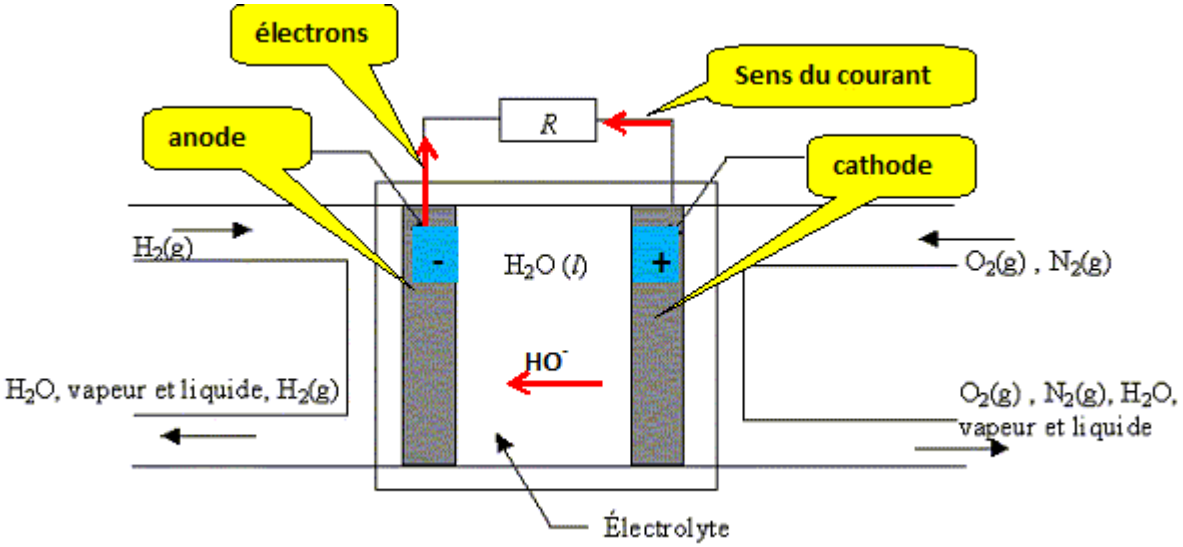


Figure 3 : Schéma d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible à électrolyte alcalin.

Les réactions au sein de la pile à électrolyte alcalin sont données comme suit :

- La réaction à l'anode est :

$$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^- \qquad (1)$$

- Les électrons libérés dans cette réaction circulent dans le circuit extérieur, arrivent à la cathode où ils réagissent pour former de nouveaux ions OH^- selon la réaction :

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^- \qquad (2)$$

Dans ce cas, l'électrolyte utilisé est une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) (généralement en concentration de 30 à 40 %), qui est un électrolyte conducteur d'hydroxyde (HO^-). Le bilan réactionnel montre que dans les piles alcalines il faut constamment alimenter en eau le cœur de la pile contrairement aux systèmes PEMFCs. Comparés aux piles à électrolyte acide, ces électrolytes ont l'avantage d'accélérer la réduction de l'oxygène, ce qui en fait un système intéressant pour

certaines applications spécifiques. Il s'avère que le carbonate de potassium est beaucoup plus soluble que le carbonate de sodium, ce qui est un avantage important. Au cours du temps, différentes phases électrolytiques ont été utilisées au sein des piles à combustible alcalines. Ces piles ont été décrites depuis au moins 1902, mais ce n'est que dans les années 1950 qu'elles ont été étudiées comme des unités d'énergie viables par F. T. Bacon.

Bien que la pile à membrane polymère protonique (PEMFC) ait été choisie pour le premier vaisseau spatial habité de la NASA, c'est la pile à combustible alcaline qui a été utilisée à bord des missions Apollo. Le succès de la pile à combustible alcalin dans cette application et la démonstration de la puissance d'énergie des piles à combustible par Bacon, ont conduit au développement des piles à combustible alcalin au cours des années 1960 et 1970. Un autre point important pour le développement des piles à combustible est l'électrolyte qui doit séparer efficacement les réactifs. Des électrolytes solides ont ainsi été développés sous forme de membranes. Les premières membranes Nafion® ont été fabriquées par Dupont de Nemours dans les années 1970. Au cours de ces dernières années, des recherches remarquables ont été faites sur les caractéristiques électriques et la stabilité chimique des membranes conductrices d'anions.

I.3 Réaction de réduction de l'oxygène moléculaire

La réaction de réduction de l'oxygène est l'une des plus importantes réactions électrocatalytiques en raison de ses applications potentielles, notamment dans les mécanismes de corrosion en milieu aéré comme dans le domaine de l'environnement telle que l'oxydation indirecte par l'eau oxygénée (H_2O_2) des composés organiques. Cette réaction joue aussi un rôle primordial dans la conversion de l'énergie électrochimique (cellules à combustion et batteries alcalines) et en particulier dans les piles à combustible [7]. De ce fait, la réaction de réduction de l'oxygène est considérée comme l'une des plus importantes réactions en électrocatalyse et a été l'objet de nombreux travaux de recherche [8, 9].

I.3.1 Structure et propriétés de l'oxygène

L'oxygène est l'élément le plus abondant de l'écorce terrestre (49,5 % en masse). On le trouve sous forme de corps simple dioxygène dans l'atmosphère (23 % en masse) et également en quantité substantielle sous forme dissoute dans l'eau ou, sous forme combinée dans la lithosphère (46 % en masse: silicates et aluminosilicates (sable), carbonates (calcaire, craie, marbre), oxydes (hématite: Fe_2O_3, nH_2O), bauxite), sulfate, phosphates…) et l'hydrosphère (+ 85 % en masse)).

Le dioxygène est dans les conditions usuelles un gaz incolore et inodore. Sa densité par rapport à l'air est 1,1. C'est un gaz peu soluble dans l'eau (30 $cm^3.L^{-1}$ à 20 °C). Une faible solubilité qui permet tout de même la vie aquatique.

La distribution orbitalaire de la molécule fait apparaître six orbitales de valence avec deux électrons célibataires dans les orbitales antiliantes. Ces deux électrons étant de même spin, cela confère à la molécule un caractère paramagnétique et un état triplet. L'état triplet de la molécule est responsable de la faible réactivité de l'oxygène moléculaire sur la majorité des substrats qui eux, sont à l'état singulet. La molécule peut ainsi accepter 1, 2 ou 4 électrons dans les orbitales antiliantes pour former respectivement l'ion hyperoxyde O_2^-, l'ion peroxyde O_2^{2-} et l'ion oxyde O^{2-}. Les longueurs de liaison oxygène-oxygène ($O-O$) dans ces différentes espèces sont respectivement de 1,21 Å, 1,33 Å et 1,49 Å pour l'oxygène moléculaire, l'ion hyperoxyde et l'ion peroxyde. L'énergie de la liaison ($O-O$) est de 493 $kJ.mol^{-1}$, ce qui la rend difficile à rompre lors de la réduction de l'oxygène dans cette configuration.

I.3.2. Aspects thermodynamique et cinétique

La réduction de l'oxygène est une réaction thermodynamiquement favorable mais très lente, de vitesse quasiment nulle sur certains substrats. L'oxygène peut être réduit selon deux voies différentes suivant les matériaux d'électrode [10, 11].

Selon Yeager [11], le facteur déterminant le mécanisme de la réduction de l'oxygène selon l'un ou l'autre des processus électrochimiques serait la vitesse de désorption des peroxydes : la réduction de l'oxygène se ferait préférentiellement selon un mécanisme à deux électrons sur un matériau permettant une vitesse de désorption élevée alors que le

processus à quatre électrons prédominerait sur des surfaces où cette vitesse est faible. Selon ces deux chemins réactionnels, il a été possible de répartir les différents matériaux d'électrodes en deux groupes :

Dans le premier groupe, où la réaction prédominante est généralement celle à quatre électrons, on trouve le platine, le palladium, le ruthénium, l'argent, l'acier inoxydable [12], les oxydes métalliques (SnO_2, TiO_2) [13], les oxydes à valence mixtes Co_3O_4 et $NiCoO_4$, quelques macrocycles de métaux de transition (fer, cobalt) ainsi que des métaux de transition non nobles modifiés par des chalcogènes [8, 14-17].

Pour les métaux classés dans le deuxième groupe, on trouve le carbone vitreux, le graphite, l'or et quelques oxydes de métaux de transition tels que MnO_2 [18] et NiO [19].

La cinétique et le mécanisme de la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dépendent de plusieurs facteurs expérimentaux dont la nature du matériau d'électrode ainsi que l'électrolyte. Selon Yeager et al. [10], la réaction de réduction de O_2 en milieu aqueux peut se produire selon deux chemins différents : la réduction directe avec échange de quatre électrons ou la réduction avec deux électrons. Nous donnons ci-dessous les différentes réactions:

Réduction directe à 4 électrons

- en milieu alcalin

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $E° = 0,401$ V / ENH (3)

- en milieu acide

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $E° = 1,229$ V / ENH (4)

Réduction à 2 électrons

- en milieu alcalin

$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ $E° = 0,0649$ V / ENH (5)

suivie soit, de la réaction de réduction

$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$ $E° = 0,867$ V / ENH (6)

soit de la réaction de décomposition

$2HO_2^- \rightarrow 2OH^- + O_2$ (7)

- en milieu acide

$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ E°= 0,67 V / ENH (8)

suivie de :

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ E°= 1,77 V / ENH (9)

Les potentiels correspondent aux valeurs de réduction standard par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

La figure 4 résume le mécanisme de la réduction de l'oxygène moléculaire en ions hydroxyles qui peut se produire suivant plusieurs chemins impliquant plusieurs étapes. La voie (I) correspond à la réduction directe de l'oxygène impliquant l'échange de 4 électrons. Cependant, la réaction peut se poursuivre en suivant plusieurs étapes intermédiaires de réduction avec production d'ions peroxydes, impliquant l'échange de 2 électrons à chaque étape, comme le montre la voie de réaction (II). Les ions peroxydes peuvent, soit se désorber de la surface catalytique, soit se réduire avec deux autres électrons échangés en ions hydroxyles.

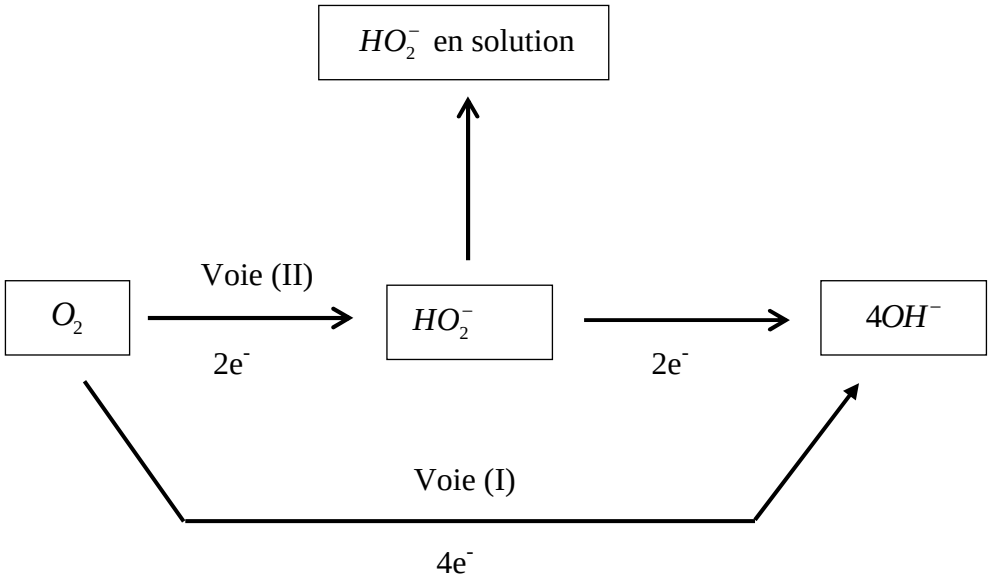


Figure 4: Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin.

I.4. Réaction de réduction de l'oxygène (ORR) sur des matériaux à base de palladium

La problématique de la conversion de l'énergie et de son stockage trouvera peut-être des solutions dans les matériaux nanostructurés : piles à combustible, stockage de l'hydrogène, batteries, catalyseurs, additifs pour fuel. La réduction de la consommation d'énergie fossile et de l'émission de gaz nocifs, motivent de nombreuses recherches. Une solution majeure sera ici les catalyseurs et les électrodes pour les piles à combustible.

Il existe différents types de piles à combustible, selon la nature de l'électrolyte et des électrodes, l'architecture de la pile, la gamme de température et le domaine d'application. Du fait de ses nombreux avantages, la pile à membrane polymère protonique (PEMFC) reste la plus étudiée et la plus utilisée. En particulier, dans le domaine automobile, cette pile est restée longtemps la seule envisagée. Néanmoins, son coût élevé (lié essentiellement à la présence de métaux nobles tels que le platine) constitue un sérieux obstacle à son développement pour des applications industrielles de grande envergure. C'est la raison pour laquelle un regain d'intérêt est observé depuis quelques années pour les piles à combustible alcalines (AFC), dont plusieurs études [20, 21] ont montré des performances compétitives, notamment en ce qui concerne leur coût et leur durée de vie. L'énorme avantage de ces piles AFC est que les cinétiques des réactions aux électrodes étant moins limitées qu'en milieu acide (PEMFC), celles-ci permettent d'utiliser des quantités moindres de catalyseurs nobles. Les matériaux utilisés de nos jours dans les piles à combustible, quel que soit le milieu électrolytique, sont essentiellement à base de platine. Cependant, le coût et la rareté du platine entraveront la commercialisation de ces piles.

Dans le but de baisser les coûts des catalyseurs et l'utilisation du platine, de nombreuses études sont actuellement menées sur les catalyseurs sans platine. A l'exception du platine, l'activité électrocatalytique du palladium est l'une des plus importantes parmi les métaux purs pour la réaction de réduction de l'oxygène. Ceci combiné au fait que le palladium soit moins cher et 50 fois plus abondant que le platine en fait une alternative attrayante. En général, le palladium est respectivement quatre et deux fois moins cher que le platine et l'or. Cependant, par manque d'une bonne estimation des ressources disponibles et les futures demandes, il parait assez difficile de faire une projection sur le prix du palladium. Comme pour le platine, la majorité du palladium est utilisé dans l'industrie automobile dans les convertisseurs catalytiques afin de limiter la toxicité des gaz émis par les moteurs à combustion.

Il est vrai que le palladium est moins cher que le platine mais son activité catalytique à l'état pur est presque cinq fois plus faible que celle du platine ce qui limite considérablement son utilisation directe dans les piles à combustible.

La suite de cette partie sera articulée autour de deux axes principaux, à savoir la réduction de l'oxygène sur palladium massif et sur des nanocatalyseurs à base de palladium.

I.4.1. Réduction de l'oxygène sur palladium massif

I.4.1.1. Réduction en milieu acide

L'étude de la réaction de réduction de l'oxygène sur le palladium massif en milieu acide a retenu moins d'attention que celle sur le platine due à une plus faible activité et une moins bonne stabilité de ce dernier. Damjanovic et al. ont trouvé que les densités de courant d'échange de l'ORR sur du palladium et du platine polycristallins sont respectivement de 2×10^{-11} et $10^{-10}\ A.cm^{-2}$ dans une solution d'acide perchlorique ($HClO_4$). Il a été aussi démontré que la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène dépend fortement de l'orientation cristallographique du matériau d'électrode et de l'électrolyte utilisé. Par exemple, en milieu acide sulfurique (H_2SO_4) l'activité de l'ORR sur les plans de faibles indices de Miller du platine suit l'ordre Pt(111) < Pt(110) < Pt(100) tandis qu'en milieu acide perchlorique l'ordre est le suivant Pt(100) < Pt(111) < Pt(110) [22]. La raison principale de la faible activité de Pt(111) par rapport à Pt(100) en milieu sulfurique est la forte et compétitive adsorption des ions SO_4^{2-} et HSO_4^- sur ce plan Pt(111).

Kondo et al. [23] ont récemment mesuré l'activité du palladium sur l'ORR en milieu $HClO_4$ à l'aide d'une électrode à disque tournant. Sur des monocristaux de Pd, cette activité croît selon l'ordre suivant : Pd(110) < Pd(111) < Pd(100), ce qui est le contraire de ce qui a été observé sur des monocristaux de platine dans la même solution électrolytique.

En milieu acide, le palladium a une plus grande activité pour l'ORR que les autres métaux nobles à l'exception du platine. Le mécanisme de l'ORR sur des surfaces de platine n'est jusque-là pas bien explicité malgré le nombre important de travaux qui y sont consacrés durant ces dernières décennies [24]. Il est généralement admis que le transfert d'électron ou l'adsorption de l'oxygène avec un électron et transfert de protons formant du

superoxyde est l'étape déterminante de la vitesse sur une surface de platine. Une surface plus active avec des bandes d, a tendance à lier les adsorbats plus fortement, et par conséquent le transfert d'électrons et la rupture de la liaison O-O sont facilités [25].

Le palladium est plus sensible à l'adsorption des anions que le platine. Cela est dû à une plus grande interaction entre la surface du palladium et les anions tels que Cl^-, ClO_4^-, SO_4^{2-} et toutes autres espèces contenant de l'oxygène. Climent et al. [26], Arenz et al. [27] ainsi que Shao et al. [28] ont étudié des monocouches de palladium déposées sur du platine $Pt(111)$. Ils ont trouvé que cette électrode $(Pd/Pt(111))$ était moins active pour l'ORR que du $Pt(111)$ nu dans une solution d'acide perchlorique. Cette faible activité serait due à une adsorption accrue de l'anion perchlorate. Aussi, la forte adsorption de Cl^- sur $(Pd/Pt(111))$ rend la surface moins active pour l'ORR avec une production de H_2O_2 plus significative que dans des solutions sans Cl^- à tout potentiel. Le rendement élevé de H_2O_2 correspond à un chemin réactionnel à 3,5 électrons dans une plage de potentiels de 0,3 < E < 0,7 V *vs.* ERH.

I.4.1.2. Réduction en milieu basique

L'étude de la réaction de réduction de l'oxygène sur le palladium massif en milieu basique n'a pas connu un engouement scientifique. Rares sont les auteurs qui s'y sont intéressés. Lima et al. [29] ont étudié l'ORR sur différents métaux nobles en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1}. Les résultats ont montré que la face $Pd(111)$ était plus active en milieu alcalin qu'en milieu acide. Arenz et al. [27] ont trouvé que le $Pd/Pt(111)$ a une plus grande activité pour l'ORR que le $Pt(111)$ en milieu alcalin, ce qui diffère du cas du milieu acide. En solution basique, où seuls sont présents les ions OH^-, l'effet d'inhibition de l'adsorption du gros anion est moins important qu'en milieu acide, ce qui conduit à une grande activité du catalyseur vis-à-vis de l'ORR. Le dépôt de palladium sur les surfaces monocristallines de $Au(100)$ et $Au(111)$ a aussi montré une amélioration significative de l'activité par rapport à un substrat d'or non modifié dans les solutions alcalines [30]. La remarquable activité du palladium en milieu basique mérite une grande attention.

I.4.2. Réduction de l'oxygène sur nanoparticules à base de palladium

Dans le cadre des PAFC, des électrocatalyseurs plus actifs et stables pour l'ORR ont été développés en associant sous forme d'alliage le platine (Pt) et des métaux de transition M tels que le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le fer, le titane, etc…[31-33]. Une attention particulière a été accordée au contrôle de leurs propriétés en jouant sur le ratio Pt:M et la température de recuit [34]. Une amélioration similaire de l'activité pour les alliages de platine a aussi été observée dans les PEMFC utilisées à des températures plus faibles que pour les PAFC. L'amélioration de l'activité est un sujet largement abordée durant ces dernières décennies et est attribuée entre autres à des contraintes plus importantes entre les atomes de platine, à l'amélioration de la rugosité de la surface et à la faible adsorption des ions OH^- [35-37]. Comparativement au platine, l'activité du palladium peut être améliorée par alliage avec des métaux de transition.

I.4.2.1.Réduction en milieu acide

L'activité du palladium supporté sur carbone vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène est généralement cinq fois plus faible que celle du platine en milieu acide perchlorique ; cela est semble-t-il dû à une plus grande énergie de liaison entre l'oxygène et des espèces adsorbées sur la surface du palladium [24]. Cette proportion est similaire à celle observée sur des surfaces plus grandes [25]. Savadogo et al. [38] ont pour la première fois observé en solutions acides une amélioration de l'activité des catalyseurs de Pd-Co pulvérisé, Pd-Ni et des alliages de Cr sur l'ORR. Depuis ces travaux majeurs, nombreux sont les groupes qui ont travaillé sur les comportements des nanoparticules à base de palladium.

Fernandez et al. [39] ont identifié des catalyseurs à base de palladium incluant aussi bien des systèmes binaires Pd-Co, Mn, V, Ti que ternaires Pd-Co-Au [40], Pd-Co-Mo [41] qui ont montré une plus grande activité vis-à-vis de l'ORR que celle du palladium seul. Certaines combinaisons de catalyseurs ont montré une activité pour l'ORR comparable ou plus grande que celle du platine supporté sur carbone lors des tests en pile à combustible. Pour le catalyseur Pd-Co/C, le maximum de l'activité a été observé pour une proportion atomique de Co comprise entre 10-20 % avec une perte rapide d'activité lors des tests électrochimiques [39]. L'incorporation d'un troisième élément tel que Au ou Mo dans les

alliages de Pd-Co/C pour former un système ternaire, améliorerait la stabilité des catalyseurs sans baisser l'activité. En effet, Rahuveer et al. [41] ont trouvé que le catalyseur Pd-Co-Mo avec des proportions atomiques de Pd:Co:Mo ayant pour valeur 70:20:10 présente une plus grande activité que Pt/C. Mathiyarasu et Phani [42] ont étudié la réactivité de l'oxygène moléculaire sur des catalyseurs ternaires Pd-Co-M (M = Pt, Au, Ag). La combinaison Pd-Co-Pt a montré la plus grande activité, laquelle est plus grande que celle de Pt/C. Cependant, Pd-Co et Pd-Co-Au ont présenté une très faible activité, résultats contraires à ceux présentés par d'autres auteurs [28].

L'effet de la méthode de synthèse et la température de recuit des différentes compositions métalliques de Pd:M vis-à-vis de l'ORR ont été étudiés. Shao et al. [28] ont trouvé que Pd_2Co/C synthétisé par la méthode d'imprégnation et recuit à 900 ℃ présente une grande activité pour l'ORR. La même proportion optimale a été observée par Wang et al. [43], qui ont co-réduit le palladium et le cobalt dans l'éthylène glycol et ont recuit le produit obtenu à 500 ℃. La plus grande réactivité de l'ORR a été ob tenue sur le catalyseur Pd-Co (30-40 at.% Co) formé par co-réduction du palladium et du cobalt en solutions aqueuses [44]. Pour le système Pd-Fe, une composition optimisée de Pd-Fe (3:1) a été proposée par plusieurs groupes [24, 45-47]. L'activité catalytique de Pd_3Fe/C pour l'ORR était comparable ou plus grande que celle trouvée sur Pt/C. Une comparaison entre Pd_3Fe/C et Pd_2Co/C révèle que le premier a une activité vis-à-vis de l'ORR légèrement plus élevée [24]. La plus grande activité obtenue pour Pd_3Fe peut s'expliquer par une longueur de liaison Pd-Pd de 0,273 nm, plus faible d'environ 2,3 % que celle du Pd pur. Des résultats similaires ont été obtenus pour les alliages de Pd-Co [43], suggérant qu'une compression cristalline joue un rôle dans l'amélioration de l'activité catalytique. L'activité de Pd_3Fe a été trouvée également améliorée par l'ajout d'une petite quantité d'iridium [47]. Le mécanisme d'amélioration reste encore inconnu. Pour les alliages de Pd-W recuits à 800 ℃, il faut seulement 5 % de W pour atteindre un maximum d'activité [48].

La réactivité de l'oxygène sur des alliages de palladium avec quelques non métaux tels que le sélénium, le soufre, et le phosphore a été étudiée, mais aucune amélioration significative n'a été observée [49]. Cependant les alliages métalliques Pd-Pt ont montré une grande activité catalytique vis-à-vis de l'ORR par rapport à celle observée sur Pt (même avec une petite quantité de Pd dans ces alliages). Par exemple, Li et al. [50] ont trouvé que Pt-Pd/C présente une activité légèrement supérieure à celle de Pt/C. Les résultats de Guérin et al. [51] ont montré une plus grande réactivité de O_2 sur Pd-Pt que sur Pt dans une plage de composition de 70-90 % en platine. Cette grande activité a aussi été observée sur des dendrimères encapsulés de nanoparticules de Pd-Pt contenant 180

atomes avec une proportion de 5:1 [52]. L'amélioration de l'activité pourrait s'expliquer par la longueur de la liaison Pt-Pt dans ces matériaux.

L'écart d'activité entre les catalyseurs à base de palladium avec des compositions similaires est débattu dans la littérature. L'une des principales raisons est que les propriétés des alliages de palladium dépendent étroitement de la méthode de synthèse et du post-traitement. Le système Pd-Cu en est un bon exemple. Wang et al. [53] ont trouvé que le catalyseur synthétisé par la méthode colloïdale $PdCu_3$ présente une plus grande activité catalytique que ceux obtenus par la synthèse de thermo-décomposition. Dans la première méthode citée, les alliages sont plus uniformes et les particules plus petites. Rahuveer et al. [54] ont aussi conclu que l'activité de Pd-Co-Au synthétisé par la méthode de microémulsion est plus grande que pour celui préparé par la méthode conventionnelle de réduction par le borohydrure de sodium ; cela s'expliquerait par le fait qu'ils aient obtenu par microémulsion des particules de plus petites tailles et un plus grand degré d'alliage.

L'influence de la taille des particules et le degré d'alliage ont été étudiés par Lui et al. [55] sur le catalyseur$Pd_{70}Co_{30}$/C. Lors de l'augmentation de la température de recuit de 350 à 500 ℃, l'activité catalytique décroît avec l'augme ntation du degré d'alliage et la taille des particules. Une tendance intéressante est que l'activité catalytique de l'alliage $PdCo$ décroît avec l'augmentation du degré d'alliage dans le cas de particules de même taille. Il semblerait qu'une grande quantité de Co ne soit pas nécessaire pour améliorer l'activité. Des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre le rôle du degré d'alliage et la quantité des métaux de transition en contrôlant la taille des particules et leurs compositions. En raison de la grande énergie de surface du palladium, il paraît assez difficile de synthétiser des nanoparticules Pd-M (M= métaux de transition) avec de petites tailles. De telles études requièrent de nouvelles méthodes de synthèse de matériaux à base de palladium.

En outre, la stabilité du palladium n'est pas aussi bonne que celle du platine dans les environnements acides, oxydants, et à hautes températures [56-58]. La perte de palladium peut impliquer la formation d'oxydes de palladium (II), palladium (IV), et palladium (VI) ou l'électrodissolution du palladium. Pour surmonter ces problèmes, des efforts ont été faits afin d'allier le palladium avec d'autres éléments tels que Ti, Fe, Co, Au, Mo et W [43, 59-66].

L'activité des nanocatalyseurs à base de palladium et de nickel vis-à-vis de l'ORR a été étudiée. Li et al. [62, 63, 67] ont étudié l'ORR sur le Pd/C, le Ni/C et leurs alliages de

différentes compositions à l'aide de la méthode de l'électrode à disque tournant (EDT). Une comparaison de l'activité catalytique avec le platine a été effectuée. Les auteurs, après avoir vérifié que les structures bimétalliques formaient des solutions solides stables, ont montré que les différences d'activité catalytique étaient dues à la diminution du paramètre de maille du palladium par l'incorporation de nickel. Ramos-Sanchez et col. [68] ont également étudié l'association du nickel et du palladium. Ils ont montré que l'addition du nickel au palladium réduit la surtension cathodique. Ainsi, l'activité catalytique de PdNi pour la réaction de réduction de l'oxygène conduisant à la formation d'eau est améliorée avec un procédé de transfert à quatre électrons.

L'activité des catalyseurs à base de palladium vis-à-vis de l'ORR dépend de la forme et de la morphologie de ces matériaux. La face Pd(100) présente la plus grande activité catalytique parmi les trois faces de faibles indices [23]. De nombreuses études abordent la dépendance de la forme et de l'activité des nanomatériaux catalytiques vis-à-vis de l'ORR. L'activité spécifique de nanotiges préparées par Xiao et al. [69] est 10 fois plus grande que celle de nanoparticules de palladium et comparable à celle du platine massif. Ces auteurs attribuent cette grande activité à la contribution des sites de la face Pd(110) en accord avec leurs calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ce qui contraste avec les travaux sur le métal seul.

I.4.2.2. Réduction en milieu basique

Le palladium présente une plus grande activité catalytique en milieu alcalin qu'en milieu acide ; cela est dû à une diminution de l'effet de l'empoisonnement des anions en solution alcaline. En effet, de nombreuses études ont montré que l'activité de Pd/C vis-à-vis de l'ORR en milieu alcalin est comparable à celle de Pt/C [70]. Comparativement au cas dePt/C, l'activité de l'ORR du Pd/C dépend aussi de la taille des particules métalliques. Jiang et al. [70] ont démontré que l'activité spécifique augmente avec un facteur de 3 lorsque la taille des particules passe de 3 à 16,7 nm. Quant à l'activité massique, elle augmente lorsque la taille des particules diminue de 5 à 3 nm.

Les activités des alliages Pd-M (M=Fe, Ni, Au, Sn) vis-à-vis de l'ORR [67, 71-73] ont également été étudiées dans des solutions alcalines. Le catalyseur Pd_3Fe/C est deux fois plus actif que le catalyseur monométallique Pd/C [34]. Une activité similaire a aussi été trouvée sur les alliages Pt-Sn [73]. Pour les catalyseurs Pd-Ni/C, l'activité catalytique

dépend de la composition des alliages. La plus grande activité (comparable à celle trouvée sur Pd/C ou Pt/C) a été obtenue pour les compositions PdNi/C et Pd_3Ni/C [67].

L'ORR a aussi été étudiée sur des électrodes d'argent en milieu alcalin. Demarconnay et al. [74] ont comparé l'activité catalytique en milieu alcalin des catalyseurs Ag/C et Pt/C. Les paramètres cinétiques ont été déterminés ainsi que le nombre d'électrons échangés. Il faut noter que dans la zone de potentiel d'intérêt pour une application comme électrode cathodique de pile à combustible, la réaction de réduction de l'oxygène sur le catalyseur à base d'argent procède principalement par le transfert de 4 électrons [75], conduisant à une production négligeable de H_2O_2. De plus, le catalyseur Ag/C s'est montré plus tolérant à la présence de méthanol que le catalyseur Pt/C. Bien que l'argent ait des résultats acceptables, Oliveira et al. [76] ont étudié son association avec le palladium en considérant diverses compositions. Ils ont obtenu que l'alliage Pd-Ag a une très grande activité catalytique vis-à-vis de l'ORR comparée à celle de Pd. Le maximum de l'activité catalytique a été observé pour la composition de 8 % en Ag, ce qui peut être en partie attribué à la diminution de la couverture en hydroxyles sur ce matériau d'électrode. En présence d'éthanol, tous les alliages Pd-Ag ont montré une bonne sélectivité et une activité vis-à-vis de l'ORR.

La grande interaction entre les supports et les nanoparticules métalliques et leurs effets sur la réactivité de l'oxygène moléculaire pourraient être un champ de recherche prometteur. Le développement des catalyseurs à base de palladium pour la réaction de réduction de l'oxygène dans les piles à combustible est prometteur dans le remplacement de ceux à base de platine qui sont assez coûteux. La réactivité de O_2 et la stabilité des catalyseurs à base de palladium, doivent cependant être comparées à celles qu'on pourrait obtenir sur des catalyseurs de métaux non précieux.

I.5. Structure et propriétés du D-glucose [77-79]

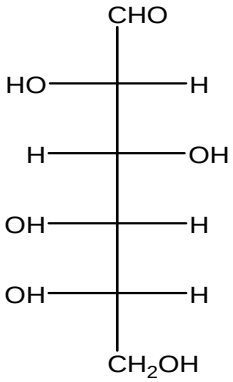
Le D-glucose, de formule brute $C_6H_{12}O_6$, appartient au groupe des glucides. Il peut être considéré comme le représentant type des oses de par sa représentation dans le monde vivant, à l'état libre ou combiné, par son rôle biologique et par son comportement dans la structure de nombreux glucides. Il se présente sous la forme d'un solide blanc, cristallisé et de saveur sucrée. A l'état anhydre, sa masse molaire est de 180,15 $g.mol^{-1}$. Soluble dans l'eau et les alcools, il est insoluble dans les solvants organiques.

Comme le montre sa formule brute, c'est un aldo-hexose puisqu'il contient six atomes de carbone et possède un groupement aldéhydique terminal. Il contient également quatre fonctions alcool secondaire et une fonction alcool primaire comme le montrent les formules suivantes.

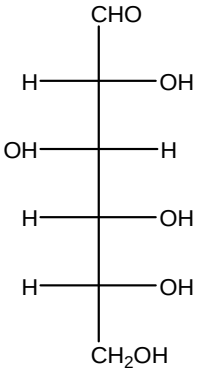
$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO$$

ou $$\overset{\varepsilon}{\underset{6}{C}}H_2OH-\overset{\delta}{\underset{5}{C}}HOH-\overset{\gamma}{\underset{4}{C}}HOH-\overset{\beta}{\underset{3}{C}}HOH-\overset{\alpha}{\underset{2}{C}}HOH-\underset{1}{C}HO$$

La numérotation des carbones dans cette formule semi-développée commence par le carbone le plus oxydé. La projection de Fischer du glucose montre la présence de quatre carbones asymétriques. Cela conduit à 16 isomères possibles optiquement actifs.

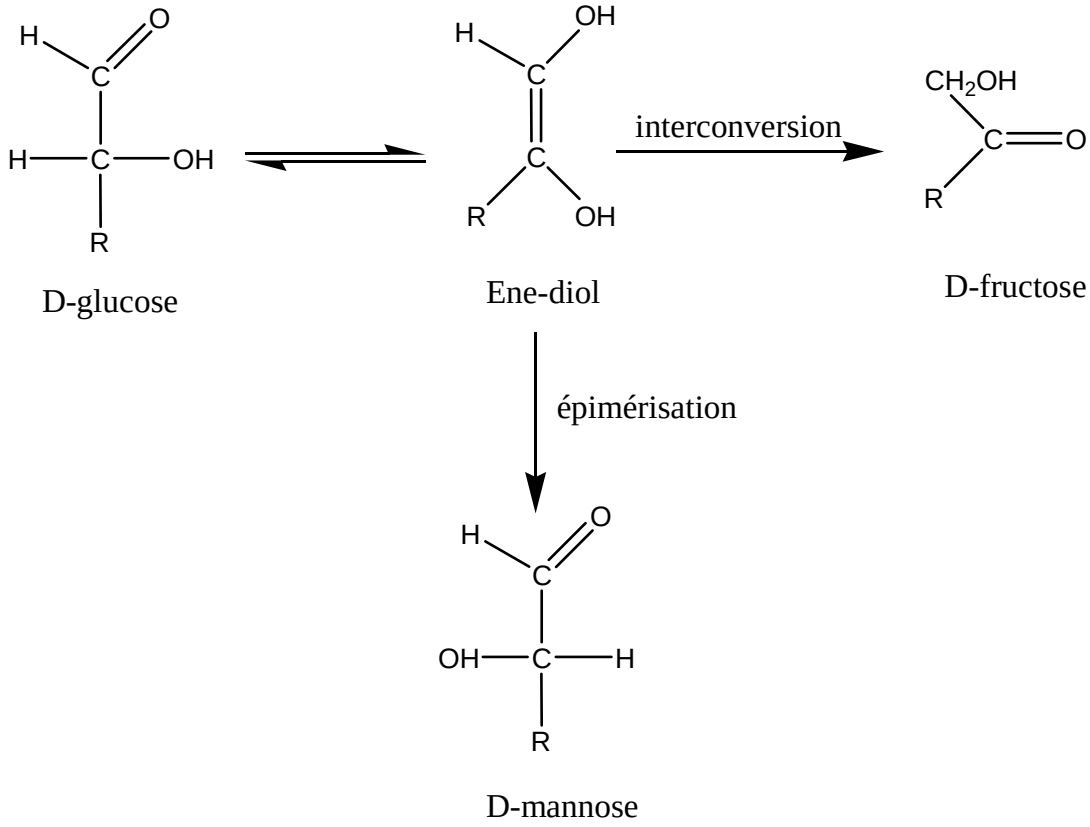


L-glucose



D-glucose

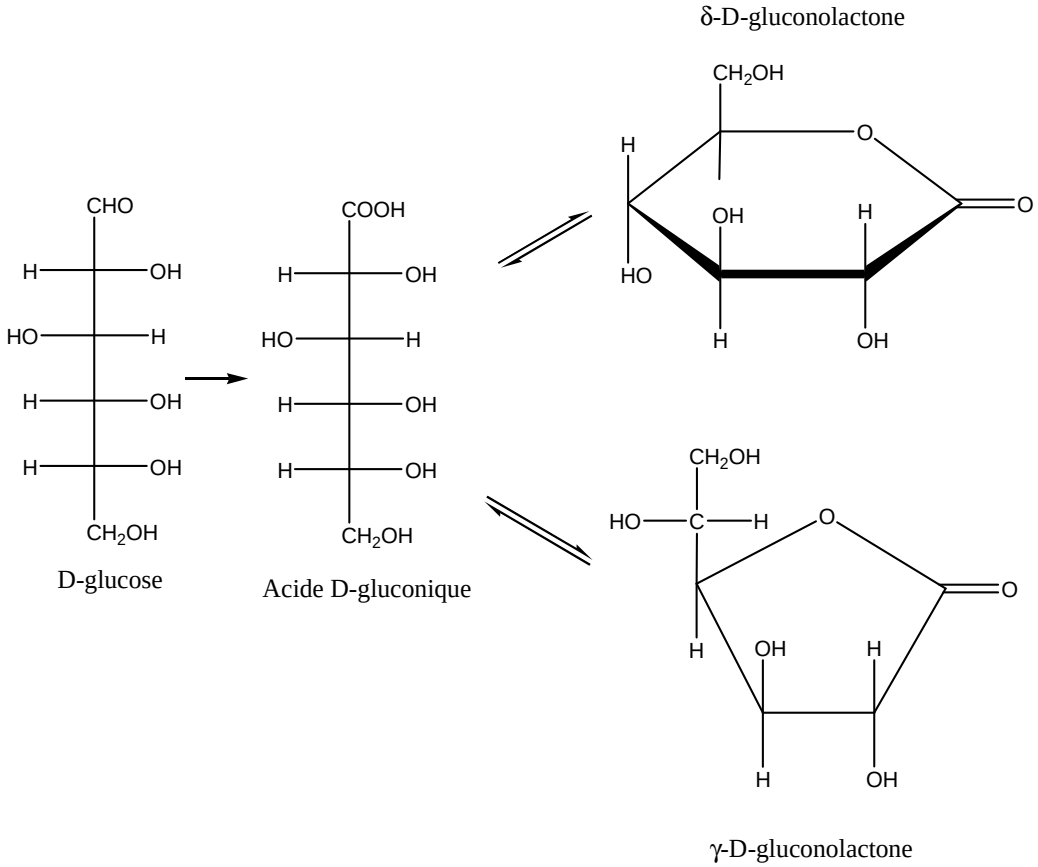
Côté réactionnel, en milieu acide la molécule d'ose subit une déshydratation avec cyclisation; en milieu alcalin, elle donne à froid, une interconversion (réaction équilibrée qui provoque la transformation partielle d'un aldose C_n en cétose C_n), ou une épimérisation (deux structures ne différant entre elles que par la configuration spatiale d'un seul centre d'asymétrie moléculaire dans une molécule qui en contient plusieurs).



En milieu alcalin et à chaud, une dégradation totale de la molécule d'ose est observée.

Le glucose possède à la fois certaines propriétés des aldéhydes et des alcools. Il est ainsi oxydé en acide D-gluconique par oxydation douce chimique (brome, iode en milieu alcalin ou acide nitrique très dilué).

Cet acide D-gluconique est en équilibre avec les lactones correspondantes en milieu aqueux.



Les fonctions alcool primaire et alcool secondaire des oses peuvent être estérifiées en présence d'acides organiques ou d'acides minéraux.

I.6. Oxydation électrocatalytique du D-glucose

Depuis quelques années, l'électrooxydation du glucose a fait l'objet de nombreux travaux de recherches. Avec la demande croissante d'énergie nouvelle non polluante et de faible coût, les chercheurs orientent leurs travaux sur des combustibles facilement disponibles, moins chers et non toxiques. Cela amène les chercheurs au concept très instructif d'une pile à combustible pouvant fonctionner avec du glucose [80]. Les études sur l'oxydation électrocatalytique du glucose sont d'intérêt important pour la communauté scientifique des piles à combustible pour diverses raisons. Tout d'abord, le glucose est un biocombustible facilement accessible et de plus il n'y a aucun problème de stockage ou d'explosion comme pour l'hydrogène dans les piles à combustible H_2/O_2. L'oxydation du glucose en dioxyde de carbone fournit une grande énergie ($-2{,}87.10^6$ $J.mol^{-1}$) et 24 électrons sont échangés [81]. Les études sur des piles à combustible de glucose microbiennes et enzymatiques dans les solutions neutres de tampon phosphate sont plus nombreuses

dans la littérature pour une application comme implants médicaux tels que les stimulateurs cardiaques et le détecteur de glucose [82].

L'électrooxydation directe sur des électrodes non enzymatiques c'est-à-dire sur des métaux [83] connaît aussi un grand essor afin de contourner la complexité et les inconvénients des piles à combustible microbiennes et enzymatiques. Les études tout au long des dernières décennies sur l'électrooxydation des sucres montrent que les catalyseurs de métaux nobles à base de platine et d'or pourraient oxyder les monosaccharides tels que le glucose, le mannose et le fructose [84-87].

Il est bien connu dans la littérature que les catalyseurs bimétalliques présentent souvent des propriétés catalytiques supérieures (par exemple une plus grande sélectivité) que les métaux purs [88, 89]. Ainsi, Habrioux et al. [90-92] ont montré lors de l'étude de l'électrooxydation du glucose sur les nanostructures Au_x-Pt_y que le matériau bimétallique ($Au_{70}Pt_{30}$) présentait les meilleures activités catalytiques et ce, en raison d'un effet de synergie entre l'or et le platine, d'une modification des niveaux d'énergie de la bande de valence du platine et par la présence de défauts cristallins modifiant la surface catalytique.
Le platine comme matériau d'électrode, a fait l'objet de la plupart des études bien que l'or affiche une activité plus élevée en électrolytes neutres et alcalins [93, 94]. Il a été montré que le mécanisme de base de l'électrooxydation du glucose sur le platine est analogue à ceux obtenus pour des combustibles organiques comme le formaldéhyde et l'acide formique. Cependant, ils perdent leur activité par l'accumulation d'intermédiaires chimisorbés qui bloquent les sites actifs de la surface de l'électrocatalyseur et inhibent l'oxydation ultérieure de glucose. L'un des principaux moyens alternatifs pour tenter de résoudre ce problème, est de chercher de nouveaux électrocatalyseurs. Becerik et al. [95] ont étudié l'effet d'une électrode de palladium sur l'électrooxydation du glucose. Les études voltammétriques, les données obtenues par polarimétrie et les résultats préliminaires de spectroscopie FT-IR leur a permis d'écrire un mécanisme de réaction générale de l'électrooxydation du glucose et de conclure que le mécanisme de l'oxydation du glucose dans une solution alcaline semble être assez complexe. Son élucidation requiert donc une combinaison de méthodes électrochimiques et de séparation chromatographique des produits de réaction (par exemple HPLC). Les principaux produits obtenus sont presque les mêmes que ceux issus de l'oxydation du glucose sur d'autres métaux.

I.7. Pile glucose/O_2

Le glucose est un combustible idéalement renouvelable, car il peut être produit par la photosynthèse dans les plantes telles que la canne à sucre, la betterave ou le maïs, et par une grande quantité de déchets de la biomasse générée par les activités agricoles [96]. La densité d'énergie théorique du glucose (4430 Wh/kg) est comparable à celle des combustibles les plus courants tels que le méthanol (6100 Wh/kg) [97]. Le glucose représente donc une bonne source d'énergie peu onéreuse.

Initialement prévues pour des applications médicales, les piles glucose/O_2 couvrent divers domaines actuellement. Autrefois essentiellement enzymatiques et microbiennes, il a été rapidement montré que leurs puissances et leur durée de vie les handicapaient par rapport aux autres types de piles [96, 98]. En raison des inconvénients mentionnés ci-dessus, les piles à combustible utilisant le glucose en milieu alcalin et des catalyseurs métalliques font l'objet d'une attention croissante. Actuellement, il est prometteur de pouvoir augmenter le courant débité par les piles à combustible non biologiques en utilisant des catalyseurs de métaux nobles tels que le platine et le palladium et une solution alcaline pour remplacer les enzymes ou les microbes. Ces métaux nobles sont des catalyseurs appropriés en raison de leur stabilité à long terme [99]. Les membranes échangeuses de cations (Nafion typiquement) et les membranes échangeuses d'anions peuvent être utilisées dans les piles à combustible à oxydation directe du glucose [100]. Il a été démontré que la performance des piles à combustible est remarquablement améliorée lorsque l'électrolyte acide est remplacé par un électrolyte alcalin, soit une membrane échangeuse d'anions (MEA).

Cependant, le coût élevé de Pt, la cinétique lente de la réaction de l'oxydation du glucose et l'empoisonnement du catalyseur sont des obstacles majeurs à la réalisation de piles à combustible au glucose utilisant des métaux nobles comme catalyseurs. Par conséquent, des catalyseurs sans platine avec une longue durée de vie et une stabilité opérationnelle doivent être envisagés notamment avec Ag, Pd, Ni, Au et l'oxyde de manganèse [87, 95, 96, 101, 102].

Les recherches sur la pile glucose/O_2 peuvent être résumées essentiellement sous trois principaux axes [97, 103], à savoir : développer les biopiles microbiennes, élaborer des convertisseurs d'énergie implantables, fabriquer des micro-convertisseurs d'énergie portables.

Dans une pile glucose/O_2, l'oxydation du glucose peut théoriquement mettre en jeu 24 électrons conduisant à la formation de CO_2 selon les équations:

Oxydation du glucose: $$C_6H_{12}O_6 + 24OH^- \rightarrow 6CO_2 + 18H_2O + 24e^- \quad (10)$$

Réduction de l'oxygène: $$6O_2 + 12H_2O + 24e^- \rightarrow 24OH^- \quad (11)$$

Équation bilan : $$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = -2,870.10^6\ J.mol^{-1} \text{ et } E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = 1,24V \quad (13)$$

Cette oxydation directe n'a jamais été observée [104]. Le principal produit de l'oxydation du glucose est l'acide gluconique quelle que soit la nature du catalyseur utilisé. L'oxydation du glucose en acide gluconique se fait selon les réactions suivantes [104]:

Oxydation du glucose: $$C_6H_{12}O_6 + 2OH^- \rightarrow 6C_6H_{12}O_7 + H_2O + 2e^- \quad (14)$$

Réduction de l'oxygène: $$\tfrac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- \quad (15)$$

Équation bilan: $$C_6H_{12}O_6 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow C_6H_{12}O_7 \quad (16)$$

$$\Delta G^\circ = -2,510.10^5\ J.mol^{-1} \quad \text{et} \quad (17)$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = 1,3V$$

avec n le nombre d'électrons échangés au cours des réactions, F la constante de Faraday et ΔG° l'enthalpie libre standard de la réaction bilan.

Lorsque la pile débite avec un courant d'intensité I, il y a un écart entre la différence de potentiel E(I) aux bornes de la pile et celle à l'équilibre $E_{eq.}$ qui est dû à deux phénomènes:

- La vitesse des réactions aux électrodes qui entraîne des surtensions;
- La résistance de l'électrolyte, R_e, qui provoque une chute ohmique.

La grandeur E(I) peut alors s'écrire:

$$E(I) = E_{eq} - \eta_a - \eta_b - R_e I \quad (18)$$

Avec η_a et η_b respectivement les surtensions anodique et cathodique.

I.8 Conclusion

Les piles à combustible à électrolyte alcalin peuvent être une alternative aux PEMFCs pour les systèmes basse température. En raison de la demande actuelle d'énergie, des systèmes de conversion d'énergie adaptés sont nécessaires pour alimenter les appareils fabriqués à partir des nanotechnologies. Les systèmes électrochimiques de production d'énergie comme les piles à combustible à membrane échangeuse de protons peuvent être une alternative aux systèmes conventionnels de conversion d'énergie. Toutefois, le fonctionnement des piles à combustible nécessite des électrocatalyseurs efficaces. Les études sur ces électrocatalyseurs sont principalement axées sur la diminution de la charge du catalyseur ainsi que sur le remplacement des catalyseurs de métaux nobles par un catalyseur non noble. Par conséquent, le développement de la cathode stable et active devient l'un des défis majeurs dans ce domaine afin de réduire la surtension élevée qui a lieu lors de la réaction de réduction d'oxygène (ORR). Au-delà de l'activité et de la durabilité de l'électrocatalyseur vis-à-vis de l'ORR, sa sélectivité par rapport à cette réaction reste un autre aspect à prendre en compte. Le platine est un élément rare et les catalyseurs qui en dérivent sont évidemment des matériaux coûteux. Par conséquent, il est d'un grand intérêt de trouver d'autres électrocatalyseurs sans platine pour les applications de piles à combustible. Les piles à combustible alcalines (AFC) donnent la possibilité d'utiliser des métaux non nobles et la cinétique d'ORR est plus rapide en milieu alcalin. Cependant, même dans les milieux alcalins, la réduction de l'oxygène est responsable de grandes pertes de potentiel, tandis que la surtension anodique d'hydrogène est moins importante. Nous avons ainsi choisi de travailler en milieu basique parce que cela réduit l'empoisonnement de la surface de l'électrode et active les espèces électroréactives.

La réaction de réduction d'oxygène (ORR) est l'une des plus importantes des réactions électrocatalytiques en raison de son rôle dans la corrosion des métaux et les convertisseurs électrochimiques d'énergie tels que les piles à combustible. Il est bien connu que les tensions en circuit ouvert sont limitées par une cinétique lente de l'ORR à la cathode. Le platine est largement utilisé comme électrocatalyseur pour l'ORR en raison de sa forte activité et d'une excellente stabilité chimique. Cependant, le platine reste assez cher et son offre mondiale est limitée; cela pose de sérieux problèmes quant à la commercialisation généralisée de la technologie des piles à combustible. Les alliages des

métaux précieux avec d'autres métaux de transition moins chers semblent être un moyen intéressant pour atteindre la diminution du coût des catalyseurs. Dans le but de diminuer les coûts et trouver des solutions de rechange sans platine, les catalyseurs à base de Pd sont l'objet de beaucoup d'attention ces dernières années. Notre étude s'inscrit dans cette ligne. Des découvertes récentes ont montré que la bande d de nanocatalyseurs de palladium fournit une activité catalytique vis-à-vis de l'ORR qui est équivalente à celle du platine. Cela suggère que le palladium offre une solution de remplacement viable pour le platine dans les piles à combustible. En outre, le Pd est au moins 50 fois plus abondant sur la terre que le platine. Aussi l'utilisation de matériau supporté et l'addition de métaux moins noble (Ag, Ni) comme co-catalyseur sans toutefois diminuer l'activité catalytique des matériaux d'électrode est d'un intérêt grandissant. Dans cet objectif, nous proposons d'ajouter deux métaux moins nobles (Ag, Ni) dans le catalyseur Pd pour diminuer encore plus la charge de métal de base.

Une attention a aussi été accordée à la caractérisation physicochimique de tous les matériaux synthétisés. Cela a permis d'expliciter certaines structures composant la surface catalytique et leur influence sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

Objectifs de la thèse

Cette étude bibliographique montre que le palladium a des propriétés déshydrogénantes proches de celles du platine. Sous forme de nanomatériau, il est capable de déshydrogéner le glucose et de catalyser la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire (ORR) aussi efficacement que le platine. Qui plus est, le palladium est au moins 50 fois plus abondant sur terre que le platine. Ces différentes raisons nous ont donc conduit à préparer des nanomatériaux à base de palladium pour les utiliser :

- *Soit comme anode pour l'oxydation du glucose.*
- *Soit comme cathode pour la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire. Dans le souci de diminuer la charge de palladium dans la composition du matériau d'électrode, tout en gardant la même activité catalytique, des matériaux bimétalliques à base de Pd modifié par l'argent ou le nickel ont aussi été synthétisés. En effet, il a été montré que l'addition du nickel au palladium réduit la surtension cathodique. Ainsi, l'activité catalytique de PdNi pour la réaction de réduction de l'oxygène conduisant à la formation d'eau pourrait être améliorée avec un procédé de transfert à quatre électrons.*

CHAPITRE II:

PARTIE EXPERIMENTALE

L'obtention et l'exploitation de toute grandeur ou mesure physique découlent d'une bonne expérimentation. Dans cette partie, nous présentons les techniques et/ou les méthodes utilisées au cours de nos travaux.

II.1 Nettoyage de la verrerie

Une grandeur expérimentale est principalement affectée par deux types d'erreurs: l'une due aux instruments de mesure et l'autre imputable à l'expérimentateur. Ainsi pour réaliser une expérience électrochimique, il est capital d'utiliser une verrerie exempte d'impuretés. La présence de molécules organiques par exemple peut surestimer ou sous-estimer le résultat d'une mesure électrochimique. Le nettoyage du matériel de laboratoire est extrêmement important. Pour éliminer les traces de molécules organiques, la verrerie est d'abord plongée dans une solution acidifiée de permanganate de potassium (Sigma-Aldrich) pendant vingt-quatre heures. Elle est ensuite rincée avec une solution de peroxyde d'hydrogène composée en volume d'un quart de peroxyde d'hydrogène de pureté 33 % (VWR), d'un quart d'acide sulfurique à 96 vol.% (VWR) et d'un demi litre d'eau ultra pure (MilliQ®, Millipore) de résistivité 18,2 MΩ.cm à 20 ℃.

Aussi, la verrerie utilisée pour la synthèse des nanocatalyseurs est préalablement rincée avec des solvants organiques (acétone, éthanol) et de l'eau ultra pure dans le but d'éliminer les traces de tensioactif et d'heptane. Cette verrerie est ensuite immergée pendant deux heures dans une solution d'eau régale, composée de deux volumes d'acide chlorhydrique 37 % vol. (VWR) et d'un volume d'acide nitrique 68 vol.% (VWR). Cette solution élimine tous les résidus métalliques restés sur la verrerie lors des précédentes synthèses. En effet, la présence de germes métalliques dans les réacteurs de synthèse peut modifier le mécanisme de croissance des nanoparticules.

II.2. Synthèse des nanoparticules

Dans une revue sur la préparation et la caractérisation de matériaux électrocatalytiques hautement dispersés, l'inventaire des principales méthodes de préparation de nanoparticules, supportées ou non, utilisées en électrocatalyse a été fait [105]. On peut citer entre autres l'imprégnation, l'échange ionique et l'adsorption, les synthèses colloïdales, la méthode Adams, la méthode Raney, la décomposition thermique, etc… Chacune de ces méthodes a ses avantages et ses inconvénients. La méthode de synthèse mise en œuvre et développée dans ce travail est une méthode colloïdale. Par

définition, une solution colloïdale est un mélange dans un solvant liquide d'un soluté formé de particules de taille supérieure à celles des molécules du solvant. Lorsqu'il est question de la dispersion d'un liquide au sein d'un autre liquide dans lequel il n'est pas miscible, le terme approprié est émulsion. Dans le cas d'une dispersion particulièrement fine, le terme utilisé est la microémulsion.

La méthode de synthèse dite ***microémulsion "water in oil"*** mise en œuvre dans ce travail, est une méthode colloïdale qui permet plusieurs voies de synthèse et basée sur l'utilisation de deux solvants non miscibles. Dans la littérature, différents types de tensioactifs et d'oléfines peuvent être utilisés en déployant cette méthode. La nature du tensioactif, ionique ou non, est importante pour la stabilité de la microémulsion [103, 106-108].

Pour la réalisation des synthèses, des sels métalliques précurseurs sont nécessaires. Les sels métalliques utilisés pour les synthèses dans cette étude sont :

Palladium – K_2PdCl_4 , Alfa Aesar, Premium, 99,99 %

Nickel – $NiCl_2$ $NiCl_2$, Alfa Aesar, anhydre, 99,99 %

Argent - $AgNO_3$, Alfa Aesar, anhydre, 99,99 %

L'eau milliQ® constitue la phase aqueuse et le tensioactif est le tétraéthylèneglycol dodécyléther (BRIJ®30, Sigma-Aldrich, 99 %). L'agent réducteur utilisé est le borohydrure de sodium ($NaBH_4$, Acros-Organics, 99 %) et la phase organique est le n-heptane (qualité HPLC de chez VWR). Le support utilisé pour la dispersion des nanoparticules est le Vulcan XC-72R (Cabot) qui est traité thermiquement à 400 °C pendant quatre heures sous un flux d'azote avant son utilisation pour éliminer les impuretés surfaciques.

Toutes les réactions ont été effectuées à une température contrôlée de 25 °C, température fixée à l'aide d'un bain thermostaté et les paramètres internes à la réaction ont été pris comme suit par rapport à la littérature:

- Le rapport molaire n(H_2O)/n(BRIJ® 30) est fixé à 3,8 [103, 109, 110]
- Le pourcentage massique du BRIJ® est égal à 16,5 % [103]
- La concentration en sel métallique dans la phase aqueuse est fixée pour toutes les synthèses à 0,1 $mol.L^{-1}$ [103, 111]
- Le rapport molaire n($NaBH_4$) / n(sel métallique) est fixé égal à 15 de manière à être en présence d'un large excès de l'agent réducteur.

Toutes les synthèses ont été réalisées à l'aide de deux microémulsions distinctes contenant toutes les deux de l'heptane et du BRIJ® 30 et dont :

- l'une contient les sels métalliques précurseurs dans la phase aqueuse,
- et l'autre l'agent réducteur également dans la phase aqueuse.

Une fois ces deux microémulsions préparées, celle contenant l'agent réducteur est versée dans le réacteur du sel ou des sels métalliques. La réaction a lieu sous agitation magnétique pendant environ 30 minutes. On y ajoute une quantité appropriée de carbone Vulcan XC-72R et le mélange est mis sous ultrasons pendant 15 minutes afin de bien disperser les nanoparticules et de bien les fixer au support. Après quoi, la solution est laissée sous agitation magnétique durant deux heures pour que la réaction soit totale. La solution finale est alors filtrée sur filtre Millipore® 0,22 μm de chez Fisher-Bioblock, puis lavée et rincée trois fois successivement avec de l'acétone, de l'alcool et de l'eau. La poudre ainsi obtenue est séchée à l'étuve pendant 24 heures.

II.3 Préparation et dépôt des encres catalytiques

Pour réaliser toutes les mesures électrochimiques, il faut mettre en forme les nanocatalyseurs afin de pouvoir les déposer sur nos différents embouts d'électrode.
Pour cela une encre catalytique doit être préparée pour chaque catalyseur. Ainsi, 10 mg de poudre catalytique sont pesés dans un pilulier. On y ajoute 725 mg d'eau milliQ® et 100 mg de Nafion® à 5 % en masse dans des alcools aliphatiques (Sigma Aldrich). La solution obtenue est homogénéisée sous ultrasons pendant environ quatre heures. Une fois cette encre préparée, un volume convenable (en moyenne 3 μL) est déposé sur un embout de carbone vitreux préalablement poli avec deux poudres d'alumine de différentes granulométries. La surface géométrique de l'embout de carbone vitreux est de :

- 0,071 cm^2 pour les mesures de voltammétrie cyclique classique (simple électrode à disque tournant - EDT)
- 0,162 cm^2 pour la réaction de réduction de l'oxygène (électrode à disque et anneau tournants – EDAT). La présente surface est celle du disque.

L'embout est ensuite séché sous atmosphère inerte d'azote.

II.4. Méthodes de caractérisation électrochimiques

Les techniques électrochimiques font intervenir essentiellement trois grandeurs dépendantes les unes des autres. Il s'agit du courant i, du potentiel E et du temps t. Dans cette partie, nous présentons quelques techniques utilisées pour caractériser les phénomènes ou réactions qui découlent de la variation d'une ou de plusieurs de ces grandeurs.

II.4.1. Voltammétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} choisies par l'expérimentateur. La programmation en potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de variation linéaire du potentiel v= dE/dt. Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme (ou voltammogramme). Le courant mesuré est la somme de deux contributions à l'interface électrode/solution : le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique, et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction, soit :

$$i = i_c + i_f = \frac{dQ_c}{dt} + \frac{dQ_f}{dt} \qquad (19)$$

avec *i* le courant total, i_c et i_f les courants capacitif et faradique, Q_c et Q_f les charges capacitive et faradique et *t* le temps.

Le courant faradique revêt différentes expressions plus ou moins complexes selon le système considéré. En fonction de la forme de sa dépendance de la vitesse de variation linéaire du potentiel, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques de la réaction, comme sa réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées. Le courant faradique varie également avec la concentration de l'espèce électroréactive et l'aire de l'électrode. Pour éliminer l'influence de ce dernier facteur, le courant est usuellement normalisé avec l'aire de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité de courant: $j = \frac{i}{S}$ où S est la surface de l'électrode qui peut être géométrique ou active.

Les mesures ont été réalisées dans une cellule double paroi à trois électrodes en verre Pyrex (Figure 5).

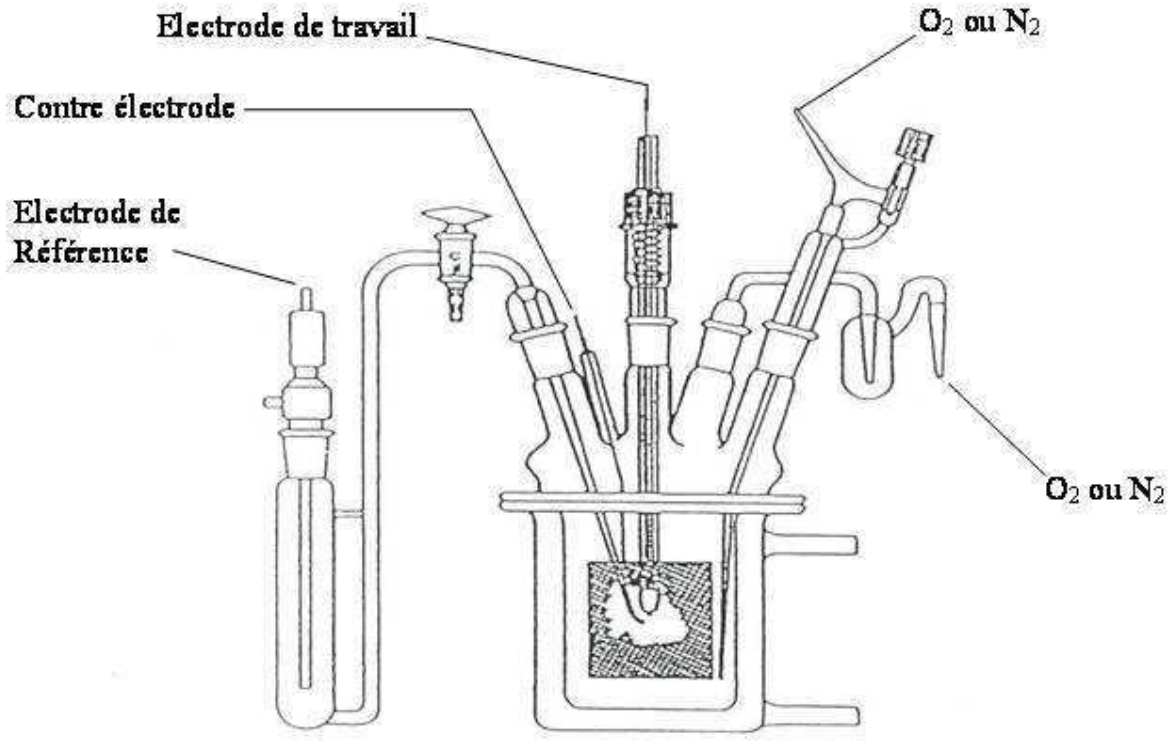


Figure 5: Schéma de la cellule double paroi de mesure électrochimique à trois électrodes.

Le montage à trois électrodes comprend:

- l'électrode étudiée, appelée électrode de travail (ET), pouvant être suivant la tension appliquée, successivement en position de cathode ou d'anode;
- une deuxième électrode, en carbone vitreux, est appelée contre-électrode (CE). Sa surface doit être plus grande que celle de l'électrode de travail de façon à ne pas limiter les phénomènes électrochimiques à sa surface; son rôle est de permettre la circulation du courant électrique;
- La troisième électrode est une électrode de référence (ER): pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par un courant d'intensité négligeable.

Les expériences électrochimiques ont été réalisées en utilisant une électrode à oxyde mercureux (EOM) comme référence, siège de la réaction ci-dessous [112]:

$$HgO + H_2O + 2e^- \Leftrightarrow Hg + 2OH^- \qquad E° = 0{,}0977\,\text{V vs. ENH}$$

$$E = E^\circ + 0{,}059\,pH \qquad (20)$$

- Une arrivée de gaz (AG) par bullage ou léchage;
- Un barboteur permettant la sortie du gaz (SG).

Dans la suite de ce travail, tous les potentiels présentés seront rapportés à l'électrode réversible à hydrogène (ERH).

Pour effectuer les mesures voltammétriques, la cellule est reliée à un potentiostat, Autolab PGSTAT 302N (Metrohm) piloté par un ordinateur. Les données sont acquises avec le logiciel NOVA.
Toutes les solutions électrolytiques sont préparées avec de l'eau ultra pure MilliQ® obtenue à partir de résines millipore®. Elles sont préparées juste avant chaque expérience avec de la soude de pureté BioXtra ≥ 98 % (Sigma Aldrich). Les solutions de glucose sont préparées en utilisant du D-glucose (99,9 %, Sigma Aldrich). On y fait barboter un gaz inerte (par exemple l'azote) pour désoxygéner la solution électrolytique car l'oxygène dissous pourrait modifier l'enregistrement du voltammogramme et dégrader la molécule de glucose.

II.4.2. Chronoampérométrie

Dans le cas de la chronoampérométrie ou méthode potentiostatique, un potentiel est imposé à un système électrochimique durant un temps t, et le courant I traversant le circuit est enregistré. Etant donné que le potentiel est un paramètre de sélectivité de la réaction, nous avons choisi de le contrôler et de suivre l'intensité du courant d'oxydation.

L'électrolyse du glucose en milieu basique a été réalisée dans une cellule bi-compartimentée séparée par une membrane échangeuse d'anions (Fumatech, 35 µm d'épaisseur). Un compartiment contient, outre l'électrode de référence, l'électrode de travail qui est une plaque de carbone Toray (1 cm × 1,5 cm) sur laquelle ont été déposés sur chaque face 50 µL d'encre catalytique ; l'autre compartiment contient la contre-électrode qui est une plaque de carbone vitreux (1,5 cm × 7,2 cm).

Un programme de potentiel composé de deux paliers a été utilisé pour la réalisation de cette électrolyse (figure 6). L'électrolyse a été réalisée durant deux heures ce qui implique que ce programme a été répété 450 fois.

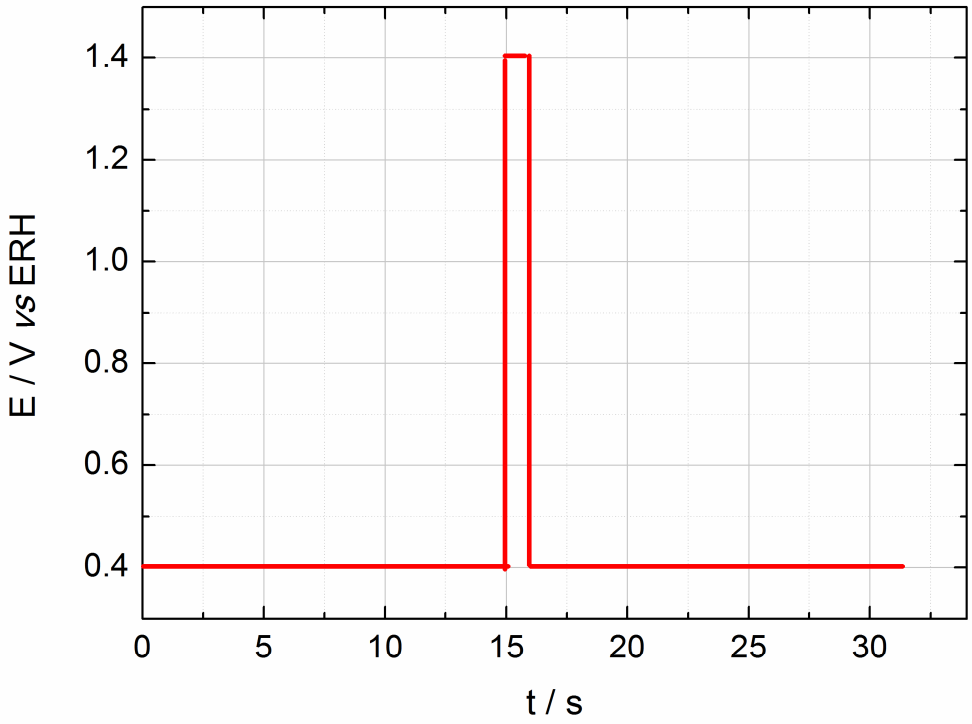


Figure 6: Programme de potentiel pour l'électrolyse du glucose.

- E_{ox} = 0,4 V *vs.* ERH (durée : 15 s) : électrooxydation des molécules organiques.
- E_{des} = 1,4 V *vs.* ERH (durée : 1 s) : désorption des espèces adsorbées sur la surface du catalyseur (régénération de la surface catalytique).

II.4.3. Techniques de mesure des paramètres cinétiques de la réaction de réduction du dioxygène

Les méthodes techniques les plus utilisées pour étudier la catalyse de l'ORR sont la polarisation à l'état stationnaire d'un système en convection forcée avec l'électrode à disque tournante (EDT) et l'électrode à disque et à anneau tournants (EDAT). Nous présenterons dans la suite les méthodes EDT et EDAT que nous avons utilisées dans notre étude.

II.4.3.1. Electrode à disque tournant

La réaction de réduction de l'oxygène a été étudiée en utilisant une électrode à disque tournant constituée d'un embout en téflon dans lequel est incrustée une tige de carbone vitreux de 3 mm de diamètre. Une des faces planes de la tige coïncide avec celle de l'embout et peut être polie et nettoyée. L'autre côté de l'embout est vissé sur une électrode munie d'un contrôleur de vitesse permettant de faire varier la vitesse de rotation de l'électrode.

Le transport des réactifs vers ou à partir d'une électrode procède généralement par le biais de la diffusion et la convection (les espèces chargées peuvent également être transportées grâce à la migration sous un champ électrique). La diffusion est le processus dominant pour le transport des espèces autour d'une électrode immergée dans un électrolyte stagnant. Il peut y avoir une convection naturelle en raison de l'impact des vibrations de l'environnement et de la distribution inégale de la température de l'électrolyte, mais son effet est minime. Dans de tels cas, la diffusion est exclusivement utilisée pour tenir compte du processus de transport de matière.

La méthode hydrodynamique permet un écoulement forcé de la solution électrolytique depuis le cœur de la solution jusqu'à la surface de l'électrode. La convection contrôle l'épaisseur de la couche de diffusion et la diffusion commande la vitesse de transport du réactif à travers la couche de diffusion.

Dans la suite de nos travaux, la technique de l'électrode à disque et à anneau tournants (EDAT) nous a paru la mieux adaptée.

II.4.3.2. Electrode à disque et à anneau tournants (EDAT)

Le principe général et le fonctionnement de cette électrode est similaire à celui décrit ci-dessus. L'électrode se compose d'un embout de téflon surmonté par un moteur qui permet comme dans le cas de l'électrode à disque tournant une rotation de l'électrode de travail à une vitesse fixée par un régulateur de vitesse.

Dans cette méthode, la réaction de réduction de dioxygène survenant sur le disque produit des intermédiaires, lesquels sont détectés sur l'anneau. Cela permet de déduire le mécanisme réactionnel de l'ORR.

Les paramètres cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène sur des catalyseurs à base de palladium ont été étudiés en utilisant une EDAT. Les courbes de polarisation ont été enregistrées à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 $mV.s^{-1}$ dans la plage de potentiels de 1 V à 0,3 V *vs.* ERH. Différentes vitesses de rotation de l'électrode comprises entre 400 et 2500 rpm ont été considérées pour chaque catalyseur. Comme indiqué, le potentiel de l'anneau a été fixé à 1,2 V *vs.* ERH, potentiel auquel l'oxydation de H_2O_2 en O_2 devrait se produire.

Le nombre d'électrons échangés durant la réduction de l'oxygène a été calculé à partir des courants du disque et de l'anneau. Par conséquent, la fraction molaire de l'eau ($\rho(H_2O)$) formée durant le processus peut être calculée comme suit [113, 114]:

$$\rho(H_2O) = \frac{N|I_D| - I_R}{N|I_D| + I_R} \tag{21}$$

où N est le coefficient de collection, I_D le courant du disque et I_R le courant de l'anneau. La détermination de N est nécessaire car seule une partie de H_2O_2 formée sur le disque arrive à l'anneau où il est oxydé comme énoncé précédemment. Cette opération correspond à l'étalonnage de l'électrode. Le coefficient N se calcule à l'aide de la formule suivante:

$$N = -\frac{I_R}{I_D} \tag{22}$$

Le coefficient de collection a été déterminé par l'étude de la réaction de réduction du $Fe(CN)_6^{3-}$ en $Fe(CN)_6^{4-}$. Le calcul a donné un facteur égal à 0,23, soit N = 23 %.

Le nombre d'électrons échangés durant la réaction peut ensuite être calculé par la formule ci-dessous:

$$n = 4\rho(H_2O) + 2(1 - \rho(H_2O)) \tag{23}$$

Par ailleurs, à partir des résultats des courbes de polarisation, les paramètres cinétiques peuvent être extraits en considérant que la réaction est du premier ordre par rapport aux espèces d'oxygène adsorbées et que le transfert du premier électron est l'étape

déterminante de la réaction. Dans ces conditions spécifiques, la densité de courant (j) peut être exprimée comme suit [115]:

$$\frac{1}{|j|} = \frac{1}{\left|j_l^{diff}\right|} + \frac{1}{\left|j_l^{film}\right|} + \frac{1}{\left|j_l^{ads}\right|} + \frac{1}{\left|j_0 \frac{\theta}{\theta_{eq}} e^{\frac{|\eta|}{b}}\right|} \quad (24)$$

où j_l^{diff} est la densité de courant limite de diffusion qui correspond à la densité de courant de Levich exprimée comme indiquée ci-dessous:

$$j_l^{diff} = 0,2 n_t F D_{O_2}^{2/3} \upsilon^{-1/6} C_{O_2} \sqrt{\Omega} = n_t B \sqrt{\Omega} \quad (25)$$

avec n_t le nombre total d'électrons échangés et $B = 0,2 F D_{O_2}^{2/3} \upsilon^{-1/6} C_{O_2}$ pouvant être calculé en connaissant les valeurs des différentes grandeurs.

j_l^{ads} et j_l^{film} sont respectivement la densité de courant limite correspondant à l'adsorption de l'oxygène sur les sites catalytiques et la densité de courant limite due à la diffusion de l'oxygène à travers le film catalytique. η est la surtension, calculée en tenant compte du potentiel d'équilibre en milieu basique. b est la pente de Tafel, j_0 est la densité de courant d'échange, et θ et θ_{eq} les taux de recouvrement de la surface des nanocatalyseurs à base de palladium par l'oxygène, respectivement à E et E_{eq}. F est la constante de Faraday, D_{O_2} le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la solution électrolytique (NaOH 0,1 mol.L^{-1}), υ est la viscosité cinématique de l'électrolyte et C_{O_2} est la concentration en oxygène dans la solution. Différentes vitesses de rotation (Ω, rpm) de 400 à 2500 ont été prises en compte pour chaque catalyseur afin d'accéder aux paramètres cinétiques.

Comme j_l^{ads} et j_l^{film} sont indépendantes de la vitesse de rotation, il est donc possible de séparer leur contribution à la densité totale de courant selon l'équation:

$$\frac{1}{j_L} = \frac{1}{j_l^{ads}} + \frac{1}{j_l^{film}} \quad (26)$$

De l'équation (24) lorsque $\Omega \to \infty$, la limite de $\frac{1}{j}$ donne :

$$\frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_0 \exp((\alpha nF/RT)|\eta|)} \tag{27}$$

Dans cette expression, lorsque $|\eta| \to \infty$, $\frac{1}{j_k} \to \frac{1}{j_L}$, il est donc possible de déterminer la valeur de j_L par extrapolation en traçant les valeurs de $\frac{1}{j_k}$ comme une fonction du potentiel E . L'équation (24) devient:

$$\eta = E - E_{eq} = -b\left[\ln\frac{j_L}{j_0} + \ln\frac{j_k}{j_L - j_k}\right] \tag{28}$$

Le tracé des valeurs de η en fonction de $\ln\frac{j_k}{j_L - j_k}$ permet l'évaluation des paramètres b et j_0.

Toutes les courbes de polarisation de la réaction de réduction de l'oxygène ont été réalisées à l'aide d'un bipotentiostat de Pine Instrument Company (AFRDE4) et un modulateur de vitesse de rotation de l'électrode utilisant des électrodes AFDT22. Un embout de disque et anneau tournants dont la surface du disque est de 0,162 cm^2 et celle de l'anneau de 0,036 cm^2 a été utilisé.

II.4.4. Spectroscopie infrarouge de réflexion *in situ* à transformée de Fourier

La spectroscopie IR à transformée de Fourier (*FTIR : Fourier Transform IR spectroscopy*) en mode réflexion, a pour principe la détection d'un rayonnement IR qui réfléchit sur un échantillon. Lorsque la source et le détecteur sont placés de part et d'autre de l'échantillon, on parle de mesure par transmission et la grandeur enregistrée est la transmittance *T*, ou l'absorbance *A* qui vaut $-\log T$. Il est parfois plus commode de travailler en mode "réflexion". Le dispositif utilisé est un spectromètre IFS 66v FTIR Bruker. Il est équipé d'une source infrarouge, d'un diaphragme, d'un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide et d'un interféromètre de Michelson.

La cellule spectroélectrochimique (Figure 7) en verre Pyrex utilisée pour ces travaux est composée d'un système de désaération à l'azote et d'une fenêtre en fluorure de calcium (CaF_2). Elle comprend un système à trois électrodes :

- une électrode de travail (ET) en cuivre ou en plomb selon le matériau considéré ;
- une contre-électrode (CE) qui est un fil de platine permettant le passage du courant dans le circuit extérieur ;
- une électrode de référence qui, dans le cas présent, est une électrode réversible à hydrogène (ERH) préparée au laboratoire.

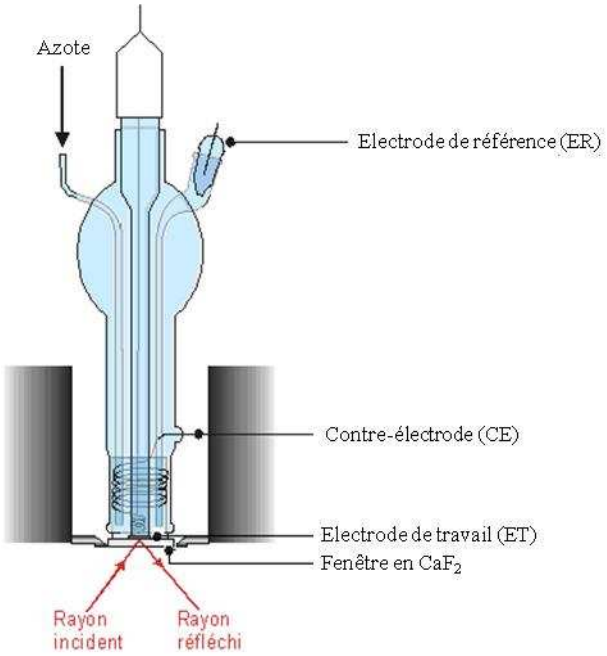


Figure 7 : Cellule spectroélectrochimique utilisée pour la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Au cours de ce travail, la méthode de mesure spectroscopique a été couplée à chaque fois avec une méthode électrochimique.

- Premièrement, les mesures IR sont réalisées en appliquant une variation linéaire de potentiel entre 0,3 et 1,5 V *vs.* ERH avec une vitesse de variation du potentiel assez lente (1 $mV.s^{-1}$) de façon à être dans un état quasi-stationnaire. Cela permet de suivre les intermédiaires réactionnels.
- Deuxièmement, une chronoampérométrie est effectuée dans les mêmes conditions que précédemment afin de suivre l'évolution des produits intermédiaires et finaux.

II.5. Méthodes de caractérisation physicochimiques

Dans cette partie, nous présentons quelques méthodes physicochimiques d'analyse permettant de caractériser et de comprendre certains comportements et structures de nos nanocatalyseurs. Cette présentation permettra la compréhension et l'interprétation de la plupart des résultats expérimentaux.

II.5.1. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

La thermobalance STD Q600 (TA instruments), contrôlée par un ordinateur, mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé ainsi que les pertes ou les gains de masse associés à des évènements thermiques pour un échantillon soumis à un traitement thermique. L'analyse thermique simultanée mesure à la fois les flux de chaleur et la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée. Le solide à analyser est placé sur le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Les expériences ont été faites sous un flux d'air (100 $mL.min^{-1}$) en appliquant une variation linéaire de température entre 25 et 900 ℃ sous une rampe de température de 2 ou 5 $℃.min^{-1}$. Les variations de masse et de température de l'échantillon sont enregistrées et analysées.

II.5.2. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode permettant la détermination de la structure cristalline des nanoparticules métalliques qui constituent la poudre catalytique. Le diffractomètre utilisé est de marque Bruker D5005 Bragg-Brentano (θ - θ) équipé d'un détecteur de dispersion d'énergie de rayon X (Sol X) et opérant avec un tube en cuivre de longueur d'onde $CuK_{\alpha 1}$ = 1,54060 Å alimenté à 40 kV et 40 mA. L'analyse des

diffractogrammes a été réalisée par l'intermédiaire du logiciel libre Fityk®. Les mesures ont été enregistrées entre 2θ = 20° et 2 θ = 90°, avec des pas de 0,06° et un temps d'acquisition de 10 s par pas.

Les pics de diffraction ont été déconvolués à l'aide de fonctions Lorentzienne ou Pseudo-Voigt, selon les matériaux étudiés. Le paramètre de la maille cristalline a été calculé en faisant la moyenne des valeurs obtenues pour les pics de diffraction correspondant aux plans cristallographiques (111), (200), (220) et (311) à partir de la loi de Bragg [106] pour un cristal :

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

Où:

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

λ est la longueur d'onde du faisceau incident

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

a est le paramètre de maille du réseau cristallin

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

II.5.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les poudres catalytiques ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET) pour en évaluer la taille moyenne des nanoparticules et observer leur distribution sur le support carboné. Les analyses par microscopie électronique en transmission ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL 2100 UHR (200 kV) à émission thermoélectronique équipé d'un filament LaB_6 comme canon à électrons.

Il est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'un accélérateur, de lentilles magnétiques et d'une lentille objective. Un faisceau d'électrons, extrait d'un filament par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du Tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. Pour la formation d'une image on réduit souvent l'étude du système

optique à la lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objective (distance focale de l'ordre du millimètre ou moins). En effet, c'est elle qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images. Dans cette étude les images ont été enregistrées à l'aide d'une caméra Ultrascan 2kx2k. La résolution maximale du microscope est de 0,2 nm. Cette méthode donnant des objets à deux dimensions sur des objets tridimensionnels, nous avons fait l'hypothèse que les nanoparticules étaient sphériques.

Le dénombrement des particules a été fait à l'aide du logiciel libre ImageJ® et le comptage a porté sur environ 300 particules.

II.5.4. Chromatographie ionique liquide à haute performance (CILHP)

C'est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative (par séparation des espèces présentes) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension.

Dans son principe de fonctionnement général, un fluide appelé phase mobile parcourt un tube appelé colonne. Cette colonne peut contenir des "granulés" poreux (colonne remplie) ou être recouverte à l'intérieur d'un film mince (colonne capillaire). La colonne est appelée phase stationnaire. Initialement, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange, appelés solutés, sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé rétention, il résulte que les constituants du volume injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et avec des vitesses de déplacement différentes. Ils sont ainsi élués dans la colonne les uns après les autres et donc séparés.

D'un point de vue analytique, cette technique est devenue intéressante grâce aux progrès réalisés, que l'on peut regrouper en 4 catégories :

- meilleurs composants chromatographiques,
- résines échangeuses de plus grande efficacité,
- échantillons de faible volume,
- détection automatique.

De par les très nombreuses configurations possibles, la chromatographie ionique désigne plus un ensemble de méthodes de dosage des espèces ioniques qu'une séparation seule. Mais la configuration la plus fréquente demeure la détection **des anions** couplée à une **détection conductimétrique**. On mesure donc la conductivité de l'éluant, et il serait pratiquement impossible de distinguer la conductivité due aux anions analysés (en concentration extrêmement faible), de la conductivité de fond de l'éluant, sans quelques artifices. Nous avons utilisé un appareil Dionex, comportant une pompe avec un injecteur six voies et une boucle d'injection de 20 µL AS 50 Autosampler. Les analytes sont séparés sur une colonne AS15 IonPac® précédée d'une colonne de garde (figure 8). Les chromatogrammes sont enregistrés et traités par le logiciel Chromeleon 6.50. Le débit de l'éluant NaOH 10 mmol.L^{-1} est fixé à 0,3 mL.min^{-1}.

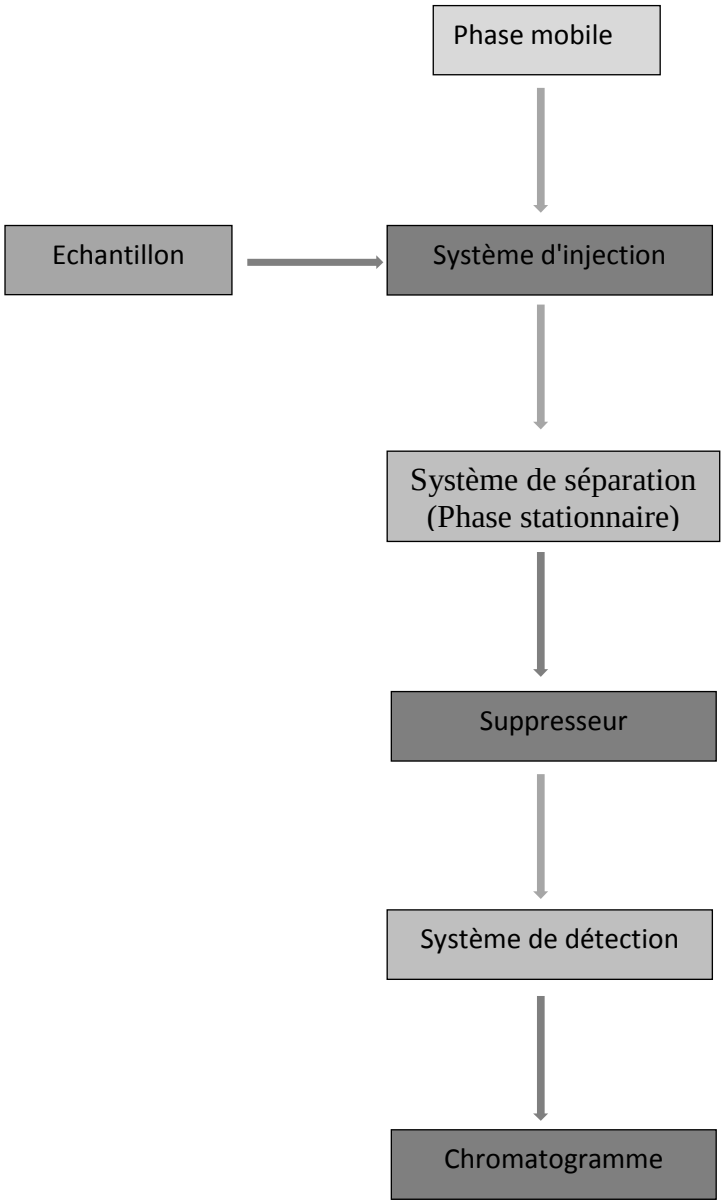


Figure 8 : Schéma simplifié du sytème chromatographique utilisé.

CHAPITRE III:

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOCATALYSEURS A BASE DE PALLADIUM

Comme indiqué plus haut, l'un des objectifs principaux de ce travail est de réduire l'utilisation du platine comme matériau catalytique. Divers types de nanocatalyseurs à base de palladium ont été synthétisés par la méthode "water-in-oil". Aussi, avons-nous intégré des métaux moins nobles (Argent, Nickel) et tout ceci concourt au même dessein. Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'étude structurale. Ceux-ci étant obtenus par différentes méthodes à savoir par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission. Les résultats de l'étude électrochimique seront également présentés. Nous tenterons ensuite de faire la liaison entre les principaux résultats des diverses méthodes.

III.1. Les nanocatalyseurs monométalliques de palladium

Un catalyseur monométallique de palladium Pd/C a été synthétisé par la méthode "water-in-oil". Le taux de charge métallique a été vérifié par analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) (figure 9). La variation de masse en fonction de la température comprend cinq principales plages de températures. Le premier intervalle compris entre 25 et 250 ℃ est probablement dû à l'élimination de l'eau adsorbée et intercalée sur la poudre catalytique. On pourrait aussi ajouter l'élimination du tensioactif après nettoyage du nanocatalyseur. La masse augmente entre 250 et 450 ℃. Ce phénomène apparemment inhabituel pour plusieurs matériaux, pourrait s'expliquer par un processus exothermique de formation d'oxyde de palladium (PdO) qui engendrerait un gain de masse. La troisième plage de température est située entre 450 et 550 ℃ qui correspond probablement à la combustion du carbone support [116, 117]. La perte de masse est donc attribuée à ce phénomène. Ensuite, la masse reste constante de 550 ℃ jusqu'à 800 ℃. Ce plateau correspondrait à la masse d'un mélange de $Pd - PdO$ restant après la combustion complète du carbone. A 800 ℃ on observe une légère perte de masse et l'obtention d'un plateau. Cette perte de masse est attribuable à la conversion de PdO en Pd [106, 118]. Le taux de charge massique final obtenu est de 19,6 %. Celui-ci reste assez proche de la valeur théorique de 20 % de masse métallique. Ce résultat nous donne aussi une idée du taux de réduction de notre sel précurseur.

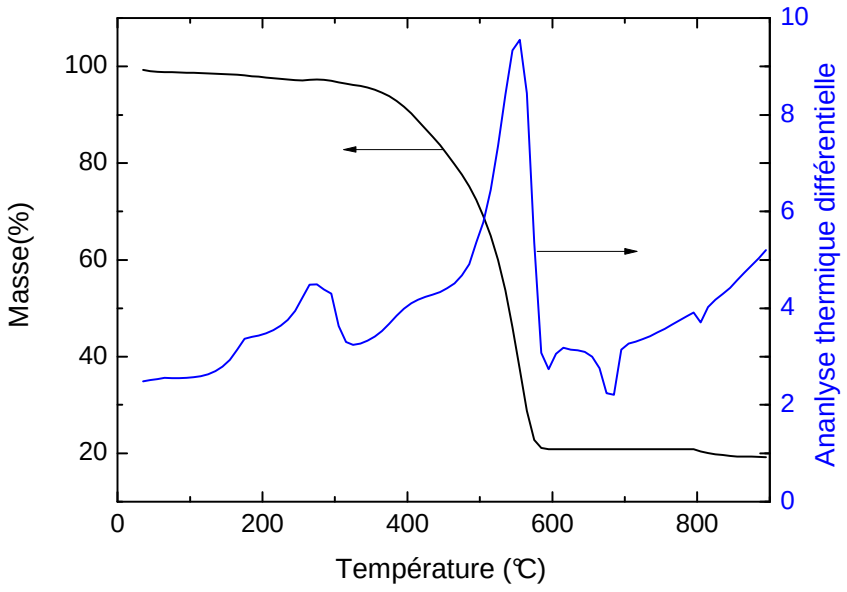


Figure 9 : Analyse ATD/ATG sur le catalyseur Pd/C réalisée sous air de 25 à 900 ℃.

Les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET) en champ clair, pour évaluer la taille moyenne des nanoparticules métalliques et leur distribution sur le support carboné. La figure 10 présente le cliché MET du nanocatalyseur de palladium. Les particules semblent bien dispersées sur le support carbone et présentent des formes sphériques. La distribution de taille est assez étroite et la plupart des particules ont une taille comprise entre 4 et 5 nm. La taille des particules obtenue à partir des images MET est assez proche de celle obtenue par diffraction de rayons X (DRX).

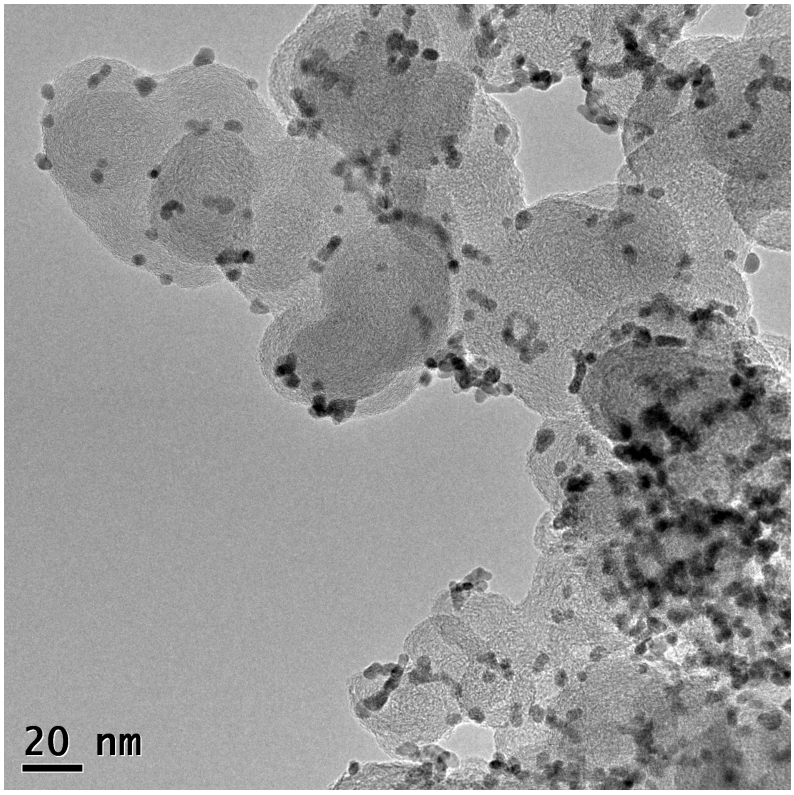


Figure 10 : Image MET du catalyseur Pd/C.

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée pour évaluer la microstructure des catalyseurs de palladium. En considérant les positions des plans cristallographiques, la maille cristalline du nanocatalyseur a une structure cubique faces centrées (fcc) et les nanoparticules ont essentiellement la structure du métal. Le pic situé à environ 25 ℃ est attribué au graphite (002) et provient du carbone support [119, 120]. Comme indiqué dans la table cristallographique standard JCPDS card 00-046-104, le pic à 40 ℃ est attribué à la face Pd(111), et ceux situés à environ 46, 68 et 82 ℃ correspondent respectivement

aux faces Pd(200), Pd(220) et Pd(311). La valeur du paramètre de maille des nanoparticules de palladium (a = 3,92 Å) est légèrement plus grande que celle du palladium massif (a = 3,89 Å). Un tel paramètre de maille correspond plutôt au systèmePd-H, qui conduit à agrandir le paramètre de maille du palladium [119, 121]. La formation des hydrures de palladium peuvent se produire durant l'étape de réduction de Pd(II) lors de la synthèse par la méthode "water-in-oil". Cette méthode contient une étape d'hydrolyse de l'agent réducteur ($NaBH_4$) de laquelle résulte un dégagement d'hydrogène [107, 122]. Une partie de l'hydrogène dégagé peut être absorbé par le palladium, ce qui pourrait avoir pour conséquence l'élargissement de la maille du palladium.

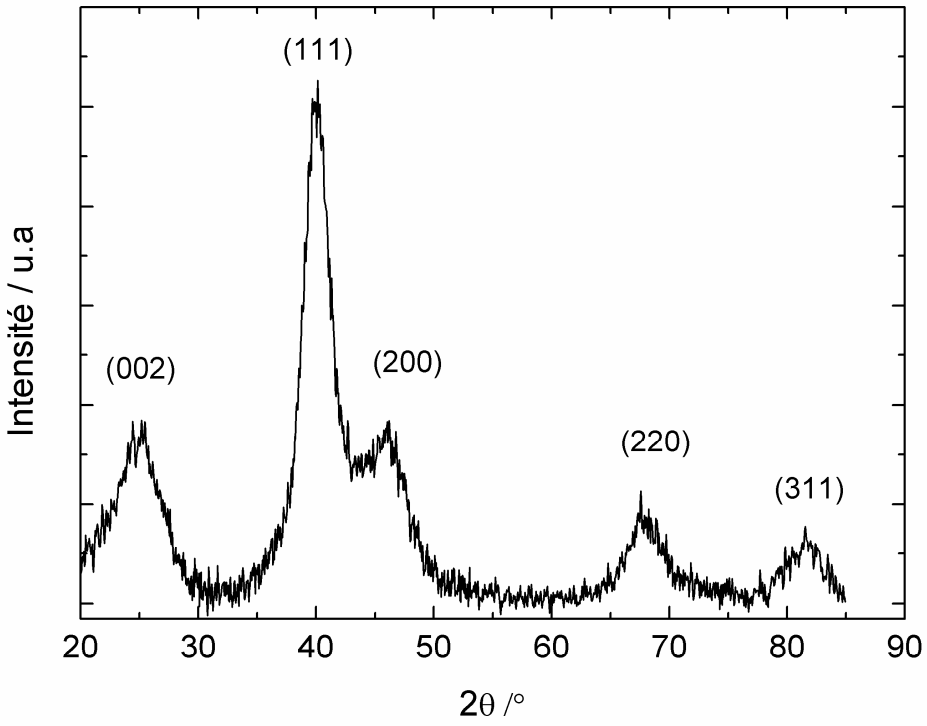


Figure 10 : Diffractogramme obtenu pour le catalyseur Pd/C.

III.2. Les catalyseurs bimétalliques Pd_x-Ni_y

Plusieurs compositions de nanomatériaux palladium-Nickel ont été synthétisées par la méthode microémulsion «water-in-oil». Nous nous intéressons dans cette partie à l'étude de leur structure. Des études de caractérisation par microscopie électronique en

transmission et par diffraction de rayons X ont également été effectuées sur les différentes compositions préparées : $Pd_{50}Ni_{50}/C$, $Pd_{60}Ni_{40}/C$, $Pd_{70}Ni_{30}/C$, $Pd_{80}Ni_{20}/C$ et $Pd_{90}Ni_{10}/C$.

Comme pour les catalyseurs monométalliques, nous avons déterminé leur taux de charge par ATG/ATD. Les courbes ont presque toutes la même allure et diffèrent quelque peu du palladium seul (Figure 11). Ces quelques différences dans la forme des pertes de masse seraient probablement dues à la présence du second métal Ni.

Pour ces nanocatalyseurs contenant du nickel, la perte de masse commence entre 50 et 200 °C avec l'élimination de l'eau adsorbée et inte rcalée [123]. Le second intervalle de température de 200 à 450 °C correspond à la superpo sition de deux processus : la formation de NiO et H_2O à partir de $Ni(OH)_2$ et celle de PdO. Au-delà de 600 °C et la perte de masse due à la combustion du carbone, la masse reste constante jusqu'à 800 °C, où les espèces PdO et NiO sont réduites en Pd et Ni, respectivement. Les masses métalliques obtenues sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Charges métalliques expérimentales obtenues pour les catalyseurs Pd_xNi_{100-x}.

Nanocatalyseurs	Charges métalliques (%)
$Pd_{50}Ni_{50}/C$	13,00
$Pd_{60}Ni_{40}/C$	16,89
$Pd_{70}Ni_{30}/C$	19,19
$Pd_{80}Ni_{20}/C$	19,57
$Pd_{90}Ni_{10}/C$	21,37

Ces valeurs restent assez proches de la charge théorique de 20 % et montrent que la majorité des cations métalliques ont été réduits durant la phase de synthèse. Toutefois, la valeur correspondant au catalyseur $Pd_{50}Ni_{50}/C$ est très en-deçà de celle attendue alors que celle de $Pd_{90}Ni_{10}/C$ se retrouve légèrement au-dessus de cette valeur théorique de 20 %.

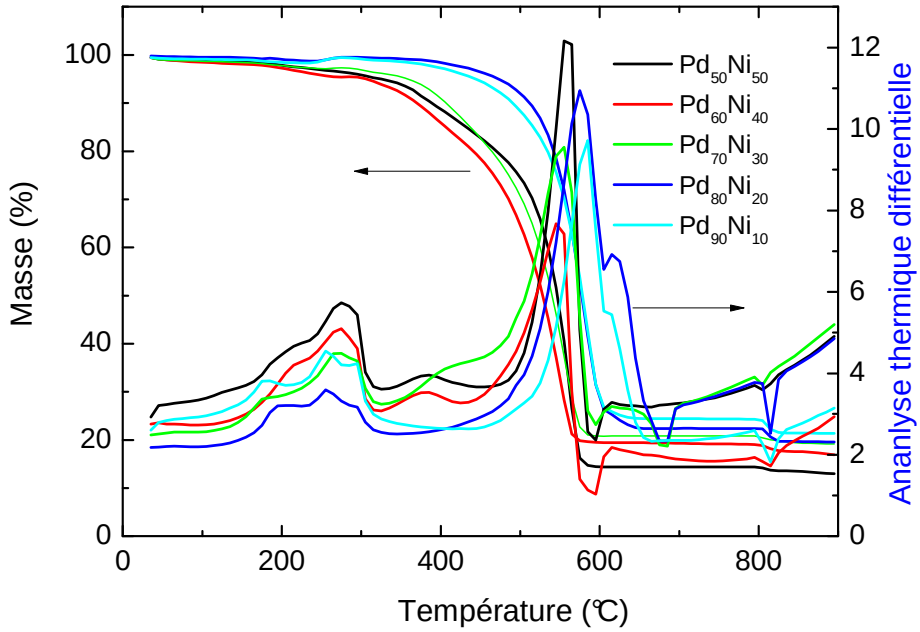


Figure 11 : Analyses ATD/ATG sur les catalyseurs Pd_xNi_{100-x}/C réalisées sous air de 25 à 900 °C.

Les mesures de diffraction de rayons X ont également été aussi réalisées pour déterminer la microstructure des matériaux. Comme dans le cas des nanocatalyseurs monométalliques de palladium, les positions des différents pics sur la Figure 12 indiquent que la maille cristalline est une structure cubique faces centrées. Aucun pic de diffraction correspondant au nickel n'a été nettement observé dans le cas du nanocatalyseur $Pd_{70}Ni_{30}$/C bien que la présence de cet élément ait été mise en évidence par l'analyse EDX. Cependant, les épaulements à environ 38 °C et 44 °C peuvent être attribués à l'oxyde de nickel (NiO) [63]. Par comparaison avec le catalyseur monométallique Pd/C, il n'y a pas de décalage clairement visible dans les positions des pics du catalyseur $Pd_{70}Ni_{30}$/C. Ainsi, le degré d'alliage du catalyseur peut être négligé [123, 124]. Les pics de diffraction sont larges et de faible intensité, l'arrière-plan est ainsi difficile à extraire des diffractogrammes. Cependant, les résultats semblent indiquer une plus grande taille des cristallites que dans le cas du métal pur. On peut donc supposer que le catalyseur $Pd_{70}Ni_{30}$/C est composé principalement de phases de Pd et de NiO, ce dernier étant quelque peu amorphe [125] et n'est donc pas détectable par DRX. Le catalyseur $Pd_{70}Ni_{30}$/C présente une taille moyenne des particules légèrement plus grande que celle du catalyseur monométallique Pd/C, ce qui semble indiquer l'existence d'une structure bimétallique.

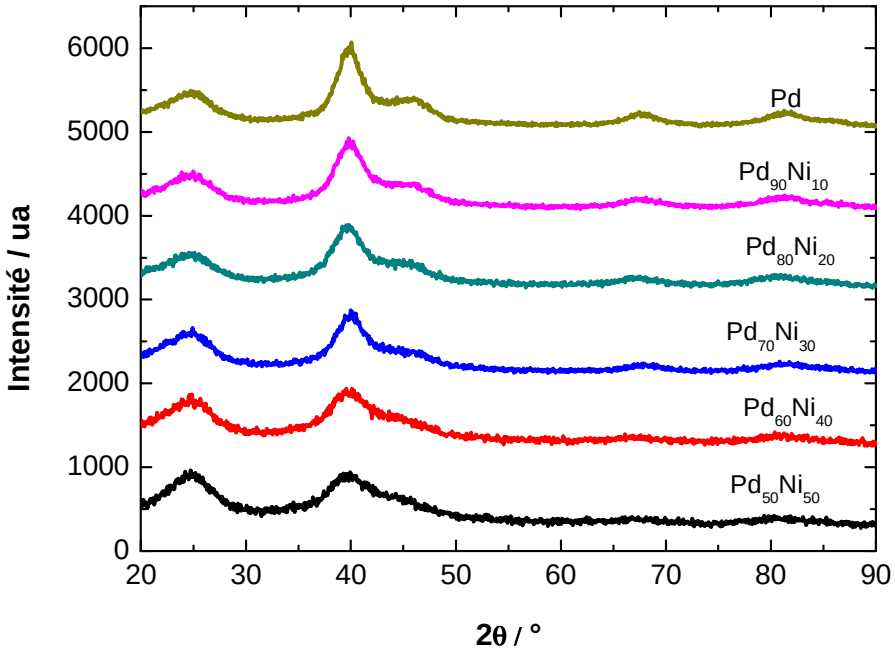


Figure 12: Spectres DRX des catalyseurs Pd_xNi_{100-x}/C.

L'image MET obtenue pour le catalyseur $Pd_{70}Ni_{30}$/C et la distribution de taille des particules sont présentées sur la figure 13. Comme on peut l'observer sur cette image, les nanoparticules ont une forme sphérique avec une dispersion uniforme sur le carbone support. La distribution de taille dans l'échantillon est étroite et la majorité des particules a une taille comprise entre 4 et 5 nm. La taille des particules obtenue par MET est en accord avec celle obtenue par DRX.

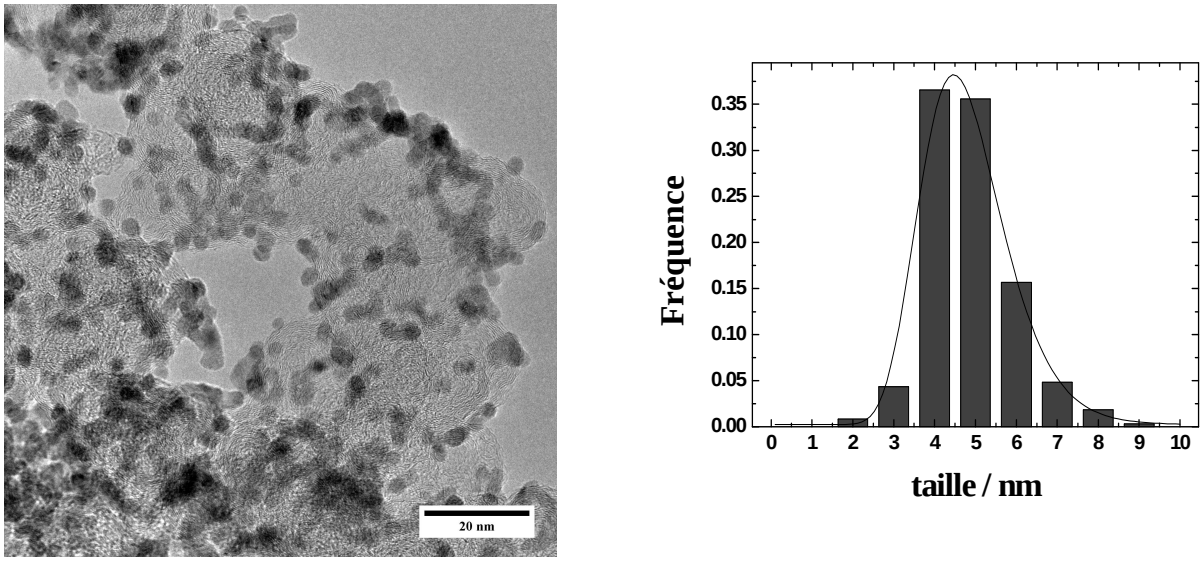


Figure 13 : image MET et distribution de la taille des particules du catalyseur $Pd_{70}Ni_{30}$/C.

III.3. Les nanocatalyseurs Pd_x-Ag_y.

Pour les catalyseurs à base de palladium et contenant de l'argent, les mêmes méthodes de caractérisation physique ont été employées. Cinq compositions de catalyseurs ont été synthétisées.

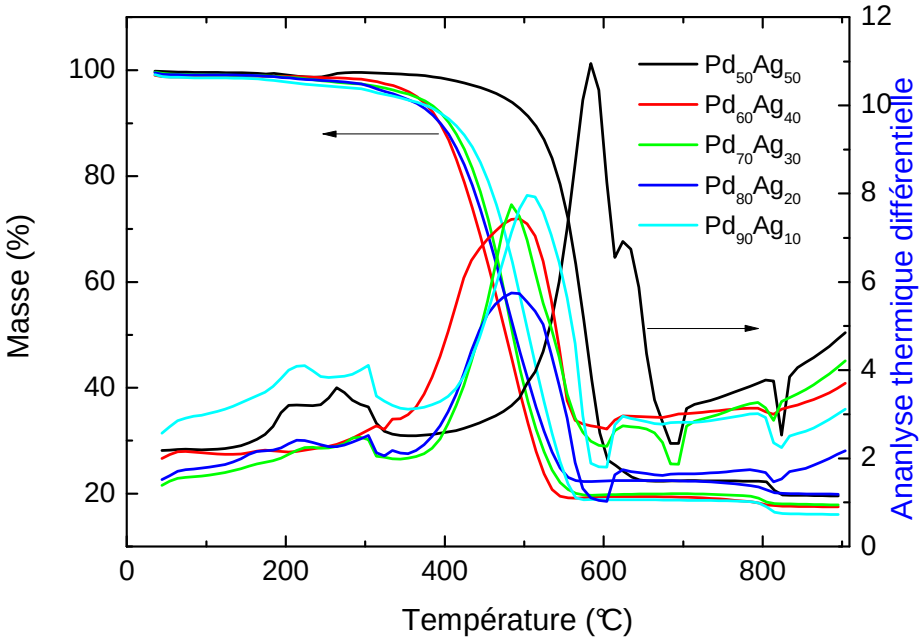


Figure 14 : Analyses ATD/ATG sur les catalyseurs Pd_xAg_{100-x}/C réalisées sous air de 25 à 900 ℃.

Pour ce qui concerne les mesures ATG/ATD (Figure 14), les mêmes étapes de perte de masse que pour le catalyseur monométallique Pd/C sont observées, à l'exception de la combustion du carbone qui commence plus tôt et cela, vers 400 ℃. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Charges métalliques expérimentales obtenues pour les catalyseurs Pd_xAg_{100-x}.

Nanocatalyseurs	Charges métalliques (%)
$Pd_{50}Ag_{50}/C$	19,57
$Pd_{60}Ag_{40}/C$	17,54
$Pd_{70}Ag_{30}/C$	17,88
$Pd_{80}Ag_{20}/C$	19,88
$Pd_{90}Ag_{10}/C$	16,10

Toutes les valeurs obtenues sont assez proches de la valeur théorique attendue. Cela nous permet de dire que le sel métallique précurseur a bien été réduit pendant la synthèse.

L'analyse DRX a révélé comme précédemment que les nanocatalyseurs bimétalliques de palladium et d'argent cristallisent également dans une structure cubique faces centrées. Les diffractogrammes (Figure 15) obtenus présentent à la fois les pics de diffraction relatifs au palladium et à l'argent, suggérant ainsi une absence d'alliage. Ainsi, on peut supposer que ce matériau est composé de particules de palladium et d'argent avec un diamètre moyen de 1,37 nm et 7,83 nm respectivement. Les paramètres de maille de Pd/C et de $Pd_{70}Ag_{30}/C$ calculés à partir des diffractogrammes sont en accord avec ceux du palladium massif (3,99 Å) et de l'argent (4,088 Å) [76, 126, 127]. La concordance des résultats obtenus par DRX, EDX et par fluorescence X, confirme ainsi la présence des éléments Pd et Ag dans le matériau. On peut dire que le catalyseur $Pd_{70}Ag_{30}/C$ a une composition bimétallique.

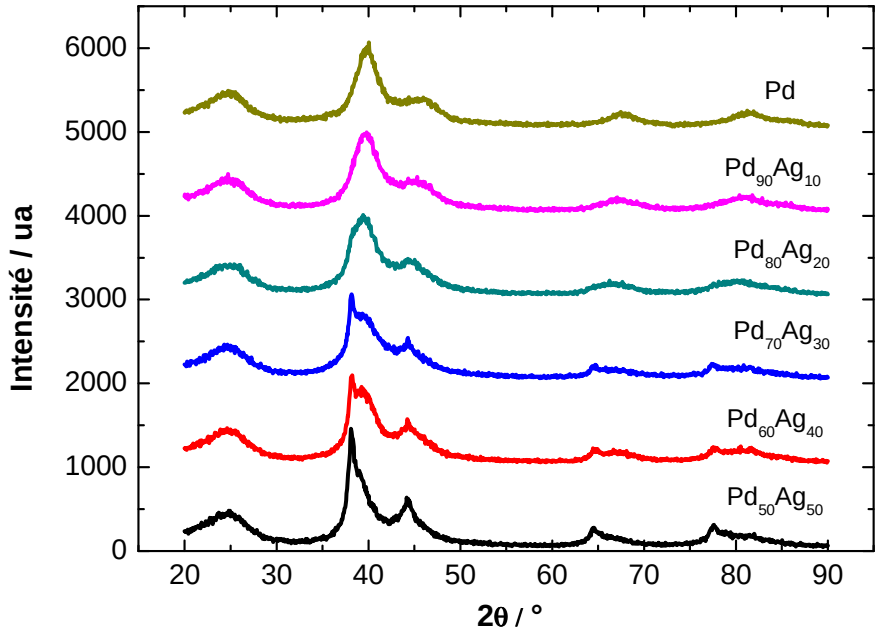


Figure 15 : Spectres DRX des catalyseurs Pd_xAg_{100-x}/C.

L'image MET des nanoparticules de $Pd_{70}Ag_{30}$/C présentée à la figure 16 apparaît comme un réseau en trois dimensions (3D). Ce phénomène a aussi été observé par Nguyen et al. [127]. Compte tenu de cette morphologie, il n'est pas possible de déterminer la taille des particules et leur distribution de taille. Ce phénomène, également observé par Nguyen et al. [127] et Demarconnay et al. [74] est probablement dû à la présence de l'argent.

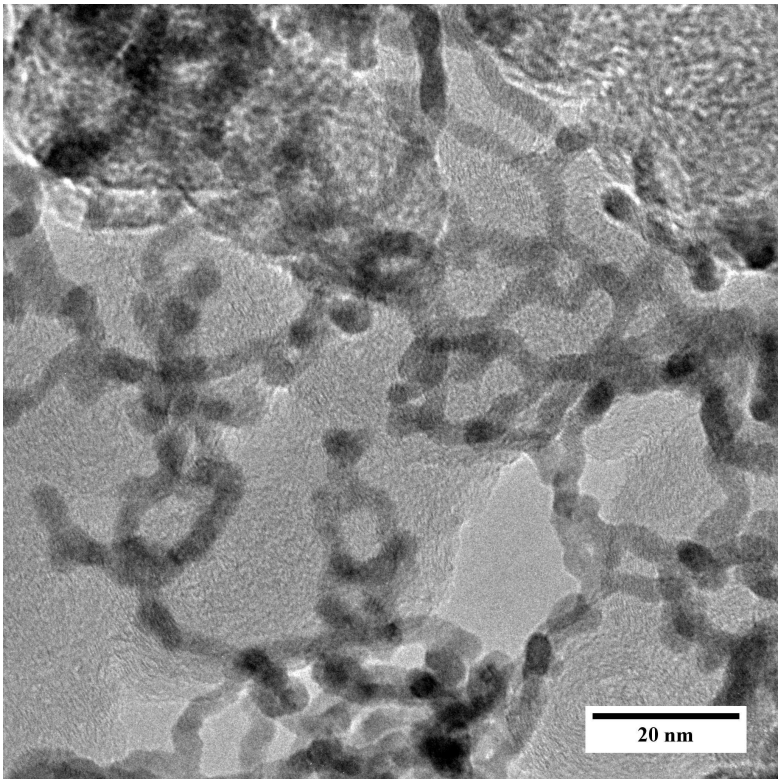


Figure 16: Image MET du nanomatériau $Pd_{70}Ag_{30}/C$.

Au cours de ce travail, nous avons particulièrement exploré les propriétés physiques de trois compositions dont nous résumons les principaux résultats obtenus dans le tableau 4. Nous avons supposé que les caractéristiques physiques de ces compositions reflèteraient de façon globale celles des autres compositions.

Tableau 4: Propriétés physiques des nanocatalyseurs Pd/C, $Pd_{70}Ni_{30}/C$ et $Pd_{70}Ag_{30}/C$ obtenues par ATG/ATD et par DRX.

Nanomatériau	ATG/ATD (% massique)	Valeur moyenne du paramètre de maille (Å)	Valeur moyenne de la taille des particules (nm) (DRX)	Valeur expérimentale de la composition (DX (%))
Pd/C	19,6	3,92	2,64	
$Pd_{70}Ni_{30}/C$	17,2	3,91 (Pd)	1,98 (Pd) 1,89 (NiO)	84 Pd 16 Ni
$Pd_{70}Ag_{30}/C$	19,0	3,948 (Pd) 4,075 (Ag)	1,37 (Pd) 7,83 (Ag)	80 Pd 20 Ag

III.4. Caractérisations électrochimiques des nanocatalyseurs

Pour les caractérisations électrochimiques, plusieurs méthodes d'investigation déjà décrites dans la partie expérimentale ont été utilisées notamment la voltammétrie cyclique, l'électrode à disque et à anneau tournants, la spectrométrie infrarouge *in situ* à transformée de Fourier.

III.4.1. Les nanocatalyseurs monométalliques de palladium

En se basant sur l'objectif de ce travail, il faut noter que toutes les investigations voltammétriques ont été réalisées avec une charge de métal de 99,8 $\mu g.cm^{-2}$ déposée sur le substrat de carbone. Avant toute étude voltammétrique, 20 cycles à 20 $mV.s^{-1}$ sont effectués dans le but de nettoyer la surface de l'électrode et obtenir ainsi des voltammogrammes reproductibles. L'étude voltammétrique en milieu électrolyte support a été effectuée afin de fournir des informations sur l'état de la surface catalytique de chaque matériau.

La Figure 17 présente le voltammogramme du catalyseur Pd/C en milieu alcalin NaOH 0,1 $mol.L^{-1}$. Ce voltammogramme a une allure typique de palladium qui présente une surface polyorientée. Lors de la variation positive de potentiel, deux vagues d'oxydation sont observées qui commencent respectivement à 0,43 et 0,63 V *vs.* ERH. La première vague notée A_1 est attribuée à la désorption de l'hydrogène qui est absorbé par, et/ou adsorbé sur les nanoparticules de palladium [128, 129] aux potentiels les moins élevés. Plusieurs pics de courant se trouvant dans cette région de potentiel, sont attribués à la désorption de l'hydrogène sur les diverses faces cristallines exposées [106, 130]. La vague d'oxydation A_2 est associée quant à elle à l'oxydation de la surface du palladium en hydroxydes qui conduit à l'oxyde (PdO) [131, 132] selon l'équation :

$$Pd + 2HO^- \rightarrow PdO + H_2O + 2e^- \quad (29)$$

La réaction (29) se produit lors de la formation d'un intermédiaire réactionnel qui est $PdOH_{ads}$ constituant la première étape de l'oxydation de la surface du palladium que cela soit en milieu acide ou basique [133].

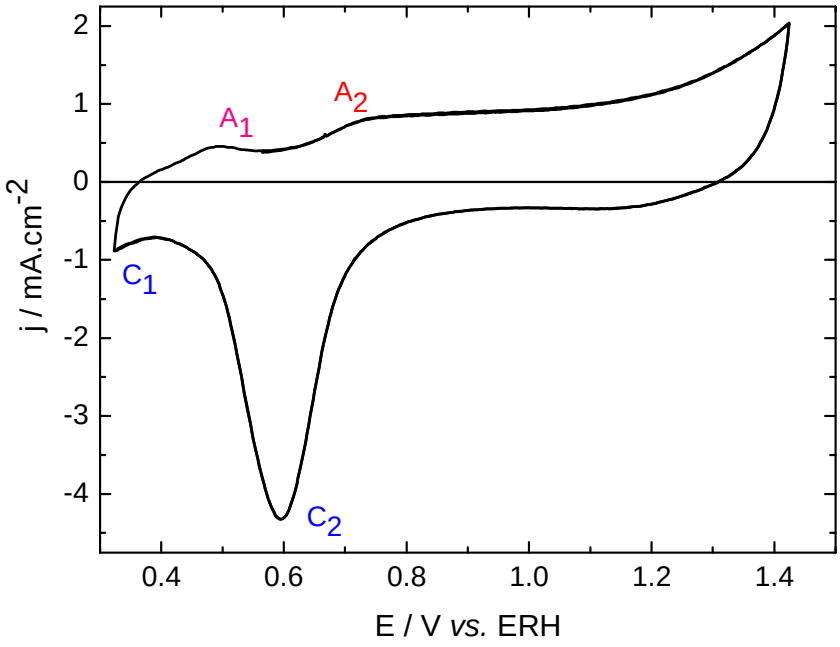


Figure 17 : Voltammogramme de Pd/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} enregistré à 20 mV.s^{-1} et à 20 °C.

Lors de la variation négative du potentiel, on observe un pic de courant C_2, correspondant à la réduction des oxydes formés à la surface du matériau d'électrode dans la zone de potentiel A_2. Lorsque le potentiel est inférieur à 0,43 V *vs*. ERH, l'hydrogène s'adsorbe sur la surface du palladium et s'incruste dans la maille. Cela conduit à la formation du pic de courant négatif C_1. A des valeurs de plus bas potentiels, il y a la décomposition de l'eau pour former de l'hydrogène et son insertion dans le réseau cristallin du palladium s'intensifie.

Il y a deux questions en suspens relatives à l'électrooxydation de Pd qui nécessitent une attention particulière, à savoir :

- La détermination du potentiel-limite associé à l'achèvement de la formation de la première monocouche des oxydes de Pd(II);
- Evaluation du potentiel du début de formation des oxydes Pd(IV).

Ces aspects sont très importants à cause de la réduction cathodique de la première monocouche de PdO qui est communément utilisée pour déterminer la surface active des électrodes de palladium. Par conséquent, la connaissance de la composition et de l'épaisseur de la surface des oxydes de palladium sont nécessaires. La figure 18 représente un voltammogramme concernant l'étude de l'effet des bornes. Compte tenu de

l'absorption de l'hydrogène aux bas potentiels qui provoque l'apparition du pic visible sur ce voltammogramme (Figure 18), la borne inférieure pour la voltammétrie cyclique a été prise égale à 0,3 V *vs* ERH. Par ailleurs l'augmentation de la borne supérieure entraîne un accroissement de la couche d'oxyde de palladium. Pour des potentiels très élevés, il y a la formation des oxydes de palladium d'ordre supérieur Pd^{4+} voire Pd^{6+}, incluant la dissolution des ions métalliques et un dégagement d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau. Différents auteurs proposent diverses valeurs à partir desquelles la formation des oxydes supérieurs (PdO_2) se produirait sur les électrodes de palladium massif à savoir 480 mV *vs.* Hg/HgO [106, 132], 500 mV *vs* Hg/HgO [134] et 650 mV *vs* ESH [133]. Toutes ces valeurs sont comprises entre 1,4 V et 1,48 V *vs.* ERH. Pour toutes les raisons citées précédemment, la borne supérieure restera toujours inférieure à 1,5 V *vs*. ERH pour ne pas endommager la surface du nanocatalyseur.

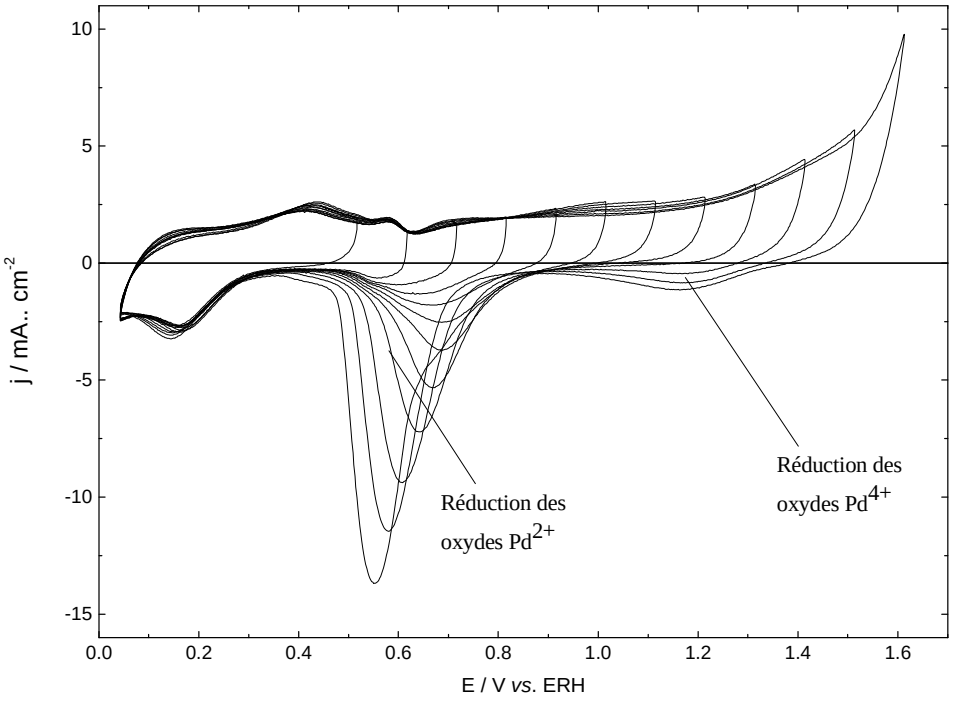


Figure 18 : Voltammogrammes de Pd/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} enregistrés à 20 mV.s^{-1} et à 20 °C : effet de la limite supérieure de pote ntiel.

III.4.1.1. Détermination de la surface active du nanocatalyseur Pd/C

La surface active des catalyseurs monométalliques Pd/C a été déterminée par voltammétrie cyclique en considérant la charge échangée lors de la réduction des oxydes formés à la surface des particules métalliques. La valeur de la surface active (S_A) a été calculée en utilisant l'équation:

$$S_A = \frac{Q}{Q_0} \tag{30}$$

où Q_0 représente la charge correspondant à la réduction d'une monocouche de palladium ($C.m^{-2}$)

$$Q = \frac{1}{v}\int i dE \tag{31}$$

avec v (vitesse de variation linéaire du potentiel) en $mV.s^{-1}$; i en mA et E en volt.

Cette intégrale correspond en fait à la surface (aire) du pic de réduction des oxydes de palladium (PdO):

$$Q = \frac{Aire}{v} \tag{32}$$

En faisant intervenir la masse de métal déposée sur l'électrode ($m_{métal}$), la surface active spécifique S peut être exprimée en $m^2.g^{-1}$.

$$S = \frac{Q}{m_{métal} Q_0} \tag{33}$$

La surface active du catalyseur Pd/C a été déterminée par une méthode basée sur la mesure de la charge électrique mise en jeu lors de la réduction des oxydes de palladium (PdO) formés au cours de la variation positive du potentiel. Cette méthode est surtout utilisée quand il s'agit du palladium à cause de la complexité de l'interaction entre le palladium et l'hydrogène.

L'intégration du courant dans la zone de potentiel indiquée C_2 sur la figure 17 correspond à la charge Q. En considérant que la valeur de 424 $\mu C.cm^{-2}$ correspond à la densité de

charge de la réduction d'une monocouche de PdO en Pd (Q_0) [132]. Une surface active de 5,7 cm^2 a été trouvée pour le catalyseur Pd/C.

III.4.1.2. Les catalyseurs bimétalliques Pd_xNi_{1-x}/C

Dans l'optique de diminuer la quantité de métal noble dans les nanocatalyseurs, le nickel a été utilisé comme élément dans la composition bimétallique. Une quantité de nickel a été ajoutée à la composition de catalyseur pour abaisser la teneur en métal noble. Pour étudier la relation entre la composition et l'activité catalytique, les catalyseurs Pd-Ni de différentes compositions supportés sur carbone ont été synthétisés par la méthode «water-in-oil».

Les voltammogrammes enregistrés pour les catalyseurs Pd_xNi_{1-x}/C en milieu alcalin sont présentés sur la figure 19. Comme on peut l'observer sur ces voltammogrammes, le pic d'oxydation dû à $NiOOH$ est formé lors des différents cycles à 1,5 V *vs.* ERH au cours de la variation positive du potentiel. La formation et la réduction des oxydes de Ni se produit à environ 1,35 V *vs* ERH au cours de la variation négative de potentiel selon les équations [131]:

$$\beta - Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow \beta.\gamma - NiOOH + H_2O + e^- \quad (34)$$

$$\beta.\gamma - NiOOH + H_2O + e^- \leftrightarrow \beta - Ni(OH)_2 + OH^- \quad (35)$$

Les réactions d'oxydo-réduction décrites par les équations (34) et (35) mettent en jeu une structure multicouche d'oxydes. La stœchiométrie des oxydes de palladium en milieu basique doit encore être bien explicitée et on ne sait pas exactement comment plusieurs couches de NiOOH peuvent exister sur la surface de l'alliage [131]. Par conséquent la coulométrie de la réaction de réduction ne peut pas être corrélée avec la composition de surface. Tous ces voltammogrammes ont été enregistrés après 20 cycles durant lesquels les pics de désorption des oxydes de Ni et de Pd augmentent. De plus le pic de réduction du palladium est légèrement décalé vers les bas potentiels (à 0,55 V au lieu de 0,6 V *vs.* ERH) en présence de nickel.

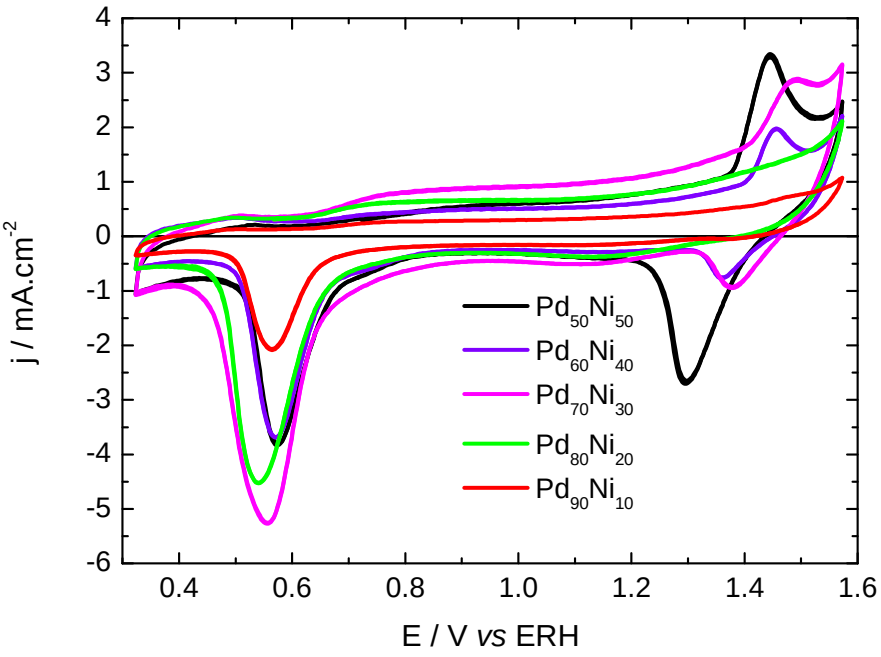


Figure 19: Voltammogrammes des catalyseurs Pd_xNi_{1-x}/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} enregistrés à 20 mV.s^{-1} et à 20 °C.

III.4.1.3. Les catalyseurs bimétalliques Pd_xAg_{1-x}/C

Dans cette partie, un autre métal moins noble, l'argent, a été ajouté dans l'optique toujours de diminuer la quantité de palladium. Les voltammogrammes obtenus (figure 20) présentent un autre comportement. Lors du tracé de plusieurs cycles, les pics attribués à la réduction et/ou oxydation de l'argent diminuent tandis que ceux du palladium augmentent. En effet, le pic situé à 1,05 V *vs.* ERH est attribué à la présence de l'argent dans le matériau bimétallique [135]. Il y a la formation de différents oxydes tels que AgOH et AgO_2 lors de la variation positive du potentiel. Après 20 cycles, la désorption des oxydes d'argent est à peine visible à environ 1,05 V *vs.* ERH, ce qui s'explique par un enrichissement de la surface de l'électrode en palladium [76, 126, 127].

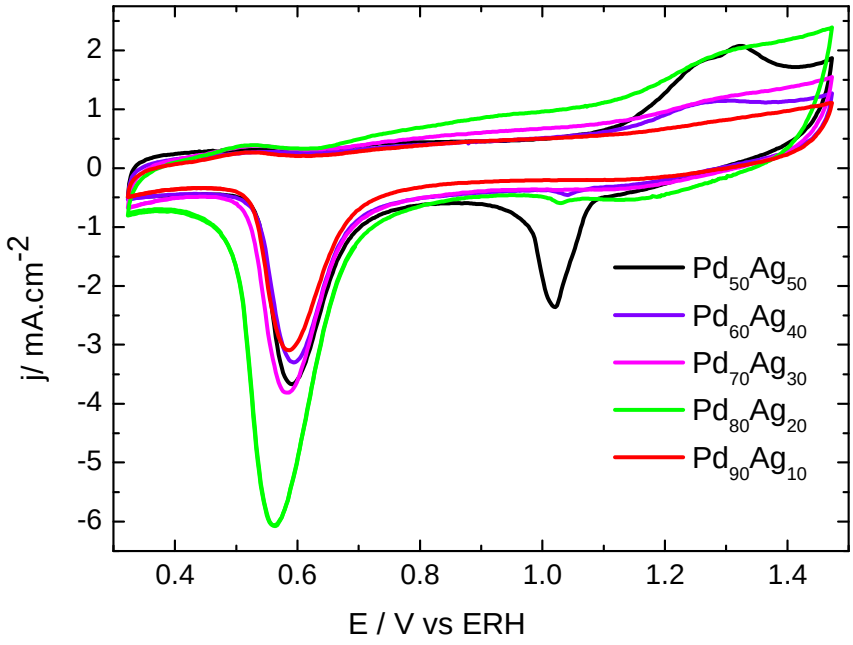


Figure 20 : Voltammogrammes des catalyseurs Pd_xAg_{1-x}/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} enregistrés à 20 mV.s^{-1} et à 20 °C.

III.4.2. Détermination de la surface active des nanocatalyseurs par CO stripping

Le monoxyde de carbone (CO) présente un intérêt tout particulier pour l'étude de catalyseurs trouvant des applications pour la pile à combustible. Il est l'un des produits résultant de l'adsorption dissociative de molécules utilisées comme combustibles (les alcools, les polyols,…). Il est utilisé à cette fin et aussi comme un indicateur de l'empoisonnement du catalyseur. Cela permet aussi de déterminer différemment la surface active du matériau d'électrode. La méthode « CO stripping » consiste à réaliser l'oxydation d'une monocouche de CO préalablement adsorbée à bas potentiel.

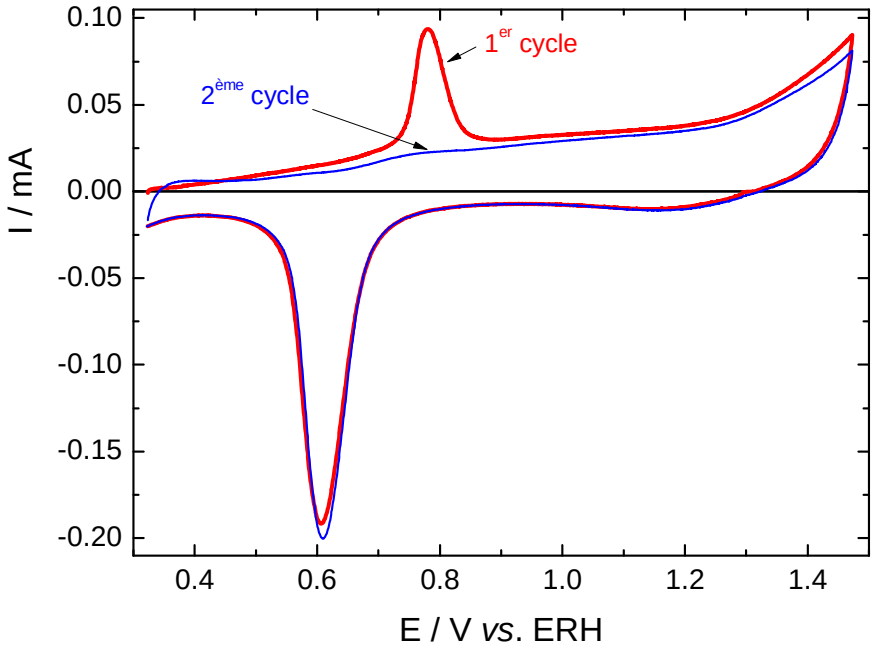


Figure 21 : « CO stripping » sur des nanoparticules de Pd/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} et enregistré à 5 mV.s^{-1} et à 20 °C.

Pour conduire cette expérience, la solution électrolytique est saturée en CO par barbotage. L'adsorption se déroule sous contrôle de potentiel (0,3 V *vs*. ERH) pendant 10 minutes, puis, toujours sous contrôle de potentiel, la solution est dégazée pendant 30 minutes par barbotage de diazote (N_2). Une variation linéaire de potentiel de 5 mV.s^{-1} est ensuite appliquée et le courant d'oxydation du CO adsorbé est enregistré. La figure 21 présente le voltammogramme type obtenu pour les expériences de « CO stripping ». Lors du premier cycle, la disparition de la désorption de l'hydrogène est observée et l'oxydation du CO adsorbé se traduit par un pic centré à 0,78 V *vs*. ERH. Le second cycle voltammétrique fait apparaître le voltammogramme classique de Pd/C (figure 17).

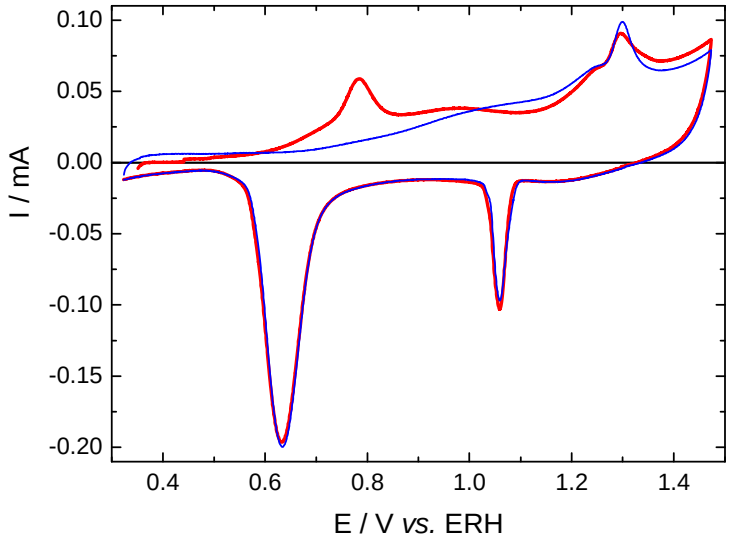


Figure 22 : « CO stripping » sur des nanoparticules de $Pd_{70}Ag_{30}$/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} et enregistré à 5 mV.s^{-1} et à 20 °C.

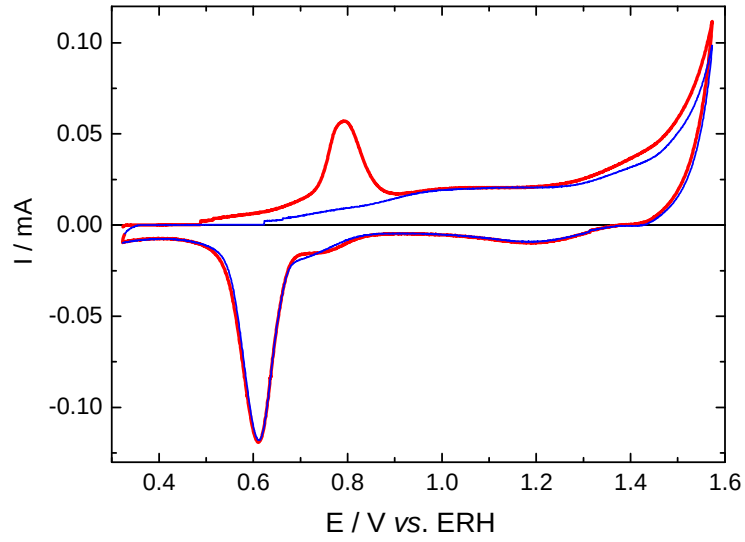


Figure 23 : « CO stripping » sur des nanoparticules de $Pd_{70}Ni_{30}$/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} et enregistré à 5 mV.s^{-1} et à 20 °C.

La surface active du palladium peut se calculer par l'intégration de la zone d'oxydation du CO en CO_2, selon l'équation suivante :

$$S_{Pd} = \frac{Q_{CO}}{Q_0} \qquad (36)$$

Avec Q_0 la quantité d'électricité théorique (420 µC.cm^{-2}), si l'on suppose que toutes les molécules de CO sont adsorbées linéairement et qu'elles occupent les sites actifs de Pd

[127, 136]. La présence d'un second métal dans la composition du matériau n'a pas d'effet notable sur le pic d'oxydation du CO qui reste centré à 0,78 V *vs*. ERH (figures 22 et 23). Par conséquent, si l'on suppose que le CO ne s'adsorbe pas sur Ag et Ni, alors l'intégration de la zone d'oxydation permet de calculer la surface active de chaque électrode (tableau 5).

Tableau 5 : Détermination de la surface active des nanocatalyseurs à base de palladium à partir du « CO stripping ».

Nanomatériau	Surface active / cm^2
Pd/C	2
$Pd_{70}Ni_{30}/C$	1,6
$Pd_{70}Ag_{30}/C$	1,4

CHAPITRE IV:

ETUDES DE LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE ET DE L'ELECTROOXYDATION DU GLUCOSE

La caractérisation physicochimique des matériaux synthétisés par microémulsion « water in oil » a permis de connaître leur morphologie, leur distribution de taille et leur dispersion sur le matériau support carboné. Quant à la caractérisation électrochimique en milieu électrolyte support (NaOH 0,1 mol.L^{-1}), elle nous a permis d'évaluer leur état de surface et de calculer la surface active de chaque matériau d'électrode une fois mis sous la forme d'une encre catalytique et déposé sur Vulcan XC-72R.

L'étude de l'activité catalytique de ces matériaux sera menée en deux parties :

- ***Une première partie sera consacrée à la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire;***
- ***Une deuxième partie concernera le comportement électrochimique du glucose à la surface de ces nanocatalyseurs.***

IV.1 Réaction de réduction de l'oxygène moléculaire

Dans les piles à combustible à membrane échangeuses de protons y compris les piles à combustible à combustion directe d'alcool, l'ORR est la réaction se produisant à la cathode. Normalement, l'ORR est une réaction à cinétique très lente. Afin d'accélérer la cinétique de l'ORR pour atteindre un niveau d'utilisation en pile, il faut un catalyseur cathodique adéquat. Au stade actuel, les catalyseurs à base de platine sont les plus utilisés. La cherté de ces catalyseurs entrave la commercialisation des piles à combustible. Pour contourner ou tenter de résoudre ce problème, de nombreuses recherches sont menées sur des catalyseurs alternatifs.

Nous présentons dans cette partie les paramètres cinétiques de l'ORR obtenus en milieu basique sur les nanocatalyseurs synthétisés au cours de nos travaux.

Les paramètres cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène ont été étudiés à l'aide d'une électrode à disque et à anneau tournants (EDAT). Bien qu'ayant synthétisé diverses compositions de nanocatalyseurs à base de palladium, seuls les résultats concernant les nanocatalyseurs Pd/C, $Pd_{70}Ni_{30}$/C et $Pd_{70}Ag_{30}$/C sont présentés dans ce chapitre.

Les courbes de polarisation ont été enregistrées par la technique de variation linéaire de potentiel avec une vitesse de variation de potentiel de 5 $mV.s^{-1}$ et dans une région de potentiel comprise entre 1 V et 0,3 V *vs.* ERH. Différentes vitesses de rotation (Ω) comprises entre 400 et 2500 rpm ont été considérées pour chaque nanocatalyseur déposé sur le disque de carbone vitreux. Comme indiqué, le potentiel de l'anneau en platine a été fixé et maintenu à 1,2 V *vs.* ERH où le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est oxydé en oxygène (O_2) selon l'équation:

$$H_2O_2 + 2HO^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 2e^- \quad (37)$$

Les courbes de polarisation obtenues avec l'EDAT pour les nanocatalyseurs Pd/C, $Pd_{70}Ni_{30}$/C et $Pd_{70}Ag_{30}$/C sont présentées respectivement sur les figures 24, 25 et 26.

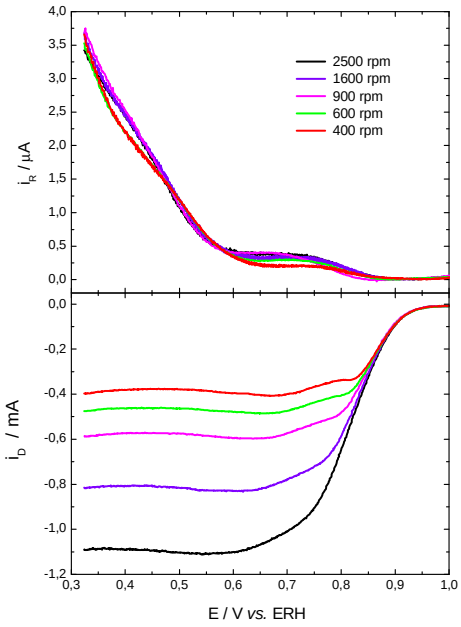


Figure 24 : Réaction de réduction de l'oxygène sur le catalyseur Pd/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} saturée en O_2 à 20 °C: polarisation 5 mV.s^{-1} et à différentes vitesses de rotation.

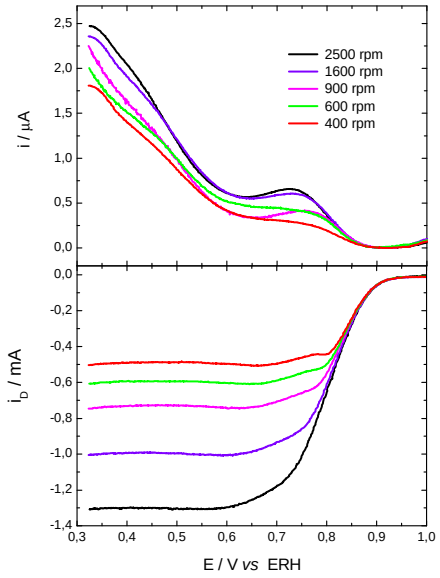


Figure 25 : Réaction de réduction de l'oxygène sur le catalyseur $Pd_{70}Ni_{30}/C$ en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} saturée en O_2 à 20 °C: polarisation 5 mV.s^{-1} et à différentes vitesses de rotation.

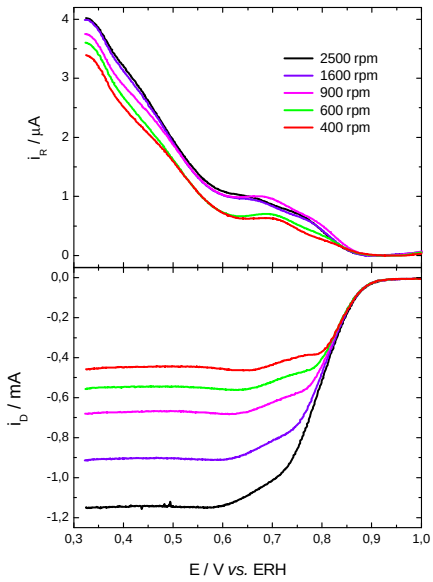


Figure 26 : Réaction de réduction de l'oxygène sur le catalyseur $Pd_{70}Ag_{30}/C$ en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} saturée en O_2 à 20 °C: polarisation 5 mV.s^{-1} et à différentes vitesses de rotation.

Les courbes ont été enregistrées à partir de 1 V *vs* ERH et en faisant varier le potentiel négativement. Comme indiqué à la figure 17, la surface des nanocatalyseurs à base de palladium est recouverte à environ 1 V *vs.* ERH soit par $Pd(OH)_2$/PdO pour le catalyseur monométallique Pd/C, soit par $Ni(OH)_2$ pour le bimétallique $Pd_{70}Ni_{30}/C$ et enfin soit par $AgOH / Ag_2O$ pour le bimétallique $Pd_{70}Ag_{30}/C$. Des courbes obtenues pour l'anneau (i_R), sur les figures 24, 25 et 26, on peut distinguer trois régions distinctes de potentiel:

- Région I : (0,9 - 0,85 V *vs.* ERH) : la réaction de réduction de l'oxygène se produit presque entièrement par une voie à quatre électrons. En outre, la figure 24 représentant les courbes de polarisation du catalyseur Pd/C comme catalyseur cathodique n'indiquent pas de courant sur l'anneau de platine, ce qui devrait être dû à l'oxydation complète de l'intermédiaire peroxyde H_2O_2 ou tout simplement à son absence dans ce domaine de potentiel. En terme d'efficacité, les nanocatalyseurs peuvent être classés dans ce domaine de potentiel comme suit: Pd/C >$Pd_{70}Ag_{30}/C$ > $Pd_{70}Ni_{30}/C$.

- Région II : (0,85 - 0,6 V *vs.* ERH). Les surfaces des nanocatalyseurs sont essentiellement recouvertes par les espèces $Pd(OH)_2$/PdO. La réaction de réduction de l'oxygène semble se produire à travers un phénomène mixte limitant d'activation-diffusion.

Parmi les trois matériaux, le catalyseur Pd/C reste la meilleure électrode sur laquelle la réduction de l'oxygène conduit à très peu d'intermédiaires comme H_2O_2.

- Région III : (E < 0,6 V *vs.* ERH) : le courant limite de diffusion prend place dans ce domaine de potentiel qui correspond à celui de la désorption des oxydes de palladium. La production de peroxyde d'hydrogène augmente nettement à la surface de tous les catalyseurs.

Pour accéder aux paramètres cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène des nanocatalyseurs à base de palladium, le modèle de Koutecky-Levich a été utilisé. La procédure, telle que pratiquée ici, a été décrite par Habrioux et al. [113] et rappelée dans la partie expérimentale. La densité de courant limite de diffusion dans l'électrolyte est donnée par:

$$j_l^{diff} = 0,2 n_t F D_{O_2}^{2/3} \upsilon^{-1/6} C_{O_2} \sqrt{\Omega} = n_t B \sqrt{\Omega} \quad (38)$$

Avec $B = 0,2 F D_{O_2}^{2/3} \upsilon^{-1/6} C_{O_2}$.

Dans cette équation, n_t représente le nombre total d'électrons échangés au cours de la réaction de réduction de l'oxygène.

D_{O_2}, le coefficient de diffusion de l'oxygène (D_{O_2}=1,9.10^{-5} cm^2.s^{-1}), ν la viscosité cinématique de la solution de NaOH 0,1 mol.L^{-1} (ν = 1,1.10^{-2} cm^2.s^{-1}), C_{O_2} la concentration d'oxygène dans la solution de NaOH 0,1 mol.L^{-1} saturée (C_{O_2}=1,2.10^{-6} mol.cm^{-3}), F la constante de Faraday (F = 96490 C.mol^{-1}) et Ω la vitesse de rotation [67]. Le coefficient 0,2 est utilisé quand Ω est exprimée en rpm.

Comme le courant de l'anneau fournit des informations sur les intermédiaires de la réduction de O_2 en eau, le nombre d'électrons échangés est convenablement calculé à partir des courants mesurés sur le disque et l'anneau de l'électrode. A cet effet, la fraction molaire de l'eau ($\rho(H_2O)$) formée durant le processus est calculée comme suit [137] :

$$\rho(H_2O) = \frac{N|I_D| - I_R}{N|I_D| + I_R} \quad (39)$$

où N est le coefficient de collection, I_D le courant du disque et I_R le courant de l'anneau. La valeur déterminée et utilisée au cours de ce travail est N = 0,23. Sa méthode de détermination a été expliquée dans la partie expérimentale.

Ensuite le nombre d'électrons échangés durant la réaction de réduction de l'oxygène est estimé selon la formule:

$$n = 4\rho(H_2O) + 2(1-\rho(H_2O)) \quad (40)$$

Les courbes de Koutecky-Levich correspondant à la réaction de réduction de l'oxygène sur les nanocatalyseurs à base de palladium sont présentées sur les figures 27, 28 et 29.

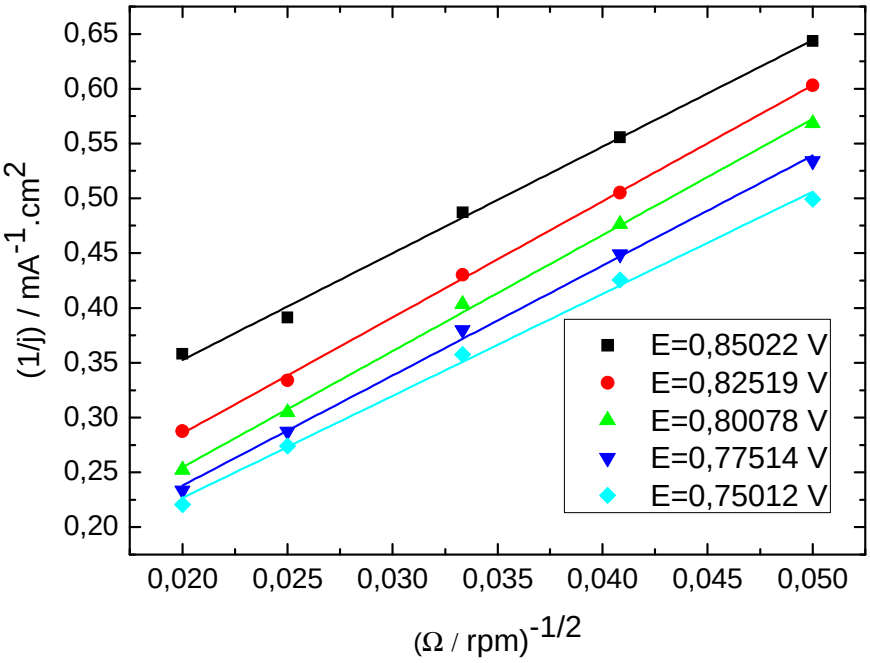


Figure 27 : Droites de Koutecky-Levich pour le catalyseur Pd/C.

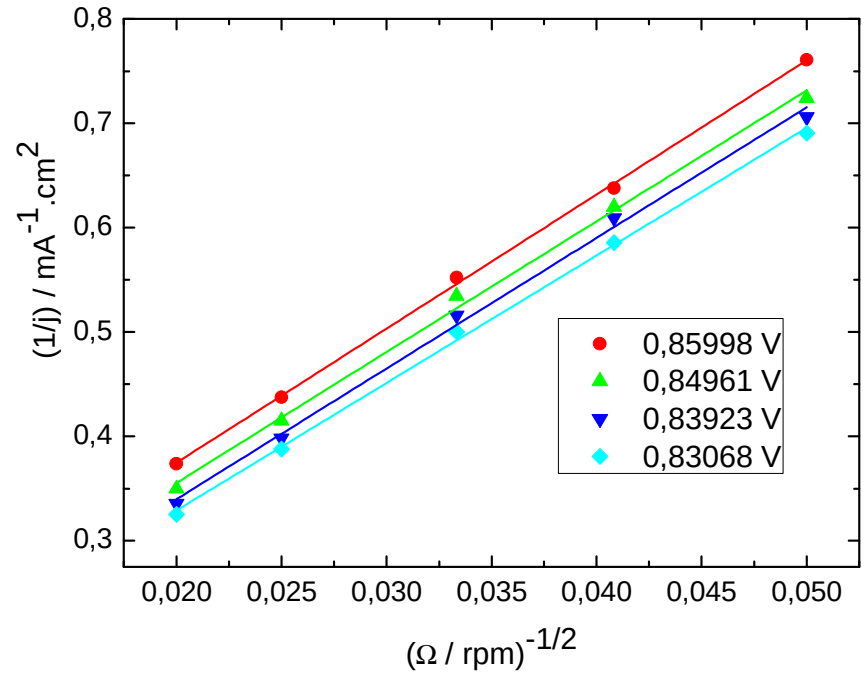


Figure 28 : Droites de Koutecky-Levich pour le catalyseur $Pd_{70}Ni_{30}/C$.

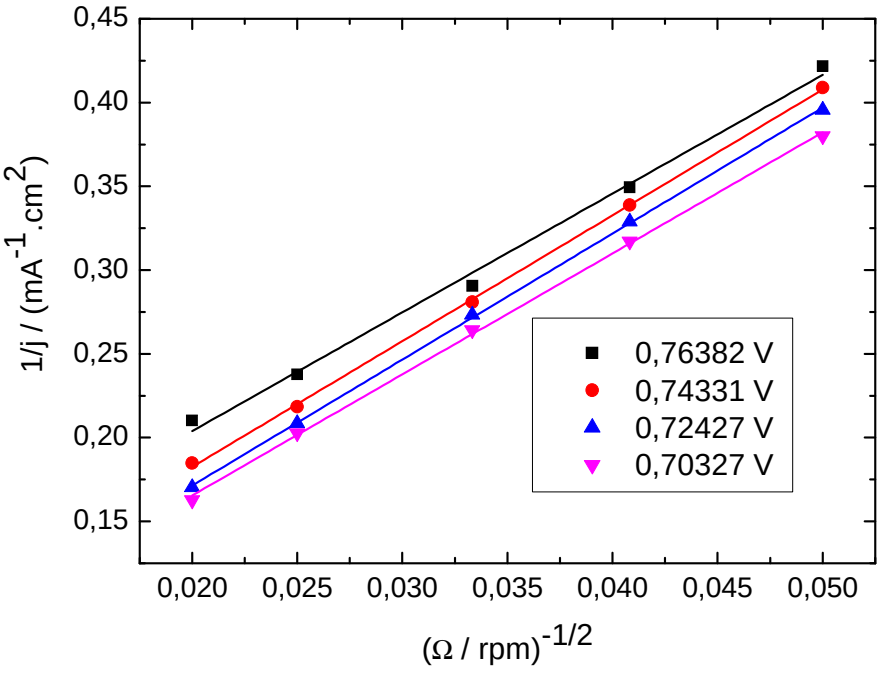


Figure 29 : Droites de Koutecky-Levich pour le catalyseur $Pd_{70}Ag_{30}/C$.

Ces graphes concernent la deuxième région de potentiel indiquée précédemment, où le palladium est encore seul (Pd) ou modifié par les co-catalyseurs ($Pd_{70}Ni_{30}$/C et $Pd_{70}Ag_{30}$/C). Dans ce domaine (0,85 - 0,6 V *vs.* ERH), les figures 24, 25 et 26 montrent qu'il y a la production d'une légère quantité de H_2O_2. Le nombre d'électrons échangés estimé et représenté comme une fonction du potentiel pour chaque nanocatalyseur est présenté sur la figure 30. Il est globalement supérieur à 3,7.

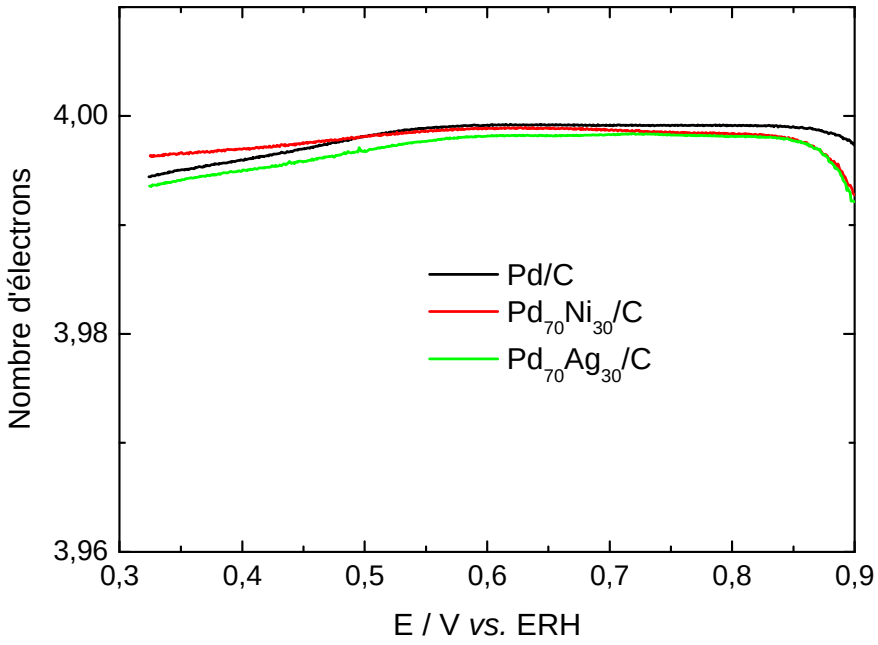


Figure 30 : Nombre d'électrons échangés en fonction du potentiel d'électrode pour chaque nanocatalyseur.

A partir des figures 24, 25, 26 et 27, 28, 29, les pentes de Tafel (b) et la densité de courant d'échange (j_0) ont été déterminées et présentées dans le tableau 6. Les valeurs obtenues pour les nombres d'électrons échangés, n_t, sont pratiquement les mêmes pour tous les nanocatalyseurs.

Tableau 6 : Réaction de réduction de l'oxygène sur les nanocatalyseurs à base de palladium en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} : paramètres cinétiques déterminés à partir des droites de Koutecky-Levich.

	Pd/C	$Pd_{70}Ni_{30}$/C	$Pd_{70}Ag_{30}$/C
$j_0 (A.cm^{-2})$	1,11 10^{-5}	7,44 10^{-6}	1,63 10^{-6}
$b_1 (mV / decade)$	89,3	75,9	63
$b_2 (mV / decade)$	162	133	111
$j_k (mA.cm^{-2})$	0,069	0,064	0,022
Nombre d'électrons échangés	3,9	3,8	3,7

Conclusion partielle sur l'ORR en milieu alcalin

Le mécanisme catalytique de l'ORR et ses paramètres cinétiques, c'est-à-dire les pentes de Tafel et les densités de courant d'échange, peuvent être obtenus à partir des techniques telles que la voltammétrie cyclique, la polarisation à l'état quasi-stationnaire, l'électrode à disque tournant (EDT) et l'électrode à disque et à anneau tournants (EDAT). Dans cette étude, nous avons préféré utiliser la technique de l'EDAT qui permet d'avoir à la fois la réduction de l'oxygène et des informations sur les intermédiaires réactionnels.

La réduction de O_2 se produisant sur les nanocatalyseurs à base de palladium préparés par la méthode «water-in-oil» a été étudiée en milieu basique. Les analyses physico-chimiques ont montré que les catalyseurs $Pd_{70}Ni_{30}$/C et $Pd_{70}Ag_{30}$/C sont composés de nanoparticules bimétalliques avec un diamètre moyen des particules inférieur à 5 nm. Une grande activité catalytique des nanocatalyseurs pour la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin a été démontrée par un potentiel de début de réduction élevé, soit 0,92 V *vs.* ERH. Le catalyseur $Pd_{70}Ni_{30}$/C a presque la même surtension que le palladium monométallique mais celle relevée sur le catalyseur $Pd_{70}Ag_{30}$/C demeure plus faible (Figure 31). L'analyse des paramètres cinétiques révèle que le catalyseur monométallique Pd/C et les bimétalliques ont des activités similaires. Le nombre d'électrons échangés déterminé à l'aide des courbes de Koutecky-Levich est proche de quatre pour tous les nanocatalyseurs et montre que la réduction de O_2 est un processus à quatre électrons pour un potentiel d'électrode fixé à environ 0,85 V *vs.* ERH. Tout ceci laisse espérer que le palladium plus abondant que le platine serait une bonne alternative de remplacement.

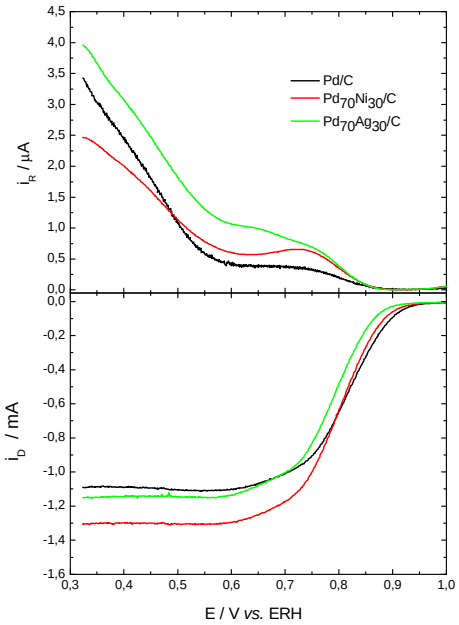


Figure 31 : Superposition des courbes de polarisation de la réaction de réduction de l'oxygène sur les catalyseurs Pd/C, $Pd_{70}Ni_{30}$/C et $Pd_{70}Ag_{30}$/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1} saturée en O_2 enregistrés à 5 mV.s^{-1} , 2500 rpm et à 20 °C.

IV.2. Electrooxydation du glucose sur des catalyseurs à base de palladium

Dans cette partie nous allons exposer les principaux résultats obtenus pour l'oxydation électrocatalytique du glucose en milieu basique NaOH 0,1 mol.L^{-1}. A cet effet, cette réaction est réalisée sur différents électrocatalyseurs notamment Pd/C, $Pd_{70}Ni_{30}$/C et $Pd_{70}Ag_{30}$/C. Cette étude sera essentiellement menée à l'aide de deux méthodes physico-chimiques à savoir la voltammétrie cyclique et la spectroélectrochimie qui consiste à coupler des mesures électrochimiques à de la spectroscopie infrarouge *in situ*.

IV.2.1. Etude voltammétrique de l'oxydation du glucose sur les nanomatériaux à base de palladium

Pour proposer le D-glucose comme combustible, il apparaît important d'étudier sa réactivité à la surface des différents nanocatalyseurs synthétisés. L'électrooxydation du glucose en solution aqueuse a été largement étudiée [85, 138-141]. La majorité des travaux ont été réalisés dans un but médical. Le platine, comme matériel d'électrode, a été l'objet de la plupart des études bien que l'or présente une plus grande activité catalytique en milieu neutre comme en électrolyte alcalin [79, 142].

Pour mieux apprécier l'oxydation du glucose dans chaque cas, le voltammogramme du matériau catalytique a été enregistré en milieu support. Les figures 32, 33 et 34 présentent les voltammogrammes obtenus pour les catalyseurs Pd/C, $Pd_{70}Ni_{30}$/C et $Pd_{70}Ag_{30}$/C en présence et en l'absence de glucose dans une solution de NaOH 0,1 mol.L^{-1}. La concentration en glucose est de 50 mmol.L^{-1}. Tous les voltammogrammes obtenus présentent pratiquement la même allure dans chaque cas (absence ou présence de glucose).

Au cours de la variation positive du potentiel, un épaulement A_1 à environ 0,5 V *vs.* ERH et un pic d'oxydation A_2 à 1 V *vs.* ERH sont observés. Lors de la variation négative de potentiel, l'oxydation du glucose se produit dans l'intervalle de potentiel dans lequel les oxydes commencent à se réduire de la surface de l'électrode (à 0,62 V *vs*. ERH (pic A_3)). A bas potentiels et que ce soit lors de la variation anodique ou cathodique du potentiel,

l'épaulement A_1 et le pic d'oxydation A_3 sont superposés à la région d'hydrogène de Pd. Cela laisse supposer, compte tenu des propriétés déshydrogénantes de ce métal, que le glucose subit une déshydrogénation en lactone dans ce domaine de potentiel.

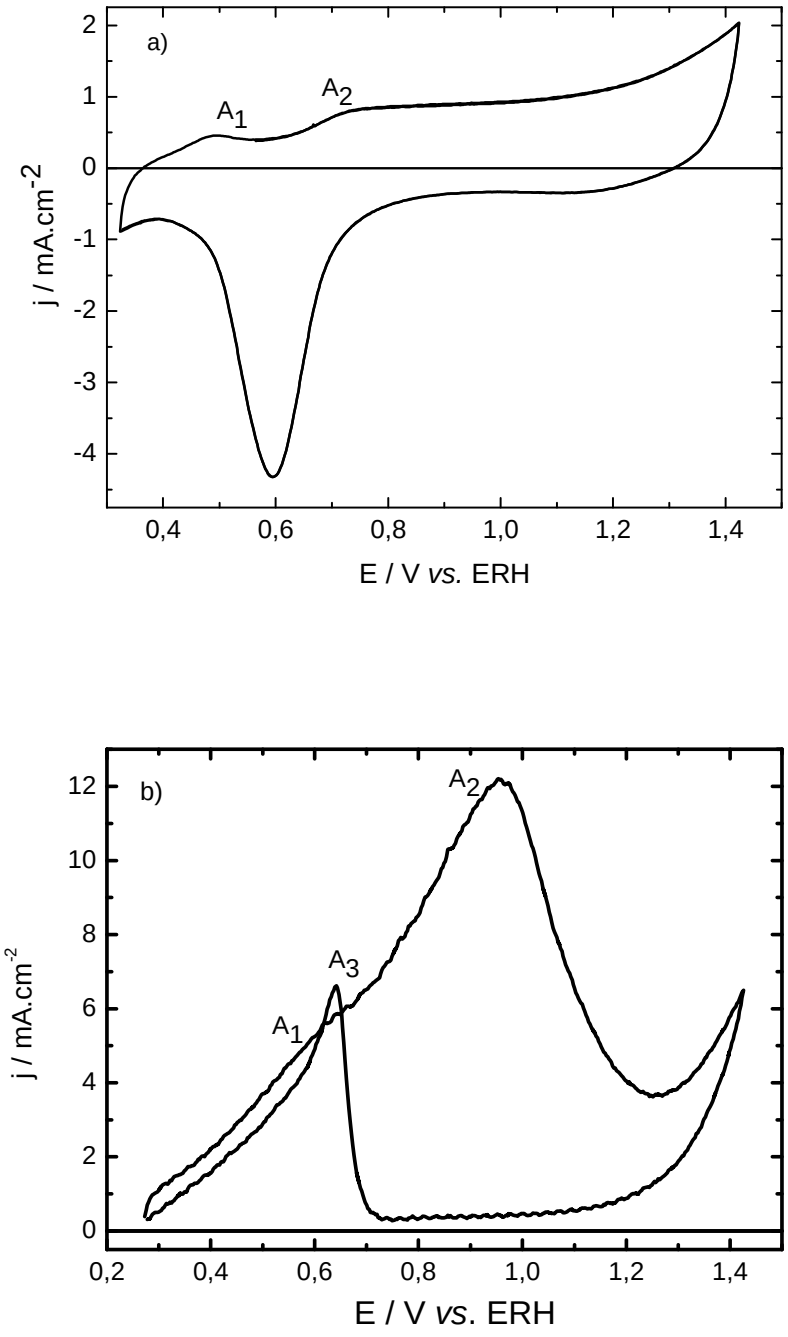


Figure 32 : Voltammogrammes de Pd/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1}, enregistrés à 20 mV.s^{-1} et à 20°C (a) en absence de glucose; (b) en présenc e de glucose 50 mmol.L^{-1} (sous agitation).

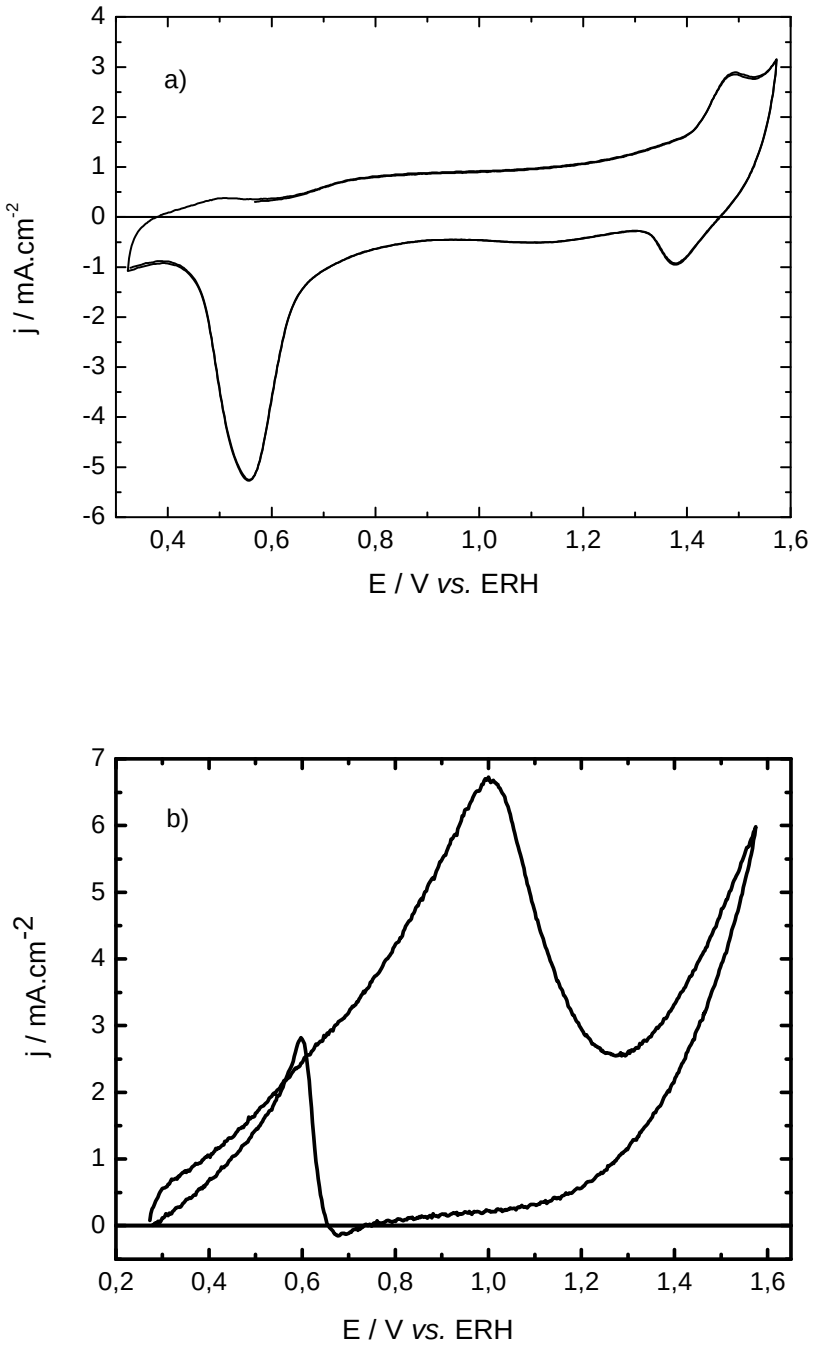


Figure 33 : Voltammogrammes de $Pd_{70}Ni_{30}$/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1}, enregistrés à 20 mV.s^{-1} et à 20°C (a) en absence de glucose; (b) en présence de glucose 50 mmol.L^{-1} (sous agitation).

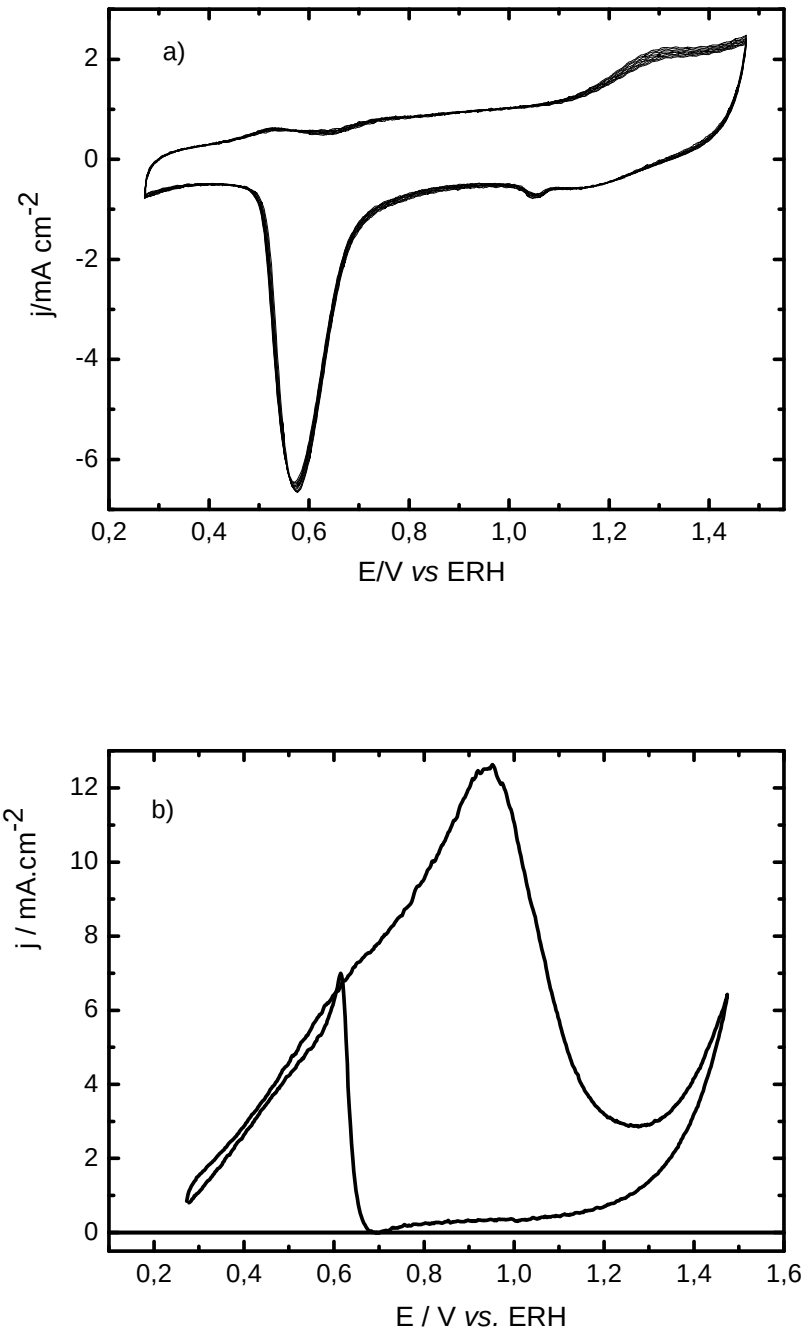


Figure 34 : Voltammogrammes de $Pd_{70}Ag_{30}$/C en milieu NaOH 0,1 mol.L^{-1}, enregistrés à 20 mV.s^{-1} et à 20°C (a) en absence de glucose; (b) en présence de glucose 50 mmol.L^{-1} (sous agitation).

IV.2.2. Spectroscopie infrarouge *in situ* de l'oxydation du glucose sur les nanocatalyseurs.

La spectroscopie infrarouge de réflexion à transformée de Fourier a été appliquée à l'étude de l'électrooxydation du D-glucose sur les nanocatalyseurs à base de palladium en milieu basique. L'objectif de cette étude spectroscopique est l'identification des intermédiaires réactionnels, adsorbés ou non, et des produits finaux. En outre, Kokoh et al. [143] [144] ont montré par études chromatographiques que le principal produit de l'électrooxydation du glucose est l'acide gluconique. La nature des intermédiaires réactionnels reste cependant incertaine.

Pour cette étude, deux méthodes électrochimiques, la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie, ont été couplées à cette technique spectroscopique pour identifier les produits d'oxydation du glucose.

Les spectres ont été collectés tous les 50 mV entre 0,3 et 1,5 V *vs.* ERH ou 1,55 V *vs.* ERH selon la nature du nanocatalyseur. La vitesse de variation linéaire de potentiel est fixée à 1 mV.s^{-1} afin de pouvoir suivre en régime quasi-stationnaire tous les processus engagés dans cette réaction. Les spectres SPAIR obtenus pour les nanocatalyseurs Pd/C, $Pd_{70}Ni_{30}$/C et $Pd_{70}Ag_{30}$/C sont présentés sur les figures 35, 36 et 37.

Lors de la variation positive de potentiel et aux premières valeurs de potentiel, on observe un groupe de bandes entre 1045 et 1137 cm^{-1} ; elles résultent de la vibration de $\nu C-O\,(CH_2OH)$ et des alcools secondaires. On observe une bande d'une intensité moyenne à environ 1413 cm^{-1} ; elle est associée à une forte bande à 1587 cm^{-1} qui pourrait respectivement être due aux vibrations symétriques $\nu_s\,(O-C-O)$ et antisymétrique $\nu_{as}\,(O-C-O)$ des carbonates [78].

Lorsque le potentiel augmente et surtout pour le catalyseur $Pd_{70}Ni_{30}$/C, il apparaît une faible bande à environ 1731 cm^{-1} qui est plutôt due à la présence d'un carbonyle ($\nu\,(C=O)$) probablement de type lactone [145]. Parallèlement, il y a apparition d'une bande à 2343 cm^{-1} qui est manifestement celle correspondant au dioxyde de carbone (CO_2). Par contre, entre 1800 et 2080 cm^{-1}, on n'observe aucune bande indiquant la présence d'espèces CO adsorbées qui résulteraient de la chimisorption dissociative de la molécule de glucose.

Le tableau 7 regroupe les nombres d'onde de certaines bandes caractéristiques, permettant de différencier les composés en solution.

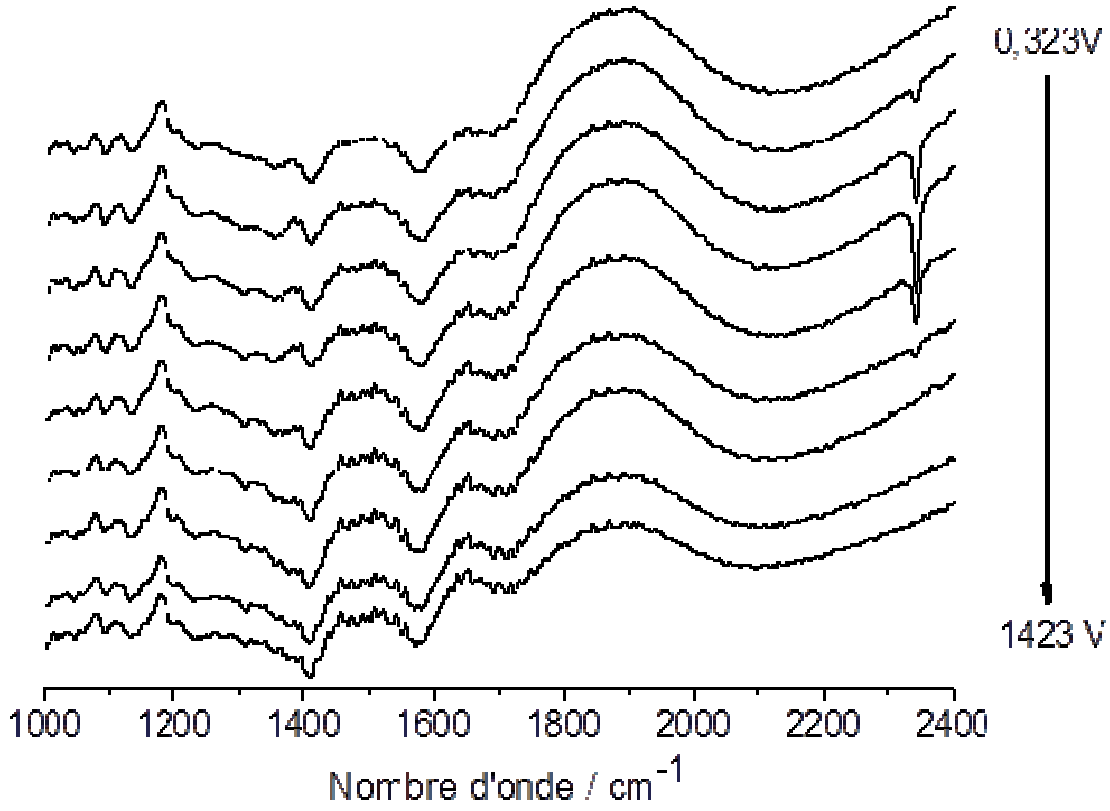


Figure 35 : Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur Pd/C entre 0,323 V et 1,423 V *vs.* ERH (v = 1 mV.s^{-1}; NaOH 0,1 mol.L^{-1}; 50 mmol.L^{-1} de glucose, T = 20 °C).

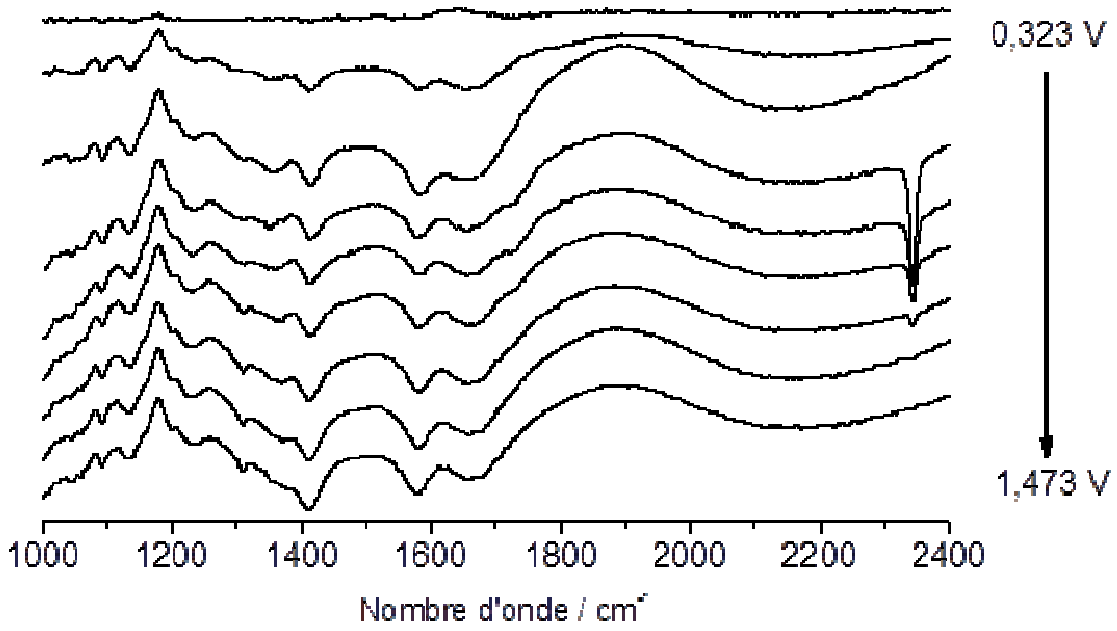


Figure 36 : Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur $Pd_{70}Ni_{30}/C$ entre 0,323 V et 1,423 V *vs.* ERH (v = 1 mV.s^{-1}; NaOH 0,1 mol.L^{-1}; 50 mmol.L^{-1} de glucose, T = 20 °C).

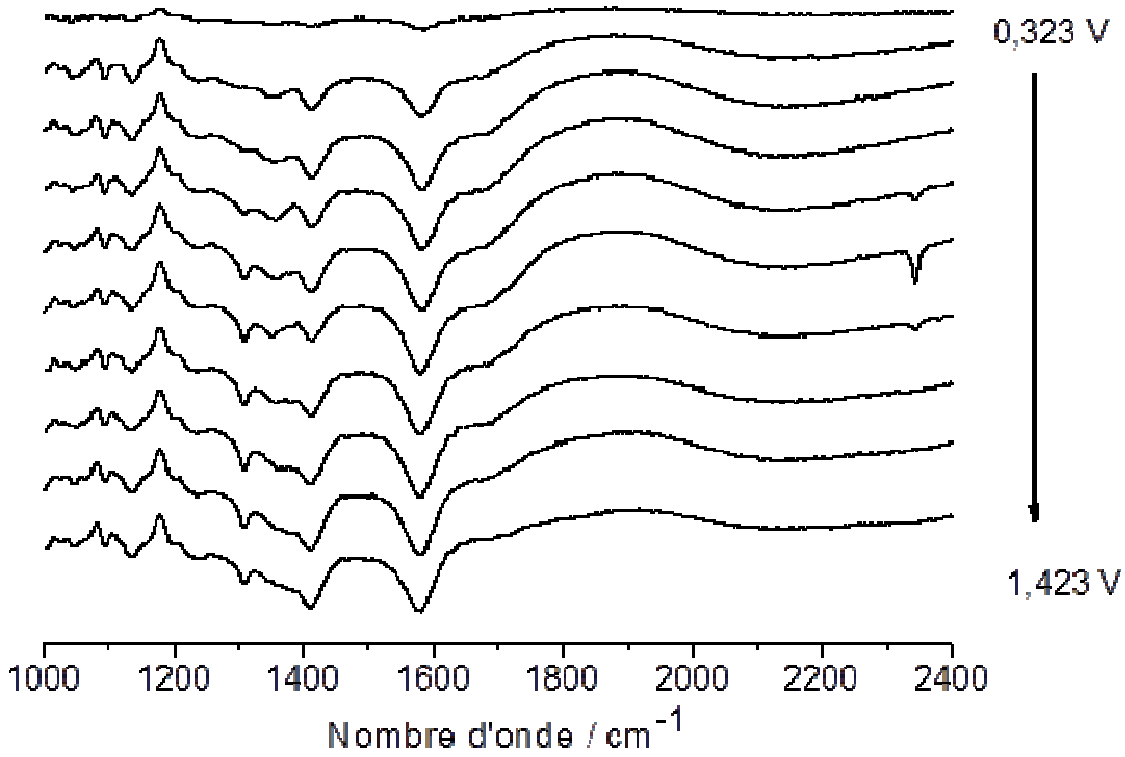


Figure 37 : Spectres SPAIR obtenus en milieu alcalin sur le catalyseur $Pd_{70}Ag_{30}/C$ entre 0,323 V et 1,423 V *vs.* ERH (v = 1 mV.s^{-1}; NaOH 0,1 mol.L^{-1}; 50 mmol.L^{-1} de glucose, T = 20 °C).

Tableau 7: Bandes infrarouge caractéristiques (en cm^{-1}) des solutions aqueuses du D-glucose, du gluconate, de la δ-gluconolactone et de la γ-gluconolactone.

D-glucose	gluconate	δ-gluconolactone	γ-gluconolactone	attribution
			1024 t. f.	$\nu C-O\,(CH_2OH)$
1059 t.f.	1049 f.	1052 m.		$\nu C-O\,(CH_2OH)$
1080 f.	1090 m.	1080 f.	1076 f.	$\nu C-O\,(CH_2OH)$
1111 m.				$\nu C-O\,(CHOH)$
1151 f.	1131 t.f.	1123 m.	1149	$\nu C-O\,(CHOH)$
		1192 f.	1187 f.	?
		1233 m.	1246 t.f.	(CH) oscillation?
1363 m.	1357 m.	1371 f.	1355 f.	$\delta\,(CH_2)$
	1411 m.			$\nu_s\,(O-C-O)$
1431 m.		1430 f.	1444 f.	$\delta\,(-OH)$
	1588 F.			$\nu_{as}\,(O-C-O)$
		1645 f.	1631 t.f.	$C=O$?
		1741 T. F.	1783 T.F.	$\nu\,(C=O)$
			2758 f.	?
2875 m.	2886 ép.	2872 m.	2876 m.	$\nu_s(CH)$
2932 ép.	2943 m.	2944 f.	2962 ép.	$\nu_{as}(CH)$

Intensités: T.F.: très forte; F.: forte; m.: moyenne; f.: faible; t.f.: très faible; Abréviations: ép.: épaulement; s.: symétrique; as.: antisymétrique [78].

En considérant les valeurs données dans le tableau 7, quelques explications peuvent être avancées pour expliquer l'évolution des spectres SPAIR en fonction de la variation du potentiel. La présence des bandes à environ 1413 et 1587 cm^{-1} indique la formation du gluconate sur presque toute la plage de potentiel. L'intensité des deux bandes dépend du potentiel; de plus la diminution de celle à 1587 cm^{-1} coïncide avec l'apparition du signal à 1732 cm^{-1}. Il y a aussi une corrélation avec l'apparition du pic de CO_2 à 2343 cm^{-1}. L'électrooxydation du glucose à potentiel élevé conduit à un produit ayant la structure

d'une lactone. La valeur de l'élongation carbonyle correspondant à 1732 cm^{-1} favorise l'hypothèse δ-gluconolactone faiblement adsorbée sur la surface de l'électrode.

L'électrooxydation du glucose découle d'un mécanisme complexe. Dans la littérature, un mécanisme de l'oxydation électrocatalytique du glucose sur des nanocatalyseurs de palladium a été proposé par plusieurs auteurs [139]. Il est suggéré qu'en plus de la formation de la gluconolactone et d'acide gluconique, l'oxydation de ces molécules se produit tout en continuant à générer du CO_2. On peut conclure que le CO_2 est produit à travers la formation de gluconate et d'autres chemins n'impliquant pas le gluconate. Le mécanisme de l'oxydation du glucose en milieu alcalin paraît assez complexe, ainsi son élucidation requiert une combinaison de méthodes électrochimiques et des méthodes de séparation.

CONCLUSION

L'objet de cette étude était le développement de nanocatalyseurs pour une application dans une pile glucose/oxygène en milieu alcalin. Avec la demande de plus en plus croissante d'énergie propre et moins chère, il paraît judicieux de s'orienter vers des dispositifs moins toxiques de pile à combustible qui peuvent utiliser le glucose comme combustible. Premièrement, le glucose est abondant, moins cher, non toxique et un bio combustible. Deuxièmement, aucun risque d'explosion ou de stockage n'est associé comme dans le cas de l'hydrogène pour la pile à combustible hydrogène-oxygène. De plus, l'électrooxydation non enzymatique du glucose sur des métaux nobles peut être utilisée pour pallier la complexité et les inconvénients des piles à combustible microbiologiques et enzymatiques. Tous ces arguments font du glucose un bon candidat anodique. Les résultats obtenus montrent que nos catalyseurs oxydent le glucose avec une bonne activité. Son utilisation comme combustible anodique requiert donc des précautions quant à la membrane alcaline lors d'une utilisation en pile pour remédier à l'éventuel "crossover".

Au stade actuel de développement de la technologie « pile à combustible », les catalyseurs à base de platine sont les plus utilisés. Toutefois les catalyseurs à base de platine sont très onéreux pour rendre ces dispositifs commercialisables.

Ce travail de thèse s’est donc attaché à synthétiser et caractériser de nouveaux matériaux catalytiques à base de palladium et à analyser leur activité vis-à-vis des réactions de réduction de l'oxygène et de l'électrooxydation du glucose.

Les nanocatalyseurs utilisés lors de ces travaux ont été synthétisés par microémulsion «water-in-oil» et sont supportés sur du carbone Vulcan XC-72R. Notre choix s’est porté sur le palladium parce qu’il est plus abondant et beaucoup moins cher que le platine. En outre, diverses études ont montré sa grande activité catalytique quant à la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin. En effet, le palladium est plus actif que le platine en milieu basique. Toujours dans l'optique de diminuer le coût des nanocatalyseurs, deux autres métaux moins nobles (Ag et Ni) ont été ajoutés.

Après la synthèse des nanocatalyseurs, leurs paramètres physicochimiques ont été caractérisés en utilisant des techniques variées telles que ATD/ATG, MET, DRX, la voltammétrie cyclique et la spectroscopie infrarouge de réflexion in situ. Les caractérisations physiques ont permis de déterminer leur structure, la charge métallique dans la poudre catalytique, la taille moyenne des particules et leur dispersion sur le substrat carboné. Les images MET montrent des nanoparticules assez uniformes et la

taille moyenne des particules reste inférieure à 5 nm. Ces résultats permettent de faire le lien entre l'activité et la sélectivité catalytique des catalyseurs. Leur activité vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que les électrodes de Pd et celles à base de Pd ont des activités similaires. Pour tous ces nanocatalyseurs, la réaction de réduction de l'oxygène commence tôt, soit environ 0,92 V *vs.* ERH. Le nombre d'électrons échangés calculé est proche de 4 pour tous les catalyseurs.

L'électrooxydation du glucose sur ces nanocatalyseurs a également été examinée. L'étude voltammétrique indique que grâce aux propriétés déshydrogénantes du palladium, tous les nanocatalyseurs oxydent assez bien le glucose aussi bien lors de la variation positive du potentiel que durant la variation négative. L'étude par spectroscopie infrarouge (méthode SPAIRS) montre principalement la formation de l'acide gluconique *via* la lactone correspondante. Le dioxyde de carbone est aussi un produit d'oxydation. Malgré sa faible quantité, sa présence montre que le squelette de la molécule initiale du glucose subit une adsorption dissociative à des potentiels élevés notamment sur $Pd_{70}Ag_{30}$.

Les résultats préliminaires obtenus dans ce travail sont prometteurs. Toutefois, d'autres méthodes de caractérisation physiques nous paraissent opportunes pour étayer au mieux les propriétés de surface de nos nanocatalyseurs. Aussi, pour élucider le mécanisme complexe de la réaction d'oxydation électrocatalytique du glucose, l'application d'une méthode de séparation, par exemple HPLC est nécessaire pour déterminer tous les produits réactionnels formés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] B. Frano, PEM fuel cells :Theory and practice Elsevier Academic Press, 2005.
[2] U. Bossel, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland (2000).
[3] W.R. Grove, Phil. Mag., 21 (1842) 417-420.
[4] W.R. Grove, Phil. Mag., 15 (1839) 287-293.
[5] W.R. Grove, Phil. Mag., 14 (1839) 127-130.
[6] C. Lamy, Operation of fuel cells with biomass resources (hydrogen and alcohols), IWA Publishing, 2006.
[7] T. Jiang, G.M. Brisard, Electrochim. Acta, 52 (2007) 4487-4496.
[8] L. Timperman, Matériaux electrocatalytiques nanostructurés pour la réduction de l'oxygène moléculaire et tolérants aux polluants, Université de Poitiers, France, 2010.
[9] M. Shao, P. Liu, J. Zhang, R. Adzic, J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 6772-6775.
[10] E. Yeager, J. Mol. Catal., 38 (1986) 5-25.
[11] E. Yeager, Electrochim. Acta, 29 (1984) 1527-1537.
[12] N.L. Bozec, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion, Université de Bretagne Occidentale, France, 2000.
[13] T. El Moustafid, H. Cachet, B. Tribollet, D. Festy, Electrochim. Acta, 47 (2002) 1209-1215.
[14] B. Wang, J. Power Sources, 152 (2005) 1-15.
[15] A.J. Appleby, J. Electroanal. Chem., 357 (1993) 117-179.
[16] Y.J. Feng, N. Alonso-Vante, Phys. Status Solidi B, 245 (2008) 1792-1806.
[17] X. Yu, S. Ye, J. Power Sources, 172 (2007) 133-144.
[18] J. Yang, J.J. Xu, Electrochem. Commun., 5 (2003) 306-311.
[19] Y.B. Chen, D.J. Chen, R. Ran, H.J. Park, C. Kwak, S.J. Ahn, K.S. Moon, Z.P. Shao, Electrochem. Commun., 14 (2012) 36-38.
[20] E. De Geeter, M. Mangan, S. Spaepen, W. Stinissen, G. Vennekens, J. Power Sources, 80 (1999) 207-212.
[21] K. Kordesch, V. Hacker, J. Gsellmann, M. Cifrain, G. Faleschini, P. Enzinger, R. Fankhauser, M. Ortner, M. Muhr, R.R. Aronson, J. Power Sources, 86 (2000) 162-165.
[22] N.M. Markovic, R.R. Adzic, B.D. Cahan, E.B. Yeager, J. Electroanal. Chem., 377 (1994) 249-259.
[23] S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 12625-12628.
[24] M.H. Shao, K. Sasaki, R.R. Adzic, J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 3526-3527.
[25] A. Damjanovic, V. Brusić, Electrochim. Acta, 12 (1967) 1171-1184.

[26] V. Climent, N.M. Markovic, P.N. Ross, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 3116-3120.
[27] M. Arenz, T.J. Schmidt, K. Wandelt, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 9813-9819.
[28] M.H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, Langmuir, 22 (2006) 10409-10415.
[29] F.H.B. Lima, J. Zhang, M.H. Shao, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, E.A. Ticianelli, R.R. Adzic, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 404-410.
[30] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, Electrochim. Acta, 45 (2000) 3305-3309.
[31] E. Antolini, R.R. Passos, E.A. Ticianelli, Electrochim. Acta, 48 (2002) 263-270.
[32] E. Antolini, J.R.C. Salgado, M.J. Giz, E.R. Gonzalez, Int. J. Hydrogen Energy, 30 (2005) 1213-1220.
[33] T. Toda, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 3750.
[34] M. Shao, J. Power Sources, 196 (2011) 2433-2444.
[35] M.T. Paffett, J.G. Beery, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 1431-1436.
[36] V. Jalan, E.J. Taylor, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) C125-C125.
[37] U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, Electrochim. Acta, 47 (2002) 3787-3798.
[38] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.I. Ota, Electrochem. Commun., 6 (2004) 105-109.
[39] J.L. Fernandez, D.A. Walsh, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 357-365.
[40] J.L. Fernández, V. Raghuveer, A. Manthiram, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 13100-13101.
[41] V. Raghuveer, A. Manthiram, A.J. Bard, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 22909-22912.
[42] J. Mathiyarasu, K.L.N. Phani, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) B1100-B1105.
[43] W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D.L. Akins, J. Power Sources, 167 (2007) 243-249.
[44] L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, Electrochim. Acta, 52 (2007) 3088-3094.
[45] S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras, P.K. Shen, Appl. Catal., B, 78 (2008) 381-387.
[46] R. Wang, S. Liao, Z. Fu, S. Ji, Electrochem. Commun., 10 (2008) 523-526.
[47] M.R. Tarasevich, G.V. Zhutaeva, V.A. Bogdanovskaya, M.V. Radina, M.R. Ehrenburg, A.E. Chalykh, Electrochim. Acta, 52 (2007) 5108-5118.
[48] A. Sarkar, A.V. Murugan, A. Manthiram, Journal of Materials Chemistry, 19 (2009) 159-165.
[49] A.A. Serov, S.-Y. Cho, S. Han, M. Min, G. Chai, K.H. Nam, C. Kwak, Electrochem. Commun., 9 (2007) 2041-2044.

[50] H.Q. Li, G.Q. Sun, N. Li, S.G. Sun, D.S. Su, Q. Xin, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 5605-5617.
[51] S. Guerin, B.E. Hayden, C.E. Lee, C. Mormiche, A.E. Russell, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 14355-14362.
[52] H. Ye, R.M. Crooks, J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 3627-3633.
[53] X.P. Wang, N. Kariuki, J.T. Vaughey, J. Goodpaster, R. Kumar, D.J. Myers, J. Electrochem. Soc., 155(6) (2008) B602-B609.
[54] V. Raghuveer, P.J. Ferreira, A. Manthiram, Electrochem. Commun., 8 (2006) 807-814.
[55] H. Liu, A. Manthiram, Electrochem. Commun., 10 (2008) 740-744.
[56] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Electrochem. Commun., 4 (2002) 716-721.
[57] X. Li, I.M. Hsing, Electrochim. Acta, 51 (2006) 3477-3483.
[58] M. Grden, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski, Electrochim. Acta, 53 (2008) 7583-7598.
[59] N. Alexeyeva, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón and J. M. Feliu, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 6702-6708.
[60] G. Alvarez, M. Mamlouk, S. Senthil Kumar, K. Scott, J. Appl. Electrochem., (2011) 1-13.
[61] F. Fouda-Onana, S. Bah, O. Savadogo, J. Electroanal. Chem., 636 (2009) 1-9.
[62] B. Li, S. Amiruddin, J. Prakash, ECS Transactions, 6 (2008) 139-144.
[63] B. Li, S. Amiruddin, J. Prakash, ECS Transactions, 11 (2007) 235-240.
[64] D.C. Martinez-Casillas, G. Vazquez-Huerta, J.F. Perez-Robles, O. Solorza-Feria, J. New Mater. Electrochem. Syst., 13 (2010) 163-169.
[65] X. Wang, N. Kariuki, J.T. Vaughey, J. Goodpaster, R. Kumar, D.J. Myers, J. Electrochem. Soc., 155 (2008) B602-B609.
[66] N. Alexeyeva, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Electrochim. Acta, 56 (2011) 6702-6708.
[67] B. Li, J. Prakash, Electrochem. Commun., 11 (2009) 1162-1165.
[68] G. Ramos-sanchez, H. Yee-madeira, O. Solorza-feria, Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 3596-3600.
[69] L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. Lu, H.c.D. Abruña, J. Am. Chem. Soc., 131 (2008) 602-608.
[70] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) B643.
[71] J. Kim, T. Momma, T. Osaka, J. Power Sources, 189 (2009) 909-915.
[72] M. Nie, P.K. Shen, Z. Wei, J. Power Sources, 167 (2007) 69-73.
[73] J. Kim, J.-E. Park, T. Momma, T. Osaka, Electrochim. Acta, 54 (2009) 3412-3418.

[74] L. Demarconnay, C. Coutanceau, J.M. Léger, Electrochim. Acta, 49 (2004) 4513-4521.
[75] A. Garcia, L. Gasparotto, J. Gomes, G. Tremiliosi-Filho, Electrocatal., 3 (2012) 147-152.
[76] M.C. Oliveira, R. Rego, L.S. Fernandes, P.B. Tavares, J. Power Sources, 196 (2011) 6092-6098.
[77] K.B. Kokoh, Oxydation régioselective du D-glucose par voie électrocatalytique, Université de Poitiers, France, 1991.
[78] F. Largeaud, Etude à basse température des états d'adsorption et de l'oxydation électrocatalytique du D-glucose sur des électrodes de platine, Université de Poitiers, France, 1996.
[79] L.-H. Essis-Yei, Oxydation électrocatalytique du glucose sur le platine et l'or en milieux aqueux, Université de Poitiers, France, 1984.
[80] Katz, E.; Willner, I.; Kotlyar, A. B., A non-compartmentalized glucose | O2 biofuel cell by bioengineered electrode surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999,** *479* (1), 64-68.
[81] V. Soukharev, N. Mano, A. Heller, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 8368-8369.
[82] Heller, A., Miniature biofuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004,** *6* (2), 209-216.
[83] C.C. Jin, I. Taniguchi, Chem. Eng. Technol., 30 (2007) 1298-1301.
[84] E.M. Belgsir, E. Bouhier, H.E. Yei, K.B. Kokoh, B. Beden, H. Huser, J.M. Leger, C. Lamy, Electrochim. Acta, 36 (1991) 1157-1164.
[85] L.H.E. Yei, B. Beden, C. Lamy, J. Electroanal. Chem., 246 (1988) 349-362.
[86] P. Parpot, P.R.B. Santos, A.P. Bettencourt, J. Electroanal. Chem., 610 (2007) 154-162.
[87] M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, H. Kusuda, A. Kubo, Y. Kuwahara, I. Taniguchi, J. Electroanal. Chem., 590 (2006) 37-46.
[88] J.A. Rodriguez, D.W. Goodman, Science, 257 (1992) 897-903.
[89] D. Basu, S. Basu, Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 14923-14929.
[90] A. Habrioux, E. Sibert, K. Servat, W. Vogel, K.B. Kokoh, N. Alonso-Vante, J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 10329-10333.
[91] A. Habrioux, G. Merle, K. Servat, K.B. Kokoh, C. Innocent, M. Cretin, S. Tingry, J. Electroanal. Chem., 622 (2008) 97-102.
[92] A. Habrioux, K. Servat, S. Tingry, K.B. Kokoh, Electrochem. Commun., 11 (2009) 111-113.

[93] O. Enea, Electrochim. Acta, 35 (1990) 375-378.
[94] M.L.F. Demele, H.A. Videla, A.J. Arvia, Bioelectrochem. Bioenerg., 16 (1986) 213-233.
[95] I. Becerik, F. Kadirgan, Electrochim. Acta, 37 (1992) 2651-2657.
[96] J. Chen, C.X. Zhao, M.M. Zhi, K. Wang, L. Deng, G. Xu, Electrochim. Acta, 66 (2012) 133-138.
[97] S.C. Barton, J. Gallaway, P. Atanassov, Chemical Reviews, 104 (2004) 4867-4886.
[98] H.H. Kim, Y.C. Zhang, A. Heller, Anal. Chem., 76 (2004) 2411-2414.
[99] M. Comotti, C.D. Pina, M. Rossi, J. Mol. Catal. A: Chem., 251 (2006) 89-92.
[100] L. An, T.S. Zhao, S.Y. Shen, Q.X. Wu, R. Chen, J. Power Sources, 196 (2011) 186-190.
[101] M.S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Electrochem. Commun., 7 (2005) 29-34.
[102] D. Basu, S. Basu, Int. J. Hydrogen Energy, 37 (2012) 4678-4684.
[103] A. Habrioux, Préparation et caractérisation de nanoparticules à base d'or et de platine pour l'anode d'une biopile glucose/dioxygène, Université de Poitiers, France, 2009.
[104] S. Kerzenmacher, J. Ducrée, R. Zengerle, F. von Stetten, J. Power Sources, 182 (2008) 1-17.
[105] S. Brimaud, Prépararation et caractérisations physiques et électrochimiques de nanoparticules de platine, Université de Poitiers, France, 2008.
[106] M. Simoes, Développement d'électrocatalyseurs anodiques plurimétalliques nanostructurés pour une application en pile à combustible à membrane alcaline solide (SAMFC), Université de Poitiers, France, 2011.
[107] I. Capek, Adv. Colloid Interface Sci., 110 (2004) 49-74.
[108] S. Eriksson, Appl. Catal., A, 265 (2004) 207-219.
[109] J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, V. Montiel, A. Aldaz, Electrochim. Acta, 49 (2004) 5079-5088.
[110] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J. Electroanal. Chem., 574 (2004) 185-196.
[111] J. Solla-Gullón, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, J. Electroanal. Chem., 554–555 (2003) 273-284.
[112] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, 2nd edition ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
[113] A. Habrioux, D. Diabaté, J. Rousseau, T.W. Napporn, K. Servat, L. Guétaz, A. Trokourey, K.B. Kokoh, Electrocatal., 1 (2010) 51-59.
[114] F.T.A. Vork, E. Barendrecht, Electrochim. Acta, 35 (1990) 135-139.

[115] C. Coutanceau, M.J. Croissant, T. Napporn, C. Lamy, Electrochim. Acta, 46 (2000) 579-588.
[116] P.-H. Jen, Y.-H. Hsu, S.D. Lin, Catal. Today, 123 (2007) 133-141.
[117] R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, Appl. Catal., A, 81 (1992) 227-237.
[118] R. Sellin, C. Grolleau, S. Arrii-Clacens, S. Pronier, J.M. Clacens, C. Coutanceau, J.M. Leger, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 21735-21744.
[119] M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 13369-13376.
[120] P.K. Shen, C. Xu, Electrochem. Commun., 8 (2006) 184-188.
[121] D.G. Narehood, S. Kishore, H. Goto, J.H. Adair, J.A. Nelson, H.R. Gutiérrez, P.C. Eklund, Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 952-960.
[122] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, Appl. Catal., A, 265 (2004) 207-219.
[123] M.B.J.G. Freitas, J. Power Sources, 93 (2001) 163-173.
[124] M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, Appl. Catal., B, 93 (2010) 354-362.
[125] S.L. Medway, C.A. Lucas, A. Kowal, R.J. Nichols, D. Johnson, J. Electroanal. Chem., 587 (2006) 172-181.
[126] S. Chen, B.D. Adams, A. Chen, Electrochim. Acta, 56 (2010) 61-67.
[127] S.T. Nguyen, H.M. Law, H.T. Nguyen, N. Kristian, S. Wang, S.H. Chan, X. Wang, Appl. Catal., B, 91 (2009) 507-515.
[128] M.L. Tremblay, M.H. Martin, C. Lebouin, A. Lasia, D. Guay, Electrochim. Acta, 55 (2010) 6283-6291.
[129] M.H. Martin, A. Lasia, Electrochim. Acta, 53 (2008) 6317-6322.
[130] N. Hoshi, M. Nakamura, N. Maki, S. Yamaguchi, A. Kitajima, J. Electroanal. Chem., 624 (2008) 134-138.
[131] M. Grdeń, A. Czerwiński, J. Golimowski, E. Bulska, B. Krasnodębska-Ostręga, R. Marassi, S. Zamponi, J. Electroanal. Chem., 460 (1999) 30-37.
[132] M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński, Electrochim. Acta, 53 (2008) 7583-7598.
[133] C.-C. Hu, T.-C. Wen, Electrochim. Acta, 40 (1995) 495-503.
[134] M. Grden, J. Kotowski, A. Czerwinski, J. Solid State Electrochem., 4 (2000) 273-278.
[135] J. Guo, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 4324-4330.
[136] C. Bianchini, P.K. Shen, Chem. Rev., 109 (2009) 4183-4206.
[137] S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.M. Léger, J. Electroanal. Chem., 577 (2005) 223-234.
[138] G. Kokkinidis, J.M. Leger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem., 242 (1988) 221-242.

[139] Y.B. Vassilyev, O.A. Khazova, N.N. Nikolaeva, J. Electroanal. Chem., 196 (1985) 127-144.
[140] Y.B. Vassilyev, O.A. Khazova, N.N. Nikolaeva, J. Electroanal. Chem., 196 (1985) 105-125.
[141] R.R. Adzic, M.W. Hsiao, E.B. Yeager, J. Electroanal. Chem., 260 (1989) 475-485.
[142] G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A.J. Motheo, E.M. Belgsir, J.M. Léger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem., 444 (1998) 31-39.
[143] K.B. Kokoh, J.M. Leger, B. Beden, H. Huser, C. Lamy, Electrochim. Acta, 37 (1992) 1909-1918.
[144] K.B. Kokoh, J.M. Leger, B. Beden, C. Lamy, Electrochim. Acta, 37 (1992) 1333-1342.
[145] B. Beden, F. Largeaud, K.B. Kokoh, C. Lamy, Electrochim. Acta, 41 (1996) 701-709.

Résumé

L'objet de cette étude était le développement de nanocatalyseurs pour une application dans une pile glucose/oxygène en milieu alcalin. Avec la demande de plus en plus croissante d'énergie propre et moins chère, il paraît judicieux de s'orienter vers des dispositifs moins toxiques de pile à combustible qui peuvent utiliser le glucose comme combustible. Ce travail de thèse s'est donc attaché à synthétiser et caractériser de nouveaux matériaux catalytiques à base de palladium (Pd/C, PdAg/C et PdNi/C) et à analyser leur activité vis-à-vis des réactions de réduction de l'oxygène et de l'électrooxydation du glucose. Les nanocatalyseurs utilisés lors de ces travaux ont été synthétisés par microémulsion «water-in-oil» et sont supportés sur du carbone Vulcan XC-72R. Les caractérisations physiques montrent des nanoparticules assez uniformes et la taille moyenne des particules reste inférieure à 5 nm. La réaction de réduction de l'oxygène commence tôt à la surface de ces catalyseurs (environ 0,92 V *vs.* ERH) et le nombre d'électrons échangés est proche de 4. Le couplage voltammétrie / spectroscopie IR a permis de montrer que le glucose s'oxyde à bas potentiel à la surface de ces électrodes. Le produit primaire de cette déshydrogénation est la gluconolactone qui s'hydrolyse en solution en gluconate. Le dioxyde de carbone est aussi un produit d'oxydation. Sa présence à des potentiels élevés montre que le squelette de la molécule initiale du glucose subit une adsorption dissociative notamment sur $Pd_{70}Ag_{30}$.

Mots Clés : Nanocatalyseurs, Pd/C, PdNi/C, PdAg/C, Glucose, Réduction de l'oxygène.

Abstract

This work concerns the development of nanocatalysts for a glucose/oxygen fuel in alkaline medium. Therefore, carbon supported based palladium nanomaterials (Pd/C, PdAg/C and PdNi/C) were synthesized and characterized. Their electrocatalytic activity towards both the glucose oxidation and oxygen reduction reaction (ORR) was studied. The electrode materials have been synthesized by "*water-in-oil* microemulsion" and the physic-chemical characterizations provided information on their shape, morphology. Their average particle size remained less than 5 nm. The oxygen reduction reaction performed with Rotation Ring Disk Electrode (RRDE) on these catalysts led to a four electrons process i.e. without hydrogen peroxide as intermediate (at ca. 0.85 V vs. RHE). Cycling voltammetry combined with Single Potential Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy (SPAIRS) was helpful to show that the primary product of the glucose dehydrogenation is the δ-gluconolactone. The latter oxidation product undergoes hydrolysis to gluconate in electrolytic solution. At high potential, the dissociative adsorption of glucose on $Pd_{70}Ag_{30}$ gave carbon dioxide as another oxidation product.

Keywords: Nanocatalyst, Pd/C, PdNi/C, PdAg/C, Glucose, Oxygen Reduction.