

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DE L'ÉLECTROCATALYSE DE LA RÉDUCTION DE
L'OXYGÈNE SUR DES ALLIAGES DE PALLADIUM
CUIVRE

FRÉDÉRIC FOUDA-ONANA

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHÆ DOCTOR
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

NOVEMBRE 2008



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-48888-1

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-48888-1

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ÉTUDE DE L'ÉLECTROCATALYSE DE LA RÉDUCTION DE
L'OXYGÈNE SUR DES ALLIAGES DE PALLADIUM
CUIVRE

présentée par : FOUDA-ONANA Frédéric

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophæ Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. AJERSCH Frank, Ph.D., président

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'État, membre et directeur de recherche

M. HAMELIN Jean, Ph.D., membre

M. DODELET Jean-Pol, Doctorat, membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais exprimer ma profonde gratitude envers le Professeur Oumarou Savadogo qui a accepté d'être mon directeur de recherche et donc de suivre mes travaux tout au long de ce projet de doctorat. Je le remercie d'avoir su trouver auprès de lui une écoute attentive et une grande disponibilité. L'opportunité que j'ai eue d'effectuer ma thèse sous sa direction m'a permis de développer grandement ma formation scientifique non seulement par nos discussions scientifiques mais également par la confiance qui m'a accordé pour mener certaines charges d'enseignement. En dernier lieu, je lui suis extrêmement reconnaissant pour le soutien financier qu'il a su m'assurer tout au long de ma thèse.

Je remercie les membres du jury messieurs les professeurs Dodelet, Hamelin et Ajersch de me faire l'honneur d'être membre du jury et d'avoir pris le temps de regarder avec attention ce travail de recherche.

Je voudrais également souligner mes vifs remerciements au Dr. Teko Napporn pour la chance que j'ai eu de pouvoir le côtoyer et de partager tant de choses, de la science à la culture. Merci aussi à Kentaro Oishi (mon éternel adversaire de baby foot) avec qui j'ai eu le privilège de partager nos réflexions. Je remercie également les autres membres du groupe de recherche LECMEN, en particulier Huimin Tian pour le temps qu'elle m'a consacré sur de nombreux aspects. Je remercie également Mme Suzie Poulin auprès de qui j'ai trouvé une grande disponibilité pour mes questions relatives aux analyses XPS. Je suis reconnaissant de la chance que j'ai eu de travailler au département matériaux et d'avoir pu côtoyer le Pr. Gilles l'Espérance et ses associés de recherche comme Jean-Philippe Masse, Philippe Plamondon ou encore Eric Duchesne, qui ont m'ont initié aux techniques d'analyse de surface. Merci également aux techniciens du département génie chimique et matériaux en particulier, Carole Massicote auprès de qui j'ai toujours trouvé de la disponibilité. Jean Huard, Carol Painchaud et Robert Delisle qui ont souvent su

trouver une pièce ou un montage pour que je puisse mener à terme mes expériences, vraiment merci.

Merci également Michelle McNicoll et Lionel Valero, qui ont résolu mes problèmes informatiques et ce, même le vendredi à 16h45, encore merci.

Je suis reconnaissant de l'appui financier que m'accordé le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada.

En fin j'exprime ma profonde gratitude à ma conjointe Charlotte Morinière et à mes Parents qui n'ont cessé de m'encourager et qui ont su comprendre les efforts qu'un tel projet exigeait.

RÉSUMÉ

Cette thèse porte sur l'étude de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) en milieu acide sur une nouvelle classe d'électrocatalyseurs des alliages de palladium cuivre. Les propriétés électroniques, géométriques intrinsèques de ces alliages et les énergies d'adsorption des espèces intermédiaires de la RRO sur les surfaces des électrocatalyseurs ont été corrélés aux paramètres électrocatalytiques expérimentaux. Le mécanisme de la RRO a été déterminé sur ces alliages.

Dans un premier temps, l'effet des énergies des espèces adsorbées et les paramètres géométriques des catalyseurs sur la valeur du potentiel d'équilibre de la réaction de la réaction de réduction de l'oxygène a été déterminé sur Pt(100) en utilisant la Théorie Fonctionnelle de la Densité. La comparaison de ces énergies et de ces paramètres en utilisant les sites d'adsorption de type ponté ou Griffiths a montré que les deux mécanismes sont possibles. Dans les deux mécanismes, les énergies totales d'adsorption espèces diminuent de O_2 , OOH , $HOOH$, OH à OH_2 . Ainsi quel que soit le site géométrique de l'adsorption (Ponté ou Griffiths), la distance de la liaison O-O dans H_2O_2 est plus grande dans la phase gazeuse. Ce résultat suggère une adsorption dissociative de H_2O_2 quel que soit le mécanisme impliqué. Comme les espèces OOH et H_2O_2 sont très stables sur le site Ponté, la valeur calculée de la tension d'équilibre de la réaction de réduction de l'oxygène si ce site est considéré est de 0,98 Volt; alors que cette valeur est de 1,18 Volt lorsque l'adsorption s'effectue sur le site de Griffiths. Ceci explique pourquoi l'adsorption par le site Ponté est thermodynamiquement plus stable que l'adsorption par le site Griffiths. Ceci explique pourquoi la valeur expérimentale du potentiel en circuit ouvert d'une électrode de Pt(100) est inférieure à 1 volt.

Dans un deuxième temps, les variations des énergies d'adsorption des espèces intermédiaires de la réaction ont été déterminées par calcul en utilisant le code de calcul VASP (Vienna ab initio program) de chimie quantique dans l'environnement du logiciel MeDeA de la compagnie Material Design Inc. Sachant que la présence de OH est un

inhibiteur de la RRO en milieu acide et que l'adsorption de O_2 est la première étape pour le début de la RRO, l'énergie d'adsorption de ces deux espèces a été analysée sur quatre modèle de surface (111) d'alliages de $Pd_{(100-x)}Cu_x$ (avec $x = 0, 25, 50$ et 75). La courbe des énergies d'adsorption de O_2 et OH en fonction de la composition en cuivre ont également montré des courbes « volcano » pour lesquelles une composition où $x = 30$ présentait l'énergie d'adsorption la plus faible de O_2 et la plus élevée pour OH. L'analyse des propriétés de surface à savoir les distances interatomiques et les densités des états électroniques ont permis de proposer une explication à ces comportements. Nous avons montré que les distances interatomiques avaient beaucoup d'influence sur la position de l'énergie du centre de la bande d (ϵ_d) et que celle-ci affectait l'énergie d'adsorption de O_2 . Pour une distance maximale entre les deux atomes hôtes ($d(M_1-M_2) = 2,8 \text{ \AA}$), on observe un déplacement du centre de la bande $d(\epsilon_d)$ vers les énergies les plus grandes. Or en cohérence avec d'autres travaux, nous avons obtenu une relation linéaire entre (ϵ_d) et l'énergie d'adsorption de O_2 . Les énergies d'adsorption les plus stables sont obtenues pour les valeurs de ϵ_d les plus élevées. Par ailleurs, comme pour $x = 30$ nous avons obtenu la distance $d(M_1-M_2)$ la plus grande, nous supposons que cette disposition géométrique est la cause d'une part d'une valeur de ϵ_d élevée et par conséquent, conduit à une énergie d'adsorption de O_2 plus stable. Ces conditions géométriques et électroniques favorables pourraient être à l'origine de l'effet « volcano » observé expérimentalement.

Cependant, il est certain que ces facteurs (géométriques et électroniques) ne sont pas les seuls qui affectent la RRO et nous ne pouvons non plus dire s'ils sont ceux qui sont déterminants, pour ce faire d'autres analyses sont nécessaires.

La réaction de réduction de l'oxygène (RRO) sur des alliages de palladium-cuivre a été analysée selon deux points de vue. L'un expérimental basé sur l'interprétation des paramètres cinétiques de la RRO et de l'analyse de surface de ces échantillons. L'autre

approche consistait à faire une analyse théorique basée sur le calcul des énergies d'adsorption de O_2 et OH à la surface de ces alliages ainsi que la détermination des propriétés électroniques de leur surface par le code de calcul VASP (Vienna ab initio program) de chimie quantique dans l'environnement du logiciel MeDeA de la compagnie Material Design Inc.

Différents échantillons de $Pd_{(100-x)}Cu_x$ (avec $0 < x < 86$) ont été préparés par pulvérisation puis ont servi de catalyseurs pour l'étude de la RRO dans $HClO_4$ à 0,1M. La composition des échantillons a été obtenue par analyses EDX et a montré qu'il était possible de contrôler la composition et l'épaisseur en fonction de la puissance de flux ionique appliquée sur chacune des cibles (Pd ou Cu). L'analyse par spectroscopie de diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence une réduction progressive du paramètre de maille lors de l'augmentation de la concentration en Cu. Ce phénomène conforme avec la règle de Vegard qui prévaut quand la concentration pour le plus petit métal d'un alliage bi métallique augmente.

Les analyses électrochimiques en milieu inerte (N_2) ont montré une augmentation de la surface active avec la concentration en Cu. Cet accroissement n'est pas progressif mais brutal avec un saut dans la surface active d'un facteur 1,5 entre 50 % et 30 % en Cu. Cette forte croissance pourrait être causée par une dissolution du Cu qui laisserait une surface riche en Pd et plus rugueuse. Par ailleurs, on s'aperçoit qu'après 50 % en Cu la surface active reste globalement constante à 20 cm^2 .

En milieu saturé en oxygène, la RRO procède via quatre électrons échangés et avec une simple pente de Tafel évaluée à 60 mV/dec. L'ensemble des alliages de Pd-Cu présente de meilleures performances catalytiques que celles du Pd seul. En effet, la courbe de polarisation de l'électrode du Pd est celle qui est la plus décalée vers les potentiels les plus bas. De plus, l'évaluation du courant cinétique à 0,6 V vs. SCE (0,841 vs. RHE) a mis en évidence le phénomène dit « volcano » qui traduit l'existence d'une composition

Pd-Cu qui maximise la cinétique de la RRO. Cette composition a été Pd:Cu 50:50. Bien que présentant la meilleure cinétique, ce catalyseur reste bien inférieur à celui du Pt d'au moins un facteur 100. Sur la base de la pente de Tafel et de l'analyse de la RRO sur cet alliage dans des électrolytes de pH différents (1, 2 et 3), il a été mis en évidence une proposition de mécanisme dans lequel l'étape déterminante est une réaction chimique qui serait l'adsorption dissociative de OOH en O + OH.

ABSTRACT

This thesis is on the development of the ORR on Pd-Cu alloys in acid medium. Density Functional Theory (DFT) was used to determine the intrinsic properties of the alloys. The alloys were fabricated by RF sputtering on glassy carbon support and chemical salt reduction on carbon support. They characterised by electrochemical methods and correlations were made between the intrinsic properties and the experimental electrochemical parameters. These correlations were used to explain the electrocatalytic performance of the ORR on these alloys and to determine the mechanism of this reaction on these electrocatalysts. Accordingly the following aspects were studied in details.

In the first step, ab initio investigations of the effect of the intermediate adsorption on the variation of the reversible potential of the ORR on Pt(100) was shown. Density Functional Theory (DFT) was used to determine the energies and the geometry parameters of the intermediates which can be adsorbed on Pt(100) during the oxygen reduction reaction (ORR) and their effect on the . The Comparison of these energies and parameters using the Bridge or the Griffiths sites adsorption mechanism suggests that the two paths are feasible. In both mechanisms, the total adsorption energies of the intermediates species continuously decrease. Moreover, according to the geometry analysis, the O-O bond distance in H_2O_2 is higher in both (Bridge and Griffiths) processes compared to the gas phase. Such a result suggests a dissociative H_2O_2 adsorption whatever the type of the involved mechanism involved. Because the OOH and H_2O_2 species are very stable on the Bridge adsorption site, the reversible potential (V_{rest}) of the ORR based on this adsorption mode leads to a value of V_{rest} of 0,98V while Griffiths mode leads to a value of 1,18V. Although the Griffiths adsorption exhibits a higher equilibrium potential based to Gibbs free enthalpy reaction, the bridge adsorption is thermodynamically more favourable. This could explain why the

experimental rest potential for the oxygen reduction on Pt (100) is less than 1 volt. Accordingly, results obtained here from DFT calculations are in agreement with the experimental results.

In the second step, the Oxygen reduction reaction (ORR) on palladium-copper alloys was studied through two approaches. The first one is based on the correlations between the surface chemical composition and the kinetics parameters of the ORR. The second approach is focused on the correlations between the adsorption energies of O_2 and OH of Pd-Cu(111) surfaces and the electronic properties of the alloys. The adsorption energy calculations are based on *ab initio* calculation using the program VASP (Vienna *ab initio* program) in a MedeA environment (software purchased from Materials Design, Inc. The studies of the oxygen reduction reaction were performed in an acidic media on Palladium-Copper alloys as catalyst. The variation of the intrinsic metal surface properties (lattice parameter, binding energy, work function (W_f), d -band filling and d -band center ϵ_d) and O_2 and OH adsorption energies of on (111) Pd-Cu surface alloys were determined using *ab initio* program. Calculations of these parameters were based on plane waves approach on slab system with density functional theory (DFT) using the Vienna *ab initio* simulation program (VASP). It was shown that insertion of Cu atoms in Pd lattice affects geometric and electronic properties of Pd. These changes influence significantly O_2 and OH adsorption. Indeed, the highest OH adsorption energy and the lowest O_2 adsorption energy were found with 30% at in Cu. The volcano shape of the O_2 and OH adsorption with the composition in the Cu was explained respectively, by firstly the highest bond distance that reduces the adsorption energy of the oxygen and the compromise between low DOS(E_f) and secondly, the low band width (W) reach for Pd_3Cu which leads to the highest OH adsorption energy. The O_2 and OH adsorption energies tendency could explain the effect of the transition metal (TM) on the kinetic current of the oxygen reduction reaction. Based on the analysis of inter atomic distance and density of states, an explanation of such a behaviour on the adsorption energies was proposed. We showed inter atomic distance tune the d band center (ϵ_d) that affects the

adsorption energy. For the highest distance between the two host atoms ($d(M_1-M_2) = 2,8 \text{ \AA}$), we obtained the highest d band center value according to the liner relation between the two parameters. In addition as expected from literature review, there is a linear relation between adsorption energy of O_2 and ϵ_d . The highest (ϵ_d) lead to the most stable O_2 adsorption energy. As there exist a special composition in Cu (30% at.) which allow to obtain the highest $d(M_1-M_2)$ distance. This composition would be responsible of the increase the ϵ_d value that leads to the most stable O_2 adsorption. These relations between geometric and electronic properties could explain the volcano-shape observed for the experimental ORR work. However, there are several other factors that influence the ORR kinetic and from this study it is still unknown if these parameters are the most determining. Therefore, more analyses are required to get more information about this reaction.

In the third step, the oxygen reduction reaction (ORR) on Pd-Cu catalyst has been studied in acidic media. The palladium alloys were prepared by RF magnetron using a palladium and a copper wafer as targets on the glassy carbon substrate. The dual sputtering we used allowed the deposition of about 1micrometer thin film of Pd-Cu on glassy carbon (GC). The ORR kinetics was studied on these catalysts in 0,1M $HClO_4$. Cyclic voltammetry (CV) was used to determine the electrochemical active surface area (S_a). An increase in S_a with the Cu content in the alloy was observed for the alloys containing more than 50% in Cu. The Pd-Cu alloys containing more than 50% in Cu exhibits a constant value of 23 cm^2 for S_a . It was further shown that the ORR on the Pd-Cu alloys proceeds through the 4 electrons transfer mechanism and a Tafel slope of 60 mV/dec. The $Pd_{50}Cu_{50}$ exhibits the highest activity for this reaction. The enhancement of the electro catalytic activity is attributed to an optimal d band property that makes easier the OOH dissociative adsorption which is considered as chemical rate determining step (RDS) for the ORR. In particular, several samples of $Pd_{(100-x)}Cu_x$ (with $0 < x < 86$) were

prepared by sputtering and then were used as electrode for the ORR in HClO_4 0,1M. EDX analyses were used to obtain sample composition and showed control of Cu content changing the power applied to the sputtering targets. X-ray diffraction analyses showed a continuous decrease in lattice constant as Cu loading increased. This is in agreement with the Vegard law which has clearly shown the linear relationship the decrease of the lattice constant of the alloy when the concentration of the alloying element increases in the bimetallic alloy. From the electrochemical characterisation of the electrodes in nitrogen atmosphere and the analysis of the corresponding cyclic voltammetry and polarisation curves it was shown that the surface area changes by a factor of 1,5 when the Cu content in the alloy composition increases from 30% to 50% in Cu. When the Cu concentration is lower than 30% or higher than 50%, the electrochemical active surface for the ORR does not change significantly. This change could be explained by an increase of the catalyst active sites on the Pd-Cu for the ORR alloy when the Cu content in the alloy is between 30 and 50%. Moreover, after 50% in Cu content in the alloy, the electrochemical active surface area remain constant at 20 cm^2 . This is an indication that the electrochemical active surface might be related to the electronic and geometric properties of the alloy.

It was also found that all the Pd-Cu alloys exhibited better electrocatalytic performances for the ORR than Pd or Cu alone. From the polarisation of the ORR in 0,1 M HClO_4 it was shown that the curve of the Pd electrode was shifted to the lower potentials than those of the Pd-Cu alloys. In addition, the variation of the kinetic current of the ORR at 0,6 V vs. SCE (0,841 V vs. RHE) on the Pd-Cu alloys with the composition of in Cu content exhibited a volcano-shape. The highest kinetic current was observed for the alloy containing 50% in Cu. However, the performance of this electrode is about 100 times lower than that of Pt. From the value of the Tafel slope (60 mV/decade) of the ORR on these alloys and the order (about 1) of this reaction with respect to the pH of the electrolyte, a mechanism of the ORR on these electrodes was proposed. It was found that the rate determining step of this reaction would be the

chemical reaction which is the dissociative adsorption of OOH into $O + OH$. It was concluded that the mechanism of the ORR on Pd-Cu alloys is different from those on Pt electrocatalysts.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ	VI
ABSTRACT	X
TABLE DES MATIÈRES	XV
LISTE DES FIGURES	XVIII
LISTE DES TABLEAUX	XXII
LISTE DES ANNEXES	XXIII
CHAPITRE 1 – PRÉSENTATION DE LA THÈSE	1
1.1 Objectifs de la thèse	1
1.2 Structure de la thèse	2
CHAPITRE 2 - INTRODUCTION	5
CHAPITRE 3 – REVUE DE LITTERATURE	9
Section A : Pile à combustible et Électrocatalyse	9
3A. 1 Généralités PAC	9
3A. 1.1 <i>Membrane Polymérique Acide</i>	12
3A. 1.2 <i>Catalyseurs</i>	15
3A. 2 Thermodynamique électrochimique PAC	16
3A. 3 Cinétique Électrochimique	22
3A. 4 Réaction de Réduction de l'Oxygène	29
Section B : Calculs ab initio appliqués à la RRO	40
3B. 2 Hamiltonien de Kohn – Sham	42
3B. 3 Code de calcul VASP	47
3B. 4 Calcul ab initio et électrocatalyse	49
3B. 4.1 <i>Propriétés de surface</i>	
<i>et corrélations avec l'énergie d'adsorption</i>	50
3B. 4.2 <i>Adsorption de molécules sous contraintes</i> <i>(champs électrique ou/et présence d'eau)</i>	51
CHAPITRE 4 - TECHNIQUES ET METHODES	54
Section A : Approche expérimentale	54
4A. 2 Préparation des échantillons	54
4A. 2.1 <i>Principe général</i>	54
4A. 2.2 <i>Composition du dépôt</i>	56

4A. 2.3 Épaisseur du dépôt	58
4A. 3 Analyse électrochimique	59
4A. 3.1 Surface électrochimique active (Voltammétrie cyclique)	60
4A. 3.2 Paramètres cinétiques (Potentiodynamique)	69
4A. 4 Analyses de surface	74
4A. 4.1 Interactions électrons-matière	75
4A. 4.2 Diffraction de RX sur des cristaux	76
4A. 4.3 Analyses Spectroscopiques	77
Spectroscopie photoélectrons (XPS)	77
Électrons Auger (AES)	82
Spectroscopie EDX ou EDS	84
4A. 4.4 Limites de ces approches	86
4A. 4.5 Analyses Microscopie Électronique	89
Section B : Approche théorique	90
4B. 1 Méthodes et paramètres calculs VASP	90
4B. 1.1 Modélisation surface cristalline	90
4B. 1.2 Sites d'adsorption et énergie d'adsorption	92
4B. 1.3 Exploitation de la densité des états électroniques	95
CHAPITRE 5 – ÉTUDES AB INITIO DE LA VARIATION	
DU POTENTIEL D'ÉQUILIBRE DE LA RÉACTION	
DE RÉDUCTION DE L'OXYGÈNE : EFFETS	
DES INTERMÉDIAIRES ADSORBÉS	97
5.1 Présentation de l'article	97
5.2 Investigations of oxygen reduction reaction	
intermediates on Pt(100) with an ab initio approach.	98
5.2.1 Abstract	99
5.2.2 Introduction	100
5.2.3 Computational details	102
5.2.4 Results & Discussion	102
5.2.5 Conclusion	107
5.2.6 References	109
CHAPITRE 6 – Pd-Cu COMME CATALYSEUR	
POUR LA RRO EN MILIEU ACIDE	121
6.1 Présentation de l'article	121
6.2 Palladium-Copper alloys as catalyst	
for the oxygen reduction reaction in an acidic media	122
6.2.2 Introduction	124
6.2.3 Experimental	126

6.2.4 Results and Discussion.....	127
6.2.5 Conclusion	135
6.2.6 References	137
CHAPITRE 7 - ÉTUDE DE L'ÉNERGIE D'ADSORPTION	
DE O ₂ ET OH À LA SURFACE D'ALLIAGE Pd-Cu	
PAR UNE APPROCHE DE CHIMIE QUANTIQUE.....	151
7.1 Présentation de l'article.....	151
7.2 Study of O ₂ and OH adsorption energies	
on Pd-Cu alloys surface with a quantum chemistry approach	152
7.2.1 Abstract	153
7.2.2 Introduction.....	153
7.2.3 Computational Methods	156
7.2.4 Results and Discussion.....	157
7.2.5 Conclusion	161
7.2.6 References	163
CHAPITRE 8 – DISCUSSION GÉNÉRALE	181
CHAPITRE 9 - CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	194
RÉFÉRENCES.....	202
ANNEXES	216

LISTE DES FIGURES

Figure 3A.1 Principe de fonctionnement d'une PAC	9
Figure 3A. 2 Représentation éclatée d'une PEM.	10
Figure 3A. 3 Assemblage Membrane Electrode	13
Figure 3A. 4. Composition chimique de membranes perfluorées.....	14
Figure 3A.5 : Courants anodiques et cathodiques de l'équation de B-V	23
Figure 3A. 6: Représentation du facteur de symétrie.....	24
Figure 3A. 7: Représentation de la couche de diffusion	26
Figure 3A. 8 : Courbe de polarisation typique d'une PEM.....	28
Figure 3A. 9 : Représentation de l'effet de la surtension sur la f.é.m.....	29
Figure 3A. 10 : Schéma des différents chemins de la RRO.....	30
Figure 3A. 11: Différents modèles d'interaction O ₂ -Metal	32
Figure 3A. 12 : Effet de la taille de particules sur les propriétés de surface.....	34
Figure 3A. 13 : Représentation de l'effet catalytique	36
Figure 3B. 1: Schéma de calcul auto-consistant	45
Figure 3B. 2 : Schéma des différentes options disponibles pour un calcul TFD.....	47
Figure 3B. 3: Concept du pseudopotentiel (R : distance électron-noyau)	48
Figure 3B. 4: Courbe d'énergie pour une réaction de transfert de charge	53
Figure 4A. 1 : Représentation de la pulvérisation RF.....	55
Figure 4A. 2: Images d'un dépôt par pulvérisation	56
Figure 4A. 3: Effet sur la composition atomique en Cu de la couche mince en fonction de l'augmentation de la puissance sur la cible de Cu. (la puissance sur la cible en Pd a été gardée constante à 80W)	57
Figure 4A. 4. Photo d'une cellule électrochimique trois-entrées.....	60
Figure 4A. 5: Propriétés d'une électrode de référence (Électrode de référence SCE).....	61
Figure 4A. 6 Schéma du signal en tension imposé à l'électrode pour une expérience de voltammétrie cyclique.....	63

Figure 4A. 7 Utilisation de l'électrode de Pt comme WE dans sa configuration EIP	64
Figure 4A. 8 Identification des trois régions d'un voltammogramme de Platine en milieu acide (HClO_4 0.1M)	66
Figure 4A. 9 Voltammogrammes de Pd en milieu acide dans différentes fenêtres de potentiel.....	68
Figure 4A. 10 Représentation des lignes de flux d'une EDT	69
Figure 4A. 11 Courbes de traitement de la polarisation d'une électrode (Pt/C 10%) en milieu HClO_4 0.1M.	70
Figure 4A. 12 Analyse de Levich	73
Figure 4A. 13 a) Effet de la température sur l'électrocatalyse de la RRO b) Courbe d'Arrhenius (Électrode de Pt/C 10% wt).	74
Figure 4A. 14 Interactions électrons-matières	75
Figure 4A. 15 Diffraction Rayons X et des électrons	76
Figure 4A. 16 Schéma de génération d'un photoélectron.....	77
Figure 4A. 17 Spectre et composition par XPS d'un alliage PdCu	80
Figure 4A. 18 Spectre XPS du Pd.....	81
Figure 4A. 19 Profondeur de génération des différentes particules.....	84
Figure 4A. 20 Spectre EDX d'un alliage PdCu	85
Figure 4A. 21 Images microscopie électronique.....	89
Figure 4B. 1 Représentation de Pd « bulk » avec le plan 111	90
Figure 4B. 2 Représentation d'une super-cellule Pd(111) 2x2x1	91
Figure 4B. 3 Représentation des différents modes d'adsorption de type ponté.....	92
Figure 4B. 4 Etude de la convergence de $\text{O}_2/\text{PdCu}(111)$	94
Figure 4B. 5 Courbe de la densité des états de Pd	95
Figure 5. 1 Correlation between Thermodynamic reversible potential of electrochemical reaction and reaction energies	116
Figure 5. 2 Geometric model of O_2 adsorption on Pt(100) 2x2x1 supercell.....	117
Figure 5. 3 Energy diagram for the peroxide and oxide path of the ORR	118

Figure 5. 4 O-O bond distance for the different intermediates adsorbed species	119
Figure 5. 5 Free Gibbs energy diagram according to the different elementary steps	120
Figure 6. 1 XRD patterns of the Pd _(100-x) Cu _x sputtered electrode	143
Figure 6. 2 Cyclic voltammogram (CV) for Pd-Cu alloys in deaerated with N ₂ HClO ₄ 0.1M solution at 50mV/s. The inset represents the CV of HClO ₄ 0.1M in N ₂ atmosphere on Pt foil at 50 mV/s scan rate.	144
Figure 6. 3 Successive cyclic voltammograms at several inversion potential (E _{inv} in the inset) for Pd ₅₀ Cu ₅₀ in deaerated with N ₂ HClO ₄ 0.1M solution. Scan rate 50mV/s.	145
Figure 6. 4 Plot of the oxide reduction charge against the inversion potential (E _{inv}) for the electrode	146
Figure 6. 5 Polarization experiments for thin film polycrystalline Pd-Cu rotating disk electrode at 22°C in oxygen saturated 0.1M HClO ₄ solution at 1000 rpm and 5mV/s scan rate.....	147
Figure 6. 6 Koutecky-Levich plot of the different Pd _(100-x) Cu _x electrodes in HClO ₄ 0.1M solution. The inset represents a several slow ORR scans with different rotation speed at 5mV/s for Pd _(100-x) Cu _x with x = 14.....	148
Figure 6. 7 Proposed mechanism for oxygen reduction reaction on palladium-copper electrocatalyst in acidic media.	149
Figure 6. 8 Kinetically-controlled current (j _k) and activation energy ΔH* as a function of the bulk composition of the alloy electrodes.	150
Figure 7. 1. 2x2x1 supercell PdCu (111) surface alloys models.....	171
Figure 7. 2 Linear dependence between d band width W and d-band center ε _d	172
Figure 7. 3 Various oxygen adsorption sites on Pd-Cu.....	173
Figure 7. 4 O ₂ and OH adsorption energy change with concentration in Cu.....	178
Figure 7. 5 Correlation between M ₁ -M ₂ bond and %Cu and O ₂ adsorption energy	179
Figure 7. 6 Effect of Cu content on density at Fermi level and d band width (W).....	180
Figure 8. 1 Corrélations entre propriétés électroniques et géométriques.....	185
Figure 8. 2 Mise en évidence de la dissolution du Cu.	187

Figure 8. 3 Ordre de réaction de RRO par rapport au pH	188
Figure 8. 4 Effet de la concentration en HClO_4 sur le potentiel (a) et la charge de réduction des oxydes (b) sur les électrodes de Pt et Pd50Cu50.....	189
Figure 8. 5 Spectre XPS de l'échantillon 3	191
Figure 8. 6. Spectres XPS haute résolution de Pd dees échantillons 1, 2 et 3	192
Figure 8. 7 Spectres des bandes valances des échantillons 1,2 et 3	193
Figure 9. 1 Changement de la taille de nanopartiules Pd-Cu	200
Figure 9. 2 Images MEB et performances d'une AME préparée par pulvérisation.....	201

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3A. 1: Regroupement des PAC existantes et de leurs principales caractéristiques.....	11
Tableau 3A. 2: Propriétés énergétiques de différents réducteurs.....	17
Tableau 4A. 1: Paramètres expérimentaux des dépôts des échantillons étudiés.....	58
Tableau 4A. 2: Résultats du traitement d'une courbe de polarisation	72
Tableau 4A. 3. Nomenclature des états quantiques en XPS	79
Tableau 4A. 4. Nomenclature des états quantiques en AES	82
Tableau 4A. 5 : Comparaison AES et EDX.....	86
Tableau 4B. 1 : Propriétés de l'orbitale <i>d</i> du palladium dans le palladium (en opposition aux alliages Pd-Cu).	96
Table 5. 1 Reversible potential from VASP calculations	113
Table 5. 2 Geometric details and adsorption energies of ORR intermediates species...	114
Table 5. 3 Equilibrium reversible potential of intermediates step of ORR on Pt(100)..	115
Table 6. 1 Physical analysis (bulk composition and lattice constant) and orr electrochemical kinetics parameters of the Pd-Cu alloys.	142
Table 7. 1 Surface properties for different concentration in Cu	168
Table 7. 2 Oxygen adsorption site on various Pd-Cu adsorption sites.	169
Table 7. 3 Most stable oxygen adsorption energy and O-O bond distance in (Å) for various compositions in Cu.....	170
Tableau 8. 1 Regroupement des propriétés électroniques de l'effet géométrique.....	184
Tableau 8. 2 Paramètres électrochimiques de l'électrode Pd ₅₀ Cu ₅₀ dans trois électrolytes différents	187
Tableau 8. 3. Analyse des échantillons par XPS et EDS	190
Tableau 8. 4. Paramètres de quantification échantillon 3	191

LISTE DES ANNEXES

Annexe - 1 : Nettoyage de la cellule électrochimique et électrode de Pt(feuille).....	216
Annexe - 2 : Démonstration du changement de la pente de Tafel en fonction de l'isotherme d'adsorption (Langmuir ou Temkin).	218
Annexe - 3 : Démonstration du calcul de la pente de Tafel en fonction des étapes intermédiaires précédant l'étape réactionnelle déterminante.	220

CHAPITRE 1 – PRÉSENTATION DE LA THÈSE

Ce premier chapitre a pour but d'introduire la finalité de ce travail de recherche ainsi que de présenter la structure du document.

1.1 Objectifs de la thèse

Cette étude vise à expliquer les effets du cuivre sur l'électrocatalyse du palladium dans la RRO en milieu acide. A la lumière de la revue de littérature, il semble que les propriétés de surface aient un rôle important dans les propriétés d'électrocatalyse. Par conséquent, des échantillons de Pd-Cu seront préparés puis caractérisés. L'analyse des échantillons consistera à caractériser leurs propriétés cristallines par diffraction X et leur composition par spectroscopies des rayons X et des photoélectrons. De plus, les images au microscope électronique à balayage permettent de visualiser la morphologie des couches minces. Pour ces différents échantillons, une analyse électrochimique permettra d'estimer les paramètres électrochimiques que nous avons jugés déterminants. Ces paramètres sont : i) la surface électrochimique, ii) la densité de courant d'échange, iii) le courant cinétique estimé à une surtension donnée, iv) la pente de Tafel, et v) l'énergie d'activation.

Certaines propriétés électroniques étant difficiles à obtenir expérimentalement, les calculs *ab initio* seront utilisés pour estimer les effets du cuivre sur la bande *d* de valence du Palladium. Ces calculs auront pour objectif de montrer les effets de l'insertion de Cu dans la maille du Pd non seulement d'un point de vue géométrique, mais également sur les propriétés de la bande *d* du palladium. A cet effet, pour chacun des modèles étudiés à savoir Pd, Pd₃Cu, PdCu et PdCu₃, le paramètre de maille sera calculé et grâce à l'analyse de la densité d'états électroniques, les valeurs du centre de la bande *d* (ϵ_d) ainsi que le nombre de vacances seront calculés.

Les effets de l'insertion de Cu sur les propriétés électroniques de Pd seront comparés avec les résultats expérimentaux électrochimiques. Des corrélations entre ces deux

approches permettront d'apporter des explications quant aux différences de comportement catalytiques des différents échantillons.

1.2 Structure de la thèse

Pouvoir corréler les propriétés électroniques des alliages bi métalliques Pd-Cu et la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) sur ces électrode est le point central de ce travail. Dans cette optique, l'organisation de cette thèse a été élaborée de la façon suivante :

- Le Chapitre 1 présente la structure de la thèse.
- Le Chapitre 2 est une introduction qui délimite le contexte de cette étude. La RRO étant la réaction cathodique des piles à combustible (PAC), une présentation sur les généralités des PAC et des raisons qui ont entraîné une recrudescence des recherches aussi bien fondamentales qu'appliquées dans ce domaine est abordée. Subséquemment, les problèmes que pose la RRO sont présentés, ainsi que les axes de recherches qui en découlent.
- Au Chapitre 3, une revue de littérature séparée en deux sections est présentée. La première section notée (section - A) porte exclusivement sur les PAC et l'électrocatalyse alors que la deuxième section (section - B) est consacrée aux calculs *ab initio* et à la théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD). Dans la section A, une brève introduction sur les PAC est apportée. Cette introduction amène à développer des principes fondamentaux nécessaires à la compréhension des techniques et méthodes expérimentales qui seront utilisés. Ces bases théoriques portent essentiellement sur la thermodynamique électrochimique à l'équilibre et hors-équilibre ce qui conduit à l'électrocatalyse. Enfin, le chapitre 3 se termine sur les principaux résultats relatifs à l'utilisation de nouveaux catalyseurs bi métalliques pour la RRO et des explications quant aux effets des métaux de transition dans ces nouveaux catalyseurs.

La section B s'ouvre par une introduction succincte des calculs *ab initio*. La suite de la section porte sur les raisons qui ont porté notre choix sur la TFD et des applications qui sont envisagées. Enfin la section ainsi que le chapitre 3 se clôt sur les récentes applications de la TFD dans la compréhension de phénomènes d'électrocatalyse.

- Au Chapitre 4, une présentation des différentes techniques et méthodes dans l'obtention des résultats est donnée. Également en deux sections. La première section est dédiée aux techniques expérimentales permettant l'obtention des échantillons et les analyses micro structurales et électrochimiques qui en seront faites. Il est également rappelé les bases théoriques sur lesquelles reposent ces analyses. Dans un premier volet, l'emphase est surtout axée sur la partie expérimentale de ce travail. La deuxième section consiste à présenter les paramètres et hypothèses considérées pour les calculs *ab initio* dans le cadre de l'utilisation du programme VASP.

Les Chapitres 5 à 7 sont les articles sur lesquels se fondent les résultats qui constituent l'apport scientifique de cette thèse.

- Le Chapitre 5 présente l'effet du mode d'adsorption des intermédiaires de la RRO sur le Pt(100) avec une approche *ab initio*. Ce modèle simplifié sur une électrode connue a permis de mettre en évidence d'une part que le code de calcul VASP était un outil adapté à cette étude pour analyser les phénomènes d'adsorption sur des modèles de surface de type « slabs ». D'autre part, les effets du mode d'adsorption ont des répercussions sur le potentiel d'équilibre O_2/H_2O en milieu acide à $pH = 0$. Ces analyses ont permis de mettre en évidence un mécanisme préférentiel à partir d'une discussion sur les énergies totales des différentes espèces adsorbées et de l'enthalpie libre de Gibbs.

- Le Chapitre 6 correspond à l'apport expérimental de cette recherche. Il s'agit d'observer les effets de l'augmentation de la concentration en Cu dans un alliage de Pd-Cu sur l'électroréduction de O_2 dans $HClO_4$ 0.1M. Au terme de l'analyse électrochimique des différentes électrodes, nous avons pu montrer l'existence d'une composition optimale en Cu (Pd :Cu 50 :50) qui présentait les meilleures performances catalytiques. A la suite de l'analyse de la pente de Tafel et de l'ordre de la réaction par

rapport au $[H^+]$, nous avons proposé un mécanisme pour lequel l'étape déterminante serait de nature chimique et serait l'adsorption dissociative de OOH en $O + OH$.

- Le Chapitre 7, qui présente le dernier article tente d'apporter une explication au comportement dit « volcano » entre la composition en Cu et le courant cinétique de la RRO. Par le biais d'une approche en chimie quantique, nous avons étudié les énergies d'adsorption de O_2 et OH sur différents modèles de surface Pd-Cu (111) et nous avons également analysé les propriétés géométriques et électroniques de surface. L'analyse de ces propriétés a permis d'apporter une explication à l'allure volcan observée entre l'énergie d'adsorption de O_2 et la concentration en Cu. Les effets combinés de l'augmentation des distances entre atomes hôtes d'adsorption conduiraient à des changements dans les propriétés de la bande d de Pd (en particulier le centre de la bande d (ϵ_d)) et ces changements affecteraient significativement les énergies d'adsorption. Étant donné l'importance de l'adsorption de O_2 dans le reste du mécanisme de la RRO, nous supposons que ces phénomènes d'adsorption seraient responsables du comportement catalytique des différentes électrodes analysées expérimentalement.

- Le Chapitre 8 est une discussion générale sur l'ensemble de l'étude et qui permet de faire les liens entre l'apport des résultats observés au cours des trois précédents chapitres.
- Le Chapitre 9 est une conclusion qui ponctue la thèse et propose des recommandations pour la suite de cette étude.

CHAPITRE 2 - INTRODUCTION

Répondre à la demande énergétique croissante, diminuer la dépendance énergétique au pétrole et réduire l'impact environnemental lors de la génération d'énergie sont de grands défis qui ont suscité un plus grand intérêt au cours de la dernière décennie. Ces enjeux ont amené aussi bien les industries que les universités, à développer des systèmes de génération d'électricité répondant à ces défis. Compte tenu des différents protocoles internationaux en matière d'environnement, les taux d'émissions de rejets polluants vont de zéro à faible. Parmi les procédés qui sont conformes à ces exigences, on peut citer entre autre la pile à combustible. La pile à combustible, inventée en 1839 par Sir W.R Groove permet de produire de l'électricité à partir de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. Cependant, la découverte de la dynamo par W. von Siemens et du moteur à combustion interne par N.A Otto et R. Diesel à la même époque ont relégué au second plan la découverte de Sir Groove. Ce n'est qu'en 1960 que la pile à combustible refit son apparition pour des applications bien spécifique comme l'aérospatial (programme spatial Gemini) ou encore militaire (sous-marins).

Le fait que la pile à combustible soit un dispositif électrochimique propose l'avantage principal de c'est que son rendement théorique de conversion de l'énergie chimique en énergie électrique est au moins deux fois supérieures à celui d'un moteur thermique à des températures inférieures à environ 1000 °C.

De nos jours, à cause de sa grande énergie spécifique et de son faible voire zéro taux d'émission de polluants, la pile à combustible est une alternative qui est largement étudiée pour le transport notamment. En effet, puisque la pile à combustible (PAC) ne produit que de l'eau, de la chaleur et de l'électricité, les polluants viennent du combustible utilisé ou du procédé de synthèse de l'hydrogène. Il est évident que fabriquer de l'hydrogène à partir de combustible fossile ne fait que déplacer la pollution en amont du procédé plutôt qu'en aval comme c'est le cas dans un moteur à combustion interne. Cependant, l'utilisation d'énergie renouvelable comme le vent, le soleil ou

l'hydroélectricité pourrait être envisagé en plus de l'hydrogène issu de sous-produit de synthèse de produits courants comme les chlorates de sodium ou l'eau de javel afin d'approvisionner en combustible « noble » (sans carbone) les PAC. Certains pays comme l'Islande ont montré la fiabilité de tel projet où l'hydrogène serait un carburant disponible dans des stations comme l'essence.

Bien que facile à mettre en œuvre et présentant une grande densité de puissance par kilogramme de combustibles. La pile à combustible à hydrogène à membrane polymérique conductrice de protons (PEMFC) comporte certains verrous scientifiques dont quelques uns ont été surmontés. Parmi ceux-ci, la faible stabilité de la membrane des premières piles et l'importante teneur en platine comme catalyseur, qui étaient autant de défis technologiques qui ont été résolus au cours des dernières années. Les problèmes de stabilité de la membrane ont trouvés leur solution avec l'utilisation de groupements sulfonés par la compagnie Dupont de Nemours et la commercialisation de membrane de type Nafion. En ce qui concerne la teneur en platine, elle a été considérablement réduite de 4 mg/cm^2 à 0.35 mg/cm^2 en utilisant des nanoparticules dispersées sur du carbone et en imprégnant la couche catalytique avec une solution de Nafion® de façon à ce que la conductivité protonique soit tri-dimensionnelle plutôt que bi dimensionnelle. Cependant, l'électrocatalyse de la réduction de l'oxygène à la cathode de la pile reste encore un problème majeur. En effet, il est admis que la vitesse de la réaction anodique (l'oxydation de l'hydrogène) est 1000 fois plus rapide que la réaction de réduction de l'oxygène sur le platine. Ce problème cause une perte considérable de l'efficacité du système (400 mV) et l'étude d'un meilleur catalyseur que le platine est la source de plusieurs activités de recherche.

A cause de son caractère multi électronique, la réaction de réduction de l'oxygène est composée de plusieurs étapes élémentaires. Au cours des années 1980-1990, beaucoup d'études sur cette réaction ont apporté de nouvelles informations sur les différents mécanismes de la RRO en fonction du catalyseur utilisé. Ces études ont montré que l'adsorption de l'oxygène et la gestion des différents intermédiaires adsorbés lors des

différentes réactions intermédiaires étaient les facteurs clés pour une meilleure activité catalytique. De plus, le coût du platine étant de plus en plus important, beaucoup de recherches se sont portées sur l'utilisation de nouveaux catalyseurs sans ou avec peu de platine. Dans cette optique, les études de Mukerjee [Mukerjee, 1992] sur les alliages de Pt ont montré que les alliages avaient de meilleures activités catalytiques que le platine. Ces meilleures performances étaient attribuées à une distance optimale entre les atomes de Pt et à une bande d présentant un caractère d favorable à une bonne adsorption d'oxygène. Cependant ces conclusions ont été remises en question par les études de Toda [Toda, 1998] comme il sera expliqué dans le chapitre suivant sur la revue de littérature.

Donc, l'effet des métaux de transition dans les alliages pour améliorer la cinétique de la RRO est encore un vaste débat et cette thèse se propose d'amener de nouveaux éléments de réponses en investigant le comportement de cette réaction sur de nouvelles classes de catalyseurs à base d'alliages de métaux de transitions utilisant la palladium. Dans l'objectif d'utiliser des catalyseurs sans Pt, seuls des alliages de palladium ont été étudiés avec les atomes de cuivre en particulier. Bien que l'utilisation des métaux non nobles dans les piles PEM serait une percée majeure en ce qui concerne l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène, les catalyseurs tels que Fe-N-C, notamment étudiés par le groupe de Dodelet [Faubert & Cote, 1999; Lefevre & Dodelet, 2000] doivent néanmoins faire face à des problèmes de durabilité à long terme. Le palladium qui est quatre fois moins cher que le platine et qui présente une activité pour la RRO pourrait être une alternative dans le cas d'un développement important des PAC. L'utilisation d'un autre matériau d'électrode permettrait l'extension de la durée de vie du platine dont le taux de consommation annuel actuel est 230 t/an. Bien qu'expliqué de manière plus exhaustive dans la suite du document, les raisons du choix du cuivre sont: i) le cuivre est un élément facilement accessible, ii) il forme avec le palladium un alliage dont la solution solide est de type Pd_3Cu , $PdCu$, et $PdCu_3$ de structure cubique face centrée. Cela permet d'éviter un catalyseur multiphasé qui pourrait affecter sa stabilité,

iii) il possède un potentiel standard d'équilibre positif. Donc son utilisation en milieu fortement corrosif (acide) devrait lui permettre de moins s'oxyder que d'autres métaux moins nobles comme le fer ou le zinc par exemple.

De plus, pour mieux comprendre comment les métaux de transition affectent le métal principal lors de l'alliage, l'utilisation de codes de calcul de physique quantique tel que VASP (Vienna Ab initio Simulation Program) a été d'une grande utilité. Cette approche a conduit à des études dont les conclusions ont apporté de nouveaux éléments. En effet, des études ont montré que les propriétés électroniques de surface des métaux avaient une grande influence sur l'énergie d'adsorption de petites molécules. Cela a été mis en évidence en corrélant l'énergie d'adsorption de CO en fonction du centre de la bande d . De plus, il a également été révélé qu'il était possible de déplacer le centre de la bande d en alliant de façon adéquate les métaux. Enfin des études utilisant le code de calcul VASP ont montré les effets bénéfiques d'un alliage bi métallique PtCr_3 comme catalyseur à la place de Pt en particulier en ce qui concerne la présence de OH_{ads} à la surface du catalyseur. En considérant ces études, qui seront plus détaillées dans la suite de ce document, nous avons également employé VASP afin d'obtenir des propriétés électroniques difficilement accessibles expérimentalement. Ces résultats ont permis de mieux comprendre les effets du cuivre sur les alliages de Pd-Cu et de corrélérer ces effets à la cinétique de la réduction de l'oxygène.

Au cours de cette thèse, des éléments sur l'effet du cuivre sur la cinétique de la réduction de l'oxygène sur le palladium seront présentés. Les résultats expérimentaux montreront l'impact du cuivre sur les propriétés microstructurales, électroniques et électrochimiques du palladium. De plus, une analyse théorique basée sur l'utilisation du code de calcul de physique quantique VASP sera également apportée de façon à pouvoir corrélérer les résultats expérimentaux avec les conclusions de l'étude théorique.

CHAPITRE 3 – REVUE DE LITTÉRATURE

Section A : Pile à combustible et Électrocatalyse

Dans ce chapitre, une revue de la littérature sur les principes de fonctionnement de la pile à combustible PEM et des bases d'électrocatalyse sera présentée. Tout d'abord seront rappelés les principes de fonctionnement d'une PAC et de la pile PEM en particulier. Les propriétés de la pile PEM nous amèneront à discuter des concepts de thermodynamique électrochimique et d'électrocatalyse, qui seront succinctement abordés. Enfin, le chapitre se terminera sur les raisons de l'utilisation des alliages bi métalliques et des récentes conclusions quant aux effets de ces matériaux sur la catalyse de la RRO.

3A. 1 Généralités PAC

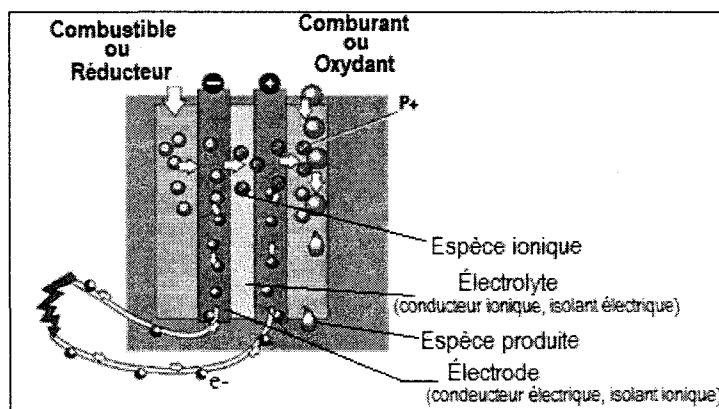


Figure 3A.1 Principe de fonctionnement d'une PAC

La pile à combustible est un système qui convertit l'énergie chimique de deux réactifs directement en énergie électrique par l'intermédiaire de deux réactions électrochimiques comme le montre la Figure 3A.1. La réaction anodique est l'oxydation du réducteur et la

réaction cathodique est la réduction de l'oxydant [Larminie, 2000]. De manière générale, le réducteur peut être un gaz (H_2 , CH_4 , etc.) ou un liquide (alcool, esters), voire des solides comme c'est le cas des piles Zinc/Air. Le choix de l'oxydant se limite généralement à l'oxygène qui est soit pur ou venant de l'air. Cependant, il est également possible de concevoir une pile avec Br_2 ou Cl_2 comme oxydant. La pile PEM se différencie des autres types de PAC par sa température de fonctionnement et de la charge ionique qui est transférée entre l'anode et la cathode. Typiquement, une vue éclatée d'une pile PEM se présente comme sur la Figure 3A.2.

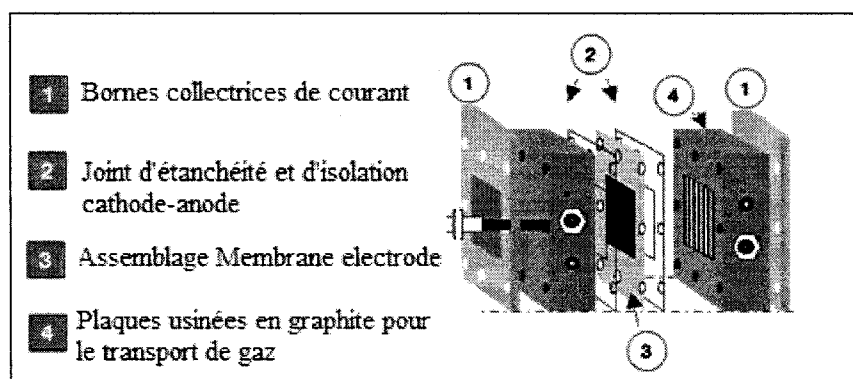


Figure 3A. 2 Représentation éclatée d'une PEM.

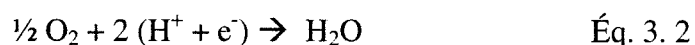
Le fonctionnement de cette pile se résume comme suit. A travers une plaque bipolaire en carbone ou en métal, l'hydrogène suit par exemple, un chemin en serpent, lui permettant uniformément répartie sur la surface de l'électrode à diffusion. Cette électrode dite à diffusion de gaz est un tissu ou un papier carboné sur lequel une encre catalytique est déposée. Au contact entre l'hydrogène et le catalyseur se produit une réaction d'oxydation de l'hydrogène (ROH) qui génère deux ions positifs H^+ hydratés et deux électrons conformément à l'équation suivante :



La membrane étant isolante électrique, les électrons sont acheminés à la cathode de la pile au moyen d'un branchement électrique. La membrane, qui sert d'électrolyte, a pour

rôle de faire transférer les protons de l'anode à la cathode par migration grâce aux groupements sulfonés (SO_3^-) qui la compose.

A la cathode au contact triple, entre le proton, l'électron et l'oxygène, se produit la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur et d'eau à travers la réaction suivante :



La PEM fonctionne par transfert de protons et a une température optimale de 80 °C. Comparativement, on distingue les piles hautes températures dont le fonctionnement s'opère à des températures au-dessus de 100 °C. La liste des piles à combustible avec leurs principales caractéristiques est fournie au Tableau 3A.1.

Tableau 3A. 1: Regroupement des PAC existantes et de leurs principales caractéristiques.

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Signification de l'acronyme	Alkaline FC	Proton Exchange Membrane FC	Phosphoric acid FC	Molten Carbonate FC	Solid Oxide FC
Electrolyte	KOH	polymère solide	acide phosphorique	lithium et potassium carbonate	zircone stabilisé à l'yttrium
Ion migrant	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Température de fonctionnement	60-120°C	50 - 100°C	220°C	650°C	1000°C
combustible	H_2 pur	H_2 pur	H_2 pur peut tolérer 1% CO_2	H_2 , CO, CH_4 , tolère CO_2	H_2 , CO, CH_4 , tolère CO_2
Rendement électrique	35-65%	35-45%	40%	> 50%	> 50%
Gamme de puissance	< 5kW	5 - 120 kW	200 kW	200kW - 1 MW	2kW - 1 MW
Applications	militaire, espace	automobile, portable	cogénération	cogénération, production localisée d'électricité, transport maritime	cogénération, production localisée d'électricité, transport maritime

Pour de plus amples détails sur les piles à combustible, il est suggéré de regarder les références suivantes [Blomen & Mugerwa, 1993; Gregor, 2003; O'Hayre, 2006].

Face aux autres technologies existantes les PAC présentent beaucoup d'avantages. Tout d'abord, contrairement au moteur thermique, le rendement d'une PAC n'est pas limité par le rendement de Carnot, relatif au système thermique basé sur un échange de chaleur entre une source chaude et une source froide. De plus, le moteur thermique convertit

l'énergie chimique en énergie électrique par l'intermédiaire d'une conversion de la chaleur de combustion en énergie mécanique. Toutes ces conversions occasionnent des pertes qui rendent le système thermique moins efficace que le procédé électrochimique. Par ailleurs, par opposition aux batteries, les PAC délivrent de l'énergie tant qu'elles sont alimentées. Elles ne nécessitent donc pas de temps de recharge ni une maintenance lourde pour contrôler l'état de décharge de la pile, comme c'est le cas pour les batteries notamment. Enfin, l'utilisation d'un électrolyte solide facilite la conception d'un procédé permettant de canaliser un élément hautement corrosif comme la membrane qui est fortement acide.

Dans la pratique, la mise en fonction d'une PEM est délicate, car beaucoup de compromis sont nécessaires pour trouver les conditions optimales de fonctionnement. Sans aller dans le détail, car ce n'est pas l'objectif de ce travail, deux éléments importants entrant dans la fabrication des PEM seront présentés à savoir : la membrane et le catalyseur, ceci afin de mieux comprendre les subtilités du procédé.

3A. 1.1 Membrane Polymérique Acide

Avant tout, il est important de rappeler brièvement le rôle et la fabrication du cœur de la pile : l'assemblage membrane électrode (AME). Un AME se présente comme la Figure 3A.3. Il s'agit de deux électrodes à diffusion de gaz préalablement traitées qui sont pressées à chaud de part et d'autre d'une membrane polymérique [Gottesfeld & Zawodzinski, 1997; Ticianelli & Srinivasan, 1988].

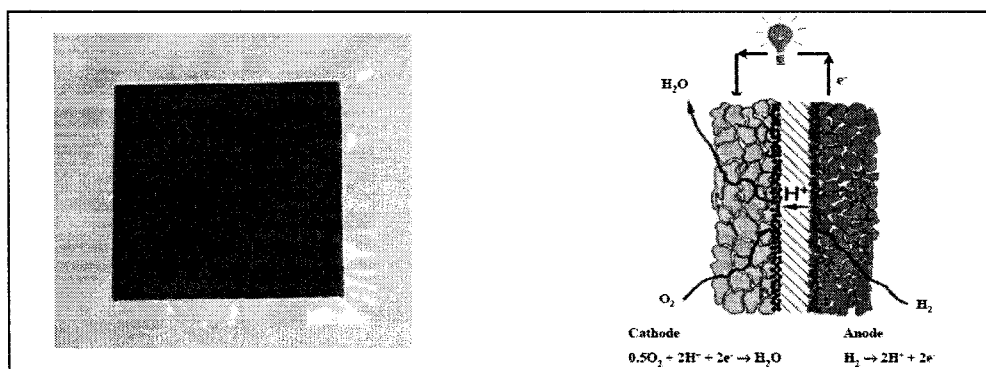


Figure 3A. 3 Assemblage Membrane Electrode

a) Photo d'une AME

b) Représentation de profil

L'électrode à diffusion de gaz permet d'acheminer les gaz jusqu'aux sites actifs par diffusion. On verra plus loin dans la section 3A.3 que cette propriété est très importante car les réactions électrochimiques mises en jeu ont une limitation à cause du transfert de masse. En d'autres termes, cela signifie que, lorsque la vitesse de réactions est si rapide que la concentration en réactifs à l'électrode est nulle, faute d'approvisionnement suffisant en réactif, la pile délivrera alors un courant constant même si on force la pile à fournir plus de courant (en augmentant la surtension). Ce courant est appelé courant limite de diffusion. Pour contrer cette limitation, il faut que le gaz arrive aux sites réactionnels de façon uniforme sur toute la surface de l'électrode, afin que la plus grande surface active puisse être en contact avec le gaz. C'est la raison pour laquelle ces électrodes très poreuses sont soit en tissu de carbone (carbon cloth) ou en papier de carbone (carbon paper). Sur l'électrode à diffusion de gaz une encre catalytique est peinte. La composition de cette encre varie beaucoup mais globalement, elle comprend : de l'eau, de l'éthanol, du Nafion, du PTFE (polytetrafluoroethylene) et le catalyseur [Xianguo, 2006]. L'eau et l'éthanol sont des solvants permettant de mieux disperser le catalyseur. Le Nafion en solution permet d'avoir un contact tri dimensionnel avec la

membrane en Nafion, ce qui augmente considérablement la conductivité protonique. Enfin le PTFE, qui est un produit hydrophobe, a pour rôle d'évacuer l'eau en particulier celle qui est produite à la cathode de la pile. Cela évite notamment de « noyer » la pile.

Parmi les compromis qui rendent la PEM aussi sensible à opérer, citons la membrane.

La membrane siège du transport ionique de l'anode à la cathode doit être suffisamment fine afin de réduire la résistance ionique. La membrane est faite d'acide perfluorosulfonique (PFSA) ce qui a énormément contribué à améliorer sa stabilité par l'intermédiaire notamment des liaisons C-F qui ont remplacé les anciennes liaisons C-H [Carrette & Stimming, 2000; Connolly & Gresham, 1966; Larminie James, 2000; Perry & Fuller, 2002]. La structure chimique de ces membranes est comme celle indiquée à la Figure 3A.4.

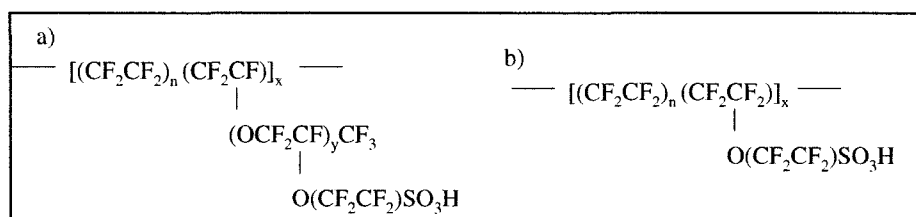


Figure 3A. 4 Composition chimique de membranes perfluorées [Savadogo, O., 2004]

a) Membrane (Nafion[®], Flemion[®], Aciplex[®]) : $n = 6 - 10$, $x = y = 1$

b) Membrane Dow[®] : $n = 3 - 10$, $x = 1$, $y = 0$

Pendant plusieurs années, les membranes utilisées dans les PEM étaient du Nafion 120. Dans cette nomenclature, 12 représente la valeur de l'équivalent-poids (EW) divisée par 100 qui vaut ici donc 1200. Cette valeur quantifie le ratio entre la masse Nafion et le nombre de groupements sulfoniques. Ce ratio a une grande influence sur la conductivité protonique de la membrane, sa capacité de rétention d'eau et la stabilité thermique de la membrane. 0 représente l'épaisseur de la membrane qui vaut ici 0,010 pouces soit 250 μm . De nos jours, beaucoup de piles fonctionnent avec du Nafion 117. De plus, de faibles valeurs d'EW conduisent à une grande conductivité protonique et une grande capacité de rétention en eau, et donc, de meilleures performances. Mais la stabilité de la

membrane est réduite. Par exemple, la membrane DOW a une valeur de EW de 800, ce qui est relativement faible comparativement aux membranes en Nafion qui valent 1100. Par conséquent, même si les performances des membranes DOW sont plus grandes, leur stabilité est moins bonne ce qui réduit leur durée de vie. Les membranes qui répondent le mieux actuellement à ces exigences (durée de vie - performance) sont le Nafion 115 ou Nafion 112. Cependant, les catalyseurs étudiés dans ce travail sont envisagés assurer les réactions d'électrodes pour les piles à combustible liquide (alcools). Il est connu que ces piles présentent un inconvénient lié à la diffusion de l'alcool à travers la membrane, phénomène dit de « crossover ». L'utilisation des membranes de Nafion 117 qui sont les plus épaisses atténue cet effet.

3A.1.2 Catalyseurs

Un autre point important est le catalyseur. Le principal catalyseur utilisé dans les PAC est à base de, voire exclusivement à base de platine (Pt). Quand le Pt n'était pas bien dispersé, il fallait des électrodes avec une teneur en Pt extrêmement élevée afin d'obtenir des performances appréciables (typiquement 4 mg/cm^2) [E. A. Ticianelli, Derouin, C.R., Redondo, A. & Srinivasan, 1988]. Ainsi, supposons que cette pile donne les performances suivantes : $0,7 \text{ V}$ à $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ (Laurencelle & Bose, 2001), alors la densité de puissance serait de $P = 0,35 \text{ W/cm}^2$. Dans une application dans les véhicules qui nécessitent en moyenne 50 kW , il faudrait une surface active de $142\,860 \text{ cm}^2$. Si les électrodes sont lourdement chargées en platine (8 mg/cm^2). La masse de platine nécessaire serait un peu plus de 1 kg . Avec un prix de platine de $856 \text{ \$/oz}$ soit $27,6 \text{ \$/g}$, le coût en platine reviendrait à environ $630 \text{ \$/kW}$! Ce coût en platine est énorme quand on le compare au $30 \text{ \$/kW}$ pour les systèmes de conversion d'énergie thermique.

Pour être compétitif avec le moteur thermique, la teneur en Pt doit être considérablement réduite et réaliser les mêmes performances. Raistrick [Raistrick, 1989] a été parmi les premiers à diminuer la teneur en platine jusqu'à 0.4 mg/cm^2 . Pour obtenir une électrode avec une si faible teneur en Pt mais en conservant de bonnes performances, il fallait une

bonne dispersion du catalyseur. Pour ce faire, le Pt a été supporté sur des carbones ayant de grandes surfaces spécifiques (carbone Vulcan XC-72 de surface spécifique $\approx 250 \text{ m}^2/\text{g}$). Ainsi la rugosité de l'électrode étant plus grande que les anciennes, cela augmente considérablement la surface active pour une même surface géométrique. Cependant, il existe une limite à ne pas dépasser au risque que la quantité de catalyseur ne soit pas suffisante pour effectuer la réaction. Beaucoup de recherches ont permis à la fois de cibler la teneur minimale en platine sur l'électrode mais également dans le mélange carbone-platine car, compte tenu des différences de surface active 10 mg Pt/C (10% wt) n'aura pas les mêmes propriétés catalytiques que 5 mg Pt/C (20% wt). Pour de plus amples informations à ce sujet, on suggère aux lecteurs intéressés les références [E-TEK. Inc, Gas Diffusion Electrodes and Catalyst Materials Catalogue, 1995]. Bien que la liste des obstacles scientifiques et technologiques ne se limite pas à ceux cités, les lecteurs sont encouragés à se référer à des ouvrages sur les PAC tels que ceux mentionnés dans les références suivantes [Kordesch, 1996; Larminie, 2000; Xianguo, 2006].

Après une rapide introduction sur les PAC, le prochain paragraphe traitera de l'électrochimie des PAC, dans lequel les concepts liés à la thermodynamique électrochimique et aux propriétés de la PEM à l'équilibre sont abordés.

3A. 2 Thermodynamique électrochimique PAC

La tension d'une pile ou la force électromotrice (f.é.m) est la différence entre le potentiel à la cathode et celui à l'anode. En faisant abstraction des irréversibilités, le maximum d'énergie que la pile peut fournir est défini par la relation qui lie la différence de potentiel d'équilibre aux deux électrodes avec l'enthalpie libre de Gibbs de la réaction totale:

$$W = \Delta G = -nF(E_{\text{cath}}^{\text{eq}} - E_{\text{an}}^{\text{eq}}) \quad \text{Éq. 3. 3, [Wendt \& Kreysa, 2001]}$$

où n représente le nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

F représente le nombre de faraday qui correspond à la charge d'une mole d'électrons (96 500 C/mol).

Si on considère que toute l'énergie utile, le pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible, peut être convertie en énergie électrique, alors pour l'hydrogène dont le PCI vaut - 237.1 MJ/mol, la $f.é.m$ s'écrit par :

$$f.é.m = (E_{cath}^{eq} - E_{an}^{eq}) = \frac{-237,1 \times 10^6}{2 \times 96500} = 1,23V \quad \text{Éq. 3. 4}$$

En appliquant cette formule à plusieurs carburants, on peut lister la $f.é.m$ de différentes piles. C'est ce que montre le Tableau 3A.2.

Tableau 3A. 2: Propriétés énergétiques de différents réducteurs

		nbre e transférés	Potentiel Standard (V)	Energie Spécifique kWh/kg	Rendement théorique (%)
Hydrogène	$2H_2 + O_2 \Rightarrow 2H_2O$	2	1.229	32.8	83.2
Méthanol	$CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \Rightarrow CO_2 + 2H_2O$	6	1.254	6.09	87.8
Méthane	$CH_4 + 2 O_2 \Rightarrow CO_2 + 2H_2O$	8	1.059	14.2	91.7
Ethane	$C_2H_6 + \frac{7}{2} O_2 \Rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$	14	1.085	13.56	93.9
Propane	$C_3H_8 + 5 O_2 \Rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$	20	1.091	13.3	94.9
Butane	$C_4H_{10} + \frac{13}{2} O_2 \Rightarrow 4 CO_2 + 5 H_2O$	26	1.093	13.14	95.3

Il est également possible de définir un rendement dit rendement théorique qui correspond au ratio entre l'énergie utile (PCI) et l'énergie disponible (PCS). Ces rendements sont indiqués sur le Tableau 3A.2. Même si le rendement théorique des piles à hydrogène est plus faible que ceux de ces concurrents avec d'autres réducteurs, l'énergie spécifique de l'hydrogène qui est largement plus élevée lui confère un avantage majeur dans les applications embarquées. C'est la raison pour laquelle la pile PEM à hydrogène est sujette à d'intenses recherches aussi bien appliquées que fondamentales. En pratique, le rendement des PAC à hydrogène est bien en deçà des valeurs indiquées dans le Tableau 3A.2. Les raisons d'une baisse dans le rendement du procédé sont dues à plusieurs aspects. Parmi ceux-ci nous pouvons nommer :

$$- \rho_{rev} = \frac{U_{CO}}{1,23} \text{ qui est le rendement réversible qui traduit le rapport entre le}$$

potentiel en circuit ouvert U_{CO} et la valeur du potentiel réversible (1,23V) venant de l'expression thermodynamique entre le potentiel et l'enthalpie libre de Gibbs. Cette différence est causée principalement par le fait que le catalyseur (Pt souvent) n'est pas un matériau totalement inerte et serait oxydé (recouvrement d'oxydes) à des potentiels au-dessus de 0.6 V vs. RHE [Damjanovic, 1969].

$$- \rho_{tension} = \frac{U_{opt}}{U_{CO}} \text{ qui définit l'efficacité du procédé, c'est-à-dire la fraction}$$

maximale d'énergie disponible qui sera convertie en énergie électrique. Grâce aux courbes (U vs. j) et ($U \times j$ vs. j), U_{opt} est repéré comme la tension pour laquelle la pile délivre le maximum de puissance. Ce ratio est analogue au facteur de forme couramment utilisé pour caractériser des batteries.

- $\rho_{faradique}$, dans certains cas, le nombre d'électrons réactionnels peut être différent de celui indiqué par l'équation bilan. Le rapport entre le nombre d'électrons expérimental et le nombre d'électrons théoriques se nomme rendement faradique et vaut de manière générale 98%.

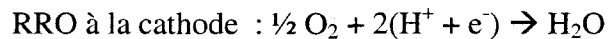
- ρ_{mat} est le rendement matière. Cette valeur quantifie l'excès de matière nécessaire à l'obtention des performances requises.

Le rendement du système s'exprime ainsi par :

$$\rho = \rho_{reversible} \times \rho_{faradique} \times \rho_{tension} \times \rho_{mat} \quad \text{Éq. 3. 5}$$

En prenant en compte l'ensemble des rendements M. Prigent [Prigent, 1998] évalue le rendement globale à 40%, ce qui reste bien supérieur à celui du moteur à combustion interne.

Pour une réaction électrochimique, le potentiel d'équilibre se calcul en utilisant l'équation de Nernst qui appliquée à l'anode et la cathode d'une PEM donne :



$$E_{RRO}^{eq} = E_{RRO}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^{1/2} [H^+]^2}{P_{H_2O}} \right) \quad \text{Éq. 3. 6}$$

E_{RRO}^0 est le potentiel d'équilibre réversible de la RRO et vaut 1,23 V [Bard, 1973].

ROH à l'anode : $H_2 \rightarrow 2(H^+ + e^-)$

$$E_{ROH}^{eq} = E_{ROH}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right) \quad \text{Éq. 3. 7}$$

E_{ROH}^0 est le potentiel d'équilibre réversible de la ROH et vaut 0 V [Bard, 1973].

Donc la f.é.m de la pile PEM peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_{PEM}^{eq} = (E_{RRO}^0 - E_{ROH}^0) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) \quad \text{Éq. 3. 8}$$

Grâce aux expressions du potentiel d'équilibre, il est possible d'estimer les effets d'un changement de paramètre sur la f.é.m de la pile à l'équilibre.

- *Effet de la température :*

$$\Delta G = -nFE_{PEM}^{eq} = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Éq. 3. 9}$$

$$\left. \frac{\partial E_{PEM}^{eq}}{\partial T} \right| = \frac{\Delta S}{nF} \quad \text{Éq. 3. 10}$$

Par conséquent, l'évolution de la f.é.m suit le signe de la variation d'entropie. Or le signe de ΔS dépend de la différence Δn_g (différence de nombre de moles gazeuses entre les réactifs et les produits) dont l'expression est :

$$\Delta n_g = \sum n_{g \text{ prod}} - \sum n_{g \text{ react}} \quad \text{Éq. 3. 11}$$

Dans le cas d'une pile PEM si :

- l'eau est sous forme liquide $\Delta n_g = -3/2$
- l'eau est sous forme gazeuse $\Delta n_g = -1/2$

Dans tous les cas, la différence du nombre de moles gazeuses est négative et par conséquent une augmentation de la température abaisse la valeur de la f.é.m à l'équilibre.

- *Effet de la pression :*

$$\begin{aligned}\Delta G &= -nFE_{PEM}^{eq} = \Delta H - T\Delta S \\ &= \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S\end{aligned}\quad \text{Éq. 3. 12}$$

$$\left. \frac{\partial E_{PEM}^{eq}}{\partial \Delta P} \right| = -\frac{\Delta V}{nF} = -\frac{\Delta n_g}{nF} \cdot \frac{RT}{P} \quad \text{Éq. 3. 13}$$

De la même façon que pour l'effet de la température, les variations de la f.é.m avec la pression sont dépendantes de la différence du nombre de moles gazeuses entre les réactifs et les produits.

Si $\Delta n_g > 0$ une augmentation de la pression conduira à une f.é.m plus élevée.

Si $\Delta n_g < 0$ une augmentation de la pression conduira à une f.é.m plus faible.

Enfin si $\Delta n_g = 0$ la pression n'aura aucun effet sur la f.é.m.

- *Effet de la concentration des réactifs :*

En se basant sur l'équation de Nernst appliquée à la pile on constate qu'une augmentation de la concentration des réactifs entraîne une f.é.m de plus grande valeur.

Bien que très instructive sur les relations entre ces paramètres et les performances de la pile, en pratique la pile n'est jamais utilisée dans ces conditions d'équilibre. C'est la raison pour laquelle, même si une augmentation de température est défavorable à l'équilibre, hors-équilibre cet apport de chaleur est bénéfique pour surmonter les irréversibilités des réactions électrochimiques, en particulier à la cathode et accélérer la cinétique. Également pour la pression, même s'il est vrai que l'augmentation de pression réduit la valeur de la f.é.m, souvent la pile est utilisée sous pression de façon à évacuer l'eau. Cette pression est cependant régit par les propriétés mécaniques de la membrane

qui ne supporte pas d'importantes différentielles de pression entre l'anode et la cathode. Enfin, même s'il est vrai que l'augmentation de concentration est bénéfique pour la pile, dans la pratique, l'hydrogène, s'il ne contient pas du CO venant du réformage d'un hydrocarbure, contient une quantité d'eau vapeur afin d'humidifier la membrane. Quant à la cathode, pour des raisons économiques, il est plus facile d'utiliser l'oxygène de l'air bien que diluée avec l'azote, que d'approvisionner la pile directement en oxygène pur.

3A. 3 Cinétique Électrochimique

Nous avons mentionné au paragraphe précédent qu'en fonctionnement la pile n'est pas à son état d'équilibre. A cause du courant qu'elle délivre, hors-équilibre, la relation entre le courant et la tension est définie par la relation de Butler-Volmer (B-V) [Miomandre, Sadki, Audebert, & Méallet-Renault, 2005].

$$j = j_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_{act}\right) \right\} = j_{oxydation} + j_{réduction} \quad \text{Éq. 3. 14}$$

avec $j_{réduction} < 0$ selon la convention.

Cette expression capitale en électrocatalyse est déduite à partir de la théorie du complexe activé. Une démonstration complète permettant d'obtenir cette expression est disponible à la référence suivante [Bard, 2001]. Dans l'expression de B-V, quelques termes doivent être expliqués : j_o est le courant d'échange, il quantifie la vitesse du transfert de charge à l'interface l'électrode-électrolyte à l'équilibre comme le montre la Figure 3A.5 avec η_{act} représentant la surtension d'activation ($\eta_{act} = E - E^{eq}$). Cette valeur exprime l'écart entre le potentiel mesuré du système (électrode ou pile) et le potentiel d'équilibre. On reviendra sur le terme *act* en indice de l'expression de la surtension mis pour activation dans la suite de cette section.

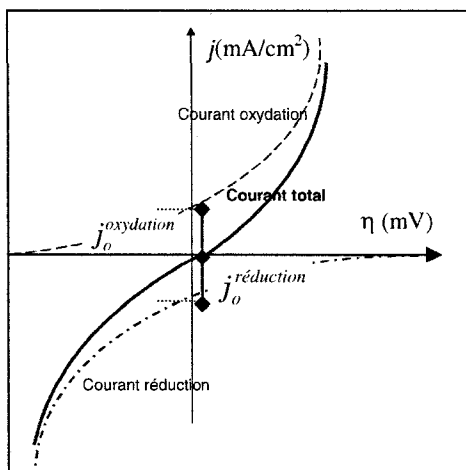


Figure 3A.5 Courants anodiques et cathodiques de l'équation de B-V

Quand le potentiel du système vaut le potentiel d'équilibre, la surtension est nulle et donc les courants anodique et cathodique ont la même valeur absolue. Il advient que le courant total est nul, mais il existe un courant lié au transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte. On ne peut certes pas le mesurer (car deux phases différentes), mais il est possible de le déterminer comme il sera expliqué dans la suite de ce document au chapitre Techniques et Méthodes Expérimentales. Ce courant, c'est précisément le courant d'échange i_o ($i_o = j_o \times A$ où A est la surface géométrique de l'électrode).

α est le facteur de symétrie ou coefficient de transfert. Il quantifie la « proportion » d'énergie extraite de la surtension afin de réduire la barrière d'activation ou se situe un produit intermédiaire $ET^\#$ entre le réactif et le produit. La Figure 3A.6 suivante illustre plus explicitement ces propos.

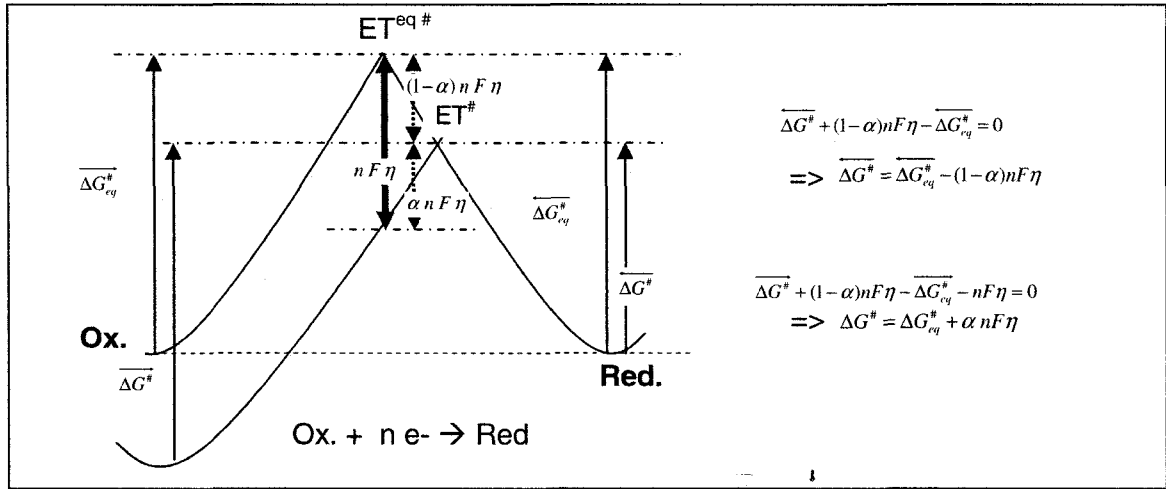


Figure 3A. 6 Représentation du facteur de symétrie

Dans la pratique, on distingue deux cas limites $\eta \approx 0$ et $\eta < 0$ (ou $\eta > 0$).

- Cas $\eta \approx 0$

Cet état correspond au potentiel proche du potentiel d'équilibre. Dans cette situation, la relation de B-V peut se simplifier en faisant un développement limité de la fonction exponentielle au voisinage de zéro. On obtient :

$$j = j_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_{act}\right) \right\}$$

$$j \approx j_o \left\{ 1 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act} - \left(1 - \frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_{act} \right) \right\}$$

$$j \approx j_o \times \frac{n F}{RT} \eta_{act}$$

$$\Rightarrow \eta_{act} \approx \frac{RT}{n F \times j_o} \cdot j \quad \text{Éq. 3. 15}$$

Cette expression, équivalent à la loi d'ohm assimile le terme $\frac{RT}{n F \times j_o}$ à la résistance de transfert de charge. Il quantifie la résistance avec laquelle les transferts de charges se produisent à l'interface électrode-électrolyte.

- Cas $\eta < 0$ (ou $\eta > 0$)

Le raisonnement sera fait sur le cas $\eta < 0$ car cette étude porte sur la RRO pour laquelle par convention $\eta < 0$. Cependant le même raisonnement peut être tenu pour une oxydation auquel cas $\eta > 0$. En fonction de la réaction étudiée, il existe un des deux courants de la relation de B-V qui peut être négligé. Dans le cadre de cette étude, le courant lié à l'oxydation de l'oxygène, $j^{oxydation}$ peut être négligé. La réaction de B-V se simplifie alors en :

$$j = -j_o \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_{act}\right)$$

$$\eta_{act} = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \cdot \ln\left(-\frac{j}{j_o}\right) \quad \text{Éq. 3. 16}$$

L'expression $\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \times \ln(10) \times 1000$ se nomme pente de Tafel et s'exprime généralement en mV/dec. Elle quantifie la quantité d'énergie perdue par décade de courant. Cette valeur est d'une grande importance dans l'étude de l'électrocatalyse de réactions électrochimiques comme il sera expliqué plus en détail dans la section qui traite de la Réaction de Réduction de l'Oxygène.

Bien que très importante dans le domaine de l'électrocatalyse, la relation de B-V est assujettie à une restriction majeure à savoir que la réaction étudiée ne doit pas être limitée par le transport de masse. Dans ce cas, l'équation ne prévoit pas de limitation en courant comme le montre l'expérience. Nous avons abordé brièvement ce problème quand nous avons traité l'électrode à diffusion de gaz. Nous allons amener maintenant un complément d'informations à ce sujet.

Quand la réaction électrochimique est dans un état tel que, la vitesse de consommation des réactifs fait apparaître un gradient de concentration entre l'électrode et la solution, alors le courant observé devient fonction de cette distribution de concentration et n'est

plus relié à la surtension d'activation. En utilisant la première relation de Fick pour la diffusion, le courant s'écrit [J.O'M. Bockris, 1974] :

$$i = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{[Ox]_b - [Ox]_{el}}{\delta} \quad \text{Éq. 3. 17}$$

Avec :

D : coefficient de diffusion du réactif ici Ox

$[Ox]_{b,el}$: Concentration du réactif dans l'électrolyte (indice b pour bulk) et à l'électrode (indice el)

δ : couche de diffusion ou couche de Nernst comme indiqué à la Figure 3A.7.

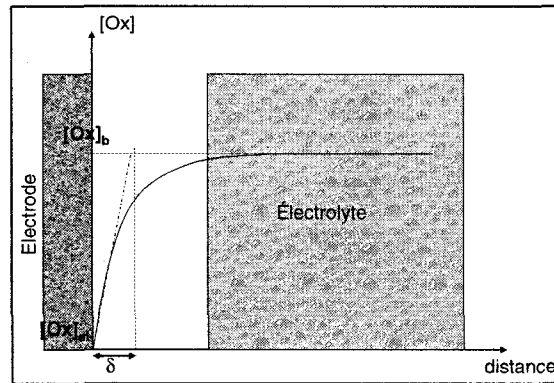


Figure 3A. 7 Représentation de la couche de diffusion

En se référant à l'équation du courant d'après la relation de Fick, quand la cinétique de la réaction est si rapide que la concentration en réactif à l'électrode est toujours quasi-nulle, le courant atteint alors une valeur seuil dit courant limite de diffusion (i_L) qui vaut:

$$i_L = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{[Ox]_b}{\delta} \quad \text{Éq. 3. 18}$$

On définit alors η_{conc} la surtension de concentration qui traduit l'écart entre le potentiel d'électrode quand $[Ox]=[Ox]_b$ et lorsque $[Ox]=[Ox]_{el}$.

Quand on applique l'équation de Nernst pour trouver la valeur du potentiel dans ces deux cas limites, on aboutit à l'expression suivante :

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad \text{Éq. 3. 19}$$

Cette surtension de concentration est à mettre en opposition avec la surtension d'activation qui elle n'a de sens que proche de l'équilibre (à de faibles surtensions). A de grandes surtensions comme il a été mentionné l'équation de B-V ne tient plus et la surtension est alors exprimée en fonction du courant limite. De manière générale l'équation de B-V est valide quand $i/i_L < 0.1$ et la surtension est principalement due au gradient de concentration quand $i/i_L > 0.5$ [J.O'M. Bockris, 1974].

Enfin, il existe également une surtension causée par la chute ohmique des charges ioniques à travers la membrane et des charges électriques à travers les fils électriques. La somme de ces pertes est traduite par une relation d'ohm qui s'écrit :

$$\eta_{ohm} = R \times j$$

La surtension totale pour une électrode donnée (anode ou cathode) s'écrit (ici pour la cathode) :

$$\eta_{cath}^{totale} = \eta_{act.} + \eta_{conc.} + \eta_{ohm}$$

$$\eta_{cath}^{totale} = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \cdot \ln \left(-\frac{j}{j_o} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) + R \cdot j \quad \text{Éq. 3. 20}$$

La surtension totale qui somme toutes les surtensions mentionnées à l'anode et à la cathode est celle qui est enregistrée et qui caractérise les performances de la pile. La Figure 3A.8 montre une courbe Potentiel-Courant d'une pile sur laquelle sont représentées les contributions de l'ensemble des surtensions.

Le potentiel de la pile s'écrit comme suit :

$$E^{cell} = [E_{cath}^{eq} - \sum \eta_{cath}] - [E_{anode}^{eq} - \sum \eta_{anode}] - R \times j \quad \text{Éq. 3. 21}$$

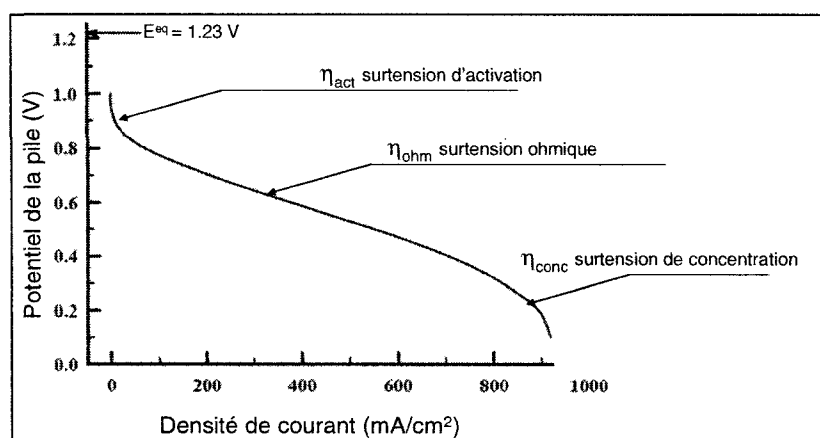


Figure 3A. 8 Courbe de polarisation typique d'une PEM

Après avoir présenté les notions de bases de la thermodynamique électrochimique et de l'électrocatalyse, la prochaine section abordera la pierre angulaire de ce travail à savoir la réaction de réduction de l'oxygène (RRO). Il a été montré dans les sections précédentes en quoi cette réaction était capitale puisqu'elle constituait une cathode de choix pour la plupart des PAC. Dans cette section seront introduits les principales spécificités de cette réaction ainsi qu'une revue de littérature sur les travaux sur ce sujet.

3A. 4 Réaction de Réduction de l'Oxygène

L'une des raisons qui ont conduit à pousser d'intenses recherches sur cette réaction peut se résumer par la Figure 3A.9.

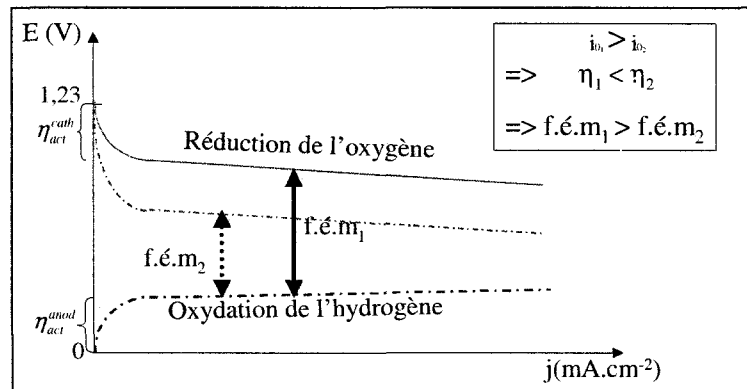
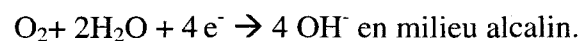
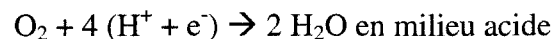


Figure 3A. 9 Représentation de l'effet de la surtension sur la f.é.m

Si on considère deux PEM pour laquelle l'une possède un catalyseur à la cathode dont les performances sont meilleures que la deuxième pile. Alors, cela se traduira par un courant d'échange qui est plus élevé pour la première pile. Dans ce cas-ci, le catalyseur 1 ayant une valeur de i_o plus grande que le deuxième, il est donc plus efficace. Cette propriété se répercute sur la surtension d'activation et par suite sur la f.é.m de la pile. On voit clairement qu'un catalyseur plus actif permet d'obtenir une f.é.m plus grande et par conséquence une plus grande puissance.

L'enjeu est donc de trouver un catalyseur pour la RRO qui soit le plus efficace possible. Pour se faire, la compréhension de cette réaction est indispensable et c'est le propos de la suite de ce paragraphe.

La RRO s'écrit de façon générale comme la transformation de l'oxygène moléculaire en eau par l'intermédiaire de quatre électrons soit :



Dans la suite de ce document on ne s'intéressera qu'à la réaction en milieu acide car l'application envisagée est dans une pile PEM dont la membrane est acide.

En fait, la RRO se produit via plusieurs réactions intermédiaires qui constituent ce que l'on nomme mécanisme. Il existe beaucoup de mécanismes qui se différencient les uns des autres en fonction des espèces intermédiaires et du site d'adsorption de ces derniers [Kinoshita, 1992].

Un schéma simplifié proposé par Wroblowa montre les différentes combinaisons menant à la RRO.

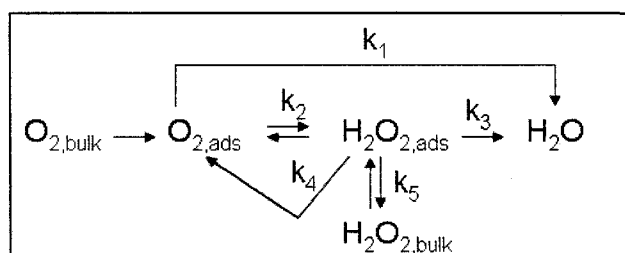
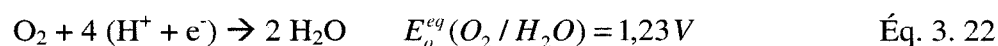
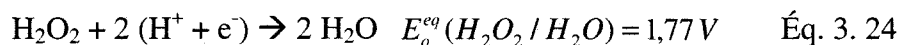
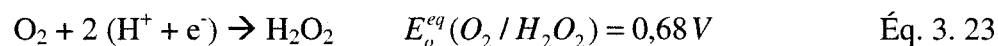


Figure 3A. 10 Schéma des différents chemins de la RRO proposé par Wroblowa [Wroblowa & Razumney, 1976]

La RRO peut procéder via k_1 en une réaction directe qui réduit O_2 en H_2O . Dans ce cas la réaction est celle qui a été écrite plus haut soit :



La RRO peut également s'effectuer en deux étapes via k_2 et k_3



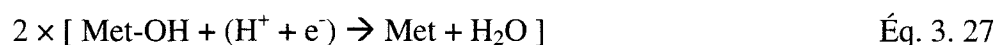
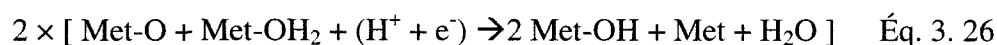
ou $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$ (décomposition chimique du peroxyde d'hydrogène)

Que ce soit par la voie directe ou la voie indirecte, la RRO se complexifie encore plus avec la décomposition de ces réactions en réactions intermédiaires pour lesquelles les réactions électrochimiques font apparaître un seul transfert de charge. En fonction du matériau d'électrode et de l'électrolyte, la RRO se produira selon des mécanismes

différents. Une compilation des différents mécanismes existants est disponible aux références suivantes [Damjanovic, 1969; Bockris & Khan, 1993; Kinoshita, 1992]. Pour chaque mécanisme, il existe une réaction intermédiaire dont la cinétique est la plus lente et qui imposera sa vitesse sur l'ensemble du mécanisme global. On la nomme étape réactionnelle déterminante (rds^{*}).

A titre d'exemple, le mécanisme proposé pour la RRO avec un oxyde métallique comme intermédiaire est présenté (ici Met représente un métal pris comme site d'adsorption, cela pourrait être le Pt par exemple) :

RRO par la voie oxyde électrochimique :



L'adsorption de l'oxygène est le premier contact entre la molécule et le catalyseur, ce qui influera considérablement la suite des étapes réactionnelles. Trois types d'interactions O₂-Metal ont été identifiés par [Tarasevich, Sokowski & Yeager, 1983; Yeager, 1986] comme il est illustré à la Figure 3A.11.

* en anglais rds: rate determining step

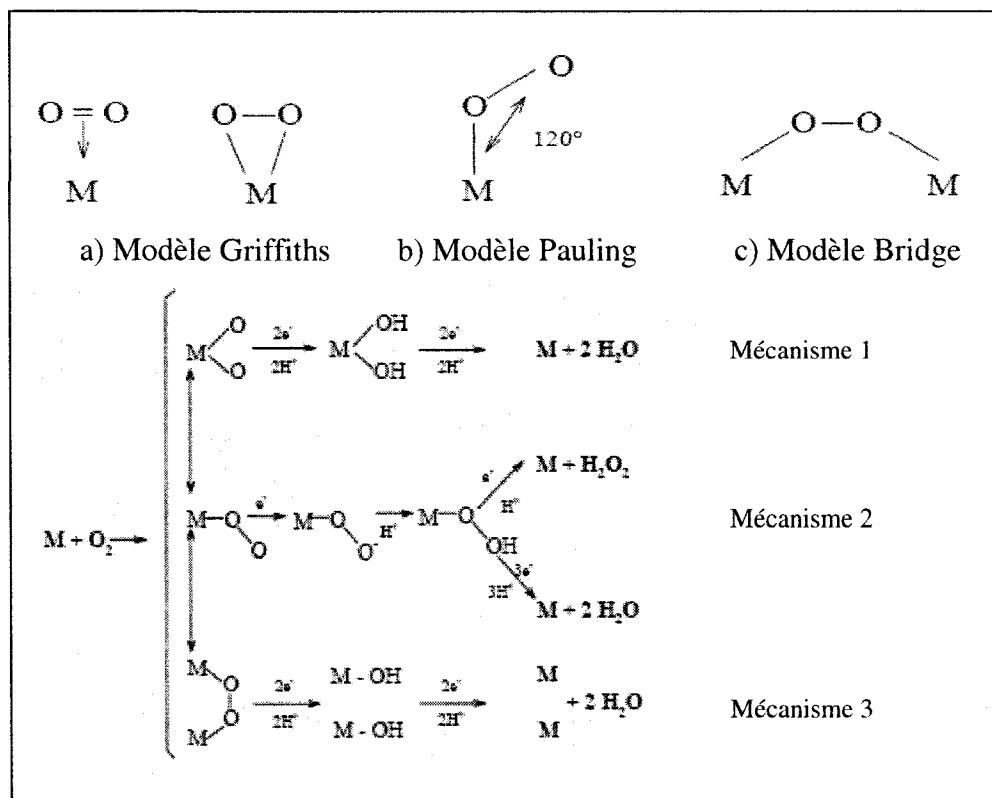


Figure 3A. 11 Différents modèles d'interaction O_2 -Métal

Dans le modèle Griffiths, l'interaction latérale entre les orbitales π de O_2 et les orbitales d_{z^2} du métal crée une liaison liante, et la liaison antiliante est assurée par les interactions entre les orbitales π^* et les orbitales partiellement occupées d_{xy} et d_{xz} du métal. Dans le cas d'une importante interaction, cela peut mener à la scission de la liaison $O=O$ et la RRO procède via une adsorption dissociative de l'oxygène comme le montre le mécanisme 1. Tout comme le mécanisme 1, le mécanisme 3 met en jeu des interactions latérales entre l'oxygène et le catalyseur. Mais dans le modèle Bridge, l'adsorption nécessite deux sites. Dans le cas du mécanisme 2, avec une adsorption qui est de type Pauling, la liaison $O=O$ est très peu perturbée, ce qui entraîne la formation de peroxyde d'hydrogène s'il y a transfert de deux électrons ou la formation d'eau s'il y a transfert de

quatre électrons. Sur des électrodes à base de carbone, d'or ou de mercure et beaucoup de métaux de transition, la RRO procède via le mécanisme 2 préférentiellement. Dans le cas des catalyseurs à base de platine ou du groupe du platine, les alliages de platine et l'argent, on observe que les chemins direct et indirect de RRO procèdent en parallèle. Enfin sur des catalyseurs de type spinels, perovskite ou platine, la RRO passe quelques fois par la décomposition chimique du peroxyde d'hydrogène.

Il a été montré plus haut dans ce document (Cf. Début du chapitre) qu'un catalyseur performant avait une valeur de densité de courant d'échange importante. Dans le chapitre Technique et Méthodes Expérimentales, on reviendra plus en détails sur les outils permettant de trouver cette valeur. Malheureusement, même s'il est possible de connaître les valeurs de densités de courant d'échange, il est très délicat de comparer ces valeurs pour statuer sur l'efficacité d'un catalyseur par rapport à un autre. En effet, ce qui rend la RRO aussi difficile à étudier réside dans la grande gamme de valeurs disponibles de courant d'échange pour la même électrode et dans les mêmes conditions expérimentales (électrolyte, température, etc.). Plusieurs raisons expliquent cela. Tout d'abord, Damjanovic [Damjanovic, Genshaw, & Bockris, 1966] a montré que si le niveau d'impureté dans la solution est de l'ordre de 10^{-7} mol/l, cela peut gravement affecter la cinétique de la réaction. Donc, la propreté de la cellule électrochimique et de la solution sont d'une extrême importance. De plus, au potentiel où la RRO se produit, la surface de l'électrode peut se recouvrir d'oxydes. Cette oxydation dépend de la méthode de préparation du catalyseur notamment. En effet, l'une des techniques courantes de préparation est la réduction chimique de sels métalliques par des réducteurs tels que : le borohydrure de sodium (NaBH_4), l'hydrazine ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$), le formaldéhyde ou l'éthylène glycol souvent en milieu basique. Ce la peut donc occasionner la formation d'oxydes.. De plus, la cinétique de la RRO est très dépendante de la taille des particules. Bien que ce thème présente encore des résultats quelque peu contradictoires, il est en général admis que, les particules les plus petites seraient plus actives que les plus grosses. Cet effet est relié au changement dans le nombre d'atomes par surface

cristalline en fonction de la taille des particules. Or, comme les propriétés d'adsorption sont directement affectées par les propriétés de surface, il apparaît évident du rôle de la taille des particules sur l'électrocatalyse de la RRO. Des recherches dans ce domaine menées entre autre par Kinoshita [Kinoshita, 1982] ont montré qu'en utilisant le modèle cubo-octaédral pour le platine comme celui présenté à la Figure 3A.12, une particule de Pt d'environ 3 nm aurait une distribution massique pondérée maximale pour le plan (100) ce qui la rendrait très réactive.

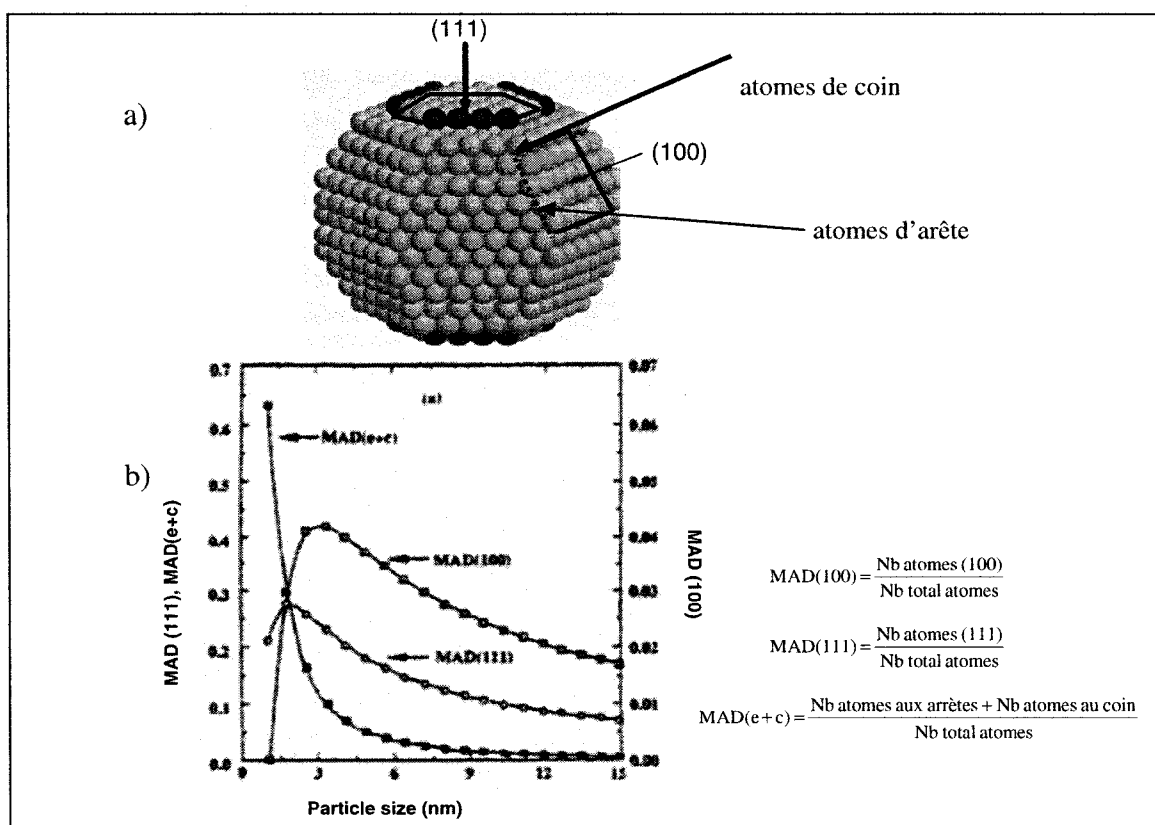


Figure 3A. 12 Effet de la taille de particules sur les propriétés de surface.

- a) Représentation d'une particule cubo-octaédrale
- b) Représentation de l'effet de la taille de particule sur la distribution massique pondérée*

* en anglais MAD : mass average distribution (avec Nb atomes pour Nombre d'atomes)

Néanmoins, il existe beaucoup de données relatives aux densités de courant d'échanges de plusieurs catalyseurs dans des électrolytes acides ou basiques. Une compilation de ces résultats est disponible dans la référence [Kinoshita, 1992]. Globalement la densité de courant d'échange de la RRO sur la plupart des électrodes est entre 10^{-5} et 10^{-9} mA/cm². Comparativement à la réaction de ROH, la RRO est 1000 fois moins rapide ce qui occasionne de grande surtension (400 mV) comme il a été démontré dans le paragraphe sur la cinétique électrochimique.

L'autre paramètre très important dans l'étude de l'électrocatalyse est la valeur de la pente de Tafel. Ce paramètre a déjà été introduit dans la section dédiée à la cinétique électrochimique. En plus d'informer sur les propriétés cinétiques de la réaction, elle renseigne également sur le mécanisme réactionnel. Ces propos seront illustrés par les deux exemples suivants.

Premier exemple :

Dans beaucoup de publications qui traitent de l'étude de la RRO sur du platine, deux valeurs de pente Tafel sont couramment présentées, l'une dite à faible densité de courant et qui vaut environ 60 mV/dec et l'autre à grande densité de courant et qui vaut environ 120 mV/dec [Kinoshita, 1992; Stamenkovic, Schmidt & Markovic, 2003; Paulus & Stamenkovic, 2002]. Cette variation dans la pente de Tafel est encore matière à discussion mais deux explications se dégagent. L'une attribue le changement de pente de Tafel aux espèces OH qui viendrait bloquer les sites réactionnels pour l'adsorption de O₂ et par conséquent occasionner un changement de pente de Tafel. L'autre explication est liée au changement de mode d'adsorption de O₂. Quand le mode d'adsorption est de type langmuir la pente de Tafel vaut la valeur classique de 120 mV/dec [Damjanovic, 1967] alors que le mode d'adsorption est de type Temkin, la pente de Tafel vaut 60 mV/dec. La démonstration complète de ces résultats est en Annexe 2. Donc la variation de pente de Tafel traduirait dans ce cas un changement du mode d'adsorption.

Deuxième exemple :

Ce deuxième exemple illustré par les travaux de Bockris [Bockris &. Khan, 1993] montre qu'en fonction de l'étape déterminante d'un mécanisme, la pente de Tafel varie. Par conséquent la valeur de la pente de Tafel renseigne sur la nature de l'étape limitante (réaction chimique ou électrochimique) et du nombre de réactions qui la précède. Par suite, il est possible de déduire le mécanisme réactionnel. L'étude de W. E Mustain [Mustain & Prakash, 2006, 2007] sur des catalyseur de Pd-Co en est un exemple. Dans l'Annexe 3 se trouve une démonstration de l'obtention de la pente de Tafel en fonction du mécanisme.

Ces deux exemples démontrent en quoi la pente de Tafel est un outil puissant dans la détermination du mécanisme réactionnel de la RRO.

Comme nous l'avons abordé dans le paragraphe qui traitait de la sensibilité de la RRO avec la taille des particules, donc avec les plans cristallins, beaucoup de recherches ont été orientées sur les corrélations entre les propriétés de surface des catalyseurs et leurs performances électrochimiques. En pratique, un catalyseur a pour but d'abaisser la barrière énergétique entre les réactifs et les produits en les adsorbant sur leur surface comme l'illustre la Figure 3A.13.

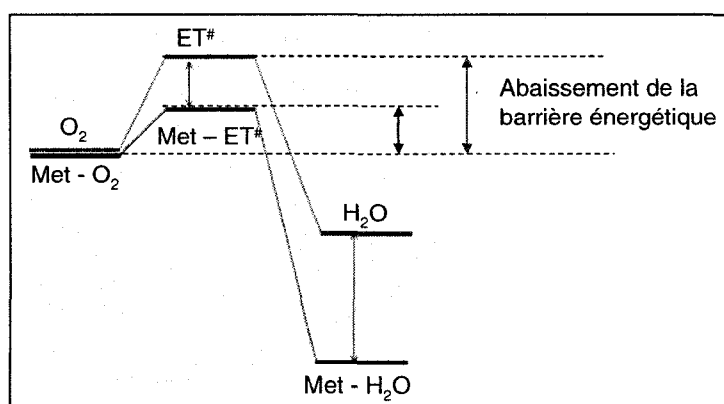


Figure 3A. 13 Représentation de l'effet catalytique

Ces recherches ont amené beaucoup de corrélations entre les propriétés physiques et électroniques des métaux. Parmi celles-ci, on peut citer les courbes qui tracent le logarithme du courant à une certaine surtension en fonction de l'énergie d'adsorption de l'oxygène atomique ou en fonction de l'énergie de sublimation des métaux. On trouve également le logarithme du courant en fonction du nombre de vacances dans la couche *d*. Souvent les résultats de ces études sont des courbes dites « volcano » pour lesquelles le point culminant est souvent le platine [Appleby, 1970]. L'adsorption de l'oxygène n'est possible que si la surface métallique présente des vacances dans sa bande *d*. C'est la raison pour laquelle l'or qui n'a pas d'électrons non appariés dans sa couche *d* absorbe peu l'oxygène et présente une faible activité pour la RRO en milieu acide. Puisque la RRO comporte une étape d'adsorption de l'oxygène dans son mécanisme, le nombre de vacances dans la couche *d* pourrait être un facteur important.

Afin de rechercher un catalyseur plus performant que le platine et d'en réduire la teneur, dès les années 1990, des catalyseurs bi voire tri métallique ont été étudiés. Utilisés dans les piles PAFC ou PEMFC, ces piles avec des catalyseurs bi métalliques présentent en général de meilleures performances que celles qui fonctionnent avec le Pt seul. Cependant d'un auteur à l'autre les résultats de ces études et les raisons avancées pour expliquer les améliorations de performances sont des sujets encore ouverts. Par exemple, Luzack *et al.* [Luzack & Lansdman, 1984, 1987] ont annoncé une augmentation de performances d'un facteur 1,5 à 2,5 pour la masse active de Pt (mA/mg_{Pt}) à 0,9V en remplaçant le Pt par Pt-Co-Cr ou Pt-Cr. Dans le même temps, Bear et Ross [Beard & Ross, 1990] ainsi que Glass [Glass, Cahen Jr, Stoner, & Taylor, 1987] n'ont trouvé aucune amélioration entre Pt-Co ou Pt-Cr comparé avec Pt. Testés en milieu acide phosphorique à 190 °C, Min et al [Min, Cho, Cho, & Kim, 2000] ont observé une augmentation de l'activité des catalyseurs d'un facteur de 2 à 5 quand le Pt a été remplacé par Pt-Co ou Pt-Cr ou Pt-Ni. Les études menées par Mukerjee [Mukerjee & Srinivasan, 1993; Mukerjee, Srinivasan, S., Soriaga, M. P. & Mcbreen, 1995] ainsi que celles de Tamizhmani [Tamizhmani & Capuano, 1994] reportent une augmentation du

même ordre de grandeur. Mukerjee explique cette amélioration par une combinaison entre la bonne distance Pt-Pt en fonction de l'alliage et des propriétés électroniques de la bande d . Dans leur cas, le meilleur alliage serait Pt-Cr pour lequel la distance Pt-Pt serait entre 2,71 Å et 2,75 Å (obtenu par EXAFS) et la bande d aurait un caractère d de 36 % (obtenu par XANES). Toda *et al* [T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, & Watanabe, 1999; T. Toda, H. Igarashi, & Watanabe, 1998] ainsi que Drillet [Drillet & Schmidt, 2002] ont observé une augmentation d'un facteur 10 entre le Pt-Ni ou Pt-Co ou Pt-Fe comparé avec le Pt. Cependant, dans le cas de Toda et Drillet, les catalyseurs étaient des couches minces préparées par pulvérisation RF alors que dans le cas de Mukerjee, il s'agissait de catalyseurs supportés sur du carbone. Dans son explication, Toda remet en cause les raisons avancées par Mukerjee en montrant que même si on observe les différences de distances inter atomiques, l'effet majeur réside dans le changement des propriétés électroniques dans les premières couches atomiques du catalyseur. En étudiant les effets de l'augmentation d'un métal de transition (MT) sur la cinétique de la RRO, Toda et al ont montré qu'il y avait une composition optimale pour laquelle, ils obtenaient le maximum de courant. Pour différents catalyseurs bi métalliques, la composition optimale avoisinait les 50 % at. de MT. L'explication de ce résultat réside dans l'affaiblissement de la liaison O=O en considérant une adsorption de type Griffiths qui s'accroît de plus en plus que la concentration en MT augmente. Quand la concentration en MT devient trop importante la surface métallique devient majoritairement composée MT dont la bande d comporte beaucoup de vacances. Par conséquent, la donation-retour entre la surface et la molécule O₂ diminue ce qui affaiblit la liaison anti liante Metal-O et donc réduit l'activité de la RRO.

Enfin, ce n'est que récemment que l'étude des catalyseurs sans Pt a commencé et le groupe de Savadogo fait partie des pionniers sur les alliages à base de Pd [O. Savadogo, Lee, K., Oishi, K., Mitsushima, S., Kamiya, N. & K.-I. Ota, 2004; O. Savadogo, Lee, K., Mitsushima, S., Kamiya, N. & Ota, 2003; O. Savadogo, Lee, K., Mitsushima, S., Kamiya, N. & K. I. Ota, 2004]. Il a été montré que les alliages Pd-Co et Pd-Ni présentait

une activité catalytique appréciable même si elle ne dépassait pas celle du Pt. Signalons pour finir que d'autres catalyseurs sont également étudiés pour la RRO en présence d'impuretés organiques ou de présence de méthanol dans le compartiment cathodique. Ceci dans le contexte des DMFC, pour lesquelles on recense un problème de diffusion de méthanol à travers la membrane (phénomène de « crossover »). Les catalyseurs utilisés pour répondre à ces problèmes sont souvent à base de rhodium, d'oxyde de rhodium ou de sulfures de rhodium [Allen, Czerwiec, Giallombardo, & Shaikh, 1998; Allen, Giallombardo, Czerwiec, Decastros, & Shaikh, 2000].

Section B : Calculs ab initio appliqués à la RRO

Dans cette section une introduction aux calculs ab initio sera présentée. Le choix de théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD) et du programme VASP sera expliqué. De plus une revue de la littérature sur l'application de cet outil dans les phénomènes de surface métallique et leur interprétation vis-à-vis de l'adsorption de petites molécules seront abordées. Enfin, la section sera terminée par les corrélations existantes entre des résultats ab initio et l'électrocatalyse.

3B. 1 Généralités calculs ab initio

La disponibilité d'ordinateurs de plus en plus puissants, les publications portant sur les études avec des techniques TFD ont connu un développement majeur à partir des années 2000. D'une manière générale, ces recherches visent à décrire les interactions entre particules (atomes, électrons) en résolvant l'équation de Schrödinger de la manière la plus exacte possible. Le problème qui se pose est que l'équation se complique significativement avec l'augmentation du nombre de particules qui génère par conséquent un système avec plus de degré de liberté et dont la description de potentiel d'interaction entre les particules est plus difficile à représenter. De plus, le système d'équations à résoudre comporte plusieurs inconnues non séparables donc impossible à résoudre de façon analytique. A titre d'exemple, étudier l'adsorption de l'oxygène atomique qui possède huit électrons, en utilisant les méthodes d'Hartree-Fock que nous verrons dans la suite de cette section, conduirait à résoudre l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde qui aurait un nombre de termes équivalent à $8!$ (soit 40 320 termes).

Le terme *ab initio* regroupe l'ensemble des techniques de calcul pour lesquelles les paramètres sont dictés par les propriétés électroniques des atomes étudiés. Deux grands courants existent pour traiter ces problèmes, il s'agit de la méthode TFD et des méthodes

Hartree-Fock (HF). La grande différence entre les méthodes TFD et HF réside dans la lourdeur des calculs qui est beaucoup plus importante avec les techniques HF. Cela se manifeste notamment pour simuler les effets de corrélations électroniques.

Avant de poursuivre, il est important de formuler les bases du problème. Comme nous l'avons indiqué en début de cette section, l'objectif de ces calculs est de trouver l'état énergétique d'un système à plusieurs corps, en résolvant l'équation de Schrödinger. Cela revient donc à résoudre l'hamiltonien du système.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$(\hat{T}_Z + \hat{T}_e)\Psi + \hat{V}_{e-Z}\Psi + (\hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{Z-Z})\Psi = E\Psi \quad \text{Éq. 3. 28}$$

Il est connu que l'équation de Schrödinger n'a de solution analytique que pour deux systèmes simples tels que l'approximation des électrons libres et l'approximation des électrons presque libres (puits de potentiel ou à un potentiel parabolique). Mais pour des systèmes poly-atomiques soumis à plusieurs potentiels, ces systèmes sont plus difficiles à traiter de façon analytique. Avec la méthode Hartree-Fock, la résolution de l'équation de Schrödinger est basée sur une expression de l'équation d'onde Ψ qui est fonction du déterminant de Slater ou une combinaison linéaire du déterminant de Slater (méthode post H-F) [Atkins & Friedman R.S., 1997; Szabo & Ostund, 1989] et en faisant l'hypothèse (majeure) qu'il n'y a pas d'interaction entre électrons. Bien que la technique post HF existe et prend mieux en compte les interactions électroniques et le principe de Pauli, cette technique n'a pas été retenue pour l'étude de nos systèmes. Parmi les raisons, citons d'abord la précision des résultats. Nous avons mentionné l'approximation que font les techniques HF sur les interactions électrons-électrons. Même avec les méthodes post HF, qui rendent mieux compte de ces phénomènes, le temps de calcul pour nos systèmes, qui ont en moyenne seize atomes métalliques et une molécule de deux ou trois atomes, serait considérable. Pour ces raisons, la TFD a été choisie comme outil pour la résolution de nos systèmes.

3B. 2 Hamiltonien de Kohn – Sham

De manière générale, les solides existent grâce au partage d'électrons (liaison covalente). Cette distribution d'états électroniques définit la nature et les propriétés d'un solide, et même d'une surface. Pour décrire les positions des électrons, il est nécessaire de considérer l'hamiltonien du système. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de ne considérer que l'hamiltonien lié à l'électron et de rajouter par la suite l'énergie cinétique du noyau et éventuellement l'énergie de répulsion entre plusieurs noyaux. Cette approximation repose sur la différence de masse entre le noyau et les électrons ($m_n = 1836 m_e$). Il est donc possible de découpler les mouvements des deux entités. Suite à cette approximation qui revient à négliger le mouvement relatif des électrons par rapport aux oscillations cristallines des atomes Z , en position R , nous pouvons écrire l'hamiltonien suivant des N électrons du système :

$$H \Psi = (T_e + V_{e-Z} + U_{e-e}) \Psi = \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_R \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{|r_i - R|} + \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \Psi = E \Psi$$

$$= \left(\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_R \frac{Ze^2}{|r_i - R|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \Psi = E \Psi \quad \text{Éq. 3. 29}$$

Avec :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \text{correspondant à l'opérateur l'énergie cinétique des } N \text{ électrons en u.a}^*$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{\alpha=1}^{N_{nuc}} -\frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \right) \quad \text{correspondant à l'attraction entre l'électron et le noyau.}$$

* u.a = unité atomique ($m_e = 1$, $\hbar = 1$)

$$\hat{U}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \left(\sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \text{ correspondant à la répulsion électron-électron.}$$

Le point central dans la TFD réside dans les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn en 1964 [Kohn & Hohenberg, 1964] qui stipulent que :

- 1- L'énergie qui est un système quantique observable peut être calculée à partir de la densité électronique à l'état fondamental. Cela signifie que l'énergie est une fonction de la densité électronique; or la densité électronique étant elle-même une fonction. L'énergie est donc une fonctionnelle de la densité.
- 2- La valeur de la densité électronique au niveau fondamental peut être calculée par la méthode variationnelle, de façon à minimiser l'énergie avec comme contrainte la normalisation de la densité soit : $\int \rho(r) dr - N = 0$ avec N le nombre total d'électrons

Mathématiquement ces théorèmes se traduisent par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} 1- E[\rho] &= T_e[\rho] + U_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \\ &= F_{HK}[\rho] + V_{ext}[\rho] \end{aligned}$$

$F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui correspond à la contribution de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des électrons à l'énergie totale. Il est à remarquer que cette fonctionnelle est indépendante des interactions environnantes, elle est donc universelle et ne dépend donc que de la densité électronique du système étudié.

$$2- E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \Rightarrow \text{avec } \delta \left(E[\tilde{\rho}(r)] - \lambda \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right) = 0 \text{ où } \lambda \text{ est un multiplicateur de Lagrange.}$$

Cette équation traduit le principe variationnel pour lequel, la densité électronique menant à l'énergie la plus faible correspondra à la densité électronique du niveau fondamental.

Afin de pouvoir appliquer le principe variationnel à l'énergie, il est nécessaire de connaître une expression analytique de l'énergie cinétique en fonction de la densité électronique. Or, l'expression qui était disponible était celle issue des travaux de Tomas

Fermi Dirac qui avait introduit une expression du type $C^{TF} \int \rho(r)^{5/3} dr$. Cette approximation conduisant à des résultats erronés, à cause d'une description trop grossière de l'énergie cinétique. Une autre approche a été proposée par Kohn-Sham [Kohn & Sham, 1965]. Elle consiste à remplacer le système réel par un système fictif ayant la même densité électronique mais sans considérer les interactions électroniques qui sont prises en compte par un potentiel dit effectif. Selon ce modèle, l'énergie s'écrit :

$$E[\rho] = T_o[\rho] + U_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{Éq. 3. 30}$$

avec : $T_o[\rho]$ correspondant à l'énergie cinétique d'un système sans interactions

$E_{xc}[\rho]$ correspondant à l'énergie d'échange et corrélation.

Cette énergie prend en compte l'énergie d'échange, l'énergie de corrélation et l'écart entre les deux énergies cinétiques $T_o[\rho] - T_e[\rho]$. Dans ce cas, l'expression de $E_{xc}[\rho]$ est également inconnue, et cette étape constitue la principale approximation de cette méthode. On verra dans la suite de cette section que l'énergie d'échange et corrélation est introduite par des fonctionnelles qui dépendent soit de la valeur locale de la densité (LDA) ou des gradients des densités électroniques (GGA)*. En regroupant les énergies potentielles sous le terme potentiel effectif, le système sans interactions prend la forme dite d'hamiltonien de Kohn-Sham (KS)

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{eff} \right] \phi_i^{KS}(r) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(r) \text{ et } \rho(r) = \sum_i^N |\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad \text{Éq. 3. 31}$$

Le calcul de la densité électronique est alors un processus itératif dont le potentiel effectif se réajuste pour chaque nouvelle valeur de densité électronique. La méthode est nommée champs auto cohérent SCF*.

* LDA et GGA pour Local density approximation et Generalized gradient approximation

* SCF en anglais Self Consistent Field

Le diagramme de la Figure 3B.1 résume les étapes de calcul.

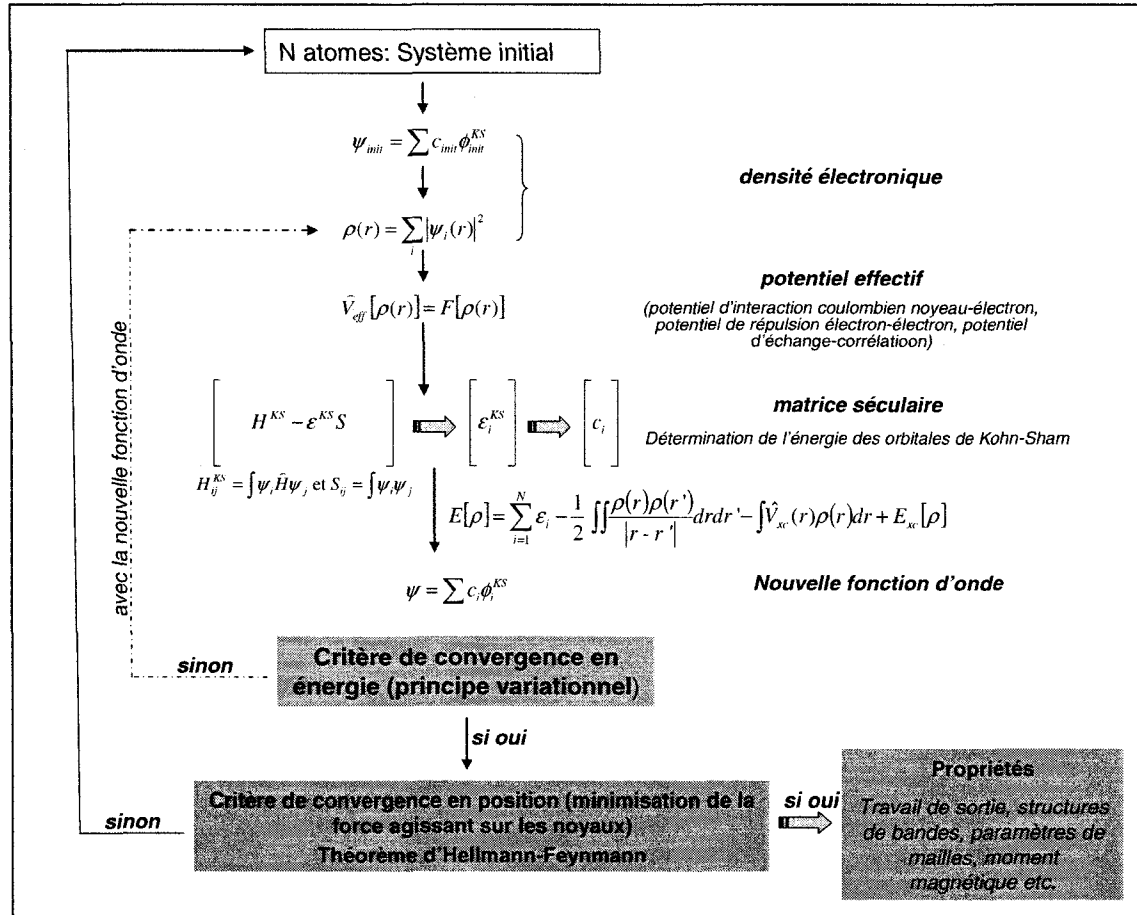


Figure 3B. 1 Schéma de calcul auto-consistant

On peut voir à la Figure 3B.1, que le calcul est complété quand il atteint une convergence géométrique et une convergence électronique. Après avoir abordé brièvement les calculs *ab initio*, la suite de la section sera consacrée plus spécifiquement à VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).

Il existe beaucoup de codes de calculs *ab initio* parmi les plus connus (ab init, dacapo, gamess, gaussian, siesta, wien2k), elles se différencient en fonction de la fonctionnelle utilisée pour le potentiel d'échange-corrélation et la nature des fonctions d'ondes. De

plus, le choix de la modélisation de la surface métallique influe sur la nature des fonctions d'ondes utilisées. Il existe deux approches pour modéliser une surface métallique celle dite par « *cluster* » où on considère un groupe d'atomes comme une entité ou la méthode « *slab* » où un groupe d'atomes est répété de façon périodique. Entre deux groupements successifs, on s'assure que l'épaisseur de vide soit assez grande pour éviter des interactions entre deux groupements voisins. Le problème avec l'approche « *cluster* » est que le nombre d'atomes considérés est très faible par rapport à la réalité donc, elle ne traduit que partiellement la réalité de l'interface adsorbant-adsorbât. Par contre, vu le nombre restreint d'atomes, l'utilisation de fonctions d'ondes localisées plus complexes (orbitales de Slater) permet d'interpréter la nature des liaisons molécule-surface sur la base de considérations chimiques comme l'analyse de la population des charges de Mulliken [Chabanel & Gressier, 1991]. A *contrario*, l'approche « *slab* » rend mieux compte des interactions molécule-surface. Il est admis [Koper, Van Santen, & Neurock, 2003] que cette méthode donne des valeurs d'énergies de liaison plus fiables. Par contre, à cause de la symétrie de ces systèmes et de leur périodicité, il est plus avantageux d'utiliser des ondes planes (OP) pour exprimer les fonctions d'ondes. Or, les OP sont des fonctions délocalisées, on ne peut donc leur prêter une interprétation chimique pour expliquer la tendance des énergies de liaisons. De plus, il est nécessaire de générer beaucoup d'OP pour représenter des fonctions d'ondes localisées.

3B. 3 Code de calcul VASP

On peut résumer l'ensemble des options disponibles pour un calcul *ab initio* par le diagramme de la Figure 3B.2.

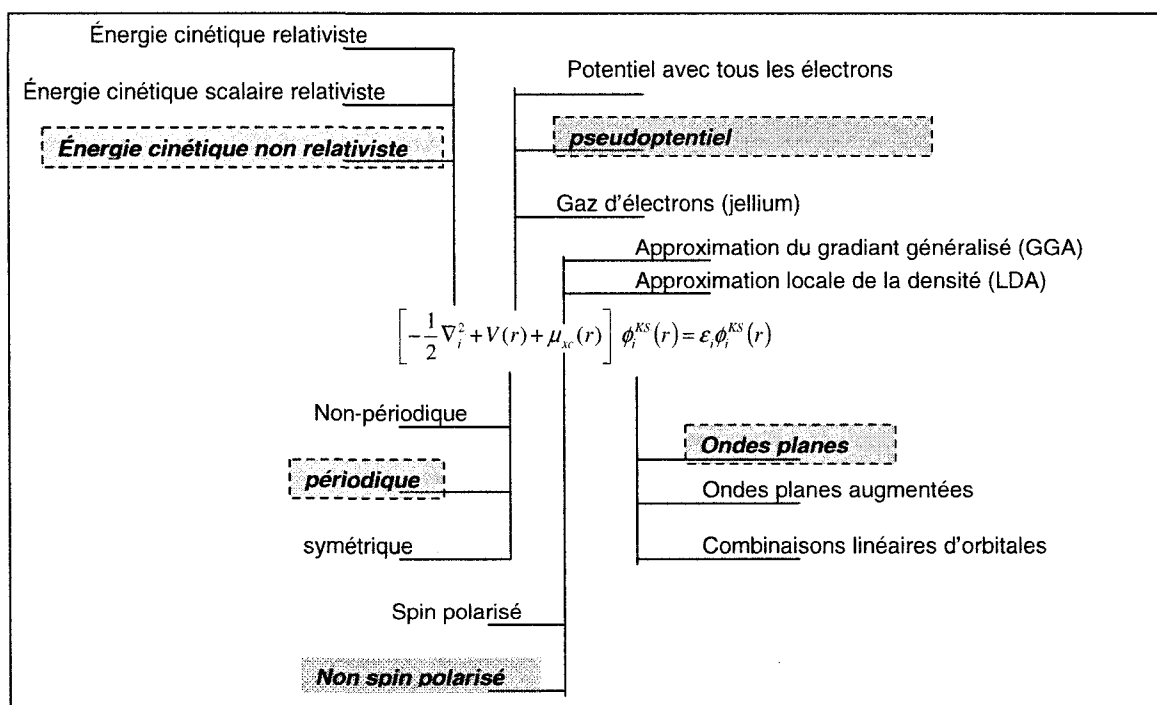


Figure 3B. 2 Schéma des différentes options disponibles pour un calcul TFD

Sur la Figure 3B.2, les options grisées correspondent à celles qui sont choisies dans VASP. Tout d'abord, les modèles étudiés sont des métaux monocristallins. Par conséquent, ce sont des systèmes périodiques et c'est la raison pour laquelle, par l'application du théorème de Bloch, un potentiel périodique et l'utilisation de fonctions d'ondes planes facilitent la lourdeur des calculs. De plus les interactions entre les électrons de valence et le noyau qui contient également les électrons de cœur sont représentées par des pseudopotentiels (PPT). L'utilité des pseudopotentiels réside dans

la simplification du potentiel de répulsion entre électrons. En effet, au lieu de considérer tous les électrons, l'utilisation d'une pseudofonction qui suppose que les électrons de cœur soient « gelés », permet de créer un pseudopotentiel qui se comporte comme le vrai potentiel d'Hartree pour les électrons de valence (répulsion électronique) comme illustré à la Figure 3B.3.

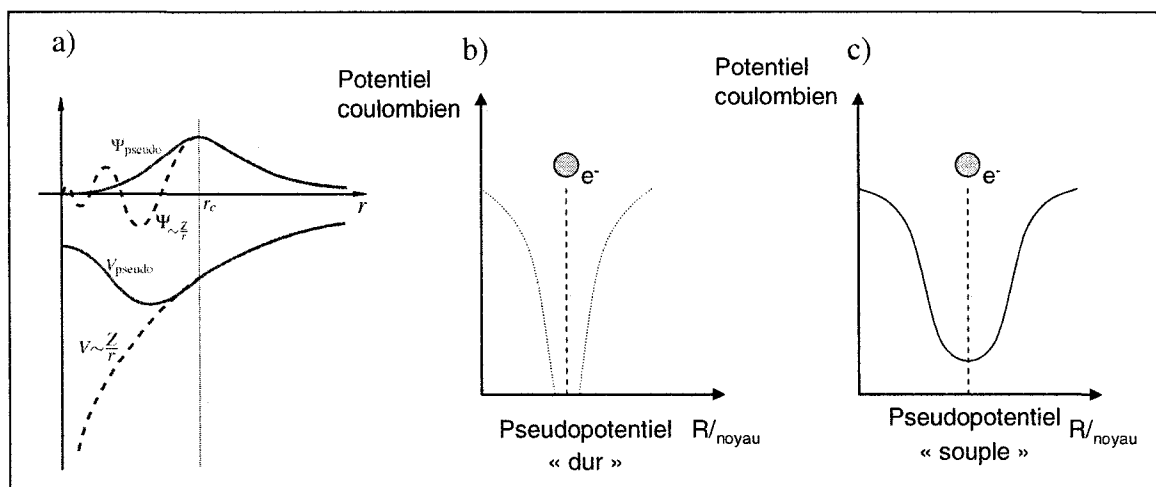


Figure 3B. 3 Concept du pseudopotentiel (R : distance électron-noyau)

- a) Représentation d'une pseudofonction et du pseudopotentiel
- b) Pseudopotentiel « dur »
- c) Pseudopotentiel « souple »

Il existe trois grandes familles de pseudopotentiel : i) pseudopotentiel à norme conservée (NC PP), ii) pseudopotentiel ultra soft (US PP), et iii) pseudopotentiel dit PAW (Projected Augmented Waves).

Les pseudopotentiels sont classés en fonction de leur « dureté » comme le montre la Figure 3B.3.

- Dans cette étude un pseudopotentiel dit PAW a été choisi. Les raisons d'un tel choix sont guidés par les éléments suivants :

i) Dans beaucoup de publications, le pseudopotentiel utilisé était PAW. Ainsi, afin de pouvoir comparer nos résultats avec les références, il était nécessaire d'utiliser un PPT de type PAW.

ii) PAW est un PPT de type dur donc qui décrit mieux le potentiel d'interaction noyau-électrons. En contre-partie le temps de calcul est plus lourd que si notre choix s'était porté sur US PP.

iii) Il est aussi connu que l'US PP devient un PPT de plus en plus souple quand on se déplace vers les atomes plus lourds. Or dans notre étude, l'atome central des alliages étudiés est le Pd qui est relativement lourd. Donc l'utilisation d'un US PP serait une approximation très grossière des interactions noyaux-électrons.

□ VASP permet également de faire des calculs «spin-polarisé» ou «non spin-polarisé». Cette option permet de prendre en compte les propriétés magnétiques des surfaces métalliques. Dans le cadre de cette étude, des calculs «spin-polarisé» et «non spin-polarisé» ont été faits et ont montré qu'il y avait une faible différence. De plus Pd-Cu n'a pas de propriétés magnétiques, donc les calculs VASP ont été «non spin-polarisés».

□ Enfin, compte tenu de la périodicité du système (surface cristalline), l'utilisation des combinaisons linéaires d'ondes planes est l'option disponible sur VASP, puisque le programme fonctionne avec des «*slabs*». Comme mentionné plus haut les principales limitations de ce choix résident dans le nombre d'OP qui peut être très important pour représenter au mieux les fonctions d'ondes localisées.

□ L'énergie d'échange-corrélation choisie est de type GGA avec la fonctionnelle courante PW 91 de Perdew et Wang [Perdew & Fiolhais, 1992].

3B. 4 Calcul *ab initio* et électrocatalyse

Nous avons introduit les concepts généraux qui permettent de mieux appréhender la compréhension des modèles qui seront abordés. Comme nous l'avons signalé au chapitre

3 section B, les calculs *ab initio* ont connu un grand essor et ont permis d'approcher les problèmes d'électrocatalyse sous un autre angle, à savoir celui des interactions électroniques molécules-surface métallique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger.

On peut distinguer trois grands thèmes où les calculs *ab initio* ont été utilisés à des fins d'électrocatalyse :

- Propriétés de surface et corrélations avec l'énergie d'adsorption
- Adsorption de molécules sous contraintes (champs électrique ou/et présence d'eau)
- Réaction de transfert de charge et calcul de l'énergie de l'état de transition.

Pour chacun d'eux, une introduction sommaire sera présentée ainsi que quelques références.

3B. 4.1 Propriétés de surface et corrélations avec l'énergie d'adsorption

Nous avons insisté sur le rôle du catalyseur en matière d'électrocatalyse, à savoir, l'abaissement de la barrière d'énergie entre l'état de transition et les réactifs afin d'obtenir les produits (Cf. Figure 3A.13). Par conséquent, il serait intéressant de prévoir le comportement électrocatalytique à partir des propriétés du catalyseur (propriétés électroniques ou/et géométriques). Ce type d'approche a été le propos de beaucoup d'études sur la RRO. Un recensement de ces études est disponible à la page 53 de l'ouvrage de Kinoshita (Kinoshita, 1992a). Suite à ces travaux, des études sur les relations entre les propriétés électroniques des surfaces métalliques et les énergies d'adsorption de petites molécules ont été établies. Les travaux de Hammer et Nørskov [Hammer & Nørskov, 1995; Hammer & Nørskov, 2000] ont apporté une grande contribution sur ces aspects. Selon leur modèle, le centre de la bande d (ϵ_d) qui représente le centre de la bande d pondéré par la densité des états électroniques, le degré de remplissage de la bande d et la matrice de couplage des éléments sont les principaux

paramètres qui déterminent la force de couplage entre adsorbât et adsorbant (métal). Ils ont pu mettre en évidence une corrélation linéaire entre ϵ_d l'énergie d'adsorption de l'atome d'hydrogène [Pallassana, Neurock, Hansen, Hammer, & Nørskov, 1999]. Cette tendance a également été observée pour l'adsorption dissociative de H_2 et O_2 [Kitchin, Nørskov, Barteau, & Chen, 2004]. Nørskov et Hammer ont montré que ϵ_d est une propriété électronique qui est susceptible d'être modifiée en fonction des alliages formés. Les différentes valeurs de ϵ_d s'expliquent grâce au principe de conservation du remplissage de la bande d [Kitchin, Nørskov, Barteau, & Chen, 2004]. Sommairement, la conservation du remplissage de la bande d et les fluctuations de la largeur de la bande d en fonction des alliages ont une influence directe sur ϵ_d . A travers ce modèle, il serait donc possible de former l'alliage qui aurait les propriétés électroniques adéquates (en termes de ϵ_d en particulier) afin de maximiser ou minimiser l'adsorption d'une espèce à la surface d'un métal. Ce concept a été utilisé pour la RRO afin de montrer qu'un bon catalyseur pour la RRO devrait avoir une énergie d'adsorption d' O_2 moins forte que celle sur le Pt [V. Stamenkovic, Mun, B. S., Mayrhofer, K. J. J., Ross, P. N., Markovic, N. M., Rossmeisl, J., Greeley, J. & Nørskov, 2006]. Par suite, pour modifier l'énergie d'adsorption, il est nécessaire de changer les propriétés électroniques de la bande d en faisant plusieurs alliages afin d'obtenir la valeur de ϵ_d recherchée. Ce concept sera utilisé dans l'étude de l'énergie d'adsorption de O_2 et OH sur des alliages de Pd-Cu.

3B. 4.2 Adsorption de molécules sous contraintes (champs électrique ou/et présence d'eau)

En matière d'électrocatalyse, la polarisation de l'électrode et la présence d'eau au voisinage de celle-ci sont des paramètres qu'il faudrait considérer lors de l'adsorption. Généralement dans les programmes TFD, la polarisation de l'électrode est assurée par l'application d'un champ électrique à travers le modèle de surface métallique. La valeur

du champ électrique varie entre -0,7 et 0,7 eV. Comme il a été montré par exemple par les travaux de Koper [Koper & Van Santen, 1999], le champ électrique peut changer le site d'adsorption préférentiel. Dans cette étude un champ négatif favorise l'adsorption de type Hollow (trois liaisons Métal - Molécule), alors qu'un champ positif conduit à une adsorption préférentielle de type atop (une liaison Métal - Molécule). De la même façon, l'étude de l'effet du champ électrique sur l'adsorption des intermédiaires de la RRO a été étudié par les travaux de A. Pachenko [Pachenko, 2004]. Ils montrent notamment que le champ électrique influe sur les distances Pt-O et O-O. Dans notre étude ce paramètre n'a pas été pris en compte car la version de VASP utilisée VASP 4.4.5 ne le permettait. La nouvelle version 4.6 l'autorise et cet aspect sera mentionné dans les recommandations à la fin du document. Concernant la présence de l'eau, bien évidemment cet élément complique significativement les calculs. Généralement, des molécules d'eau sont rajoutées pour remplir les zones de vides entre deux « slabs » [Koper, Van Santen, & Neurock, 2003]. La présence d'eau déstabilise généralement l'adsorption à cause la formation d'un réseau de lien hydrogène entre les molécules d'eau. L'insertion des molécules d'eau dans cette étude n'a pas été prise en compte. Il pourrait cependant être envisagé de voir l'effet de l'insertion du solvant dans les résultats des calculs TFD dans une prochaine étude.

3B. 4.3 Réaction de transfert de charge et calcul de l'énergie de l'état de transition

L'idée que la réaction de transfert de charge était un processus adiabatique vient des travaux de Marcus [Marcus, 1965]. Succinctement, le réactif et le produit se trouve à des états énergétiques dont le profil évolue de façon parabolique tout au long du déroulement de la réaction. Il arrive un moment pour lequel l'énergie des produits et l'énergie des réactifs sont les mêmes et alors se produit le transfert de charge. Ce modèle, bien expliqué dans l'ouvrage de Bockris [J.O'M. Bockris, 1974] considère la liaison $H^+ - H_2O$ comme étant la coordonnée de réaction.

C'est-à-dire le paramètre qui permet de tracer l'évolution de la réaction, comme l'illustre la Figure 3B.4.

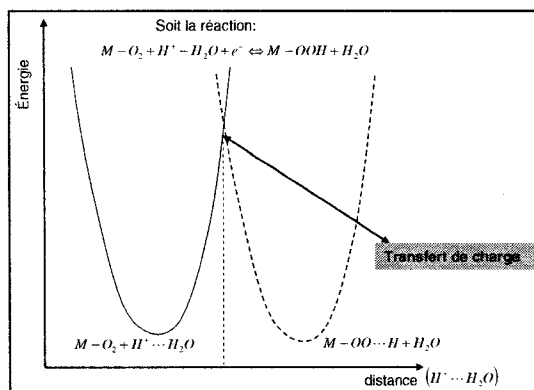


Figure 3B. 4 Courbe d'énergie pour une réaction de transfert de charge

Cette approche a été beaucoup étudiée par les travaux d'Anderson [Anderson & Albu, 1999; Anderson & Stamenkovic, 2005] dont la contribution pour la RRO est très importante.

Enfin, il est à signaler que les calculs *ab initio* ont également permis de calculer le potentiel réversible des réactions intermédiaires de la RRO [Anderson & Albu, 1999; Anderson & Albu, 2000]. Par ailleurs une approche par « cluster » a mis en évidence les origines de la surtension de la RRO. Les travaux de Nørskov [Nørskov et al., 2004] ont montré que la stabilisation de l'adsorption de l'oxygène à potentiel élevé réduisait les chances de transfert de charges protoniques et électroniques. *A contrario* en diminuant le potentiel, les mécanismes de transfert de charges se produisent, ce qui entraîne le début de la RRO et traduit le phénomène de surtension. Cet aspect n'a pas été étudié dans cette thèse.

CHAPITRE 4 - TECHNIQUES ET MÉTHODES

Section A : Approche expérimentale

Dans ce chapitre, les bases théoriques et la démarche expérimentale dans l'obtention des résultats sont présentées. Le chapitre est scindé en deux sections, l'une étant axée sur la démarche expérimentale qui explique la préparation des échantillons, l'analyse micro structurale et électrochimique et l'autre section qui porte sur la description des modèles pour les calculs TFD. Dans cette section, les choix des paramètres sont justifiés ainsi que la démarche employée dans l'explication des résultats.

4A. 2 Préparation des échantillons

Préparation des couches minces : Pulvérisation magnétron

La pulvérisation, connue aussi sous le nom de pulvérisation cathodique est une technique de dépôt classique qui fût souvent utilisée dans la technologie des circuits imprimés. La technique est basée sur le bombardement d'une cible métallique en basse pression et le gaz métallique formé se condense sur le substrat sur lequel le dépôt est requis comme indiqué à la Figure 4A.1.

4A. 2.1 Principe général

Le métal à déposer est placé dans une chambre qui sera gardée sous vide. Ce matériau, appelé cible constituera la cathode sur lequel le bombardement ionique se produira. Cette électrode est portée à une tension négative de quelques kV typiquement entre 3 et 5 kV. En fonction du type de pulvérisation souhaitée (co déposition ou mono déposition), une anode sur laquelle est placée le substrat est positionnée en face des

cibles. La chambre est ensuite remplie avec un gaz inerte (Ar) en maintenant une pression relativement basse 26 mtorr (0,035 mbar). Quand la pression désirée est atteinte, la décharge est appliquée entre l'anode et la cathode ce qui crée une ionisation des atomes d'argon. Ce phénomène est caractérisé par un gaz « fluorescent » entre les deux électrodes. Dès lors, les particules positives issues de la ionisation du gaz sont attirées sur la cathode où se situe la cible. Par condensation une couche de dépôt se forme dans toute la chambre et donc également sur le substrat à l'anode.

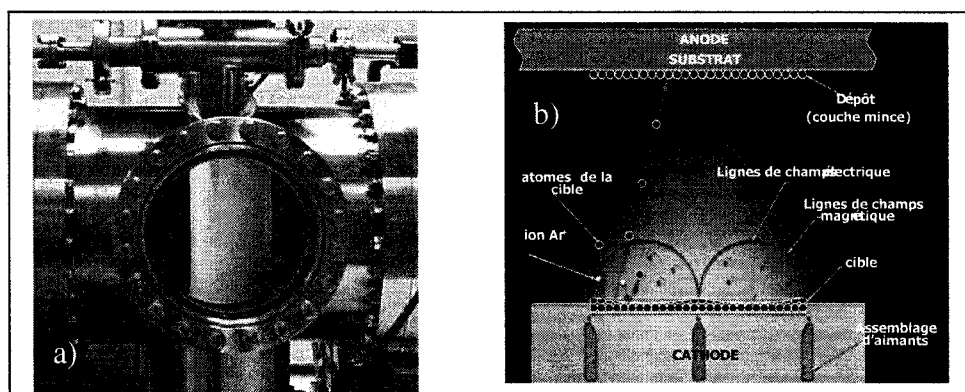


Figure 4A. 1 Représentation de la pulvérisation RF a) photographie, b) schéma explicatif

Enfin, la pulvérisation magnétron se différencie de la simple pulvérisation cathodique par l'ajout d'un champ magnétique dont les lignes de champs sont perpendiculaires au champ électrique. Par conséquent, les électrons proches de la cible effectuent un mouvement hélicoïdal, ce qui accentue le nombre de collisions entre les électrons et les atomes d'argon. Le taux de dépôt se trouve alors plus important et la qualité du dépôt devient meilleure. A la Figure 4A.2 est présentée une image par microscopie électronique à balayage d'un dépôt par pulvérisation.

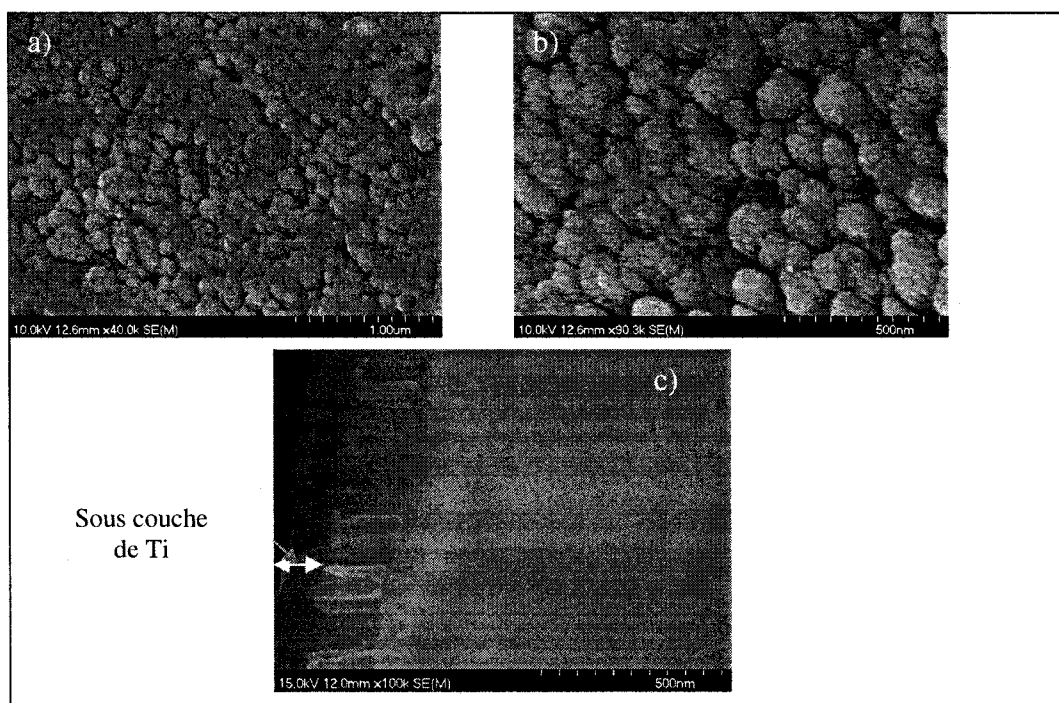


Figure 4A. 2 Images d'un dépôt par pulvérisation

- a) Image au MEB à un grossissement de 40k
- b) Image au MEB à un grossissement de 90k
- c) Image surface transversale au MEB à un grossissement de 70k

Les caractéristiques d'un dépôt peuvent se distinguer en deux catégories : i) la composition et ii) l'épaisseur du dépôt.

4A. 2.2 Composition du dépôt

Il a été expliqué en début de cette section qu'il est possible de faire une co ou une mono déposition. La composition de la couche mince est fonction de la puissance appliquée sur chacune des cibles pulvérisées. Dans le cas de cette étude sur des alliages de Pd-Cu, la composition est ajustée en changeant la puissance sur les cibles de Pd et de Cu.

La Figure 4A.3 illustre comment la puissance sur la cible en cuivre influe sur la concentration en Cu. La composition a été estimée par spectroscopie des rayons X, technique que nous développerons dans la suite de ce chapitre.

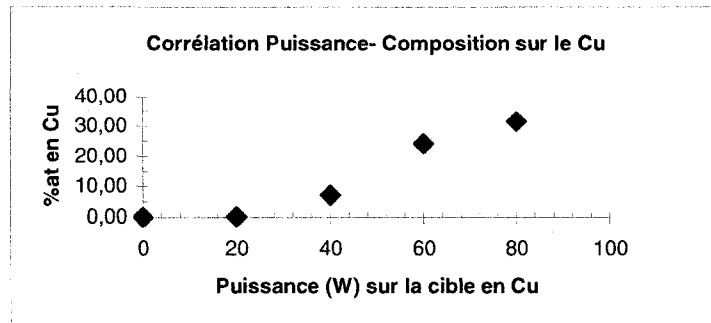


Figure 4A. 3 Effet sur la composition atomique en Cu de la couche mince en fonction de l'augmentation de la puissance sur la cible de Cu. (la puissance sur la cible en Pd a été gardée constante à 80W)

La Figure 4A.3 montre distinctement que l'augmentation de la puissance entraîne une composition en Cu plus riche. Cet accroissement dans la concentration en Cu avec la puissance s'explique par le flux d'ions qui arrive sur la cible de Cu. En fonction de la puissance, et par conséquent, de la différence de potentiel entre la cathode (la cible de Cu) et l'anode (le substrat), le flux d'ions d'argon s'exprime par :

$$J_{Ar^+} \propto \sqrt{\frac{1}{m_{Ar^+}}} \times \frac{V^{1,5}}{d^2} \quad \text{Éq. 4. 1}$$

avec d étant la distance entre l'anode et la cathode

A travers cette expression, il s'en suit que le taux de dépôt devient plus grand quand la puissance sur la cible en Cu croît et par conséquent, la composition de la couche mince dans ce matériau augmente également.

4A. 2.3 Épaisseur du dépôt

L'épaisseur du dépôt est bien évidemment directement reliée au taux de dépôt et à la durée de dépôt. Par conséquent, pour une même durée de dépôt, et une augmentation du taux de dépôt (augmentation de la pression du gaz ou de la puissance sur une cible), il se formera une couche plus épaisse de dépôt. L'effet de l'augmentation de la pression est néanmoins quelque peu ambivalent. En effet, l'augmentation de la pression du gaz conduit à plus d'interactions entre les électrons et les atomes du gaz. Par conséquent, le nombre de chocs entre ces ions et la cible devient plus important, ce qui devrait conduire à un taux de dépôt plus élevé. Mais, à cause de cette pression plus élevée, les atomes éjectés de la cible ont tendance à diffuser dans la chambre et pour certains, à ne pas atteindre le substrat. Donc, même si l'augmentation de pression favorise les chocs entre les ions et la cible, les impuretés amenées par une pression plus élevée ralentissent le taux de dépôt. Dans cette étude, la pression de l'argon a été fixée à 26 mtorr. Bien que relativement faible, le nombre de chocs électrons-gaz est maximisé en utilisant un magnétron pour chaque cible. Enfin, dans le but de conserver la même épaisseur pour tous les échantillons, la puissance totale appliquée aux cibles de Pd et de Cu a été fixée à 130 W. Cette valeur conduit à une épaisseur de couche mince de 1 μm . Au Tableau 4A.1, les paramètres de dépôt sont résumés.

Tableau 4A. 1: Paramètres expérimentaux des dépôts des échantillons étudiés

Pression Ar (mtorr)	Durée de dépôt (min)	Puissance Pd (W)	Puissance Cu (W)
26	90	130	0
26	90	120	10
26	90	110	20
26	90	100	30
26	90	90	40
26	90	80	50

Les dépôts ont été effectués sur des substrats de carbone vitreux et des morceaux de silicium monocristallin. Dans le cas des échantillons sur le carbone vitreux, un traitement de surface a dû être fait pour une meilleure adhésion du dépôt avec le substrat. Ce traitement de surface consiste en une phase de polissage pour laquelle une solution d'alumine dont le diamètre des particules vaut $0.05\ \mu\text{m}$ permet un fini miroir à la surface du carbone vitreux (GC^{*}). De plus les supports GC ont par la suite subi plusieurs lavages successivement à l'eau, l'isopropanol et l'acétone et pour finir avec une solution du nom d'Opticlear pour enlever les éventuelles traces de matières organiques. Enfin, un pré dépôt de titane a été d'abord appliqué afin de solidifier l'adhésion du dépôt. Le titane et le chrome sont notamment connus pour leurs propriétés adhésives. Enfin, pour finir, il faut savoir qu'il existe d'autres méthodes de formation de couches minces par voie physique, en particulier l'e-beam qui consiste vaporiser un métal inséré dans un creuset et par condensation sur un substrat se forme une couche mince. Néanmoins dans le cadre de cette étude cette technique n'est pas adéquate car il est difficile de contrôler la composition de couches minces poly atomiques d'une part, et le dépôt est plus uniforme par pulvérisation d'autre part. Pour de plus amples détails sur les dépôts et les techniques existantes, il est conseillé de se référer aux ouvrages suivants [Oechsner & Etzkorn, 1984;,. Smith, 1995].

4A. 3 Analyse électrochimique

Nous avons indiqué que l'identification des paramètres électrochimiques affectant significativement la RRO faisaient partie des objectifs de cette étude. Les paramètres électrochimiques qui ont été choisis sont : i) la surface électrochimique active, ii) la pente de Tafel, iii) la densité de courant d'échange, iv) le courant cinétique et v) l'énergie d'activation. Les sections suivantes sont consacrées aux méthodes expérimentales qui permettent d'obtenir les paramètres précédemment cités.

^{*} GC pour Glassy Carbone en anglais

4A. 3.1 Surface électrochimique active (Voltammétrie cyclique)

La surface électrochimique active se distingue de la surface géométrique à cause de la distribution spatiale des particules qui sont les sites actifs de la réaction. De plus, elle est directement reliée aux échanges de transferts de charges entre l'électrode étudiée et l'électrolyte. Elle représente une bonne mesure de la surface active de l'électrode. Mais tout d'abord, rappelons comment une cellule électrochimique est constituée.

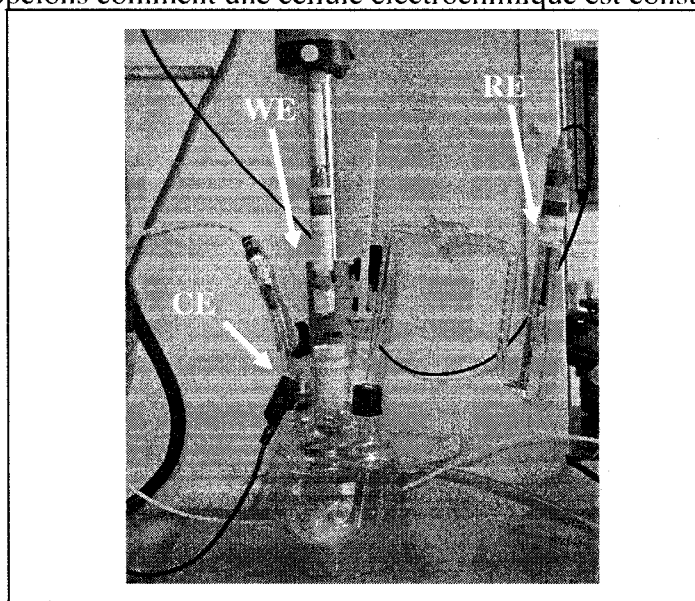


Figure 4A. 4 Photo d'une cellule électrochimique trois-entrées

Une cellule électrochimique classique est représentée à la Figure 4A.4. Elle comporte cinq entrées. Une entrée permet l'insertion d'un thermomètre dans l'électrolyte support. Une autre entrée a pour but de saturer l'électrolyte en gaz inter ou en gaz réactif. Une entrée sert à y mettre l'électrode de travail (WE^*). Cette électrode est celle qui sera étudiée. Une autre entrée permet l'insertion de l'électrode de référence (RE^{**}), par l'intermédiaire d'un pont de Luggin. Ce type d'électrode est caractérisé par sa courbe $j - E$. Cette courbe représente les propriétés d'une électrode idéale non polarisable, de sorte

* WE : Working Electrode

** RE: Reference Electrode

que son potentiel change peu avec les variations de courant, comme indiqué à la Figure 4A.5. Cette caractéristique est essentielle pour les RE. Dans cette étude l'électrode de référence choisie est l'électrode au calomel SCE*. La nomenclature de cette électrode s'écrit comme suit :

Pt,Hg, Hg₂Cl₂|Cl⁻.

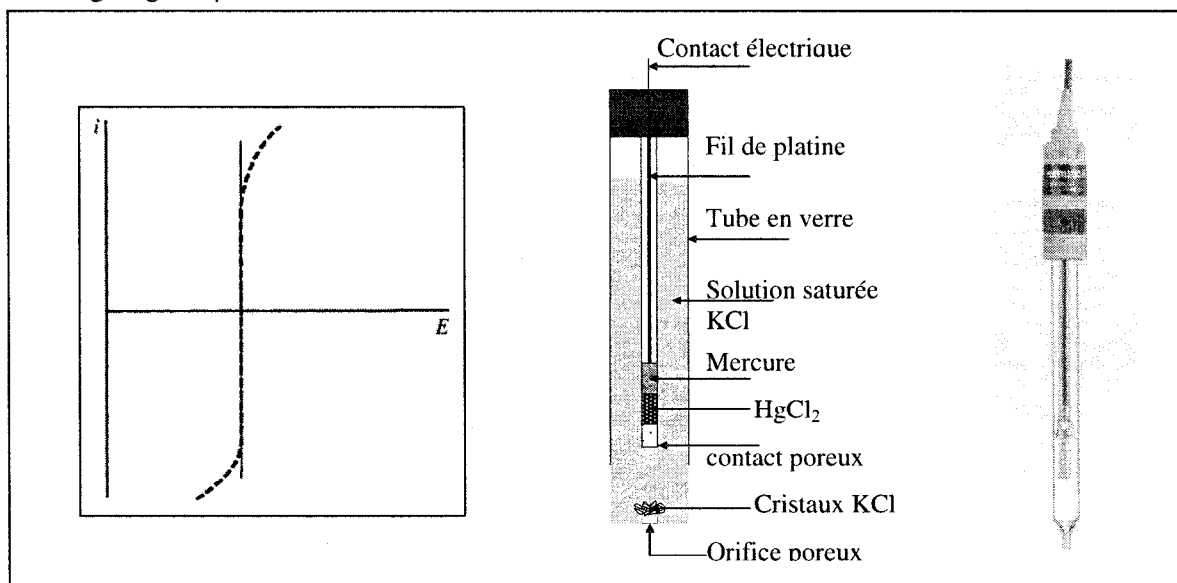


Figure 4A. 5 Propriétés d'une électrode de référence (Électrode de référence SCE)

L'utilité de cette électrode réside dans le fait que son potentiel dépend uniquement de la concentration en chlorure. Son potentiel par rapport à l'électrode standard à hydrogène vaut 0,241V.

Une autre entrée est nécessaire pour la contre-électrode (CE**) ou électrode auxiliaire. Cette électrode est une grille de platine de surface géométrique plus grande que celle de WE. Elle permet d'assurer le passage du courant traversant WE sans passer par RE. Ainsi RE n'est pas altérée par une polarisation de sorte que la portion de circuit comprise entre RE et WE a une très faible contribution à la chute ohmique causée par la

* SCE : saturated calomel electrode

** CE : Counter Electrode

résistance du milieu électrolytique. Enfin, la dernière entrée est utile pour l'arrivée des gaz et saturée la solution en gaz inerte (N_2) ou en oxygène (O_2).

Le calcul de la surface électrochimique est basé sur des principes liés aux courants non-faradiques qui traversent une interface électrode-électrolyte. Quand une forme oxydée (réduite) subit une réaction de réduction (d'oxydation) pour se trouver sous sa forme réduite (oxydée), le nombre de charges nécessaires à cette transformation suit la loi de Faraday, ce courant est donc faradique.

$$\text{Soit } \text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red} \quad \text{Loi de Faraday } Nb_{mol_{ox}} = \frac{Q}{nF}$$

Cependant, dans certaines situations le courant peut être non faradique. A l'interface électrode-électrolyte, les potentiels de Galvani créent une différence de potentiel dont la répartition des charges est affectée par ce transfert d'électrons. Dans ce cas, le courant ne contribue pas à une transformation d'espèces mais à une redistribution des charges à l'interface. Le courant est appelé non-faradique. Pour observer un courant non-faradique, il faut que l'électrode soit située dans une plage de potentiel où elle est idéalement polarisable. Dans cette zone, la redistribution des charges à travers la première et la deuxième couche d'Helmholtz sont perceptibles.

Les courbes permettant de déduire la valeur de la surface électrochimie sont obtenues en utilisant la voltammétrie cyclique. En imposant un signal triangulaire et cyclique comme illustré à la Figure 4A.6. La mesure des variations du courant en fonction du potentiel sera analysée pour déduire la surface active comme il sera expliqué plus loin dans le document. L'allure de la courbe E-I obtenue est une signature univoque de l'état de l'interface électrode-électrolyte.

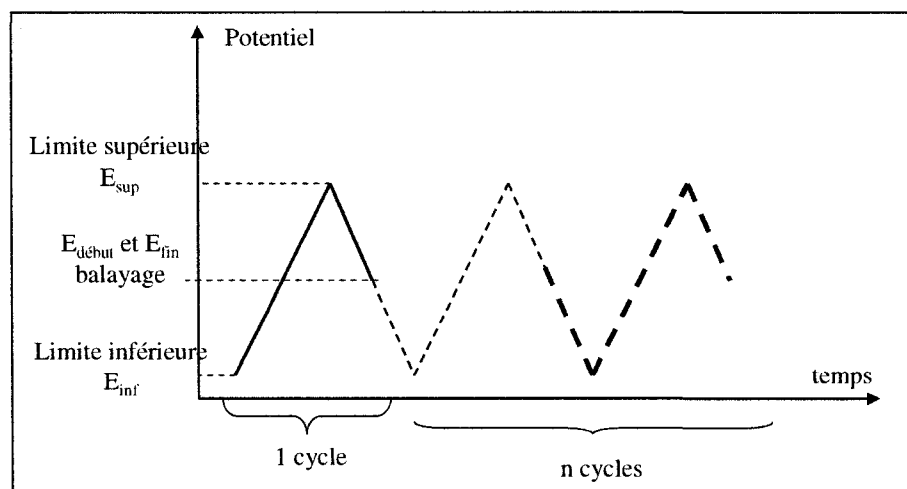


Figure 4A. 6 Schéma du signal en tension imposé à l'électrode pour une expérience de voltammétrie cyclique

Pour chaque électrode, il faut déterminer la plage en potentiel où WE se comporte comme une électrode idéalement polarisable (EIP). Cette zone est délimitée en milieu acide par la génération d'oxygène à environ 1,23V *vs.* RHE* et la génération d'hydrogène à environ 0 V *vs.* RHE. De plus, puisque cette courbe est une représentation de l'état du milieu, cette technique servira également à évaluer la propreté de l'ensemble cellule-électrolyte. Nous avons insisté dans le premier chapitre sur la difficulté d'étudier la RRO à cause des impuretés qui pourraient influencer la cinétique de la réaction étudiée. Par conséquent, en plus de calculer la surface électrochimique, la voltammétrie cycle en utilisant une feuille de Pt comme électrode permettra de sonder la propreté du système. Quand le voltammogramme sera cohérent avec ceux existants dans la littérature le système sera jugé propre et prêt pour effectuer l'étude de WE. Le voltammogramme de référence sera celui représenté à la Figure 4A13. Dans l'Annexe 1,

* RHE : reference hydrogen electrode

il est résumé les méthodes utilisées pour nettoyer la cellule et l'électrode de Pt avant de procéder aux analyses.

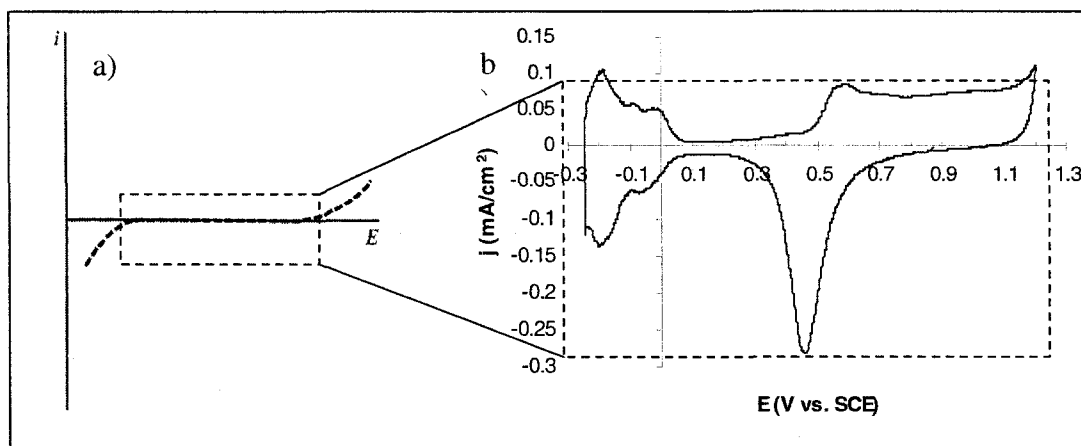


Figure 4A. 7 Utilisation de l'électrode de Pt comme WE dans sa configuration EIP

- a) Représentation du comportement j - E d'une électrode EIP
- b) Voltammogramme du Pt comme WE dans HClO_4 0.1M sous atmosphère d'azote à 25°C (vitesse de balayage 20 mV/s)

Dans les expériences de voltammétrie cyclique, outre les valeurs qui délimitent la fenêtre de potentiel d'analyse, il existe un autre paramètre important qui est la vitesse de balayage. Définie en mV/s, elle représente l'incrément en tension pour chaque seconde. Son effet sur le courant observé peut être déduit par les considérations suivantes. Rappelons que l'interface électrode-électrolyte peut être schématisée par un condensateur plan pour lesquelles des charges opposées se font face et sont distantes de 3 Å (épaisseur de la double couche d'Helmholtz) [Bockris, 1974]. Donc les formules relatives aux condensateurs plans sont applicables :

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{dQ}{dt} \\
 Q &= C \cdot V \text{ et } V = V_o \pm \beta \cdot t \\
 \Rightarrow I &= \frac{d(C \cdot (V_o \pm \beta \cdot t))}{dt} \text{ avec } \beta \text{ étant la vitesse de balayage} \\
 \Rightarrow I &= C \cdot \beta
 \end{aligned}$$

Donc, une augmentation de la vitesse de balayage donnera de plus importantes valeurs de courant. Néanmoins cette démonstration n'est valable que si les réactions d'électrodes sont très rapides par rapport à la vitesse de balayage. Si la réaction d'électrode est dépendante de la diffusion des réactifs à l'électrode, alors :

$$I \propto \sqrt{\beta} \cdot [\text{Réactif}] \cdot \sqrt{D} \quad \text{Éq. 4. 2 [Hamann \& Vieslstick, 1998]}$$

Pour s'assurer de la propreté du système il est souhaitable d'utiliser de faibles valeurs de vitesse de balayage car ainsi les réactions se rapprochent d'un processus réversible. Dans le cas de cette thèse, le test de la propreté du système était assuré en prenant le voltammogramme de l'électrolyte support en milieu inerte avec du Pt comme WE avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. La courbe obtenue est comparée avec celle présentée à la Figure 4A.8 pour s'assurer de la propreté du milieu.

Il est admis que le voltammogramme du Pt en milieu acide sous atmosphère inerte comporte trois zones [Bard, 2001] comme indiqué à la Figure 4A.8.

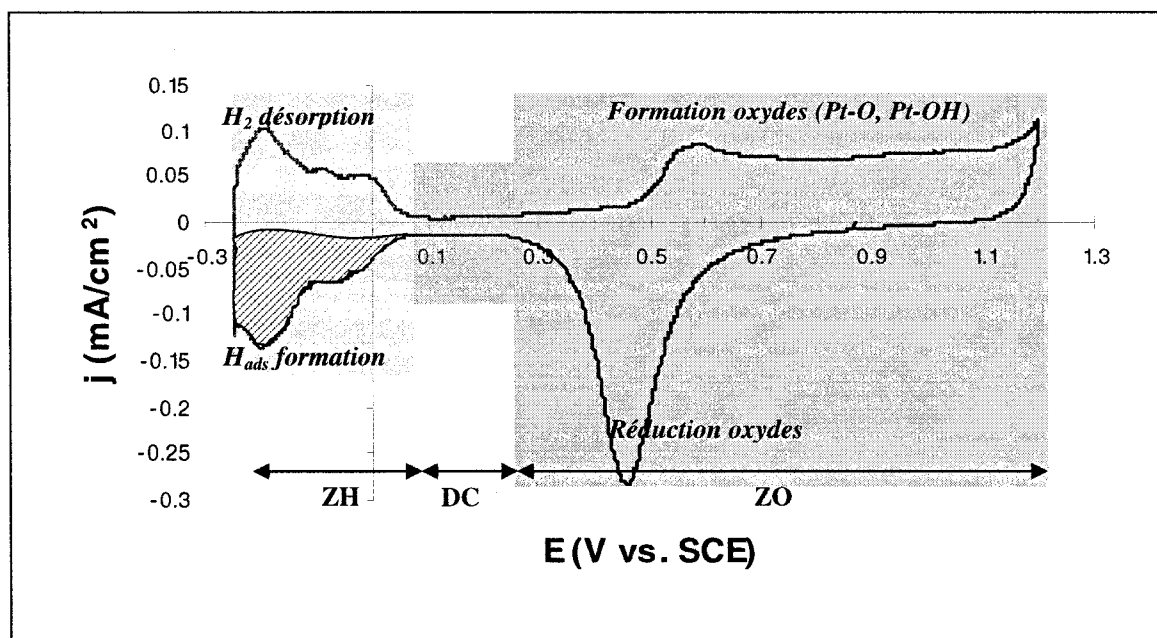


Figure 4A. 8 Identification des trois régions d'un voltammogramme de Platine en milieu acide (HClO_4 0.1M)

La zone ZH qui s'étend de -0.25 V à 0 V vs. SCE est la zone hydrogène. Elle correspond à l'adsorption d'hydrogène ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$) dans la zone de courant cathodique et la désorption d'hydrogène dans la zone de courant anodique. La zone ZO est la zone oxygène qui correspond à l'adsorption et la désorption des oxydes sur WE ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$). Entre ces deux zones se trouvent la zone DC pour double couche dans laquelle le courant correspond au courant capacitif de la double couche.

Dans le cas du Platine, cette courbe est très importante car elle permet de déterminer la surface active de l'électrode de Pt. En effet sur le Pt polycristallin, il a été montré que $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [Conway & Sharp, 1978; Watanabe & Motoo, 1986] ou $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [Ticianelli & Srinivasan, 1988] est la charge nécessaire pour recouvrir 1 cm^2 de Pt avec une mono couche d'hydrogène. Par conséquent, en calculant la charge d'hydrogène adsorbé sur le platine (zone hachurée sur la Figure 4A.8), il est possible de déduire la surface électrochimique active de Pt.

$$S_{act.}(cm^2) = \frac{\int IdE}{\beta \times 210} \cdot 10^6 \quad \text{Éq. 4. 3}$$

où β est la vitesse de balayage (mV/sec)

Cependant dans cette thèse, WE est une électrode dans laquelle le matériau principal est le Pd. Or, le Pd est connu pour ses propriétés d'absorption de l'hydrogène [Campesi & Cuevas, 2008; Kumar & Ramaprabhu, 2007; Langhammer & Clemens, 2007; Rather & Nahm, 2007; Yamauchi & Takata, 2008]. Donc, si la fenêtre de potentiel d'analyse couvre la zone ZH, les propriétés électrochimiques seront celles de PdH et non celles de Pd. Par conséquent, une autre méthode a été utilisée. Cette méthode est basée sur la charge nécessaire pour couvrir la surface de Pd avec une monocouche d'oxydes [Correia, & Avaca, 1997]. Tout comme la monocouche d'hydrogène sur le Pt, il a été mesuré qu'une monocouche d'oxydes sur 1 cm² de Pd polycristallin nécessite 405 µC [Pattabiraman, 1997].

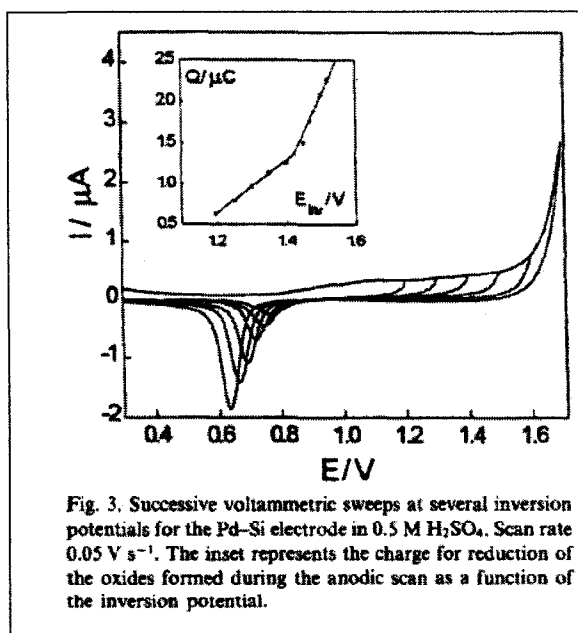


Figure 4A. 9 Voltammogrammes de Pd en milieu acide dans différentes fenêtres de potentiel. (Tiré [Correia, & Avaca, 1997].)

Afin de savoir quand la surface de Pd est recouverte d'une monocouche d'oxydes, plusieurs voltammogrammes ont été enregistrés en augmentant progressivement la limite anodique de la fenêtre d'analyse. Pour chaque voltammogramme, la charge de la zone d'adsorption des oxydes était tracée en fonction du potentiel cathodique de la fenêtre d'analyse, comme on peut le voir dans l'encadré de la Figure 4A.9. Cette courbe fait apparaître deux droites de pentes différentes. Cette différence de pente traduit un changement du mode d'adsorption. La charge au point d'intersection est celle qui est nécessaire pour la formation d'une monocouche d'oxydes.

La surface active se calcule alors par :

$$S_{act.} (cm^2) = \frac{Q_{monocouche}}{405} \cdot 10^6 \quad \text{Éq. 4. 4}$$

4A. 3.2 Paramètres cinétiques (Potentiodynamique)

Electrode à disque tournante (EDT)

En milieu oxygéné, l'étude de la cinétique de RRO a été menée par des expériences de potentiodynamique. Il s'agit de faire varier le potentiel graduellement dans une fenêtre de tension définie. La fenêtre choisie est $[0 \text{ V vs. } U_{\text{co}} - 0,2 \text{ V vs. SCE}]$. Cette fenêtre permet l'observation toutes les zones caractéristiques de la RRO. De plus, commencer le balayage à $0 \text{ V vs. } U_{\text{co}}$ ce qui correspond à commencer l'étude de la réaction au potentiel d'abandon permet d'éviter les risques d'oxydation du Cu si l'analyse se fait à un potentiel de départ fixé à environ $0,7 \text{ V vs. SCE}$.

Nous avons signalé au premier chapitre que la RRO est une réaction limitée par le transport de masse. Par conséquent pour contrôler la diffusion, les expériences liées sur la RRO utilisent la technique dite de l'électrode à disque tournante (EDT). Cette technique présente l'avantage de maîtriser la vitesse de rotation de WE et par conséquent la diffusion des espèces jusqu'à WE. Une représentation de l'effet de la convection et une photographie de l'électrode utilisée sont présentées à la Figure 4A.10.

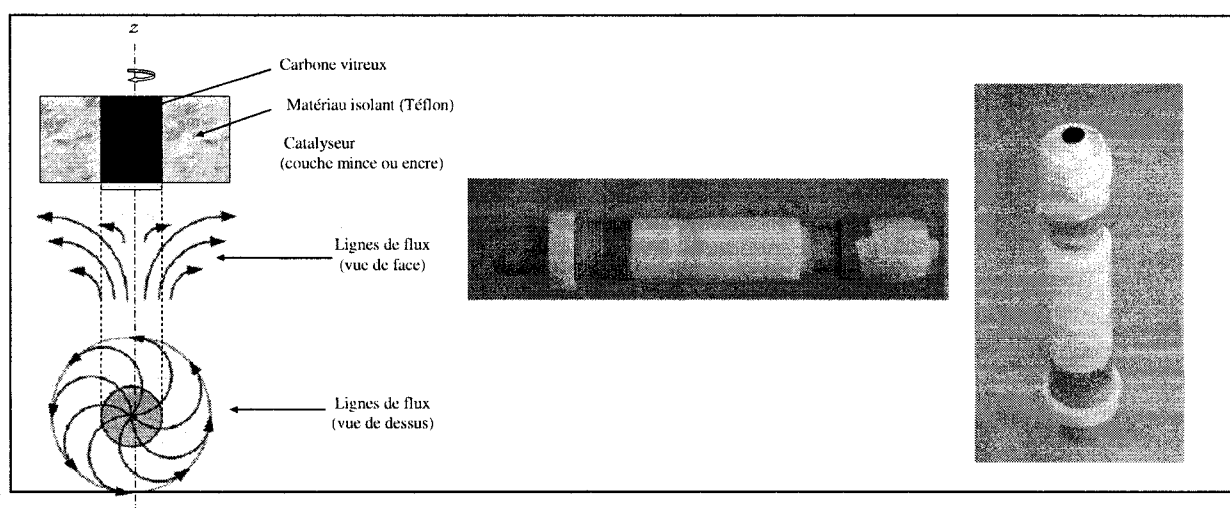


Figure 4A. 10 Représentation des lignes de flux d'une EDT

Nous verrons dans la suite de cette section que cette méthode est également d'une grande utilité pour déterminer le nombre d'électrons échangés en utilisant l'équation de Levich.

Traitement d'une courbe de polarisation de RRO

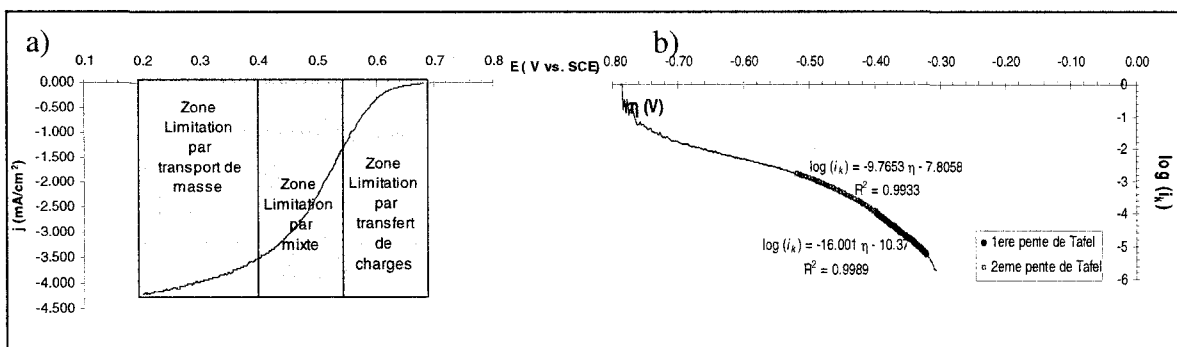


Figure 4A.11 Courbes de traitement de la polarisation d'une électrode (Pt/C 10%) en milieu HClO_4 0,1M.

a) Paramètres de courbe de polarisation :

- vitesse de balayage 5mV/s
- température : 22 °C
- vitesse de rotation (1000 rpm^{*})

b) Courbe $\log(i_k)$ vs. η (explications de i_k dans le texte)

La courbe de polarisation d'une RRO a pour allure la Figure 4A.11. On y voit distinctement trois parties. Elles correspondent aux trois zones où la cinétique de la RRO est limitée par trois phénomènes différents. De 0,7 V à 0,55 V, le transfert de charges à l'interface électrode-électrolyte est relativement lente comparativement à la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'électrode. Par conséquent, la cinétique globale de la RRO sera contrôlée par la vitesse du transfert de charge. De 0,4 V à 0,2 V, c'est le processus inverse qui se produit, la vitesse de diffusion de l'oxygène est particulièrement lente donc, la vitesse de la RRO sera affectée par le transport de masse. Entre ces deux zones

* rpm : vitesse de rotation en tour par minute en anglais rpm (round per minute)

se trouvent la région dite mixte car les deux limitations (transfert de charges et transport de masse) contribuent à la cinétique de la RRO.

Il a été montré que la relation de B-V menant aux valeurs de pente de Tafel et de densité de courant d'échange n'est valable que dans l'approximation que la réaction n'est pas limitée par le transport de masse. C'est la raison pour laquelle, les calculs de la pente de Tafel seront limités à la région où la cinétique de la RRO est contrôlée par le transfert de charge. Bien que très petit, le courant observé dans la région 0,7 V – 0,55 V contient une contribution du courant limite. Pour corriger cet apport, on calcule le courant cinétique en considérant que le courant total s'écrit sous la forme suivante connue sous le nom d'équation de Kouteky-Levich [Bard, 2001; Miomandre, Sadki, Audebert, & Méallet-Renault, 2005] .

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad \text{Éq. 4. 5 [Stamenkovic, & Markovic, 2002]}$$

$$\Rightarrow i_k = \frac{i_L \cdot i}{i_L - i} \quad \text{Éq. 4. 6}$$

Enfin, la surtension $\eta = E - E^{eq}$ est calculée à partir de l'équation de Nernst pour trouver la valeur du potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O à 22 °C. La courbe $\log(i_k)$ vs. η est représentée à la Figure 4A.11b à partir de cette courbe, il est possible de déterminer la pente de Tafel et le courant d'échange. Sur la Figure 4A.11b, il apparaît clairement deux pentes, l'une entre 0,2 V et 0,4 V et l'autre entre 0,4 V et 0,55 V, elles correspondent aux pentes de Tafel à faible densité de courant et grande densité de courant respectivement. Comme ces droites ont pour forme $\log(i_k) = A \cdot \eta + B$, il s'ensuit que :

La pente de Tafel b (mV/dec) vaut $b = -\frac{1000}{A}$ et la densité de courant d'échange j_o

(mA/cm²) vaut $j_o = \frac{1000}{S_{geom}} \times 10^{-B}$.

Dans le cas de la Figure 4A.11b nous avons les résultats indiqués dans le Tableau 4A.2.

Tableau 4A. 2: Résultats du traitement d'une courbe de polarisation

	Pente de Tafel (mV/dec)	Densité de courant d'échange (mA/cm ²)
Faibles densités de courant	-62,5	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Grandes densités de courant	-102,4	$8,1 \cdot 10^{-5}$

Nous avons indiqué au début de cette section que l'intérêt d'utiliser l'EDT était de pouvoir contrôler la diffusion. De plus, nous avons aussi démontré au Chapitre 3 que l'expression du courant limite de diffusion était directement fonction de l'inverse de l'épaisseur de la couche de diffusion (Cf. Éq. 3.18).

Or, en connaissant les vitesses radiales et orthogonales de l'écoulement qui peuvent être déduites par les équations de Navier-Stokes, il est possible de trouver l'expression du flux qui arrive à la surface de l'électrode (Miomandre, Sadki, Audebert, & Méallet-Renault, 2005). Par suite on déduit l'épaisseur de la couche de diffusion qui s'écrit par :

$$\delta = 0,2 \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \cdot \omega^{-1/2} \quad \text{Éq. 4. 7 [Coutanceau & Lamy, 2000]}$$

avec ν : le coefficient de viscosité cinématique de l'électrolyte

D : le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte

ω : la vitesse de rotation de l'EDT en rpm

En remplaçant l'épaisseur de la couche limite de diffusion par son expression, le courant limite devient :

$$i_L = 0,2 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \cdot \omega^{-1/2} \cdot [Ox]_b = B \cdot [Ox]_b \cdot \omega^{-1/2} \quad \text{Éq. 4. 8}$$

Cette expression est appelée équation de Levich et on voit que le courant limite est directement proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. B est une constante (constante de Levich) qui permet d'estimer n , le nombre d'électrons échangés. C'est ce que montre la Figure 4A.12a et 4.A12b.

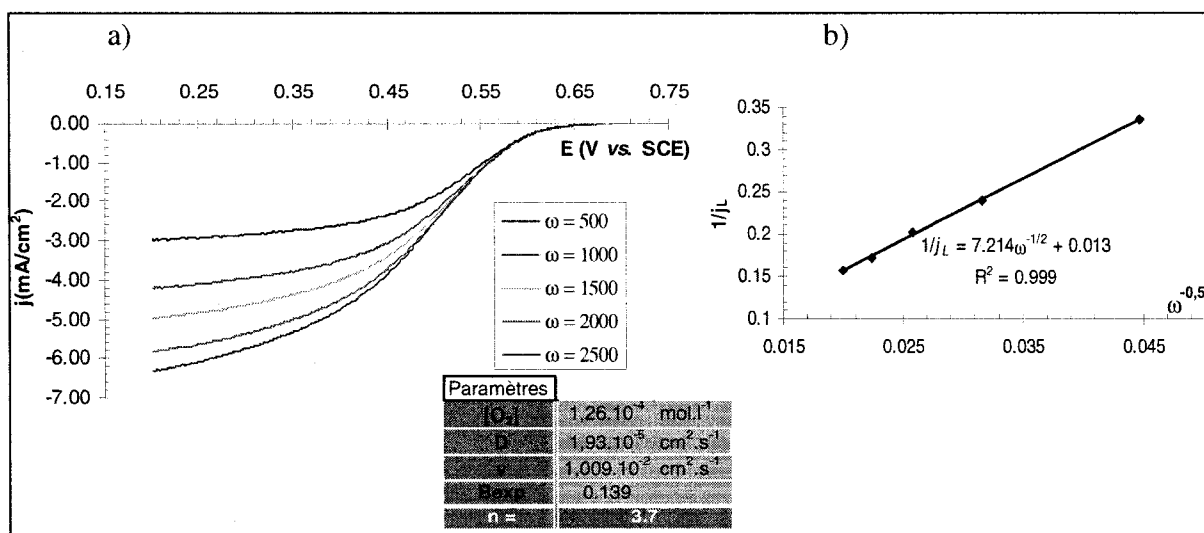


Figure 4A. 12 Analyse de Levich

a) Effet de l'augmentation de la vitesse de rotation sur les courbes de polarisation

b) Courbe de Levich

Le dernier paramètre à évaluer est l'énergie d'activation.

Arrhenius a découvert que la constante cinétique varie avec la température selon l'expression suivante :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Éq. 4. 9}$$

avec : A étant une constante appelée pré facteur (ou facteur de fréquence). Il caractérise le nombre de fois où la barrière d'activation a pu être franchie.

E_A est l'énergie d'activation

Or la densité de courant d'échange exprimée au Chapitre 3 est proportionnelle à la constante cinétique [Bard, 2001]. Donc il existe une relation entre le courant cinétique et la constante cinétique qui peut s'écrire comme suit :

$$\frac{\partial \log(i_k)}{\partial (1/T)} = \frac{E_A}{\ln(10) \cdot RT} \quad \text{Éq. 4. 10}$$

Les courbes de polarisations de l'électrode en Pt à différentes températures montrent bien l'amélioration de la cinétique. Puisque les courbes de RRO vont dans le sens cathodique quand la température augmente.

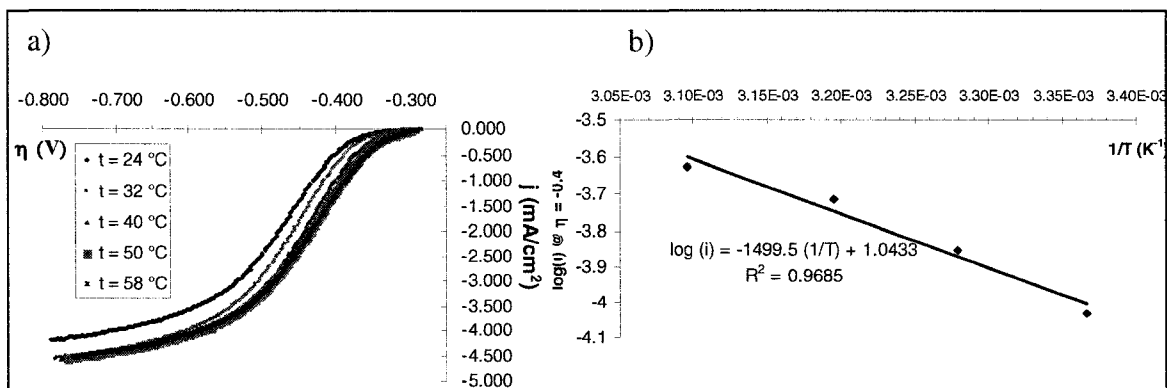


Figure 4A. 13 a) Effet de la température sur l'électrocatalyse de la RRO b) Courbe d'Arrhenius (Électrode de Pt/C 10% wt).

Ainsi en traçant $\log(i)$ en fonction de $1/T$ à une surtension donnée, la pente de cette droite donne accès à la valeur de l'énergie d'activation. Dans le cas qui est présenté à la Figure 4A.13, la surtension choisie était de -0,4V de façon à pouvoir comparer avec les données dans la littérature. Le calcul donne une énergie d'activation de 28,7 kJ/mol. Cette valeur est très cohérente avec ce que l'on peut trouver dans d'autres études [Kinoshita, 1992; Paulus & Stamenkovic., 2002].

4A. 4 Analyses de surface

Les interactions rayonnements matières sont à la base des analyses de surfaces. Les phénomènes physiques que ces collisions génèrent sont analysés et en les interprétant, il est possible d'en tirer des informations sur l'état de surface. Il est donc important de rappeler les événements qui se produisent à la surface d'un matériau quand il est soumis à un bombardement de particules (e^- ou $h\nu$).

4A. 4.1 Interactions électrons-matière

Lors d'une collision entre un flux d'électrons et la matière, il se produit une diffusion dite élastique ou inélastique des électrons. La diffusion élastique est caractérisée par une diffusion sans perte d'énergie mais avec un changement de trajectoire, tandis que la diffusion inélastique se différencie par le fait qu'elle perd de l'énergie et que sa trajectoire peut ou pas être modifiée. La Figure 4A.14 suivante schématise les différents phénomènes discutés ci-dessus.

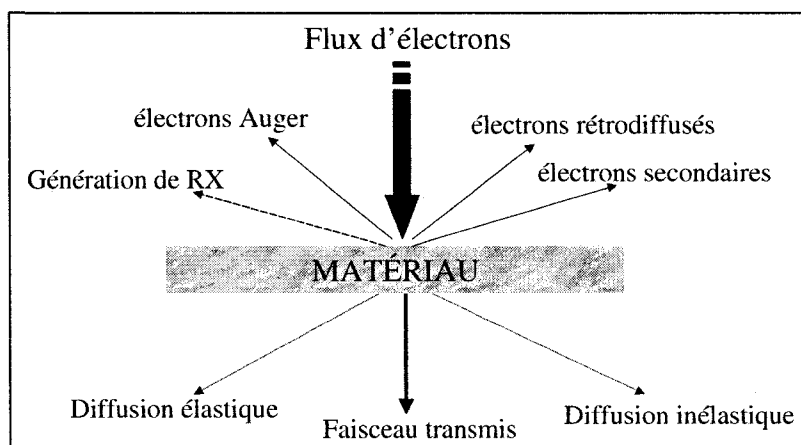


Figure 4A. 14 Interactions électrons-matières

La détection des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés permet, par le biais de la microscopie à balayage de visualiser la morphologie de la surface. D'autres particules sont également analysées afin de remonter à d'autres informations. En effet, comme il sera expliqué plus en détail, la génération de RX, les photoélectrons ainsi que les électrons Auger permettent de quantifier la composition de l'échantillon. Enfin, dans le cas des cristaux, l'analyse des RX ou électrons diffractés transmis donne la possibilité de déduire les propriétés cristalline du matériau.

4A. 4.2 Diffraction de RX sur des cristaux

La diffraction de RX est basée sur la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d \sin \theta_B \quad \text{Éq. 4. 11}$$

Le spectre est enregistré à l'aide d'un diffractomètre et l'intensité des pics est caractéristique de chaque famille de plans ayant diffracté. Cette technique très courante est utilisée pour déterminer la structure cristalline de l'échantillon. La Figure 4A.15 montre un exemple de spectre de diffraction de RX obtenu sur un échantillon de Pd obtenu par pulvérisation.

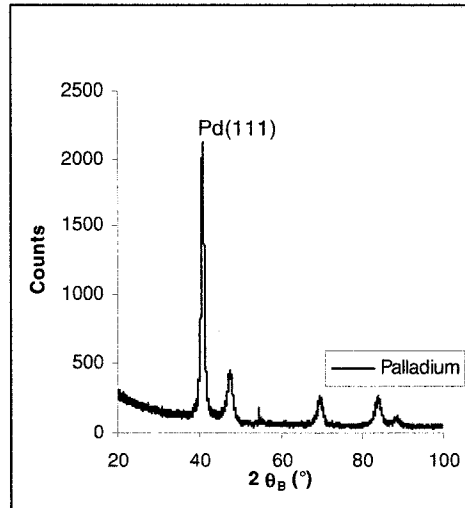


Figure 4A. 15 Diffraction Rayons X et des électrons

Enfin, à partir de l'angle de Bragg et du plan qui a diffracté, il est possible de déduire le paramètre de maille du réseau comme le démontre les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \lambda_{CuK\alpha} &= 2d_{hkl} \sin \theta_B \\ \Rightarrow d_{hkl} &= \frac{\lambda_{CuK\alpha}}{2 \times \sin \theta_B} = \frac{a_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \\ \Rightarrow a_{hkl} &= \frac{\lambda_{CuK\alpha}}{2 \times \sin \theta_B} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \end{aligned} \quad \text{Éq. 4. 12}$$

	Ech. Pd couche mince
d_{111} (Å)	2.25
a (Å)	3.89

4A. 4.3 Analyses Spectroscopiques

Spectroscopie photoélectrons (XPS)

La spectroscopie XPS* repose sur l'estimation de l'énergie de liaison d'un électron à son noyau et à partir de cette valeur de déduire la nature de l'élément présent à la surface de l'échantillon. Rappelons ce que l'on nomme photoélectron et comment cette énergie de liaison est calculée à partir de la Figure 4A.16.

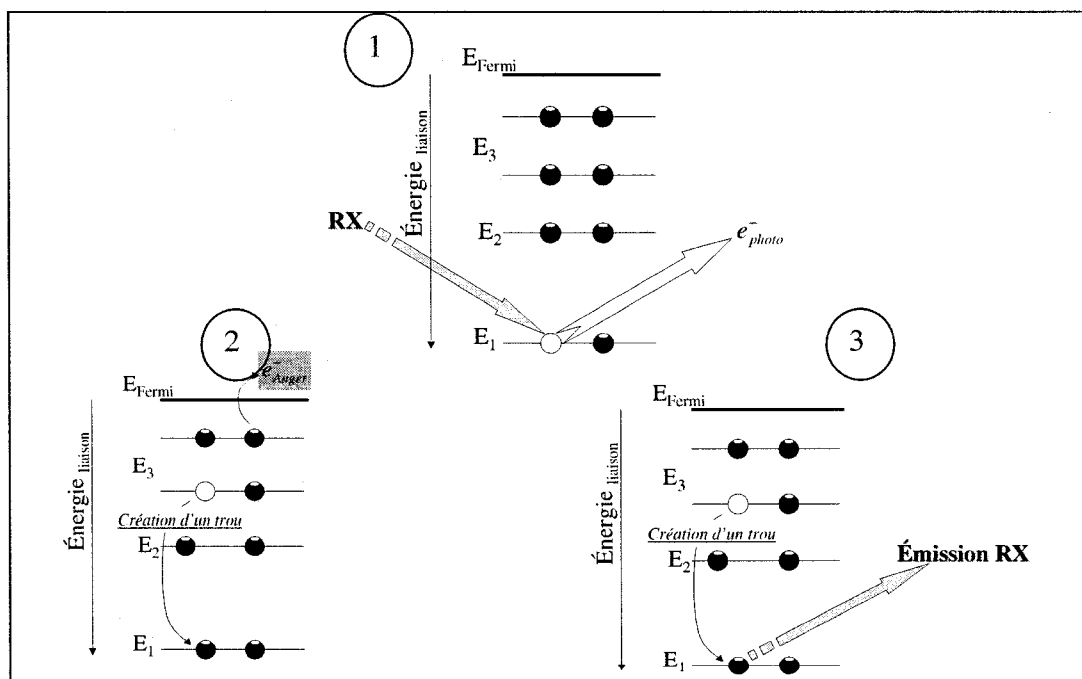


Figure 4A. 16 Schéma de génération d'un photoélectron

* XPS : X rays Photoelectrons Spectroscopy

Comme le montre la Figure 4A.16, la génération d'un photoélectron et d'un électron Auger est basée sur la désexcitation d'un atome ionisé. Lors du bombardement électronique d'une anticathode en aluminium ou en magnésium, il se crée une génération de RX liée au ralentissement des électrons sur cette cible (*bremsstrahlung*). Un RX d'énergie connue est sélectionné ($K\alpha$) et vient frapper la surface atomique d'un échantillon à analyser. Si l'énergie du RX est supérieure à l'énergie critique d'ionisation de la couche cible (dans l'exemple E_I), le RX est alors absorbé, ionisant l'atome et libère un électron nommé photoélectron. La désexcitation de cet atome peut se faire soit selon la voie 2 où, l'atome retrouve un état fondamental par la chute d'un électron d'un niveau supérieur qui comble le trou laissé par la libération du photoélectron. Lors de cette transition, l'énergie générée peut être assez forte pour libérer un second électron nommé électron Auger. Ou alors selon la voie 3, l'énergie de transition décrite à la voie 2 libère suffisamment d'énergie pour ré-ioniser l'atome et dans ce cas, il y a génération de RX, on parle alors de fluorescence.

L'appareillage d'un analyseur XPS ou AES mesure l'énergie cinétique du photoélectron ou de l'électron Auger dans une chambre avec un vide poussé de l'ordre 10^{-10} mtorr. La conservation de l'énergie impose la relation suivante :

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + \Phi_{\text{spectro}} + E_{\text{cinét}}$$

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - (\Phi_{\text{spectro}} + E_{\text{cinét}}) \quad \text{Éq. 4. 13}$$

Sous l'effet du bombardement de rayon X, en disposant de la valeur de l'énergie cinétique des photoélectrons, il est possible d'estimer la valeur de l'énergie de liaison de cet électron qui est une signature de sa nature chimique. Cette interaction électron-matière qui permet d'analyser l'énergie de liaison des électrons au noyau est à la base de la caractérisation de surface.

L'orbitale, sur laquelle le photoélectron s'est échappé, est représentée par des nombres quantiques qui permettent de le localiser. En chimie spectroscopique, un état quantique

est repéré par quatre nombres qui sont n le nombre quantique principal ($0 < n < \infty$), l le nombre quantique azimutal ($0 < l < n - 1$), s le nombre quantique de spin ($s = \pm 1/2$) et j le moment angulaire total correspondant au couplage spin-orbite ($0 < j = l \pm 1/2$). A travers le tableau 4A.3, nous montrons des exemples de plusieurs états.

Tableau 4A. 3. Nomenclature des états quantiques en XPS

n	l	j	Etat XPS
1	0	$1/2$	$1s^{1/2}$
2	0	$1/2$	$2s^{1/2}$
2	1	$1/2$	$2p^{1/2}$
2	1	$3/2$	$2p^{3/2}$
3	0	$1/2$	$3s^{1/2}$
3	1	$1/2$	$3p^{1/2}$
3	1	$3/2$	$3p^{3/2}$
3	2	$1/2$	$3d^{1/2}$

En règle générale, il est rare d'écrire $1s^{1/2}$, il est plus courant de trouver $1s$.

Un spectre XPS se présente comme la Figure 4.17, ci-dessous. Il comporte des pics que l'on attribue grâce à des tables sur les spectres XPS. Ce type de spectre est connu sous le nom de survol sur lequel, l'ensemble des pics caractéristiques de tous les éléments de l'échantillon sont présents.

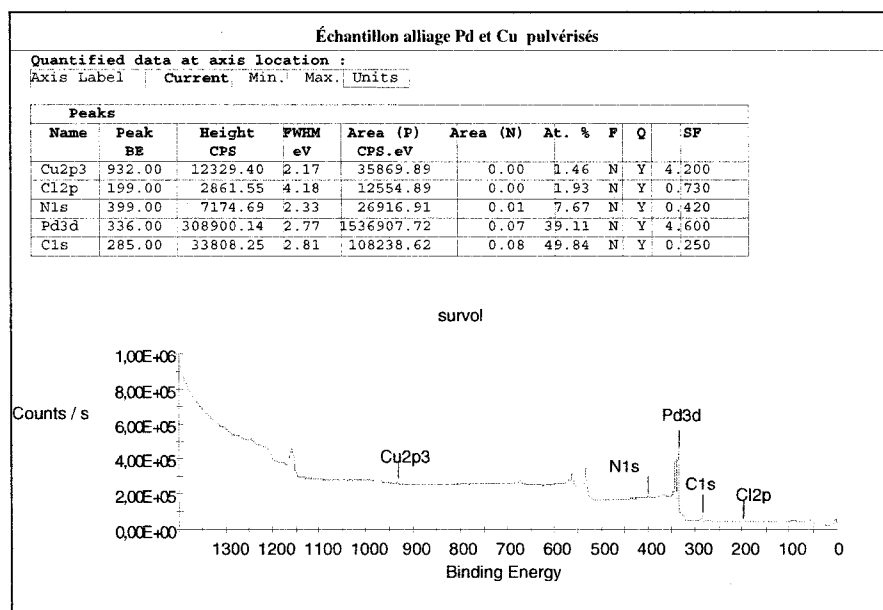


Figure 4A. 17 Spectre et composition par XPS d'un alliage PdCu

Après un survol, il est courant de prendre un spectre en haute résolution, ce qui se fait en diminuant la vitesse de balayage de l'échantillon et en sélectionnant une région du spectre plus petite à analyser.

En comparant ce spectre avec les spectres disponibles dans la littérature (Cf. Figure 4A.18), nous nous apercevons que le palladium de cet échantillon est oxydé. Le degré d'oxydation peut être analysé en utilisant le principe du déplacement chimique sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

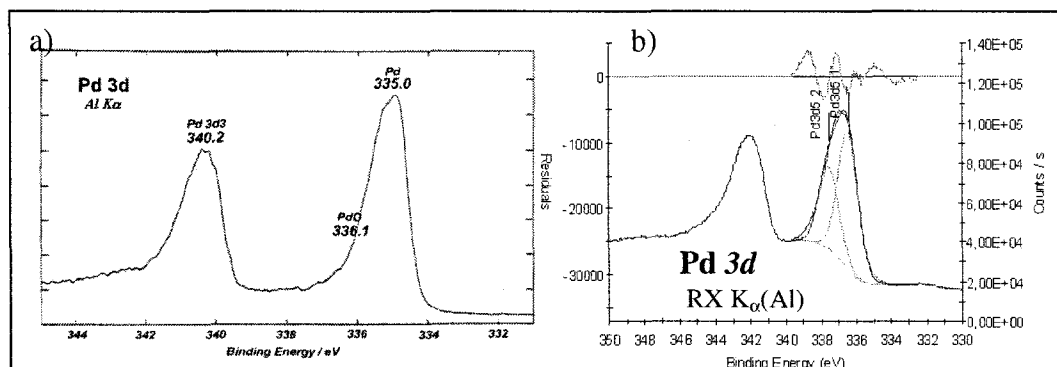


Figure 4A. 18 Spectre XPS du Pd

a) Spectre XPS du palladium [www.lasurface.com le 31/01/06]

b) Spectre XPS du palladium sur un alliage de PdCu

Le spectre XPS fait apparaître à la fois les pics de photoélectrons mais aussi ceux d'électrons Auger. La différenciation entre les pics Auger et les pics XPS se fait en changeant la cible de RX en passant de l'aluminium au magnésium par exemple. Comme il sera expliqué plus loin dans cette section.

En plus d'identifier la nature chimique des éléments, il est possible d'estimer l'état d'oxydation et l'établissement ou non d'un lien chimique entre deux éléments. En effet la position du pic du photoélectron est intimement liée à son environnement chimique. La mesure du déplacement de pic caractéristique entre l'élément pur et l'élément lié que l'on nomme déplacement chimique est une information de son degré d'oxydation ou de la présence d'un lien chimique entre ces deux éléments. Ce déplacement chimique est dû à la différence d'électronégativité entre les deux composés et parfois à l'affinité électronique. Globalement, il est convenu que plus l'énergie de liaison d'un élément augmente, plus son degré d'oxydation est élevé [Mathieu., Bergmann., & Gras., 2003]. Nous illustrons notre exemple avec une liaison C-F:

$$\chi_C < \chi_F$$

$$E_{C-C} = 285\text{eV} \quad E_{C-F} \approx 288.5\text{eV} \quad [\text{Mathieu., Bergmann., \& Gras., 2003}]$$

Comme l'électronégativité du carbone est plus faible que celle du fluor, la liaison C-F aura tendance à se polariser ($C^{\delta+} - F^{\delta-}$) et donc augmentera l'énergie de la liaison par rapport à la liaison homonucléaire C-C.

Enfin, l'analyse XPS permet également de faire une quantification des atomes en surface de l'échantillon. En négligeant l'absorption des RX et les pics parasites tels que les « shake up » (pics de photoélectron dûs à la non chromatisme de la source), le nombre d'atomes est supposé être proportionnel à l'aire du pic considéré. La Figure 4A.17 donne un exemple d'analyse quantitative d'un échantillon PdCu.

Électrons Auger (AES)

Nous avons vu au paragraphe précédent la provenance des électrons Auger. L'excitation peut se faire soit au travers de photons comme c'est le cas pour la spectroscopie XPS. Mais l'ionisation de l'atome peut également se faire par un bombardement d'électrons comme la microscopie électronique à balayage. La relaxation des atomes se fait en libérant des électrons secondaires, dont ceux ayant une énergie cinétique entre 20 eV et 2 keV sont considérés comme étant des électrons Auger. Tout comme en XPS, il existe une nomenclature indiquée au Tableau 4A.4, permettant de repérer les orbitales qui ont été mises en jeu pour libérer les électrons Auger.

Tableau 4A. 4. Nomenclature des états quantiques en AES

n	l	j	Etat XPS	Etat AES
1	0	1/2	1s ^{1/2}	K
2	0	1/2	2s ^{1/2}	L ₁
2	1	1/2	2p ^{1/2}	L ₂
2	1	3/2	2p ^{3/2}	L ₃
3	0	1/2	3s ^{1/2}	M ₁
3	1	1/2	3p ^{1/2}	M ₂
3	1	3/2	3p ^{3/2}	M ₃
3	2	1/2	3d ^{1/2}	M ₄
3	2	3/2	3d ^{3/2}	M ₅

Ainsi, l'excitation d'une orbitale de cœur 1s par un bombardement entraînera la libération d'électrons secondaires et ionisera l'atome. La relaxation de cet atome, par la chute d'un électron d'une couche supérieure comme un électron de l'orbitale $2p^{1/2}$ pour boucher le trou sur l'orbitale 1s pourrait être envisagée. Cette relaxation dégagera suffisamment d'énergie pour libérer un électron de la même couche (couche p), alors ce processus de génération d'électrons Auger est identifié KLL.

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent, les pics Auger sont générés lors de la relaxation des atomes ionisés. L'énergie cinétique des électrons Auger ne fait intervenir que les niveaux énergétiques de l'atome étudié donc cette énergie reste constante quelque soit la nature de l'énergie utilisée pour ioniser l'atome. Cependant, en fonction de la nature de la source, l'énergie de liaison Auger sera déplacée. Dans un spectre XPS, les pics Auger sont situés selon l'équation suivante :

$$E_{liaison}^{AES} = h\nu - E_{cinet}^{AES} \quad \text{Éq. 4. 14}$$

Or l'énergie cinétique des électrons Auger est constante même si la source de RX est changée. Par conséquent, les pics de liaison des électrons sont déplacés de ΔE correspondant à la différence d'énergie des deux sources utilisées ($\Delta E = h\nu_{Mg} - h\nu_{Al}$).

De plus, compte-tenu de leur faible énergie, les électrons Auger viennent de la partie la plus superficielle du composé analysé, c'est la raison pour laquelle la spectroscopie Auger est l'outil de base pour étudier la composition de surface, mais elle est également très sensible à l'oxydation de la surface avec l'air ambiant.

La Figure 4A.19 montre la profondeur sondée en fonction du type de particules analysées.

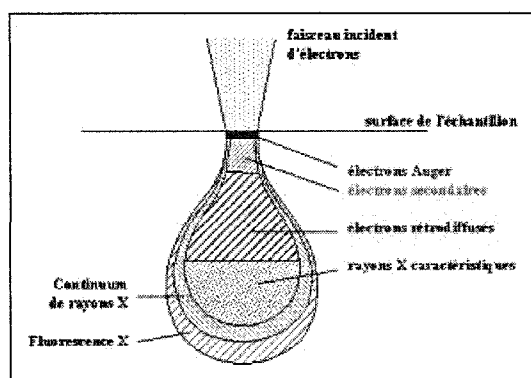


Figure 4A. 19 Profondeur de génération des différentes particules

De la même façon que pour l'XPS, il est possible de quantifier la composition chimique des éléments en surface ainsi que les états d'oxydation grâce au déplacement chimique. Cette analyse sera centrale pour étudier les caractéristiques catalytiques des différents alliages préparés par pulvérisation RF et leur composition chimique en surface et en volume. Pour la composition en volume, nous y reviendrons au chapitre suivant par la spectroscopie EDX.

Spectroscopie EDX ou EDS

La spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X est basée sur l'analyse de l'énergie des RX issus de la désexcitation des atomes ionisés par un bombardement d'électrons. Le processus de détection est le suivant :

Le RX traverse une couche de béryllium, une couche d'or et une couche de silicium dopé p pour ensuite atteindre une couche de silicium intrinsèque du détecteur. A ce niveau, le RX absorbé libère un photoélectron qui dissipe son énergie dans une diode et crée une paire électrons-trous, dont les contacts par couche d'or aux bornes de la diode nous informent de l'énergie du RX par l'intensité du signal obtenu. L'aire en dessous du pic donne une estimation de la composition atomique de cet élément dans l'échantillon étudié.

Il existe un autre système de détection qui se nomme le WDS (Wavelength Dispersive spectroscopy). Cette technique est basée sur la dispersion du RX à travers un cristal. En considérant la loi de Bragg, certaines énergies pour un angle donné ayant la longueur d'onde répondant à la loi de Bragg feront diffracter les plans du cristal. Cette approche plus coûteuse présente l'avantage d'avoir une meilleure résolution spectrale (5 eV pour le WDS vs. 140 eV pour EDS).

Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons un spectromètre EDS. La figure suivante montre un exemple des spectres obtenus sur un alliage de palladium cuivre préparé par pulvérisation.

Les puissances appliquées à chacune des cibles sont de 200 W pour Pd et Cu.

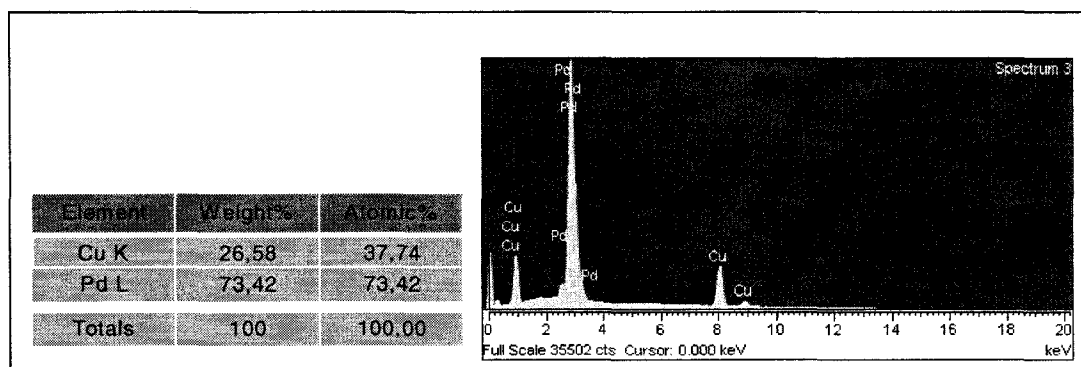


Figure 4A. 20 Spectre EDX d'un alliage PdCu

L'ensemble de ces analyses est d'une grande utilité dans la caractérisation de surface. Elles ont été appliquées dans beaucoup de publications. C'est ainsi que notamment dans les travaux de Savadogo [O. Savadogo, K. Lee *et al*, 2004], la composition des alliages de PdCo et de PdCr issus de pulvérisation a été déterminée par analyse EDX.

On retrouve également des analyses XPS dans les travaux de T. Toda [Toda, & Watanabe, 1999; Toda & Watanabe, 1998] où l'analyse des surfaces des alliages de PtFe, PtNi et PtCo ont été faites par XPS et EDX. Comme les photoélectrons

proviennent de la couche superficielle de l'échantillon alors que les RX sont issus du cœur du matériau, les analyses XPS donnent la composition en surface alors que les analyses EDX informent d'une composition atomique dans le volume comme le montre la Figure 4A.19. Ceci dit, les résultats restent assez proches quelles que soient les analyses XPS ou EDX comme le montre le Tableau 4A.5 pour un échantillon fabriqué par pulvérisation.

Tableau 4A. 5 : Comparaison AES et EDX

	Puissance	EDX	AES
	(W)	%at	%at
Pd	200	89,69	90,5
Cu	75	10,31	9,5

Ce résultat serait certainement différent si nous avions effectué un traitement thermique. En effet les phénomènes de ségrégation causeraient une décantation de Pd et Cu entre la composition dans le volume et en surface, comme il en sera discuté au Chapitre 8 qui traite de l'approche par la chimie quantique des phénomènes d'adsorption.

4A. 4.4 Limites de ces approches

Les analyses XPS sont basées sur la désexcitation d'atomes ionisés, par conséquent des éléments tels que H ou He, ne pouvant pas être ionisé, ils ne peuvent donc pas être détectés par la spectroscopie électronique. Dans le cas des échantillons analysés qui sont des alliages de PdCu, ce problème ne se pose pas. De plus, les échantillons que nous préparons sont à base de Pd et Cu, il ne s'agit pas d'impuretés, donc les analyses ne sont pas dans les limites de détection qui sont de l'ordre de 0.1 - 1% atomique.

Cependant, certaines restrictions doivent être signalées. Certains spectromètres EDX permettent de corriger les différences relatives à la génération de RX entre le standard et les échantillons, grâce à des facteurs comme le facteur ZAF. Il tient compte des effets liés à la différence de numéro atomique, aux différences d'absorption de RX entre le

standard et l'échantillon et enfin à la fluorescence. Par exemple, si nous faisons la quantification d'un échantillon ayant une composition $\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ avec un standard de Pd, la génération de RX sera plus importante dans l'échantillon que dans le standard car la densité électronique y sera plus faible. Donc la composition en Pd dans l'échantillon sera sur-estimée. Si la quantification est faite à partir du Cu, la densité électronique de l'échantillon sera plus grande que celle du standard donc la génération de RX sera moins importante et la quantification en Cu sous-estimée. Dans notre étude les corrections ZAF sont faites de façon automatique avec les propriétés de standard pour chaque élément du tableau périodique.

Concernant la quantification par XPS ou AES, certaines précisions sont à mentionner.

L'intensité d'un pic d'un élément homogène à une énergie cinétique bien précise s'écrit :

$$I_A^o \approx \sigma_A(h\nu) J_o Q(E_A) n_A \lambda_A(E_A) \cos \Theta \quad [\text{G. C. Smith, 1994}].$$

Dans cette expression :

$\sigma_A(h\nu)$ représente la section efficace de génération de photoélectrons

J_o correspond au flux de photoélectrons

$Q(E_A)$ représente l'efficacité dans le processus photoélectronique, pour la formation de photoélectrons ayant l'énergie photoélectronique normale.

n_A représente la densité d'atomes dans le standard

$\lambda_A(E_A)$ représente le libre parcours moyen des électrons dans le standard

Θ représente l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et la direction d'émission des photoélectrons

A partir de cette équation, nous pouvons écrire :

$$n_A \approx \frac{I_A^o}{\sigma_A(h\nu) J_o Q(E_A) \lambda_A(E_A) \cos \Theta} \quad \text{Éq. 4. 15}$$

Le dénominateur de cette expression est appelé facteur de sensibilité.

$$SF = \sigma_A(h\nu)J_oQ(E_A)\lambda_A(E_A)\cos\Theta \quad \text{Éq. 4. 16}$$

Par conséquent pour un alliage bimétallique AB homogène où les deux pics caractéristiques sont bien marqués, nous pouvons écrire :

$$\frac{n_A}{n_B} \approx \frac{I_A^o}{I_B^o} \frac{SF_B}{SF_A} \quad \text{Éq. 4. 17}$$

Mais, dans nos échantillons de PdCu, il peut exister une très grande différence entre le libre parcours moyen des électrons dans l'élément standard (Pd pur ou Cu pur) et celui dans l'échantillon. Cette différence aura des conséquences sur la valeur de SF choisie par le programme d'analyse dont les valeurs sont souvent issues des éléments purs. De plus, la technique est surtout bien indiquée pour des échantillons homogènes. Or, nos échantillons sont produits par pulvérisation RF dans une chambre sous vide. L'homogénéité de l'échantillon n'est pas confirmée, ce qui laisse à penser que la composition dépend énormément de la surface analysée puisque d'une région à une autre le flux de photoélectrons aura varié.

4A. 4.5 Analyses Microscopie Électronique

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe de fonctionnement des microscopes électroniques est basé sur les interactions électrons-matière [Goldstein, 1981; Newbury & Goldstein, 1986; Oatley, 1972]. Dans le cas des microscopes à balayage, les particules détectées pour imagerie sont les électrons secondaires ou les électrons rétrodiffusés. En fonction du choix du détecteur, il est possible d'imager la surface avec l'une ou l'autre des particules. Pour les microscopes en transmission, il s'agit des électrons transmis qui servent à imager la surface de l'échantillon. L'avantage majeur des microscopes électroniques par rapport aux microscopes optiques réside dans la longueur d'onde qui est très petite pour les microscopes électroniques ($\lambda = hc/E$ avec E allant de 10 à 50 kV pour les MEB). Les longueurs d'ondes plus petites permettent d'imager des détails de plus en plus fins. Dans le cas de cette étude, les échantillons passés au MEB serviront à imager la morphologie de la surface. A la Figure 4A.21, nous avons représenté les images MEB d'un dépôt de Pd-Cu.

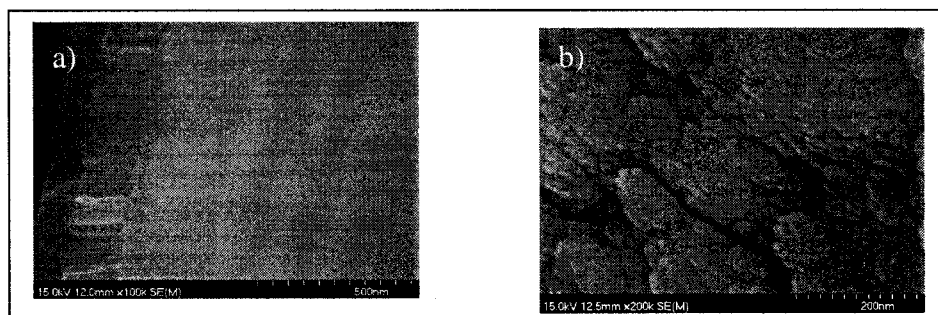


Figure 4A. 21 Images microscopie électronique

a) MEB profil du dépôt Pd, b) MEB image de face du dépôt

Section B : Approche théorique

4B. 1 Méthodes et paramètres calculs VASP

4B. 1.1 Modélisation surface cristalline

Dans cette section, nous traiterons des méthodes et des paramètres utilisés dans l'obtention des résultats VASP présentés dans cette thèse. Dans la revue de littérature, nous avons expliqué les détails des calculs qui sont exécutés et les paramètres disponibles sur VASP. Nous avons mentionné que nous avons utilisé la méthode dite par « *slab* » afin de mieux représenter le caractère périodique des surfaces métalliques plutôt que l'aspect plus local des interactions molécules surface modélisée par des « *clusters* ». La démarche pour faire l'étude de l'adsorption d'une molécule sur une surface cristalline consiste d'abord à partir avec le modèle dit « *bulk* » du métal qui consiste à obtenir sa représentation cristalline comme indiqué à la Figure 4B.1.

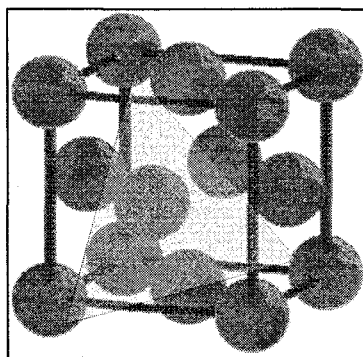


Figure 4B. 1 Représentation de Pd « *bulk* » avec le plan 111

Par la suite, un calcul d'optimisation géométrique permet de relaxer les mailles du réseau et d'obtenir un réseau énergiquement plus stable. A partir de ce modèle, nous construisons une super cellule sur laquelle la molécule sera adsorbée.

Les modèles utilisés pour représenter les surfaces métalliques comportent quatre atomes par couche métallique et comprennent quatre couches métalliques comme le montre la

Figure 4B.2. Il s'agit de la surface 111 du Pd qui a une structure cubique face centrée CFC. Dans ce modèle, la surface est répétée deux fois sur Ox et deux fois sur Oy de façon à obtenir une super cellule notée (2x2x1) comme indiqué à la Figure 4B.2 et qui permet d'avoir un recouvrement en molécule variable. Dans notre étude, une molécule de O_2 sera adsorbée ce qui conduit à un recouvrement de $\frac{1}{4} MC^*$. Le choix de la surface 111 est lié au fait que l'électrocatalyse du Pt(111) est souvent la moins active des surfaces cristallines. Cela est principalement dû au MAD comme expliqué dans la revue de littérature et aussi à l'adsorption préférentielle de OH sur la surface 111 [Adzic, 1998; Markovic & Ross, 1999; Markovic & Ross, 2002]. Puisque Pd a la même structure que Pt, nous pensons qu'étudier la surface 111 du Pd serait un point de départ acceptable. On peut remarquer qu'à la Figure 4B.2, il y a 4 atomes nommés 1, et 2 appelés 2 et 3. Cela est dû à la symétrie du réseau qui impose les mêmes propriétés aux quatre atomes 1. Par conséquent, sur la première couche ces quatre atomes compte pour un. Le même raisonnement s'applique aux deux atomes nommés 2 et 3. Enfin l'atome 4 au centre du réseau compte pour un. Il s'en suit donc que le total fait quatre atomes par couche.

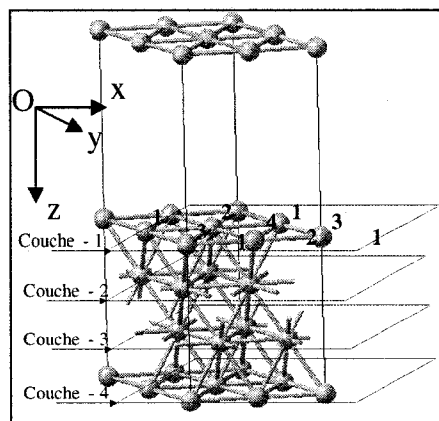


Figure 4B. 2 Représentation d'une super-cellule Pd(111) 2x2x1

* MC pour Mono Couche

4B. 1.2 Sites d'adsorption et énergie d'adsorption

Nous avons vu dans la revue de littérature qu'il y a plusieurs types d'adsorption. En plus de ceux déjà mentionnés, il faut citer les sites dits *hollow FCC* ou *hollow HPC*. Ils se différencient en fonction de la présence ou pas d'atomes en-dessous de la liaison molécule-métal. Cet atome dans la couche subséquente à celle qui a subi l'adsorption peut grandement affecter la liaison soit en la stabilisant ou en la déstabilisant. La Figure 4B.3 montre les différents sites d'adsorption

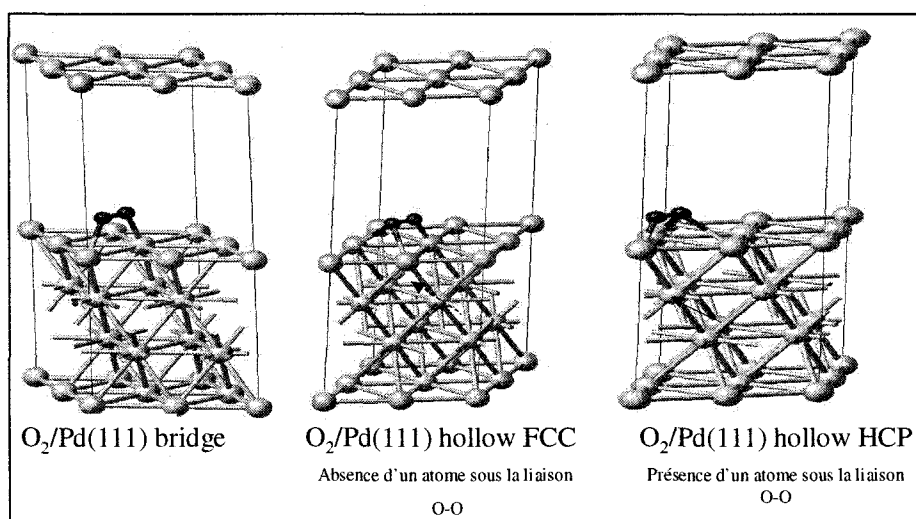


Figure 4B. 3 Représentation des différents modes d'adsorption de type ponté

Chacun de ces modes d'adsorption seront considérés pour les surfaces de Pd(111), Pd₃Cu(111), PdCu(111), PdCu₃(111). L'énergie d'adsorption la plus faible sera celle qui sera considérée comme la plus stable. Ce qui nous amène à présenter l'équation qui permet de déduire l'énergie d'adsorption. Son expression est la suivante :

$$E_{\text{ads}}(\text{O} - \text{Pd}) = \frac{E_{\text{tot}}(\text{O}_2/\text{Pd}(111)) - [E_{\text{tot}}(\text{Pd}(111)) + E_{\text{tot}}(\text{O}_2)]}{\text{Nb}(\text{O} - \text{Pd})} \quad \text{Éq. 4. 18}$$

Dans cette équation :

$E_{\text{tot}}(\text{O}_2/\text{Pd}(111))$ représente l'énergie totale du système O_2 adsorbée à la surface du $\text{Pd}(111)$.

$E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$ et $E_{\text{tot}}(\text{Pd}(111))$ représentent les énergies totales de la molécule de O_2 et de la surface $\text{Pd}(111)$ prises séparément.

Enfin, $\text{Nb}(\text{O} - \text{Pd})$ correspond aux nombres de liaisons Palladium-Oxygène. Pour une adsorption de type ponté, ce nombre vaut deux alors que pour une adsorption de type hollow, il vaut trois.

Trois fichiers sont nécessaires au bon fonctionnement des calculs VASP. Il s'agit d'un fichier INCAR qui recense l'ensemble des paramètres pour effectuer le calcul désiré. Un fichier POSCAR, dans lequel est indiquée la position des atomes du modèle, un fichier KPOINT qui informe du maillage dans le réseau réciproque qui sera utilisé pour faire les calculs d'intégrales. Nous y reviendrons un peu plus loin. Enfin le fichier POTCAR qui regroupe les informations pour simuler le pseudopotentiel de chaque atome impliqué dans le modèle. Nous n'allons pas détailler les effets de chacun des paramètres, mais il semble important d'insister sur ceux qui affectent le plus les calculs.

Tout d'abord dans le fichier INCAR, nous avons choisi une précision MEDIUM de façon à obtenir des résultats précis dans un délai de temps relativement raisonnable. Ce paramètre a une influence directe sur ENCUT qui est l'énergie de seuil*. Plus cette valeur est élevée et plus le nombre d'ondes planes (OP) est grand. Donc on s'aperçoit que le compromis sur le délai de temps est causé par une description des fonctions d'ondes locales moins précises à cause d'un nombre plus restreint d'OP. Dans nos calculs, l'énergie de seuil a été fixée à 400 eV. Le critère de convergence en énergie qui permet de statuer sur la convergence de la boucle électronique est $1.0\text{e-}05$ eV. Concernant la boucle d'optimisation géométrique le critère de convergence est $-0,02$ eV. Le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation est PW 91 comme nous l'avons indiqué plus haut.

* Dans la littérature en anglaise c'est l'énergie de cut off.

Il est également possible de figer certains atomes. Deux raisons à cela, la première, cela permet d'effectuer les calculs plus rapidement puisque certains atomes ont des positions fixes. La deuxième, ce modèle essaie de rendre compte de la différence de comportement entre les atomes dits de surface qui subissent les effets de l'adsorption de molécules et les atomes de volumes qui ne ressentent pas ces effets. Dans nos systèmes les deux premières couches ont été autorisées à se relaxer, alors que les deux couches profondes ont été figées. Enfin le fichier KPOINT qui indique comment le maillage du modèle devrait être fait dans l'espace réciproque pour effectuer les calculs des intégrales qui seront estimées non pas de façon analytique, mais par des sommes dans le réseau réciproque à des points de hautes symétries.

Plus le maillage en KPOINT est fin et plus les calculs d'intégrales sont précis mais aussi plus ils sont longs. Comme souvent dans ce type d'approche un compromis doit être trouvé entre précision et temps de calcul. Dans nos calculs un maillage 4x4x1 a été utilisé. Le choix de ce maillage est guidé par l'étude en convergence comme le montre la Figure 4B.4.

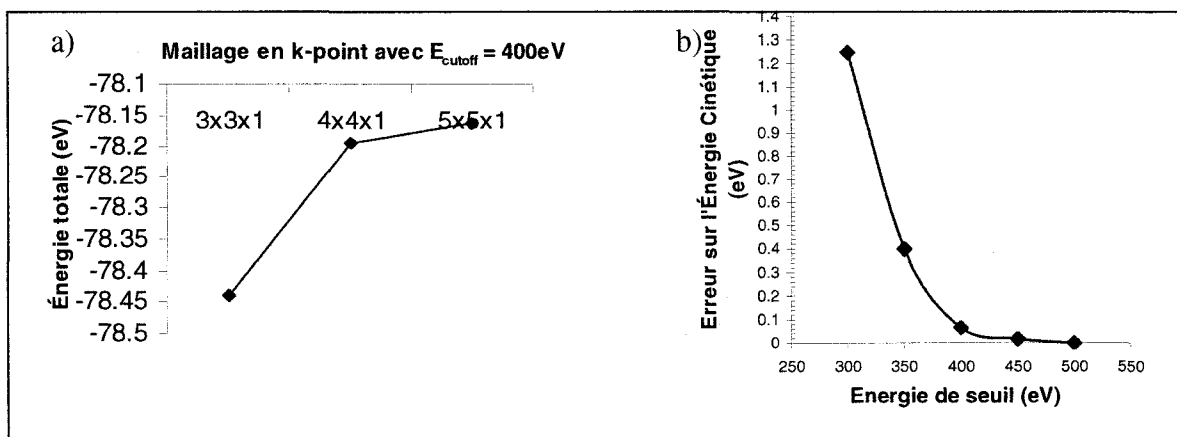


Figure 4B. 4 Etude de la convergence de $O_2/PdCu(111)$

a) Effet du maillage en k-point sur l'énergie totale

b) Effet de l'énergie seuil sur l'erreur de l'énergie cinétique

A travers ces deux figures, on constate qu'on fait une erreur sur l'énergie cinétique de moins de 0,1 eV entre une énergie de seuil de 400 eV et une autre de 500 eV. Si, on

choisit donc 400 eV comme énergie de seuil, on s'aperçoit que la différence sur l'énergie totale est moins de 0,05 eV entre un maillage de 4x4x1 et un maillage de 5x5x1. Donc, nous pouvons conclure qu'une énergie de seuil de 400eV avec un maillage 4x4x1 est suffisante pour avoir des résultats satisfaisants dans un délai relativement raisonnable.

4B. 1.3 Exploitation de la densité des états électroniques

Parmi les données exploitables fournies par VASP, nous avons mentionné la géométrie (longueur de liaison, paramètres de mailles), l'énergie d'adsorption par l'intermédiaire des énergies totales, et maintenant nous traiterons les densités d'états.

Il est connu que pour les métaux qui sont composés de plusieurs atomes, il est commode de présenter les niveaux d'énergie sous forme de densité d'états plutôt que sous forme de niveaux d'énergie discrétisés. Ces densités d'états se présentent sous la forme suivante comme indiquée à la Figure 4B.5.

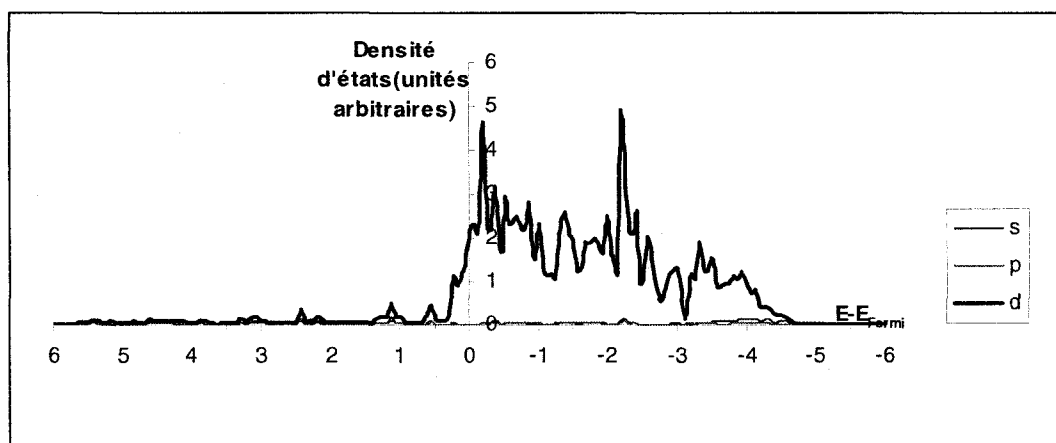


Figure 4B. 5 Courbe de la densité des états de Pd des orbitales de valence s, p et d

Cette figure montre la répartition des niveaux énergétiques pour les orbitales de valences de l'atome de Pd $[\text{Kr}]4d^{10}$. A partir de cette courbe il est possible de déduire le caractère

d de la couche qui correspond au taux de remplissage de cette couche. Le nombre d'électrons susceptible d'être dans la couche d correspond à l'équation suivante :

$$N_{disp} = \int_{W_d} g(E) dE \text{ où } W_d \text{ correspond à la largeur de la bande } d$$

De la même façon, le nombre d'états occupés se calculent par l'expression :

$$N_{occ} = \int_{-\infty}^{E_{Fermi}} g(E) dE$$

Ainsi donc le caractère d (% d) se calcule et le centre de la bande d (ϵ_d) se calculent par :

$$\%d = \frac{\int_{-\infty}^{E_{Fermi}} g(E) dE}{\int_{W_d} g(E) dE} \times 100 \text{ et } \epsilon_d = \frac{\int_{-\infty}^{E_{Fermi}} E g(E) dE}{\int_{-\infty}^{E_{Fermi}} g(E) dE}$$

A la Figure 4B.5, la valeur de ϵ_d vaut 1.8eV.

Par conséquent en considérant la bande d d'un atome, nous pouvons déduire les paramètres précédemment cités sur lesquels seront basées les analyses faites par les calculs *ab initio*. Dans le cas de la bande d du palladium les principales caractéristiques sont regroupées au Tableau 4B.1.

Tableau 4B. 1 Propriétés de l'orbitale d du palladium dans le palladium (en opposition aux alliages Pd-Cu).

Propriétés bande d du Pd	
Nombre d'états disponibles	8.1
Nombre d'états remplis	7.2
% d	89%
ϵ_d (eV)	-1.8
W_d (eV)	16.0

CHAPITRE 5 – ÉTUDES *AB INITIO* DE LA VARIATION DU POTENTIEL D'ÉQUILIBRE DE LA RÉACTION DE RÉDUCTION DE L'OXYGÈNE : EFFETS DES INTERMÉDIAIRES ADSORBÉS

5.1 Présentation de l'article

L'un des thèmes central de ce travail de recherche est de montrer que les propriétés d'adsorption influencent la cinétique de la RRO. Cependant avant de s'intéresser à la cinétique, il est également important de porter notre attention aux comportements aux états d'équilibre. C'est sous cette approche que s'inscrit cet article qui met en relief les effets des modes adsorption des espèces intermédiaires de la RRO sur le potentiel d'équilibre du couple O_2/H_2O quand ceux-ci sont adsorbés à la surface d'une électrode de Pt(100). Les résultats obtenus qui portent sur un modèle simple d'une électrode connue sont toutefois nouveaux et confirment le rôle majeur des phénomènes d'adsorption.

5.2 Ab initio investigations of the variation of the equilibrium potential of the oxygen reduction reaction: Effect of the intermediates adsorption.

F. Fouda-Onana and O. Savadogo*

Laboratoire de nouveaux matériaux pour les systèmes électrochimiques

Ecole Polytechnique de Montréal

Montréal, Québec, Canada H3C 3A7

***Corresponding author**

Prof. O. Savadogo,

Laboratoire de nouveaux matériaux pour les systèmes électrochimiques,

Ecole Polytechnique de Montréal,

C.P. 6079, Centre Ville

Montréal, Québec, Canada

H3C 3A7

Phone : (514) 340-4711#4725

Fax : (514) 340-4468

E-mail : osavadogo@polymtl.ca

Submitted to

Electrochimica Acta

October 2008

Pages: 24

Tables: 3

Figures: 5

5.2.1 Abstract

Density Functional Theory (DFT) was used to calculate energies and geometries of intermediates species adsorbed on Pt(100) during the oxygen reduction reaction (ORR). Comparison of Bridge adsorption mechanism with Griffiths site adsorption mechanism suggests that the two paths are realistic since total energies of the intermediates species continuously decreasing along the both mechanisms. Moreover, according to geometry analysis, O-O bond distance in H_2O_2 is higher in both processes compared to gas phase. Such a result suggests a dissociative H_2O_2 adsorption whatever the mechanism involved. Because of OOH and H_2O_2 is really stable with bridge adsorption site, the reversible potential of ORR following this adsorption mode leads to 0.98V while Griffiths mode leads to 1.18V. Although Griffiths adsorption exhibits a higher equilibrium potential based to Gibbs free enthalpy reaction, the bridge adsorption is thermodynamically more favourable. This is the reason why 0.98V is the value often observed for the oxygen reduction rest potential.

Keywords: *ab initio* calculations, VASP, adsorption energies, oxygen reduction reaction, platinum, intermediates species

List of symbols

$E_{\text{ads}}^{\text{M}}(\text{X})$ (eV):	Adsorption energy of the molecule X on the metal surface M
$E_{eq_i}^{\text{M}(hkl)}$ (V):	Reversible potential of the reaction <i>i</i> after adsorption on the metal surface <i>hkl</i> .
ΔE_r (eV):	Reaction energy from VASP calculations
U(V):	Reversible potential without enthalpy and entropy correction
E_{VASP}^o (V):	Reversible potential from VASP calculations in gas phase

$\Delta G_r(\text{eV})$ Variation of the free Gibbs enthalpy calculated from the reversible potential

5.2.2 Introduction

The oxygen reduction reaction is subject of many researches because it could be used as cathode for fuel cell application (A.J. Appleby, 1970; Beard & Ross, 1990; S. Mukerjee & Srinivasan, 1993; S. Mukerjee, S. Srinivasan, & Soriaga, 1995; Watanabe, Tsurumi, Mizukami, Nakamura, & Stonehart, 1994). However its low kinetics is a major issue in the development of the technology. Up to now, platinum is the most used catalyst for this reaction. As ORR reaction rate is relatively low compared to the hydrogen oxidation, many papers focused on the increase of the cathode kinetics reaction using Pt or Pd alloys (S. Mukerjee, S. Srinivasan, & Soriaga, 1995; O. Savadogo et al., 2004; V. Stamenkovic, Schmidt, Ross, & Markovic, 2003; T. Toda, H. Igarashi, & Watanabe, 1998; T.P. Hoar & Brooman, 1966 ; U. A. Paulus et al., 2002). Experimental or theoretical approaches were used to understand the reasons of the slow kinetics, such reasons included: multi electronic charge transfer, several intermediates with some of them, such H_2O_2 , are very stable, and also parasite reactions such as water oxidation above 0.8V vs. RHE that reduce number of actives sites for the oxygen adsorption (A. Damjanovic, 1969b; Hoare, 1967b; N.M. Markovic & Schmidt, 2001). Density functional theory (DFT) approach to study ORR has been the subject of many papers. In deed, Anderson group (Anderson & Albu, 2000b; Narayanasamy & Anderson, 2003; J. Roques & Anderson, 2005; R. M. Roques & Anderson, 2004) intensively used ab initio calculations to study beneficial aspect of bi metallic Pt alloy, reversible potential for elementary reactions and activation energy for the ORR. Quantum chemistry were also used to study the stability of the ORR intermediates on different Pt(hkl) surfaces by Pachenko et al (A. Pachenko, M. T. M. Koper, T. E. Shubina, & Mitchell, 2004). From this paper, they proved the preferential bridge type for the O_2 adsorption. They also showed the high stability of OH on Pt(100) and they argued that it could be the cause of the low activity of (100) surface for the ORR in alkaline media or perchloric acid

solution. In addition, first principles calculations were also used to prove the effect of iron in bi metallic Pt-Fe electrocatalyst which has been shown to exhibit better activity than Pt. Wei et al (Z.D. Wei, F. Yin, L.L. Li, X.W. Wei, & Liu, 2003) explained such improvement by the increase of the Pt-Fe HOMO level that reduces the difference between the LUMO of O₂ and HOMO of Pt that might lead to an easier electron transfer. The other effect is a stretching of the O-O bond that weakens the bond and so makes its scission easier.

In this paper, we use an energetic and geometrical analysis to compare the ORR along two different O₂ adsorption modes, Griffiths and bridge adsorptions on Pt(100). These adsorption modes were proposed by Yeager (M.R. Tarasevich, A. Sokowski, & E. Yeager, 1983; Yeager, 1986a) relative to the different modes of oxygen molecule adsorption for the ORR. One mode has been ignored in this paper; e.g the Pauling adsorption mode, whereby O₂ adsorbs on top of the Pt site. Previous works referred that the bridge site is the most stable site for the O₂ adsorption. That is why the Pauling was not concerned in this study. The reasons of the choice of the (100) surface is related to the structure sensitivity of the ORR on Pt(hkl) surfaces. Previous analyses reported a slight structural effect with the following sequence in activity Pt(110) > Pt (111) > Pt (100) in HClO₄ 0.1 M solution but which is more severe in H₂SO₄ solution (Komanicky, Menzel, & You, 2005; Markovic & Ross, 2002). Based on the Tafel slopes analyses, strong inhibitory effect of the OH adsorption were proved and particularly on the (100) surface (Adzic, 1998a). On polycrystalline Pt, the ORR activity is an average of the different surface activity, therefore, we could assume that the lower active surface has the major impact on the overall kinetics. Accordingly the (100) was considered for this study. The use of DFT approach in such an analysis could be an interesting tool to determine the effect of the energy of the adsorption energies on the variation of the reversible potential of the ORR on Pt(100) catalyst surface.

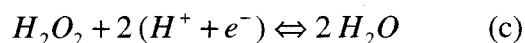
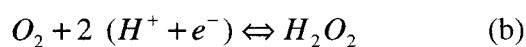
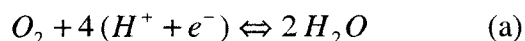
5.2.3 Computational details

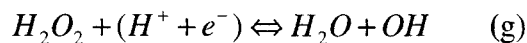
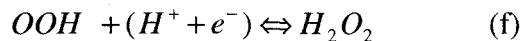
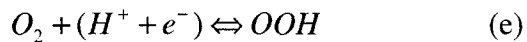
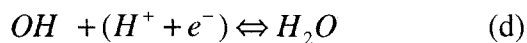
The most stable total energies for all the models were calculated with the Vienna ab initio program (VASP) (G. Kresse & Furthmüller, 1996; G. Kresse & Hafner, 1993). The code gives an iterative solution of the Kohn-Sham equations for a system with the periodic boundary conditions using plane-wave basis set. In order to represent the electron – ion core interaction, VASP uses the projector augmented wave (PAW) approach (Blöchl, 1994). The exchange and correlation potentials are described by the general gradient approximation (GGA) of Perdew *et al* (J.P. Perdew et al., 1992) known as PW91. The plane-wave expansion was limited at a cutoff energy of 500eV assuring a good convergence in energy. The Brillouin zone integration was done on a grid of 4x4x1 using the Monkhorst-Pack k-point (H.J Monkhorst & J.D. Pack, 1972) with a Methfessel-Paxton smearing $\sigma = 0.2\text{eV}$ and a SCF convergence criterion of 1.10^{-5}eV . The surface was modeled 2x2x1 super cell with four layer slab. A vacuum gap equivalent to 6 layers was used to avoid interactions between slabs. In order to represent the differences between the surface and the bulk behaviour, the two deeper layers were frozen and the two top and the adsorbing molecule were allowed to relax.

5.2.4 Results & Discussion

5.2.4.1 Reversible potential in gas phase

The reversible potentials in gas phase for several reactions steps belong to ORR mechanism were calculated. Total energy of O, O₂, OH, H₂O and H₂O₂ were calculated placing them successively in a big box (5.6 x 5.6 x 18 Å). (H⁺ + e⁻) was estimated from the total energy of H₂ divided by 2. The considered reactions are the following:





For each reaction the reversible potential was calculated by the thermodynamic equation *i.e.*:

$$U(V) = -\frac{\Delta E_r(eV)}{n}$$

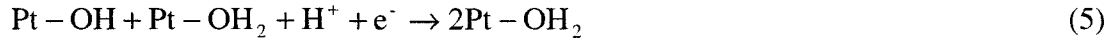
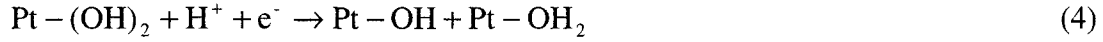
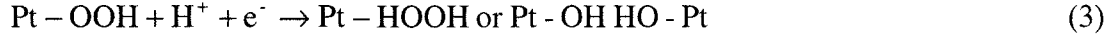
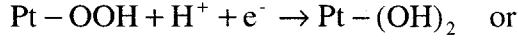
In this equation, ΔE_r stands for the energy of the reaction expressed in eV and n is the number of exchanged electrons. The entropy and enthalpy contributions were not included in the value of ΔE_r . To take into account these parameters, a correlation was made between the thermodynamic reversible potential and the reaction energies. As shown in Figure 5.1, there is a linear dependence between the two correlated parameters since VASP values are a thermodynamic approach. Using this relation we calculated the reversible potential from the VASP reaction energies values. All the results are reported in the Table 1. As it can be seen, there is a close agreement between the values from VASP and the expected values from the thermodynamic calculations.

5.2.4.2 Reversible Potential of adsorbed molecules

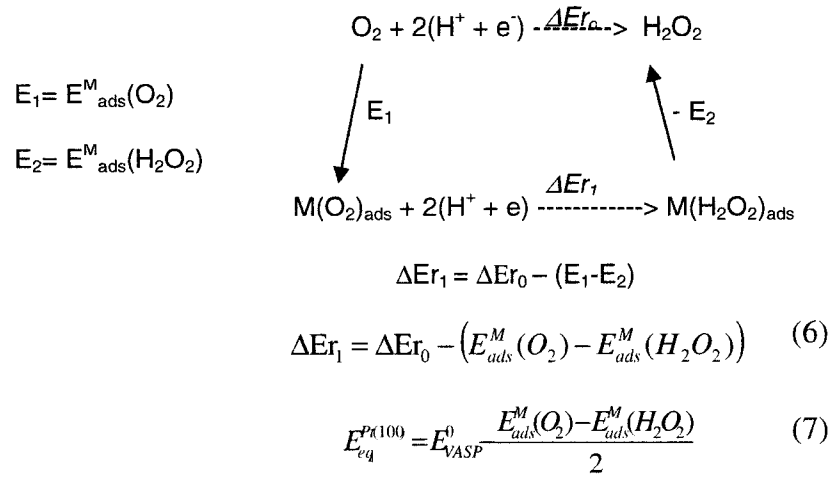
The reduction of the activation barrier is achieved by the adsorption of species onto its metallic surface; therefore, the adsorption energy should affect the gas phase reversible potential. For this purpose, we used the ORR and consider two different mechanisms based to two types of the O_2 adsorption site. These sites are known as the Griffiths site and the bridge site as shown Figure 5.2. For both, the ORR mechanism considered for the O_2 adsorption site is the following:

- Pathway-1 so-called peroxide path





The reversible potential of the adsorbed species is calculated using a cycle thermodynamic diagram. The following example stands for the $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. In this example we are interested to know the value of ΔE_{r1} that will allow us to determine the reversible potential when the O_2 and H_2O_2 are adsorbed on the Pt(100) surface



As shown in this diagram E_1 and E_2 stand for O_2 and H_2O_2 adsorption energy on Pt(100) respectively. Using this method, we were able to calculate the reversible potential for each elementary step that composes the ORR. Accordingly, the reversible potential for the overall ORR reaction were determined with the following expression:

$$\Delta G_{\text{orr}} = \sum_{i=2}^5 \Delta G_i \quad (8)$$

$$\Rightarrow E_{eq_{orr}}^{Pt(100)} = \frac{1}{4} \sum_{i=2}^5 E_{eq_i}^{Pt(100)} \quad (9)$$

5.2.4.3 Geometry & diagram energy analysis

Figure 5.3 shows the energy diagram of the two paths and proves from the thermodynamic considerations that, the two mechanisms are realistic. Over the entire ORR process, the total energy of the product of all of the reactions steps is lower than those of one step adsorption. However, we can clearly observe that the intermediate adsorption steps for the bridge mechanism are more stable than the Griffiths ones for the two first intermediates species and the gap between the both mechanisms is continuously decreasing up to 0.14eV. Such behaviour could be due to the two Pt atoms involved for the bridge path. The use of the two Pt atoms contributes for a better electron overlap between 2π orbital of O_2 and $5d_{z^2}$ orbital for bonding interaction and between $2\pi^*$ and d_{xz} or d_{yz} for the anti bonding interaction. This result also shows the most influent impact on the ORR occurred for O_2 and OOH adsorption, since thereafter the intermediates species have almost the same energetic state since OH_2 are desorbed.

Figure 5.4, shows the value of the O-O bond distance after the adsorption of O_2 , OOH and HOOH respectively. Firstly, the adsorption of these oxygenated species stretches the O=O bond. As we can see, in comparison to the reference bond distance which corresponds to the species position in the most stable configurations, the adsorbed intermediates exhibit a longer O=O bond distance. Moreover, it is interesting to note that during the O_2 adsorption mechanism, the O=O bond is not cleaved while in the case of hydrogen peroxide, the O=O bond is split. This is an indication that the OOH adsorption has a major effect on the ORR kinetics. We can clearly see on Figure 5.4 the O=O bond distance for the different intermediates adsorbed species on Pt(100). The O=O bond distance from the OOH adsorption is higher in the Bridge adsorption mode than that obtained with the Griffiths mode. This high value of the O=O bond value indicates a dissociative adsorption of OOH on the Bridge mode while the low value of this bond on

Griffiths mode suggest that the OOH adsorption is associative. This result has also been observed by Pachenko *et al* (A. Pachenko, M. T. M. Koper, T. E. Shubina, & Mitchell, 2004) for the bridge bonded OOH adsorption. Furthermore our results presented in Figure 5.4 relative to O-O bond distance and Table 5.2 relative to the adsorption energies are also in agreement with those obtained in the same above work (A. Pachenko, M. T. M. Koper, T. E. Shubina, & Mitchell, 2004). On the other hand, according to the results listed in the Table 2, the high value of the O=O bond distance of O₂ for the Bridge adsorption in comparison to its value for the Griffiths adsorption mode indicates that the O₂ molecule should be destabilized, due to the shorter distance caused by the dual interaction as explained above. Consequently the adsorption energy is much more lower for the Bridge adsorption than that for the Griffiths one. This pattern is repeated for all the subsequent species.

Using equation (7) and the values of the adsorption energies of the different species indicated in Table 5.2, we calculated the values of the reversible potential related to the adsorption of each species for the different intermediates states (Table 5.3). From these values we calculated the equilibrium potential of the overall ORR after the adsorption of the corresponding species from O₂ adsorption. It appears that the Griffiths path exhibits a higher potential with 1,18 V than the Bridge path with 0,98 V.

Several comments could be made from Table 5.3, firstly, it is interesting to see the potential 0,98V for the bridge mechanism, which is often observed experimentally as the open circuit voltage of the ORR on Pt (100) in acid solution. This value has been extensively described in the Damjanovic work (A. Damjanovic, 1969b). The agreement between the equilibrium potential and the OCP measured gives some sense to the *ab initio* approach in the aim to describe the equilibrium state. Secondly, after calculating the free Gibbs enthalpy, we plotted the different enthalpies for each elementary step as shown on Figure 5.5. This figure shows that for the both mechanisms, the highest adsorption energy is obtained from step 2 to step 3 which corresponds to the transformation of HOOH into HO + OH₂. As we can see on Figure 5.5, for the both

pathways, the Gibbs energies are almost the same up to step 3 but there is a gap 0,3 eV in favour of Bridge mechanism for step 4.. Based on the energetic consideration, this figure supports that the Griffiths mechanism is less efficient to reduce the oxygen than the Bridge path. For this reason the open circuit volaltage of 0,98V is much more observed than that of 1,18V when Pt(100) is used. The ability of the method to be applied for any mechanism or other catalyst could be a useful tool to compare the open potential between several metals.

5.2.5 Conclusion

Ab initio calculations were used to study two different mechanisms of the ORR on Pt(100). The relative good agreement between the values of the reversible potential from the thermodynamic calculations and those from VASP calculations indictes clearly that our method of calculations is valid.. Based on this good agreement, calculations were made to determine ~~encouraged us to point out~~ the effect of the adsorption specises on the on the values of the reversible potential after the adsorption of the intermediates on a metallic surface. For the ORR, we assumed that two different adsorption sites: i) the Griffiths adsorption model whereby one platinum is the active site and, ii) the Bridge adsorption which uses two platinum sites, as host sites for the O₂ adsorption.

Based to the different results presented above the following conclusions were made:

- i) For the both mechanisms the total energies of the products are lower than those of the reactants. This suggests, from the thermodynamic point of view that the ORR is able to occur following the two paths.
- ii) Except for H₂O, the intermediates species adsorption is more stable and the O-O bond distances are higher along the bridge path than the Griffiths one. This behaviour suggests an easier O-O cleaving for the Bridge configuration.
- iii) The equilibrium potential of the ORR with the adsorbed species equals 0.98V according to the Bridge path and 1.18 V along the Griffiths O₂ adsorption. Such a difference is caused by a too weak OOH adsorption for the Griffiths

configuration that leads to a value of the equilibrium potential of the step 2 which is very high as ascribed in Table 3.

- iv) Moreover because of the same reason, the energetic slope from step 2 to step 3 is 0.3eV higher for the Griffiths configuration than the bridge adsorption. Therefore, the latter is easier to occur and this is probably the reason why 0.98V is a rest potential often observed experimentally for polycrystalline Pt and on Pt(100) in particular..

Subsequently, the mechanisms of the ORR can be determined on several metal surfaces with different orientations in order to identify the catalyst that may allow the obtention of the highest reversible potential value. However, it is difficult to take into account the adsorption energies of all the intermediate reactants species because they are not all well defined and/or identified. In addition, important experimental parameters (particle size, impurities, dipolar moment, etc.) were not taken into account in such study. Although particle size and electrolyte impurities and electrolyte dipolar moment have not been considered, such a study provides new insights to investigate single crystal as electrocatalyst. However the models could be improved in the next studies according to the last points previously mentioned.

Acknowledgments

This work was supported by the Special Research Opportunity (SRO) programme of the National Science Research Council of Canada (NSERC).

5.2.6 References

- [1] A.J. Appleby, Catal. Rev. 4 221 1970 4:221 (1970).
- [2] B. C. Beard and P. N. Ross, Journal of the Electrochemical Society 137:3368 (1990).
- [3] S. Mukerjee and S. Srinivasan, Journal of Electroanalytical Chemistry 357:201 (1993).
- [4] S. Mukerjee, S. Srinivasan, and M. P. Soriaga, J. Electrochem. Soc. 142:1409 (1995).
- [5] M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, and P. Stonehart, Journal of the Electrochemical Society 141:2659 (1994).
- [6] S. Mukerjee, S. Srinivisan, and M. P. Soriaga, in J. Phys. Chem., 1995, p. 4577.
- [7] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K.-I. Ota, Electrochemistry Communications:105–109 (2004).
- [8] V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, Journal of Electroanalytical Chemistry 554:191 (2003).
- [9] T. Toda, H. Igarashi, and M. Watanabe, J. Electrochem. Soc. 145:4185 (1998).
- [10] T.P. Hoar and E. W. Brooman, Electrochim. Acta 11:545 (1966).
- [11] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, and P. N. Ross, J. Phys. Chem. B 106:4181 (2002).
- [12] A. Damjanovic, in Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 5 (J.O'M. Bockris and B. E. Conway, eds.), Plenum Press, New York, 1969.
- [13] J. P. Hoare, in Advances in electrochemistry, Vol. 6 (P. Delahay, ed.), Interscience Publishers, New York, 1967.
- [14] N.M. Markovic and T. J. Schmidt, Fuel Cells 1:105 (2001).
- [15] A. B. Anderson and T. V. Albu, Journal of the Electrochemical Society 147:4229 (2000).

- [16] J. Narayanasamy and A. B. Anderson, *Journal of Physical Chemistry B* 107:6898 (2003).
- [17] J. Roques and A. B. Anderson, *Surface Science* 581:105 (2005).
- [18] R. M. Roques and A. B. Anderson, *Journal of the Electrochemical Society* 151:E85 (2004).
- [19] A. Pachenko, M. T. M. Koper, T. E. Shubina, and S. J. Mitchell, *J. Electrochem. Soc.* 151:A (2004).
- [20] Z.D. Wei, F. Yin, L.L. Li, X.W. Wei, and X. A. Liu, *J. Electroanal. Chem.* 541:185 (2003).
- [21] M.R. Tarasevich, A. Sokowski, and E. Yeager, in "Comprehensive Treatise of Electrochemistry" Vol. 7 (Plenum, ed.), (Eds B. E. Conway, J. O. M. Bockris, E. Yeager, S. M. Khan, R. E. White), New-York, 1983, p. 301.
- [22] E. Yeager, *J. Mol. Catal.* 38:5 (1986).
- [23] V. Komanicky, A. Menzel, and H. You, *J. Phys. Chem. B*:23550 (2005).
- [24] N. M. Markovic and P. N. Ross, *Surface Science Reports* 45:121 (2002).
- [25] R. Adzic, in Electrocatalysis (J. Lipkowski and P. N. Ross, eds.), Wiley-VCH, New-York, 1998.
- [26] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6:15 (1996).
- [27] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47:558 (1993).
- [28] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50:17953 (1994).
- [29] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perdser, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46:6671 (1992).
- [30] H.J Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13:5188 (1972).

Tables list

Table 5. 1 Reversible potential from VASP calculations	113
Table 5. 2 Geometric details and adsorption energies of ORR intermediates species...	114
Table 5. 3 Equilibrium reversible potential of intermediates step of ORR on Pt(100) ..	115

Figures list

Figure 5. 1 Correlation between Thermodynamic reversible potential of electrochemical reaction and Reaction energies (Reactions (a)-(e) Cf. page5)	116
Figure 5. 2 Geometric model of O ₂ adsorption on Pt(100) 2x2x1 supercell.....	117
Figure 5. 3 Energy diagram for the peroxide and oxide path of the ORR	118
Figure 5. 4 O-O bond distance for the different intermediates adsorbed species	119
Figure 5. 5 Free Gibbs energy diagram according to the different elementary steps	120

Table 5. 1 Reversible potential from VASP calculations

	Eeq.(V) thermodynamic	ΔE_r (eV)	$U = \Delta E_r/n$	U_{vasp} (V)
$\text{O}_2 + (\text{H}^+ + \text{e}^-) \Rightarrow \text{OOH}$	-0,125	-0,889	0,889	-0,188
$\text{O}_2 + 2(\text{H}^+ + \text{e}^-) \Rightarrow \text{HOOH}$	0,695	-3,947	1,973	0,707
$\text{HOOH} + 2(\text{H}^+ + \text{e}^-) \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,763	-6,490	3,245	1,756
$1/2 \text{O}_2 + 2(\text{H}^+ + \text{e}^-) \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,229	-5,218	2,609	1,231
$\text{OOH} + (\text{H}^+ + \text{e}^-) \Rightarrow \text{HOOH}$	1,515	-3,058	1,529	0,340
$\text{HOOH} + (\text{H}^+ + \text{e}^-) \Rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,713	-2,041	1,020	-0,080
$\text{OH} + (\text{H}^+ + \text{e}^-) \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,813	-4,429	2,214	0,906

Table 5. 2 Geometric details and adsorption energies of ORR intermediates species

The grey column corresponds to the adsorption energies in eV.

Bond distance Pt-O (Å) and Adsorption energies						
	Bridge adsorption			Griffiths adsorption		
O ₂	2,0	2,0	<i>1,01</i>	2,9	2,0	<i>0,36</i>
OOH	1,8	1,9	<i>1,73</i>	2,0	3,2	<i>1,15</i>
HOOH	2,0	2,0	<i>2,51</i>	2,1	2,1	<i>2,22</i>
OH+OH ₂	2,1	2,2	<i>2,66</i>	2,1	2,1	<i>2,38</i>
2 x PtOH ₂	3,5	3,0	<i>0,04</i>	3,3	3,4	<i>0,18</i>

Table 5. 3 Equilibrium reversible potential of intermediates step of ORR on Pt(100)

		Equilibrium potential		
		Gas phase	Bridge adsorption	Griffiths adsorption
step-1	$O_2 + (H^+ + e^-) = OOH$	-0.188	0.609	0.596
step-2	$OOH + (H^+ + e^-) = HOOH$ or $(OH + OH)$	1.602	2.307	2.676
step-3	$HOOH + (H^+ + e^-) = OH + OH_2$	0.762	0.907	0.925
step-4	$HO + (H^+ + e^-) = OH_2$	2.733	0.114	0.534
overall	$O_2 + 4(H^+ + e^-) = 2H_2O$	1.227	0.984	1.182

Figure 5. 1 Correlation between Thermodynamic reversible potential of electrochemical reaction and Reaction energies (Reactions (a)-(e) Cf. page5)

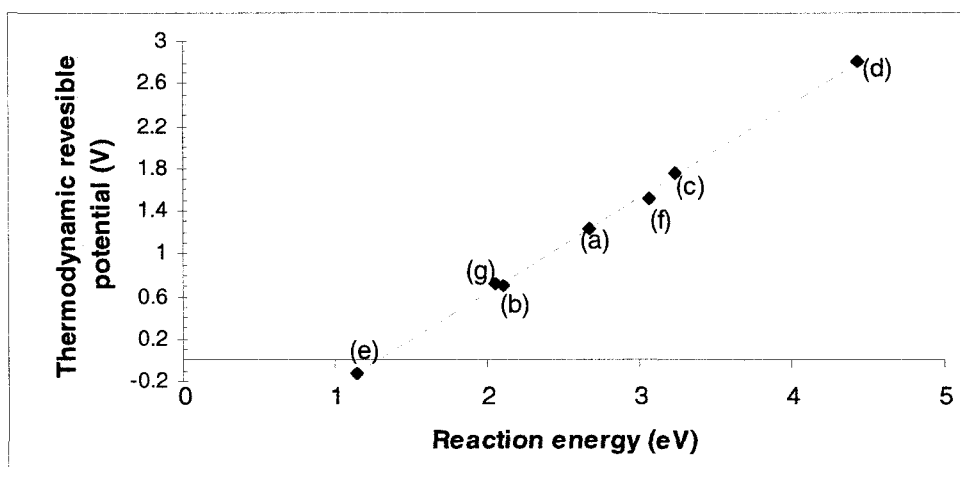


Figure 5. 2 Geometric model of O₂ adsorption on Pt(100) 2x2x1 supercell

- a) Griffiths adsorption mode
- b) Bridge adsorption mode

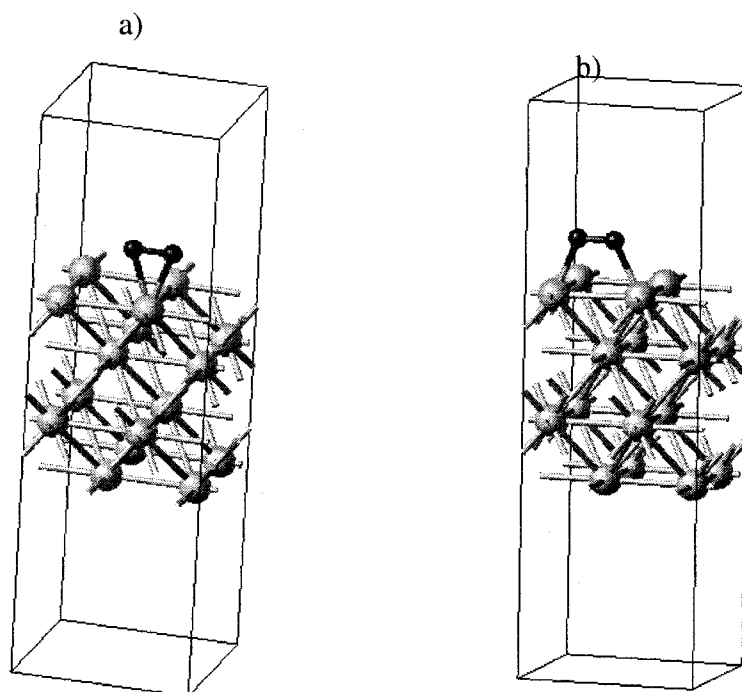


Figure 5. 3 Energy diagram for the peroxide and oxide path of the ORR

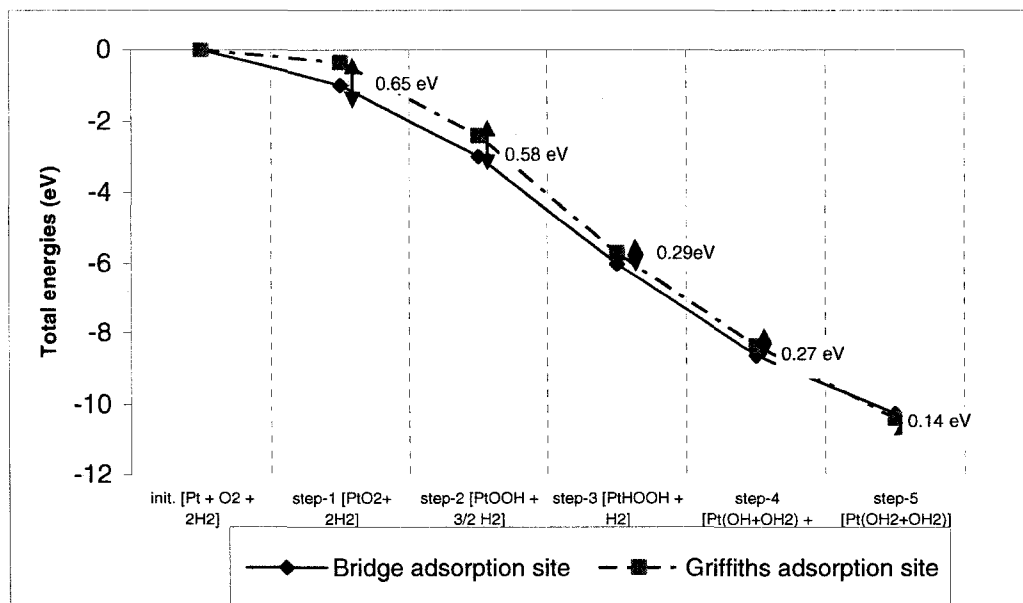


Figure 5. 4 O-O bond distance for the different intermediates adsorbed species

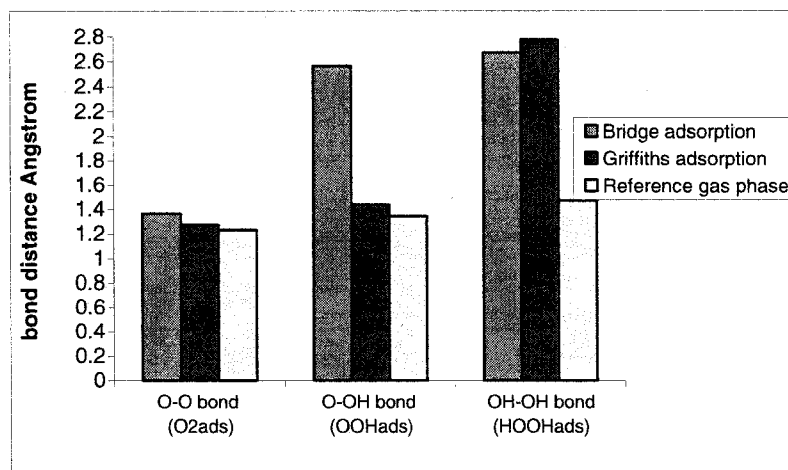
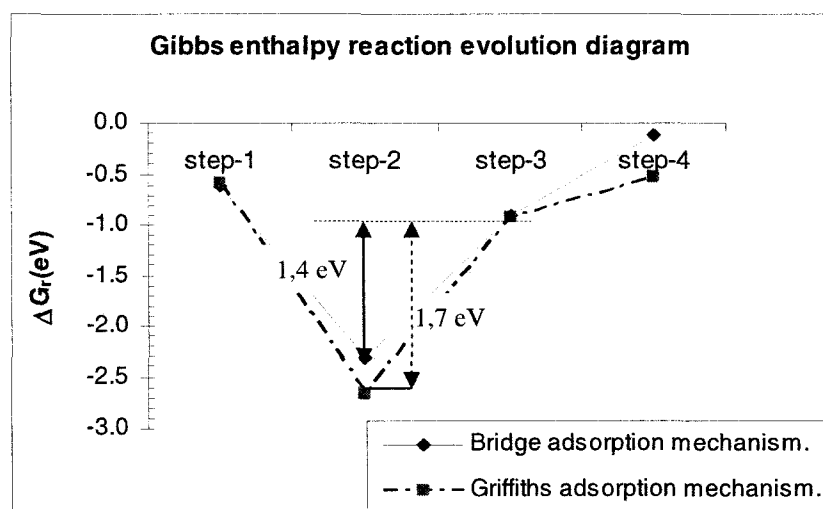


Figure 5. 5 Free Gibbs energy diagram according to the different elementary steps



CHAPITRE 6 – Pd-Cu COMME CATALYSEUR POUR LA RRO EN MILIEU ACIDE

6.1 Présentation de l'article

Nous avons montré au chapitre précédent que les modes d'adsorption pouvait guider les mécanismes les plus favorables. Pour changer expérimentalement les modes d'adsorption, il est possible de modifier la composition chimique des électrodes. Ce deuxième article porte sur les effets de la modification de la composition en cuivre d'un alliage bi métallique de Pd-Cu sur la RRO en milieu acide. L'analyse de quelques propriétés de surface montrera qu'elles ne sont pas suffisantes pour expliquer le comportement catalytique de ces électrodes. De plus, il fera également apparaître que même si la cinétique de la RRO sur ces électrodes procède via quatre électrons comme le platine, l'unique pente de Tafel de 60mV/dec laisse supposer un mécanisme réactionnel différent pour lequel la présence d'oxydes joue un rôle important.

6.2 Palladium-Copper alloys as catalyst for the oxygen reduction reaction in an acidic media

F. Fouda-Onana, S. Bah and O. Savadogo*

Laboratoire de nouveaux matériaux pour les systèmes électrochimiques

Ecole Polytechnique de Montréal

Montréal, Québec, Canada H3C 3A

***Corresponding author**

Prof. O. Savadogo,

Laboratoire de nouveaux matériaux pour les systèmes électrochimiques,

Ecole Polytechnique de Montréal,

C.P. 6079, Centre Ville

Montréal, Québec, Canada

H3C 3A7

Phone : (514) 340-4711#4725

Fax : (514) 340-4468

E-mail : osavadogo@polymtl.ca

Submitted to

Journal of Electroanalytical Chemistry

October 2008

Pages: 25

Tables: 1

Figures: 8

6.2.1 Abstract

The oxygen reduction reaction (ORR) on Pd-Cu catalyst has been studied in acidic media. The palladium alloys were prepared by RF magnetron using a palladium and a copper wafer as targets on the glassy carbon substrate. The dual sputtering we used allowed the deposition of about 1 μm thin film of Pd-Cu on glassy carbon (GC). The ORR kinetics were studied on these catalysts in 0.1M HClO_4 . Cyclic voltammetry (CV) was used to determine the electrochemical active surface area (S_a). An increase in S_a with the Cu content in the alloy was observed for the alloys containing more than 50% in Cu. The Pd-Cu alloys containing more than 50% in Cu exhibits a constant value of 23 cm^2 for S_a . It was further shown that the ORR on the Pd-Cu alloys proceeds through the 4 transferred electrons mechanism and a Tafel slope of 60 mV/dec. The $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}$ exhibits the highest activity for this reaction. The enhancement of the electro catalytic activity is attributed to an optimal d band property that makes easier the OOH dissociative adsorption which is considered as chemical rate determining step (RDS) for the ORR.

Keywords: palladium-copper alloys, oxygen reduction reaction, electrocatalyst, rotating disk electrode

***Corresponding author**

Phone : (514) 340-4711#4725

Fax : (514) 340-4468; E-mail: osavadogo@polymtl.ca

6.2.2 Introduction

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are promising power sources for transportations, portables devices and stationary applications. However its commercialization is still hindered by several issues including the poor kinetics of the cathode ORR (Ralph & Hogarth, 2002). Therefore, ORR kinetics has been extensively studied with different platinum bimetallic alloy such as Pt-Fe, Pt-Ni, Pt-Co (S. Mukerjee & Srinivasan, 1993; S. Mukerjee, Srinivasan, S., Soriaga, M. P. & Mcbreen, 1995; T. Toda, H. Igarashi, & Watanabe, 1998; U. A. Paulus et al., 2002). Nevertheless to remove platinum from electrocatalyst, researches focused on palladium based bi metallic alloys. Our group introduced first, the Pd-alloys as ORR cathodes for PEM fuel cell applications (O. Savadogo, Lee, K., Oishi, K., Mitsushima, S., Kamiya, N. & K.-I. Ota, 2004; O. Savadogo, Lee, K., Mitsushima, S., Kamiya, N. & Ota, 2003; O. Savadogo, Lee, K., Mitsushima, S., Kamiya, N. & K. I. Ota, 2004). In addition it is also proved that Pd-Co or Pd-Cr are efficient catalyst for the ORR (O. Savadogo, Lee, K., Oishi, K., Mitsushima, S., Kamiya, N. & K.-I. Ota, 2004). Before this approach, it is well known that the modification of palladium enhances its properties toward ORR [8-10]. Indeed, epitaxial growth of Pd on Pt(111) exhibit a higher activity than that Pd (O. Savadogo, Lee, K., Oishi, K., Mitsushima, S., Kamiya, N. & K.-I. Ota, 2004). Others groups (Raghuveer, Ferreira, & Manthiram, 2006; Raghuveer, Manthiram, & Bard, 2005; Tarasevich et al., 2007) confirmed these interesting results and prompted us to perform fundamental studies based on electro catalysis investigations of the ORR on these

materials. We also made [14, 15] ab initio investigation of oxygen reduction on palladium and palladium-copper alloys as electrocatalyst for the ORR. We used ab initio calculations based on VASP (Vienna Ab initio Simulations Package) programme and made correlations between the electronic and geometric properties of the Pd Cu bimetallic alloys and their electrocatalytic properties for the Oxygen Reaction Reduction (ORR) in acidic media. It was shown that the specific current can be related to the Cu content in the alloy and to its electronic properties.

Even though, Pd electrodes are less active than Pt for ORR, they follow the same kinetics (4 transferred electrons and 60mV/dec as Tafel slope) (Hoare, 1967a). The aim of this paper is to analyze effect of alloying Cu with Pd as electrocatalyst for ORR. Such study has been done on Pt bimetallic alloy but not for Pd. The reasons which support the utilisation of Cu as a transition metal (TM) include:

- The Phase diagram of Pd-Cu which exhibits solid solution for Pd_3Cu , PdCu and PdCu_3 (Opalka et al., 2007);
- Cu is a relatively noble metal that could resist in acidic media ;
- Cu is a good oxygen bond cleaving metal (J. L. Fernández, D. A. Walsh, & Bard, 2005)

The Pd-Cu bimetallic studies will consist in surface characterization using XRD (X-ray Diffraction) and EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) spectra and also some electrochemical characterizations.

6.2.3 Experimental

The Pd-Cu alloys were fabricated by a R-F magnetron sputtering. Each alloy was sputtered from a palladium and copper wafer as target. Dual sputtering allowed us to control Pd and Cu composition using different power on each target. The alloy thin film was covered the GC surface (5mm of diameter). A titanium thin film (100nm) was previously evaporated on GC in order to improve the adhesion between the GC and the Pd-Cu film. In order to keep the same film thickness, the total amount of the power on Pd and Cu targets was fixed to 130W. The sputtering parameters were the following:

Sputtering time: 90min

Vacuum: 0,016mPa

Argon flow: 10sccm

Argon pressure: 1.3Pa

The nominal thin film thickness, determined by optic an profilometer (dektak) with one nanometer resolution, was $\sim 1\mu\text{m}$ for all the samples. Film composition was obtained from EDS analysis (SEM – Hitachi, model 3500). Crystalline structure was obtained from XRD spectrum (X-rays Philips X'PERT diffractometer using Cu-X-rays source). The oxygen reduction reaction experiments were performed in a 0.1M HClO_4 solution using potentiostat/galvanostat (PAR 273A). Cyclic voltammograms (CV) in nitrogen atmosphere were recorderd at 50mV/s and slow scans in oxygen atmosphere were recorderd at 5mV/s. The surface area of Pd was determined from CVs measurements

and calculations assuming a charge of $405\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for the reduction of an adsorbed oxide monolayer on a smooth Pd (Pattabiraman, 1997). The electrochemical measurements were made in a classical electrochemical cell with a three-electrode configuration. The reference electrode was a standard calomel electrode (SCE) ($E_{\text{ref}} = 0.241 \text{ V vs. SHE}$) and the working electrode was the alloy thin film deposited on the GC support, which was inserted in a rotating disk electrode (EG&G PARC model 616) and connected to the potentiostat. The counter-electrode was a platinum grid.

6.2.4 Results and Discussion

Figure 6.1a shows the XRD patterns of some of Pd-Cu alloys. All samples of $\text{Pd}_{(100-x)}\text{Cu}_{(x)}$ ($x = 0 - 86 \text{ at. \%}$) exhibited only a face centered cubic structure and the lattice parameters, determined from the most intense (111) peak, decreased between those of pure Pd and Cu as reported in Table 1. The lattice parameters, determined from the position of the most intense (111) peak, decreased gradually as the content in Cu increased as indicated in Table 1 and showed on Figure 6.1b. The thermodynamically stable phases are reported to be Pd_3Cu , PdCu and PdCu_3 (B. H. Howard et al., 2004; Opalka et al., 2007) and the crystalline structure is FCC or mixture of FCC+BCC. The highest peak (111) proves the FCC as dominating structure with the surface (111) as the predominant exposed face.

Figure 6.2 shows the CVs of the sputtered Pd-Cu alloys performed between 0.1 and 1.459 V/SCE in 0.1 M HClO_4 . This range of the CV recording potential was considered

because it avoids the hydrogen adsorption on the Pd-alloy electrodes. This figure also shows a slight shift to the negative values of the onset potential of the oxide formation when the Cu content in the alloy increases. We can also see on this figure that the oxide reduction peak potential shifted toward the negative values when the Cu content of the alloy increases. Such behaviour may have an effect on the electro catalytic properties of these alloys because the change in Cu content can influence the adsorption energies of the oxygen species on these electrodes. In particular Cu may play a sacrificial role by adsorbing some oxygen species which inhibit the ORR and keeping free the Pd surface for the oxygen adsorption and reaction. This adsorption effect will be used, later in this paper, to propose a mechanism scheme for the ORR on the Pd-Cu electrode.

Figure 6.3 shows the successive cyclic voltammograms CVs in a potential range between -0.1V and the inversion potential (E_{inv}) for Pd₅₀Cu₅₀ in N₂ HClO₄ 0.1M solution saturated with nitrogen at the scan rate 50mV/s. The oxide reduction peak increases with the inversion potential. The inversion potential corresponds to the most anodic potential of each CV. Several CVs were recorded by increasing continuously the inversion potential from 1.059 to 1.459 V vs. SCE. This window of potential values was chosen because according to Correia, if the inverse potential value is more cathodic than 0.959 V vs. SCE, there is an important double layer charge contribution which affects the validity of the true charge calculation. On the other hand for more anodic potential higher than 1.45 V vs. SCE, the oxygen evolution starts to be appreciable and can affect the good estimation of the true values of the charge. The area of this peak is attributed to

the charge (Q_M) for the reduction of the oxides formed during the anodic scan. Q_M stands for the charge for an oxide monolayer reduction. Using the approach developed by Correia (A. N. Correia, Mascaro, Machado, & Avaca, 1997), the active surface areas of the electrodes were calculated from the charge necessary for the reduction of an oxide monolayer.

Figure 6.4 shows the variation of the charge for the oxide reduction with the inversion potential in the window of 0.959V and 1.459V vs. SCE. A change in the slope can be observed as shown on this Figure. The value of the charge at the point corresponding to the change of the slope is the charge for an oxide monolayer reduction. Assuming $405 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ is the charge necessary to reduce a monolayer of oxide on polycrystalline Pd (Pattabiraman, 1997), through this value and Q_M (C), the surface area was deduced from the following expression:

$$S_a(\text{cm}^2) = Q_M(\text{C}) \cdot 10^6 / 405 \quad (1),$$

The electrochemical surfaces from different electrode are listed in Table 1. We observed a slight increase of the surface area as Cu composition increases up to 50 at. %. After $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}$ the electrochemical surface reaches a constant value ca. 23 cm^2 . Such behaviour could be explained by both the high Pd dispersion as Cu increases and a Cu surface segregation. Reducing the loading in Pd with insertion of Cu enhances Pd dispersion, therefore the surface area is enhanced. In addition, previous work reported a Cu surface segregation in Pd-Cu system (A.D. van Langeveld., H.A.C.M. Hendrickx, & B.E. Nieuwenhuys, 1983; Debaugé, Abon, Bertolini, Massardier, & Rochefort, 1995).

For high content in Cu, we can assume that Cu segregation makes the surface rich in Cu and a low constant loading in Pd well dispersed remain on the top surface. Moreover, according to Debaugé work (Debaugé, Abon, Bertolini, Massardier, & Rochefort, 1995), the Cu surface segregation is surface sensitive. Copper segregation is more important on open face such as (110) than on (111). As, we explained above, the predominant face is (111) and we assume that a slight Cu segregation may lead to an almost constant Pd content as Cu composition increases. This could explain why the surface area is quite constant after ca. 50 at. % in Cu.

Figure 6.5 shows the slow scan polarization curves for Pd-Cu alloys in oxygen saturated HClO_4 0,1M solution (rotation rate $\omega = 1000$ rpm). We observe clearly an enhancement in the ORR activity with Cu insertion. In the diffusion-kinetic region (0,45 V – 0,55 V vs. SCE) a shift of 50 mV toward cathodic potentials is observed for Pd electrode when compared with $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}$. Kinetic parameters from Tafel plot with mass transfer corrected data were used to determine the exchange current density (mA/cm^2) and Tafel slope (mV/dec). The results reported in the Table 6.1 shows the ORR on all the samples proceed with a single 60 mV/dec Tafel slope and the exchange current densities are in a range of $6.7 \times 10^{-8} \text{ mA}/\text{cm}^2$ and $1.1 \times 10^{-7} \text{ mA}/\text{cm}^2$. Such Tafel slope value is in agreement with the values reported by Damjanovic [A Damjanovic, 1969]. As shown from Table 6.1 and Figure 6.3, the best catalyst is $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}$ for which, the maximum current density is reached with

$1.1 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$. This value remains relatively low compared to those reported for Pt (basically ca. $1 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$) (Kinoshita, 1992b). From Koutecky-Levich plot on Figure 6, we calculated the number of transferred electrons for rotation speed in the range of 500 rpm to 2500 rpm. The parameters used were the following: $[\text{O}_2] = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, oxygen diffusion coefficient $D = 1,93 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, HClO_4 cinematic viscosity $1.009 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ [V. Stamenkovic, Schmidt, T. J., Ross, P. N. & Markovic, 2003]. As reported in the Table 1, the ORR on Pd-Cu electrodes proceeds via 4 a electrons transferred process as for platinum. Through the value of the Tafel slope, the ORR on Pt and Pd-Cu electrode proceed via different pathways. Indeed, in the same conditions (HClO_4 0,1M) Stamenkovic *et al* reported Tafel slope values in the range of 75 mV/dec to 86 mV/dec for Pt and bi metallic Pt alloy prepared by sputtering [V. Stamenkovic, Schmidt, T. J., Ross, P. N. & Markovic, 2003]. This difference is related to the reduction pathway they proposed for which, the rate determining step is an electron transfer reaction. From Table 6.1, we determined the Tafel slope was 60 mV/dec for all the electrodes. Based on Butler-Volmer equation for a multi charge transfer equation, we can derive the kinetic current at rate determining step (RDS) as :

$$j_k = j_o \left[\exp\left(\frac{\alpha' v_e F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha') v_e F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2),$$

where, j_o is the exchange current density, α' is the apparent transfer coefficient, v_e is the number of exchanged electrons. F , R , T and η have the common meaning. The apparent transfer coefficient can be determined from the equation (2):

$$\alpha' = 1 - \frac{(n - \xi) + \delta(1 - \alpha)}{\nu_e} \quad (3),$$

where n stands for the number of the elementary steps before RDS, ξ is the number of chemical steps before the RDS and α is the symmetric factor which is 0.5 for the most systems of interest (Bard & Faulkner, 1980) and δ equals 0 if RDS is a chemical step and 1 if the RDS is an electron transfer step. Using equation 2 and 3, 60mV/dec Tafel slope implies $\delta = 0$ that means a chemical RDS. Therefore suggested mechanism for ORR on Pd-Cu is proposed on the Figure 6.7. As shown on this figure the RDS is:



From this mechanism, the main point is the dissociative adsorption of OOH_{ads} . This mechanism suggests the charge transfer is on Pd site and that ORR kinetics is independent of pH. Further physical and electrochemical characterizations are necessary to confirm the proposed mechanism and the future work will be focused about this. However, based on Density functional theory (DFT) approach, we could give some insights about effect of Cu in Pd-Cu bi metallic alloy. DFT analyses have been extensively used to study alloying effect of mono crystal on adsorption of molecule and electrochemical activity [M. H. Shao et al., 2006; M. H. Shao, Liu, Zhang, & Adzic, 2007]. It is well known transition metal alloying has two major effects: the geometry effect characterized by change in the physical parameter [Kitchin, Norskov, Barteau, & Chen, 2004]. In Pd-Cu system we showed reduction of the lattice parameter, which is a consequence of the geometric effect related to Vegard's law. The second effect consists

in the ligand effect represented by the change in electronic properties such as (work function, d band center, d band vacancies etc.) [Kitchin, Norskov, Barteau, & Chen, 2004]. From these papers, it were proved that decrease of the d band center encourages dissociative adsorption of oxygen species [Kitchin, Norskov, Barteau, & Chen, 2004; M. H. Shao et al., 2006]. DFT calculations in Pd-Cu system show a decrease of the d band as Cu composition increases [F. Fouda-Onana, O. Savadogo, 2008]. Therefore, we explain the ORR activity enhancement from the Cu insertion which allows an easier OOH_{ads} dissociative adsorption caused by the lowering of the Pd d band center as Cu content increases. In addition, the raise of Cu loading increases both the surface area as shown on Table 1 and the d band vacancies as well. Therefore, the donation bonding between σ_{OOH} orbital and Pd-Cu d vacancies should be stronger. However, as the Cu increases, firstly accessibility to Pd site becomes harder, moreover, due to the raise of d band vacancies, back donation bonding between d occupied orbital of Pd-Cu and anti-bonding orbital of OOH weakens. As the consequence the ORR kinetic is slowing down. Therefore, a compromise in Cu should be achieved for a highest ORR activity.

On Figure 6.8, the dependence of the kinetic current and the activation energy with the electrode composition is showed. A clear volcano-shape can be observed. This results support those obtained previously on Pt alloys (T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, & Watanabe, 1999; T. Toda, H. Igarashi, & Watanabe, 1998). As mentioned from the slow scan polarization curves, a highest current density is reached for at. 50% Cu. In addition we observed the kinetic currents of the Pd-Cu alloys are all higher than that of Pd alone.

Such behaviour is also supported by the value of the activation energy. Arrhenius plot at $\eta = 0.43\text{V}$ were used to calculate the activation energy on Pd-Cu electrodes in a range of temperature from 25°C to 60°C. The values reported in Table 1 are included in the range of 13 kJ/mol up to 30 kJ/mol. Such values are in agreement with the values reported for platinum (basically between 20 kJ/mol and 28 kJ/mol) (Grgur, Markovic, & Ross Jr, 1997; Paulus, Schmidt, Gasteiger, & Behm, 2001; V. Stamenkovic, Schmidt, T. J., Ross, P. N. & Markovic, 2003). According to these results the lowest activation energy ca 13kJ/mol corresponds to the most active electrode Pd₅₀Cu₅₀.

Most of the works on Pt bi metallic alloy prepared by sputtering are related to Pt-skin layer caused by either heat treatment or the dissolution of the transition metal during the ORR (T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, & Watanabe, 1999; T. Toda, H. Igarashi, & Watanabe, 1998; V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, & Markovic, 2002). Pt skin layer is believed to present a better ORR activity than the bulk Pt bi metallic alloys, therefore the beneficial aspect of the ligand effect is predominant compared to the geometric one. In Pd-Cu system such behaviour was not analyzed but will be studied in the next work. However slight Cu segregation was reported in (111) Pd-Cu system (Debaugé, Abon, Bertolini, Massardier, & Rochefort, 1995). So we should expect a higher acidic resistant in Pd-Cu system than Pt-Fe which report a high Fe segregation (Lipkowski & Ross, 1998). In this study we believe ligand effect and geometric effect may affect significantly the OOH dissociative adsorption and the ORR kinetic rate. This

is in agreement on our previous DFT studies which proved the beneficial aspect of the Cu insertion on the OOH dissociative adsorption.

6.2.5 Conclusion

Polycrystalline palladium-copper electrocatalysts of various compositions were prepared by RF magnetron sputtering method. Physical and electrochemical properties for the ORR were investigated. From these analyses the following conclusions were found:

- A continuous reduction of the lattice constant is observed as Cu loading increase as it is expected from the Vegard's law, since Cu atom is smaller than Pd.
- A smooth increase in surface area up to 50% in Cu was observed and then a constant value ca. 23 cm^2 was reported. Such behaviour was due to the high dispersion of Pd as Cu raise and a slight Cu segregation. This is believed to reduce accessibility of oxygen species to Pd, therefore, that keeps the surface area to almost a constant value when the Cu composition is higher than at. %50.
- A volcano-shape was found between kinetic current and Cu composition and activation energy as well. Maximum exchange current density and lowest activation energy were found for $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}$. It is interesting to notice that it corresponds to the highest surface area and all Pd-Cu alloys present a higher kinetic current than Pd alone.
- The number of transferred electrons involved in the ORR on Pd-C alloys is 4, as same as the ORR on Pt electrode.

- A 60 mV/dec Tafel slope for the ORR were found for all the Pd-Cu alloys. Such value indicated a reaction limited by the chemical RDS. For this reason Cu insertion enhances the dissociative OOH adsorption caused by the reduction of the d band center and an increase of the d vacancies. However a compromise should be found in order to not weaken the Pd-Cu – O bond caused by the reduction of the back donation because of a higher d band vacancies.

Acknowledgments

This work was supported by the National Science Research Council of Canada (NSERC) for financial support.

6.2.6 References

- [1] T. R. Ralph and M. P. Hogarth, *Platinum Met. Rev.* 46 (2002).
- [2] S. Mukerjee and S. Srinivasan, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 357:201 (1993).
- [3] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. Mcbreen, *Journal of the Electrochemical Society* 142:1409 (1995).
- [4] T. Toda, H. Igarashi, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 145:4185 (1998).
- [5] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, and P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* 106:4181 (2002).
- [6] O. Savadogo, K. Lee, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. I. Ota, Extended abstracts of the fifth international symposium on New materials for Electrochemical Systems, Montréal, Canada, 2003.
- [7] O. Savadogo, K. Lee, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. I. Ota, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 7:77 (2004).
- [8] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K.-I. Ota, *Electrochemistry Communications*:105–109 (2004).
- [9] J. P. Hoare, in Advances in electrochemistry and electrochemical engineering. Vol. 6 (P. Delahay, ed.), Interscience Publishers, New-York, 1967.

- [10] S. M. Opalka, W. Huang, D. Wang, T. B. Flanagan, O. M. Lovvik, S. C. Emerson, Y. She, and T. H. Vanderspurt, *Journal of Alloys and Compounds* 446:583 (2007).
- [11] J. L. Fernández, D. A. Walsh, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc* 127:357 (2005).
- [12] V. Raghuveer, P. J. Ferreira, and A. Manthiram, *Electrochemistry Communications* 8:807 (2006).
- [13] M. R. Tarasevich, G. V. Zhutaeva, V. A. Bogdanovskaya, M. V. Radina, M. R. Ehrenburg, and A. E. Chalykh, *Electrochimica Acta* 52:5108 (2007).
- [14] F. Fouda-Onana and O. Savadogo, in *Proceedings of the Sixth International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems*, paper NMES06-115, july 9-12, 2006
- [15] F. Fouda-Onana, *Electrochim. Acta*, Accepted
- [16] R. Pattabiraman, *Applied Catalysis a-General* 153:9 (1997).
- [17] B. H. Howard, R. P. Killmeyera, K. S. Rothenbergera, A. V. Cuginia, B. D. Morrealeb, R. M. Enickc, and F. Bustamantec, *J. Membr. Sci.* 241:207 (2004).
- [18] A. N. Correia, L. H. Mascaro, S. A. S. Machado, and L. A. Avaca, *Electrochimica Acta* 42:493 (1997).
- [19] A.D. van Langeveld., H.A.C.M. Hendrickx, and B.E. Nieuwenhuys, *Thin Solid Films* 109:179 (1983).
- [20] Y. Debaugé, M. Abon, J. C. Bertolini, J. Massardier, and A. Rochefort, *Applied Surface Science* 90:15 (1995).

- [21] A. Damjanovic, in Modern Aspects of Electrochemistry No 5, Chap. 5 (J. O'M. Bockris, B. E. Conway, and R. E. White, eds.), Plenum, New-York, 1969, p. 369.
- [22] K. Kinoshita, Electrochemical oxygen technology, Wiley, New York, 1992.
- [23] V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554:191 (2003).
- [24] A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications, Wiley, New-York, 1980.
- [25] M. H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, and R. R. Adzic, *Langmuir* 22:10409 (2006).
- [26] M. H. Shao, P. Liu, J. L. Zhang, and R. Adzic, *Journal of Physical Chemistry B* 111:6772 (2007).
- [27] J. R. Kitchin, J. K. Norskov, M. A. Barteau, and J. G. Chen, *Journal of Chemical Physics* 120:10240 (2004).
- [28] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 146:3750 (1999).
- [29] B. N. Grgur, N. M. Markovic, and P. N. Ross Jr, *Can. J. Chem.* 75:1465 (1997).
- [30] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495:134 (2001).
- [31] V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* 106:11970 (2002).
- [32] J. Lipkowski and P. N. Ross, Electrocatalysis Wiley-VCH, New York, 1998.

List of Tables

Table 6. 1 Physical analysis (bulk composition and lattice constant) and orr electrochemical kinetics parameters of the Pd-Cu alloys.**Erreur ! Signet non défini.**

List of Figures

Figure 6. 1 XRD patterns of the $\text{Pd}_{(100-x)}\text{Cu}_x$ sputtered electrode	143
Figure 6. 2 Cyclic voltammogram (CV) for Pd-Cu alloys in deaerated with N_2 HClO_4 0.1M solution at 50 mV/s. The inset represents the CV of HClO_4 0.1M in N_2 atmosphere on Pt foil at 50 mV/s scan rate.	144
Figure 6. 3 Successive cyclic voltammograms at several inversion potential (E_{inv} in the inset) for $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}$ in deaerated with N_2 HClO_4 0,1M solution. Scan rate 50 mV/s.	145
Figure 6. 4 Plot of the oxide reduction charge against the inversion potential (E_{inv}) for the electrode	146
Figure 6. 5 Polarization experiments for thin film polycrystalline Pd-Cu rotating disk electrode at 22°C in oxygen saturated 0.1M HClO_4 solution at 1000 rpm and 5 mV/s scan rate.....	147
Figure 6. 6 Koutecky-Levich plot of the different $\text{Pd}_{(100-x)}\text{Cu}_x$ electrodes in HClO_4 0,1M solution. The inset represents a several slow ORR scans with different rotation speed at 5 mV/s for $\text{Pd}_{(100-x)}\text{Cu}_x$ with $x = 14$	148
Figure 6. 7 Proposed mechanism for oxygen reduction reaction on palladium-copper electrocatalyst in acidic media.	149
Figure 6. 8 Kinetically-controlled current (j_k) and activation energy ΔH^* as a function of the bulk composition of the alloy electrodes.	150

Table 6. 1 Physical analysis (bulk composition and lattice constant) and orr electrochemical kinetics parameters of the Pd-Cu alloys.

Power ratio	Composition	Lattice constant	Surface area	Exchange Current density	Tafel slope	Number electrons transferred
Cu /Pd	at. % Cu	Å	cm ²	mA/cm ²	mV/dec	-
0 / 130	0%	3.917	12.824	8.60E-08	60.2	4.3
10 / 120	14%	3.888	14.505	6.70E-08	58.5	4.2
20 / 110	30%	3.881	15.263	9.80E-08	58.2	4.3
30 / 100	50%	3.824	23.793	1.10E-07	58.5	4.1
40 / 90	53%	3.816	23.21	7.20E-08	58.3	3.9
50 / 80	86%	3.780	20.844	7.40E-08	58.7	3.9

Figure 6.1 a) XRD patterns of the $\text{Pd}_{(100-x)}\text{Cu}_x$ sputtered electrode
b) Magnification of the (111) peak showing the peak shift with Cu content

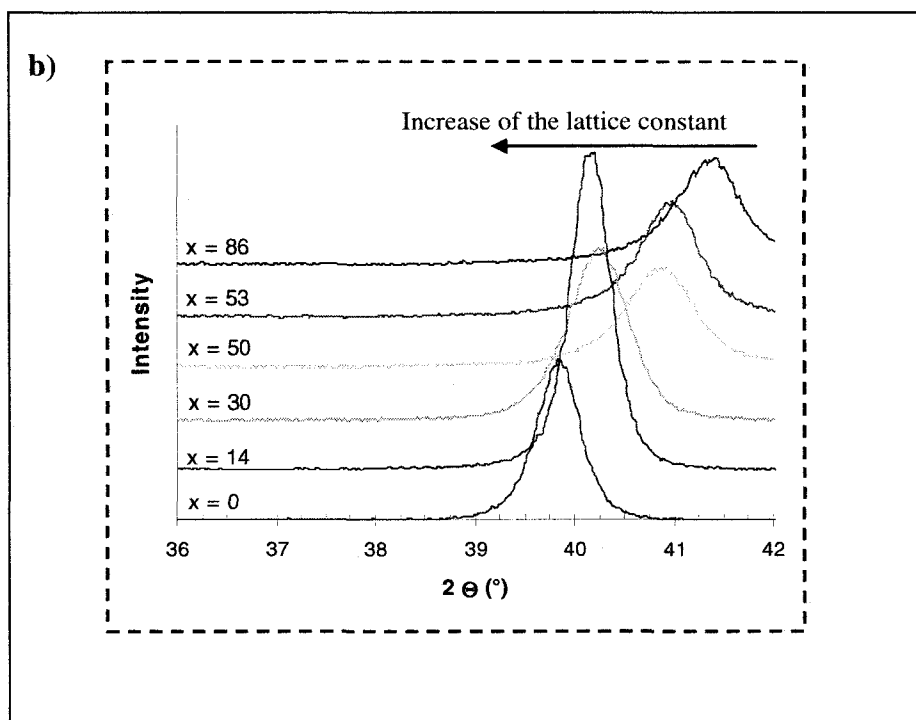
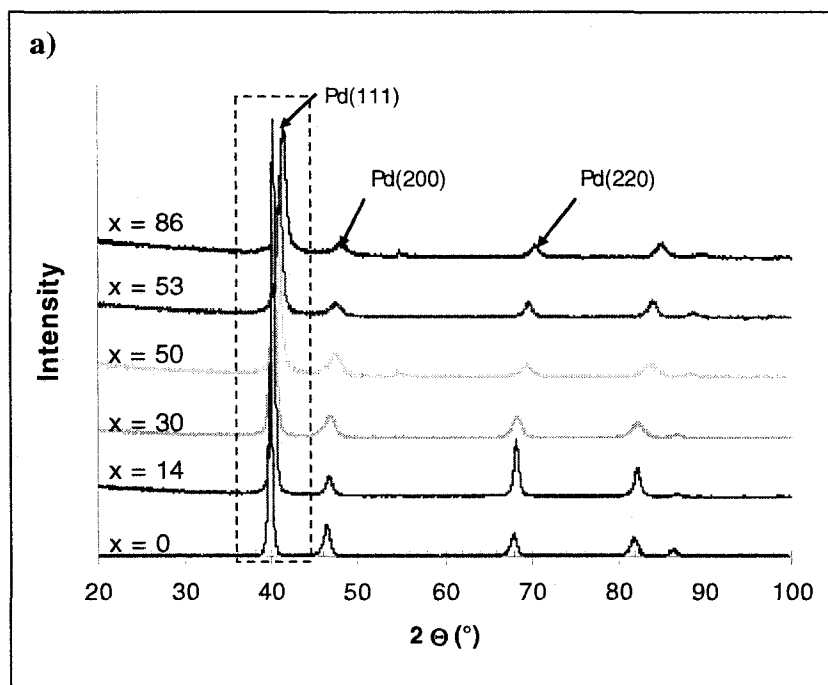


Figure 6. 2 Cyclic voltammogram (CV) for Pd-Cu alloys in deaerated with N_2 $HClO_4$ 0,1M solution at 50 mV/s. The inset represents the CV of $HClO_4$ 0,1M in N_2 atmosphere on Pt foil at 50 mV/s scan rate.

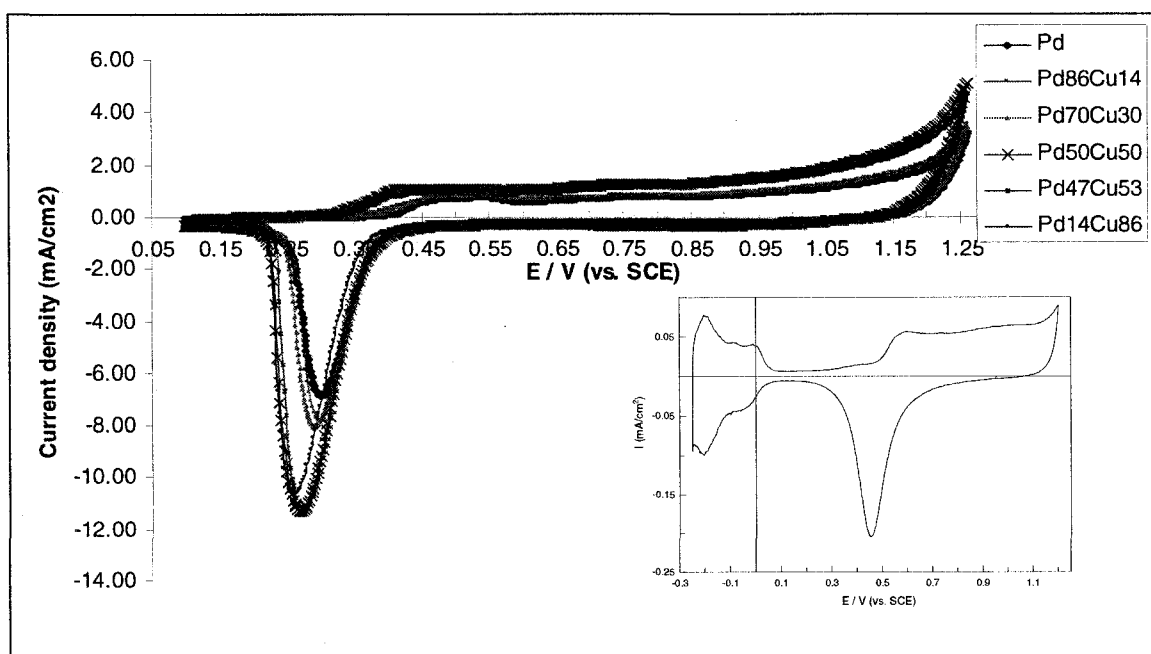


Figure 6. 3 Successive cyclic voltammograms at several inversion potential (E_{inv} in the inset) for $Pd_{50}Cu_{50}$ in deaerated with N_2 $HClO_4$ 0,1M solution. Scan rate 50 mV/s.

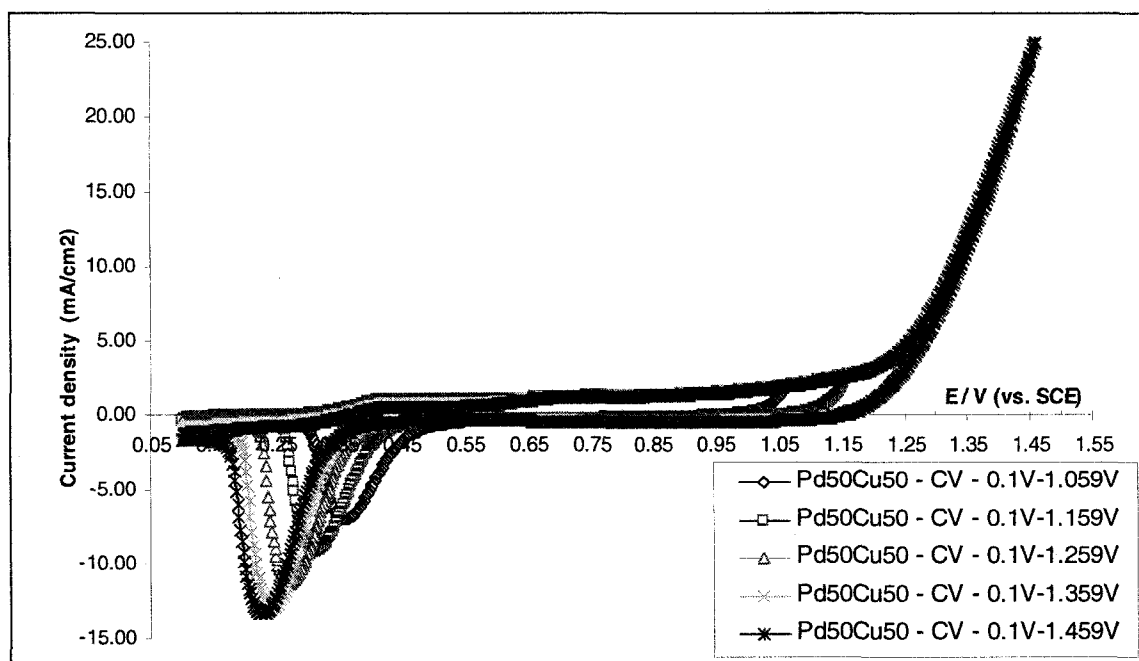


Figure 6. 4 Plot of the oxide reduction charge against the inversion potential (E_{inv}) for the electrode $Pd_{(100-x)}Cu_x$ with $x = 50$. Q_M stands for the charge for an oxide monolayer reduction. This value is used to calculate the surface area.

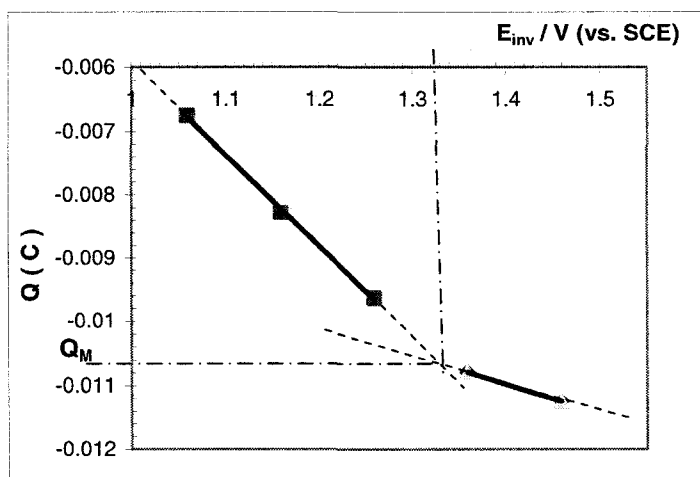


Figure 6. 5 Polarization experiments for thin film polycrystalline Pd-Cu rotating disk electrode at 22 °C in oxygen saturated 0,1M HClO₄ solution at 1000 rpm and 5 mV/s scan rate.

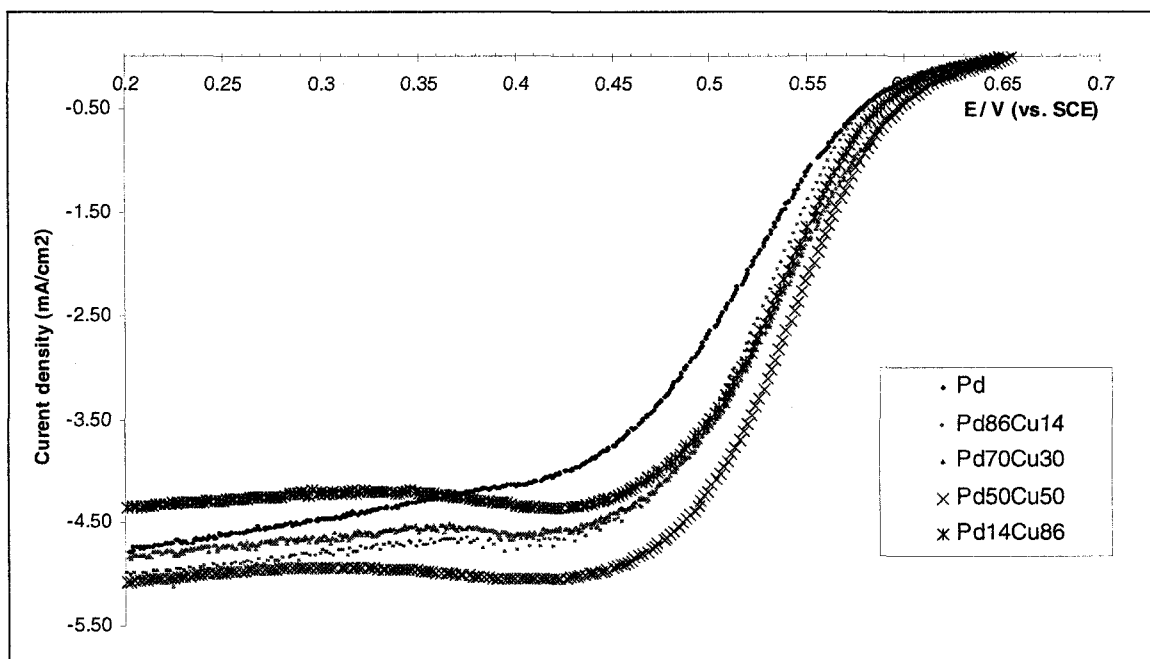


Figure 6. 6 Koutecky-Levich plot of the different $\text{Pd}_{(100-x)}\text{Cu}_x$ electrodes in HClO_4 0,1M solution. The inset represents a several slow ORR scans with different rotation speed at 5 mV/s for $\text{Pd}_{(100-x)}\text{Cu}_x$ with $x = 14$.

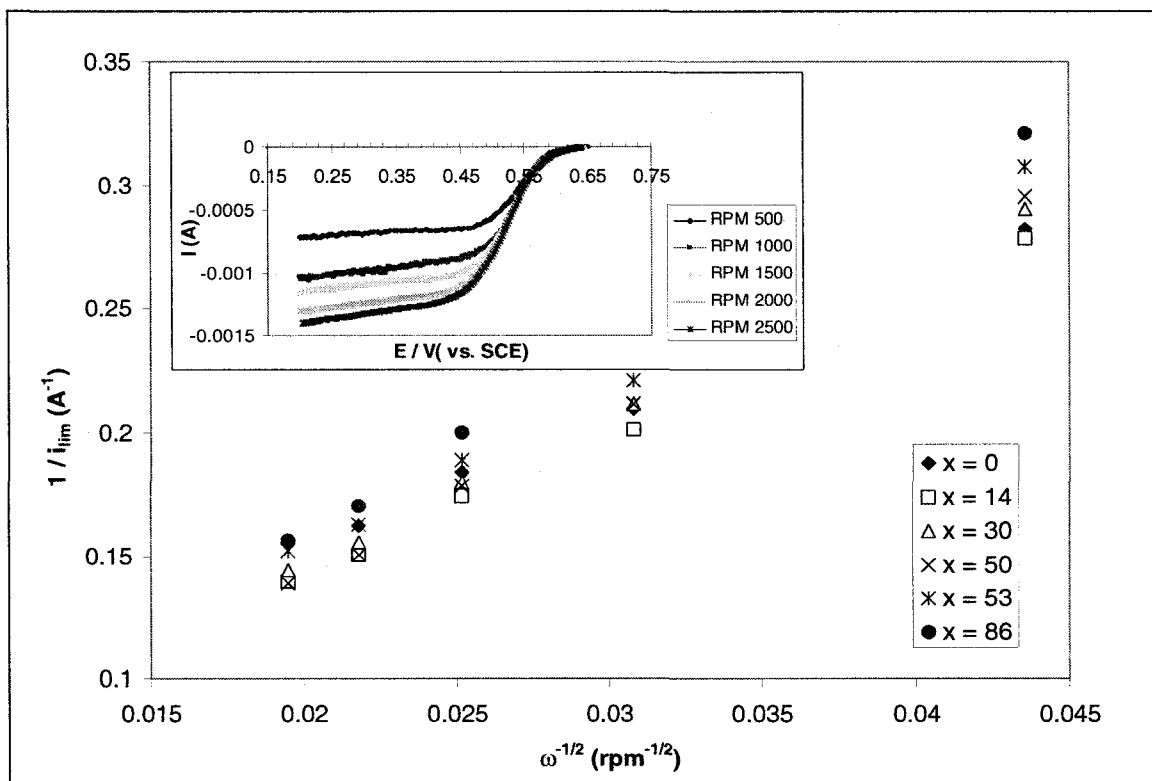


Figure 6. 7 Proposed mechanism for oxygen reduction reaction on palladium-copper electrocatalyst in acidic media.

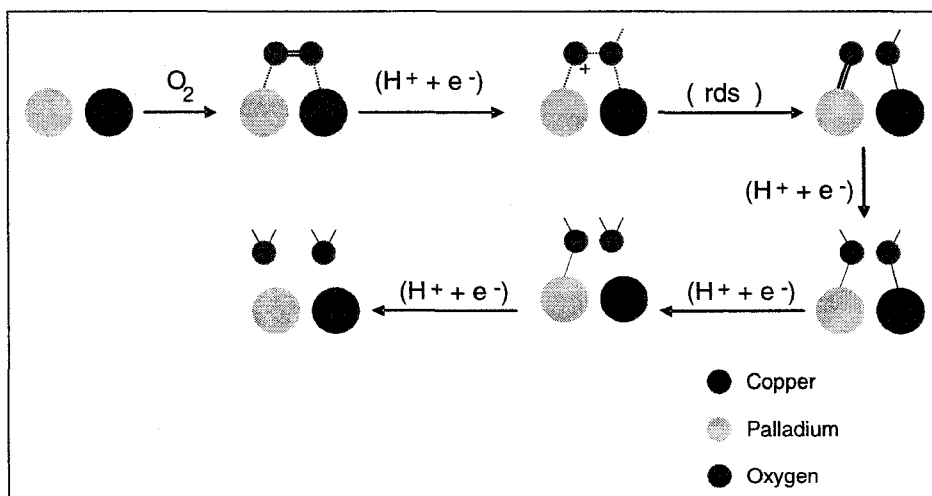
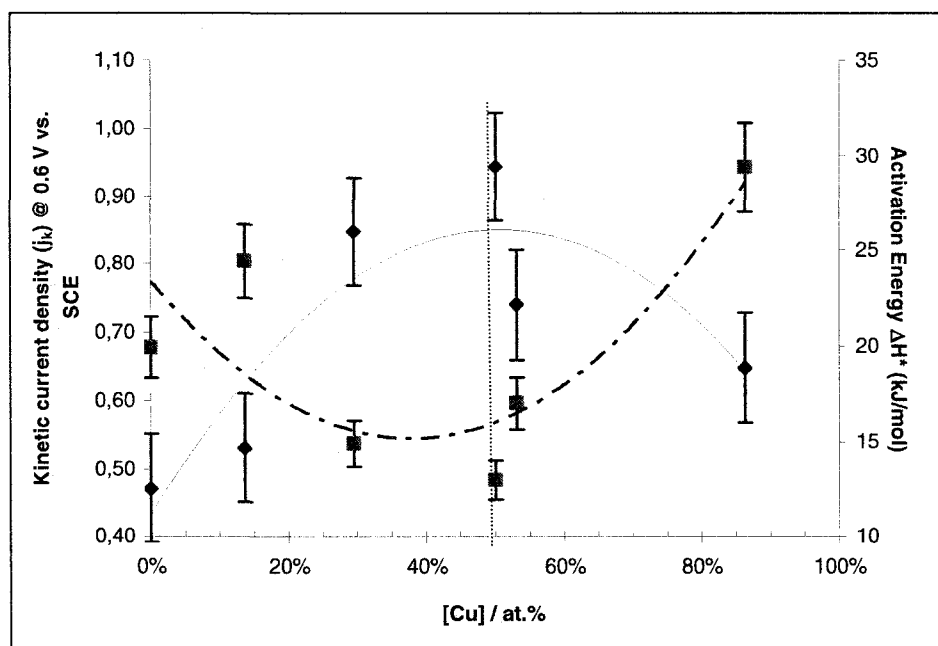


Figure 6. 8 Kinetically-controlled current (j_k) and activation energy ΔH^* as a function of the bulk composition of the alloy electrodes.



CHAPITRE 7 - ÉTUDE DE L'ÉNERGIE D'ADSORPTION DE O₂ ET OH À LA SURFACE D'ALLIAGE Pd-Cu PAR UNE APPROCHE DE CHIMIE QUANTIQUE

7.1 Présentation de l'article

Les deux chapitres précédents ont montré d'une part que les phénomènes d'adsorption influent sur les potentiels d'équilibre et que les changements de composition en Cu conduisent à une courbe volcano pour laquelle une composition optimale en Pd:Cu conduit à des performances cinétique de la RRO élevées. La justification de comportement n'ayant pas pu être complètement justifié par une analyse de la composition et du paramètre de maille, une approche basée sur l'analyse des propriétés de surface d'alliages Pd-Cu (111) et des énergies d'adsorption de O₂ et OH sur ces surfaces est présentée. Au terme de cet article, en considérant les propriétés aussi bien électronique que géométrique, nous proposerons une explication quant au comportement catalytique de Pd:Cu vis-à-vis de la RRO.

7.2 Study of O₂ and OH adsorption energies on Pd-Cu alloys surface with a quantum chemistry approach

F. Fouda-Onana and O. Savadogo*

Laboratoire de nouveaux matériaux pour les systèmes électrochimiques

Ecole Polytechnique de Montréal

Montréal, Québec, Canada H3C 3A7

***Corresponding author**

Prof. O. Savadogo,

Laboratoire de nouveaux matériaux pour les systèmes électrochimiques,

Ecole Polytechnique de Montréal,

C.P. 6079, Centre Ville

Montréal, Québec, Canada

H3C 3A7

Phone : (514) 340-4711#4725

Fax : (514) 340-4468

E-mail : osavadogo@polymtl.ca

Submitted to

Electrochimica Acta

February 2008

Pages: 28

Tables: 3

Figures: 6

7.2.1 Abstract

Variation of the intrinsic metal surface properties (lattice parameter, binding energy, work function (W_f), d-band filling and d-band center ϵ_d) and O_2 and OH adsorption energies of on (111) Pd-Cu surface alloys were determined using *ab initio* program. Calculations of these parameters were based on plane waves approach on slab system with density functional theory (DFT) using the Vienna *ab initio* simulation program (VASP). It was shown that insertion of Cu atoms in Pd lattice affects geometric and electronic properties of Pd. These changes influence significantly O_2 and OH adsorption. Indeed, the highest OH adsorption energy and the lowest O_2 adsorption energy were found with 30% at in Cu. The volcano shape of the O_2 and OH adsorption with composition in Cu was explained respectively, by firstly the highest bond distance that reduces adsorption energy of oxygen and the compromise between low DOS(E_f) and secondly, low band width (W) reach for Pd_3Cu which leads to the highest OH adsorption energy. O_2 and OH adsorption energies tendency could explain effect of the transition metal (TM) on kinetic current of the oxygen reduction reaction.

Keywords: VASP, O_2 and OH adsorption energies, palladium copper alloy, electronic properties.

7.2.2 Introduction

Commercial polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) systems are based on platinum electro-catalyst cathodes for the oxygen reduction reaction (ORR). However, the low kinetic rate at the cathode in acidic media is one of the limiting factor to the commercial development of PEMFC (A.J. Appleby, 1970; F. J. Rodríguez Varela & O. Savadogo, 2006; M.R. Tarasevich, A. Sokowski, & E. Yeager, 1983; O. Savadogo & F. J. Rodríguez Varela, 2006; O. Savadogo & H. Tian, 2006; S. Gottesfeld & Zawodzinski,

1997). At least a loss of 400 mV is observed at the ORR cathode in the commercial PEMFC using platinum as electrocatalyst. On the other hand, the high Pt content in the state-of-the-art technology is one of the main reasons for the high cost of the PEMFC stack. Therefore, it is necessary to find a better electro-catalyst and/or decrease the Pt amount used in PEMFC. In the literature (A. Wieckowski, E.R. Savinova, & Vayenas, 2003; S. Mukerjee, S. Srinivasan, & Soriaga, 1995; S. Mukerjee, S. Srinivisan, & Soriaga, 1995; T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, & Watanabe, 1999; T. Toda, H. Igarashi, & Watanabe, 1998; V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, & Markovic, 2002; Z.D. Wei, F. Yin, L.L. Li, X.W. Wei, & Liu, 2003) many researches have shown that platinum and palladium alloys exhibit better catalytic behaviors for the ORR than corresponding single metals. Moreover, for different PtM (M = Ni, Fe, Co) (T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, & Watanabe, 1999) alloy composition, the plot of the exchange current density vs the transition metal (TM) loading shows a volcano-type shape (T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, & Watanabe, 1999). The explanations of this behavior are still under discussion.

Watanabe et al explained this behavior with the increase of the d vacancies with TM that allows an increase of O₂ adsorption energy due to the donation from O₂ 2 π^* orbital to vacancies Pd 5d_{z²} orbital. If the loading in TM still increases, the decrease of the back donation will lead to an easier O-O bond scission and maintain the oxides on the surface which will reduce the ORR activity. Based on quantum chemistry calculations, some authors argued that these catalytic activities changes are related to the electronic aspects such as the stretching of the O-O bond that helps the scission of this bond (Z.D. Wei, F. Yin, L.L. Li, X.W. Wei, & Liu, 2003). Changes in electronic band structure were also used to provide new insights on metal surface reactivity. Indeed, the reactivity of a surface is significantly affected by surface core level shift. Norskov group demonstrated as example, CO adsorption energy and surface d-band center are dependant (Hammer, Morikawa, & Norskov, 1996; Norskov, Hammer, Kratzer, Mortensen, & Morikawa, 1996; Ruban, Hammer, Stoltze, Skriver, & Norskov, 1997). Moreover, Stamenkovic

showed that oxygen adsorption is one of the major aspects in ORR kinetics. If the adsorption energy is weak, the ORR rate is limited by charge transfer (electrons and protons) otherwise the adsorption energy is strong and the limitation is caused by O and OH removal (V. Stamenkovic, Mun, B. S., Mayrhofer, K. J. J., Ross, P. N., Markovic, N. M., Rossmeisl, J., Greeley, J. & Norskov, 2006).

Based on DFT calculations, they showed the linear dependency of the d-band center and the volcano shape of ORR activity with oxygen adsorption energy.

Another explanation came from the reduction of the Pt-Pt distance caused by the alloying element (S. Mukerjee, S. Srinivasan, & Soriaga, 1995). This Pt-Pt bond contraction and the oxidation of the TM create a lateral repulsive interaction between TM-O and OH leading to an inhibition of OH adsorption resulting from water oxidation at a potential above 0.8V vs RHE (V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, & Markovic, 2002).

Previous experimental results have shown a volcano-shape between the exchange current-density of the ORR and the alloying atoms of the Pt alloys (A. Wieckowski, E.R. Savinova, & Vayenas, 2003; S. Mukerjee, S. Srinivasan, & Soriaga, 1995). Accordingly, the use of first principle calculations could give us insights in the understanding of the improvement of the ORR activity when alloying Pd with TM.

Pd-alloys materials have been recently introduced by our group as an ORR cathode electrocatalyst used in the electrochemical devices (O. Savadogo et al., May 26, 2005; O. Savadogo, Lee, K., Oishi, K., Mitsushima, S., Kamiya, N. & K.-I. Ota, 2004; O. Savadogo, Lee, K., Mitsushima, S., Kamiya, N. & Ota, 2003; O. Savadogo, Lee, K., Mitsushima, S., Kamiya, N. & K. I. Ota, 2004). It was shown that depending on the alloying element and its composition, Pd-alloy catalysts exhibit excellent activity for the ORR in acidic media. Others groups (Raghuv eer, Ferreira, & Manthiram, 2006; Raghuv eer, Manthiram, & Bard, 2005; Tarasevich et al., 2007) confirmed these interesting results and prompted us to perform fundamental studies based on quantum chemistry approach. The reasons which support the choice of Pd-Cu system include:

- i) Cu is a TM with a positive reversible potential, which makes it quite stable in acidic media.
- ii) Cu is a TM which makes with Pd a solid solution (Opalka et al., 2007), that should avoid formation of a multi phase electrocatalyst.
- iii) Cu is good oxygen bond cleaving metal (J. L. Fernández, D. A. Walsh, & Bard, 2005).

It is well accepted OH is an inhibitor of the ORR. Indeed, blocking effect approach explained by Markovic group, show the effects of sulphate adsorption compared to OH from HClO₄. They claimed the large exchange current density in HClO₄ solution was related to low OH adsorption compared to sulphate (J. X. Wang, N. M. Markovic, & Adzic, 2004). Insertion of Cu is believed to trap OH in order to keep Pd available for oxygen adsorption. This paper is a mainly focus on effect of Cu on O₂ and OH adsorption. Then correlation between adsorption energy and Pd-Cu parameters for various concentrations of Cu were presented in order to explain the shape and possible consequences for the Pd-Cu reactivity for the ORR.

7.2.3 Computational Methods

Our calculations are based on density-functional theory and the use of (VASP) (G. Kresse & Furthmüller, 1996; G. Kresse & Hafner, 1993). The code gives an iterative solution of the Kohn-Sham equation for a system with periodic boundary conditions using plane-wave basis set. In order to represent the electron – ion core interaction, VASP uses the projector augmented wave (PAW) approach (Blöchl, 1994). The exchange and correlation potentials is described by the general gradient approximation (GGA) of Perdew et al (J.P. Perdew et al., 1992) are known as PW91. In all the cases, the plane-wave expansion was limited at a cutoff energy of 400eV assuring a good convergence in energy. The Brillouin zone integration has been done on a grid of 4x4x1

using the Monkhorst-Pack k-point (H.J Monkhorst & J.D. Pack, 1972) with a Methfessel-Paxton smearing $\sigma = 0.2\text{eV}$ and a SCF convergence criterion of $1.10\text{-}5\text{eV}$.

The Pd-Cu alloy surface systems were modeled with a four-layer slab using a $2\times 2\times 1$ super cell corresponding to a 4 atoms per layer. A vacuum gap equivalent to six layers was set in order to separate two subsequent slabs and the adsorbates were placed on one side of the slab. According to this model, electronic parameters of the alloy and adsorption energy of OH and O₂ for different alloys were calculated and discussed. Adsorption energies were calculated using equation 1. As example, chemisorption of O₂ on a (111) Pd surface was calculated using the following equation:

$$E_{ads} = \frac{E_{tot_{Pd-O_2}} - (E_{tot_{Pd}} + E_{tot_{O_2}})}{Nb_{M-O}} \quad \text{eq. 1,}$$

whereby:

$E_{tot_{Pd-O_2}}$ stands for total energy of the system O₂ adsorbed on Pd(111) surface.

$E_{tot_{Pd}}$ and $E_{tot_{O_2}}$ stand for the total energy of Pd(111) surface and oxygen molecule

Nb_{M-O} corresponds to the number of Metal-Oxygen bonds.

7.2.4 Results and Discussion

7.2.4.1 Change in Pd properties with insertion of Cu

Pd-Cu (111) surfaces were firstly analyzed in order to point out effects of Cu concentration on geometric and electronic properties. Choice of (111) surface is firstly related to previous experimental work on Pd-Cu prepared by RF-sputtering method which exhibited a predominant (111) surface in XRD analysis. Secondly, it is well known, during H₂O oxidation at a potential above 0.8V vs. RHE, OH adsorption mainly occurred on (111) in the case of platinum electrode (Anderson, 2002; Anderson, Neshev,

Sidik, & Shiller, 2002; Markovic & Ross, 2002). Consequently, since, insertion of Cu should make Pd electronic structure close to that of Pt, we believed adsorption phenomena should be almost same than platinum. For these reasons, (111) surface was analyzed.

As shown on the Figure 7.1, Cu atoms were inserted in each layer. For this reason, from the Table 1, we can observe a linear reduction of Pd lattice constant. This behaviour is in agreement with the results obtained elsewhere (S. Mukerjee, S. Srinivasan, & Soriaga, 1995) which showed a contraction of the Pt bond with an increase of the alloying element for various platinum alloys. This predictable result is caused by replacement of Pd atoms with smaller atoms. In this case Cu has a radius about 1.2 times lower than Pd. This result is in agreement with the well-known Vegard's law.

Another important consequence is the change in electronic structure. The effect of Cu composition on some Pd d band properties such as d band filling, energy d-band center (ϵ_d), work function (W_f), d band width (W) is summarized in Table 1. Values of the ϵ_d d-band center and work function are in agreement with those obtained by others works such as Shao *et al* (M. H. Shao et al., 2006; M. H. Shao, Liu, Zhang, & Adzic, 2007), who found -1.8eV for d-band center for Pd and the Pd(111) work function was close to the experimental value 5.6 eV from reference (LIDE, 2000-2001).

Reduction of work function with Cu could be explained through the change of the electro-negativity. Based on the linear relationship between the electro-negativity and the work function already established by Michaelson (Michaelson, 1978) for various metals, we may conclude that the decrease of the electronic work function when the Cu concentration of the alloy increases is a strong indication of a decrease of the electro-negativity of the Pd-Cu alloy as the Cu content increases.

The effect of the composition in Cu on electronic properties of the alloy can be observed through the shift to the negative values of ϵ_d and the stretch of the d band width (W) as Cu loading increases. Changes in ϵ_d and d band width (W) with the Cu content could be

explained quite well using the rectangular d band approach proposed by Kitchin *et al* (Kitchin, Norskov, Barteau, & Chen, 2004). As shown on the Table 1, the Pd d band filling is quite constant to about 90% filled. The number of electrons is evaluated as the integral of the d band density of states (DOS) up to the Fermi level. Accordingly, if the d band becomes smaller, the Pd d band should shift to higher energies values and inversely in order to keep constant the d band filling. Therefore, there is a linear relation between the d band width W and the d band center ϵ_d as shown in the Figure 7.2. The d band width W increases when the d band center ϵ_d changes to more negative values.

Insertion of a transition metal to Pd lattice cause two effects: a geometric effect related to the change in lattice constant as an example, and the so-called ligand effect related to the change in electronic properties such as d band properties. Changes in the geometric parameters and the electronic properties of the alloy with the Cu content are unique and support those obtained elsewhere (M. H. Shao et al., 2006; M. H. Shao, Liu, Zhang, & Adzic, 2007) on Pd₃Fe alloy (e.g. a fixed content of the Fe in the alloy). The change of the alloy electronic and lattice parameters we obtained here on Pd-Cu alloys with the Cu content supports well that the electronic environment will have a large influence on the oxygen adsorption energy. This can be supported by the following studies.

7.2.4.2 *O₂ and OH adsorption energies*

One of the reasons of the low ORR rate is the reduction of active sites for O₂ adsorption caused by OH coverage resulting from water oxidation at potential above 0.8V vs. RHE. Therefore, Cu is believed to play a “sacrificial” role since it should adsorb OH and change Pd d band properties. However, Cu is not a relevant catalyst for the ORR, firstly because of its low number of d holes that reduces its ability to adsorb O₂; secondly Cu is poor catalyst for the peroxide decomposition. Consequently, if the Cu loading is too high, the ORR kinetics will drop significantly.

Moreover, our approach based on quantum calculation, does not take into account an important experimental parameter, the particle size. Many papers reviewed the effect of the particle size on the ORR kinetics (Kinoshita, 1992a; S. Mukerjee, 1990). It is well accepted that small particle size is highly surface sensitive to the ORR, mainly due to the OH adsorption. In addition, the surface state is difficult to describe since the segregation effect is dynamic. In this study, Cu composition was kept homogenous for each layer even though a Cu segregation is observed (A. Rochefort, M. Abon, P. Delichere, & Bertolini, 1993; A.D. van Langeveld., H.A.C.M. Hendrickx, & B.E. Nieuwenhuys, 1983; Debaugé, Abon, Bertolini, Massardier, & Rochefort, 1995). Indeed, Debaugé *et al* showed on Pd-Cu, Cu segregation is surface sensitive (Debaugé, Abon, Bertolini, Massardier, & Rochefort, 1995). Cu segregation is more important on open face such as (110) than on close packed one as (111). According to this, the Cu segregation was not considered.

Furthermore, it is well known from Yeager, three different adsorption sites could be drawn (Griffits, Pauling and Bridge) (Kinoshita, 1992a) for the oxygen adsorption. Moreover, since most of researches on O₂ adsorption, report bridge site as the most stable ones, we placed O₂ in bridge whatever the nature of the host atoms as shown on Figure 7.3. O₂ adsorption energies were determined on different kind of bridge adsorption sites and reported on Table 2. From the most stable adsorption energy reported in the Table 3, oxygen adsorption energy was plotted according to composition in Cu on Figure 7.4.

As shown in the Figure 7.4, O₂ adsorption energies versus Cu content exhibits volcano behaviour where the lowest adsorption energy appears at about 30 % Cu loading. Such behaviour could be explained using the figure 7.5a and 7.5b. As shown on Figure 7.5a, there is a linear relation between the M₁-M₂ distance and the O₂ adsorption energy. From this figure, we can see the contraction of two host atoms sites destabilizes the oxygen adsorption. This is in agreement of those observed elsewhere on Pd₃Fe [M. H. Shao, Liu, Zhang, & Adzic, 2007]. Accordingly, the lowest adsorption energy should be reached

for a large M_1 - M_2 bond distance. From the Figure 7.5b, it is shown that the highest M_1 - M_2 bond distance is reached at about 30 % composition in Cu. Furthermore, as shown on the Table 7.3, the highest O-O bond distance corresponds to the lowest O_2 adsorption energy. Accordingly, large M_1 - M_2 distance causes dissociative oxygen adsorption and allows the intermediates to be stable. Therefore, O_2 adsorption is controlled by the distance between the two host atoms sites. It is interesting to notice that in the study of Mukerjee *et al* (S. Mukerjee, S. Srinivasan, & Soriaga, 1995), they claimed that the catalyst which gave the highest activity (PtCr) had Pt-Pt bond distance between 2,71 and 2,75 Å. In this study, the highest activity is expected when the distance M_1 - M_2 is 2,8 Å, which is very close to the value indicated by Mukerjee.

The case of OH adsorption is slightly different. From Figure 7.3 we can see the parabolic shape for the OH adsorption energy against % at. Cu. An attentive observation of the effect of the Cu content on DOS at the Fermi Level and d band width using Figure 7.6, allows us to give some explanations about such a shape. In fact, low content in Cu leads to large value of $DOS(E_f)$ which is useful to make solid bonds. Meanwhile, the band width is shorter. On the contrary, high Cu loading results in a large band width but small $DOS(E_f)$. Consequently, the best state which means the highest OH adsorption energy correspond to the intersection of $DOS(E_f)$ with d band width (W) both plotted against %Cu as shown in Figure 7.6. This ideal point corresponds to the state whereby $DOS(E_F)$ and W is low enough to obtain a high value of OH adsorption energy. We can notice that this situation is found to be for 30% in Cu.

7.2.5 Conclusion

In this paper, *ab initio* calculations were used to study the effect of Cu loading on O_2 and OH adsorption energies on different Pd-Cu surfaces. Alloys surfaces compositions were analyzed in term of electronics and geometric properties. Following conclusions have been drawn:

- Insertion of Cu atoms into the Pd matrix may cause a reduction of the lattice constant and the bond distance between the two atoms hosts sites involved for O₂ adsorption as well. This expectable result is in agreement with the Vegard's law since Cu is smaller than Pd.
- Changes in electronic structures of Pd include a broader Pd d band width (W) and a linear decrease of the d band center ϵ_d . Such behaviour can be well explained with the square band approach and considering the d band filling constant as shown in Table 1.
- Two volcanoes-shapes were found for the O₂ and OH adsorption energies against Cu content.

The highest OH adsorption energy and the lowest O₂ adsorption energy correspond to the same composition in Cu, say 30%. Such behaviour is explained by the highest M₁-M₂ bond distance which has been found to be for 30% in Cu. This highest bond distance leads to the lowest O₂ adsorption energy. Case of OH is explained by a compromise between, a lowest DOS (E_f) reached at low Cu content and low band width met at high Cu content. At the intersection of DOS(E_f) vs. %Cu and (W) vs. %Cu, say 30% in Cu, we found the ideal loading in Cu for a high OH adsorption energy.

Even though many experimental aspects (particle size, segregation, electrolyte dipolar momentum, etc.), which were shown to play an important role in ORR kinetics, were not taken into account in this analysis, such study could help to give new insights to the role of the TM in the ORR activity. However, further experimental work is still needed to correlate this tendency with the experiences and this will be done in the next step.

Acknowledgments

This work was supported by the Special Research Opportunity (SRO) programme of the National Science Research Council of Canada (NSERC).

7.2.6 References

- [1] A.J. Appleby, Catal. Rev. 4 221 1970 4:221 (1970).
- [2] F. J. Rodríguez Varela and O. Savadogo, in ECS proceedings, Vol. 330, 2006, p. PV 2005.
- [3] M.R. Tarasevich, A. Sokowski, and E. Yeager, in "Comprehensive Treatise of Electrochemistry" Vol. 7 (Plenum, ed.), (Eds B. E Conway, J. O. M. Bockris, E. Yeager, S. M. Khan, R. E. White), New-York, 1983, p. 301.
- [4] O. Savadogo and F. J. Rodríguez Varela, ECS Trans, Editor T. Fuller, 1:247 (2006).
- [5] O. Savadogo and J. F. Rodríguez Varela ECS Trans, Editor T. Fuller, 1:331 (2006).
- [6] S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski, Vol. 5 (Wiley-VCH, ed.), (Eds: R. C. Alkire, D. M. Kolb), Weinheim, 1997.
- [7] A. Wieckowski, E.R. Savinova, and C. G. Vayenas, Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces, Marcel Dekker Inc, p 838, 2003.
- [8] S. Mukerjee, S. Srinivasan, and M. P. Soriaga, J. Electrochem. Soc. 142:1409 (1995).
- [9] S. Mukerjee, S. Srinivasan, and M. P. Soriaga, in J. Phys. Chem., 1995, p. 4577.
- [10] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, J. Electrochem. Soc. 146:3750 (1999).
- [11] T. Toda, H. Igarashi, and M. Watanabe, J. Electrochem. Soc. 145:4185 (1998).
- [12] V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, J. Phys. Chem. B 106:11970 (2002).
- [13] Z.D. Wei, F. Yin, L.L. Li, X.W. Wei, and X. A. Liu, J. Electroanal. Chem. 541:185 (2003).
- [14] B. Hammer, Y. Morikawa, and J. K. Norskov, Physical Review Letters 76:2141 (1996).

- [15] J. K. Norskov, B. Hammer, P. Kratzer, J. J. Mortensen, and Y. Morikawa, Abstracts of Papers of the American Chemical Society 211:5 (1996).
- [16] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver, and J. K. Norskov, Journal of Molecular Catalysis a-Chemical 115:421 (1997).
- [17] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, and J. K. Norskov, Angewandte Chemie-International Edition 45:2897 (2006).
- [18] O. Savadogo, K. Lee, K. Ota, N. Kamiya, S. Mitsushima, and A. Ishihara, Japanese Patent, (application number: 2003-370811), filled on October 30, 2003, JAPAN (publication number : 2005-135752), May 26, 2005.
- [19] O. Savadogo, K. Lee, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. I. Ota, Extended abstracts of the fifth international symposium on New materials for Electrochemical Systems, Montréal, Canada, 2003.
- [20] O. Savadogo, K. Lee, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. I. Ota, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 7:77 (2004).
- [21] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K.-I. Ota, Electrochemistry Communications:105–109 (2004).
- [22] V. Raghuvver, P. J. Ferreira, and A. Manthiram, Electrochemistry Communications 8:807 (2006).
- [23] V. Raghuvver, A. Manthiram, and A. J. Bard, Journal of Physical Chemistry B 109:22909 (2005).
- [24] M. R. Tarasevich, G. V. Zhutaeva, V. A. Bogdanovskaya, M. V. Radina, M. R. Ehrenburg, and A. E. Chalykh, Electrochimica Acta 52:5108 (2007).
- [25] S. M. Opalka, W. Huang, D. Wang, T. B. Flanagan, O. M. Lovvik, S. C. Emerson, Y. She, and T. H. Vanderspurt, Journal of Alloys and Compounds 446:583 (2007).
- [26] J. L. Fernández, D. A. Walsh, and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc 127:357 (2005).

- [27] J. X. Wang, N. M. Markovic, and R. R. Adzic, *Journal of Physical Chemistry B* 108:4127 (2004).
- [28] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6:15 (1996).
- [29] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47:558 (1993).
- [30] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50:17953 (1994).
- [31] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perdson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46:6671 (1992).
- [32] H.J Monkorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13:5188 (1972).
- [33] A. B. Anderson, *Electrochimica Acta* 47:3759 (2002).
- [34] A. B. Anderson, N. M. Neshev, R. A. Sidik, and P. Shiller, *Electrochimica Acta* 47:2999 (2002).
- [35] N. M. Markovic and P. N. Ross, *Surface Science Reports* 45:121 (2002).
- [36] M. H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, and R. R. Adzic, *Langmuir* 22:10409 (2006).
- [37] M. H. Shao, P. Liu, J. L. Zhang, and R. Adzic, *Journal of Physical Chemistry B* 111:6772 (2007).
- [38] D. R. LIDE, *HandBook of Chemistry & Physics*, 81st Edition, 2000-2001.
- [39] H. B. Michaelson, *IBM J. Res. Develop* 22:72 (1978).
- [40] J. R. Kitchin, J. K. Norskov, M. A. Barteau, and J. G. Chen, *Journal of Chemical Physics* 120:10240 (2004).
- [41] K. Kinoshita, *Electrochemical oxygen technology*, Wiley, New York, 1992.
- [42] S. Mukerjee, *Journal of Applied Electrochemistry* 20:537 (1990).
- [43] A. Rochefort, M. Abon, P. Delichere, and J. C. Bertolini, *Surf. Sci* 294:43 (1993).
- [44] A.D. van Langeveld., H.A.C.M. Hendrickx, and B.E. Nieuwenhuys, *Thin Solid Films* 109:179 (1983).
- [45] Y. Debaugé, M. Abon, J. C. Bertolini, J. Massardier, and A. Rochefort, *Applied Surface Science* 90:15 (1995).

List of Tables

Table 7. 1 Surface properties for different concentration in Cu **Erreur ! Signet non défini.**

Table 7. 2 Oxygen adsorption site on various Pd-Cu adsorption sites.**Erreur ! Signet non défini.**

Table 7. 3 Most stable oxygen adsorption energy and O-O bond distance in (Å) for various compositions in Cu.....**Erreur ! Signet non défini.**

List of figures

Figure 7. 1. 2x2x1 supercell PdCu (111) surface alloys models.....	171
Figure 7. 2 Linear dependence between d band width W and d-band center ϵ_d	172
Figure 7. 3. Various oxygen adsorption sites on Pd-Cu.....	173
Figure 7. 4 O_2 and OH adsorption energy change with concentration in Cu.....	178
Figure 7. 5 Correlation between M_1 - M_2 bond and %Cu and O_2 adsorption energy	179
Figure 7. 6. Effect of Cu content on density at Fermi level and d band width (W).....	180

Table 7. 1 Surface properties for different concentration in Cu

%Cu	a (Ang)	W_f (eV)	$d(M_1-M_2)$ (Ang)	d band filling	ϵ_d (eV)	W (eV)
0	3,950	5,347	2,763	0,912	-1,843	17,265
25	3,886	5,161	2,803	0,909	-1,712	17,005
50	3,757	5,01	2,741	0,905	-2,638	20,218
75	3,702	4,854	2,657	0,889	-2,798	20,217

Table 7. 2 Oxygen adsorption site on various Pd-Cu adsorption sites.

O ₂ adsorption energy (eV)		Pd	Pd ₃ Cu	PdCu	PdCu ₃
Adsorption site	Bridge Pd-Pd	-0.844	-0.891	-0.799	-
	Bridge Pd-Cu	-	-0.910	-0.806	-0.913
	Hollow FCC	-0.934	-1.367	-0.734	-0.863
	Hollow HCP Pd	-0.882	-0.915	-1.168	-0.588
	Hollow HCP Cu	-	-0.861	-0.739	-0.654

Table 7. 3 Most stable oxygen adsorption energy and O-O bond distance in (Å) for various compositions in Cu.

	Pd	Pd ₃ Cu	PdCu	PdCu ₃
O ₂ adsorption energy (eV)	-0.934	-1.367	-1.168	-0.913
O-O bond (Å)	1.37	2.80	2.62	1.42

Figure 7. 1. 2x2x1 supercell PdCu (111) surface alloys models

a) Pd , b) Pd₃Cu, c) PdCu, d) PdCu₃,

The light balls stands for Pd and the dark one for Cu.

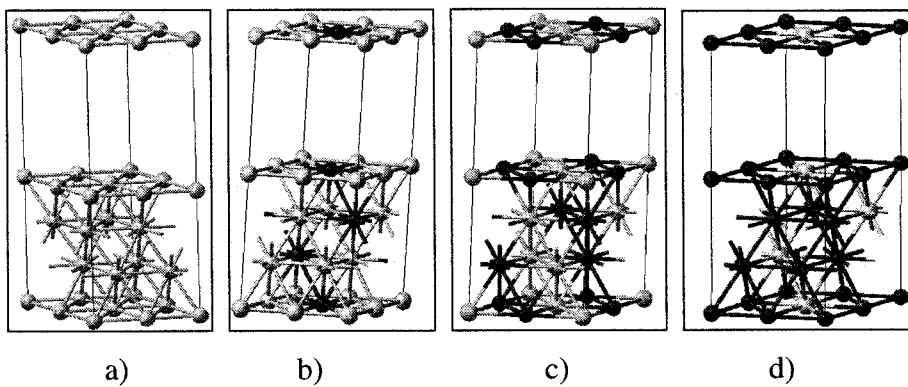


Figure 7. 2 Linear dependence between d band width W and d-band center ϵ_d

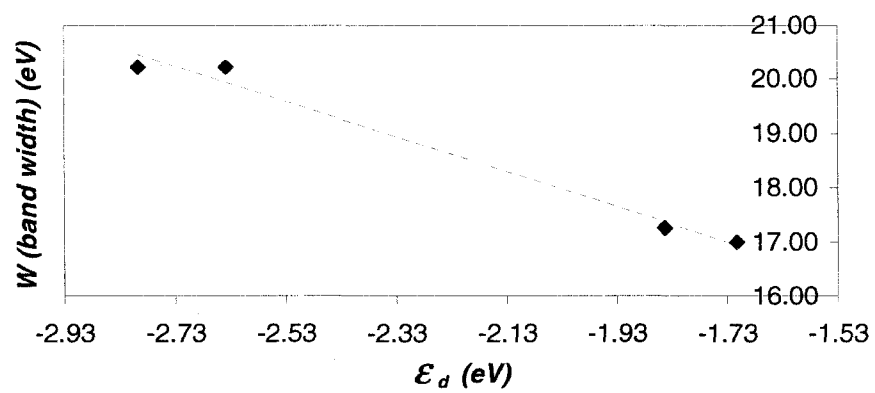


Figure 7. 3. Various oxygen adsorption sites on Pd-Cu

7.3a) Different oxygen adsorption sites on Pd(111)

i) O₂-Pd bridge, ii) O₂-Pd hollow FCC, iii) O₂-Pd hollow HCP

7.3b) Different oxygen adsorption sites on Pd₃Cu(111)

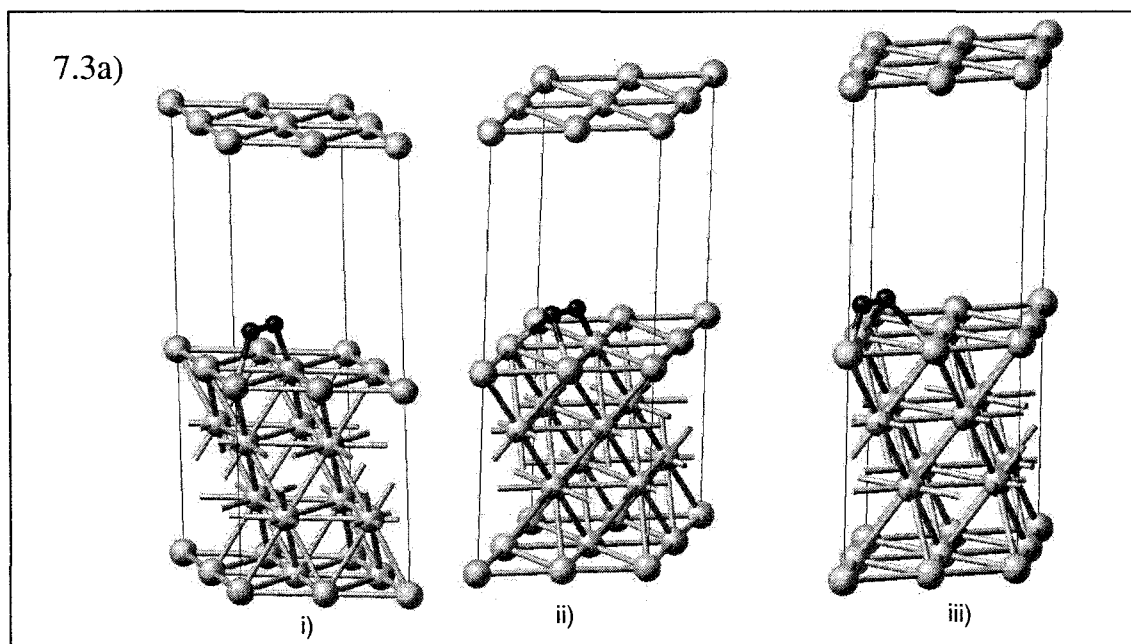
i) O₂-Pd₃Cu bridge Pd-Pd, ii) O₂-Pd₃Cu bridge Pd-Cu, iii) O₂-Pd₃Cu hollow FCC
iv) O₂-Pd₃Cu hollow HCP Pd, v) O₂-Pd₃Cu hollow HCP Cu

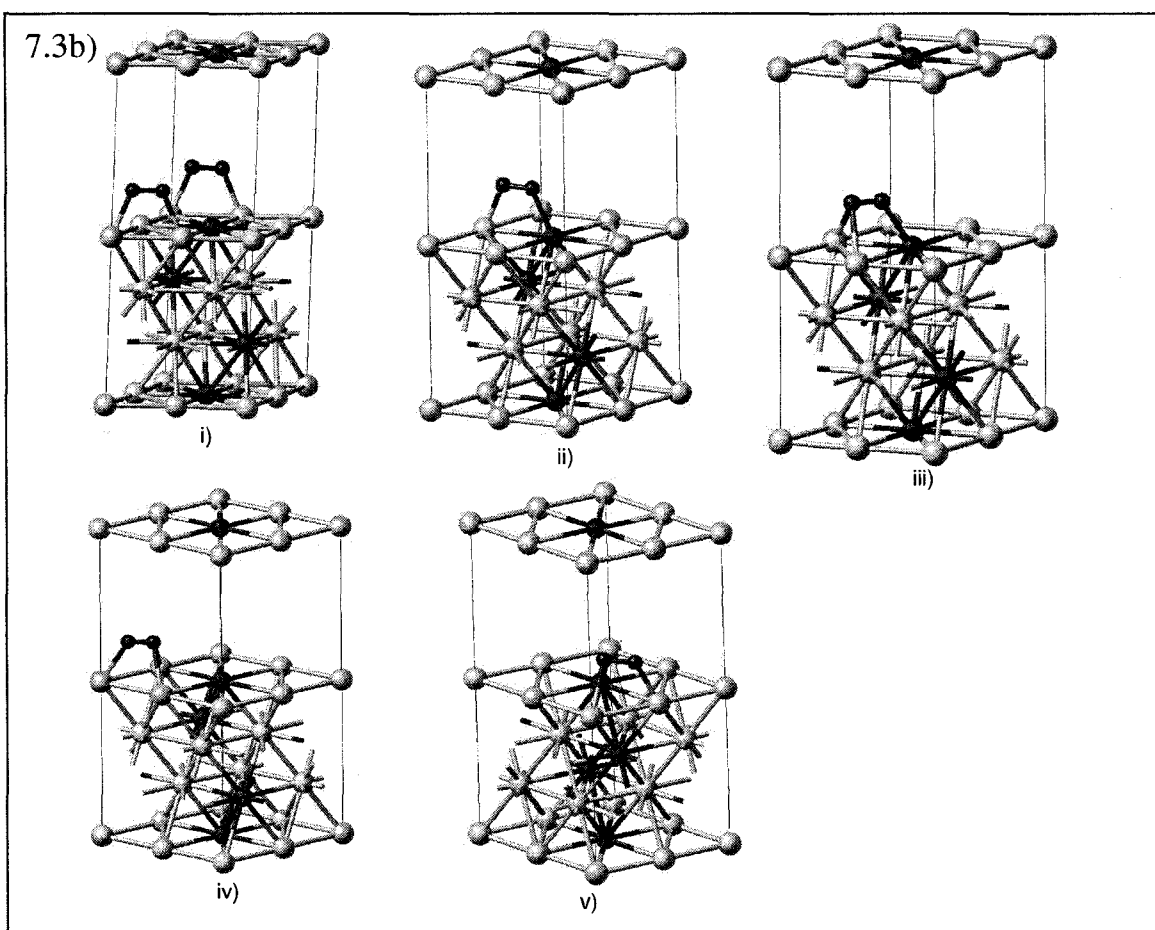
7.3c) Different oxygen adsorption sites on PdCu(111)

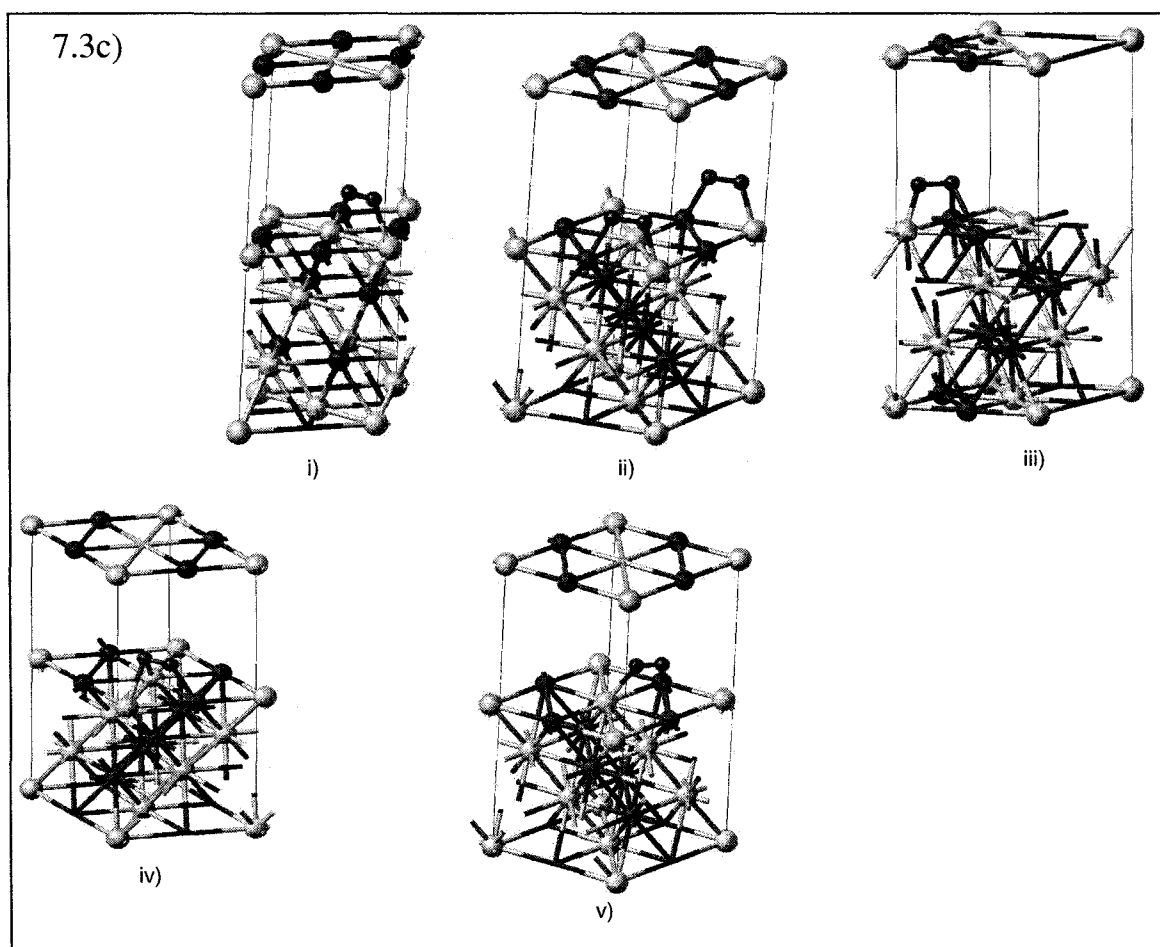
i) O₂-PdCu bridge Pd-Pd, ii) O₂-PdCu bridge Pd-Cu, iii) O₂-PdCu hollow FCC
iv) O₂-PdCu hollow HCP Cu, v) O₂-PdCu hollow HCP Pd

7.3d) Different oxygen adsorption sites on PdCu₃(111)

i) O₂-PdCu₃ bridge Pd-Cu, ii) O₂-PdCu₃ hollow FCC, iii) O₂-PdCu₃ hollow HCP Cu
iv) O₂-PdCu₃ hollow HCP Pd







7.3d)

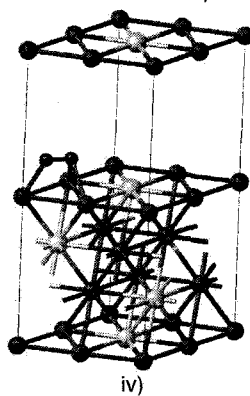
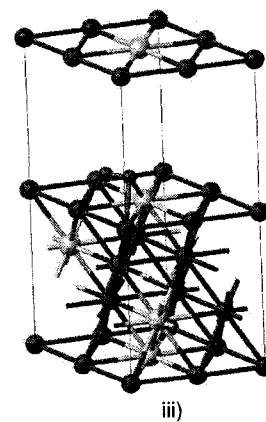
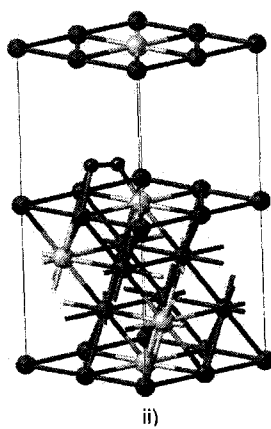
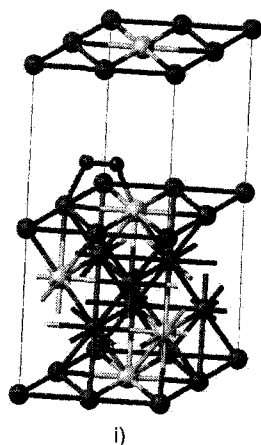


Figure 7. 4 O₂ and OH adsorption energy change with concentration in Cu

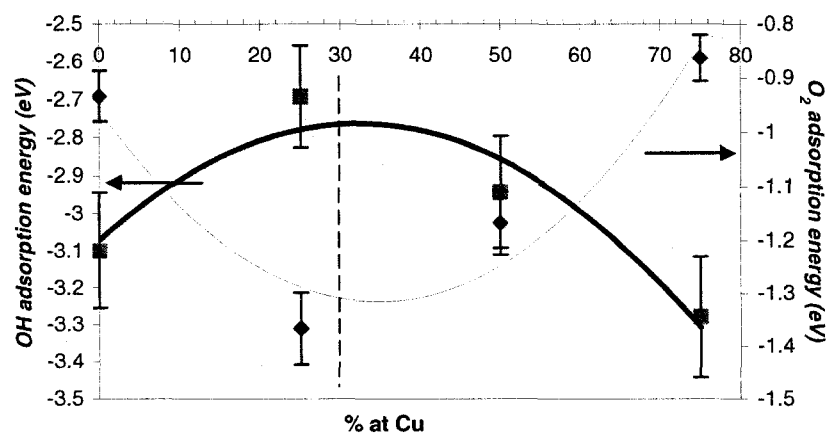
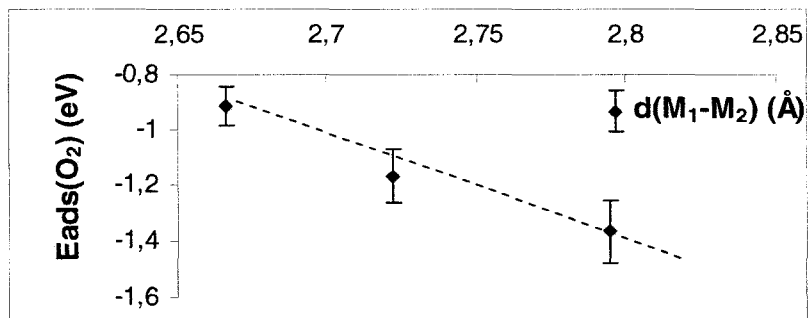


Figure 7. 5 Correlation between M_1 - M_2 bond and %Cu and O_2 adsorption energy

7.5a Effect of $d(M_1-M_2)$ on O_2 adsorption energy

7.5b Effect of the content in Cu on $d(M_1-M_2)$

(7.5a)



(7.5 b)

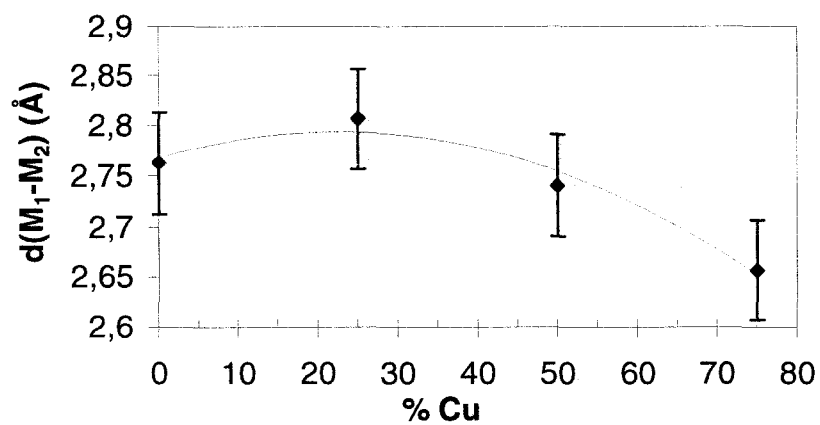
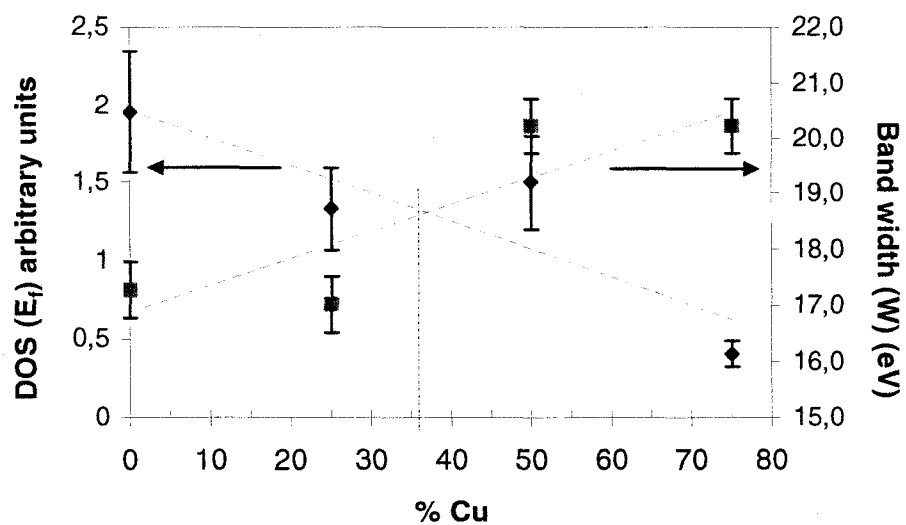


Figure 7. 6. Effect of Cu content on density at Fermi level and d band width (W)



CHAPITRE 8 – DISCUSSION GÉNÉRALE

Dans ce chapitre, les liens entre les résultats des différents précédents chapitres seront discutés de façon à mettre l'emphasis sur la cohérence entre les différentes approches. Des corrélations entre les résultats expérimentaux et théoriques permettront d'apporter des explications sur le comportement électrocatalytique des électrodes bi métallique Pd-Cu. De plus, des compléments de résultats expérimentaux permettront de justifier certaines hypothèses émises en conclusion des chapitres précédents, en particulier en ce qui concerne la dissolution du cuivre et le mécanisme réactionnel de la RRO sur les alliages de Pd-Cu.

La problématique proposée par cette étude est de deux ordres; l'un porte sur l'utilisation de catalyseur non platiné pour la RRO, et l'autre sur les effets intrinsèques des alliages bi métalliques sur l'électrocatalyse de la réduction de l'oxygène. La synthèse de catalyseurs sans platine est un nouvel axe de recherche visant à réduire les coûts de fabrication des AME des piles à combustible en réduisant ou en soustrayant la teneur en platine. Les alliages de palladium sont notamment très prometteurs et ont été le sujet de beaucoup de recherches en électrocatalyse de la RRO. Mais des études complémentaires sont nécessaires pour obtenir des performances équivalentes à celles du platine, pour lesquelles on recense des densités de courant d'échange de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} mA/cm² sur des électrodes de platine lisse ou alors, afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels. Dans cette optique, l'étude de l'alliage de palladium-cuivre est proposée dans cette thèse.

Ayant signalé l'importance des phénomènes d'adsorption à partir de la revue de littérature, cette étude a été commencée par l'étude d'un système simple qui consiste à adsorber l'oxygène moléculaire sur le Pt(100) selon deux modes d'adsorption différents, et par la suite d'adsorber les espèces intermédiaires de la RRO. L'objectif de cette

approche visait à montrer que l'adsorption des espèces intermédiaires de la RRO changeait le potentiel d'équilibre et que le mode d'adsorption de O_2 affectait la valeur finale du potentiel d'équilibre O_2/H_2O . Il a été montré que le potentiel d'équilibre passait de 1,23V à 0,98V ou 1,18V (Cf. Table 5.3) selon le mode d'adsorption (type bridge ou Griffiths respectivement). Ces valeurs montrent que l'adsorption pontée de O_2 est énergétiquement plus favorable que l'adsorption Griffiths. De plus la valeur de 0,98V est souvent admise comme le potentiel en circuit ouvert de la RRO sur du platine [Damjanovic, 1969]. Cela montre qu'aux conditions d'équilibre, VASP peut être un outil de prévision. Enfin, à travers des considérations géométriques (Cf. Figure 5.4), on constate que le mécanisme préférentiel par l'oxygène ponté serait lié à une scission de la liaison O-OH. En effet, pour le mécanisme type Griffiths la liaison O-OH est presque la même que O-OH en phase gazeuse (1.2 Å) tandis que l'adsorption pontée conduit à une valeur d'environ le double. Cette scission permet d'avoir des intermédiaires adsorbés plus stables. Suite à ce travail, nous pouvions donc confirmer que l'adsorption avait une influence sur le potentiel d'équilibre et que VASP était un outil qui pouvait nous permettre d'approcher ces valeurs à partir de valeurs fiables d'énergies d'adsorption.

Un second aspect de ce travail de recherche était d'identifier les effets du Cu sur l'électrocatalyse de la RRO. Au Chapitre 6, il a été clairement montré que la composition en cuivre avait une large influence sur le comportement catalytique de l'alliage. En effet, on observe à la Figure 6.6, une courbe dite « volcano » qui traduit un effet catalytique lié à l'augmentation de sites actifs. Dans le cadre des alliages étudiés, la composition optimale est de 50:50 Pd:Cu atomique. Cette courbe, fréquemment observée dans la littérature sur l'électrocatalyse d'alliage bi métallique, correspond au principe de Sabatier. La corrélation d'une propriété cinétique d'une réaction électrochimique avec un paramètre intrinsèque (électroniques, géométriques, chimique, *etc.*) d'un catalyseur donne lieu à ce type de courbe. Comme présenté dans le chapitre sur la revue de littérature, ce type d'étude a été faite sur des alliages de platine mais pas sur le palladium. Les raisons avancées sur l'origine de l'effet catalytique sont souvent

soutenues par deux tendances. L'une prétend que la présence d'un métal de transition dans la maille de platine comprime la distance Pt-Pt ce qui favoriserait l'adsorption de la molécule d'oxygène et ainsi améliorerait la cinétique de la réduction de cette molécule. Cette idée est réfutée par d'autres études qui montrent que la distance n'est pas le paramètre déterminant car il s'agit d'un paramètre de volume. Le facteur déterminant devrait plutôt être un paramètre de surface comme les propriétés électroniques en surface.

A ce stade, le second ordre de ce travail est amené. Il s'agit de discuter de l'effet le plus influent entre, l'effet ligand qui résulte du changement de propriétés électroniques et l'effet géométrique causé par la présence de MT. Il est difficile de dissocier expérimentalement ces deux effets inhérents aux catalyseurs bimétalliques. Cependant, par diffraction des rayons X, on observe très clairement la réduction du paramètre de maille du palladium quand la concentration en cuivre augmente (Cf. Tableau 6.1 Chapitre 6). Ce mécanisme est lié au fait que l'atome de cuivre est plus petit que celui du palladium et est en conformité avec le principe de Vegard [Vegard, 1921]. Il s'agit dès lors de savoir si cette contraction est le phénomène déterminant sur les propriétés électroniques ou si c'est l'environnement chimique qui affecte le plus la distribution électronique du système.

Pour apporter un élément de réponse à cette question, l'une des options possible est l'utilisation de calcul *ab initio* tel que VASP comme présenté au Chapitre 3 Section B. Tout comme indiqué par les spectres de diffraction de rayons X, on constate une réduction du paramètre de maille du Pd quand la concentration en cuivre augmente. Pour discerner lequel des deux effets est prépondérant, les atomes de cuivre ont été substitués par des atomes de Pd en conservant la géométrie des systèmes. Un tel calcul est dit « single point » et consiste à converger la boucle électronique (Cf. Figure 3B.1) en conservant la géométrie du système. Les résultats obtenus sont regroupés au Tableau 8.1.

Tableau 8. 1 Regroupement des propriétés électroniques de l'effet géométrique

%Cu	$\rho(E_f)$		caractère d (%)		ε_d (eV)		W_d (eV)		W_f (eV)	
	avec Cu	sans Cu	avec Cu	sans Cu	avec Cu	sans Cu	avec Cu	sans Cu	avec Cu	sans Cu
0	1.542	1.542	85%	85%	-2.03	-2.03	17.34	17.34	5.31	5.31
25	2.204	3.972	91%	90%	-2.34	-2.39	17.14	16.60	5.05	5.28
75	0.405	0.006	89%	90%	-2.56	-2.95	18.63	17.81	4.80	5.21

Après observation du Tableau 8.1, pour chacun des paramètres analysés (densité électronique au niveau de Fermi, %d, W_d , W_f), on remarque que la même tendance est respectée avec ou sans cuivre. En effet, pour $\rho(E_f)$, ε_d , W_f , les propriétés électroniques diminuent. Concernant le caractère d , il est constant aux alentours de 90%. Il est à remarquer que %d est presque constant à la valeur 90% comme également observé par Kitchin sur des alliages de Pt [Kitchin, 2004]. Donc, on ne peut pas se servir du nombre de vacances pour expliquer l'allure « volcano » comme proposé par Toda [Toda, 1999]. Donc, à travers ces résultats, on pourrait suggérer que les changements dans les valeurs des paramètres électroniques seraient dus aux modifications de la géométrie des structures. Par conséquent, selon cette approche, l'effet géométrique serait plus influent que l'effet ligand. Cependant, l'effet géométrique ne se produit que par la modification de la chimie des structures. De plus, à travers la Figure 8.1, on voit que le centre de la bande d est un paramètre qui a beaucoup d'influence sur l'énergie d'adsorption de certaine molécule. L'utilisation de ce facteur a été considérée par les travaux de Kitchin, Adzic et Masel entre autres [Kitchin & Nørskov, 2004; Lu & Rice, 2002; Shao & Adzic, 2007] qui ont mis en évidence une relation linéaire entre la valeur de ε_d et l'énergie d'adsorption de O_2 entre autre. Les Figures 8.1a à 8.1d sont importantes dans la compréhension du rôle du MT sur l'électrocatalyse de la RRO et des réponses qu'une approche *ab initio* peut amener.

b)

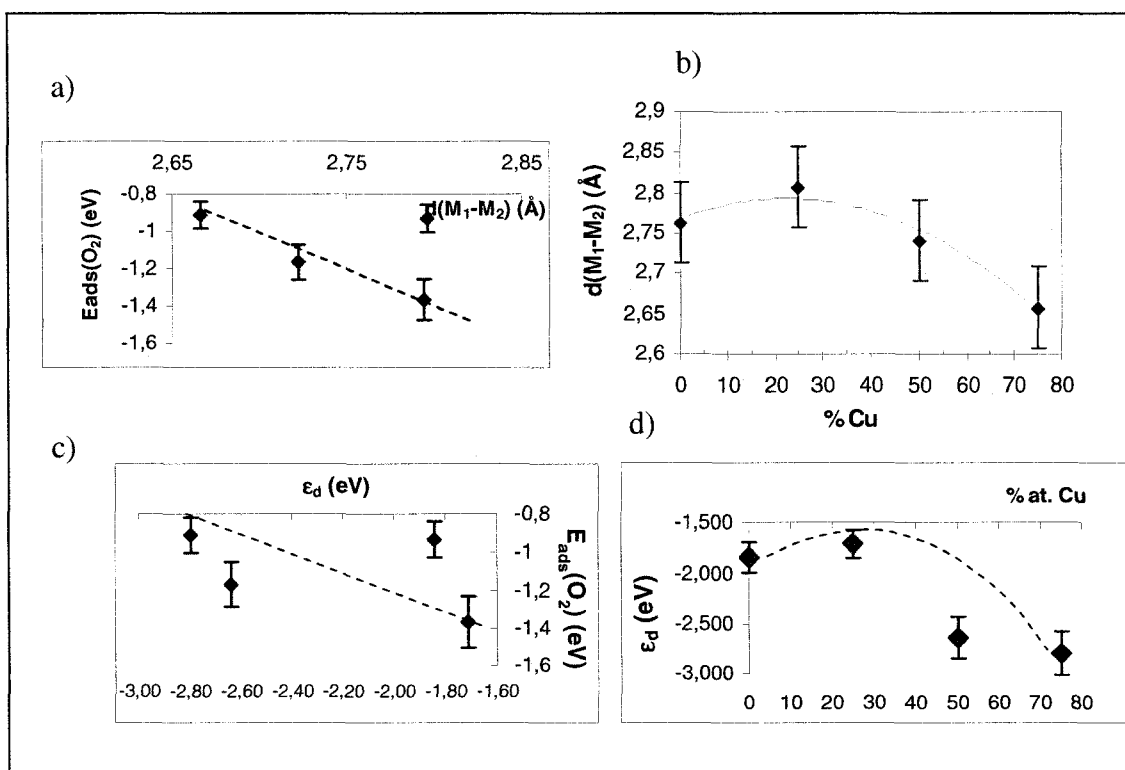


Figure 8.1 Correlations entre propriétés électroniques et géométriques

Si on suppose que l'un des points clés dans la RRO est l'étape d'adsorption de O_2 , on constate qu'il existe une cohérence entre les résultats de la courbe « volcano » à la Figure 6.6 et la Figure 7.4 présentée. En comparant ces figures, on peut conclure que l'activité catalytique est liée à une meilleure adsorption de l'oxygène. Les raisons de l'adsorption favorable de l'oxygène à environ 35 % en Cu seraient la conséquence entre l'influence de l'environnement chimique sur les propriétés géométriques, et la répercussion de ces changements géométriques sur les propriétés électroniques en particulier le centre de la bande d . En effet, sur la Figure 8.1a, on s'aperçoit que l'énergie d'adsorption devient de plus en plus stable quand la distance entre les deux sites ($d(M_1-M_2)$) d'adsorption s'élargit. Or, à travers la Figure 8.1b, on voit clairement qu'il existe une concentration optimale en cuivre pour laquelle, la distance $d(M_1-M_2)$ est la plus grande (environ 35 %). De plus, comme nous l'avons indiqué, ϵ_d et l'énergie d'adsorption ont une relation linéaire [Kitchin & Nørskov, 2004]. Cette corrélation est

également observée dans ces travaux, comme le montre la Figure 8.1c. On voit que l'énergie d'adsorption devient de plus en plus stable quand ε_d augmente. Or, à travers la Figure 8.1d, on peut voir que ε_d a une valeur élevée pour une composition optimale en Cu de 35 % at.

On peut donc supposer à partir de ces quatre figures que l'origine de l'adsorption préférentielle de O_2 sur $Pd_{65}Cu_{35}$ serait causée par une elongation de la distance M_1-M_2 , ce qui résulte d'une augmentation de la valeur de ε_d et qui entraîne sur stabilisation de l'énergie d'adsorption de l'oxygène moléculaire.

L'étude des alliages bi métalliques mettant en jeu des métaux de transition non nobles, pose le problème de la dissolution de ces derniers, soit à cause du milieu corrosif (électrolyte acide sous atmosphère d'oxygène) ou à cause des potentiels élevés à la cathode. Les travaux de Toda [Toda & Watanabe, 1999] en particulier montrent que l'état de surface des électrodes bi métalliques après analyses XPS est composé exclusivement du métal noble dans leur cas le platine. Dans d'autres cas où la surface contenant une couche mince catalytique est recuite, une surface riche en métal noble est obtenue alors que la couche subséquente est riche en métal moins noble. On parle d'une surface dite « Pt-skin » [Stamenkovic & Markovic, 2002; Stamenkovic & Markovic, 2003]. Dans cette étude nous avons étudié l'effet de la concentration de l'électrolyte sur les propriétés de surface d'une part et sur le comportement électrocatalytique d'autre part. A la Figure 8.2, nous avons mis en évidence la dissolution du Cu en surface par analyse EDS, en observant une augmentation du ratio atomique Pd/Cu.

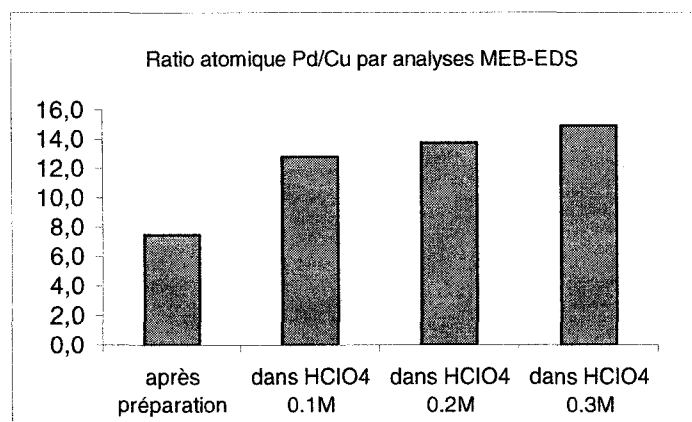


Figure 8. 2 Mise en évidence de la dissolution du Cu.

Ces différentes analyses confirment qu'une partie du Cu s'est dissoute et que le phénomène est plus important quand la concentration en acide augmente. On observe également que la cinétique de la RRO est améliorée quand l'électrolyte devient de plus en plus acide (Cf. Tableau 8.2).

Tableau 8. 2 Paramètres électrochimiques de l'électrode Pd₅₀Cu₅₀ dans trois électrolytes différents

Conc. HClO ₄ (mol.L ⁻¹)	G(mC/cm ²)	E _p (V vs. SCE)	j ₀ (mA/cm ²)	b(mV/dec)	ΔQ @ 0.6V
0.1	26.2	0.396	2.6E-07	-62.6	-1.5E-02
0.2	23.6	0.431	5.9E-07	-62.7	-3.6E-02
0.3	21.3	0.48	2.4E-07	-57.9	-4.7E-02

On pourrait penser qu'il s'agit d'un effet de surface liée à une plus grande rugosité pour des concentrations de plus en plus élevées. En évaluant la charge nécessaire pour la réduction des oxydes pour les trois électrolytes étudiés, nous avons constaté que la désorption des oxydes requerrait de moins en moins de charge quand la concentration de l'électrolyte augmentait. Ce phénomène pourrait être attribué au fait qu'il y ait une moins forte concentration de cuivre en surface, ce qui a pour effet de réduire l'adsorption des oxydes. Cette hypothèse est par ailleurs confirmée par le potentiel d'adsorption des oxydes qui augmentent avec la concentration de l'électrolyte. Sachant

que la charge de réduction des oxydes est proportionnelle à la surface électrochimique active, la normalisation du courant avec la charge a confirmé que l'amélioration de la cinétique était non pas un phénomène de surface, mais bel et bien un phénomène catalytique. En effet après normalisation, le facteur (i/Q) augmentait en même temps que la concentration, comme nous l'avons observé pour j vs. $[\text{HClO}_4]$.

Par conséquent ces analyses montrent tout d'abord que si le pH a une influence bénéfique sur la cinétique, celle-ci peut s'avérer problématique pour la stabilité de l'électrode. On peut donc craindre pour les performances à long terme d'une telle électrode. D'autre part sur l'aspect mécanistique, très probablement la RRO sur les électrodes de Pd-Cu suit une isotherme de Langmuir. En effet la pente de la courbe $\ln(i)$ vs. $\ln([H^+])$ est de 0,86 à $E = 0,6\text{V}$ vs. SCE, comme indiqué à la Figure 8.3.

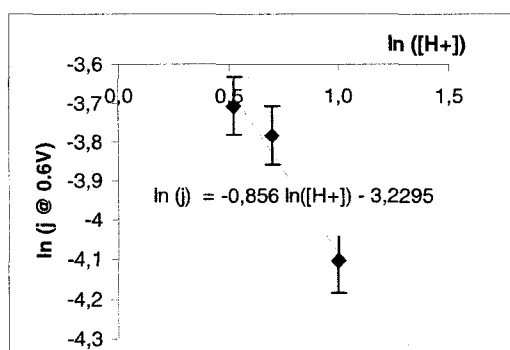


Figure 8. 3 Ordre de réaction de RRO par rapport au pH

Cette valeur très proche de 1 a été calculée par Bockris en considérant des isothermes d'adsorption de type Langmuir [Bockris, 1993]. On peut supposer que cette approximation est valable en comparant d'une part les potentiels d'adsorption des oxydes et les charges de réduction des oxydes entre les électrodes de Pd-Cu et l'électrode de Pt. Très nettement, on voit sur la Figure 8.4 que l'adsorption des oxydes se fait à des potentiels plus élevés pour une électrode de Pt en comparaison avec l'électrode $\text{Pd}_{(100-x)}\text{Cu}_x$ avec $x = 50$. On observe cependant que l'écart de potentiel entre les deux électrodes diminue quand le pH décroît, ce qui laisse à penser que l'électrode

devient de plus en plus noble quand le pH diminue. Cela traduit donc la dissolution du Cu. On observe également que la charge pour réduire les oxydes sur une électrode de Pt est moins grande d'un facteur 10 par rapport à l'électrode Pd-Cu.

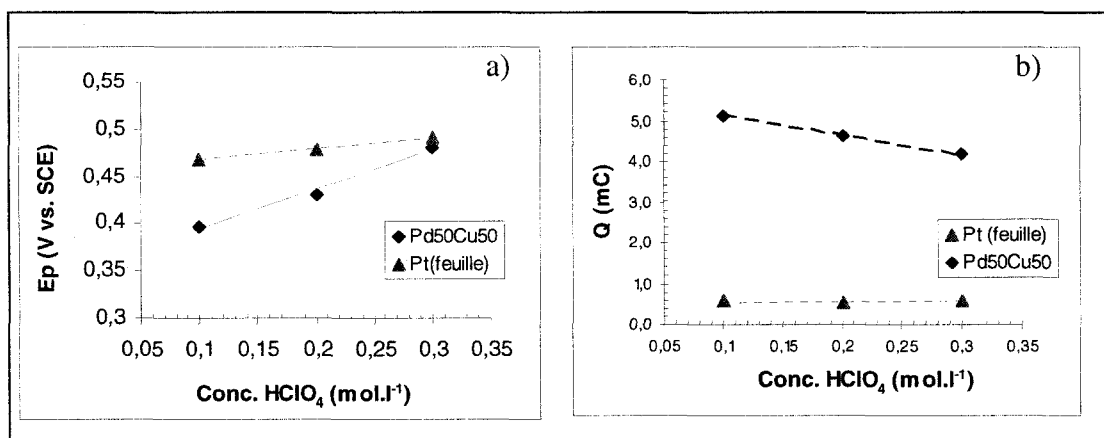


Figure 8. 4 Effet de la concentration en HClO_4 sur le potentiel (a) et la charge de réduction des oxydes (b) sur les électrodes de Pt et Pd50Cu50.

Ces deux éléments nous font supposer que la surface est très certainement recouverte par une couche d'oxydes et que l'approximation $\theta \rightarrow 1$ pour l'isotherme de Langmuir est vérifiée. Il s'en suit que le mécanisme proposé pour la RRO serait conforme à la pente de Tafel et également à l'ordre de la réaction par rapport à $[\text{H}^+]$. Le point central de ce mécanisme étant que l'étape limitante serait une réaction chimique impliquant la dissociation de OOH et non pas une réaction électrochimique comme c'est le cas sur les électrodes de platine. Enfin, il est probable qu'un traitement thermique propose un nouvel état de surface d'électrode. En effet, compte tenu des phénomènes de ségrégations, il est probable que le Cu se retrouve en surface après un traitement thermique. Puis au cours des réactions de réduction de l'oxygène, que le Cu se dissout laissant une surface riche en Pd et rugueuse ce qui pourrait conduire à une plus grande surface électrochimique active active. Dans le cas des nano particules, les phénomènes de recuit favorisent l'agglomération des particules mais également améliore le degré d'alliage qui est connu jouer un rôle sur l'électrocatalyse [Liu & Manthiram, 2008]. Par

conséquent l'aspect bénéfique des nano particules notamment sur l'élargissement de la surface active pourrait être partiellement perdu à cause de l'agglomération.

Enfin, pour rendre de concordance des résultats entre l'approche théorique et l'approche expérimentale en matière d'analyse électronique, nous avons effectué des analyses XPS. Il est connu que l'analyse XPS peut à la fois permettre de sonder une surface d'une profondeur que 5 nm mais aussi la surface superficielle (quelques dizaines d'angstroms) en utilisant la technique de l'angle rasant. C'est précisément cette approche que nous avons choisie de façon à obtenir la composition en surface superficielle et la représentation de la bande de valence des échantillons. L'angle d'inclinaison de l'échantillon était de 70°. De manière générale, l'obtention de la bande de valence est assurée par spectroscopie des photoélectrons par rayonnement ultraviolet (UPS). Dans le cas étudié cette approche n'était pas adéquate car la technique est sensible aux impuretés de surface (quelques dizaines de nanomètres) donc il serait difficile d'attribuer les différences observer aux changements de concentration Pd/Cu plutôt qu'aux différences de couches d'oxydes à la surface. Les analyses XPS ont été faites sur trois échantillons préparés par pulvérisation dont les ratios en puissance Pd/Cu étaient respectivement : 80:0, 65:15, 55:25 pendant 10 min. La source utilisée pour la génération de rayons X était Al K α (1486,6 eV). Les résultats obtenus à partir du survol sur ces trois échantillons sont regroupés au Tableau 8.3.

Tableau 8. 3. Analyse des échantillons par XPS et EDS

Ratio Puissance Cu/Pd		Ratio atomique Cu/Pd		
		Angle Normal	Angle Basant	EDS
ech-1	0 / 80	0	0	0
ech-2	15 / 65	0,01	0,02	0
ech-3	25 / 55	0,06	0,1	0

A titre d'exemple, nous indiquons à la Figure 8.5 le spectre obtenu pour l'échantillon 3 où le ratio en puissance Cu/Pd vaut 25/55 et les paramètres de quantification au Tableau 8.4.

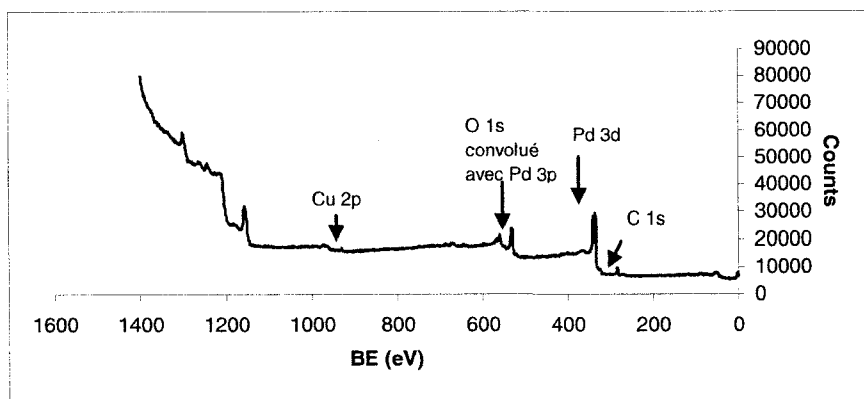


Figure 8. 5 Spectre XPS de l'échantillon 3

Tableau 8. 4. Paramètres de quantification échantillon 3

Element	Start BE	Peak BE	End BE	Height Counts	Height eV	Area (eV)	Area (%)	Area (%)	Q (%)	Q (%)	Q (%)	Background
Cu	293.00	284.88	268.41	2161.26	3.22	10400.04	120.00	57.03	1	0.250	0.29	Shir.
O	533.00	536.04	527.00	15805.90	4.03	133557.62	85.60	40.68	1	4.600	0.29	Shir.
Pd	355.00	331.82	327.00	1060.02	3.11	7176.67	4.84	2.30	1	6.300	0.42	Shir.
C	285.00	282.49	279.00	8193.59	5.23	50203.02	0.00	0.00	0	0.660	0.32	Lin.

À travers les résultats du Tableau 8.3, on constate tout d'abord que l'analyse spectroscopie rayons X sonde l'échantillon trop en profondeur et par conséquent ne rend pas compte des différences de composition en surface. Les résultats sur les trois échantillons ont indiqué une très faible teneur en Palladium et quasiment pas de Cuivre. Ces différences entre l'analyse EDS et XPS s'expliquent par la très faible épaisseur du dépôt qui est de l'ordre de 50 nm, déterminée par un profilomètre optique (Dektak). Comme la profondeur de génération de rayons X est d'environ 1 μm , il est normal qu'on observe une grande disparité entre les deux techniques. Nous observons également qu'il existe une différence de composition entre la surface superficielle déterminée par la technique d'angle rasant et la composition en surface plus profonde à angle normal. Ce réarrangement de disposition en surface est un phénomène couramment observé dans les mélanges de métaux qui a pour but de minimiser l'énergie de surface. Ce phénomène est à la base de ce que l'on nomme la ségrégation de surface comme nous l'avons mentionné au Chapitre 7. Conformément à ce qui a été présenté par les travaux de

Rocheft [Rocheft & Bertolini, 1993] une augmentation de la concentration de Cu en surface superficielle est observée. Cette différence de composition est confirmée par les spectres hautes résolutions de Pd à angle normal et angle rasant comme indiqué à la Figure 8.6 par le décalage vers les faibles énergies pour les spectres obtenus à angle rasant. Par ailleurs, on observe une quantité importante d'impuretés de Carbone à 285 eV probablement lié à la présence de fissures sur le film de Pd-Cu et qui occasionne la détection du substrat qui est dans ces échantillons du carbone vitreux.

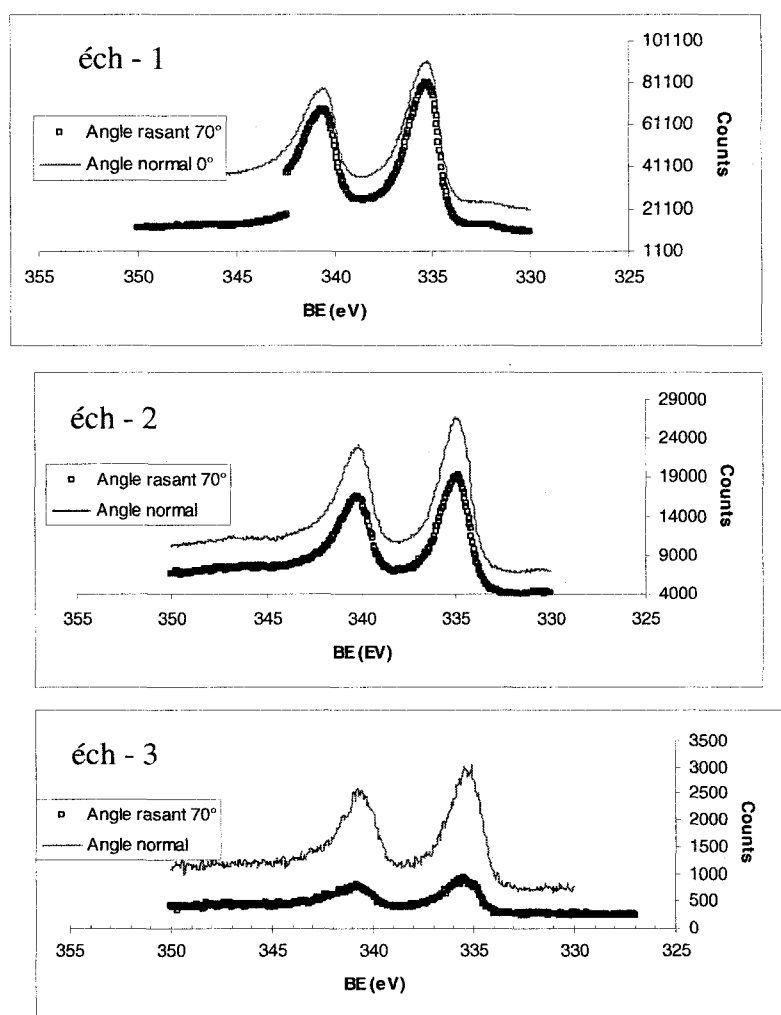


Figure 8. 6 Spectres XPS haute résolution de Pd dees échantillons 1, 2 et 3

Enfin, comme nous l'avions mentionnée plus haut, la spectroscopie XPS permet d'obtenir le spectre de la bande de valence dans une gamme d'énergie très proche de l'énergie de Fermi. Les bandes de valences obtenues sur les trois échantillons sont représentées à la figure 8.7.

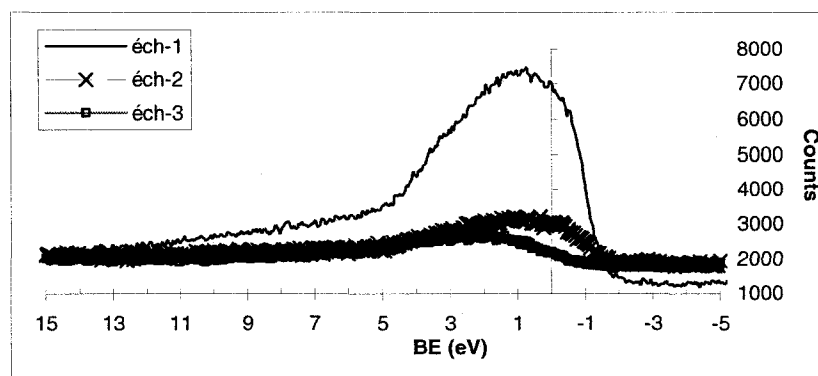


Figure 8. 7. Spectres des bandes valances des échantillons 1, 2 et 3

Il est intéressant de constater que malgré la faible quantité de cuivre dans les échantillons 2 et 3, on observe cependant un faible décalage du centre de la bande d vers les énergies plus grandes quand la concentration en cuivre augmente. Tout d'abord, en concordance avec d'autres analyses, en particulier les travaux de Skala et Khanuja [Khanuja, Mehta, & Shivaprasad., 2007; Skala et al., 2007], pour lesquels le centre de la bande d du palladium est environ 1,6 eV. Dans cette étude, pour l'échantillon, nous obtenons une valeur d'environ 1 eV. Ce décalage que l'on observe pour les échantillons 2 et 3 pourrait être la conséquence de l'hybridation entre les orbitales du cuivre et les orbitales du palladium. Enfin cette tendance est cohérente avec les résultats théoriques obtenus avec VASP au Chapitre 7. On peut donc supposer que ces différences de propriétés électroniques jouent un rôle dans les énergies d'adsorption de O₂ et OH notamment.

CHAPITRE 9 - CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Cette thèse visait à amener des éléments sur la compréhension du rôle du métal de transition dans les catalyseurs d'alliages bi métalliques pour la RRO. L'alliage considéré dans ce travail de recherche était Pd-Cu. Parmi les raisons du choix de cet alliage, citons que la recherche en électrocatalyse sur la RRO vise entre autre à réduire la teneur des catalyseurs en Pt. Par conséquent la synthèse de catalyseurs à base de Pd sans platine tente de répondre à cette direction de recherche. Depuis quelques années, beaucoup de résultats expérimentaux ont montré une amélioration des performances catalytiques de RRO sur des alliages composés de métaux nobles et de métaux non nobles. Dans cette étude, le choix du métal non noble s'est porté sur le cuivre. Le cuivre contrairement à d'autres métaux non nobles possède un potentiel d'équilibre positif. Ceci lui confère la faculté de pouvoir résister à un milieu fortement acide. De plus, le cuivre est connu pour son affinité avec l'oxygène. Donc, en supposant que le comportement des alliages bi métalliques est basé sur le principe d'un mécanisme bi fonctionnel, le cuivre aurait pour rôle d'adsorber l'oxygène, et le palladium de réduire l'adsorbât. Enfin, il est connu également que la formation d'un alliage bi métallique influe à la fois sur les propriétés électroniques mais également sur les propriétés géométriques du métal noble. Ces changements ont une influence considérable sur les performances catalytiques de ces métaux.

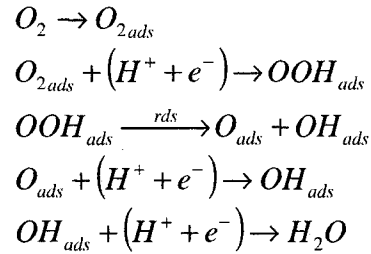
Pour mener à terme cette étude, deux axes de recherches ont été choisis, l'un expérimental qui vise à analyser l'effet de l'augmentation de la concentration en Cu dans un alliage Pd-Cu sur l'électrocatalyse de la RRO. Le deuxième axe est basé sur la modélisation de surfaces métalliques et des phénomènes d'adsorption par l'intermédiaire de code de calcul *ab initio*. L'analyse des résultats obtenus selon ces deux approches a permis de dégager des tendances quant à l'effet du Cu sur l'électrocatalyse de Pd-Cu sur la RRO.

Sur la base des analyses des résultats expérimentaux, les conclusions suivantes ont pu être dégagées.

- Une série de six électrodes Pd, Pd₈₆Cu₁₄, Pd₇₀Cu₃₀, Pd₅₀Cu₅₀, Pd₄₇Cu₅₃, Pd₁₄Cu₈₆ ont été préparées par pulvérisation cathodique conjointement sur une cible en Pd et une cible en Cu. La composition chimique a été évaluée par spectroscopie de la dispersion des énergies de rayons X et à montrer le contrôle de la composition en changeant la puissance appliquée sur les cibles.
- En conformité avec ce que de précédents travaux ont reporté sur ce type de recherche, nous avons observé une allure dite « volcano » entre la composition en Cu et le courant cinétique à 0,6V vs. SCE. On constate une augmentation d'un facteur 2 entre le courant le plus bas obtenu pour Pd et le courant le plus élevé atteint sur l'électrode Pd₅₀Cu₅₀.
- L'ensemble des alliages Pd-Cu présente un meilleur effet catalytique que Pd. Cela traduit donc l'effet bénéfique du Cu comparativement au Pd seul.
- Nous avons observé une légère augmentation de la surface active jusqu'à Pd₇₀Cu₃₀. A partir de Pd₅₀Cu₅₀ nous avons constaté un saut d'un facteur 1,5 entre la surface active Pd₅₀Cu₅₀ et Pd₇₀Cu₃₀. Par la suite, pour les autres électrodes la surface active est restée relativement constante. Cette brusque augmentation de la surface active pourrait être causée par la dissolution du cuivre. La disparition progressive de Cu en surface de l'électrode augmente le nombre de sites actifs accessibles.
- Les analyses de diffractions des RX ont montré une diminution progressive du paramètre de maille du Pd allant de 3,92Å pour Pd à 3,78 Å pour Pd₈₆Cu₁₄. Sachant que dans les bases données, on attribue le paramètre de maille du Pd à 3,8898Å [Swanson & Tatge, 1953] et celui du Cu à 3,6077Å [Jung, 1926], (références issues du programme Xpert High score de Phillips) on s'aperçoit que la diminution du paramètre de maille avec l'augmentation de la teneur en cuivre est conforme avec la loi de Vegard [Vegard, 1921] qui prévaut pour les alliages bi métalliques. Le paramètre de maille Pd étant plus grand que celui de Cu, une augmentation

progressive de la teneur en Cu va diminuer le paramètre de maille de Pd. Par conséquent, la distance inter atomique ne peut être utilisée comme critère pour expliquer l'allure « volcano » des performances électrocatalytiques.

- L'étude des paramètres cinétiques de la RRO sur les différentes électrodes ont donné les résultats suivants : i) pente de Tafel 60mV/dec, ii) nombre d'électrons transférés 4, iii) énergie d'activation entre 15-25 kJ/mol.
- Après démonstration de la pente de Tafel pour un mécanisme multi réactionnel, on s'aperçoit, en considérant que l'adsorption des espèces est conforme à l'isotherme de Langmuir, que 60 mV/dec correspondraient à un mécanisme dont la réaction limitante serait une réaction chimique. Le mécanisme proposé est le suivant :



Dans ce mécanisme la dissociation de OOH_{ads} serait l'étape limitante. Puisque le cuivre a une affinité avec l'oxygène, on peut penser que la dissociation de OOH en $O + OH$ est facilitée par la présence de ce métal non noble et l'élongation de la distance M_1-M_2 .

- D'autre part, si ce mécanisme est confirmé, l'ordre de la réaction par rapport au pH devrait être -1.

$$i = Fk[OOH_{ads}] \exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right) = Fk[O_2][H^+] \exp\left(-\frac{\beta F(E - E_{O_2/OOH}^0)}{RT}\right)$$

- Après analyse de la RRO dans trois électrolytes $HClO_4$ de concentrations différentes (0,1M, 0,2M et 0,3M), on observe une relation linéaire entre $\log(j @ 0,6V \text{ vs. SCE})$ et le pH. La pente de cette relation est de -0,85 ce qui est très proche de la valeur théorique de -1.

- Par conséquent, les résultats expérimentaux confirment l'hypothèse d'isotherme de type Langmuir. La présence de Cu pourrait justifier d'une forte adsorption d'oxygène en surface de l'électrode ce qui justifie un taux de recouvrement θ de l'électrode proche de 1.

Sur la base des résultats de modélisation, les conclusions suivantes ont été obtenues :

- La réduction du paramètre de maille de Pd avec l'augmentation du Cuivre a également été observée avec les calculs *ab initio*, ce qui traduit une bonne minimisation des systèmes en fonction de la concentration en Cu.
- La relation entre les énergies d'adsorption de O_2 et OH en fonction de la concentration en Cu font apparaître une relation « volcano ».
- Il est connu que OH agit comme un inhibiteur pour la RRO. En effet, il est admis que pour des potentiels au-dessus de 0,8V *vs.* RHE, la réaction d'oxydation de l'eau peut prendre place conduisant à l'adsorption de OH qui occupe des sites actifs pour l'adsorption de O_2 . Il existe donc une adsorption compétitive entre ces deux espèces.
- On constate, après observation de l'énergie d'adsorption de O_2 et OH sur différentes compositions surfaciques en Cu, que pour la même composition en Cu (environ 35%) l'énergie adsorption en O_2 est la plus faible (-1,7 eV) et l'énergie d'adsorption de OH est la plus grande (-2,3 eV). On remarque bien que même sur cette surface $Pd_{75}Cu_{35}$ la plus favorable, l'adsorption de OH est favorisée par rapport à celle de O_2 .
- L'explication de ce résultat s'explique à la fois sur la base de considérations géométriques mais aussi électroniques. L'augmentation de composition en Cu influe sur la distance entre les deux atomes hôtes comme nous l'avons indiqué à la Figure 8.1. Cette distorsion sur la distance M_1-M_2 a une grande influence sur l'énergie du centre de la bande d (ϵ_d) de Pd qui elle-même affecte l'énergie d'adsorption de O_2 . L'énergie (ϵ_d) augmente avec la distance M_1-M_2 et l'énergie d'adsorption de O_2

diminue quand ε_d atteint des valeurs de plus en plus élevées. Or on s'aperçoit qu'il existe une composition optimale pour laquelle la distance M_1-M_2 est maximale, ce qui entraîne une valeur de ε_d la plus grande et donc une énergie d'adsorption de O_2 la plus faible. Très souvent, l'aspect géométrique est séparé de l'aspect électronique. Dans cette étude, on met évidence l'interconnexion entre les deux phénomènes.

- Nous avons montré au Tableau 8.1, que les changements sur les propriétés électroniques sont fortement dépendants de la géométrie plutôt que de l'environnement chimique.

Par conséquent, l'allure « volcano » obtenue entre la composition en Cu et le courant cinétique pourrait s'expliquer par une composition optimale en Cu qui favorise l'adsorption dissociative de OOH rendue possible par une longue distance entre les atomes hôtes. Cette longue distance qui conduit à des valeurs de ε_d élevées et des énergies d'adsorption plus stables pour de petites molécules pourrait être la cause de meilleures performances catalytiques. L'insertion de Cu aurait donc un double rôle à savoir celui de modifier la géométrie de Pd et à cause de cette distorsion, de modifier les phénomènes d'adsorption en surface. Par suite, les performances catalytiques se trouvent également affectées par l'énergie d'adsorption de ces molécules. Même si ces conclusions donnent une tendance sur l'effet de Cu sur l'électrocatalyse de Pd-Cu sur la RRO, certaines limites de ces approches doivent être mentionnées ce qui pourraient aider dans la suite ce travail.

- L'un des problèmes que pose l'approche *ab initio*, est que l'étude des phénomènes d'adsorption est faite dans le vide, alors que l'électrocatalyse se fait en phase liquide. Donc, les conclusions tirées sur les énergies d'adsorption pourraient être différentes si on devait tenir compte des molécules d'eau. D'ailleurs les études de Koper ont montré des changements sur les modes d'adsorption à cause de la présence d'eau entre les « slabs » [Koper & Van Santen, 2003].

- Ainsi donc, l'une des recommandations pour la suite de ce travail serait de d'insérer des molécules d'eau au-dessus des adsorbats de façon à tenir compte des effets de polarisation que peuvent entraîner l'eau.
- Par ailleurs, les calculs *ab initio* présentés dans ce travail ne tiennent pas compte du potentiel d'électrode qui très certainement influe sur l'adsorption. Il existe une nouvelle version VASP qui permet d'imposer un potentiel à la surface durant les calculs d'adsorption, ce type d'approche serait encore plus proche de la réalité des phénomènes physiques. Elle permettrait de suivre les phénomènes d'adsorption en polarisant la surface d'électrode.
- Un autre problème que pose ce type d'étude est l'analyse exacte de l'état de surface. Pour ces analyses, les échantillons étaient préparés par pulvérisation puis laisser dans un dessiccateur avant les analyses de surface. Pour éviter les contaminations en particulier la formation de couches d'oxydes en surface, il serait souhaitable de modifier les conditions de préparation des échantillons, en particulier en insérant un SAS-mobile qui permettrait de maintenir les échantillons sous de faibles pressions dans le SAS et de le connecter à des chambres d'analyses. On s'assure ainsi une réduction des contaminations.
- Les études de RRO ont été faites par la technique de l'électrode à disque tournante, cette méthode a permis de tirer des conclusions sur le nombre d'électrons transférés. D'autres renseignements tout aussi intéressants relatifs aux espèces intermédiaires de la RRO pourraient être obtenus en utilisant la technique de l'électrode disque-anneau qui permet d'appliquer un potentiel fixe sur l'électrode anneau, alors que l'électrode disque est continuellement polarisée. Cette technique permet de mettre en évidence la présence de

peroxyde d'hydrogène comme espèce intermédiaire et de déduire en conséquence un mécanisme réactionnel encore plus fiable.

De plus, il a été montré que la taille des particules avait une influence considérable sur l'électrocatalyse de la RRO. A des fins de comparaison, il pourrait être susceptible de préparer des nanoparticules de Pd-Cu déposées sur du carbone par voie chimique. Dans cet exemple les nanoparticules ont été préparées par réduction des sels de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ par réduction avec l'éthylène glycol 0,1M à 70°C durant une nuit.

Les Figure 9.1a à 9.1d montrent en effet que la composition influe sur la taille des particules ainsi que le traitement. Ces applications sont d'un grand intérêt dans le domaine de l'électrocatalyse de la RRO.

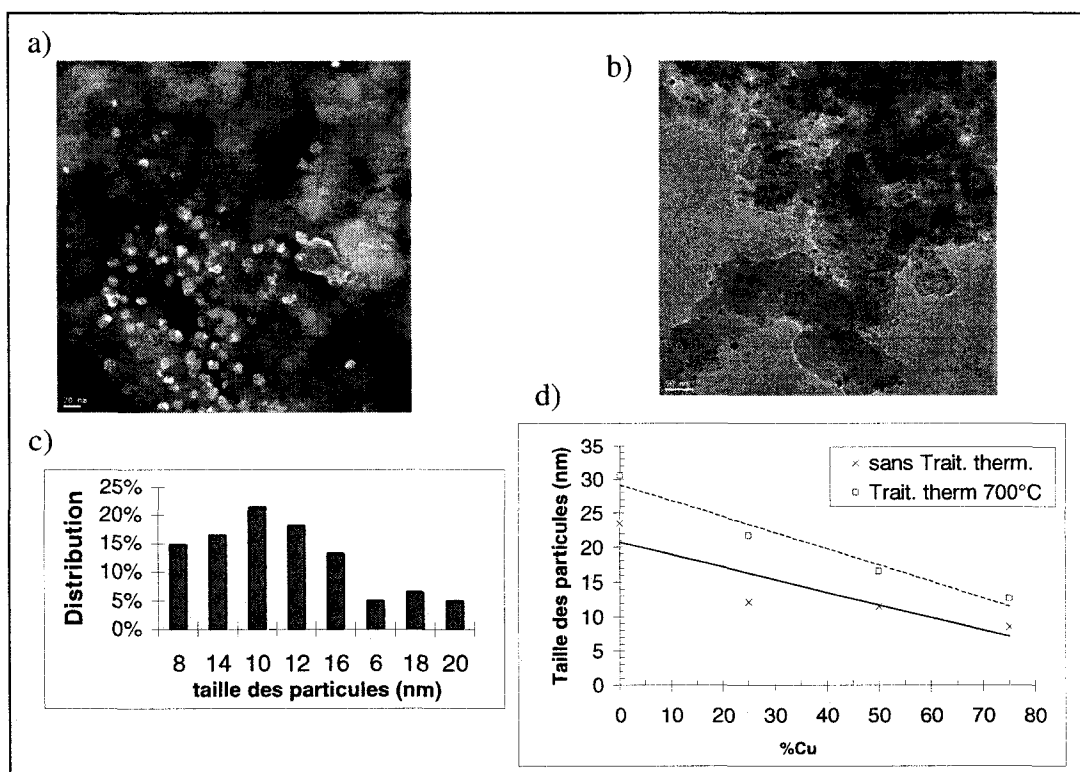


Figure 9. 1 Changement de la taille de nanoparticules Pd-Cu

- a) Image STEM fond sombre, b) Image TEM fond clair
 c) Distribution de la taille des particules, d) Effet du traitement thermique sur la taille des particules

Enfin, l'un des intérêts de fabriquer des électrodes préparées par pulvérisation réside dans la diminution de la quantité de catalyseurs utilisés. Dans cette optique, une pile PEM avec comme électrode cathodique, une fine couche de 100 nm de $\text{Pd}_{(100-x)}\text{Cu}_x$ avec $x = 6$ préparée par pulvérisation. L'électrode anodique étant une électrode commerciale de E-Tek contenant 20% wt. de Pt avec une teneur de $0,4 \text{ mg/cm}^2$. La représentation de l'AME* ainsi que des courbes de polarisation à des températures différentes sont représentées à la Figure 9.2. Ces premiers résultats montrent l'utilité de continuer ces études de façon pourvoir substituer les catalyseurs de platine actuel par de nouveaux matériaux.

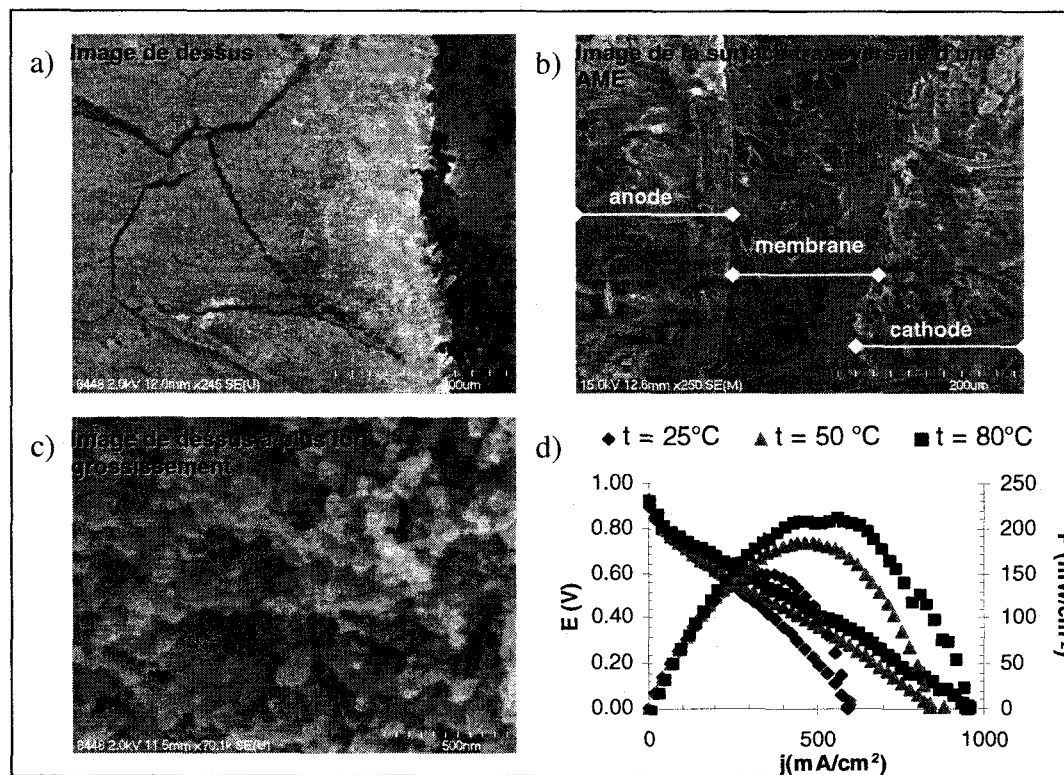


Figure 9. 2 Images MEB et performances d'une AME préparée par pulvérisation

- a) Image MEB (x 245), b) Image MEB de la face transversale (x 250)
c) Image MEB (x 70k), d) Courbes de polarisation de la pile PEM

* AME : Assemblage Membrane Electrode

RÉFÉRENCES

- Appleby A.J. (1970). *Electrocatalysis and Fuel Cells. Catalysis. Review. 4* 221 1970, 4, 221.
- Adzic, R. (1998). Recent advances in the kinetics of oxygne reduction. in J. Lipkowski & P. N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis*: Ed. Wiley-VCH.
- Allen, R. J., Czerwicz, D., Giallombardo, J. R., & Shaikh, K. (1998). US Patent, No 5 958 197 Patent No.
- Allen, R. J., Giallombardo, J. R., Czerwicz, D., Decastros, E. S., & Shaikh, K. (2000). US Patent, No 6 149 782 Patent No.
- Anderson, A. B. (2002). *O₂ reduction and CO oxidation at the Pt-electrolyte interface. The role of H₂O and OH adsorption bond strengths*. *Electrochimica Acta*, 47(22-23), 3759-3763.
- Anderson, A. B., & Albu, T. V. (1999). *Ab initio approach to calculating activation energies as functions of electrode potential: Trial application to four-electron reduction of oxygen*. *Electrochemistry Communication.*, 1(6), 203-206.
- Anderson, A. B., & Albu, T. V. (1999). *Ab initio determination of reversible potentials and activation energies for outer-sphere oxygen reduction to water and the reverse oxidation reaction*. *Journal of American Chemistry Society*, 121(50), 11855-11863.
- Anderson, A. B., & Albu, T. V. (2000b). *Catalytic effect of platinum on oxygen reduction - An ab initio model including electrode potential dependence*. *Journal of Electrochemical Society*, 147(11), 4229-4238.
- Anderson, A. B., Neshev, N. M., Sidik, R. A., & Shiller, P. (2002). *Mechanism for the electrooxidation of water to OH and O bonded to platinum: quantum chemical theory*. *Electrochimica Acta*, 47(18), 2999-3008.

- Anderson, A. B., Roques, J., Mukerjee, S., Murthi, V. S., Markovic, N. M., & Stamenkovic, V. (2005). *Activation energies for oxygen reduction on platinum alloys: Theory and experiment* [Electronic Version]. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 1198-1203. Retrieved Jan 27 from <Go to ISI>://000226449800022.
- Atkins, P. W., & Friedman R.S. (1997). *Molecular Quantum Mechanics Third Edition*. New-York: Ed. Oxford University Press.
- Bard, A. J. (1973). *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*. New-York: M. Dekker.
- Bard, A. J. (2001). *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. New-York, Toronto: Ed. Wiley.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1980). *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. New-York: Wiley.
- Beard, B. C., & Ross, P. N. (1990). *The Structure and Activity of Pt-Co Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts*. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(11), 3368-3374.
- Blöchl, P. E. (1994). *Projector augmented-wave method*. *Physical Review.B*, 50, 17953.
- Blomen, L. J. M. J., & Mugerwa, M. N. (1993). *Fuel cell systems* New York: Ed. Plenum Press.
- Bockris, J. O. M. (1974). *An introduction to electrochemical science* London: Ed. Wykeham Publications.
- Bockris, J. O. M. (1993). *Surface electrochemistry : a molecular level approach* New York Ed. Plenum Press.
- Campesi, R., Cuevas, F., Gadiou, R., Leroy, E., Hirscher, M., Vix-Guterl, C., et al. (2008). *Hydrogen storage properties of Pd nanoparticle/carbon template composites*. *Carbon*, 46(2), 206-214.
- Carrette, L., Friedrich, K. A., & Stimming, U. (2000). *Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications*. *Chemphyschem*, 1(4), 162-193.

- Chabanel, M., & Gressier, P. (1991). *Liaison Chimique et Spectroscopie*. Paris: Ed. Ellipse.
- Connolly, D. J., & Gresham, W. F. (1966). US Patent Patent No.
- Conway, B. E., Angerstein-Kozłowska, H., & Sharp, W. B. A. (1978). *Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 1.—Entropy of chemisorption of H at Pt surfaces*. Journal of the Chemical Society Faraday Trans., 1(74), 1373.
- Correia, A. N., Mascaro, L. H., Machado, S. A. S., & Avaca, L. A. (1997). *Active surface area determination of Pd-Si alloys by H-adsorption*. Electrochimica Acta, 42(3), 493-495.
- Coutanceau, C., Croissant, M. J., Napporn, T., & Lamy, C. (2000). *Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline film*. Electrochimica Acta, 46(4), 579-588.
- Damjanovic, A. (1967). *Electrochim. Acta*, 12(6), 615.
- Damjanovic, A. (1969). *Mechanistic Analysis of Oxygen Electrode Reactions*. In J. O'M. Bockris, B. E. Conway & R. E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry No 5, Chap. 5* (pp. 369). New-York: Plenum.
- Damjanovic, A., Genshaw, M. A., & Bockris, J. O. M. (1966). *The Role of Hydrogen Peroxide in the Reduction of Oxygen at Platinum Electrodes*. Journal of Physical Chemistry. 70(11), 3761.
- Debaugé, Y., Abon, M., Bertolini, J. C., Massardier, J., & Rochefort, A. (1995). *Synergistic Alloying Behavior of Pd50Cu50 Single-Crystals Upon Adsorption and Coadsorption of Co and No*. Applied Surface Science, 90(1), 15-27.
- Drillet, J. F., Ee, A., Friedemann, J., Kotz, R., Schnyder, B., & Schmidt, V. M. (2002). *Oxygen reduction at Pt and Pt70Ni30 in H₂SO₄/CH₃OH solution*. Electrochimica Acta, 47(12), 1983-1988.
- E-TEK. Inc. (Gas Diffusion Electrodes and Catalyst Materials Catalogue, 1995).

- Faubert, G., Cote, R., Dodelet, J.P., Lefevre, M., Bertrand, P., (1999) *Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of Fe^{II} acetate adsorbed on 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride*, *Electrochimica Acta*, 44 (15), 1999, 2589-2603
- Fernández, J. L., Walsh, D. A. & Bard, A. J. (2005). *Thermodynamic Guideline for the Design of Bimetallic Catalysts for Oxygen Electroreduction and Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy. M – Co (M: Pd, Ag, Au)*. *Journal of the American Chemistry Society* 127, 357-365.
- Glass, J. T., Cahen Jr, G. L., Stoner, G. E., & Taylor, E. J. (1987). *The Effect of Metallurgical Variables on the Electrolytic Properties of PtCr Alloys*. *Journal of Electrochemical Society*, 134, 58.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C., & Lifshin, E. (1981). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* New-York: Plenum Press.
- Gottesfeld, S., & Zawodzinski, T. A. (1997). Polymer electrolyte fuel cells. In *Advances in Electrochemical Science and Engineering* (Vol. 5, pp. 195-301). New-York: Ed. Wiley-VCH.
- Gregor, H. (2003). *Fuel cell technology handbook* Boca Raton, FL: Ed. CRC Press.
- Grgur, B. N., Markovic, N. M., & Ross Jr, P. N. (1997). *Canadian Journal of Chemistry*, 75, 1465.
- H.J Monkhorst, & J.D. Pack. (1972). *Special points for Brillouin-zone integrations*, *Physical Review B*, 13, 5188.
- Hamann, C. H., Hamnet, A., & Vieslstick, W. (1998). *Electrochemistry 1st ed.* Wienheim: Ed. Wiley-VCH.
- Hammer, B., Morikawa, Y., & Norskov, J. K. (1996). *CO chemisorption at metal surfaces and overlayers*. *Physical Review Letters*, 76(12), 2141-2144.
- Hammer, B., & Norskov, J. K. (1995). *Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces*. *Surface Sciences*, 343(3), 211.

- Hammer, B., & Norskov, J. K. (2000). *Theoretical surface science and catalysis - Calculations and concepts*. *Advanced Catalysis*, 45, 71-129.
- Hoar, T.P. & Brooman, E. W. (1966). *Electroreduction Of oxygen on Pt-Ru and Pt-Rh alloys*. *Electrochim. Acta*, 11(5), 545-547.
- Hoare, J. P. (1967). *Oxygen Electrode on Noble Metals*. In P. Delahay (Ed.), *Advances in electrochemistry* (Vol. 6). New York: Interscience Publishers.
- Howard, B. H., Killmeyera, R. P., Rothenbergera, K. S., Cuginia, A. V., Morrealeb, B. D., Enicke R. M., et al. (2004). *Journal of Membrane Science*, 241(2), 207.
- Jung, Z. (1926). *Kristallogr., Kristallgeom, Kristallphys, Krystallchem.*, 64, 419.
- Khanuja, M., Mehta, B. R., & Shivaprasad., S. M. (2007). *Geometric and electronic changes during interface alloy formation in Cu/Pd bimetal layers*. *Thin Solid Films*, 516, 5435.
- Kinoshita, K. (1982). In J. O. M. Bockris, B. E. Conway & R. E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry* (Vol. 17, pp. 577). New-York: Ed.Plenum.
- Kinoshita, K. (1992). *Electrochemical oxygen technology*. New York: Ed. Wiley.
- Kitchin, J. R., Norskov, J. K., Barteau, M. A., & Chen, J. G. (2004). *Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals*. *Journal of Chemical Physics*, 120(21), 10240-10246.
- Kohn, W., & Hohenberg, P. (1964). *Inhomogenous Electron Gas*. *Physical. Review. B*, 136(3), 864.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Physical. Review. A*, 140(4), 1133.
- Komanicky, V., Menzel, A., & You, H. (2005). *Investigation of Oxygen Reduction Reaction Kinetics at (111)-(100) Nanofaceted Platinum Surfaces in Acidic Media*. *Journal. Physical. Chemistry. B*(109), 23550-23557.
- Koper, M. T. M., & Van Santen, R. A. (1999). *Electric field effects on CO and NO adsorption at the Pt(111)*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 476(1), 64.

- Koper, M. T. M., Van Santen, R. A., & Neurock, M. (2003). Theory and Modeling of Catalytic and Electrocatalytic Reactions. In *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*. New-York: Ed. Marcel Dekker.
- Kordesch, K. (1996). *Fuel cells and their applications*. Weinheim: VCH.
- Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996). Computational. Material. Science., 6, 15.
- Kresse, G. & Hafner, J. (1993). Physical. Review. B, 47, 558.
- Krishna Kumar, M., & Ramaprabhu, S. (2007). *Palladium dispersed multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 32(13), 2518-2526.
- Langhammer, C., Zoric, I., Bengt, K., & Clemens, B. M. (2007). *Hydrogen storage in Pd nanodisks characterized with a novel nanoplasmonic sensing scheme*. Nano Letters, 7(10), 3122-3127.
- Larminie, J. (2000). *Fuel cell systems explained*. Chichester, England: Ed. Wiley.
- Laurencelle, F., Chahine, R., Hamelin, J., Agbossou, K., Fournier, M., & Bose, T. K. (2001). *Characterization of Ballard MK5-E proton exchange membrane fuel cell stack*. Fuel Cells - From Fundamentals to Systems, 1(1), 66.
- Lefevre, M., Dodelet, J.P., Bertrand, P., (2000), *O₂ reduction in PEM fuel cells: Activity and active site structural information for catalysts obtained by the pyrolysis at high temperature of Fe precursors*, Journal of the Physical.Chemistry B, 104 (47), 11238-11247
- LIDE, D. R. (2000-2001). *HandBook of Chemistry & Physics, 81st Edition*.
- Lipkowsky, J., & Ross, P. N. (1998). *Electrocatalysis* New York: Ed. Wiley-VCH.
- Liu, H., Manthiram, A.,(2008), *Tuning the electrocatalytic activity and durability of low cost Pd70Co30 nanoalloy for oxygen reduction reaction in fuel cells*, Electrochemistry. Communication, 10, 740-744
- Lu, C., Lee, I. C., Masel, R. I., Wieckowski, A., & Rice, C. (2002). *Correlations between the heat of adsorption and the position of the center of the d-band:*

- Differences between computation and experiment.* Journal of Physical Chemistry A, 106(13), 3084-3091.
- Luzack, F. J., & Lansdman, D. A. (1984). US Patent, No 4 447 506 Patent No.
- Luzack, F. J., & Lansdman, D. A. (1987). US Patent, No 4 711 829 Patent No.
- Marcus, R. A. (1965). *On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment of Homogeneous and Electrode Reactions* Journal of Chemical Physics., 43(2), 679.
- Markovic, N. M., Gasteiger, H. A., Grgur, B. N., & Ross, P. N. (1999). *Oxygen reduction reaction on Pt(111): effects of bromide.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 467(1-2), 157-163.
- Markovic, N. M., & Ross, P. N. (2002). *Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts.* Surface Science Reports, 45(4-6), 121-229.
- Mathieu., H. J., Bergmann., E., & Gras., R. (2003). *Traité des Matériaux, Analyse et Technologie de Surfaces couches minces:* Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- Michaelson, H. B. (1978). *IBM J. Res. Develop*, 22(1), 72-80.
- Min, M. K., Cho, J. H., Cho, K. W., & Kim, H. (2000). *Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications.* Electrochimica Acta, 45(25-26), 4211-4217.
- Miomandre, F., Sadki, S., Audebert, P., & Méallet-Renault, R. (2005). *Électrochimie Des concepts aux applications.* Paris: Ed. Dunod.
- Mukerjee, S. (1990). *Reviews of Applied Electrochemistry .23. Particle-Size and Structural Effects in Platinum Electrocatalysis.* Journal of Applied Electrochemistry, 20(4), 537-548.
- Mukerjee, S., & Srinivasan, S. (1993). *Enhanced Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Platinum Alloys in Proton-Exchange Membrane Fuel-Cells.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 357(1-2), 201-224.

- Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M. P., & Mcbreen, J. (1995). *Role of Structural and Electronic-Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction - an in-Situ Xanes and Exafs Investigation*. Journal of the Electrochemical Society, 142(5), 1409-1422.
- Mukerjee, S., Srinivasan, S. & Soriaga, M. P. (1995). *Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction*. Journal of the Electrochemical. Society., 142(5), 1409-1422.
- Mukerjee, S., Srinivisan, S. & Soriaga, M. P. (1995). *Effect of Preparation Conditions of Pt Alloys on Their Electronic, Structural, and Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction-XRD, XAS, and Electrochemical Studies*. Journal of Physical. Chemistry 99 (13), 4577-4589
- Mustain, W. E., Kepler, K., & Prakash, J. (2006). *Investigations of carbon-supported CoPd3 catalysts as oxygen cathodes in PEM fuel cells*. Electrochemistry Communications, 8(3), 406-410.
- Mustain, W. E., Kepler, K., & Prakash, J. (2007). *CoPdx oxygen reduction electrocatalysts for polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cells*. Electrochimica Acta, 52(5), 2102-2108.
- N.M. Markovic, & Schmidt, T. J. (2001). *Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaes: A selective Review*. Fuel Cells, 1(2), 105.
- Narayanasamy, J., & Anderson, A. B. (2003). *Calculating reversible potentials for elementary reactions in acid and base from model reaction energies*. Journal of Physical Chemistry B, 107(28), 6898-6901.
- Newbury, D. E., Joy, D. C., Echlin, P., Fiori, C. E., & Goldstein, J. I. (1986). *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New-York: Plenum Press.
- Norskov, J. K., Hammer, B., Kratzer, P., Mortensen, J. J., & Morikawa, Y. (1996). *Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 211, 5.

- Norskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J. R., Bligaard, T., et al. (2004). *Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode*. Journal of Physical Chemistry. B, 108(46), 17886-17892.
- O'Hayre, R. P. (2006). *Fuel cell fundamentals*. Hoboken, N.J.: Ed. John Wiley & Sons.
- Oatley, C. W. (1972). *The Scanning electron microscope*. London: Cambridge University Press.
- Oechsner, H., & Etzkorn, H. W. (1984). *Thin film and depth profile analysis*. Berlin: Springer-Verlag.
- Opalka, S. M., Huang, W., Wang, D., Flanagan, T. B., Lovvik, O. M., Emerson, S. C., et al. (2007). *Hydrogen interactions with the PdCu ordered B2 alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 446, 583-587.
- Pachenko, A., Koper, M. T. M., Shubina, T. E. and Mitchell, S. J. (2004). *Ab initio Calculations of Intermediates of Oxygen reduction on Low-Index Platinum Surfaces*. Journal of the Electrochemical Society., 151(12), A-2016.
- Pallassana, V., Neurock, M., Hansen, L. B., Hammer, B., & Norskov, J. K. (1999). *Theoretical analysis of hydrogen chemisorption on Pd(111), Re(0001) and Pd-ML/Re(0001), Re-ML/Pd(111) pseudomorphic overlayers*. Physical Review B, 60(8), 6146-6154.
- Pattabiraman, R. (1997). *Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts*. Applied Catalysis A-General, 153(1-2), 9-20.
- Paulus, U. A., Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A., & Behm, R. J. (2001). *Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 495(2), 134-145.
- Paulus, U. A., Wokaun, A., Scherer, G. G., Schmidt, T. J., Stamenkovic, V., Radmilovic, V., et al. (2002). *Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt-Ni and Pt-Co Alloy Catalysts*. Journal of Physical Chemistry B, 106, 4181-4191.
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). *Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces - Applications*

- of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. Physical Review B*, 46(11), 6671-6687.
- Perry, M. L., & Fuller, T. F. (2002). *A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century*. Journal of the Electrochemical Society, 149(7), S59-S67.
- Prigent, M. (1998). *Les Piles À Combustible - État Du Développement Et Des Recherches En Cours À L'aube De L'an 2000*: Ed. Institut Français du Pétrole.
- Raghuveer, V., Ferreira, P. J., & Manthiram, A. (2006). *Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells*. Electrochemistry Communications, 8(5), 807-814.
- Raghuveer, V., Manthiram, A., & Bard, A. J. (2005). *Pd-Co-Mo electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Physical Chemistry B, 109(48), 22909-22912.
- Raistrick, I. D. (1989). US Patent, No 4 876 115 Patent No.
- Ralph, T. R., & Hogarth, M. P. (2002). *Platinum Met. Rev.*, 46(3).
- Rather, S.-U., Zacharia, R. Hwang, S. W., Naik, M.-U.D., & Nahm, K. S. (2007). *Hydrogen uptake of palladium-embedded MWCNTs produced by impregnation and condensed phase reduction method*. Chemical Physics Letters, 441(4-6), 261-267.
- Rocheffort A., Abon M., P. Delichere P., & Bertolini, J. C. (1993). *Alloying effect on the adsorption properties of Pd₅₀Cu₅₀{111} single crystal surface*. Surface Science, 294(1-2), 43-52.
- Roques, J., & Anderson, A. B. (2005). *Cobalt concentration effect in Pt_{1-x}Co_x on the reversible potential for forming OH_{ads} from H₂O_{ads} in acid solution*. Surface Science, 581(2-3), 105-117.
- Roques, R. M., & Anderson, A. B. (2004). *Theory for the potential shift for OH_{ads} formation on the Pt skin on Pt₃Cr(111) in acid*. Journal of the Electrochemical Society, 151(3), E85-E91.

- Ruban, A., Hammer, B., Stoltze, P., Skriver, H. L., & Norskov, J. K. (1997). *Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 115(3), 421-429.
- Savadogo, O. & Rodríguez Varela., F. J. (2006). *ECS Trans, Editor T. Fuller., 1(6)*, 247.
- Savadogo, O. & Tian, H. (2006, May 7 - 12, 2006). Paper presented at the 209th ECS Meeting, Abstract number U1-1238, Denver, Colorado, USA.
- Savadogo, O., Lee, K., Ota, K., Kamiya, N., Mitsushima, S., & Ishihara, A., (May 26, 2005). JAPAN (Patent No: 2005-135752).
- Savadogo, O. (2004). *Emerging membranes for electrochemical systems - Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications*. Journal of Power Sources, 127(1-2), 135-161.
- Savadogo, O., Lee, K., Mitsushima, S., Kamiya, N., & Ota, K. I. (2003). *Extended abstracts of the fifth international symposium on New materials for Electrochemical Systems* (Vol. 7). Montréal, Canada.
- Savadogo, O., Lee, K., Mitsushima, S., Kamiya, N., & Ota, K. I. (2004). *Investigation of some new palladium alloys catalysts for the oxygen reduction reaction in an acid medium*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 7(2), 77-83.
- Savadogo, O., Lee, K., Oishi, K., Mitsushima, S., Kamiya, N., & Ota, K.-I. (2004). *New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium*. Electrochemistry Communications(6), 105-109.
- Shao, M. H., Huang, T., Liu, P., Zhang, J., Sasaki, K., Vukmirovic, M. B., et al. (2006). *Palladium monolayer and palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction*. Langmuir, 22(25), 10409-10415.
- Shao, M. H., Liu, P., Zhang, J. L., & Adzic, R. (2007). *Origin of enhanced activity in palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction*. Journal of Physical Chemistry B, 111(24), 6772-6775.

- Shao, M. H., Liu, P., Zhang, J., & Adzic, R. (2007). *Origin of enhanced activity in palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction*. Journal of Physical Chemistry B, 111(24), 6772-6775.
- Skala, T., Veltruska, K., Sedlacek, L., Masek, K., Matolinova, I., & Matolin, V. (2007). *Photoelectron-spectroscopic and reactivity investigation of thin Pd-Sn films prepared by magnetron sputtering*. Applied Surface Science, 253(12), 5400-5403.
- Smith, D. L. (1995). *Thin-film deposition : principles and practice*. New-York; Montreal: Ed. McGraw-Hill.
- Smith, G. C. (1994). *Surface Analysis by Electron Spectroscopy Measurement and Interpretation*. New-York: Ed. Plenum Press.
- Stamenkovic, V., Mun, B. S., Mayrhofer, K. J. J., Ross, P. N., Markovic, N. M., Rossmeisl, J., et al. (2006). *Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure*. Angewandte Chemie-International Edition, 45(18), 2897-2901.
- Stamenkovic, V., Schmidt, T. J., Ross, P. N., & Markovic, N. M. (2003). *Surface segregation effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction reaction on polycrystalline Pt₃Ni alloy surfaces*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 554, 191-199.
- Stamenkovic, V., Schmidt, T. J., Ross, P. N., & Markovic, N. M. (2002). *Surface composition effects in electrocatalysis: Kinetics of oxygen reduction on well-defined Pt₃Ni and Pt₃Co alloy surfaces*. Journal of Physical Chemistry B, 106(46), 11970-11979.
- Swanson, & Tatge. (1953). *National Bureau of Standard (U.S.), Circ. 539, 1 21*.
- Szabo, A., & Ostund, N. S. (1989). *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Mineola, N.Y.: Dover Publications.

- Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H. & Watanabe, M. (1999). *Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co*. Journal of the Electrochemical Society, *146*(10), 3750-3756.
- Toda, T., Igarashi, H., & Watanabe, M. (1998). *Role of Electronic Property of Pt and Pt Alloys on Electrocatalytic Reduction of Oxygen*. Journal of the Electrochemical Society, *145*(12), 4185-4188.
- Tamizhmani, G., & Capuano, G. A. (1994). *Improved Electrocatalytic Oxygen Reduction Performance of Platinum Ternary Alloy-Oxide in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel-Cells*. Journal of the Electrochemical Society, *141*(4), 968-975.
- Tarasevich, M.R., Sokowski, A. & Yeager, E. (1983). in Comprehensive Treatise of Electrochemistry. In "*Comprehensive Treatise of Electrochemistry*" (Vol. 7pp. 301). New-York: Ed. Plenum
- Tarasevich, M. R., Zhutaeva, G. V., Bogdanovskaya, V. A., Radina, M. V., Ehrenburg, M. R., & Chalykh, A. E. (2007). *Oxygen kinetics and mechanism at electrocatalysts on the base of palladium-iron system*. Electrochimica Acta, *52*(15), 5108-5118.
- Ticianelli, E. A., Derouin, C. R., & Srinivasan, S. (1988). *Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells*. Journal of Electroanalytical Chemistry, Interface Electrochemistry, *251*(2), 275-295.
- Ticianelli, E. A., Derouin, C.R., Redondo, A., & Srinivasan, S. (1988). *Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells*. Journal of the Electrochemical Society, *135*(9), 2209.
- Van Langeveld., A.D, Hendrickx, H.A.C.M. & Nieuwenhuys. B.E. (1983). *Thin Solid Films*, *109*(2), 179.
- Vegard, L. (1921). *Zeitschrift fur Physik* (5), 17.

- Wang, J. X., Markovic, N. M. & Adzic, R. R. (2004). *Kinetic analysis of oxygen reduction on Pt(111) in acid solutions: Intrinsic kinetic parameters and anion adsorption effects*. Journal of Physical Chemistry B, 108(13), 4127-4133.
- Watanabe, M., & Motoo, S. (1986). *Electrocatalysis by ad-atoms. Part XVIII. Enhancement of carbon monoxide oxidation on rhodium and iridium electrodes by oxygen adsorbing ad-atoms*. Journal of Electroanalytical Chemistry, Interface-Chemistry, 202(1-2), 125.
- Watanabe, M., Tsurumi, K., Mizukami, T., Nakamura, T., & Stonehart, P. (1994). *Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel-Cells*. Journal of the Electrochemical Society, 141(10), 2659-2668.
- Wei, Z.D., Yin, F., Li, L.L., Wei, X.W. & Liu, X. A. (2003). *Study of Pt/C and Pt -Fe/C catalysts for oxygen reduction in the light of quantum chemistry*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 541, 185-191.
- Wendt, H., & Kreysa, G. (2001). *Génie Électrochimique*. Paris: Ed. Dunod.
- Wieckowski, A., Savinova, E.R. & Vayenas, C. G. (2003). *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces* Ed. Marcel Dekker Inc, p 838
- Wroblowa, H. S., Pan, Y.C., & Razumney, G. (1976). *Electroreduction of oxygen - A New Mechanistic Criterion*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 69, 195.
- Xianguo, L. (2006). *Principles of fuel cells*. New York London: Ed. Taylor & Francis.
- Yamauchi, M., Ikeda, R., Kitagawa, H., & Takata, M. (2008). *Nanosize effects on hydrogen storage in palladium*. Journal of Physical Chemistry C, 112(9), 3294-3299.
- Yeager, E. (1986a). *J. Mol. Catal.*, 38(1-2), 5-25.
- Yeager, E. (1986b). *Dioxygen Electrocatalysis: Mechanisms in Relation to Catalyst Structure*. Journal of Molecular Catalysis, 38, 5.

ANNEXES

Annexe - 1 : Nettoyage de la cellule électrochimique et électrode de Pt(feuille)

Le nettoyage de la cellule électrochimique est une étape essentielle pour obtenir des résultats sans perturbations causées par des impuretés.

La phase de nettoyage est en deux étapes.

Première étape :

Préparez une solution contenant 50 mg de KOH + 100 ml H₂O déionisée + 150 ml d'alcool éthylique (C₂H₅OH).

Versez la solution dans la cellule et laissez reposer une nuit.

Récupérez la solution pour un prochain nettoyage (elle devrait être brune, signe que certaines espèces ont été oxydées)

Rincez abondamment avec de l'eau déionisée.

Deuxième étape :

Préparez une solution de HNO₃:H₂SO₄ 1:1 (sous hotte) et verser dans la cellule.

Laissez reposer deux heures et rincer abondamment à l'eau déionisée.

Finir le rinçage avec de l'eau déionisée bouillante.

Il est souhaitable de nettoyer toute la verrerie (béchers, verre gradué, fiole jaugée, etc.) avec cette éthode pour éviter les contaminations.

Afin de tester la propreté de la cellule il est courant de prendre le voltammogramme du platine (Pt) dans l'électrolyte sous atmosphère inerte à température ambiante.

Avant d'enregistrer le voltammogramme, il faut préalablement nettoyer l'électrode.

Pour se faire, on plonge l'électrode Pt dans un mélange H₂O:H₂SO₄ pendant trois heures puis l'électrode est rincée abondamment avec de l'eau déionisée.

Passez l'électrode sous une flamme oxydante (bleue) de façon à rougir l'électrode (quelques secondes).

Faites cycliser le potentiel d'électrode entre 0.05V et 1.4V vs. RHE avec une vitesse de balayage de 1V/s sur 150 cycles.

Votre cellule devrait être propre et le voltammogramme obtenu devrait être conforme à celui qui est souvent donné dans la littérature. La figure 1A est un exemple du voltammogramme obtenu permettant de valider la propreté de la cellule (fenêtre de potentiel -0.25V – 1.25 V vs. SCE, vitesse de balayage 50mV/s sous atmosphère de N₂).

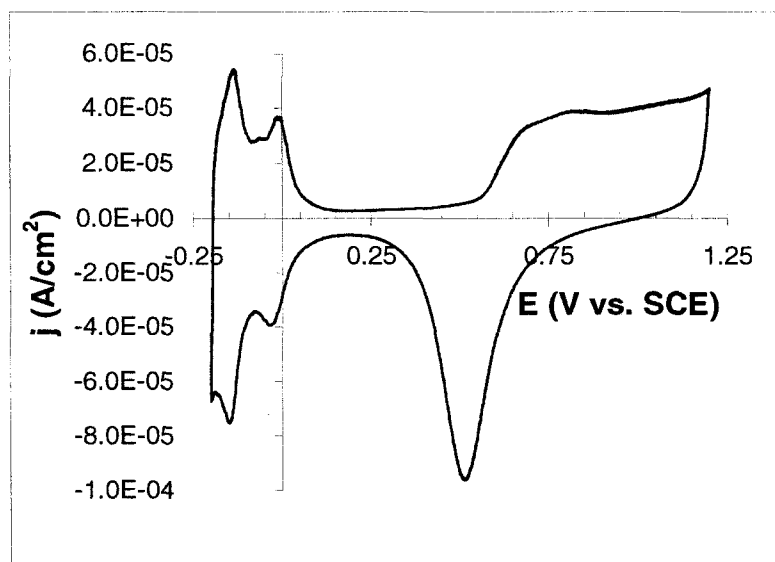
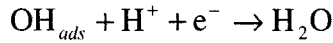
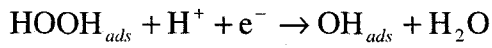
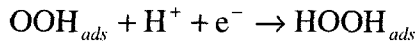
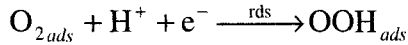


Figure A1. 1 Voltammogramme du Pt dans HClO₄ 0.1M sous atmosphère de N₂ 20mV/s

Annexe - 2 : Démonstration du changement de la pente de Tafel en fonction de l'isotherme d'adsorption (Langmuir ou Temkin).

Soit la RRO avec le mécanisme suivant :



Supposons que la première étape est l'étape déterminante et donc conditionne la cinétique de la réaction globale.

E courant cinétique s'écrit :

$$i_k = Fk[O_{2ads}][H^+] \exp\left(-\frac{\beta FV}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \beta \Delta \Delta H_{ads}}{RT}\right)$$

Dans cette équation :

- β est le facteur symétrie qui vaut 0.5 en règle générale et que l'on suppose indépendant du potentiel.
- ΔG^* est l'énergie d'activation à faible taux de recouvrement.
- $\Delta \Delta H_{ads}$ est la différence d'énergie d'adsorption entre les produits et les réactifs

On suppose que $\Delta \Delta H_{ads}$ s'écrit :

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_o - r\theta_r \quad (\text{Damjanovic , 1967})$$

Cette expression traduit le changement de l'énergie d'adsorption linéairement avec le taux total de recouvrement de la surface.

Si on considère une isotherme de type Langmuir qui ne tient pas compte des effets de recouvrement de surface, alors :

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_o$$

Par suite :

$$i_k = Fk[O_{2ads}][H^+] \exp\left(-\frac{\beta FV}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \beta \Delta \Delta H_o}{RT}\right)$$

La pente de Tafel vaut ainsi : $-\frac{RT}{\beta F} = -120 \text{mV} / \text{dec}$

Si on suppose un isotherme de type Temkin.

Dans ce cas :

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_o - r\theta_T \text{ et } \Delta\Delta H_{ads} = \Delta\Delta H_o - (r_r - r_p)\theta_T$$

Or si on considère que tout l'oxygène adsorbé réagit alors $r_r = 0$ et $r = r_p$

Avec θ étant fonction du potentiel et du pH selon la relation suivante

$$\theta = \frac{F}{r}V + \frac{RT}{rF}pH \quad (\text{Damjanovic, 1969})$$

D'où :

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_o + r\left(\frac{F}{r}V + \frac{RT}{rF}pH\right) \text{ et donc :}$$

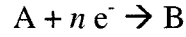
$$i_k = Fk[O_{2ads}][H+] \exp\left(-\frac{\beta FV}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \beta\left(\Delta H_o + \left(FV + \frac{RT}{F}pH\right)\right)}{RT}\right)$$

$$i_k = K F k [O_{2ads}][H+] \exp\left(-\frac{FV}{RT}\right) \exp\left(-\left(\frac{\beta}{F}pH\right)\right)$$

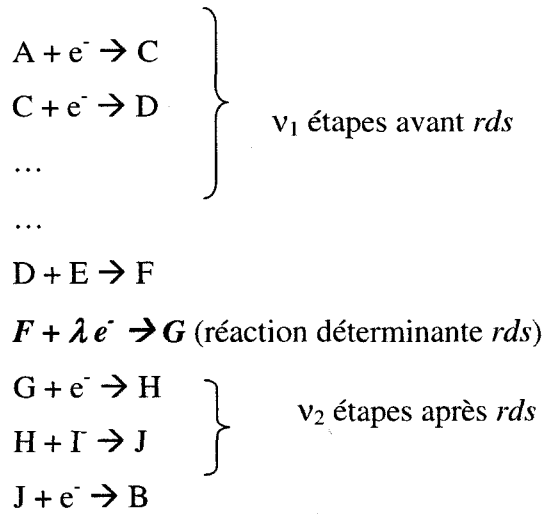
Dans ce cas la pente de Tafel vaut : $-\frac{RT}{F} = -60 \text{mV} / \text{dec}$.

Annexe - 3 : Démonstration du calcul de la pente de Tafel en fonction des étapes intermédiaires précédant l'étape réactionnelle déterminante.

Soit la réaction électrochimique :



Cette réaction se décompose en plusieurs réactions intermédiaires comme :



Si on nomme ξ_1 le nombre de réactions chimiques avant rds et ξ_2 le nombre de réaction chimique après rds , on peut écrire:

$$\sum_{i=1}^{v_1} (n_i) - \xi_1 + \sum_{i=v_1+2}^{v_2} (n_i) - \xi_2 + \delta \lambda = n \quad (1)$$

avec δ qui vaut 1 si rds est une réaction électrochimique et 0 si rds est une réaction chimique.

Comme $F + e^- \rightarrow G$ est supposée être l'étape déterminante, cela signifie que les autres réactions sont presque instantanées donc dans un état d'équilibre. On peut donc appliquer l'équation de Nernst.

Ainsi :

$$\begin{aligned}
 E_{A/C} &= E_{A/C}^o + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{A}{C}\right) \\
 \Rightarrow [C] &= [A] \exp\left(-F \frac{(E_{A/C} - E_{A/C}^o)}{RT}\right) = [A] \exp\left(\frac{FE_{A/C}^o}{RT}\right) \exp\left(\frac{-FE_{A/C}}{RT}\right) \\
 \Rightarrow [C] &= [A] K_{A/C} \exp\left(\frac{-FE_{A/C}}{RT}\right) \quad (2)
 \end{aligned}$$

De la même façon :

$$[D] = [C] K_{C/D} \exp\left(\frac{-FE_{A/C}}{RT}\right) \quad (3)$$

Pour une réaction chimique, on peut écrire la constante d'équilibre par:

$$\begin{aligned}
 K_{eq} &= \frac{[F]}{[D] \times [E]} \\
 \Rightarrow [F] &= K_{eq} \times [D] \times [E] \quad (4)
 \end{aligned}$$

En combinant (2), (3) et (4), on obtient :

$$[F] = [E] \times [A] \times \exp\left(-\frac{(\nu_1 - \xi_1)}{RT} E\right) \times \prod_{i=1}^{\nu_1} K_i \quad (5)$$

De la même façon, la concentration en B à l'équilibre s'écrit :

$$[B] = [I] \times [G] \times \exp\left(-\frac{(\nu_2 - \xi_2)}{RT} E\right) \times \prod_{i=\nu_1+2}^{\nu_2} K_i \quad (6)$$

Puisque $F + e^- \rightarrow G$ est *rds*, elle est donc régit par l'équation de Butler-Volmer :

$$i_{rds} = F \left\{ \left[\tilde{k} \times [G] \times \exp \left(\delta \frac{\lambda \alpha F E}{RT} \right) \right] - \left[\tilde{k} \times [F] \times \exp \left(-\delta \frac{\lambda (1-\alpha) F E}{RT} \right) \right] \right\} \quad (7)$$

A l'équilibre on peut exprimer le courant d'échange par :

$$i_0 = F \left[\tilde{k} \times [G_{eq}] \times \exp \left(\delta \frac{\lambda \alpha F E_{F/G}^o}{RT} \right) \right] = F \left[\tilde{k} \times [F_{eq}] \times \exp \left(-\delta \frac{\lambda (1-\alpha) F E_{F/G}^o}{RT} \right) \right] \quad (8)$$

En combinant (7) et (8) et en remplaçant $[G_{eq}]$ et $[F_{eq}]$ par leurs expressions dans (5) et (6), on obtient :

$$i_{rds} = i_o \left\{ \left[\frac{[G]}{[G_{eq}]} \times \exp \left(\frac{((\nu_2 - \xi_2) + \delta \lambda \alpha) \times F \eta}{RT} \right) \right] - \left[\frac{[F]}{[F_{eq}]} \times \exp \left(-\frac{(\nu_1 - \xi_1 + \delta \lambda (1-\alpha)) \times F \eta}{RT} \right) \right] \right\} \quad (9)$$

En posant :

$$(\nu_2 - \xi_2) + \delta \lambda \alpha = \alpha' n$$

On peut écrire :

$$\begin{aligned} \nu_1 - \xi_1 + \delta \lambda (1-\alpha) &= [n - (\nu_2 - \xi_2) - \delta \lambda] + \delta \lambda (1-\alpha) \text{ d'après (1)} \\ &= n - (\nu_2 - \xi_2) - \delta \lambda + \delta \lambda (1-\alpha) \\ &= n - (\nu_2 - \xi_2) - \delta \lambda \alpha = n - \alpha' n = (1 - \alpha') n \end{aligned}$$

Donc (9) s'écrit par :

$$i_{rds} = i_o \left\{ \left[\frac{[G]}{[G_{eq}]} \times \exp \left(\frac{(\alpha' n) \times F \eta}{RT} \right) \right] - \left[\frac{[F]}{[F_{eq}]} \times \exp \left(-\frac{(1 - \alpha') \times F \eta}{RT} \right) \right] \right\} \quad (10)$$

α' est appelé facteur de symétrie apparent.

Dans le cas d'une réaction de réduction comme celle qui est proposée dans ce travail de recherche, le courant associé à l'oxydation est négligeable.

$$i_{rds}^{cath} \approx -i_o \times \left[\frac{[F]}{[F_{eq}]} \times \exp \left(-\frac{(1 - \alpha') \times F \eta}{RT} \right) \right]$$

Le courant total s'exprime en fonction du courant de l'étape limitante par :

$$i_{tot}^{cath} = n \times i_{rds}^{cath}$$

Il s'en suit que la pente de Tafel se calcule pour η proche de zéro par :

$$i_{tot}^{cath} \approx -n \times i_o \times \left[1 + \left(\frac{\alpha \times F \eta}{RT} \right) - \left(1 - \frac{(1 - \alpha') \times F \eta}{RT} \right) \right]$$