

La spectrométrie de masse électrochimique : approche analytique puissante
pour l'étude, en ligne, de la nature de l'interface électrocatalytique sur des
réactions électrochimiques d'intérêt environnemental telles
la réduction du CO₂ et l'oxydation de NH₃

par

Patrick Dubé

Thèse présentée au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph. D.)

Faculté des sciences
Université de Sherbrooke

Sherbrooke, Québec, Canada, juin 2006

III-1751



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: 978-0-494-30950-6
Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-30950-6

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.


Canada

Le 11 décembre 2006

le jury a accepté la thèse de M. Patrick Dubé dans sa version finale.

Membres du jury

Mme Gessie Brisard
Directrice
Département de chimie

M. Hugues Ménard
Membre
Département de chimie

Mme Anna Brajter-Toth
Membre externe
Monash University - School of Chemistry - Building 23

M. Andrzej Lasia
Président-rapporteur
Département de chimie

SOMMAIRE

La catalyse hétérogène électrochimique est un processus d'une importance capitale en chimie. Elle permet la transformation et la synthèse de molécules à coût relativement faible et en grande quantité. La recherche de nouveaux catalyseurs plus performants, sélectifs ou peu dispendieux est donc un sujet de pointe industriel. Au niveau énergétique, la catalyse est aussi indispensable, on n'a qu'à penser aux piles à combustible qui nécessitent des catalyseurs performants et sélectifs. Au niveau de la catalyse électrochimique, le développement de catalyseurs de plus en plus actifs doit passer par la compréhension des divers facteurs qui influencent leur activité telle que la mise en forme, la nature de la surface, l'effet des anions adsorbés et les conditions d'électrolyse. D'un point de vue purement scientifique et fondamental, il est primordial de bien comprendre l'ensemble du mécanisme réactionnel et les interactions de l'interface électrolyte/électrode. La nature de l'interface (présence d'anions ou de cations adsorbés, état physico-chimique de la surface, mécanisme d'adsorption des espèces réactives et état énergétique de la surface, taille des agglomérats de métal et effet des alliages) est alors essentielle pour bien comprendre la réaction électrochimique étudiée. La compréhension des processus fondamentaux de la catalyse et la mise au point de nouveaux électrocatalyseurs permettra : (A) d'optimiser la synthèse de produits chimiques à haute valeur ajoutés et (B) d'améliorer l'efficacité de la conversion électrochimique de l'énergie dans les piles à combustible, les cellules galvaniques et les électrolyseurs. Dans chaque cas, l'électrochimie continue de jouer un rôle important et une compréhension des processus à l'électrode reste un sujet d'étude fondamental.

Dans cette thèse, l'effet de la structure physico-chimique de l'interface électrolyte-électrode sur le mécanisme de réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction est présenté. La présence d'anions spécifiquement adsorbés, la nature du catalyseur (Pt et Cu), la nature nanocristalline des catalyseurs (Pt, PtNi, PtRu et PtSn), l'état de la surface selon le potentiel sont tous des facteurs affectant l'interface qui sont étudiés et analysés. Une puissante méthode d'analyse *in-situ*, la spectrométrie de masse électrochimique, EC/MS (Electrochemical/Mass spectrometry), est mise à profit dans cette thèse. Cet outil spécial de

mesure électrochimique construit et optimisé dans le groupe de recherche du Pr. Brisard est le premier au Canada. Une cellule électrochimique de faible volume permettant l'utilisation d'électrodes solides, d'alliages et de matériaux polydispersés a été développée dans le but d'étudier des réactions électrochimiques d'intérêt environnemental telle la réduction du CO₂, l'oxydation de l'ammoniaque, et l'oxydation d'alcool. Dans le but de quantifier les produits de réactions, une partie du travail a été consacrée à développer une technique analytique permettant de doser certains des composés d'intérêt. Le système développé au laboratoire a permis de mettre en évidence, par l'analyse *in-situ* des produits de réaction, l'effet de l'adsorption des anions (bi)sulfate* sur la réduction électrochimique du CO₂ et du CO sur des électrodes de Pt et de Cu en milieu acide. Nous avons démontré dans ce cas que la présence des anions (bi)sulfate a pour principal effet de diminuer la réaction de réduction du CO₂ sur le cuivre et sur le platine. Pour la réduction du CO, l'intermédiaire de la réaction de réduction du CO₂, les sulfates ont peu d'effet sur cette réaction puisque le CO peut déplacer cet anion de la surface du platine. Par contre, sur le cuivre, le CO ne peut déplacer les sulfates à potentiel plus positif que le dégagement d'hydrogène, ce qui diminue la réaction par rapport à un milieu perchlorate. La présence des anions sulfates présentant un motif d'adsorption spécifique permet aussi de bloquer partiellement la surface du catalyseur, ce qui influence la sélectivité de la réaction de réduction du CO₂ et du CO.

L'étude de l'oxydation du méthanol nous a permis de quantifier le CO₂ et le méthylformiate par injection d'étalon dans une cellule électrochimique couplée au spectromètre de masse. Pour le CO₂, nous avons appliqué une méthode de calibration de solutions de CO₂ de concentration connue. La calibration des solutions est utilisée pour la première fois avec la méthode DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry) et consiste en le titrage des solutions de CO₂ et en l'injection de ces solutions dans la cellule EC/MS. Les valeurs obtenues pour l'oxydation du méthanol sur le platine ont été comparées avec ce qui se fait dans la littérature et nous avons ainsi pu valider notre méthode analytique. Notre méthode permet une calibration dans une plus grande gamme de concentration que la méthode

* la parenthèse indique ici que la forme de l'anion peut-être le bisulfate ou le sulfate

traditionnelle de calibration du CO₂. Nous avons démontré pour l'oxydation de l'ammoniaque sur des catalyseurs dispersés (Pt, PtRu, PtNi et PtSn), l'influence de l'addition d'un métal de transition par l'analyse MS/CV (Mass Spectrometry/Cyclic Voltametry) semi-quantitative des produits formés. Dans cette étude, nous avons mis en évidence l'importance de la nature de la surface du catalyseur sur le mécanisme de réaction. Ainsi, lorsque le catalyseur est sous sa forme métallique, le produit mesuré est exclusivement du N₂ et l'empoisonnement par les N_{ads} est faible pour les alliages à base de Ni et de Sn. En présence d'hydroxyde de Pt, la production de N₂O est supérieure au N₂ pour la plupart des alliages (Pt, PtSn, PtNi) sauf pour le PtRu qui est plus sélectif au N₂. Sur une surface d'oxyde métallique, la réaction est dirigée exclusivement vers la formation de N₂O pour tous les alliages étudiés et l'empoisonnement est minimisé. Pour les surfaces d'hydroxyde et d'oxyde, la formation de NO_x et de NH₂OH est aussi probable.

De cette thèse ont été tirées des publications et des conférences canadiennes et internationales :

P. DUBÉ et G. M. BRISARD, dans *Electrocatalysis, Proceeding de l'Electrochemical Society*, Vol. 2005-11, édité par G. Brisard, R. Adzic, V. Birss, A. Wieckowski, 37, (2006).

P. DUBÉ et G.M. BRISARD, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **582**, 230, (2005).

P. Dubé et G. M. Brisard, *Dynamic reduction of carbon dioxide on Cu UPD and multilayers by Differential Electrochemical Mass Spectrometry*, 203rd Meeting of the Electrochemical Society, Paris, France, avril 2003.

G. M. Brisard (conférencière invitée), P. Dubé et T. Jiang, *An electrochemical interface to mass spectrometry: an analytical tool for electrocatalysis*, 89^{ème} Congrès Canadien de Chimie, Halifax, Canada, mai 2006.

En preparation: P. Dubé, T. Jiang et G.M. Brisard, *Reactivity and selectivity of ammonia oxidation on carbon supported bimetallic platinum alloys catalysts: an Electrochemical and Mass Spectrometry (EC/MS) study*. A soumettre au *Journal of Electroanalytical Chemistry* Aut 2006.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier particulièrement la Pre. Gessie M. Brisard de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Elle m'a permis de participer au démarrage d'un nouveau projet pour lequel j'avais une grande liberté d'action. J'ai apprécié les discussions scientifiques et le soutien que j'ai eu tout au long de ces années dans son laboratoire.

J'aimerais aussi remercier les techniciens de l'atelier mécanique, Denis Poulin et Jean-Louis Bédard, pour leur magnifique travail au niveau des électrodes, des cellules électrochimiques et des systèmes à vide. Je ne peux passer sous silence l'appui et l'aide inestimable de Réal Dubuc, le spécialiste en soufflage de verre, qui n'a pas son pareil pour réparer et construire les cellules électrochimiques.

Je voudrais remercier ma famille pour leur soutien moral tout au long de mes études. Il ne faut pas aussi oublier le personnel du département, les professeurs du CREPE (H. Ménard, A. Lasia et P. Rowntree), mes collègues du laboratoire (Danick, Chantal, TaiXiang et les autres) et des autres laboratoires pour les discussions scientifiques ou non et pour tous les menus services qu'ils m'ont rendus.

Je tiens à remercier le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG-subventions stratégiques), le Fond Canadien pour l'Avancement de la Recherche, le Fond Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT-équipe) et l'Université de Sherbrooke pour leur soutien financier.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES ABBRÉVIATIONS	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES FIGURES	xi
INTRODUCTION	1
Chapitre 1 Théorie	5
1.1 Problématique environnementale; la gestion du CO ₂	5
1.1.1 Réduction électrochimique du CO ₂	7
1.1.2 Augmentation de la concentration en CO ₂	17
1.1.3 Analyse in-situ des produits de réaction de la réduction du CO ₂	19
1.2 Problématique énergétique; les petites molécules organiques comme source de carburant	20
1.2.1 Oxydation du méthanol	21
1.2.2 Oxydation de l'ammoniaque	22
1.3 Électrochimie MS	24
1.3.1 Interface liquide/vide	26
1.3.2 Système à vide	26
1.3.3 Analyseur de masse	28
1.3.4 Cellules électrochimiques	29
1.3.5 MIMS (membrane introduction mass spectrometry)	34
Chapitre 2 Procédures et instrumentation	35
2.1 Solutions et réactifs.....	35
2.2 Préparation des catalyseurs	36
2.2.1 Membranes.....	37
2.2.2 Catalyseurs en poudre et solides	38

2.3 Types de système à vide.....	39
2.3.1 DEMS 1	40
2.3.2 DEMS 2	41
2.4 Types de cellules électrochimiques	43
2.4.1 Cellule pour électrode à membrane	44
2.4.2 Cellule à débit constant à un compartiment pour électrodes solides	45
2.4.3 Cellule à débit constant à deux compartiments pour électrodes solides	46
2.5 Calibration des systèmes.....	48
Chapitre 3 INFLUENCE DE L'ADSORPTION DES ANIONS SUR LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DU CO ₂ EN MILIEU ACIDE	51
3.1 Caractérisation du système EC/MS.....	51
3.2 Méthodologie employée pour la réduction électrochimique du CO ₂	53
3.2.1 Procédures expérimentales	53
3.2.2 Assignation des ions.....	53
3.2.3 Interprétation des résultats par saut de potentiel	54
3.2.4 Mécanisme général de la réduction du CO ₂	56
3.3 Réduction électrochimique du CO ₂ et du CO sur le platine polycristallin en milieu acide	56
3.3.1 Effet de l'adsorption des anions sur la réduction du CO/CO ₂ sur le Pt.....	58
3.3.2 Influence du potentiel imposé pour la réduction du CO/CO ₂ sur le platine.....	64
3.3.3 Analyse de la réaction de réduction du CO ₂ et du CO sur le platine	71
3.4 Réduction électrochimique du CO ₂ et du CO sur le cuivre polycristallin en milieu acide	75
3.4.1 Effet de l'adsorption des anions lors de la réduction du CO ₂ et du CO sur le cuivre	76
3.4.2 Influence du potentiel imposé pour la réduction du CO/CO ₂ sur le cuivre.....	83
3.4.3 Analyse de la réaction de réduction du CO et du CO ₂ sur le cuivre.....	90
3.5 Comparaison du processus d'hydrogénation électrocatalytique à la réduction du CO ₂ sur le Pt et le Cu.....	94

Chapitre 4 DéVELOPPEMENT ET OPTIMISATION DE Cellules à débit constant POUR L'ÉTUDE DES CATALYSEURS SOLIDES	98
4.1 Oxydation du méthanol, optimisation d'une cellule EC/MS pour l'étude de catalyseurs utilisés dans les piles à combustible.....	99
4.1.1 <i>Mesure de l'oxydation du méthanol sur une électrode de Pt solide : validation de la cellule EC/MS à 1 compartiment avec une membrane de Téflon</i>	99
4.1.2 <i>Mesure de l'oxydation du méthanol dans la cellule pour électrode solide à 2 compartiments à débit constant avec une membrane de silicone</i>	114
4.2 Oxydation de l'ammoniaque par EC/MS sur des catalyseurs dispersés E-TEK	120
4.2.1 <i>Caractérisation des catalyseurs polydispersés</i>	120
4.2.2 <i>Oxydation de l'ammoniaque en milieu basique</i>	135
4.2.2.1 <i>Résultats électrochimiques par voltammétrie cyclique et saut de potentiel</i>	137
4.2.2.3 <i>Interprétation du mécanisme de l'oxydation de NH₃ sur les catalyseurs de Pt-M dispersés nanométriques</i>	163
CONCLUSION	167
ANNEXE A	170
ANNEXE B	171
ANNEXE C	172
ANNEXE D	174
BIBLIOGRAPHIE	175

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

DEMS	Differential Electrochemical Mass Spectrometry
CV	Cyclic Voltametry (Voltammétrie Cyclique)
EC/MS	Électrochimie couplée à la spectrométrie de masse
ENH	Électrode normale à l'hydrogène
MS/CV	Voltammétrie cyclique et spectre de masse
RRDE	Électrode tournante à disque et anneau (Rotating ring disk electrode)
SEM	multiplicateur d'électrons secondaires (Secondary electrons multiplier) détecteur du spectromètre de masse

LISTE DES TABLEAUX

1. Mécanisme de réaction pour la réduction électrochimique du CO ₂ incluant les potentiels thermodynamiques.....	8
2. Mécanisme d'oxydation du méthanol en milieu acide (48).	21
3. Mécanisme de l'oxydation de l'ammoniac en milieu basique.	23
4. Produits, réactifs et catalyseurs utilisés	36
5. Calcul de la charge électrochimique globale et de la charge associée à la production de CO ₂ pour la réaction d'oxydation du méthanol 1 M en milieu acide sulfurique 0,5 M dans une cellule électrochimique à 1 compartiment en fonction du débit. Diamètres des pores de la membrane : 0,02 μm	113
6. Quantification des produits de réaction de l'oxydation du méthanol sur une électrode de Pt solide en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M à un débit de 1 μL s ⁻¹	119
7. Détermination de la surface réelle des catalyseurs dispersés à base de platine de E-TEK....	128
8. Détermination de la constante de spectromètre de masse pour le CO ₂ à partir de l'oxydation d'une monocouche de CO sur trois catalyseurs de platine en milieu acide sulfurique	135
9. Traitement des données provenant des voltammétries cycliques pour l'oxydation de NH ₃ 0,1 M dans le NaOH 1M.....	142
10. Traitement des données obtenues pour les sauts de potentiel de -830 mV à E _{saut} pour l'oxydation de NH ₃ 0,1 M dans NaOH 1 M.....	152
11. Oxydation du méthanol 1M sur une électrode de platine polycristalline dans une cellule à électrode solide à 1 compartiment et une membrane de Téflon de 0,02 μm de diamètre de pores. Effet du débit de l'électrolyte. H ₂ SO ₄ 0,5 M. 10 mV s ⁻¹ . Détecteur MS : SEM. Intégration des signaux électrochimiques et MS.	171

LISTE DES FIGURES

1. Réactivité de divers plans du Platine sur la réduction du CO₂ en milieu HClO₄ les marches sont montrées avec un modèle de sphère rigide. Les petits cercles solides S_b représentent les sites pontant pseudo-4-fold (10). 10
2. Effet de la surface de platine sur la réduction électrochimique du CO₂ (a) Modèle de sphères rigides des surfaces Pt(S)-[n(100)×(110)]. Les sphères pleines représentent les sites « kinked » et (b) Dépendance du potentiel initial pour le taux de réduction initial du CO₂ (v_{t=0}) sur une électrode de Pt(S)-[n(100)×(110)] dans HClO₄ 0,1M (10). 11
3. Effet de l'adsorption des sulfates sur la réduction du CO₂ sur le platine : v_{t=0} en fonction de E_{ads} dans H₂SO₄ 0,5M sur Pt(110) (○), Pt(331) (□), Pt(221) (+), Pt(332) (▽), Pt(997) (◇) et Pt(111) (△). L'insertion montre la comparaison dans HClO₄ 0,1M (9). 12
4. Mécanisme de la réduction du CO₂ selon Hori (20). 15
5. Corrélation entre le potentiel de réduction du CO₂ et celui de la formation d'hydrogène •-métal favorisant la formation de CO, et ○-métal favorisant la formation de HCOO⁻, milieu 0,1M KH₂PO₄-0,1M K₂HPO₄ (23). 16
6. Schéma général d'un système à vide pour DEMS (de la référence Erreur ! Signet non défini., p.1700). 28
7. Schéma de la cellule à membrane métallisée (Erreur ! Signet non défini.) 30
8. Schéma de la cellule à couche mince à 1 compartiment pour le DEMS. Corps de la cellule en titane (1), connexion pour l'entrée de l'électrolyte (2), connecteur en T (3), contre électrode (4), sortie de l'électrolyte (5), capillaire pour l'électrode de référence (6), seconde contre électrode (7), électrode de travail (8), espaceur de téflon 50-100 μm d'épaisseur (9), membrane de Téflon, interface entre la cellule électrochimique et le vide (10), fritté en acier (11) et support en acier inoxydable (12). (Erreur ! Signet non défini.). 31
9. Schéma de la cellule à 2 compartiments en Kel-F pour des expériences à débit constant pour le DEMS. Support en Kel-F (1), Espaceur en Kalrez (2), électrode de travail (3), espaceur de téflon (4 – 5), membrane poreuse de Téflon (6), fritté en acier (7), connexion en acier vers le MS (8), capillaire pour purge avec argon (9), capillaires d'entrée et de sortie (10), capillaires

de connection (11). (A) vue de coté et (B) vue du dessus de la cellule. De la référence (Erreur ! Signet non défini.).....	33
10. Schéma de l'électrode tournante à disque (6mm diam.) et anneau de Pine Instrument où l'anneau peut servir de contre électrode.	39
11. Configuration du système à vide du DEMS 1 (46).....	40
12. Schéma du DEMS 2 utilisé avec les membranes de Téflon. La cellule électrochimique est placée en position (a), un fritté d'acier permet le support mécanique de la membrane de Téflon, un tube de ½'' de diamètre avec orifice de 0,3 mm de diamètre (b) est placé à 1 cm de la membrane et conduit à une valve à vide. Une ouverture de 5 mm de diamètre (c), d'une conductance de 5 L s ⁻¹ est reliée à une source d'ionisation fermée (d). La chambre primaire en acier inoxydable (e) est maintenue sous vide par une « scroll pump » de 10 L s ⁻¹ (f). La détection des ions se fait par un quadropole (g) et une cage de faraday (h). Le vide est maintenu dans cette section par une pompe turbomoléculaire de 60 L s ⁻¹ (i) et une pompe à diaphragme de 55 m ³ h ⁻¹ (j). Le vide est mesuré par des jauges (k).	42
13. Schéma du DEMS 2 optimisé pour les membranes de silicone. La cellule électrochimique est placée en position (a), un fritté d'acier (b), d'un diamètre de 3 mm permet le support mécanique de la membrane de Silicone, un tube d'acier de ½'' de diamètre avec une valve (c) est reliée à une source d'ionisation fermée (d). La détection des ions se fait par un quadropole (e) et une cage de faraday (f). Le vide est maintenu dans cette section par une pompe turbomoléculaire de 60 L s ⁻¹ (g) et une pompe à diaphragme de 55 m ³ h ⁻¹ (h). Le vide est mesuré par une jauge (i).	43
14. Schéma de la cellule utilisée pour les électrodes membranaires (46).....	44
15. Schéma de la cellule à débit constant à 1 compartiment pour électrodes solides. Le corps de la cellule est constitué de titane (a), l'entrée de l'électrolyte (b) passe par un capillaire vers un canal découpé dans une feuille de Téflon de 75µm d'épaisseur (c). Cette couche mince d'électrolyte est en contact avec l'électrode de travail (d) et la sortie de l'électrolyte (e). L'électrode de référence (f) est située à la sortie. Deux contres électrodes (g) sont utilisées. La perméation des molécules organiques se fait au travers d'une membrane de Téflon (h) supporté par un fritté de ½'' de diamètre (i) qui conduit au spectromètre de masse (j).	46

16. Schéma de la cellule à débit constant à 2 compartiments permettant l'utilisation d'une électrode à disque et anneau et utilisable avec les membranes de silicone.....	48
17. Calibration du DEMS 1 par désorption électrochimique à 50 mV s^{-1} d'une monocouche de CO adsorbée sur la membrane de platine platinisée dans H_2SO_4 0,5 M.....	52
18. Identification des diverses zones importantes pour la réduction du CO_2 et CO par saut de potentiel (de -30 mV à -830 mV vs Ag/AgCl sur Pt dans H_2SO_4 0,5 M). La figure présente une cinétique rapide et une cinétique lente. Aussi représenté, la zone cinétique (a) et la zone d'état stationnaire (b), tiré de la référence (46).....	55
19. Voltammétrie cyclique d'une membrane de platine dans H_2SO_4 0,25 M en absence (ligne de -0,2 à 1,3 V) et en présence de CO_2 (ligne de -0,03 à -0,9 V) à 50 mV s^{-1}	57
20. Influence de l'électrolyte support, HClO_4 0,5 M (●●—●●) et H_2SO_4 0,25 M (—) sur la réduction du CO sur le platine membranaire suite à un saut de potentiel de -30 mV à -830 mV.....	59
21. Influence de l'électrolyte support, HClO_4 0,5 M (●●●●) et H_2SO_4 0,25 M (— — —) sur la réduction du CO_2 sur le platine membranaire suite à un saut de potentiel de -30 mV à -830 mV.....	60
22. Influence de la nature du réactif de départ CO (●●—●●) et CO_2 (●●●●) dans un électrolyte non adsorbé (HClO_4 0,5 M) sur le platine membranaire suite à un saut de potentiel de -30 mV à -830 mV.....	61
23. Influence de la nature du réactif de départ, CO (—) et CO_2 (— — —) dans un électrolyte fortement adsorbé (H_2SO_4 0,25 M) sur le platine membranaire suite à un saut de potentiel de -30 mV à -830 mV.....	62
24. Réduction électrochimique du CO et du CO_2 sur le platine membranaire par saut de potentiel de -30 mV à -830 mV, sommaire des deux électrolytes utilisés (H_2SO_4 et HClO_4). Sont représentés: $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (⊗⊗⊗⊗), CO/ H_2SO_4 (●●●), $\text{CO}_2/\text{HClO}_4$ (—) et CO/ HClO_4 (— — —).....	63
25. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO_2 dans H_2SO_4 0,25M sur le platine membranaire lors d'un saut de potentiel de -30 mV à la valeur finale indiquée sur le graphique.....	65

26. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO dans H ₂ SO ₄ 0,25 M sur le platine membranaire lors d'un saut de potentiel de -30 mV à la valeur finale indiquée sur le graphique.....	66
27. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO ₂ dans HClO ₄ 0,5 M sur le platine membranaire lors d'un saut de potentiel de -30 mV à la valeur finale indiquée sur le graphique.....	67
28. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO dans HClO ₄ sur le platine membranaire lors d'un saut de potentiel de -30 mV à la valeur finale indiquée sur le graphique.....	68
29. Évolution du courant de masse vs le potentiel pour la réduction électrochimique du CO et du CO ₂ dans (H ₂ SO ₄ —) et (HClO ₄) sur une électrode membranaire de platine polycristallin. Le saut de potentiel se fait de -30 mV à la valeur finale indiquée.....	70
30. Schéma de l'adsorption du CO ₂ sur le platine en présence de sulfate adsorbé. Sont représentés, la surface de Pt (grosse sphères), le CO ₂ pontant sur trois atomes de Pt, les anions sulfates (pyramide triangulaire) et l'hydrogène atomique (petites boules). (104)	73
31. Schéma du mécanisme de la réduction du CO ₂ sur le platine en présence d'anions sulfate. L'adsorption du CO ₂ entre les anions sulfates et la réduction du CO ₂ en CO dans la zone de H _{UPD} est représentée sur les schémas (a à c). La réduction à potentiel dans la zone de dégagement d'hydrogène et la compétition entre l'adsorption de l'eau et du CO ₂ sur les sites libérés par les sulfates à potentiels inférieur à - 120 mV sont présentés par les étapes (d à f).	74
32. Voltammétrie cyclique de la membrane de cuivre en milieu H ₂ SO ₄ 0,25 M et HClO ₄ 0,5M avec et sans CO ₂ , 50 mV s ⁻¹	76
33. Influence de l'électrolyte support (anions ClO ₄ ⁻ 0,5 M (●●●) et HSO ₄ ⁻ 0,25 M (— — —)) sur la réduction du CO ₂ sur le cuivre membranaire suite à un saut de potentiel de -400 mV à - 1200 mV.....	78
34. Influence de l'électrolyte support (anions ClO ₄ ⁻ 0,5 M (—●●—) et HSO ₄ ⁻ 0,25 M (——)) sur la réduction du CO sur le cuivre membranaire suite à un saut de potentiel de -400 mV à - 1200 mV.....	79

35. Influence de la nature du réactif de départ, CO (—) et CO ₂ (— —), dans un électrolyte fortement adsorbé (H ₂ SO ₄ 0,25 M) sur le cuivre membranaire suite à un saut de potentiel de -400 mV à -1200 mV.	80
36. Influence de la nature du réactif de départ, CO (—●●—) et CO ₂ (●●●), dans un électrolyte non adsorbé (HClO ₄ 0,5M) sur le cuivre membranaire suite à un saut de potentiel de -400 mV à -1200 mV.	81
37. Réduction électrochimique du CO et du CO ₂ sur le cuivre membranaire par saut de potentiel, sommaire des deux électrolytes utilisés (H ₂ SO ₄ 0,25 M et HClO ₄ 0,5 M). Sont représentés: CO ₂ /H ₂ SO ₄ (— —), CO/H ₂ SO ₄ (—), CO ₂ /HClO ₄ (●●●) et CO/HClO ₄ (—●●—).....	82
38. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO ₂ dans H ₂ SO ₄ 0,25 M sur le cuivre membranaire lors d'un saut de potentiel de -400 mV à la valeur finale.	84
39. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO ₂ dans HClO ₄ 0,5 M sur le cuivre membranaire lors d'un saut de potentiel de -400 mV à la valeur finale.	85
40. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO dans H ₂ SO ₄ 0,25 M sur le cuivre membranaire lors d'un saut de potentiel de -400 mV à la valeur finale.	86
41. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO dans HClO ₄ 0,5 M sur le cuivre membranaire lors d'un saut de potentiel de -400 mV à la valeur finale.	87
42. Évolution du courant de masse vs le potentiel dans une solution de (HClO ₄ 0,5 M ...) et de (H ₂ SO ₄ 0,25 M —) saturée en CO ₂ et en CO sur une électrode polycristalline membranaire de cuivre. Le saut de potentiel se fait de -400 mV à la valeur finale indiquée (46)	89
43. Schéma de l'adsorption des sulfates sur le cuivre à un potentiel de -40 mV. L'adsorption de l'eau et du CO ₂ est aussi montré. On voit le CO ₂ adsorbé, l'eau adsorbé sur 2 sites de cuivre et les sulfates sur la surface de cuivre (111).	91
44. État de la surface lors de la réduction du CO et du CO ₂ en présence (A et B) et en absence (C et D) d'anions adsorbés sur une surface de cuivre	92
45. Perméation du méthanol 1M (500 μL) en fonction du débit : A) variation du courant de masse (m/z=31) en fonction du temps pour chaque débit, B) dépendance de l'aire de chaque pic en fonction du débit, C) influence du débit sur l'intégrale du pic du méthanol et D)	

partitionnement du méthanol entre la phase liquide, en %, et le vide selon le débit. Détecteur MS : SEM	102
46. Mesure du signal de la masse 31 lors de la perméation de 500 μL de méthanol 1M au travers de trois membranes de diamètre de pore différents, (—) 0,02 μm , (— —) 0,03 μm et (●●●) 0,1 μm , à un débit de 9,5 mL h^{-1} . Les carrés montrent le nombre de Gurley et les cercles la surface du pic de méthanol. Détecteur MS : cage de Faraday.	104
47. Oxydation du méthanol 1 M sur une électrode de platine polycristallin dans une cellule à électrode solide à 1 compartiment et une membrane de Téflon de 0,02 μm de diamètre de pores. Effet du débit de l'électrolyte. H_2SO_4 0,5 M. 10 mV s^{-1} . Détecteur MS : SEM.....	108
48. Intégration des divers signaux MS et faradique pour l'oxydation du méthanol 1 M en milieu H_2SO_4 0,5 M à divers débits provenant des CV enregistrées à 10 mV s^{-1} . On peut y voir, le signal du méthanol, la surface intégrée des pics de CO_2 , de méthylformiate et la charge électrochimique du pic allé (cercle) et du pic retour (carré) ainsi que la somme de ces deux pics (triangle).	110
49. Oxydation d'une monocouche de CO adsorbée sur l'électrode de Pt dans la cellule à débit constant à 1 compartiment dans H_2SO_4 0,5 M. 3,6 mL h^{-1} . 10 mV s^{-1} . membrane 0,02 μm de pores. Détecteur MS: SEM	112
50. Oxydation du méthanol 1 M sur une électrode de platine polycristallin dans une cellule à électrode solide à 2 compartiments et une membrane de silicone à un débit de 1 $\mu\text{L s}^{-1}$ (3,6 mL h^{-1}). H_2SO_4 0,5 M. 5 mV s^{-1}	115
51. Courbe de calibration du CO_2 dans une cellule à 2 compartiments et une membrane de silicone à un débit de 3,6 mL h^{-1} . (pente = $6,21 \times 10^{-10} \text{ C ng}^{-1}$).....	117
52. Courbe de calibration du méthylformiate dans une cellule à 2 compartiments et une membrane de silicone à un débit de 3,6 mL h^{-1} . (pente = $2,38 \times 10^{-11} \text{ C ng}^{-1}$)	118
53. Voltammétrie de base (- - -) et oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone (—), premier (1) et second (2) cycle, sur une électrode de Pt/Vulcan 20 % de E-TEK de 44 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$, 50 mV s^{-1} , 0,5 M H_2SO_4 , cellule en verre.....	122

54. Voltammétrie de base (---) et oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone (—), premier (1) et second (2) cycle, sur une électrode de PtNi (1 :1)/Vulcan 20 % de E-TEK de $48 \mu\text{g}_{\text{PtNi}} \text{cm}^{-2}$, 50 mV s^{-1} , $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, cellule en verre. 123
55. Voltammétrie de base (---) et oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone (—), premier (1) et second (2) cycle, sur une électrode de PtRu (1 :1)/Vulcan 20 % de E-TEK de $44 \mu\text{g}_{\text{PtRu}} \text{cm}^{-2}$, 50 mV s^{-1} , $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, cellule en verre..... 124
56. Voltammétrie de base (---) et oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone (—), premier (1) et second (2) cycle, sur une électrode de PtSn (3 :1)/Vulcan 20 % de E-TEK de $44 \mu\text{g}_{\text{PtSn}} \text{cm}^{-2}$, 50 mV s^{-1} , $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, cellule en verre. 126
57. CV/MS de l'oxydation d'une monocouche de CO sur un catalyseur Pt/Vulcan 20 % E-TEK de $44 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ en milieu H_2SO_4 0.5 M à 10 mV s^{-1} . Dans la section du haut : courbe pleine, courant électrochimique. Courbe pointillée, courant MS de production de H_2 . Dans la section du bas : courbe pleine, courant MS de production de CO_2 . Courbe pointillée, suivi du courant MS de l'oxygène. 131
58. CV/MS de l'oxydation d'une monocouche de CO sur un catalyseur Pt-Ru/Vulcan 20 % (1 :1) E-TEK de $48 \mu\text{g}_{\text{Pt-Ru}} \text{cm}^{-2}$ en milieu H_2SO_4 0.5 M à 10 mV s^{-1} . Dans la section du haut : courbe pleine, courant électrochimique. Courbe pointillée, courant MS de production de H_2 . Dans la section du bas : courbe pleine, courant MS de production de CO_2 . Courbe pointillée, suivi du courant MS de l'oxygène. 133
59. CV/MS de l'oxydation d'une monocouche de CO sur un catalyseur Pt-Ni/Vulcan 20 % (1 :1) E-TEK de $44 \mu\text{g}_{\text{Pt-Ni}} \text{cm}^{-2}$ en milieu H_2SO_4 0.5 M à 10 mV s^{-1} . Dans la section du haut : courbe pleine, courant électrochimique. Courbe pointillée, courant MS de production de H_2 . Dans la section du bas : courbe pleine, courant MS de production de CO_2 . Courbe pointillée, suivi du courant MS de l'oxygène. 134
60. Mécanisme de l'oxydation de l'ammoniaque en milieu basique. 136
61. CV/MS de l'oxydation de l'ammoniaque 0,1 M sur les catalyseurs Pt (—), PtRu (— —), Pt_3Sn (— • —) et PtNi (• • •) dispersés sur carbone Vulcan 20 % E-TEK, $44 \mu\text{g}_{\text{PtM}} \text{cm}^{-2}$, en milieu NaOH 1 M à 1 mV s^{-1} . a) courant électrochimique (i_f), montrant les deux pics d'oxydation en N_2 (-500 à -200 mV) et N_2O ($E < -200 \text{ mV}$), b) le courant de masse de l'azote

- ($m/z=28$) et c) le courant de la masse 44 associé à la production de N_2O . En b), le cycle retour, montrant une production de N_2 , pour Pt_3Sn est inséré à droite. La zone pour les sauts de potentiel S1, S2 et S3 est aussi indiquée. 138
62. Saut de potentiel, d'une durée de 120 s, de -830 mV à la zone S1 pour l'oxydation de l'ammoniaque 0,1 M sur les catalyseurs Pt (—), PtRu (— —), Pt_3Sn (— • —) et PtNi (• • •) dispersés sur carbone Vulcan 20 % E-TEK, $44 \mu g_{PtM} cm^{-2}$, en milieu NaOH 1 M. a) courant électrochimique (i_f), b) le courant de masse de l'azote ($m/z=28$) et c) le courant de la masse 44 associé à la production de N_2O . Le potentiel exact du saut pour chaque catalyseur est indiqué en (b). 145
63. Saut de potentiel, d'une durée de 120 s, de -830 mV à la zone S2 pour l'oxydation de l'ammoniaque 0,1 M sur les catalyseurs Pt (—), PtRu (— —), Pt_3Sn (— • —) et PtNi (• • •) dispersés sur carbone Vulcan 20 % E-TEK, $44 \mu g_{PtM} cm^{-2}$, en milieu NaOH 1 M. a) courant électrochimique (i_f), b) le courant de masse de l'azote ($m/z=28$) et c) le courant de la masse 44 associé à la production de N_2O . Le potentiel exact du saut pour chaque catalyseur est indiqué en (c). 147
64. Saut de potentiel, d'une durée de 120 s, de -830 mV à la zone S3 pour l'oxydation de l'ammoniaque 0,1 M sur les catalyseurs Pt (—), PtRu (— —), Pt_3Sn (— • —) et PtNi (• • •) dispersés sur carbone Vulcan 20 % E-TEK, $44 \mu g_{PtM} cm^{-2}$, en milieu NaOH 1 M. a) courant électrochimique (i_f), b) le courant de masse de l'azote ($m/z=28$) et c) le courant de la masse 44 associé à la production de N_2O . Le potentiel exact du saut pour chaque catalyseur est indiqué en (c). En (b), on a un agrandissement du saut retour pour Pt_3Sn où l'on voit la production de N_2 148
65. Analyse de la charge électrochimique associée à la production de N_2 , de N_2O et la charge résiduelle au premier saut de potentiel, pour Pt/C (-340 mV), PtRu/C (-400 mV), PtNi/C (-360 mV) et Pt_3Sn/C (-340 mV). La réaction en A correspond à la formation de N_2 , réaction [1.17]. 155
66. Analyse de la charge électrochimique associée à la production de N_2 , de N_2O et la charge résiduelle au second saut de potentiel, pour Pt/C (90 mV), PtRu/C (-90 mV), PtNi/C (90 mV) et Pt_3Sn/C (90 mV). La réaction en A correspond à la formation de N_2 , réaction [1.17], la

réaction B à la production de N ₂ O [4.12] et la réaction C à la réduction de NH _{xads} ainsi qu'à la réduction de NH ₂ OH en N ₂ [4.15] ou l'oxydation de NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻ en N ₂ [4.13] et [4.14].	156
67. Analyse de la charge électrochimique associée à la production de N ₂ , de N ₂ O et la charge résiduelle au troisième saut de potentiel, pour Pt/C (450 mV), PtRu/C (50 mV), PtNi/C (400 mV) et Pt ₃ Sn/C (450 mV). La réaction en A correspond à la formation de N ₂ , réaction [1.17], la réaction B à la production de N ₂ O [4.12] et la réaction C à la réduction de NH _{xads} ainsi qu'à la réduction de NH ₂ OH en N ₂ [4.15] ou l'oxydation de NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻ en N ₂ [4.13] et [4.14] ou en N ₂ O [4.16].	157
68. Mécanisme proposé pour l'oxydation de l'ammoniaque en milieu basique sur une surface de type métallique, à un potentiel plus négatif que -200 mV de catalyseur bimétallique Pt-M/C.	164
69. Mécanisme proposé pour l'oxydation de l'ammoniaque en milieu basique sur une surface métallique de catalyseur bimétallique.	165

INTRODUCTION

Dans notre société actuelle, où la production de masse, la consommation et l'industrialisation sont monnaie courante, la fabrication de produits (matières premières ou finies) en grande quantité et à faible coût revêt une grande importance. L'une des méthodes chimiques pour produire des composés à coût modique est la catalyse, qu'elle soit chimique, électrochimique ou enzymatique, tant homogène qu'hétérogène. La recherche de nouveaux catalyseurs plus performants, sélectifs ou peu dispendieux est donc un sujet de pointe industriel. Un autre domaine de la catalyse est aussi primordial, il s'agit de la production d'énergie électrique. La recherche dans ce domaine est maintenant axée sur la mise au point des piles à combustible qui permettent par des processus de réduction de l'O₂ et de l'oxydation de molécules organiques, principalement des alcools, (combustibles) de produire de l'énergie. La recherche sur ces catalyseurs se fait surtout au niveau de l'efficacité, de la sélectivité de la réaction, de la durée de vie et du coût de production des piles. Au niveau de la catalyse électrochimique, le développement de catalyseurs de plus en plus actifs doit passer par la compréhension des divers facteurs qui influencent leur activité telle que la mise en forme, la nature de la surface, l'effet des anions adsorbés et les conditions d'électrolyse. Du point de vue purement scientifique et fondamental, il est primordial de bien comprendre l'ensemble du mécanisme réactionnel et les interactions de l'interface électrolyte/électrode. La nature de l'interface (présence d'anions ou de cations adsorbés, état physico-chimique de la surface, mécanisme d'adsorption des espèces réactives et état énergétique de la surface) est alors essentielle pour bien comprendre la réaction électrochimique étudiée.

Dans chaque cas, l'électrochimie continue de jouer un rôle important et une compréhension des processus à l'électrode reste un sujet d'étude fondamental. L'engouement actuel vis-à-vis de la technologie des piles à combustible et les techniques de traitements des rejets industriels par voie électrochimique montre l'importance de l'électrocatalyse et révèle plusieurs objectifs de la science des matériaux qui doivent être atteints pour optimiser les

catalyseurs pour les réactions d'oxydation ou de réduction de petites molécules organiques dans le but de développer des systèmes (piles/décontamination) commercialement viables.

Il y a deux façons de mesurer la performance des catalyseurs, soit l'analyse des produits de réaction (électrolyse préparative et échantillonnage avec analyse par GC ou HPLC) ou la mesure des propriétés électrochimiques de ces catalyseurs (impédance, courbe courant-potentiel, charge passée et efficacité coulombique). L'analyse des produits de réaction peut se faire par voie ex-situ (électrolyse préparative et extraction des produits) ou de façon *in-situ* (FTIR, Raman, RMN, MS). Chacune de ces méthodes a ses avantages et ses inconvénients, par exemple, l'électrolyse préparative permet de déterminer la quantité et la nature des produits de réaction et de calculer très précisément le rendement coulombique. Par contre, cette électrolyse peut être longue et ne peut se faire qu'à un courant ou potentiel donné à la fois. Pour les méthodes spectroscopiques *in-situ* comme le FTIR et Raman, il est possible de déterminer les espèces adsorbées (à partir de leur énergie de vibration) sur une surface plane à plusieurs potentiels différents. Les méthodes spectroscopiques appliquées aux études électrochimiques sont devenues une approche importante pour l'étude des processus de surface, plus spécifiquement pour les adsorbats qui ont une réponse spectroscopique intense (p. ex. CO sur Pt). D'importantes avancées dans la compréhension des mécanismes d'électroréduction/oxydation d'adsorbats organiques et inorganiques sur les électrodes de métaux nobles furent réalisées par des mesures *in-situ* par InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR). Par contre, ces techniques sont limitées à des gammes de potentiel où la production de bulles de gaz est inexistante ainsi qu'à des surfaces lisses.

Les techniques par analyse *in-situ* couplées avec la spectrométrie de masse sont d'un intérêt marqué pour l'étude d'électrocatalyseurs car elles permettent une analyse rapide à toute gamme de potentiel sur des échantillons de faible volume. Depuis les vingt dernières années, la Spectrométrie de Masse Différentielle Electrochimique (DEMS) est utilisée avec succès par peu de chercheurs dans le monde scientifique pour détecter les produits de réactions volatils sans pour autant s'encombrer des limitations des mesures traditionnelles par

chromatographie gazeuse qui nécessitent des électrolyses à long terme et une préparation de l'échantillon appropriée. La technique *in-situ* DEMS fut utilisée principalement pour l'étude des réactions dans les piles à combustible (méthanol, acide formique, éthanol) et pour l'hydrogénation de petites molécules insaturées. La spectrométrie de masse permet la quantification et l'identification simultanée de plusieurs produits volatils ou semi-volatils lors d'un balayage de potentiel (MS/CV). La spectrométrie de masse électrochimique (EC/MS), la méthode choisie dans ce projet, permet l'analyse des composés générés, en temps réel, lors d'une réaction électrochimique. C'est une technique puissante qui aurait avantage à être plus couramment utilisée et exploitée. Le couplage des résultats électrochimiques et MS permet alors une meilleure compréhension des mécanismes de réaction électrochimique ayant un intérêt environnemental, énergétique et industriel. Ces connaissances permettront de développer des catalyseurs plus performants ou plus sélectifs. L'utilisation de l'EC/MS est indispensable pour l'étude de réactions électrochimiques complexes où plus d'un produit est généré. En effet, les mesures purement électrochimiques ne permettent pas de distinguer le nombre de produits formés, donnent seulement un nombre moyen d'électrons impliqués dans le mécanisme et indiquent un rendement coulombique moyen se rapprochant de celui du produit majoritaire ou de celui qui implique le plus grand transfert d'électron. L'ajout d'une analyse MS *in-situ* permet la discrimination des composés générés et donc la mesure du rendement faradique pour chaque produit.

Ce doctorat porte sur l'étude de l'effet de l'interface des électrocatalyseurs modifié par la présence d'anions adsorbés ou par l'état physico-chimique de la surface sur une réaction d'intérêt environnementale, la réduction du CO₂ et d'intérêt énergétiques telle l'oxydation du méthanol et de l'ammoniaque. Ces réactions qui conduisent à la formation de plusieurs molécules différentes ne peuvent être étudiées uniquement par des mesures électrochimiques traditionnelles (voltammétrie cyclique, impédance et coulométrie). La spectrométrie de masse électrochimique, qui utilise les mesures voltammétriques et la détermination des molécules produites, était donc l'outil par excellence pour étudier le mécanisme réactionnel de ces systèmes électrochimiques. Nous adopterons donc cette méthode en construisant un

· système, basé sur les travaux du chercheur allemand H. Baltruschat, le plus avancé dans ce domaine. Nous avons amélioré le système, ce qui nous permet d'en exploiter les avantages pour l'étude de réactions et de phénomènes tant pratique que fondamental. À ce jour, c'est le premier système qui existe au Québec, voire au Canada.

CHAPITRE 1

THÉORIE

Dans notre monde moderne où la conservation de l'énergie et de l'environnement devient un sujet d'actualité, on n'a qu'à penser à l'accord de Kyoto et à la hausse du prix du pétrole, la chimie verte ou environnementale devient très importante. La compréhension de la réactivité électrochimique de certaines molécules telles le CO₂, les alcools et l'ammoniaque peut devenir scientifiquement et technologiquement intéressante. Dans le cas du CO₂, l'étude de cette réaction a un impact direct au niveau de la gestion des rejets tant industriels que domestiques. Pour ce qui est des alcools et de l'ammoniaque, l'intérêt est plus d'ordre énergétique puisque ces molécules peuvent servir de combustible dans les piles à électrolyte polymère. Ce chapitre présente une revue littéraire pertinente des systèmes électrochimiques que nous avons étudiés lors de la mise au point du DEMS.

1.1 Problématique environnementale; la gestion du CO₂

Avec les politiques sur la réduction des gaz à effet de serre tel le protocole de Kyoto qui prévoit une réduction des gaz à effet de serre (CO₂, méthane, oxyde nitreux, hexafluorure de soufre et les chlorofluorocarbones). Le CO₂ est l'un des principaux gaz ciblé, car il contribue énormément au réchauffement global et que sa production est importante (plus de 1600 millions de tonnes métriques/année uniquement en Amérique du Nord) (1). Un des défis majeurs pour la réduction des émissions de CO₂ est en premier lieu d'ordre économique, comme on peut le lire dans un rapport soumis au Congrès Américain par le ACCF (American Council for Capital Formation). Cet organisme est formé de membres des secteurs financiers et manufacturiers, d'anciens membres du Congrès et de l'administration Républicaine et Démocrate.

"A wide range of economic models predict that reducing U.S. carbon dioxide (CO₂) emissions to either 1990 levels or to the Kyoto target (7 percent below 1990 emission levels) would reduce U.S. GDP and slow wage growth significantly, worsen the distribution of income, and reduce growth in living standards. If the United States is not able to take advantage of "where" flexibility (reducing emissions wherever it is cheapest globally) through international emissions trading to meet the Kyoto target, the cost in terms of lost output will range from about 1 percent to over 4 percent of GDP. In addition, near-term emissions reductions would reduce U.S. competitiveness in energy-intensive manufacturing industries as well as in agriculture. Meeting the Kyoto emission targets would make it much more difficult to sustain tax cuts or "save" social security, and could require sharp changes in fiscal policy to avoid deficit spending. [...] In dollar terms, estimates show that near-term stabilization at the Kyoto Protocol target of 7 percent below 1990 levels would reduce U.S. GDP by about 1 percent to over 4 percent annually. This translates into annual losses of \$100 billion to almost \$400 billion (in inflation-adjusted dollars) in GDP each year compared to the baseline forecast for energy use."

Margo Thorning, Senior Vice President and Chief Economist of the American Council for Capital Formation (ACCF). (2)

Cette simple citation explique bien un des enjeux politiques qui a conduit le gouvernement américain à ne pas ratifier le protocole de Kyoto à Montréal et le gouvernement Harper (Canada) à s'opposer à cet accord.

Au niveau scientifique et de l'ingénierie, beaucoup de solutions (réaliste ou non) ont été proposées au Canada et aux États-Unis lors de séminaires sur le sujet. Un des « Workshop » qui s'est tenu en Californie en 2003, intitulé « Novel approaches to carbon management : separation, capture, sequestration, and conversion to useful products » a fait le point sur l'état des recherches actuelles et sur les solutions futures (3). D'après ce rapport, la plupart des méthodes actuellement envisagées pour réduire les émissions de CO₂ reposent sur le stockage du gaz sous forme liquide dans d'anciens puits de pétrole/gaz naturel ou au fond des océans. L'adsorption du CO₂ par des bactéries ou sous forme de carbonates insolubles fut aussi envisagée. Un des défauts majeurs de ces techniques se situe en matière d'économie. En effet, le coût de traitement du CO₂ par ces méthodes peut devenir onéreux et n'est qu'une dépense supplémentaire pour les industries. D'autres techniques plus intéressantes qui furent proposées consistent à réduire/transformer le CO₂ en produits de valeur ajoutée par voie chimique (catalytique, électrochimique ou photocatalytique) ou biologique (enzymatique ou

bactériologique). Les produits générés (méthane, éthène, méthanol, cétones, aldéhydes et acides à faible nombre de carbone) peuvent servir dans le domaine de l'énergie, du transport et de l'industrie chimique. Le coût réel associé à la réduction des gaz à effet de serre pourra donc être diminué de beaucoup par ces techniques.

1.1.1 Réduction électrochimique du CO₂

Il ne faut pas se leurrer, la solution au problème de l'émission de CO₂ n'est pas aussi simple. En effet, la production d'électricité se fait dans la majeure partie des pays par des sources fossiles. Pour vraiment réduire globalement le CO₂, il faut utiliser de l'énergie provenant de sources renouvelables (ou ne générant pas de gaz à effet de serre) comme l'hydroélectricité, le nucléaire ou mieux : l'éolienne et le solaire. Il reste donc beaucoup de travaux d'ingénierie à faire avant d'avoir la solution au problème du gaz carbonique. De plus, un problème inhérent à la réduction électrochimique de ce gaz est l'efficacité (rendement) moyenne résultant d'une vaste panoplie de produits finaux possibles, incluant l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Un dernier problème reste la faible solubilité du dioxyde de carbone dans les électrolytes qui limite le courant maximal utilisable.

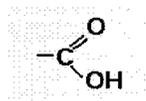
D'après les valeurs thermodynamiques, tableau 1, la réduction électrochimique du CO₂ n'est pas très difficile comme le montre les potentiels standards de réactions (4). En pratique, la réduction du CO₂ n'est pas aussi aisée et le potentiel de réduction expérimental est beaucoup plus négatif. Cela est dû au fait que l'intermédiaire impliqué dans la réaction, le CO₂^{•-} se produit à potentiel très négatif (-2,21 V vs ECS). Cette valeur fut mesurée (5) dans le N,N-diméthylformamide (DMF). Dans le but de réduire cette surtension, la réduction électrochimique du CO₂ est un sujet qui est en constant développement depuis le début du 19^{ème} siècle. Plusieurs revues de la littérature ont déjà été publiées, les deux plus complètes et récentes sont celles de Sullivan (6) et de Hori (7). De ces revues littéraires, on peut en sortir divers types d'expériences électrochimiques, ceux en milieu protique (à pression atmosphérique ou sous pression) et ceux en milieu aprotique.

Tableau 1. Mécanisme de réaction pour la réduction électrochimique du CO₂ incluant les potentiels thermodynamiques

Réaction électrochimique	Potentiel / V (vs ENH)	
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{é} \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{OH}^-$	(-0,52 V)	[1.1]
$\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{é} \leftrightarrow \text{CH}_4 + 8\text{OH}^-$	(-0,25 V)	[1.2]
$2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 12\text{é} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 12\text{OH}^-$	(-0,34 V)	[1.3]
$2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{é} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12\text{OH}^-$	(-0,33 V)	[1.4]
$3\text{CO}_2 + 13\text{H}_2\text{O} + 18\text{é} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 18\text{OH}^-$	(-0,32 V)	[1.5]
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{é} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$	(-0,43 V)	[1.6]

De façon générale, les métaux électrocatalytiques qui sont les plus efficaces pour la réduction du CO₂ sont ceux à grande surtension au dégagement d'hydrogène. Dans cette section, il sera traité de la réduction du CO et du CO₂ sur le platine en milieu acide, sur l'argent en milieu neutre et sur le cuivre en milieu neutre. Diverses méthodes pour augmenter la concentration en CO₂ en solution seront présentées, soit l'utilisation du méthanol à basse température et l'utilisation de cellule à haute pression. Une brève revue des autres métaux susceptibles de catalyser la réduction du CO₂ sera présentée. Les résultats obtenus précédemment par la méthode in-situ dite DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy) sur le cuivre et le palladium en milieu carbonate ainsi que sur le platine en milieu acide perchlorique seront aussi abordés.

La réduction électrochimique du CO₂ sur le platine en milieu acide est étudiée depuis environ 40 ans. En effet, dans les années 60, Giner (8) a travaillé sur la réduction électrochimique du CO₂ sur Pt en milieu H₂SO₄. Il a supposé que le CO₂ pouvait réagir en solution avec l'hydrogène chimisorbé dans un intervalle de tension $E_A=0-250$ mV (vs NHE) pour former un produit de réduction (il suppose qu'il s'agit du CO) qui est aussi chimisorbé. Il a obtenu ses résultats par des analyses galvanostatiques (où le courant passe de cathodique à anodique) pour calculer la charge de l'espèce réduite. Des mesures par cyclage de potentiel lui ont aussi permis de mesurer un pic d'oxydation de l'espèce réduite. La conclusion qu'il a pu tirer de ces mesures est que la nature de ce « CO₂ réduit » est peut-être le CO ou un radical comme



Plus récemment, Hori *et al.* (9, 10, 11) ont travaillé sur l'influence de l'orientation de la surface cristalline du platine sur la réduction du CO et du CO₂. Les études effectuées ont eu lieu dans la gamme de potentiel (>50 mV vs NHE) où la réduction du CO₂ en CO selon le mécanisme suivant est possible : $\text{CO}_2 + 2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$. Des études en présence et en absence de sulfate ont été faites. L'adsorption de ces anions sulfates se fait à des potentiels supérieurs à 0,15 V. Les études en milieu perchlorate, sur les monocristaux de platine ont permis de montrer que certains sites réactionnels étaient favorables à la réduction du CO₂.

La figure 1 montre l'augmentation de l'activité de la surface du platine pour la réduction du CO₂. Il est supposé par Hoshi et Hori (10) que les sites actifs pour la réduction du CO₂ en CO sont de type à quatre liaisons (pseudo-4-fold bridged sites) tel que présents sur les marches du Pt(S)-[n-(111)×(111)]. Selon ces auteurs, il est encore impossible de comprendre comment ce type de site permet d'augmenter l'activité; il est par contre suggéré que ces sites peuvent générer de l'hydrogène atomique adsorbé très réactif ou que cette configuration de quatre atomes de platine peut activer l'interaction entre le CO₂ et l'hydrogène adsorbé.

La figure 2 montre un autre exemple de l'effet de certains sites de la surface (10). Dans ce cas, il existe des sites (kinked step sites) situés le long des terrasses qui semblent promouvoir la réduction du CO₂. Cette réactivité est d'autant plus importante si la densité des sites augmente et si les sites des marches sont « kinked ». Ces sites semblent permettre le positionnement d'une molécule de CO₂ avec deux atomes d'hydrogène à courte distance pour promouvoir la réduction du CO₂ selon cette réaction :



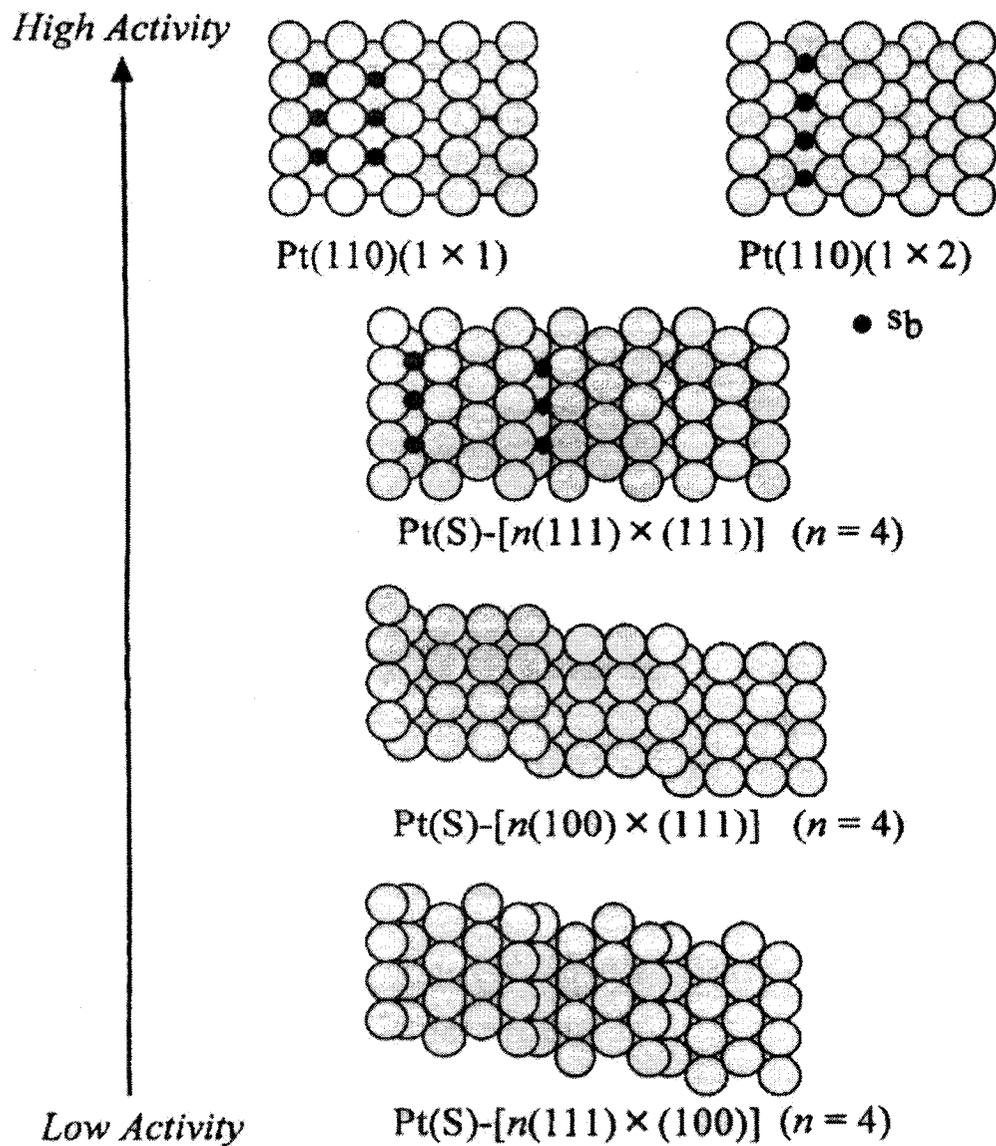
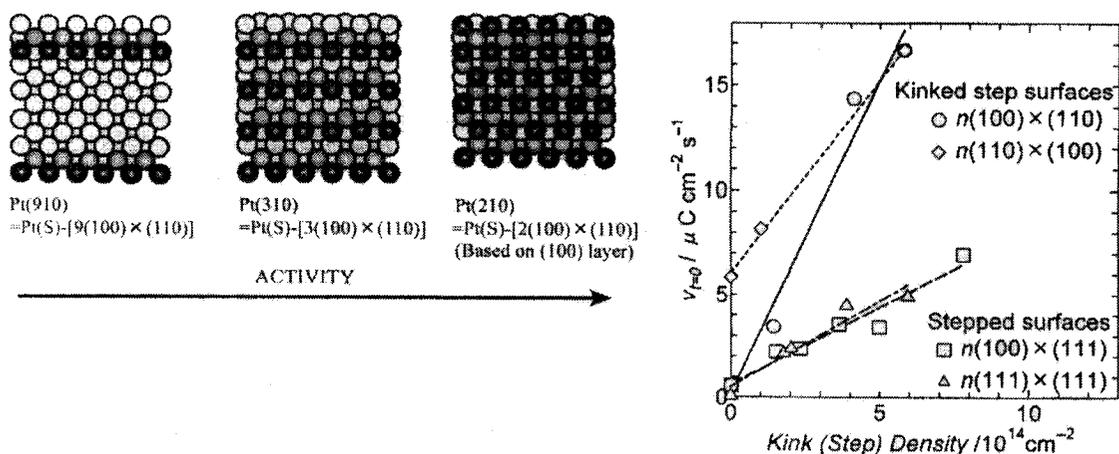


Figure 1. Réactivité de divers plans du Platine sur la réduction du CO_2 en milieu HClO_4 les marches sont montrées avec un modèle de sphère rigide. Les petits cercles solides S_b représentent les sites pontant pseudo-4-fold (10).



(a)

(b)

Figure 2. Effet de la surface de platine sur la réduction électrochimique du CO_2 (a) Modèle de sphères rigides des surfaces $\text{Pt(S)}-[n(100) \times (110)]$. Les sphères pleines représentent les sites « kinked » et (b) Dépendance du potentiel initial pour le taux de réduction initial du CO_2 ($v_{t=0}$) sur une électrode de $\text{Pt(S)}-[n(100) \times (110)]$ dans HClO_4 0,1M (10).

Dans une autre étude, Hoshi *et al.* ont démontré l'effet des sulfates sur la réduction du CO_2 à des potentiels légèrement positifs par rapport au dégagement de l'hydrogène (9). Ce résultat est repris à la figure 3 qui présente la charge (d'oxydation) du CO formé en relation avec le potentiel d'adsorption du CO_2 en présence de sulfate. La figure en aparté représente la même expérience en absence de sulfate. On remarque que le sulfate est absorbé et que son effet est très marqué à potentiel supérieur à 0,15 V. À potentiel plus négatif, de 0,05 à 0,10 V l'effet est comparable entre le sulfate et le perchlorate. Le sulfate semble donc bloquer la surface à potentiel supérieur à 0,15 V lorsque la densité de marche est élevée (pour Pt(110), Pt(331) et Pt(221)), si la densité de marche est faible (Pt(332), Pt(997) et Pt(111)), les sulfates n'ont pas d'effets notables.

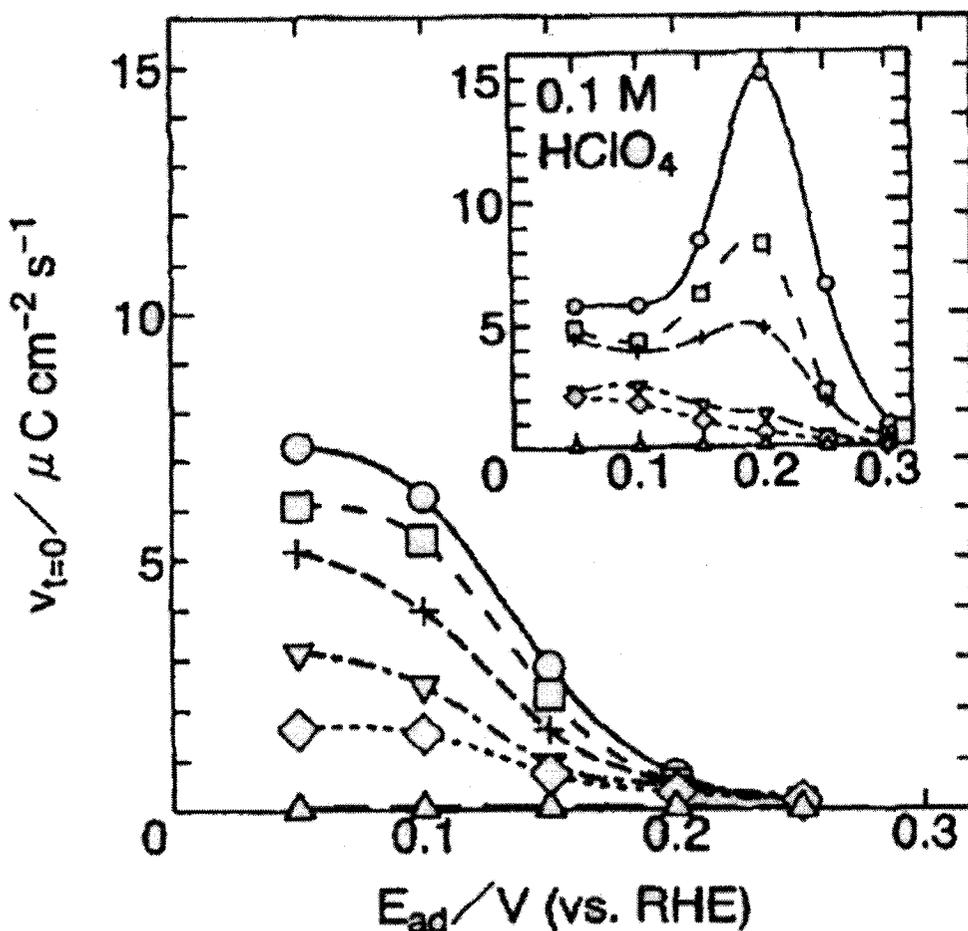


Figure 3. Effet de l'adsorption des sulfates sur la réduction du CO_2 sur le platine : $v_{t=0}$ en fonction de E_{ads} dans H_2SO_4 0,5M sur Pt(110) (\circ), Pt(331) (\square), Pt(221) ($+$), Pt(332) (∇), Pt(997) (\diamond) et Pt(111) (\triangle). L'insertion montre la comparaison dans HClO_4 0,1M (9).

Une étude réalisée par FTIR (12) sur la réduction du CO_2 en milieu sulfate a montrée la présence de liaisons CO pontant et linéaire sur une surface de Pt(100). Rodes *et al.* (13, 14) ont réalisé une série d'expériences sur l'effet de la structure d'un monocristal de platine sur la réduction du CO_2 . Ils ont trouvé que sur le Pt(110), la quantité d'espèces adsorbées ne dépend pas de la quantité d'hydrogène initialement adsorbé sur la surface. L'hydrogène est réadsorbé au fur et à mesure qu'il est consommé par la réaction, permettant ainsi un fort

recouvrement de la surface même pour de très faibles recouvrements initiaux en hydrogène. Ces considérations expliquent la grande activité catalytique des surfaces de Pt(110) entre 0,05 et 0,30 V (13). La FTIR a aussi démontré que les liaisons CO sont préférentiellement linéaires et qu'il y a des traces de multi liaisons CO, comme produit de réduction du CO₂. Dans le cas du Pt(100), il a été démontré par FTIR que la réduction du CO₂ passe par l'adsorption du CO multi liaison au dessus de 0,20 V (sur les domaines bidimensionnels (100)) et du CO linéaire au dessous de 0,20 V (localisé spécifiquement aux défauts de surface) (14). Pour ces deux surfaces de platine (100) et (110), la présence d'anions spécifiquement adsorbés, comme les sulfates, diminue la réactivité de la réduction du CO₂. Toutes ces études montrent que la structure de la surface de platine joue un rôle primordial dans la réduction du CO₂ à des potentiels supérieurs au dégagement d'hydrogène où seule la formation de CO est possible.

La réduction électrochimique du CO₂ sur l'argent est une réaction très efficace. En effet, l'efficacité faradique atteint 100 % : Par contre, les produits de réaction consistent essentiellement en monoxyde de carbone et il se produit un empoisonnement qui désactive complètement ou partiellement l'électrode après quelques heures. Les études rapportées dans la littérature ont pour but d'expliquer cette réactivité et les causes de l'empoisonnement de la surface. Kostecki et Augustynski (15) ont démontré, par voltammétrie cyclique, que la contamination de l'électrode d'argent provenait de la formation d'un polymère à base de formaldéhyde. Pour réactiver l'électrode, il suffisait de cycliser l'électrode à potentiel positif pour oxyder le film polymère; avec cette technique, il était possible de conserver l'activité de l'électrode pour plusieurs heures. Hoshi *et al.* (16) ont utilisé des électrodes monocristallines d'argent (Ag(111), Ag(100) et Ag(110)) pour déterminer les rendements électrochimiques en CO, HCOOH et H₂ de la réduction du CO₂ en milieu KHCO₃. Ils ont trouvé que l'orientation cristalline n'a pas d'effet sur la production de formate et de l'hydrogène. De plus, la quantité formée est très faible. Pour la production de CO, ils observent une forte dépendance de l'orientation de la surface. En effet, la phase Ag(110) est beaucoup plus

réactive que les phases (111) et (100), les marches de la phase (110) semblent être la cause de l'activité de cette surface comparativement aux surfaces plus planes (111) et (100).

Le cuivre comme électrocatalyseur est grandement étudié depuis vingt ans car c'est le seul métal catalytique qui permet d'obtenir la réduction du CO_2 avec de bons rendements et des produits carbonés de valeurs ajoutés comme le méthane, l'éthène et les alcools linéaires. Un des problèmes qui en limite l'utilisation est sa faible résistance à l'empoisonnement. En effet, le catalyseur perd complètement son activité après environ une heure d'utilisation dans des solutions neutres ou légèrement basiques. En milieu acide, son utilisation est difficile, car le cuivre s'oxyde facilement. De plus, la solubilité du CO_2 à pH acide est faible, c'est pourquoi le cuivre est actuellement utilisé en milieu neutre. Les Japonais sont particulièrement intéressés par la réduction électrochimique du CO_2 . En effet, ce sont eux qui produisent le plus d'articles sur le sujet, on a Hori *et al.* (17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26), Watanabe *et al.* (27, 28) et quelques autres (29). Les autres pays génèrent moins de publications (30, 31, 32). La réduction électrochimique du CO_2 et de son intermédiaire de réaction, le CO, fut grandement étudiée en milieu neutre (KHCO_3 , K_2HPO_4) ou légèrement acide (KCl , KClO_4 , K_2SO_4). Ils ont trouvé que le CO se réduisait à potentiel plus négatif que le CO_2 et que sa force d'adsorption sur le cuivre est beaucoup plus faible que sur le platine. Ils ont aussi remarqué que la formation des alcools et de C_2H_4 était favorisée à pH faiblement acide comme dans des solutions de KCl , K_2SO_4 , KClO_4 et de HCO_3^- dilué. En milieu neutre, comme dans HCO_3^- concentré et K_2HPO_4 , c'est le méthane qui est favorisé. Selon eux, la sélectivité vis-à-vis des produits dépend de la disponibilité des protons ou de l'hydrogène sur la surface, qui est contrôlée par le pH à proximité de l'électrode (comme des OH^- sont générés par la réaction à l'électrode, l'électrolyte joue un rôle primordial sur l'ajustement du pH). Ils ont aussi remarqué, en milieu carbonate, que la production d'hydrogène diminue, à partir de $-1,0 \text{ V vs ENH}$, lorsque le potentiel devient plus négatif. En même temps, la production de méthane et d'éthène augmente à partir de $-1,1 \text{ V vs ENH}$, pour la réduction du CO_2 . Dans cet article (20), ils ont suggéré que le CO et le HCOO^- sont des intermédiaires de la réduction du CO_2 . Les valeurs thermodynamiques pour la réduction du CO en méthane et en éthène

sont plus élevées que celle du CO_2 en ces mêmes molécules $E^\circ(\text{CO}/\text{CH}_4)=-0,31 \text{ V}$, $E^\circ(\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)=-0,40 \text{ V}$ comparativement à $E^\circ(\text{CO}_2/\text{CH}_4)=-0,31 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4)=-0,32 \text{ V}$ vs ENH (33). Dans le cas de HCOO^- , cet intermédiaire n'est pas réduit vers d'autres produits. Seul le CO peut se réduire vers des hydrocarbures et des alcools à potentiel plus négatif. Un des mécanismes proposé est le suivant :

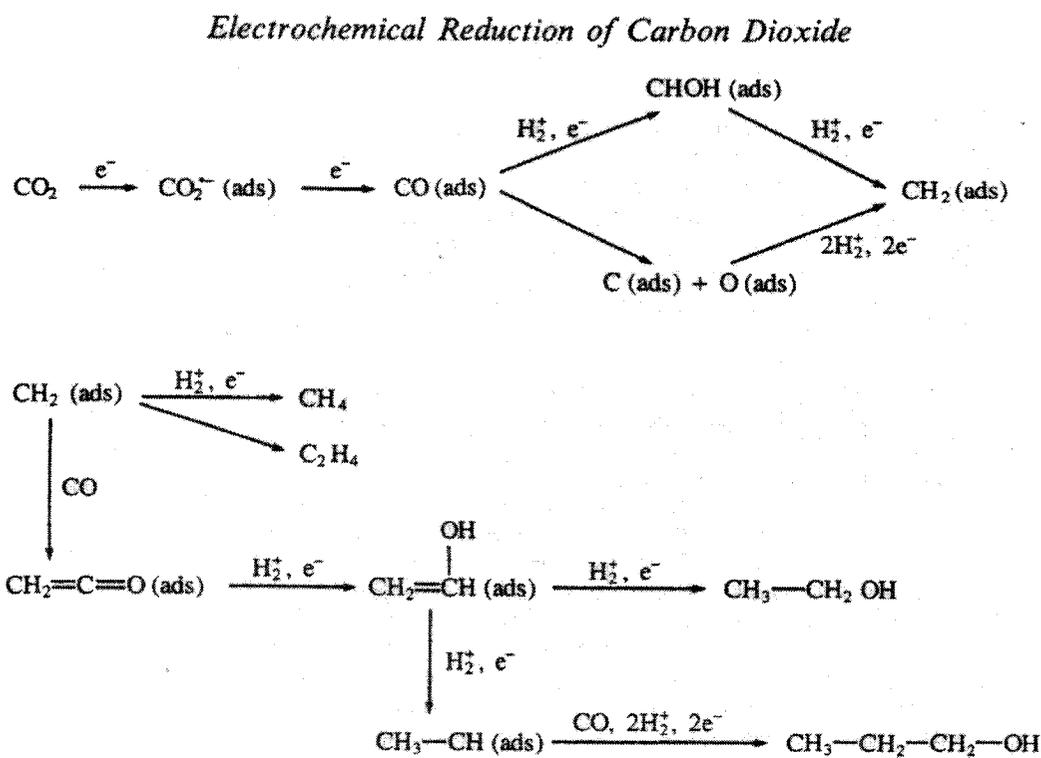


Figure 4. Mécanisme de la réduction du CO_2 selon Hori (20).

Dans un autre article, Hori *et al.* (23) ont montré une bonne corrélation entre le potentiel de réduction du CO_2 et le potentiel de la réaction de dégagement d'hydrogène sur plusieurs métaux (figure 5) en milieu phosphate ($\text{pH}=6,8$). Cette corrélation donne lieu à deux suppositions : 1) un atome d'hydrogène préalablement formé à la surface de l'électrode est impliqué dans la réduction du CO_2 en CO ou 2) l'interaction du $\text{CO}_2^{\bullet-}$ avec la surface de l'électrode est similaire à celle de l'hydrogène atomique. Ils ont abandonné la supposition 1 à l'aide d'une expérience d'adsorption d'atomes (Fe et Ni), des métaux qui favorisent le

dégagement d'hydrogène, sur un métal favorisant la formation de formate (In, Cd et Pb). En couplant ces deux métaux, ils supposaient que la formation de CO serait augmentée par rapport au métal pur; ce ne fut pas le cas.

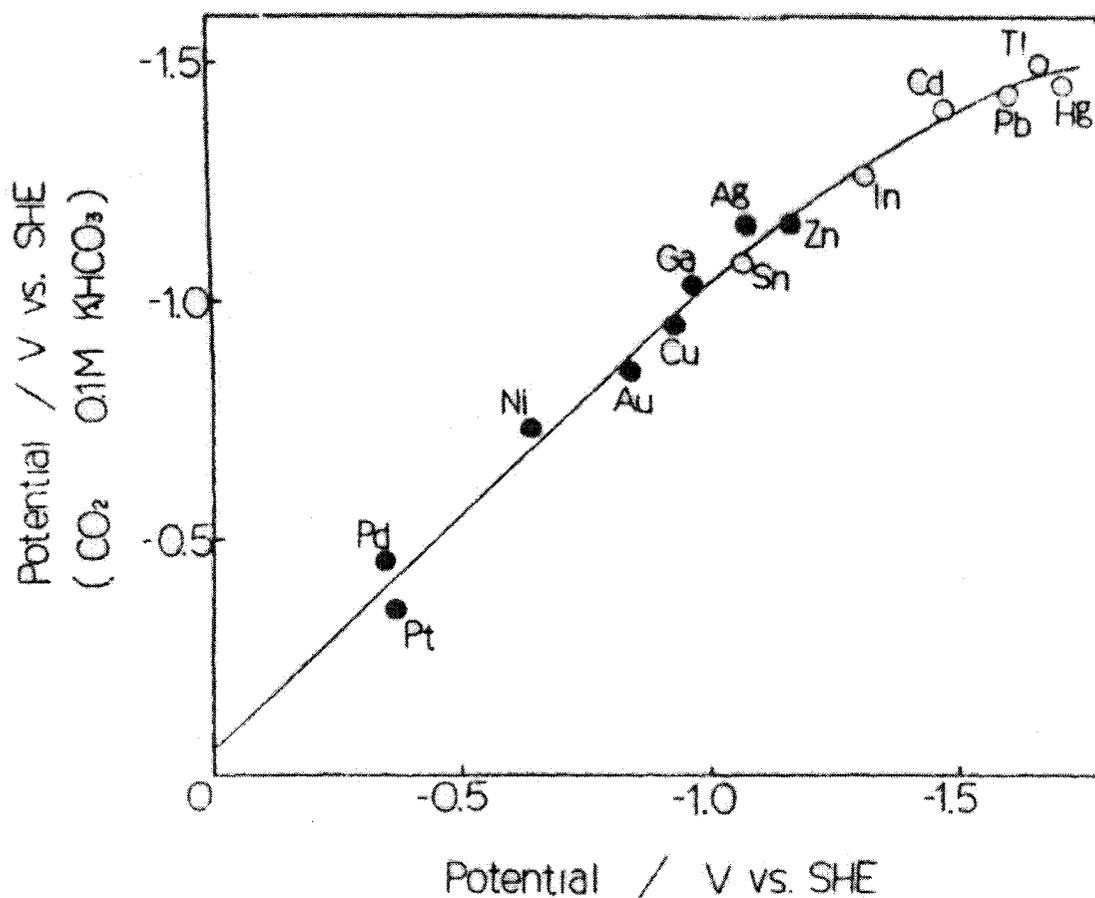


Figure 5. Corrélation entre le potentiel de réduction du CO_2 et celui de la formation d'hydrogène ●-métal favorisant la formation de CO, et ○-métal favorisant la formation de HCOO^- , milieu $0,1\text{M KH}_2\text{PO}_4$ - $0,1\text{M K}_2\text{HPO}_4$ (23).

Par analyse infrarouge, Hori *et al.* (22) ont déterminés que le CO_2 se réduit en $\text{CO}_{(\text{ads})}$ à $-0,9\text{ V vs ENH}$. L'orientation cristalline du cuivre a aussi un effet prononcé sur la réaction de réduction du CO_2 . En effet, Hori *et al.* (25) ont montré que sur une surface de cuivre (100) constituée de terrasse, la production d'éthène et de molécules de plus de 2 carbones est

favorisée tandis que sur une surface (111) constituée de marches, c'est la production de méthane qui prédomine.

Tout récemment, Hori *et al.* (26) ont étudié la désactivation des électrodes de cuivre. Ils ont trouvé que la désactivation du cuivre provient de l'adsorption de fer et de nickel, présent en trace dans le KHCO_3 utilisé comme électrolyte, sur l'électrode. Une polarisation anodique à $-0,05$ V vs ECS permet de retrouver l'activité de l'électrode. Ils ont conclu que la désactivation du cuivre pendant la réduction du CO_2 ne vient pas de l'adsorption de produits ou d'intermédiaires générés lors de la réaction électrochimique, mais bien d'un placage de l'électrode de cuivre. Dernièrement, Gupta *et al.* (32) ont conçu un modèle mathématique permettant de prédire les conditions chimiques à la surface de l'électrode lors de la réduction électrochimique du CO_2 . Ils ont montré que le pH local à la surface de l'électrode pouvait être très différent que celui au sein de la solution dû à la génération d' OH^- lors de la réduction de l'eau. Selon leurs calculs, la production de méthane est maximale lorsque le pH local est situé entre 9,3 et 9,8 alors que la production d'éthène est privilégiée vers un pH de 10. Terunuma *et al.* (29) ont trouvé par analyse XPS d'électrodes de cuivre une relation entre les produits formés et la nature de la surface de l'électrode. Ils ont conclu que H_2 est généré sur une surface qui contient beaucoup d'oxyde de cuivre, tandis que le CO est formé sur une surface où le cuivre métallique prédomine (le Cu métallique permettant l'adsorption physique du CO_2 et l'adsorption chimique du CO). Le CH_4 et le C_2H_4 sont produits sur une surface où coexistent l'oxyde de cuivre et le cuivre métallique, ces sites doivent être voisins pour permettre l'adsorption du CO sur le Cu^0 et la génération d'hydrogène atomique sur le Cu_2O .

1.1.2 Augmentation de la concentration en CO_2

Plusieurs techniques ont été utilisées avec succès pour augmenter la solubilité du CO_2 , que ce soit en diminuant la température, en utilisant le méthanol comme électrolyte en travaillant sous pression.

Au niveau des expériences sous haute pression, le Pb, In et Sn produisent de l'acide formique avec des rendements allant de 45 à 100 % suivant la température de la réaction, le produit secondaire généré est l'hydrogène (34). Dans le cas du cuivre comme électrocatalyseur sous haute pression (35), plus la concentration de CO₂ augmente, plus la production d'hydrocarbure (en particulier le méthane) augmente jusqu'à une pression maximale de 40 atm pour 60 % d'efficacité faradique. À plus haute pression, la production d'acide formique devient importante, 14 %. Dans cette expérience, l'agitation de l'électrolyte tend à diminuer radicalement la production d'hydrocarbure au profit de la production de CO et de HCOOH. Une autre étude (36), à 30 atm de CO₂ en milieu carbonate et à haute densité de courant, a montrée que la production de méthane et d'éthène est faible et que la réaction de réduction est déplacée vers la génération de CO et de HCOOH, et ce pour toute une gamme de métaux. Azuma *et al.* ont montré que le fait de descendre la température à environ 2°C, augmente la solubilité du CO₂ en milieu carbonate et permet d'augmenter un peu, 10 %, la production des hydrocarbures ou du CO sur la plupart des électrodes testées par rapport à 25°C (37). Le méthanol est un solvant connu pour permettre l'absorption du CO₂, il fut donc logique d'utiliser un électrolyte contenant une grande concentration en méthanol. Dans le cas d'une électrode d'argent en milieu KOH/méthanol (38), les produits de réaction majoritaire sont le CO et le HCOOH. Le rendement en CO peut atteindre 90 % à -25°C, ce qui n'est pas beaucoup mieux qu'en milieu aqueux (15, 16). Sur le cuivre dans des conditions semblables (KOH/MeOH) mais à 0°C (39), la production de méthane peut atteindre jusqu'à 60 %, ce qui est supérieur aux résultats obtenus en milieu aqueux par Hori. Dans une autre expérience en milieu méthanol à -30°C (40), le rendement en méthane a atteint 40 %. Pour conclure ce paragraphe sur les méthodes permettant d'augmenter la concentration en CO₂, l'augmentation de la pression en milieu aqueux semble intéressante. Pour ce qui est de l'utilisation du méthanol, les résultats sont encourageants, mais plutôt variables d'un groupe de recherche à l'autre.

1.1.3 Analyse in-situ des produits de réaction de la réduction du CO₂

La spectrométrie de masse électrochimique (DEMS) a été peu utilisée pour l'étude de la réduction du CO₂ en milieu aqueux. À cette date, seulement six articles sont répertoriés, deux sur le cuivre en milieu carbonate, un sur le palladium dans le même milieu, un sur le cuivre en milieu acide et deux sur le platine en milieu acide. Sur le palladium, Kolbe et Vielstich (41) ont rapporté seulement la production de monoxyde de carbone (masse 28). Dans le cas du cuivre et à l'aide d'une électrode tournante, Wasmus *et al.* (42) ont démontré la formation de méthane (masse 15) et d'éthène (masse 26 et 27) à partir de -1,8 V vs SCE. Dans leur cas, la présence de méthanol (masse 31) ne fut pas confirmée. De plus, la présence de monoxyde de carbone n'a pu être détectée à cause des fragments du CO₂. Avec leur électrode, ils observent une rapide désactivation du catalyseur après 10 minutes de réaction. Encore sur une électrode de cuivre, cette fois membranaire, Friebe *et al.* (43) ont démontré la production de méthane, d'éthène et d'alcool (masse 31) à partir de -1,3 V vs NHE en milieu carbonate. Ils ont étudié l'effet des cations sur la réduction du CO₂ et ont aussi observé un empoisonnement rapide de la surface par un dépôt de carbone graphitique. Au niveau des études en milieu HClO₄ sur le platine, Brisard *et al.* (44) ont analysé la réduction du CO et du CO₂. Ils ont trouvé que la réduction du CO₂ donnait lieu à la formation de formaldéhyde ($m/z=30$) vers 0,1 V, de méthanol ($m/z=32$) à 0 V, de méthane ($m/z=16$) vers -0,2 V, de CO ($m/z=28$) vers -0,2 V, d'un fragment HCO⁺ ($m/z=29$) vers 0 V et de l'acide formique ($m/z=45$) vers -0,1 V vs ENH. Dans cette étude, tous les potentiels sont rapportés par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Pour mieux comprendre le mécanisme de réduction impliqué, ils ont comparé les résultats de réduction du CO et du CO₂. N'ayant pas détecté la présence de l'ion 45 pour le CO, ils en ont conclu que l'acide formique provient d'un mécanisme parallèle qui ne passe pas par la formation d'un intermédiaire CO adsorbé sur l'électrode. Les autres molécules passent toutes par la formation du CO intermédiaire. Les deux autres études sur le CO₂ en milieu acide sur le platine (45) et le cuivre (46) proviennent de notre groupe de recherche et seront discutées au chapitre 3 de cette thèse.

En plus de l'intérêt que nous apportons à la réduction du CO₂, nous considérons que l'oxydation des combustibles est une réaction tout aussi importante et que la recherche sur les électrocatalyseurs propres à ces réactions d'oxydation est de mise. L'oxydation du méthanol et de l'ammoniaque sur différents catalyseurs de platine et d'alliages dispersés sur le carbone sera aussi étudiée par DEMS dans ce travail.

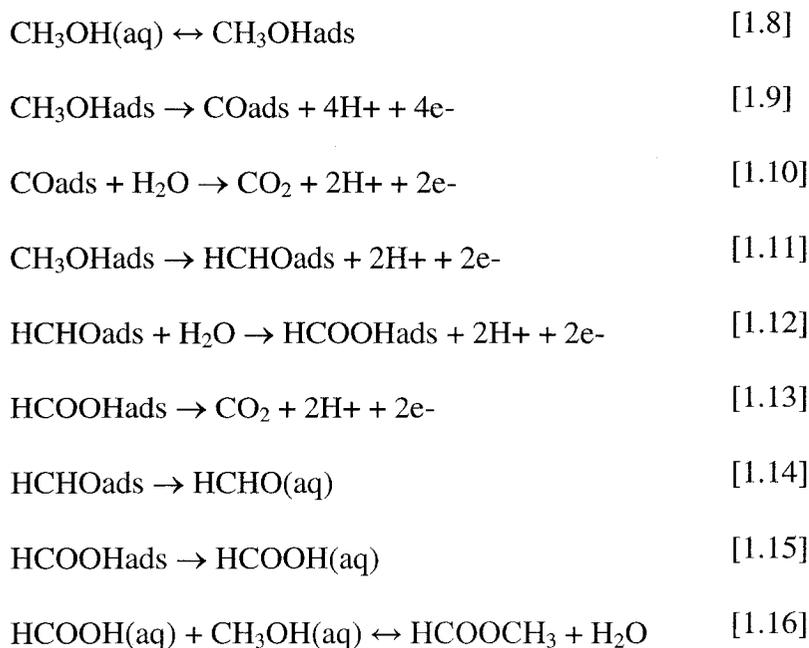
1.2 Problématique énergétique; les petites molécules organiques comme source de carburant

La production mondiale d'énergie dans les dernières années n'a cessé d'augmenter. Parallèlement, la recherche sur la génération d'électricité dite «propre» a elle aussi connu une augmentation. Dans ce domaine, les piles à combustible se sont imposées d'elles-mêmes en matière d'efficacité et de quantité d'énergie fournie. La pile à combustible est intéressante, car elle fournit de l'énergie tant et aussi longtemps que du carburant et de l'air approvisionnent les différentes électrodes. Les carburants utilisés sont relativement variés, on retrouve dans cette catégorie diverses molécules qui peuvent être oxydées; tels l'hydrogène, le méthanol, l'éthanol, l'hydrazine, l'acide formique et l'ammoniaque. L'hydrogène est la molécule la plus simple, mais étant gazeuse, son stockage est difficile et potentiellement dangereux. L'hydrazine est très toxique et l'acide formique a une densité énergétique faible. Les alcools et l'ammoniaque restent donc des molécules intéressantes. En effet, elles présentent toute une bonne densité énergétique et sont facilement stockées à température pièce, soit sous forme liquide ou en solution. La réaction de ces molécules sur différents catalyseurs est un processus de surface intéressant à étudier, car dans chaque cas, le mécanisme réactionnel est complexe et peut conduire à plusieurs produits de réactions qui sont soit toxique (pour l'ammoniaque) ou diminuent l'efficacité de la pile (pour les alcools).

1.2.1 Oxydation du méthanol

Les carburants d'avenir pour les piles à combustible à électrolyte polymère sont les alcools. Présentement, la recherche évolue grandement avec un alcool simple, le méthanol. Cette molécule à un carbone est relativement simple et sa réaction n'est pas complexe. Dans le cas de cette molécule, le mécanisme est bien connu et présenté dans le tableau 2. Les études actuelles se portent non plus sur la compréhension du mécanisme, mais plutôt sur le développement de nouveaux catalyseurs favorisant la réaction de formation du CO₂. Il s'agit donc de mieux comprendre les processus de surface qui sont impliqués lorsque la réaction conduit à la formation d'acide formique ou du CO₂. De plus, il est important de comprendre le mécanisme d'empoisonnement au CO et de développer des catalyseurs permettant l'oxydation de ce CO. L'ajout d'un second métal au platine est une des avenues exploitées pour diminuer le potentiel d'oxydation du CO et ainsi réduire l'empoisonnement du catalyseur.

Tableau 2. Mécanisme d'oxydation du méthanol en milieu acide (48).



L'oxydation du méthanol a fait l'objet d'études variées par spectroscopie de masse électrochimique tant sur l'élucidation du mécanisme proprement dit que sur l'efficacité des nouveaux catalyseurs sur les divers produits de réactions (47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57). Il a été démontré que dans tous les cas, les produits formés sont le CO₂ et le méthylformiate qui provient de l'estérification de l'acide formique. La présence de formaldéhyde n'a pas pu être vérifiée par DEMS, dû à la faible perméation de cette molécule dans les membranes. Par contre, lors d'analyse quantitative (48), les rendements pour cette molécule ont été estimés, par différence, entre 30 et 50 % selon les conditions expérimentales.

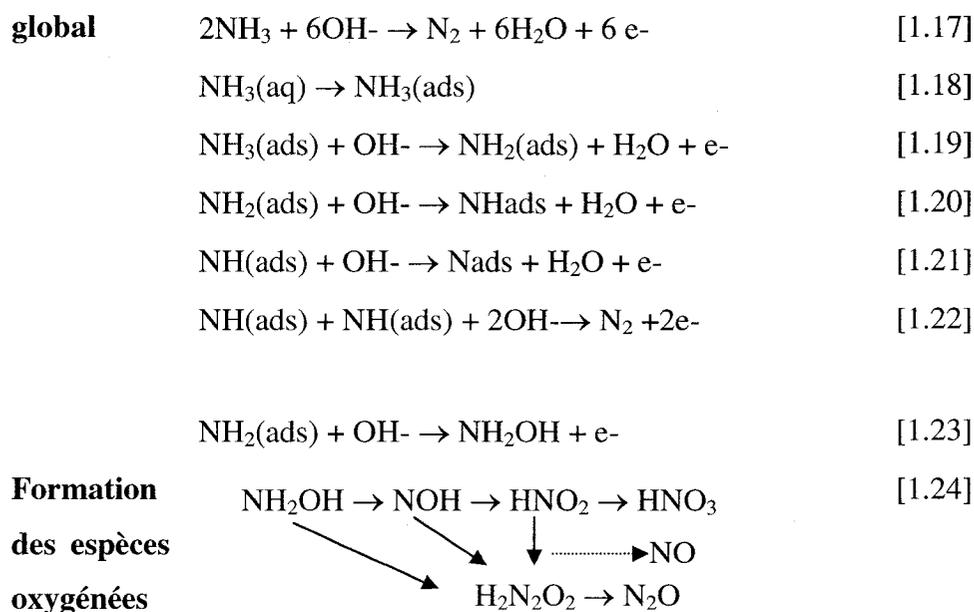
1.2.2 Oxydation de l'ammoniaque

L'ammoniaque est une molécule qui est potentiellement intéressante comme un carburant possible pour les piles à combustible, surtout parce qu'elle est facile à manipuler et à transporter comparée à l'hydrogène gazeux. Les piles à combustible directes à l'ammoniaque (DAFC) n'ont pas encore été réalisées principalement due à la grande surtension de l'oxydation de l'ammoniaque et à l'empoisonnement par les espèces adsorbées. Les recherches actuelles sont donc principalement axées sur la découverte de nouveaux catalyseurs résistants à l'empoisonnement et de faible surtension, les catalyseurs bimétalliques sont donc dans la mire de la recherche. Les premières publications traitant de l'oxydation de l'ammoniac datent des années 1960 et proviennent de Katan *et al.* (58). Ses mesures sur des électrodes de platine platinisé ont montré la formation de N₂ et de H₂, d'autres molécules furent produites, mais non identifiées. Le mécanisme général proposé en milieu basique et confirmé par DEMS et RRDE est présenté au tableau 3, mais sont issus de très peu de travaux comparativement à ceux pour le méthanol.

Il existe certaines études sur l'oxydation de l'ammoniac sur divers métaux catalytiques (59-66). Plusieurs études sur des alliages de Pt ont montré des résultats intéressants (63, 64).

De ces études, sur l'addition d'Ir, Ru, Ni et Cu au platine préparés par déposition thermique, on peut ressortir le fait que l'ajout d'un second métal (Ru et Ir) en alliage permet de diminuer la surtension de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque de 100 mV par rapport au platine pur et d'augmenter le courant faradique de la réaction. Ces deux métaux permettent la déshydrogénation de l'ammoniaque à plus faible potentiel d'oxydation. L'ajout de nickel ne modifie pas le potentiel d'oxydation par rapport au platine. Par contre, il diminue le courant faradique de la réaction. Son effet semble être de diluer le platine car le nickel est inactif pour l'oxydation de l'ammoniaque. L'ajout du Cu au Pt diminue la réactivité du catalyseur, les auteurs présumant que cet effet peut provenir de la faible adsorption du NH₃ et du N_{ads} sur le Cu. Une étude intéressante par électrode tournante à disque et anneau (Pt et Ni) avec un catalyseur de cuivre polycristallin a mis en évidence la formation de NH₂OH et de NO_x (65).

Tableau 3. Mécanisme de l'oxydation de l'ammoniac en milieu basique.



En 1993, Wasmus *et al* (67) ont étudié les particularités électrochimiques des composés nitrogénés en milieu basique, incluant l'ammoniac sur une électrode de platine platinisé. À

une concentration de 0,9M en ammoniac, ils ont trouvé que l'azote N_2 , est produit à faible potentiel soit entre 0,8 et 1,0 V vs ENH sous la forme d'un pic et qu'à potentiel plus oxydant, à partir de 0,85 V, la formation de N_2O et de NO devient dominante. Van Veen *et al.* ont quant à eux étudié l'oxydation de l'ammoniac sur le platine (68) et sur les métaux nobles et de transitions (69). Leurs résultats sur le platine confirment ce qui fut trouvé par De Vooy *et al* quelques années plus tôt, soit que la réaction d'oxydation est sélective au N_2 aux potentiels où il n'y a pas d'oxygène adsorbé et que les autres produits comme le N_2O et le NO sont formés quand l'oxygène atomique est présent. Par d'autres mesures DEMS (69) en milieu KOH 0,1M, ils ont trouvé que le Pt et l'iridium donnent 100 % de N_2 à potentiel inférieur à 0,8 V vs ENH et des espèces oxygénées à potentiel supérieur. Pour le Ru, Rh et Pd, il n'y a pas formation de N_2 et peu de N_2O . Pour les métaux de transitions Cu, Ag et Au, l'activité pour l'oxydation de l'ammoniac est faible et on observe surtout une électrodissolution de ces métaux sous forme complexés avec l'ammoniac (70,71).

1.3 Électrochimie MS

L'analyse de réaction électrochimique par voie *in-situ* est une technique d'intérêt pour l'étude de mécanisme de réaction car elle permet la détection d'intermédiaire de réaction. Parmi ces méthodes dites *in-situ*, nous pouvons considérer la FTIR et les techniques Raman en couche mince, la RMN électrochimique et plus récemment, la spectrométrie de masse électrochimique. Pour les techniques spectroscopiques (FTIR et Raman), celle-ci permet d'étudier les intermédiaires adsorbés à la surface de l'électrode et par conséquent le type de liaison de l'adsorbat et son énergie. Par contre, ces techniques deviennent inappropriées lorsqu'un dégagement de gaz est présent lors de la réaction. De plus, la plage de potentiel où ces mesures peuvent se réaliser est parfois faible. La RMN électrochimique pour sa part, commence à se développer et permet d'analyser la transformation des molécules lors de la réaction. Cette technique est très complexe, ce qui en limite son utilisation. La spectrométrie de masse électrochimique (EC/MS) est une technique relativement simple et très versatile.

Elle permet de mesurer les espèces produites à la surface de l'électrode lors de leur désorption et ce peu importe la plage de potentiel étudiée. Tant en présence de dégagement d'hydrogène que d'oxygène, d'où l'intérêt d'exploiter ce concept pour nos études des interfaces électrochimiques. Les seules contraintes expérimentales sont que les molécules à analyser doivent être volatiles, quitter la surface de l'électrode et se différencier selon leur motif de fragmentation en spectrométrie de masse.

La spectrométrie de masse électrochimique est une technique qui fut développée vers le milieu des années 70 par Bruckenstein *et al.* (72, 73). À cette époque, le système consistait en une membrane de Téflon poreuse déposée sur un fritté métallique avec un système de pompage de faible puissance. L'électrode de travail en platine était constituée d'un treillis (ou éponge) de platine pressé sur la membrane. Dans ces conditions, les temps de réponses pouvaient atteindre quelques secondes au lieu des millisecondes que l'on retrouve avec les électrodes peinturées directement sur la membrane et les systèmes de pompage plus volumineux (74, 75). La source d'ionisation utilisée à cette époque était de type ouvert (open ion source), tandis que maintenant les systèmes se construisent plus fréquemment avec une source de type fermé (close ion source), ce qui augmente la sensibilité des systèmes. Depuis les 15 dernières années, plusieurs groupes de recherches, plus particulièrement en Europe, ont construits leur propre système DEMS, on a alors vu apparaître divers types de configurations (76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84). Plusieurs revues de la littérature ont été écrites sur le principe de fonctionnement du DEMS (85, 86, 87, 88). Cette section de la théorie se basera plus particulièrement sur la plus récente des revues écrites en 2004 par Baltruschat. Le système de spectrométrie de masse électrochimique peut être séparé en quatre parties, soit la cellule électrochimique, l'interface, le système à vide et l'analyseur de masse. L'optimisation de ces trois sections est nécessaire pour obtenir une bonne sensibilité et des temps de réponses relativement courts. Un des problèmes majeur de cette technique est l'extraction des molécules à analyser d'une phase liquide, à pression atmosphérique, vers le spectromètre de masse sous un vide inférieur à 10^{-5} mTorr tout en diminuant la concentration de vapeur d'eau.

1.3.1 Interface liquide/vide

L'interface est une partie essentielle du montage, car c'est elle qui permet le passage des molécules organiques de la phase aqueuse vers la section sous vide. Cette interface doit donc être sélective aux molécules organiques et permettre de conserver un vide poussé dans la chambre du spectromètre de masse. Les membranes poreuses de Téflon permettent de séparer efficacement les molécules volatiles de l'électrolyte aqueux. Dû à l'hydrophobicité du Téflon, les molécules d'eau ont une faible perméation dans la membrane alors que les gaz dissous et les espèces volatiles peuvent facilement s'évaporer dans les pores. La membrane de Téflon est généralement supportée par un fritté en verre ou en acier. Les membranes de Téflon typiques (de Gore-Tex ou de Scimat) ont une épaisseur de 75 μm et des pores de 0,02 μm avec une porosité de 50 %. Un autre type de membrane peut aussi être utilisé, il s'agit de membrane non poreuse de silicone qui est aussi hydrophobe. Ce type de membrane est communément utilisé en analytique pour des applications de type MIMS (membrane introduction mass spectrometry) (voir section 1.3.5). C'est cette approche utilisant une membrane de silicone au lieu du téflon que nous avons développé et qui fait l'originalité de cette thèse.

1.3.2 Système à vide

Malgré la faible perméation de l'eau au travers de la membrane de Téflon, une quantité appréciable d'électrolyte peut traverser vers le système à vide. La perméation de l'eau au travers de la membrane a déjà été calculée pour une porosité de 50 % et correspond à 0,25 mL h⁻¹ en prenant $J' = 0,09 \text{ mbar L s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (débit d'évaporation) caractéristique pour une pression de vapeur d'eau de 23 mbar à 20°C. La pression de vapeur maximale qui peut être attendue se situe aux environs de 100 mbar (eau à 40°C) et correspond à un débit $J' = 0,4 \text{ mbar L s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ en condition stationnaire, on peut déterminer la vitesse de pompage (S) nécessaire pour maintenir la pression (p) dans le système par l'équation [1.25]. La

constante de temps (τ) pour la détection des molécules est directement reliée au ratio du volume (V_0) de la chambre d'ionisation (ou de la chambre à vide primaire) sur la vitesse de pompage. Dans des conditions non stationnaires, le changement de pression est donné par les équations suivantes :

$$J' = p \times S \quad [1.25]$$

$$V_0 \frac{dp}{dt} = J' - p \times S \quad [1.26]$$

$$p = \left(\frac{J'}{S}\right) \times \left(1 - e^{-t/\tau}\right) \quad [1.27]$$

$$\tau = \frac{V_0}{S} \quad [1.28]$$

Pour une membrane de Téflon et un fritté de $0,5 \text{ cm}^2$, en considérant le débit de perméation de l'eau maximal, il faudrait avoir une vitesse de pompage de 200000 L s^{-1} pour maintenir une pression de $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ dans la chambre de l'analyseur. On voit tout de suite que c'est impossible, car ce type de pompe n'existe pas. Il faut alors utiliser un pompage différentiel avec deux systèmes indépendants. La première chambre à vide, sous la membrane, étant pompée à une pression de $1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ nécessite une vitesse de pompage de 200 L s^{-1} . La seconde chambre, où se situe le spectromètre de masse, ne nécessite qu'une pompe de 50 L s^{-1} pour maintenir une pression de $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ car il est séparé de la chambre primaire par une restriction de grande conductance. Le schéma général de ce type de pompage pour les membranes de Téflon est présenté dans la **Figure 6**. On y retrouve pour le système de pompage, en 1 les pompes mécaniques et en 2 les pompes turbomoléculaires. En 3 et 4 on retrouve les connexions pour la cellule électrochimique et pour la calibration. Au niveau de la détection des molécules, on retrouve en 5 la source d'ionisation (de type ouvert à haute pression) et en 6 et 7 le quadropole et le détecteur (multiplicateur d'électron secondaire

SEM). En position 8 (voir au dessus de la position 5), il y a une sonde d'injection directe et en 9 une valve qui permet d'isoler le spectromètre de masse.

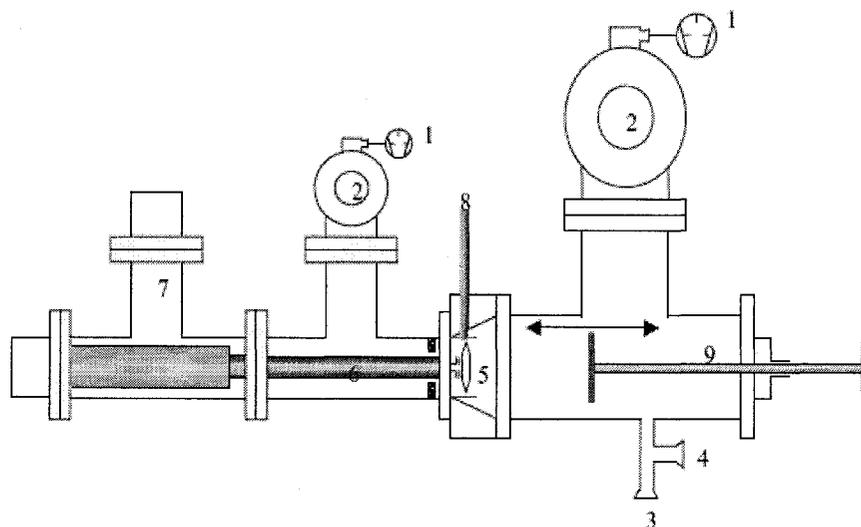


Figure 6. Schéma général d'un système à vide pour DEMS (de la référence 88, p.1700).

1.3.3 Analyseur de masse

Les analyseurs quadropoles sont les plus communément employés bien que certains systèmes utilisent des spectromètres à secteur magnétique, des trappes ioniques ou un spectromètre de masse à transformé de Fourier. Le quadropole est le plus fréquemment utilisé dû à sa taille réduite, à ses limites de détection acceptable et à sa tolérance à des pressions aussi élevées que 10^{-3} mbar. Le modèle dit RGA (Residual Gas Analyser) est le plus populaire, car son coût est faible, il peut être facilement installé sur des systèmes à vide par des joints de type ConFlat (universel), sa résolution à des masses inférieures à 300 uma est bonne et il peut utiliser deux types de détecteurs (Cage de Faraday et multiplicateur d'électron secondaire SEM). Ce type d'analyseur est offert commercialement avec plusieurs configurations de source d'ionisation par impact électronique, les plus utilisées en électrochimie-MS étant la source fermée et la source ouverte.

1.3.4 Cellules électrochimiques

Il existe plusieurs types de cellules électrochimiques. Chacune d'entre elles étant spécifiquement conçue pour une application particulière. Un des paramètres importants permettant de caractériser une cellule DEMS est le coefficient de transfert N . Ce coefficient peut varier de 0 à 1 et représente la fraction des molécules produites à l'électrode qui se rend à l'interface pour passer dans le spectromètre de masse. On détermine ce coefficient à l'aide d'une réaction électrochimique connue comme la réaction de dégagement d'hydrogène ou l'oxydation d'une monocouche de CO. Il est alors possible de relier le courant de masse de la molécule mesurée avec le courant électrochimique provenant du potentiostat. Le flux de molécule J_i [1.29] représente la quantité de molécules produites en fonction du temps qui se rend au spectromètre de masse. Cette quantité peut être mesurée au spectromètre de masse par l'intégrale d'un courant de masse pour l'espèce i (I_i). Le courant de masse mesuré dépend d'un paramètre K° qui prend en compte tous les paramètres du spectromètre de masse et de l'ionisation de la molécule ciblée [1.30]. Lorsque les molécules analysées sont produites par voie électrochimique, il est possible de caractériser le flux J_i avec une équation [1.31] qui tient compte du coefficient de transfert N , de l'intégration du courant électrochimique I_F , du nombre d'électrons impliqués dans la réaction z et de la constante de Faraday F . La relation I_i et I_F est montrée dans l'équation [1.32] et sert à déterminer l'efficacité de l'interface entre la cellule électrochimique et l'analyseur de masse.

$$J_i = dn/dt \text{ (en mol s}^{-1}\text{)} \quad [1.29]$$

$$I_i = K^\circ J_i \quad [1.30]$$

$$J_i = NI_F/(zF) \quad [1.31]$$

$$I_i = K^\circ NI_F/(zF) = (K^*/z)I_F \quad [1.32]$$

Le premier type de cellule qui fut développée est montré à la **Figure 7**, cette cellule de conception simple est utilisée avec des électrodes déposées directement sur la membrane de Téflon. En règle générale, une couche de métal (Pt ou Au) de 50 à 100 nm est déposée par

plasma froid (DC sputtering) sur la membrane. Par la suite, il est possible de déposer par voie électrochimique un autre métal pur ou dans certains cas un alliage de métaux nobles. Il est aussi possible d'utiliser une technique de déposition physique sous vide (physical vapour deposition PVD) pour déposer un métal non noble sans l'oxyder. Pour obtenir des films plus épais de catalyseur, il est possible d'utiliser une laque ou une peinture contenant de petites particules de métal catalytique (historiquement du Pt). La cellule à membrane permet d'utiliser une grande surface active. Ses autres avantages sont des temps de réponse très faibles et un coefficient de transfert élevé (près de 1).

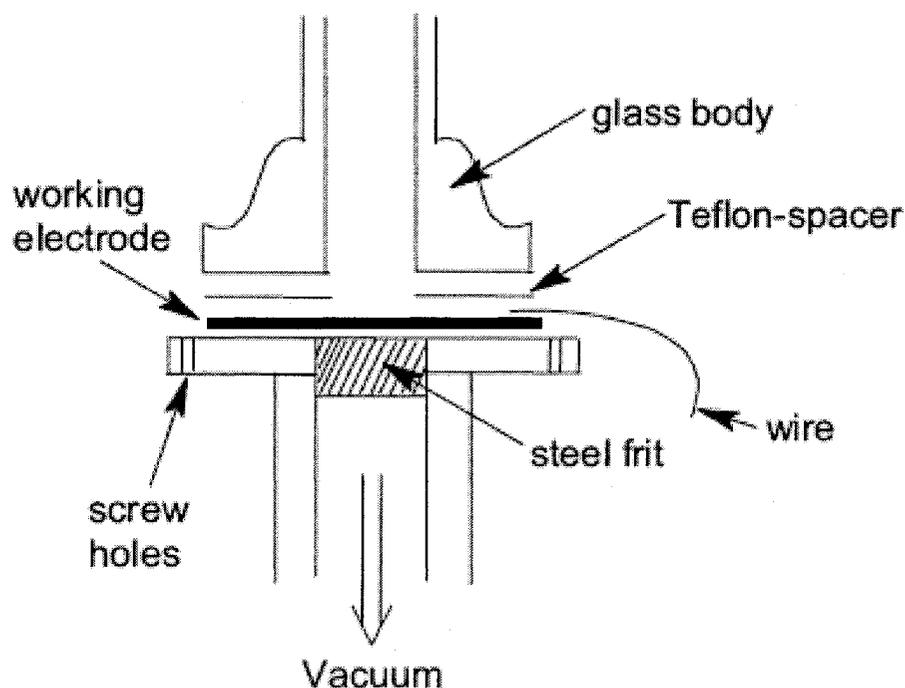


Figure 7. Schéma de la cellule à membrane métallisée (88).

La cellule à membrane métallisée ne permettant que l'utilisation d'électrodes de métaux purs ou d'alliage binaire de métaux nobles, des cellules pour électrodes solides ont été développées. La **Figure 8** montre le schéma d'une cellule pour électrodes solides

(monocristal, alliages ou particules polydispersées) qui est couramment utilisée pour les études d'adsorption/désorption électrochimique.

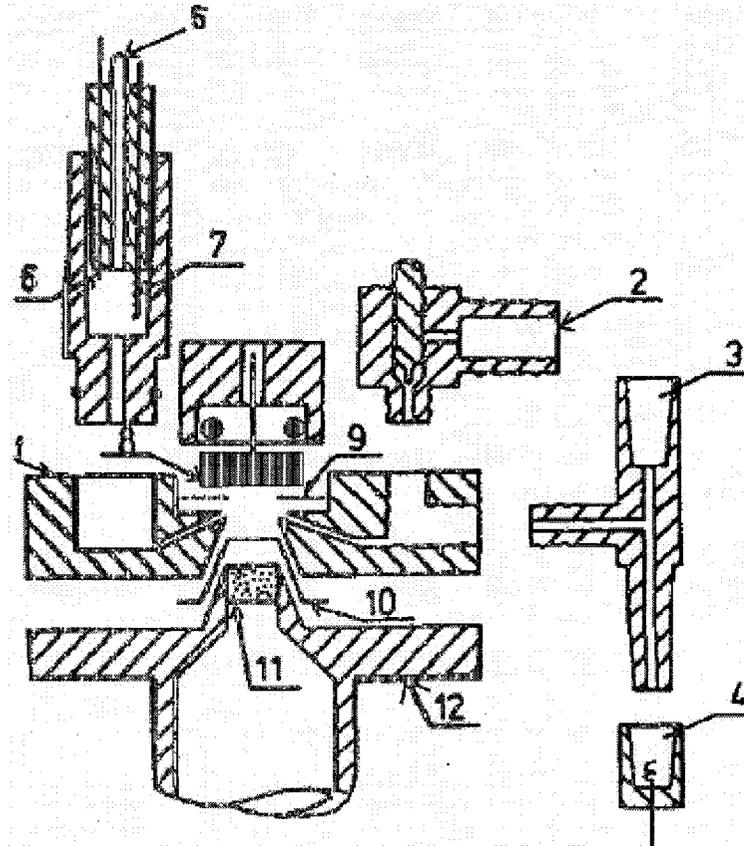


Figure 8. Schéma de la cellule à couche mince à 1 compartiment pour le DEMS. Corps de la cellule en titane (1), connexion pour l'entrée de l'électrolyte (2), connecteur en T (3), contre électrode (4), sortie de l'électrolyte (5), capillaire pour l'électrode de référence (6), seconde contre électrode (7), électrode de travail (8), espaceur de téflon 50-100 µm d'épaisseur (9), membrane de Téflon, interface entre la cellule électrochimique et le vide (10), fritté en acier (11) et support en acier inoxydable (12). (88).

On a en position 1 le corps de la cellule qui est soit faite en titane ou en Kel-F, en 2 et 5 l'entrée et la sortie de l'électrolyte, en 3 un connecteur pour permettre l'injection de liquide,

en 4 et 7 des contres électrodes de platine, en 8 l'électrode de travail et en 6 la référence. La membrane de Téflon qui sert d'interface est placée en position 10, soutenue par un fritté en 11. Pour permettre le passage de l'électrolyte dans un espace de volume connu, un anneau de Téflon, en 9, est utilisé. Cette cellule peut être utilisée à l'état stationnaire sans débit (avec un N avoisinant 0,9) ou en débit constant.

Lorsque la cellule à 1 compartiment est utilisée à débit constant, elle présente le défaut que les molécules produites à la surface de l'électrode ne sont pas toutes dirigées vers la membrane de Téflon. En effet, dû au flow laminaire perpendiculaire à la surface de l'électrode et de la membrane, le coefficient de transfert N peut devenir aussi faible que 0,2.

Pour résoudre ce problème et pour permettre un apport constant de molécules à concentration stable, une cellule à deux compartiments fut conçue. Cette cellule, représentée à la **Figure 9** consiste en 2 compartiments séparés, un pour la partie électrochimique et un pour la détection par spectrométrie de masse. L'électrolyte entre en premier lieu en face de l'électrode de travail dans une géométrie à jet, puis est dirigé dans des capillaires (4 ou 6) vers le compartiment du bas où les produits volatils peuvent diffuser au travers de la membrane de Téflon. Dans ce type de cellule, le coefficient de transfert peut varier de 0,6 à 0,9 selon le débit d'électrolyte employé.

La cellule de la **Figure 9** est constituée des parties suivantes : l'électrode de travail en position 2, des espaceurs de Téflon en 4 et 5, la membrane de Téflon et le fritté en 6 et 7. L'entrée de l'électrolyte est présentée en 10 et les capillaires qui communiquent entre les 2 compartiments sont représentés en 11. Les contres électrodes sont placées à l'entrée et à la sortie de la cellule, selon ces auteurs, cela permet une meilleur répartition du potentiel sur l'électrode de travail, la référence est généralement placée à la sortie de la cellule pour éviter la contamination en cas de fuite de liquide.

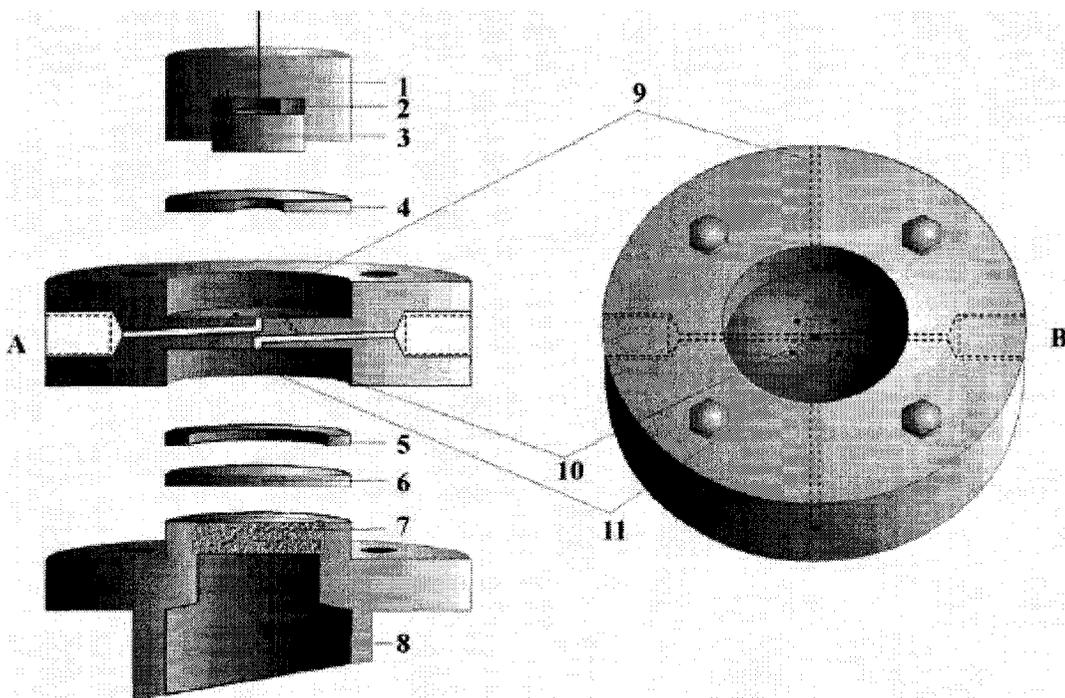


Figure 9. Schéma de la cellule à 2 compartiments en Kel-F pour des expériences à débit constant pour le DEMS. Support en Kel-F (1), Espaceur en Kalrez (2), électrode de travail (3), espaceur de téflon (4 – 5), membrane poreuse de Téflon (6), fritté en acier (7), connexion en acier vers le MS (8), capillaire pour purge avec argon (9), capillaires d'entrée et de sortie (10), capillaires de connection (11). (A) vue de coté et (B) vue du dessus de la cellule. De la référence (79).

D'autres types de cellules ont été développés avec plus ou moins de succès. Dans le but de contrôler la diffusion des molécules, deux types de cellules avec électrodes tournantes ont été utilisés, soit par Wasmus *et al.* (89) et par Tegtmeier *et al.* (90). Le premier système utilisait un cylindre tournant comme électrode de travail et une membrane placée parallèlement au côté de ce cylindre. Le second système utilise une électrode poreuse déposée directement sur la membrane. À l'aide d'un système tournant à vide, il était possible de faire tourner l'électrode et la membrane causant ainsi un transport (par convection) des molécules vers

l'électrode comme dans le cas des électrodes à disque tournantes classiques. Le coefficient de transfert d'un tel système variait de 0,3 à 0,7 selon la vitesse de rotation. Ce système étant très complexe, il n'est plus exploité.

1.3.5 MIMS (membrane introduction mass spectrometry)

Il a été mentionné précédemment que l'usage de membranes pour l'analyse de molécules organiques non polaires en milieu aqueux est une technique aussi employée en spectrométrie de masse analytique. Cette technique, permet une analyse, au niveau du ppb ou ppt, de molécules semi-volatiles non polaires et une extraction directe des molécules de la solution aqueuse. Elle est utilisée en phase liquide et gazeuse, principalement en analytique et en analyse de réaction enzymatique et bactériologique (91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98). La principale différence entre le DEMS et cette technique est le type de membrane utilisée et le temps de réponse. Dans le cas du MIMS, le silicone (diméthyl silicone) est utilisé comme membrane. Ce matériau étant non poreux, la perméation de l'eau y est plus faible que pour le Téflon : il est alors possible de relier la cellule d'analyse directement à la source d'ionisation sans utiliser un pompage différentiel. En considérant une perméation de l'eau dans ce type de membrane de $3000 \times 10^{-9} \text{ cc cm s}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ (cm Hg)}$, ($0,00338 \text{ mbar L s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) il faut un système de pompage de 422 L s^{-1} pour maintenir une pression de $4 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ dans la chambre à vide pour une membrane de $0,5 \text{ cm}^2$. Le défaut de cette technique est que le temps d'analyse est généralement plus long, de l'ordre de la seconde. En utilisant une cellule à débit constant et une vitesse de balayage de potentiel assez lente, cet effet peut être minimisé.

CHAPITRE 2

PROCÉDURES ET INSTRUMENTATION

Cette section traite principalement de la préparation des divers types d'électrodes et du développement de l'instrumentation EC/MS, de l'interface et des cellules électrochimiques. Lors de ce doctorat, une grande part de la recherche s'est déroulée au niveau du développement de l'interface entre la cellule électrochimique et le spectromètre de masse. Les systèmes présentés ici suivent l'évolution chronologique du projet et ne présentent que les systèmes fonctionnels et optimisés. Pour ce qui est des cellules électrochimiques, celles-ci se basent sur les modèles de Baltruchat (77, 86) mais ont toutes été modifiées pour les rendre plus performantes ou versatiles; notamment la cellule à 2 compartiments pour les électrodes solides.

2.1 Solutions et réactifs

Toutes les solutions sont préparées à partir d'eau déionisée (Millipore Milli-Q-UV plus) et des réactifs du tableau suivant. Dans le cas de chaque solution utilisée pour les mesures dans les cellules à débit constant, l'eau ou l'électrolyte (lorsque non volatil) est préalablement dégazé à l'argon dans un bulleur pour au moins 30 minutes. Cette procédure permet d'enlever l'azote, le CO₂ et l'oxygène dissout. Pour certaines mesures comme l'oxydation de l'ammoniaque, l'eau était dégazée sous vide en présence d'ultrasons. Les gaz utilisés sont aussi décrits dans le tableau 4. La concentration à saturation dans l'eau pour le CO₂ est reportée comme étant 171,3 cm³/100 mL, tandis que celle pour le CO est de 3,5cm³/100 mL (99). Pour ce qui est des procédures électrochimiques spécifiques à chaque série d'expérience, celles-ci seront décrites dans la section correspondante des chapitres 3 et 4.

Tableau 4. Produits, réactifs et catalyseurs utilisés

HClO ₄ 65-71 %	Triplement distillé	SeaStar
H ₂ SO ₄ 93-98 %	Triplement distillé	SeaStar
NaOH 97 %	Grade ACS	Anachemia
Ammoniac 20-22%	Triplement distillé	SeaStar
Argon 99,99 %	Grade zéro	Praxair
Dioxyde de carbone 99,99 %	Grade zéro	Praxair
Monoxyde de carbone 99,99 %	Grade zéro	Praxair
Fil de cuivre 99,99 %	0,25 mm de diamètre	Aldrich
K ₂ PtCl ₆	Solution de 2 %	Aldrich
Nafion, perfluorinated ion-exchange resin	Solution 5 % poids dans un mélange d'alcool et d'eau	Aldrich 51,021-1
Formaldéhyde 37 % dans l'eau	Grade ACS	Aldrich
Ba(OH) ₂ 95 %	Grade technique	Aldrich
Méthanol 99,93 %	ACS, Grade HPLC	Aldrich
Méthyl formiate 99 %		Aldrich
Acide formique 98 %		Fluka
Pt/C vulcan XC-72	20 % de métal	E-TEK
PtSn/C vulcan XC-72 alloy (3:1 a/o)	20 % de métal	E-TEK
PtCu/C vulcan XC-72 alloy (1:1 a/o)	20 % de métal	E-TEK
PtNi/C vulcan XC-72 alloy (1:1 a/o)	20 % de métal	E-TEK
Au/C vulcan XC-72	20 % de métal	E-TEK

2.2 Préparation des catalyseurs

Le système DEMS peut être utilisé avec plusieurs types de catalyseur selon la cellule électrochimique employée. Dans notre cas, nous avons essayé trois mises en forme différentes, soit les membranes, les catalyseurs polydispersés de très grande surface et les électrodes solides lisses.

2.2.1 Membranes

Les films métalliques déposés sur membrane de Téflon (W.L. Gore, diamètre moyen des pores: 0,02 μm , épaisseur moyenne: 75 μm) nécessitent une préparation et une manipulation particulière, car elles sont très fragiles et parfois réactives à l'air comme dans le cas du cuivre. Ces électrodes sont préparées sous vide à partir de métaux de haute pureté. Dans le cas des électrodes de platine, la préparation se fait en deux étapes : la première consiste à déposer une fine couche d'or (50 nm) par déposition par plasma froid (DC sputtering) puis de déposer par voie électrochimique (mode potentiostatique à 200 mV vs ENH pendant 5 min.), directement dans la cellule pour membrane, le platine provenant d'une solution acide de chlorure de platine 1 %. L'électrode est alors rincée à l'eau déionisée puis l'électrolyte est injecté dans la cellule où un balayage de potentiel est effectué pour nettoyer et activer la surface jusqu'à l'obtention d'une CV reproductible, similaire au platine polycristallin solide.

Pour la préparation des électrodes de cuivre, la procédure est un peu plus complexe et nécessite l'usage d'un vide poussé. Le cuivre, sous forme de fil, est déposé par déposition physique sous vide (PVD) par effet joule. Comme la température de vaporisation du cuivre à 1×10^{-6} Torr est de 857 °C, il ne doit pas y avoir d'oxygène dans le système. Le vide est donc maintenu pour environ 12 heures avant la déposition et pour près de 4 heures après avoir terminé la déposition pour que le dépôt puisse atteindre la température de la pièce et ainsi minimiser l'oxydation du cuivre lors du retour à la pression atmosphérique. Trois dépôts de 100 mg de métal sont effectués. Pour ramener la chambre à pression atmosphérique un flux d'argon est utilisé puis les membranes sont transférées dans un dessiccateur ce qui permet de les protéger de l'humidité. Lors de l'utilisation de la membrane, celle-ci est cyclée plusieurs fois (en conservant une protection cathodique) dans l'électrolyte avant d'effectuer les mesures EC/MS. La protection cathodique est supposée suffisante pour assurer l'immunité du cuivre et limiter la formation d'un film de Cu_2O . Le dépôt de cuivre est assez adhérent et a un aspect brillant avant son utilisation.

2.2.2 Catalyseurs en poudre et solides

Dans le but de simplifier et de rendre la procédure de changement des disques de métaux catalytiques plus versatile, nous avons développé une cellule et une procédure permettant d'utiliser le système d'électrode à disque et anneau interchangeable, le disque de carbone est fixe. Il est alors possible d'étudier plusieurs catalyseurs avec un seul montage électrochimique. De plus, il serait possible d'utiliser des disques monocristallins et divers matériaux en alliages. Le système à disque interchangeable utilisé ici provient de chez Pine Instrument et est représenté dans la figure suivante (figure 10), cette électrode est utilisée avec la cellule à 2 compartiments développées au laboratoire (figure 16).

Pour les électrodes solides, la préparation et le conditionnement sont simples : un polissage mécanique avec une poudre de diamants de 0,5 μm est effectué puis l'électrode est nettoyée par ultra-son dans l'eau déionisée pour enlever les agents de polissage. Dans le cas du platine, l'électrode est ensuite nettoyée dans l'acide sulfurique puis rincée et mise dans la solution électrolytique pour des étapes de voltammétrie cyclique dans le but de nettoyer et d'activer la surface jusqu'à obtenir une CV reproductible.

Dans le but d'augmenter la surface active des catalyseurs et d'étudier des catalyseurs qui sont utilisés au niveau des piles à combustible, nous avons utilisé des catalyseurs en poudre de la compagnie E-TEK. Ces catalyseurs sont dispersés de manière quasi homogène sur une surface de carbone vitreux. La préparation de ces électrodes est dérivée de la technique développée par Léger et collaborateurs (100). Premièrement, la surface de carbone vitreux de 0,283 cm^2 , un disque de 6 mm de diamètre, est polie avec une poudre de diamant de 0,1 μm puis rincée à l'eau déionisé au bain à ultra-son. Le catalyseur E-TEK (10 à 50 mg) est mis en suspension dans 2,5 mL d'eau et 0,5 mL d'une solution de Nafion 5 %. Cette solution est mise aux ultra-sons puis deux aliquotes de 10 μL sont déposés sur la surface de carbone. La goutte de liquide ainsi obtenue est séchée soit avec un flux d'argon ou tel quel, le temps de séchage étant plus long sans gaz séchant. L'électrode est alors utilisable, elle est transférée dans la cellule électrochimique à 2 compartiments et cyclée en potentiel pour la conditionner et la nettoyer. Le calcul de

la quantité de catalyseur par rapport à la surface géométrique (g cm^{-2}) est déterminé à partir de la masse de catalyseur et du volume de suspension mis sur le disque de carbone. La surface réelle de catalyseur est déterminée par la charge de l'adsorption de l'hydrogène en milieu acide.

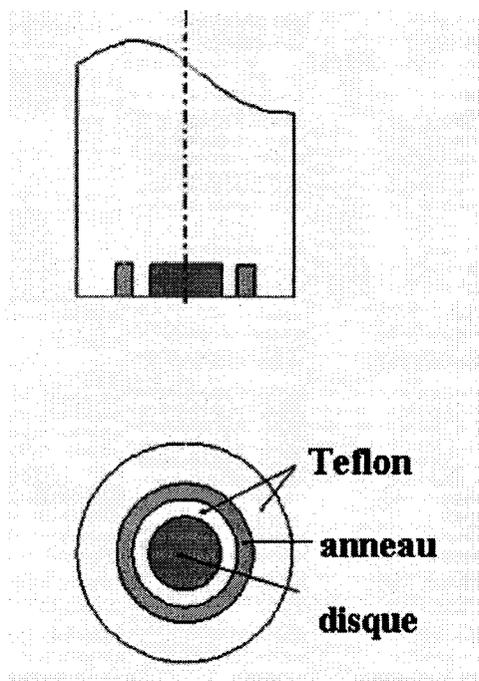


Figure 10. Schéma de l'électrode tournante à disque (6mm diam.) et anneau de Pine Instrument où l'anneau peut servir de contre électrode.

2.3 Types de système à vide

Pendant cette thèse de doctorat sur l'analyse par spectrométrie de masse de réactions électrochimiques, nous avons travaillé avec deux types de spectromètres de masse. En premier lieu, nous avons dû modifier un système pour la chromatographie gazeuse (DEMS 1) puis plus tard, nous avons pu construire un système complet à partir d'un analyseur de gaz (DEMS 2).

2.3.1 DEMS 1

Le premier système fut construit à partir d'un vieux système d'analyse de masse pour la chromatographie gazeuse. Ce système (figure 11), un spectromètre de masse HP5890B (3 à 2000 uma), comportait une entrée pour l'injection directe de molécules organiques. C'est cette interface que nous avons modifiée pour permettre l'ajout d'un système à membrane. À partir de la valve d'injection directe, nous avons ajouté une chambre à vide primaire avec une pompe turbomoléculaire de 60 L s⁻¹ qui permettait d'obtenir un vide de 10⁻⁵ Torr dans la chambre d'ionisation, cette chambre étant pompée par la pompe à diffusion d'huile de 270 L s⁻¹ du système d'origine. Une jauge à vide et la cellule électrochimique sont placées au niveau de la chambre primaire. Ce système a exclusivement servi pour les mesures de réduction électrochimique du CO₂ et du CO avec la cellule à membrane représentée plus loin à la figure 14.

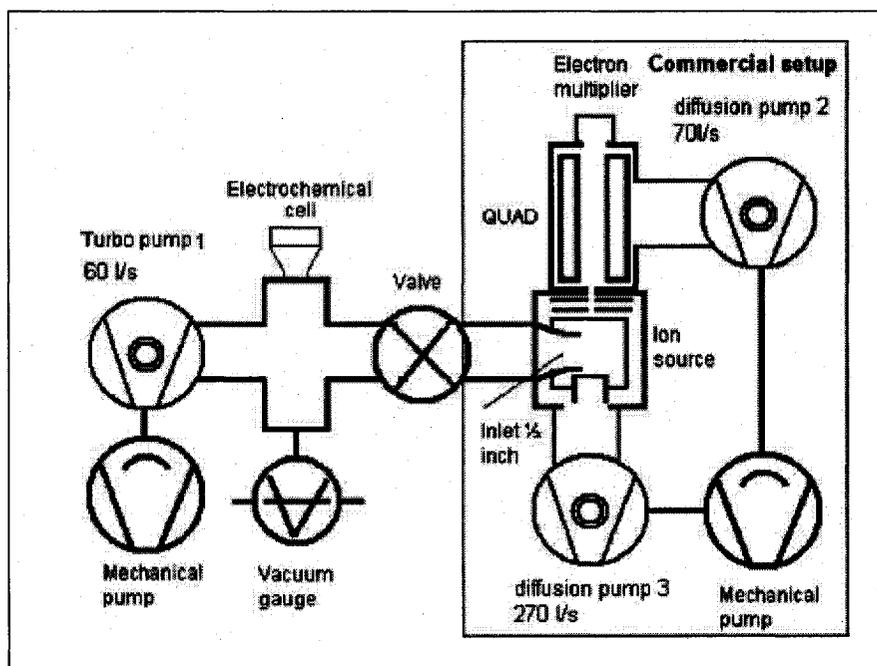


Figure 11. Configuration du système à vide du DEMS 1 (46).

2.3.2 DEMS 2

Le système nommé DEMS 2 est monté à neuf au laboratoire Brisard et est construit exclusivement de pompes sans huiles. Ainsi, on y retrouve une pompe turbomoléculaire de 60 L s^{-1} (Pfeiffer, TMU 071), une pompe à diaphragme de $55 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Pfeiffer, MPV 055-3) et une pompe à défilement de $300 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Scroll pump de Varian, TriScroll PTS300). Pour les mesures de pression, nous avons utilisé une jauge compacte de type Pirani pour le faible vide (Pfeiffer, TPR 265) et une jauge compacte Pirani/Cathode froide combinée (Pfeiffer, PKR 251) pour le vide poussé. Le spectromètre de masse utilisé est un analyseur de gaz à source d'ionisation fermée (Pfeiffer, QMS 200) qui permet l'acquisition de masse allant de 1 à 200 uma et qui possède deux détecteurs, soit une cage de Faraday et un détecteur d'électron secondaire SEM. Ce système est représenté à la figure 12, il est utilisé avec les membranes de Téflon qui ont une perméation de la vapeur d'eau suffisamment élevée pour nécessiter un pompage différentiel. La chambre primaire d'un volume de 125 cm^3 , est chauffée à 90°C pour permettre la vaporisation des molécules semi-volatiles et est séparée de la chambre du spectromètre de masse par un orifice de $400 \mu\text{m}$ placé très près de la membrane, ce qui diminue la limite de détection du système. Le fritté utilisé a un diamètre de $1,27 \text{ cm}$ et la pression dans la chambre primaire est de l'ordre de $2 \times 10^{-1} \text{ mbar}$, ce qui est suffisant pour garder un vide inférieur à $3 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ dans la chambre d'analyse et de 10^{-3} mbar dans la source d'ionisation.

Le système précédent a été modifié pour permettre l'usage des membranes de silicones (Sil-Tek sheeting 0,005'' d'épaisseur, Technical Products Inc of GA, USA) qui ont pour particularité de laisser passer très peu d'eau. La diffusion des molécules gazeuses et non polaires se fait exclusivement par solubilisation dans le matériau non poreux qui compose la membrane de silicone, comme dans le cas des MIMS. Cela a pour avantage de simplifier le système de pompage et de diminuer la limite de détection au niveau des ppm ou des ppb. Cela se fait au détriment de la vitesse de diffusion qui devient un peu plus longue. Par contre, pour les systèmes en débit constant, cet effet devient négligeable à des vitesses de balayage du potentiel lentes. Dans ce système, montré à la figure 13, la

pompe TriScroll est enlevée et l'orifice de 300 μm est remplacé par un tube d'acier SS316 de 0,25'' et d'une longueur totale de 20 cm, le volume est donc de 6,3 mL, qui s'adapte directement entre la source fermée et l'interface à membrane de silicone, la conductance de ce tube est de 5 L s^{-1} . Le fritté utilisé a un diamètre de 3 mm, cela permet de conserver un vide de 2×10^{-6} mbar dans la chambre du spectromètre de masse.

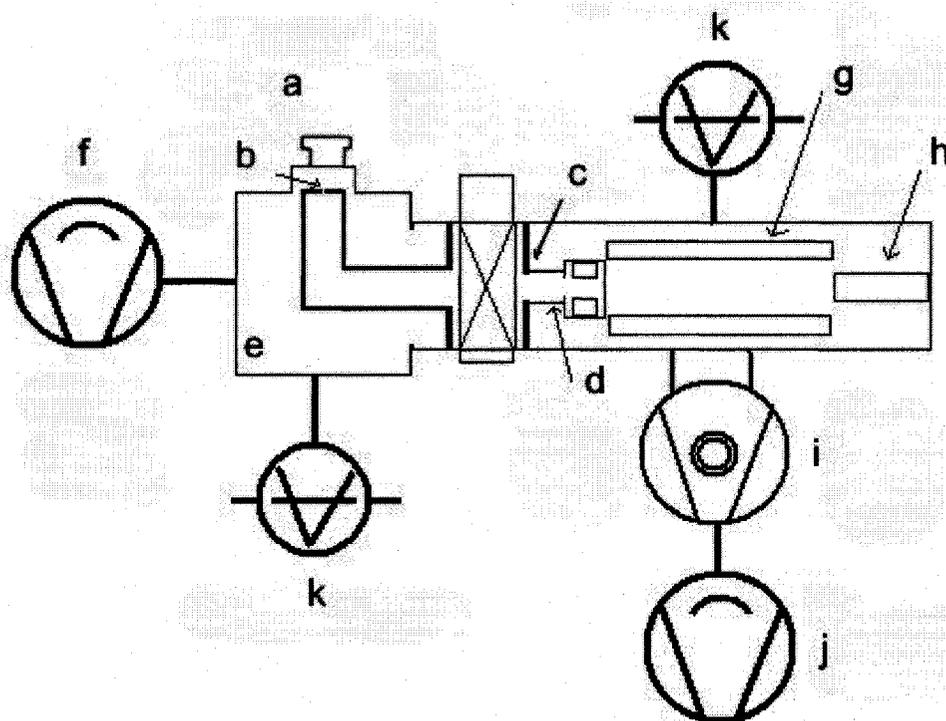


Figure 12. Schéma du DEMS 2 utilisé avec les membranes de Téflon. La cellule électrochimique est placée en position (a), un fritté d'acier permet le support mécanique de la membrane de Téflon, un tube de 1/2'' de diamètre avec orifice de 0,3 mm de diamètre (b) est placé à 1 cm de la membrane et conduit à une valve à vide. Une ouverture de 5 mm de diamètre (c), d'une conductance de 5 L s^{-1} est reliée à une source d'ionisation fermée (d). La chambre primaire en acier inoxydable (e) est maintenue sous vide par une « scroll pump » de 10 L s^{-1} (f). La détection des ions se fait par un quadropole (g) et une cage de Faraday (h). Le vide est maintenu dans cette section par une pompe turbomoléculaire de 60 L s^{-1} (i) et une pompe à diaphragme de $55 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (j). Le vide est mesuré par des jauges (k).

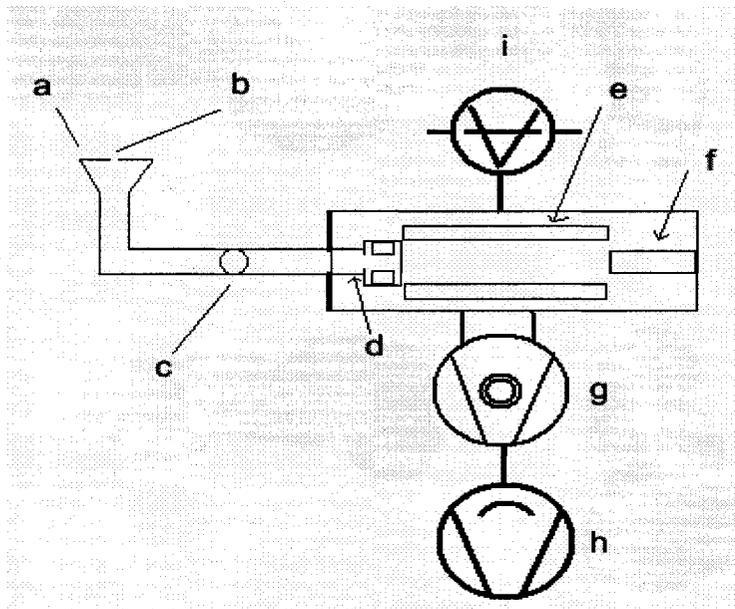


Figure 13. Schéma du DEMS 2 optimisé pour les membranes de silicone. La cellule électrochimique est placée en position (a), un fritté d'acier (b), d'un diamètre de 3 mm permet le support mécanique de la membrane de Silicone, un tube d'acier de ½'' de diamètre avec une valve (c) est reliée à une source d'ionisation fermée (d). La détection des ions se fait par un quadrupole (e) et une cage de faraday (f). Le vide est maintenu dans cette section par une pompe turbomoléculaire de 60 L s⁻¹ (g) et une pompe à diaphragme de 55 m³ h⁻¹ (h). Le vide est mesuré par une jauge (i).

2.4 Types de cellules électrochimiques

Dans ce travail, trois types de cellules ont été utilisés avec succès. Ces cellules démontrent l'évolution de notre technologie et notre désir d'étudier les réactions sur des catalyseurs plus complexes que les métaux purs sur membrane. Pendant la dernière année du projet, nous en étions à utiliser des électrodes bimétalliques et des électrodes de poudres polydispersées.

2.4.1 Cellule pour électrode à membrane

En tout début, nous avons utilisé des électrodes de métal déposés sur les membranes de Téflon. La surface géométrique de ces électrodes étant élevés, $0,79 \text{ cm}^2$, la quantité de molécules générée est importante. Il est alors facile de mesurer des molécules produites en faible quantité. La cellule utilisée (figure 14) est fabriquée en Téflon et ne comporte qu'un seul compartiment. Le contact électrique sur le dépôt métallique se fait par l'extérieur de la cellule et la surface catalytique est choisie à l'aide d'un disque de Téflon qui crée un joint d'étanchéité dans le bas de la cellule. La membrane est déposée sur un fritté d'acier inoxydable de 0,5". Le bullage de gaz se fait à l'aide d'un tube de Téflon qui est placé à environ 1 cm de la membrane pour conserver la concentration maximale en CO_2 près de l'électrode.

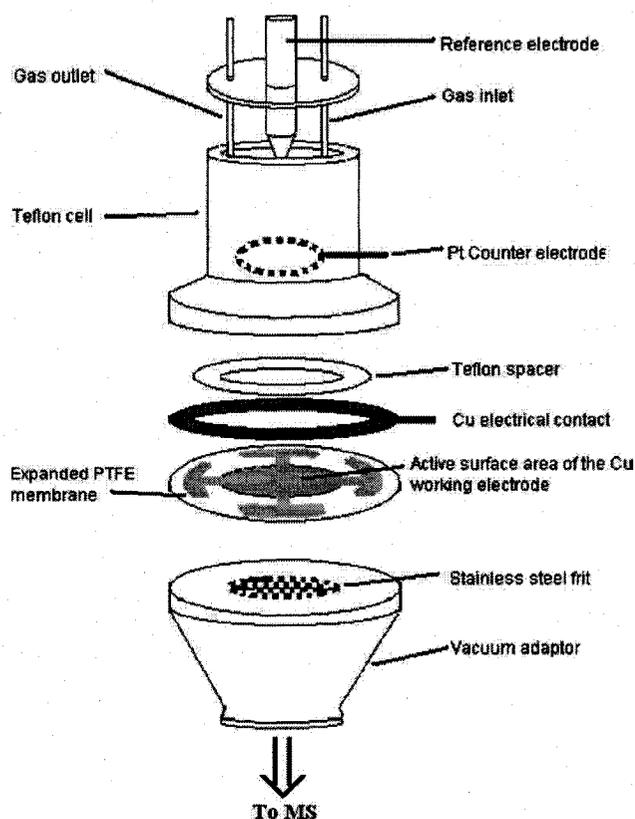


Figure 14. Schéma de la cellule utilisée pour les électrodes membranaires (46).

2.4.2 Cellule à débit constant à un compartiment pour électrodes solides

Cette cellule électrochimique fut utilisée pour analyser l'oxydation du méthanol sur une électrode solide de platine platinisé de 6 mm de diamètre ($0,283 \text{ cm}^2$) avec des membranes de Téflon de diverses porosités. La cellule (figure 15) consiste en une cellule à un compartiment en titane basée sur le modèle de la référence 88). Trois trous ont été percés dans la pièce de titane pour fournir un accès à la face inférieure de la cellule. Le trou central peut accepter des électrodes solides qui sont encapsulées dans un cylindre de Téflon ou de Kel-F. L'étanchéité de l'électrode est obtenue au moyen d'un anneau (o-ring) de Viton qui entoure le cylindre. Les deux autres orifices sont reliés au bas de la cellule par un tube capillaire de 1 mm de diamètre à un angle de 45° par rapport à la surface de l'électrode de travail. Ces tubes servent d'entrée et de sortie de l'électrolyte et sont placés dans le même axe horizontal. Des couvercles de Téflon permettent d'insérer une contre électrode de platine à l'entrée et à la sortie. L'électrode de référence (Ag/AgCl KCl 1 M) est placée à la sortie pour minimiser la contamination de l'électrode de travail par les chlorures. Une pièce rectangulaire de Téflon d'environ $75 \mu\text{m}$ d'épaisseur est placée entre la membrane interfaciale et la cellule pour former un canal d'environ 6 mm par 12 mm qui permet la circulation de l'électrolyte entre l'électrode de travail et la zone d'échantillonnage. Le débit de l'électrolyte est contrôlé au moyen d'une pompe à seringue avec un débit allant de $0,4$ à 13 mL h^{-1} , tous les tubes du système sont en Téflon. Une boucle d'injection de type Rhéodyne de $0,5$ ou de 10 mL est placée entre la pompe et la cellule pour permettre l'injection de standard ou de réactifs dans la cellule sans modifier le débit.

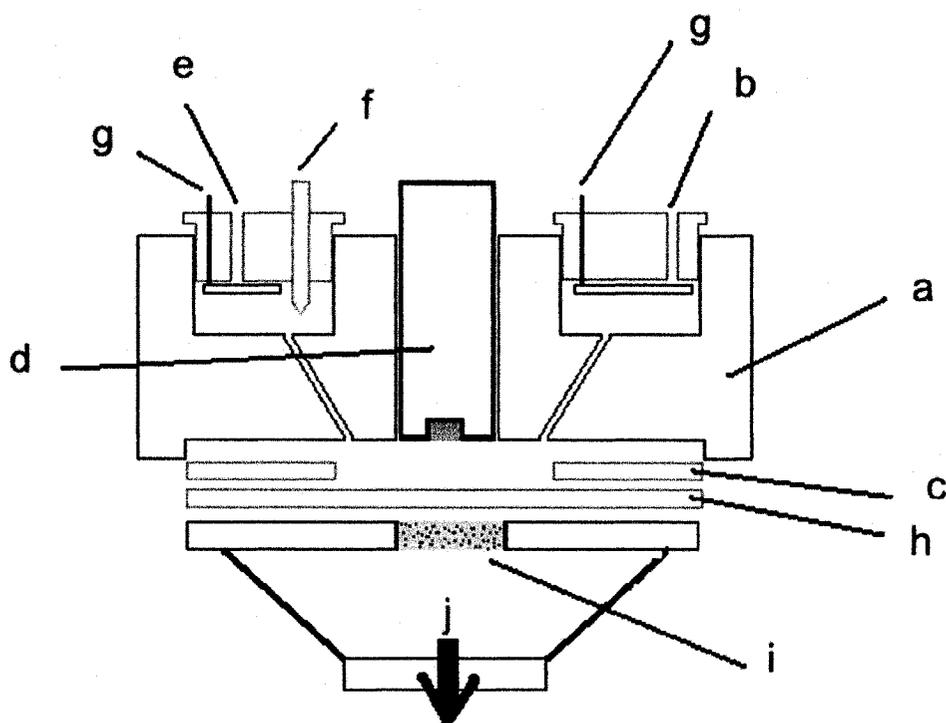


Figure 15. Schéma de la cellule à débit constant à 1 compartiment pour électrodes solides. Le corps de la cellule est constitué de titane (a), l'entrée de l'électrolyte (b) passe par un capillaire vers un canal découpé dans une feuille de Téflon de 75 μ m d'épaisseur (c). Cette couche mince d'électrolyte est en contact avec l'électrode de travail (d) et la sortie de l'électrolyte (e). L'électrode de référence (f) est située à la sortie. Deux contre électrodes (g) sont utilisées. La perméation des molécules organiques se fait au travers d'une membrane de Téflon (h) supporté par un fritté de 1/2" de diamètre (i) qui conduit au spectromètre de masse (j).

2.4.3 Cellule à débit constant à deux compartiments pour électrodes solides

La cellule précédente, bien que très efficace, présente un défaut majeur : la concentration de molécules qui atteint l'électrode de travail est plus faible que celle injectée, car les molécules volatiles peuvent être aspirées par la membrane avant d'atteindre la surface de l'électrode. Ce phénomène est très sensible au débit utilisé (voir le chapitre 4.1). Une

cellule à deux compartiments (figure 16) inspirée de la référence (79) permet de corriger ce problème. L'électrolyte arrivant directement sur la surface de l'électrode, aucune diminution de la concentration en molécules par perméation n'est possible. Les molécules après réaction sur l'électrode passent ensuite dans le compartiment d'analyse au travers d'un tube de 0,2 mm de diamètre. La cellule faite à partir de Kel-F comporte un compartiment pour la réaction électrochimique qui communique avec les autres parties de la cellule par trois orifices et un compartiment pour la détection qui comporte deux capillaires. Au niveau du compartiment électrochimique, nous avons un capillaire pour l'entrée de liquide et un autre qui agit comme capillaire de Luggin pour la référence externe. Au centre, il y a le capillaire de connexion entre le niveau électrochimique et le niveau de détection. La sortie du liquide se fait à partir de la cellule d'analyse. La contre-électrode peut être soit le disque de platine de la configuration RRDE ou placée à la sortie.

Il faut toujours mettre le tube de sortie plus haut que le tube d'entrée sinon le liquide risque de sortir par gravité de la cellule causant ainsi l'apparition de bulles. Le compartiment de la référence doit déjà contenir de l'électrolyte, qui est préalablement poussé avec la pompe, avant de placer la référence : si cette procédure n'est pas respectée, il y aura des bulles dans le capillaire de Luggin causant ainsi une augmentation de la résistance du système électrochimique, et possiblement un « overload ».

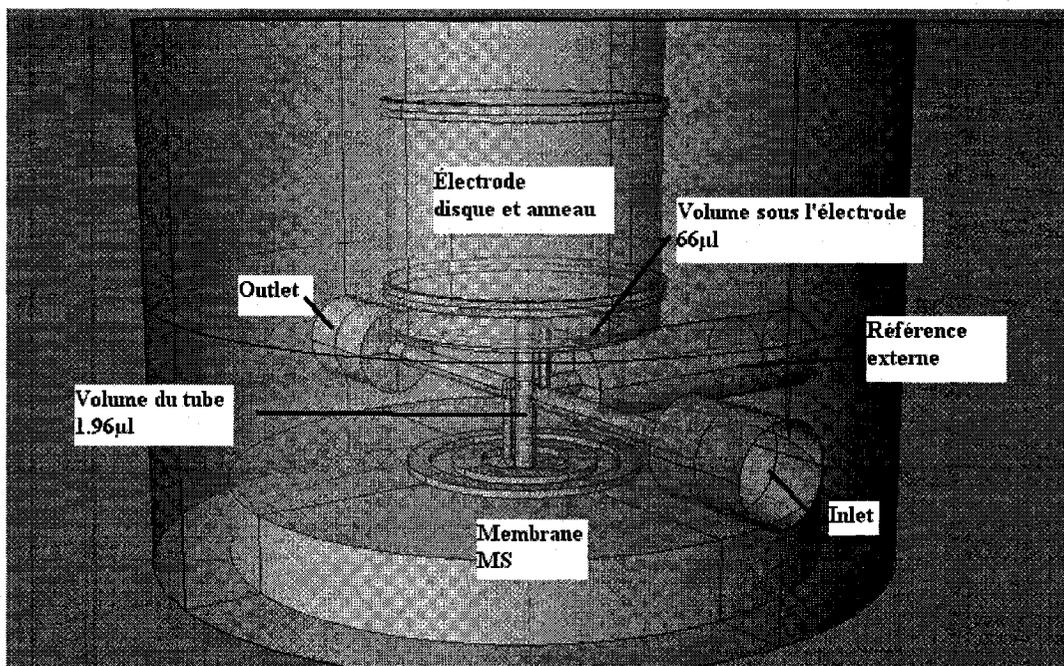


Figure 16. Schéma de la cellule à débit constant à 2 compartiments permettant l'utilisation d'une électrode à disque et anneau et utilisable avec les membranes de silicone.

2.5 Calibration des systèmes

Les systèmes EC/MS peuvent être calibrés de plusieurs manières. L'électrochimie peut être utilisée pour calibrer le système soit par l'oxydation d'une monocouche de CO adsorbée sur une électrode de platine ou d'alliage de platine ou par la mesure de la réaction de dégagement d'hydrogène. Dans ces deux cas, il suffit de relier la charge électrochimique à la charge mesurée dans le spectromètre de masse. On obtient alors le paramètre K^* par l'équation [1.32] modifiée, puisque $I^* t = Q$:

$$Q_{ms} = \frac{K^*}{z} Q_i \quad \text{Où } z=2 \text{ pour l'hydrogène et pour l'oxydation du CO en CO}_2 \quad [2.1]$$

L'oxydation d'une monocouche de CO peut se faire dans une cellule électrochimique en verre ou dans une cellule électrochimique à débit constant, à un ou deux compartiments. Dans la cellule en verre, le CO est bullé pendant 5 minutes en conservant un potentiel constant de 200 mV vs ENH pour permettre l'adsorption d'une monocouche de CO. Ensuite, en gardant le potentiel appliqué, on change le CO pour un bullage d'argon de 15 minutes afin d'éliminer le CO en solution. Par la suite, la voltammétrie cyclique est réalisée à 50 mV s^{-1} entre 200 et 1500 mV vs ENH.

Dans le cas des mesures EC/MS dans les cellules à débit constant, on utilise la rhéodyne comme valve à 2 voies. Cela permet de changer de solution sans pour autant affecter le débit de la solution. Le potentiel est fixé à la valeur d'adsorption du CO (200 mV vs ENH ou -30 mV vs Ag/AgCl KCl 1M) et on injecte 10 mL d'une solution de H_2SO_4 0,5M préalablement saturée en CO à un débit de 20 mL h^{-1} . Par la suite, on change la position de la valve pour injecter une solution du même acide préalablement purgée à l'argon. Cette solution, d'un volume de 10 mL, est injectée à un débit de 20 mL h^{-1} . Ensuite, le débit est fixé à $3,6 \text{ mL h}^{-1}$ et la CV est enregistrée à 10 mV s^{-1} entre -30 mV et 1300 mV vs Ag/AgCl KCl 1M. La vitesse de balayage est de 10 mV s^{-1} pour permettre la diffusion des molécules produites au travers de la membrane de silicone, on obtient ainsi une concordance temporelle entre les mesures électrochimiques et MS. La formation de CO_2 à partir du CO nous donne une calibration en CO_2 en un seul point, cette calibration peut être utilisée si la production de CO_2 de la réaction que l'on étudie (généralement l'oxydation des alcools) est dans le même ordre de grandeur que celui de la calibration.

On peut aussi calibrer toutes les molécules à partir de solutions standards dont on injecte un volume connu dans la cellule à partir d'une boucle d'injection de 100 μL . Cette technique semble très efficace et permet d'obtenir une calibration sur plusieurs ordres de grandeur ainsi que la limite de détection du système MS. Nous avons appliqué cette méthode pour le CO_2 , le méthylformiate et l'acide formique : ces résultats seront discutés dans le chapitre 4.1. Pour la calibration du CO_2 , il faut utiliser une méthode indirecte, car

il est impossible de préparer des solutions de concentration connue avec un gaz. Par contre, il est possible de faire le titrage de ce gaz dans l'eau par titrage retour avec l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de baryum (101). On peut alors injecter au MS une solution saturée en CO_2 dont la concentration est connue. Pour diluer la solution saturée en CO_2 de départ, il suffit de buller un gaz inerte comme l'argon et de refaire une série d'injection/titrage du CO_2 pour obtenir toute la courbe de calibration. La procédure complète est décrite en annexe A.

CHAPITRE 3

INFLUENCE DE L'ADSORPTION DES ANIONS SUR LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DU CO₂ EN MILIEU ACIDE

La réduction électrochimique du CO₂ est un système difficile à étudier par DEMS. La littérature ne montre que très peu d'études sur cette réaction lorsqu'analysée par DEMS et presque toutes ces études sont réalisées en milieu neutre. Les difficultés inhérentes à l'étude de cette réaction proviennent en partie de la quantité de molécules produite qui est faible et de la formation de l'hydrogène qui se produit en même temps que la réduction du CO₂. Le choix de l'électrode de travail s'est porté sur les électrodes membranaires dues à leur grande surface active. Dans ce chapitre, nous avons investigué l'effet de la nature du métal (Pt et Cu) ainsi que l'effet de l'adsorption des anions (ClO₄⁻ et HSO₄⁻), deux phénomènes importants qui impliquent des modifications de l'interface à l'électrode. De plus, la réduction du CO qui est un intermédiaire de réaction du CO₂, sera mise en évidence.

3.1 Caractérisation du système EC/MS

Les mesures de réduction électrochimique du CO₂ et du CO sont faites avec le système DEMS 1 et la cellule électrochimique à membrane (figure 14) pour le platine et de cuivre présenté dans la section expérimentale. La sensibilité du système est déterminée à partir de l'oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone adsorbé à la surface d'une membrane recouverte de platine. Le monoxyde de carbone est bullé 5 minutes à un potentiel d'adsorption de 0,2 V puis l'excédent dissous est purgé avec de l'argon pendant 15 minutes. Un balayage de potentiel jusqu'à 1,6 V vs NHE est appliqué à 50 mV s⁻¹ et le spectromètre de masse est ajusté pour mesurer la production de CO₂ (m/z=44 uma). Dans ce cas, une seule masse est analysée en continue. On peut remarquer sur la figure 17, la superposition du pic électrochimique d'oxydation du CO (ligne pointillée) avec le

pic de dégagement de CO_2 (ligne pleine en bas), ce qui indique que le temps de réponse du système est court (i.e. $< 0,5$ s). De plus, le spectre de masse permet d'observer le premier pic d'oxydation du CO, vers 0,55 V, comme reporté dans la littérature (102).

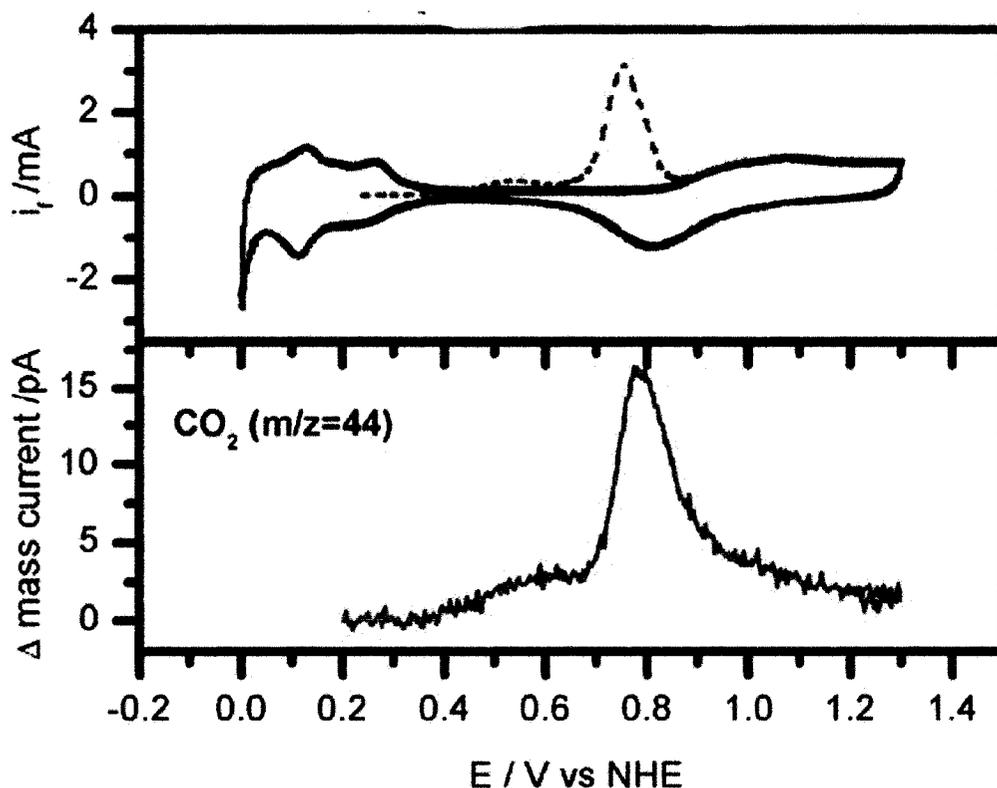


Figure 17. Calibration du DEMS 1 par désorption électrochimique à 50 mV s^{-1} d'une monocouche de CO adsorbée sur la membrane de platine platinisée dans H_2SO_4 0,5 M.

On peut observer les deux pics d'oxydation du CO à 0,55 et à 0,78 V qui correspondent aux deux états d'adsorptions du CO, pontant et linéaire. Ces deux pics d'oxydation sont observables en électrochimie et en spectrométrie de masse par la mesure du CO_2 , ce qui nous montre que le système est très sensible. En effet, une monocouche de CO sur cette électrode correspond à $3,42 \times 10^{-8}$ moles.

3.2 Méthodologie employée pour la réduction électrochimique du CO₂

Les procédures particulières et les méthodes d'analyses adaptées pour la réduction du CO et du CO₂ par saut de potentiel en EC/MS sont décrites dans cette section.

3.2.1 Procédures expérimentales

Toutes les expériences que ce soit sur le cuivre ou sur le platine sont préparées de la même manière. La membrane métallisée (Pt ou Cu) est placée dans la cellule à membrane, un potentiel suffisamment négatif pour assurer une protection cathodique (-400 mV pour le Cu et -30 mV pour Pt vs Ag/AgCl) est imposé et l'électrolyte est injecté dans la cellule. La solution est bullée à l'argon pour 30 minutes et une CV est enregistrée pour s'assurer de l'état de la surface. Le CO₂ ou le CO est alors bullé pour 45 minutes au même potentiel que précédemment. Lorsque la saturation en gaz est atteinte, l'enregistrement des masses d'intérêts ($m/z=31$, 26, 15 et 30) est débutée et un saut de potentiel est imposé.

3.2.2 Assignment des ions

Nous avons analysé le signal des courants de masse (I_m) en fonction du temps pour le méthane ($m/z=15$) (CH_3^+), les alcools ($m/z=31$) (CH_3O^+), le formaldéhyde ($m/z=30$) (H_2CO^+) et l'éthène ($m/z=26$) ($\text{CH}=\text{CH}^+$). Les motifs de fragmentation, qui consistent en l'ion moléculaire et ses fragments majoritaires ont été vérifiés pour chaque produit dans notre système, en solution aqueuse sans potentiel appliqué. Ces spectres de masse par impact électronique diffèrent des spectres théoriques rapportés dans la littérature sous haut vide. Dans notre système avec une pression élevée (10^{-4} Torr) dans la source d'ionisation de géométrie fermée, l'ionisation chimique peut être possible due à la présence d'une grande concentration de vapeur d'eau et d'hydrogène; cela conduit à des motifs de fragmentation différents, avec une plus faible fragmentation de l'ion moléculaire (103). Dans notre système et contrairement à ce qui fut rapporté précédemment sur le platine en milieu HClO_4 (44), l'acide formique n'a pas été détecté

dans les mesures de réduction du CO_2 . Wang *et al.*, lors de leurs études sur l'oxydation du méthanol ont aussi noté que cet acide ne pouvait pas traverser la membrane (48). Nous ne considérons pas que la masse 26 ($\text{CH}=\text{CH}^+$) est un fragment de l'éthane car son ion moléculaire ($m/z=30$) ne suit pas la même variation temporelle que la masse 26. L'ion 30 est associé au formaldéhyde mais nous n'avons pas pu obtenir d'évidence pour la formation d'acétaldéhyde car son ion moléculaire est situé à 44 uma et est caché par l'ion du CO_2 ($m/z=44$) qui est très intense.

3.2.3 Interprétation des résultats par saut de potentiel

Les expériences par saut de potentiel sont effectuées pour obtenir de l'information sur la cinétique des divers produits formés. Les potentiels d'électrolyse choisis ne sont pas trop négatifs pour minimiser la production massive d'hydrogène qui pourrait augmenter sensiblement la pression dans la source d'ionisation pendant les mesures. De plus, cette formation intense de bulles de gaz pourrait endommager la surface de l'électrode. Un exemple de la variation temporelle du signal MS, sur le cuivre, après un saut de potentiel est représenté à la figure 18. Le potentiel est maintenu à -0,4 V avant 0 seconde, puis le potentiel est imposé à -1,6 V pendant 180 secondes. L'allure de la croissance du signal est dépendante de 2 paramètres, soit la production électrochimique de l'espèce analysée et la variation du signal résiduel (bruit de fond) avec l'augmentation de la pression dans la source d'ionisation due à la production d'hydrogène. La seconde cause peut être considérée négligeable par rapport à la production de molécules organiques, car la réduction du CO_2 sur le cuivre prédomine sur le dégagement d'hydrogène. Lorsque le potentiel imposé à l'électrode est assez négatif pour que l'énergie fournie au catalyseur soit supérieure à l'énergie d'activation de la réduction électrochimique du CO et du CO_2 , l'augmentation de la concentration des espèces mesurées devrait être cinétiquement contrôlée par le transfert des électrons, l'état de la surface électrocatalytique et la vitesse de formation des liaisons entre l'hydrogène atomique et les espèces réactives.

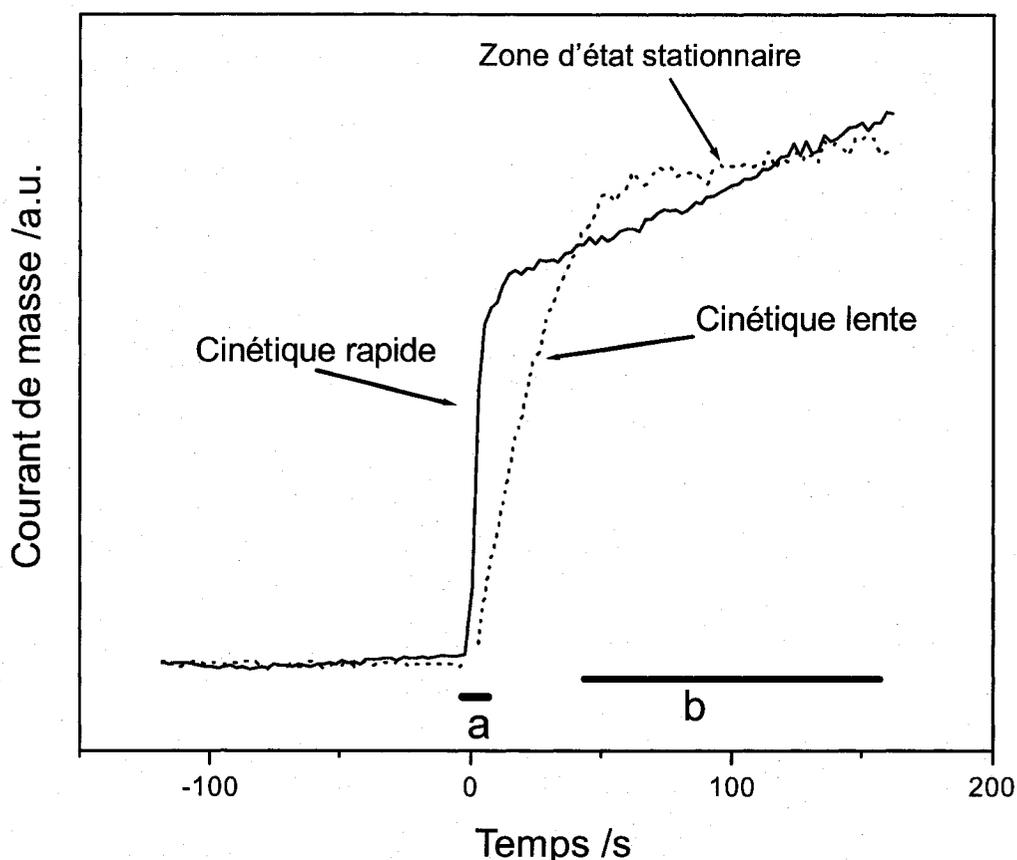


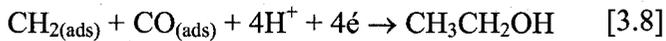
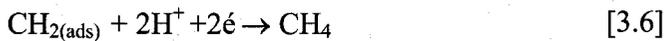
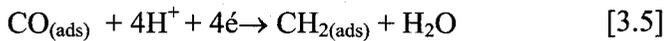
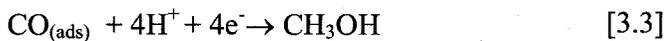
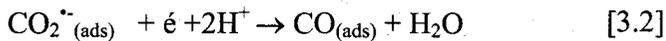
Figure 18. Identification des diverses zones importantes pour la réduction du CO_2 et CO par saut de potentiel (de -30 mV à -830 mV vs Ag/AgCl sur Pt dans H_2SO_4 0,5 M). La figure présente une cinétique rapide et une cinétique lente. Aussi représenté, la zone cinétique (a) et la zone d'état stationnaire (b), tiré de la référence (46).

La région (a) de la figure 18, représente la zone cinétique qui dépend des paramètres nommés précédemment. Cette partie de la courbe se passe généralement dans les 20 premières secondes après le saut de potentiel. Une augmentation abrupte de I_m en fonction du temps indique que la vitesse de formation des produits est rapide (cinétique rapide), cela peut correspondre à des réactions directes, une seule étape ou transfert de protons. Quand le signal de masse augmente plus lentement (cinétique lente), la vitesse de formation des produits est plus lente et possiblement limitée par des réactions en plusieurs étapes ou des processus d'adsorption des anions ou des réactifs. On considère que le transfert d'électrons est plus rapide par rapport aux autres réactions de surface. À plus long temps d'analyse (b) une région d'état stationnaire, où le taux de formation des

espèces est constant, est observée. C'est dans cette région que les analyses *ex-situ* par électrolyse préparative et par chromatographie sont réalisées.

3.2.4 Mécanisme général de la réduction du CO₂

Le mécanisme réactionnel pour la réduction électrochimique du CO₂ et du CO, montré au chapitre 1, est décrit ci-dessous (20).



3.3 Réduction électrochimique du CO₂ et du CO sur le platine polycristallin en milieu acide

La seule étude par DEMS sur le Pt, réalisée par Brisard *et al.*, a démontré que le platine en milieu acide perchlorique peut être actif pour la réduction électrochimique du CO₂ (44) et conduit à la formation de formaldéhyde, de méthanol et de méthane. Ces résultats préliminaires étaient différents de ce qui se retrouve dans la littérature en milieu carbonate pour le catalyseur de platine. En effet, dans le cas du platine, le produit

majoritaire pour la réduction du CO_2 est le CO dans la zone UPD de l'hydrogène et l'hydrogène gazeux à potentiel plus négatif. Puisque le DEMS en milieu acide permettait de mesurer la production de certains produits de réduction du CO_2 , nous avons décidé de terminer les études amorcées au Brésil (44). Dans ce cas-ci, nous avons investigué l'effet de l'électrolyte en comparant les anions sulfates qui peuvent s'adsorber à la surface du platine et les anions perchlorates qui n'ont aucunes propriétés d'adsorption.

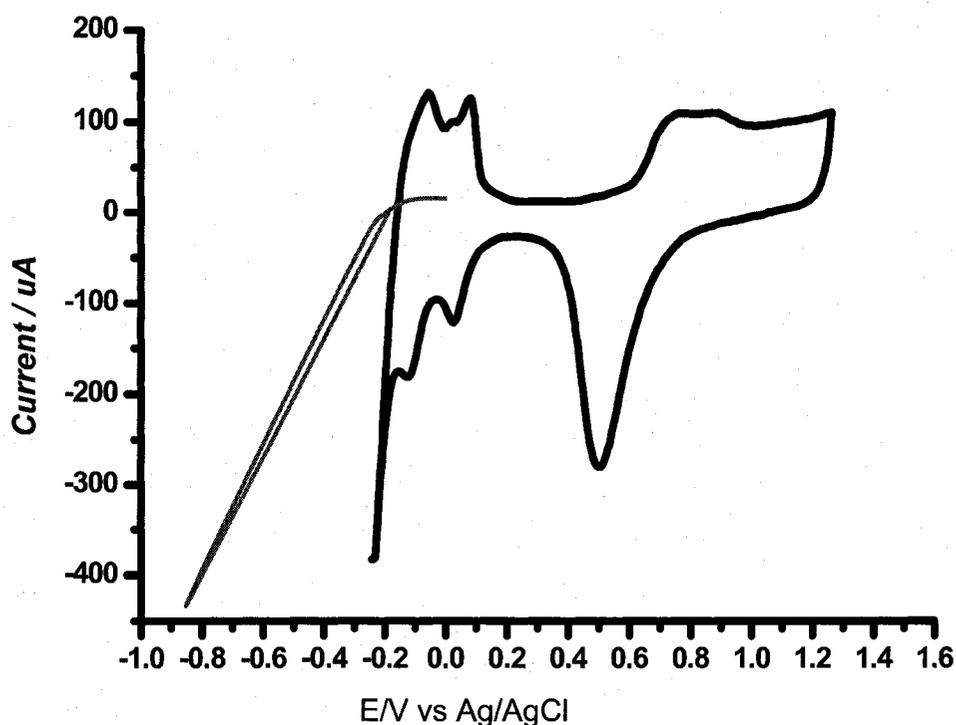


Figure 19. Voltammétrie cyclique d'une membrane de platine dans H_2SO_4 0,25 M en absence (ligne de -0,2 à 1,3 V) et en présence de CO_2 (ligne de -0,03 à -0,9 V) à 50 mV s^{-1} .

La voltammétrie cyclique de la membrane de platine en milieu acide sulfurique en absence et en présence de CO_2 est montré à la figure 19. En absence de CO_2 (courbe foncée), on peut voir la zone d'hydrogène UPD, de -190 à 150 mV, la zone de double couche et les pics de formation et de réduction de l'oxyde de platine. Lors du bullage de

CO₂, le potentiel est fixé à -30 mV dans la zone d'hydrogène UPD, on remarque dans la courbe en rouge que les pics d'adsorption de l'hydrogène sont masqués par la présence du CO₂. De plus, le potentiel pour le dégagement de l'hydrogène est déplacé de -230 mV à -300 mV principalement dû à la formation de CO à la surface du platine.

Dans toutes les expériences, le potentiel final est suffisamment négatif pour que le catalyseur de platine ait l'énergie nécessaire pour produire la réduction électrochimique du CO₂ et du CO. Le potentiel appliqué est passé rapidement de la région de l'adsorption de l'hydrogène (-30 mV) à un potentiel plus négatif où le transfert d'électrons pour la réduction de l'eau et pour la réaction du CO/CO₂ est possible. Des figures de saut de potentiel, on peut tirer deux informations importantes, soit l'intensité des courants de masse (qui donne une idée de la concentration relative) et la forme de la courbe de production des molécules pendant le temps d'analyse (qui donne une idée de la vitesse de la réaction) avant d'atteindre l'état stationnaire.

3.3.1 Effet de l'adsorption des anions sur la réduction du CO/CO₂ sur le Pt

Les figure 20 à figure 24 montrent l'effet de l'électrolyte utilisé (H₂SO₄ ou HClO₄) sur la réduction électrochimique du CO₂ et de l'intermédiaire de réaction, le CO. Pour faciliter les comparaisons, les graphiques sont tous par rapport à un seul saut de potentiel, soit de E_i = -30 mV à E_f = -830 mV vs Ag/AgCl. D'une manière générale, on remarque que les sulfates tendent à limiter le taux de production dans la région d'état stationnaire. La zone cinétique quant à elle est plutôt influencée par la nature de la molécule produite et non pas par la nature de l'anion adsorbé.

La figure 20 montre la réduction du CO sur le platine dans deux électrolytes différents, le perchlorate et le sulfate. On remarque que la présence d'un anion fortement adsorbé diminue l'efficacité de la réaction pour le méthane, l'alcool, le formaldéhyde et l'éthène. Au niveau de la vitesse de réaction, les anions adsorbés ont très peu d'effet sauf dans le cas des alcools où le sulfate diminue la cinétique de la réaction. La cinétique pour le méthane, le formaldéhyde et l'éthène semble tous très rapide comparativement à la

formation de l'alcool qui présente une courbe prononcée dans la zone cinétique et pas d'état stationnaire. Le formaldéhyde est la seule molécule qui atteint un plateau au temps d'électrolyse supérieur à 100 secondes. De plus, on observe une diminution du signal dans les 50 premières secondes, cet effet étant beaucoup plus marqué en milieu perchlorate.

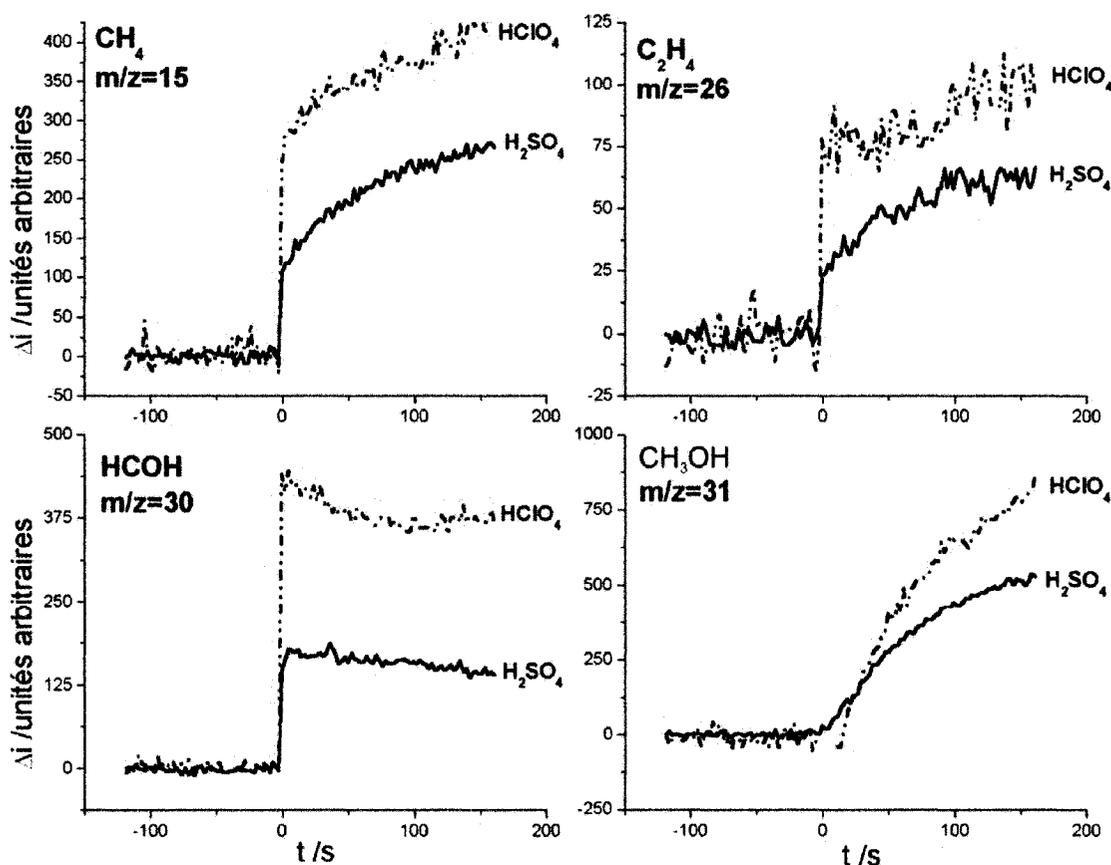


Figure 20. Influence de l'électrolyte support, HClO_4 0,5 M (•—••) et H_2SO_4 0,25 M (—) sur la réduction du CO sur le platine membranaire suite à un saut de potentiel de -30 mV à -830 mV.

L'influence de l'adsorption d'un anion sur le platine lors de la réduction du CO_2 est représentée à la figure 21. On observe le même effet que pour la réduction du CO (figure 20), la présence de l'anion sulfate diminue la réaction à l'état stationnaire. La production de molécules est alors plus faible. Pour ce qui est de la vitesse de réaction, l'anion ne semble pas influencer de beaucoup cette cinétique. Pour la production de formaldéhyde à

partir du CO_2 , on observe l'apparition d'un plateau après environ 10 secondes. Dans ce cas-ci, on n'observe pas une diminution du signal en présence d'acide perchlorique, ce qui diffère grandement du cas avec le CO comme réactif.

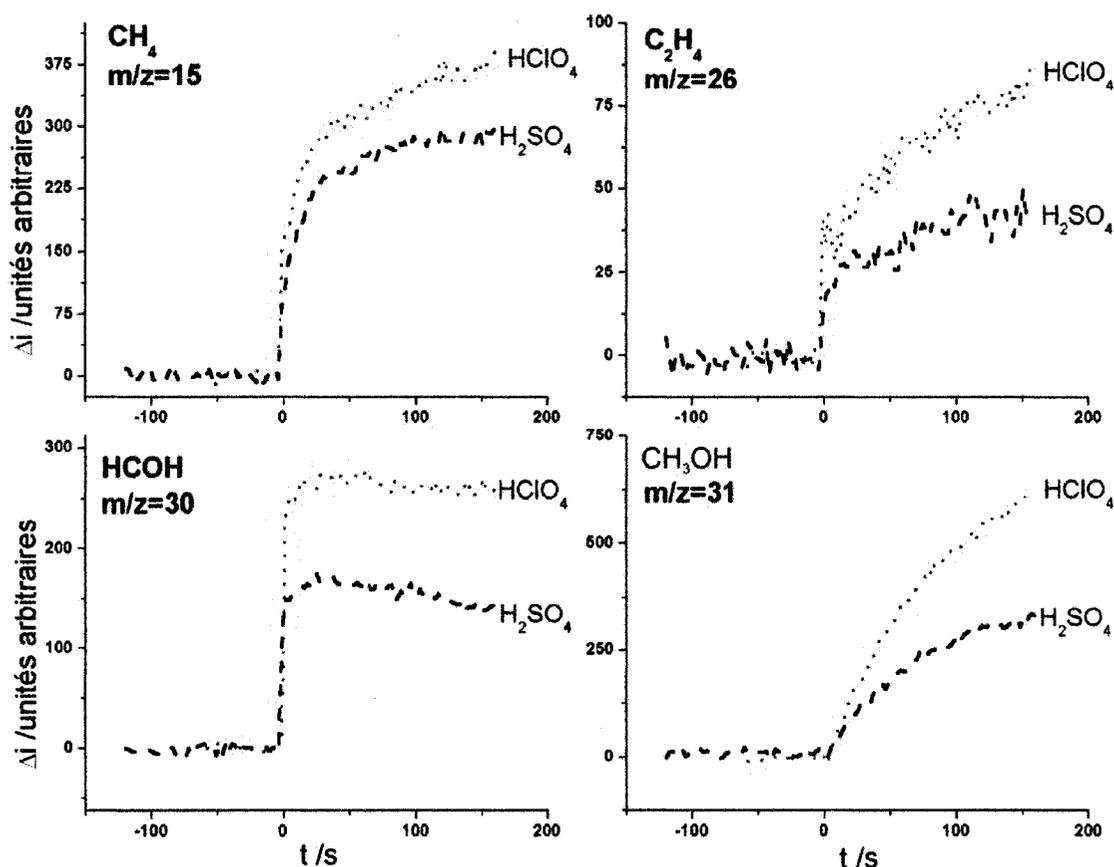


Figure 21. Influence de l'électrolyte support, HClO_4 0,5 M (.....) et H_2SO_4 0,25 M (---) sur la réduction du CO_2 sur le platine membranaire suite à un saut de potentiel de -30 mV à -830 mV.

La figure 22 montre l'influence du réactif de départ dans un milieu où l'électrolyte n'est pas spécifiquement adsorbé. Dans ce cas, on remarque que l'adsorption spécifique du CO sur le platine augmente le taux de production de chacun des produits à l'état stationnaire comparativement au cas où la molécule de départ (CO_2) ne serait pas spécifiquement adsorbée avant le transfert d'électron et non réduit à ce potentiel. La zone cinétique n'est pas influencée par le réactif de départ. Dans le cas du formaldéhyde, on observe une diminution du signal (entre 0 et 40 secondes) pour la réduction du CO

comparativement à un plateau pour la réduction du CO_2 . Pendant la diminution du signal de HCHO, on observe une stabilisation du signal de l'éthène, puis lorsque le signal de HCHO devient constant, le signal de C_2H_4 recommence à monter. Il semble y avoir corrélation entre ces deux molécules pour la réduction du CO en milieu perchlorique. Dans le cas du méthane, la cinétique est rapide dans les deux cas et la différence de signal dans la zone d'état stationnaire est relativement faible. Pour l'alcool, la cinétique est lente et on observe une croissance constante du signal. La cinétique à partir du CO est un peu plus rapide que lorsque la réaction commence avec le CO_2 .

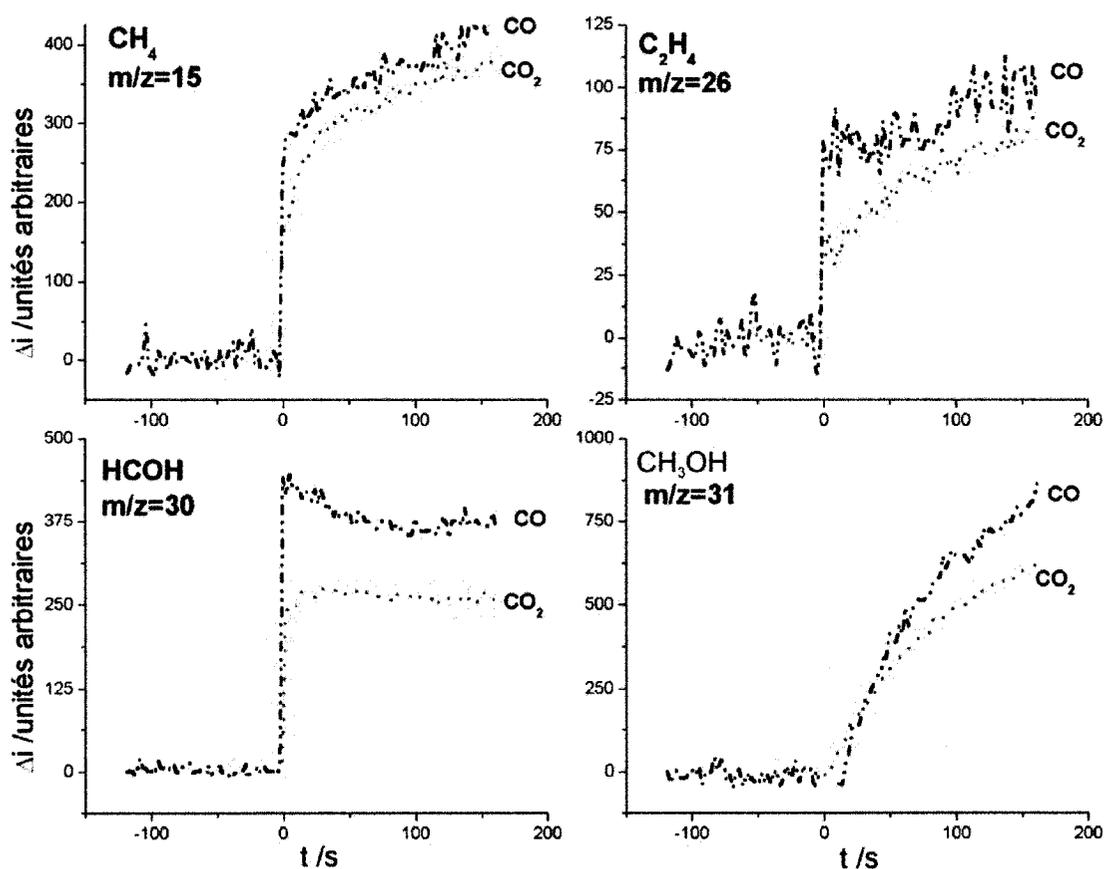


Figure 22. Influence de la nature du réactif de départ CO (---●) et CO_2 (....) dans un électrolyte non adsorbé (HClO_4 0,5 M) sur le platine membranaire suite à un saut de potentiel de -30 mV à -830 mV.

La figure 23 illustre le cas où l'anion de l'électrolyte est spécifiquement adsorbé au potentiel de départ. Le CO est aussi adsorbé à ce même potentiel et peut déplacer les

sulfates de la surface. L'interface de départ sera donc différente avec l'adsorption du CO comparativement au CO₂ qui ne peut déplacer les sulfates. Dans ce cas, l'influence du matériau de départ est plus mitigée. En effet, dans certains cas, le CO conduit à un état d'état stationnaire où les molécules sont produites en plus grande quantité qu'avec le CO₂ (alcool et éthène). Pour le méthane, c'est la réaction avec le CO₂ qui conduit à une plus grande production de molécules. Pour le formaldéhyde, il n'y a aucun effet marqué pour la nature de la molécule initiale. Comme dans les cas précédents, on n'observe aucun effet du matériau de départ sur la zone cinétique.

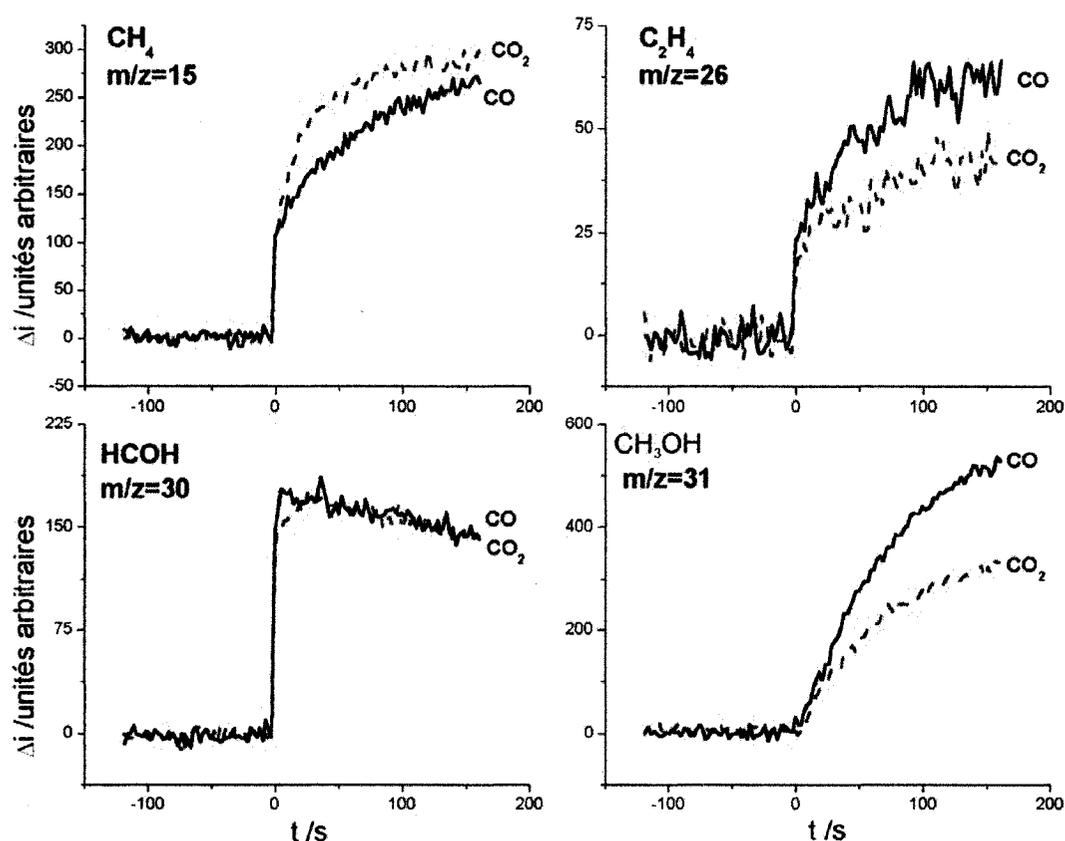


Figure 23. Influence de la nature du réactif de départ, CO (—) et CO₂ (---) dans un électrolyte fortement adsorbé (H₂SO₄ 0,25 M) sur le platine membranaire suite à un saut de potentiel de -30 mV à -830 mV.

La figure 24 est un sommaire des quatre graphiques précédents. Cette figure permet de montrer, sur la même échelle, l'influence de chacun des paramètres (les électrolytes et les

gaz de départ) sur la formation du méthane, de l'éthène, du formaldéhyde et des alcools. Pour les molécules hautement hydrogénées, la production est contrôlée par l'adsorption initiale de l'anion. Quand il n'y a pas d'anions adsorbés à la surface du platine à tous les potentiels, comme pour les perchlorates, un plus grand taux de production d'éthène, de formaldéhyde, de méthane et d'alcool sont obtenus. De plus, la réduction du CO donne toujours un plus grand taux de production que la réduction du CO₂. Cela vient probablement du fait que le CO étant un intermédiaire du CO₂, il nécessite une étape de réaction de moins. De plus, le CO est plus fortement adsorbé sur le platine que le CO₂, cela peut favoriser la réaction. Pour l'éthène, la réduction du CO donne un plus grand taux de formation de molécules que le CO₂ et ce peu importe l'anion investigué.

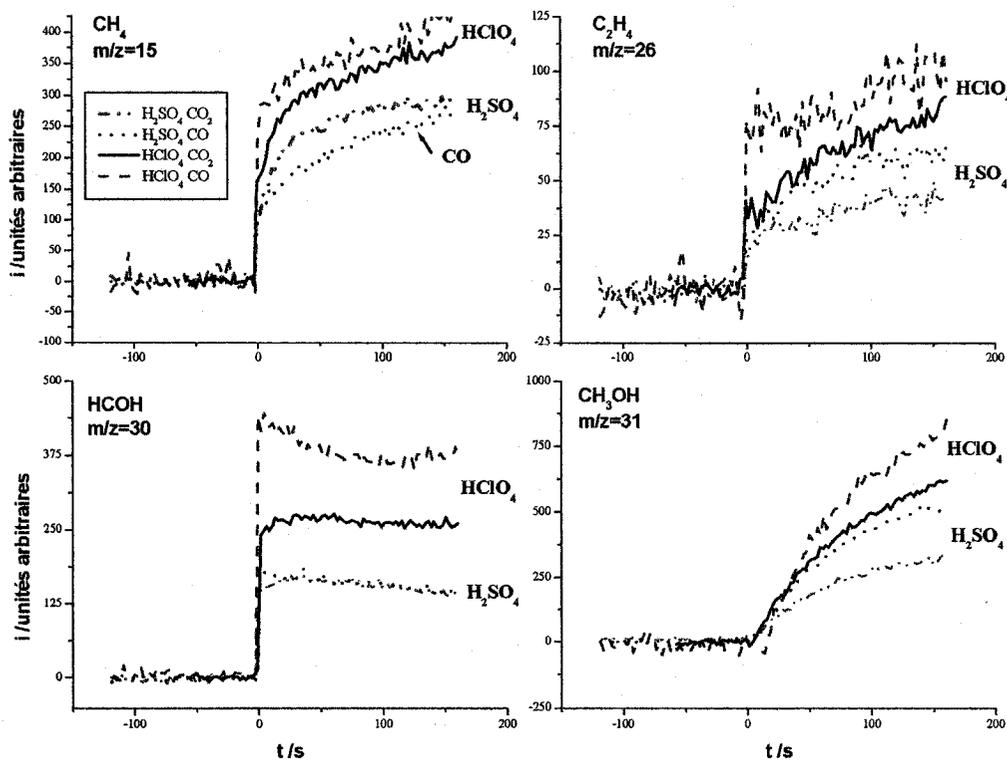


Figure 24. Réduction électrochimique du CO et du CO₂ sur le platine membranaire par saut de potentiel de -30 mV à -830 mV, sommaire des deux électrolytes utilisés (H₂SO₄ et HClO₄). Sont représentés: CO₂/H₂SO₄ (-.-.-), CO/H₂SO₄ (•••), CO₂/HClO₄ (—) et CO/HClO₄ (— —).

Dans le cas du formaldéhyde, on observe la même tendance; l'adsorption des anions sulfates diminue la production du HCHO. On observe aussi que le CO est plus actif pour la production de formaldéhyde que le CO₂ et ce dans le milieu perchlorate. En milieu sulfate, l'influence de la molécule de départ est inexistante; probablement dû au fait que le HCHO se forme à potentiel faiblement négatif où les sulfates sont encore adsorbés à la surface du catalyseur. Cela a pour effet de limiter les sites d'adsorption et de réaction du CO/CO₂. La production de l'alcool est dépendante de la présence d'anions adsorbés qui limitent la production de cette molécule. De plus, la réactivité du CO est plus grande que le CO₂. Le cas du méthane est différent des autres molécules (HCHO, ROH et C₂H₄). En absence d'anions adsorbés, le CO est plus actif que le CO₂. Par contre, lorsque des anions sulfates sont adsorbés, c'est le CO₂ que devient plus actif pour la formation de CH₄ comparativement au CO, cela est peut être dû à des sites d'adsorption différents pour le CO₂ et le CO.

3.3.2 Influence du potentiel imposé pour la réduction du CO/CO₂ sur le platine

Les cinq prochaines figures (figure 25 à figure 29) montrent l'influence du potentiel imposé en mode potentiostatique sur la réaction de réduction du CO et du CO₂. Cela permet de vérifier si l'allure de la courbe dans la zone cinétique est influencée par le potentiel et si la production de molécules dans la zone d'état stationnaire est dépendante du potentiel. Ces mesures peuvent permettre de déterminer si le mécanisme réactionnel est dépendant du potentiel dans la gamme de potentiel où la réaction de dégagement d'hydrogène est présente. Les potentiels choisis sont -130 mV, où la réduction de l'eau n'est pas encore possible ainsi que -330 mV, -630 mV et -830 mV vs Ag/AgCl où la production d'hydrogène et la réduction du CO₂ sont tous les deux possibles. Les potentiels plus négatifs n'ont pas été investigués, car la production de bulle de gaz sur la surface de la membrane devient trop importante.

La figure 25 montre l'évolution des produits de réduction du CO₂, en présence de sulfate, suite à des sauts à divers potentiels. Comme attendu, on observe une augmentation de la

production à l'état stationnaire des divers produits lorsque le potentiel appliqué devient de plus en plus négatif. Pour toutes les molécules, il n'y a aucune production de molécules à -130 mV, un potentiel qui est plus positif que celui du dégagement d'hydrogène (-230 mV) dans ce milieu. Dans le cas du formaldéhyde, on remarque que la diminution du signal, après environ 25 secondes, ne se produit qu'à -830 mV; avant ce potentiel, on observe un plateau mais pas de diminution. On peut aussi remarquer que pour la production de méthane, d'éthène et d'alcool, la zone cinétique n'est pas la même au début de la région de dégagement de H_2 , à -330 mV, que pour les potentiels plus négatifs, -630 et -830 mV. Dans le cas du formaldéhyde, on n'observe pas cet effet.

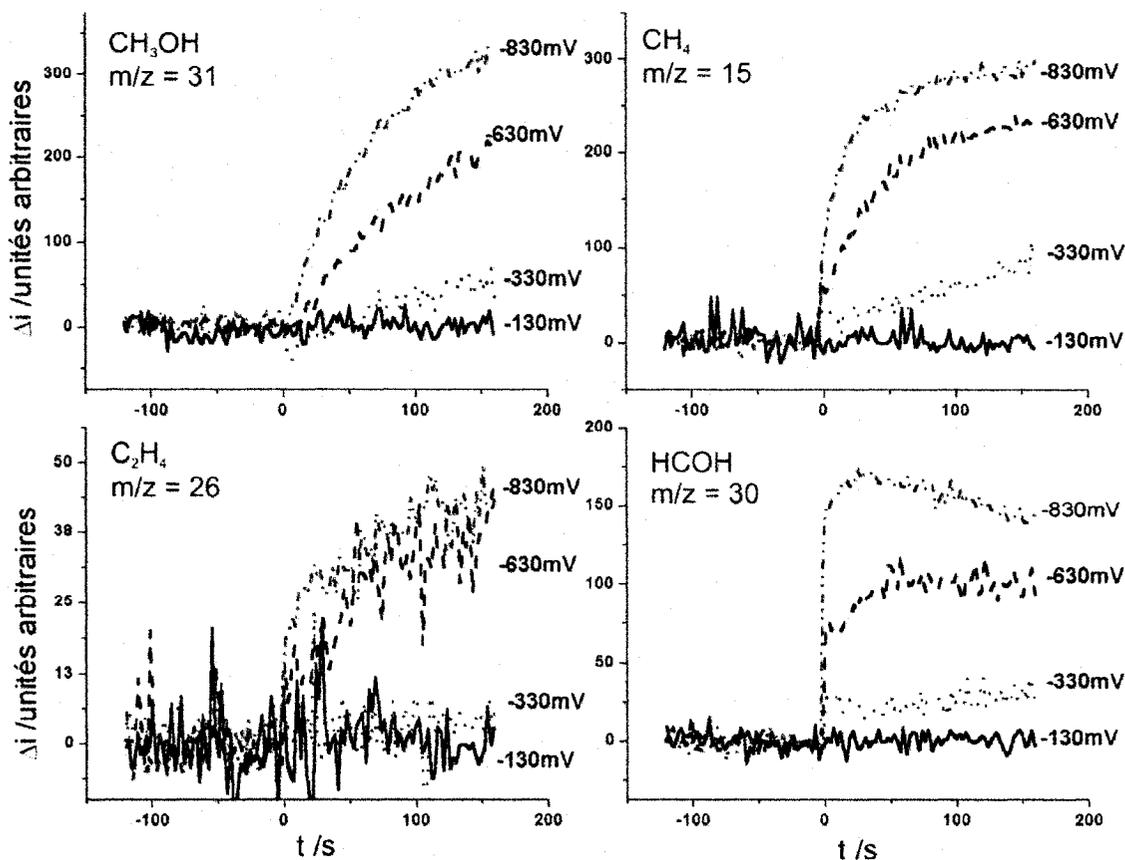


Figure 25. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO_2 dans H_2SO_4 0,25M sur le platine membranaire lors d'un saut de potentiel de -30 mV à la valeur finale indiquée sur le graphique.

La figure 26 présente la réduction du CO dans l'acide sulfurique après des sauts à divers potentiels de plus en plus négatifs. Comme dans le cas du CO₂, on observe une croissance de la production à l'état stationnaire selon le potentiel final. Dans ce cas, cette augmentation est plus proportionnelle au potentiel que pour le CO₂ et ce pour chacune des molécules analysées. Pour la formation de formaldéhyde, on observe un plateau à tous les sauts de potentiel et une légère diminution à -830 mV. Pour la production de l'alcool, la zone cinétique présente un léger changement entre -630 et -830 mV. Par contre, la zone d'état stationnaire montre une influence importante du potentiel final. Pour les autres molécules, la valeur du potentiel final n'a pas d'effet sur la zone cinétique (la section A de la Figure 18).

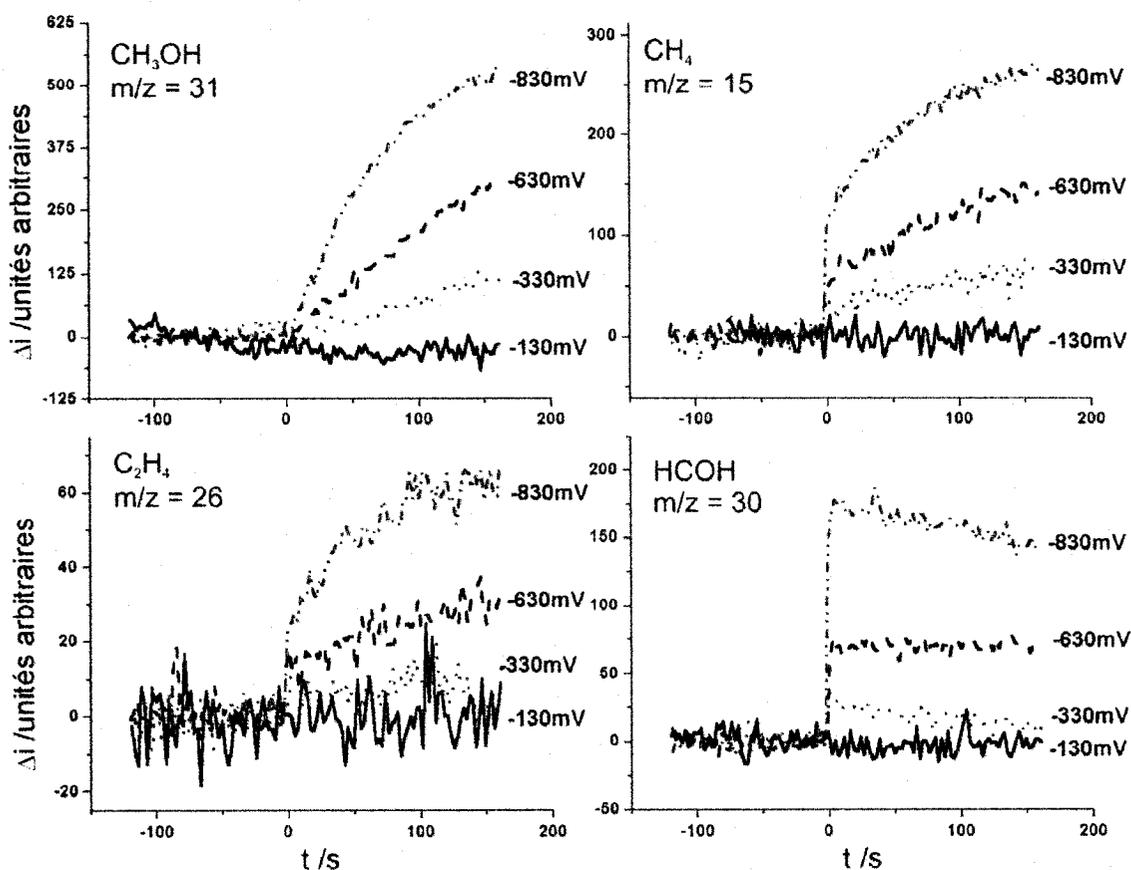


Figure 26. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO dans H₂SO₄ 0,25 M sur le platine membranaire lors d'un saut de potentiel de -30 mV à la valeur finale indiquée sur le graphique.

La réduction électrochimique du CO_2 à divers potentiel en absence d'anions spécifiquement adsorbé est montrée à la figure 27. Dans le cas du formaldéhyde ($m/z=30$) on observe un plateau à tous les potentiel et ce sans diminution notable du signal. Pour les autres molécules, l'augmentation du signal semble directement proportionnelle au potentiel

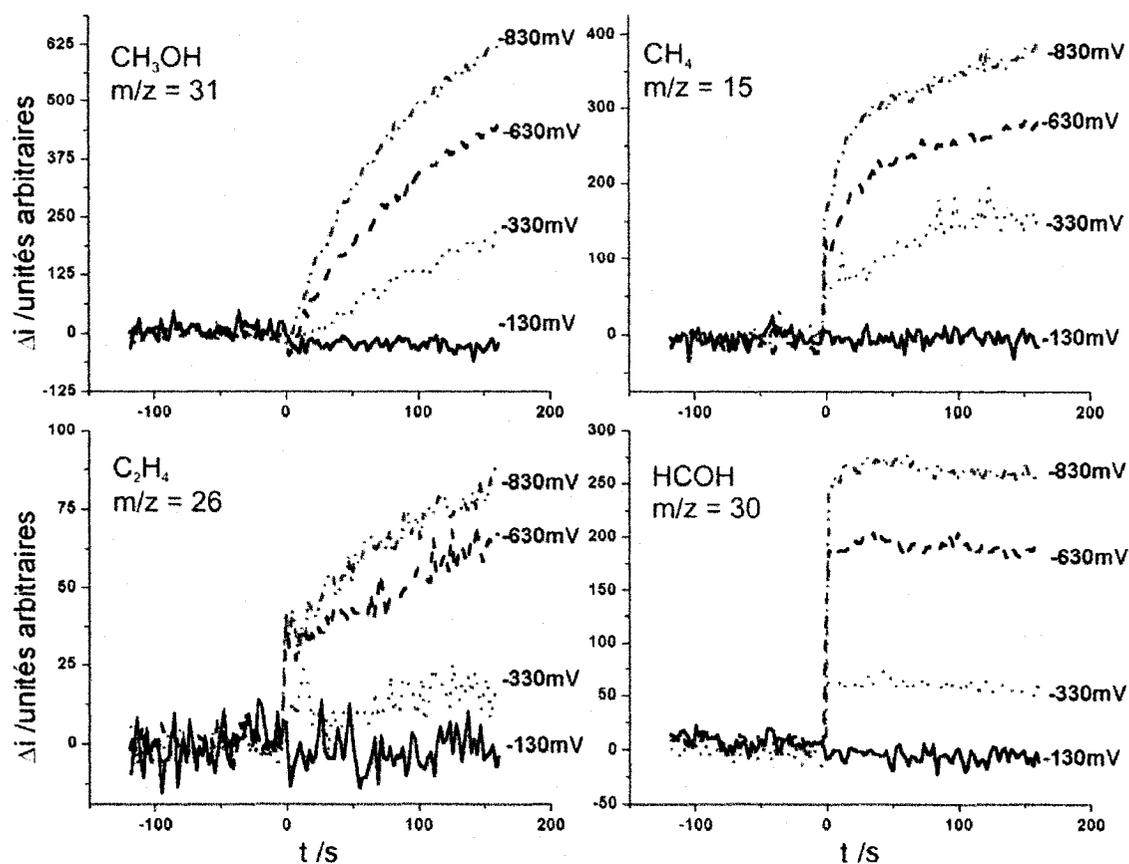


Figure 27. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO_2 dans HClO_4 0,5 M sur le platine membranaire lors d'un saut de potentiel de -30 mV à la valeur finale indiquée sur le graphique.

La réduction électrochimique du CO à divers potentiels en absence d'anions spécifiquement adsorbés est montrée à la figure 28. Dans le cas du CO en milieu perchlorate, on observe sensiblement la même chose que pour le CO_2 , soit que le signal de masse pour les divers ions mesurés augmente lorsque le potentiel est plus négatif. Dans le cas du formaldéhyde ($m/z=30$), pour les potentiels les plus négatifs, -630 mV et

-830 mV, on commence à observer une diminution du signal. Comme précédemment, la zone cinétique de l'alcool est dépendante du potentiel imposé.

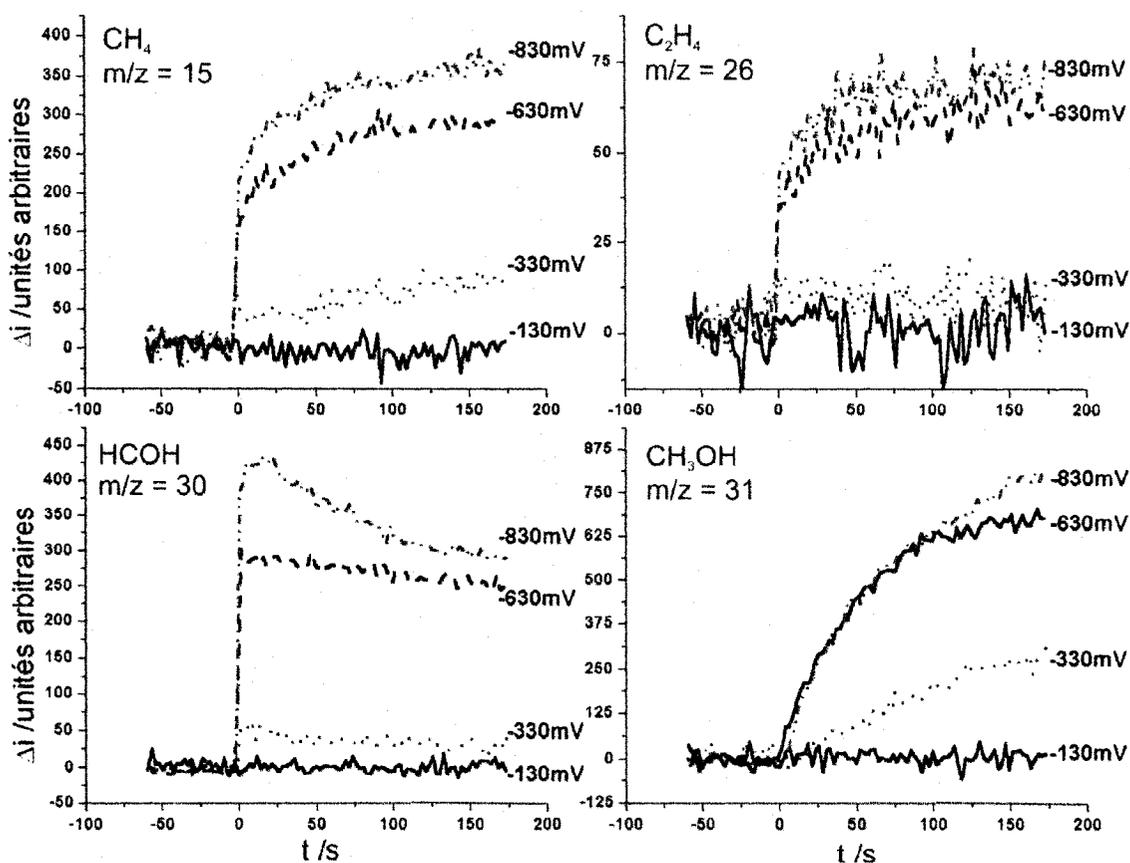


Figure 28. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO dans HClO_4 sur le platine membranaire lors d'un saut de potentiel de -30 mV à la valeur finale indiquée sur le graphique.

La figure 29 présente les courants de masse (I_{MS}) en fonction du potentiel imposé pour la réduction électrochimique du CO_2 et du CO dans l'acide perchlorique et sulfurique. Chaque courant de masse de ce graphique est la valeur moyenne prise entre 98 et 102 secondes lors du saut de potentiel effectué au potentiel indiqué sur l'axe des x et corrigé par rapport au signal de base. Le potentiel initial est choisi dans la zone d'adsorption de l'hydrogène à -30 mV vs Ag/AgCl; où la réaction de réduction du CO_2 en CO n'est pas possible et que les anions sulfates sont adsorbés sur la surface du platine. Les résultats montrent une influence de l'anion ainsi que de la molécule initiale à réduire. Dans tous les cas, le milieu perchlorate favorise le taux de production des produits. Pour la

réduction du CO_2 , on observe pour la production de méthanol et de méthane en milieu sulfurique et perchlorique ainsi que pour le formaldéhyde et l'éthène en milieu sulfurique, la présence d'un plateau à potentiel très négatif comme si la réaction était limitée par un autre processus, possiblement le dégagement d'hydrogène.

La formation de méthane à partir du CO_2 commence vers -300 mV en présence de sulfate et vers -220 mV en milieu perchlorate. L'évolution du signal en fonction du potentiel se comporte ensuite de la même façon et forme un plateau vers -800 mV. En milieu perchlorate, le signal est toujours un peu plus élevé. Pour la même réaction à partir du CO, la réaction est amorcée vers -200 mV dans la zone H_{UPD} et semble indépendante de l'électrolyte à un potentiel supérieur à -400 mV. Le signal du méthane est plus élevé en milieu perchlorate à potentiel inférieur à -400 mV. La formation de formaldéhyde à partir du CO_2 commence vers -180 mV en présence de sulfate et suit une augmentation logarithmique en fonction du potentiel. En présence de perchlorate, le signal est visible à partir de -200 mV et son augmentation est brusque jusqu'à -400 mV puis devient linéaire avec une pente plus faible à partir de -600 mV. On n'observe pas de plateau pour ce milieu. Dans le cas de la réduction du CO, la formation de formaldéhyde en milieu sulfate commence vers -300 mV et augmente linéairement et commence à plafonner à partir de -900 mV. En milieu perchlorate, la production de HCHO commence vers -230 mV et augmente linéairement sans atteindre de plateau même à -1 V. De plus, le signal est plus intense qu'en milieu sulfate. Pour la formation de l'éthène à partir du CO_2 , l'influence de l'anion se fait sentir seulement à potentiel plus négatif que -500 mV. Dans les deux électrolytes, on peut estimer que la production d'éthène commence vers -200 mV. Par contre, en présence de sulfate, on atteint un plateau à partir de -600 mV alors que dans le cas des perchlorates l'augmentation reste linéaire sur toute la gamme de potentiel étudié.

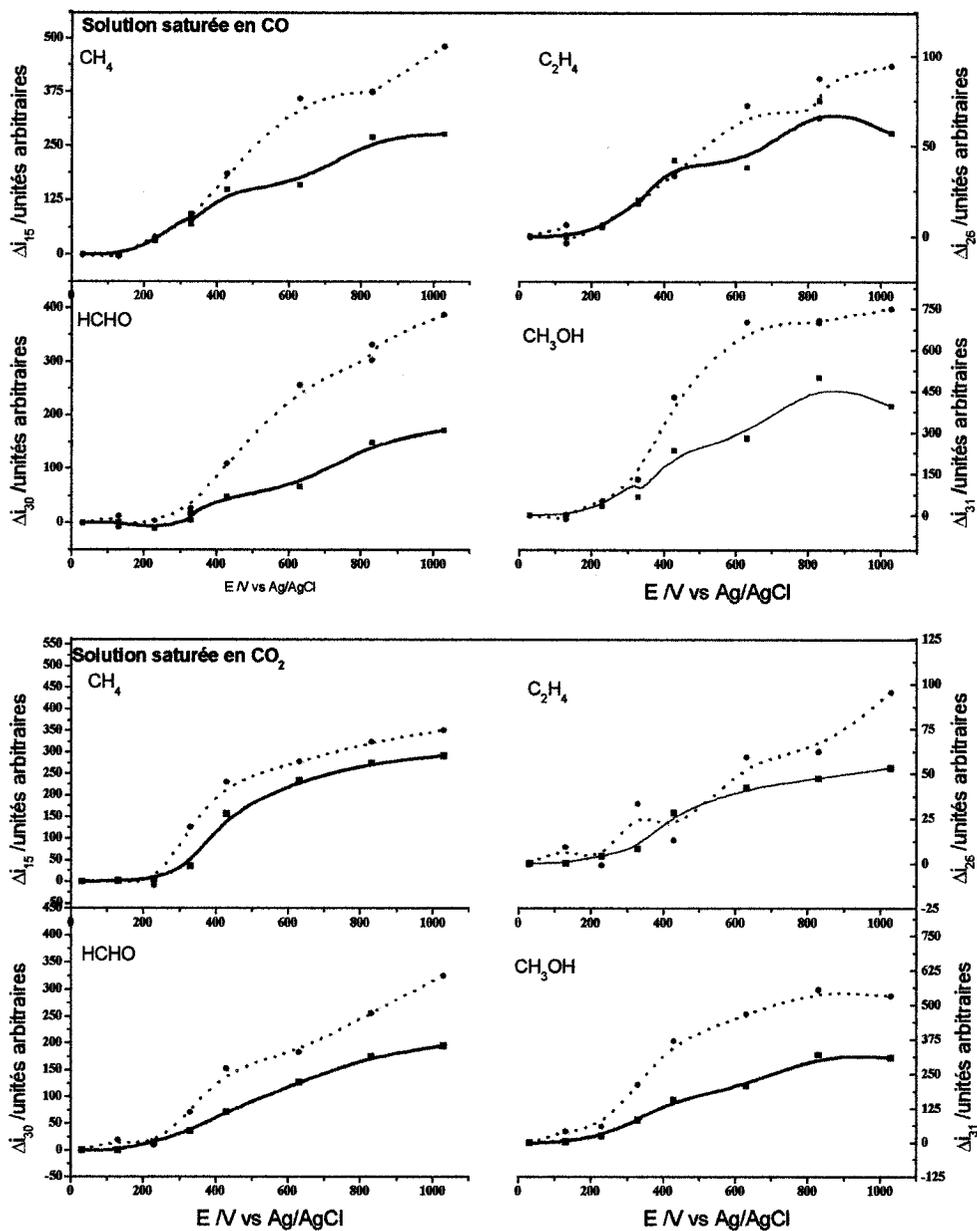


Figure 29. Évolution du courant de masse vs le potentiel pour la réduction électrochimique du CO et du CO₂ dans (H₂SO₄ —) et (HClO₄) sur une électrode membranaire de platine polycristallin. Le saut de potentiel se fait de -30 mV à la valeur finale indiquée.

La réduction du CO quant à elle commence vers -200 mV et est pratiquement indépendante de la nature de l'électrolyte pour des potentiels supérieurs à -450 mV. Pour les potentiels plus négatifs, la corrélation entre le signal de la masse 26 et le potentiel reste linéaire dans les deux électrolytes mais est plus grande dans le cas des perchlorates que des sulfates. La production d'alcools à partir du CO₂ est très dépendante de l'anion. En effet, en présence de sulfate, la réaction débute vers -250 mV alors qu'en milieu perchlorate elle débute vers -150 mV. Dans les deux électrolytes, la production de cette molécule plafonne à des potentiels plus négatifs que -800 mV. Par contre, la production en absence de sulfate est plus élevée qu'en présence de sulfate. Pour la réaction à partir du CO, le potentiel où la production d'alcools commence est indépendant de l'électrolyte et se situe vers -180 mV. En présence de sulfate, cette production est faible et augmente linéairement selon le potentiel, un semblant de plateau est obtenu à partir de -800 mV. Dans le cas des perchlorates, l'augmentation du signal est rapide entre -300 et -600 mV puis plafonne aux potentiels plus négatifs que -600 mV.

3.3.3 Analyse de la réaction de réduction du CO₂ et du CO sur le platine

Il existe peu d'expériences portant sur la réduction du CO₂ et du CO dans des gammes de potentiel inférieur au dégagement d'hydrogène, la plupart de ces mesures sont réalisées en milieu neutre (carbonate) et ne favorisent que la production d'hydrogène (23) tandis qu'à haute pression il y a formation de 50 % de HCOOH (36). La plupart des études en milieu acide sont effectuées dans la zone d'adsorption d'hydrogène et conduisent à la formation de CO fortement adsorbé à la surface du platine. Il n'existe qu'une seule étude portant sur cette réduction en milieu acide perchlorique à potentiel inférieur au dégagement d'hydrogène (44). Dans cette étude, les auteurs ont démontré la formation de méthane, de formaldéhyde, d'acide formique et de méthanol. Ils ont aussi prouvé par l'analyse des produits de réduction du CO que cette espèce est bien l'intermédiaire de la réduction du CO₂. Ils ont observé, par saut de potentiel à -1,2 V vs Ag/AgCl, que le signal du formaldéhyde subissait une décroissance dans les 20 premières secondes après le saut puis devenait stable. Pour la production de méthanol, ils observent dans les

mêmes conditions une croissance constante du signal. Ils ont supposé que ces réactions passaient par différents intermédiaires.

Pour l'analyse de la réduction du CO_2 sur le platine en présence d'anions (bi)sulfate, il faut tout d'abord comprendre l'adsorption du HSO_4^- sur le platine. L'anion sulfate s'adsorbe sur le platine à partir de -120 mV vs Ag/AgCl KCl 1M (9). Ainsi, à notre potentiel initial, nous sommes dans une situation où les sulfates peuvent bloquer la surface pour l'adsorption du CO_2 mais non de l'hydrogène atomique, il est à noter que l'adsorption du CO_2 est considérée faible. D'après une autre étude en FTIR sur l'adsorption des sulfates, il a été démontré que les anions sulfates adsorbent selon une géométrie à trois plis, donc sur trois atomes de platine (104).

Comme on peut le visualiser sur ce schéma (figure 30), les anions sulfates limitent certaines zones pour l'adsorption et la réaction du CO_2 . Cela explique la diminution des rendements lorsque les sulfates sont présents initialement en solution. Lors de la désorption des sulfates à -120 mV, le CO_2 est déjà adsorbé sous forme de CO_2 réduit (CO ou HCOO^-), ce site de réaction est donc déjà utilisé. Comme nous procédons par saut de potentiel, le site redevient vacant après l'hydrogénation, il peut donc se créer un genre de site préférentiel pour le CO_2 dont la région sur la surface du platine fut balisée par l'adsorption au premier potentiel des sulfates. Cet effet devenant moins visible à plus long temps d'électrolyse, dans notre cas, le temps d'électrolyse étant court, soit de 3 minutes.

Pour la production de méthane à partir du CO_2 dont l'adsorption est faible sur le platine, ces zones sont intéressantes, car elles isolent les uns des autres les radicaux $\text{CH}_{2\text{ads}}$ formés. Ainsi, la réaction avec deux hydrogènes atomiques est favorisée permettant la formation de CH_4 . Pour la réduction du CO , la production de méthane est plus faible que pour le CO_2 en présence de sulfate. On pourrait expliquer ce résultat par le fait que le CO étant très fortement adsorbé sur le platine, il peut déplacer une fraction des anions sulfates adsorbés modifiant ainsi la structure interfaciale des anions et des zones de réaction (cela est possible puisqu'une couche de CO adsorbée en milieu sulfate

correspond à 90 % d'une monocouche complète, les molécules de CO sont alors directement sur la surface ayant déplacées les sulfates)

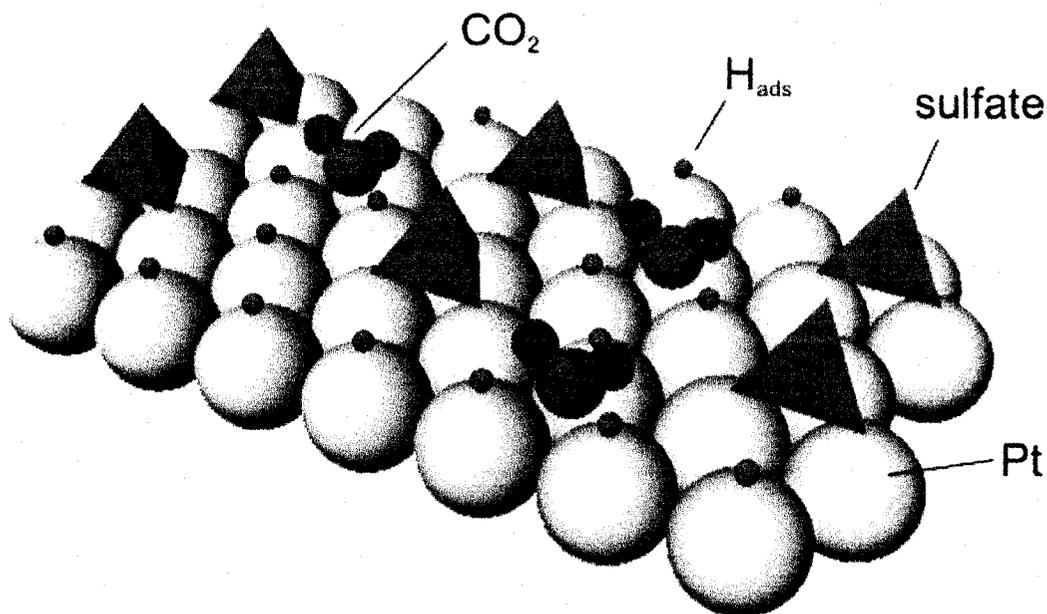
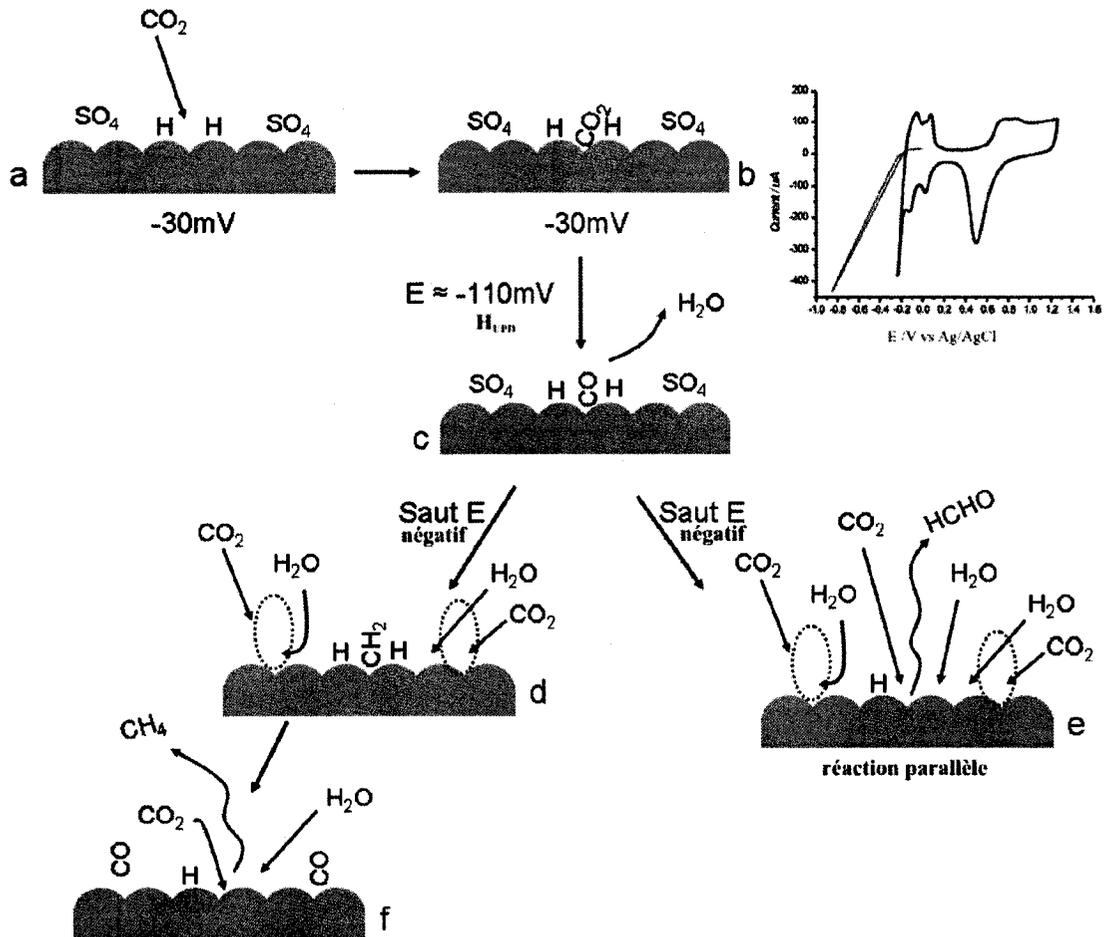


Figure 30. Schéma de l'adsorption du CO₂ sur le platine en présence de sulfate adsorbé. Sont représentés, la surface de Pt (grosse sphères), le CO₂ pontant sur trois atomes de Pt, les anions sulfates (pyramide triangulaire) et l'hydrogène atomique (petites boules). (104)

La figure 31 présente les premières étapes de la réduction du CO₂ en présence de sulfates adsorbés à la surface du catalyseur. On y remarque que les sulfates et le CO₂ s'adsorbent entre 2 atomes de platine (dans une vue 2D) alors que l'hydrogène adsorbé est situé sur un atome de platine. À l'étape (a), au potentiel initial, le CO₂ peut s'adsorber à la surface sans déplacer les sulfates adsorbés, on observe l'adsorption à l'étape (b). Au début du saut, soit à un potentiel vers -110 mV, le CO₂ peut se réduire en CO_{ads}, les sulfates étant encore adsorbés (c). Le potentiel est alors déplacé dans la zone de dégagement de H₂, les sulfates sont désorbés et le mécanisme de réduction peut prendre 2 voies différentes; la formation de formaldéhyde en (e) ou la formation de radical CH₂ en (d). Dans le cas du formaldéhyde, cette molécule quitte la surface et laisse la place à l'adsorption d'une autre

molécule de CO_2 . Les sites laissés libres par le départ des sulfates sont alors disponibles pour l'adsorption/réduction du CO_2 . Par contre, il peut y avoir un délai de réactivité entre le site qui fut occupé par le HCHO et les sites précédemment occupés par les sulfates. Pour l'intermédiaire CH_2_{ads} , celui-ci peut réagir avec des hydrogènes atomiques comme en f ou avec un autre CH_2_{ads} pour former l'éthène (non montré); la probabilité de former le CH_4 étant plus grande que pour le C_2H_4 . Les sites d'adsorption des sulfates sont disponibles et se comportent comme en (e).



Nous avons étudié la réduction électrochimique du CO_2 et du CO sur le Pt, un matériau favorisant la formation de H_2 , en milieu acide. Après avoir montré que l'effet de l'adsorption des anions pouvait influencer l'interface et la réactivité du catalyseur, nous avons décidé d'investiguer si la surface d'un métal réputé très actif pour la réduction du CO_2 , le Cu, pouvait être modifiée par la présence d'anions spécifiquement adsorbés et si le mécanisme de la réaction y était aussi influencé.

3.4 Réduction électrochimique du CO_2 et du CO sur le cuivre polycristallin en milieu acide

Le cuivre étant un bon catalyseur pour la réduction électrochimique du CO_2 en milieu neutre, nous avons investigué la réaction de réduction du CO_2 en milieu acide; lorsque la présence de proton peut influencer cette réaction.

La figure 32 montre la courbe courant-potential des électrodes de cuivre membranaire en absence et en présence de CO_2 . On peut y voir l'oxydation du cuivre vers -50 mV et le pic de réduction de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ qui est présent jusqu'à -250 mV. Le dégagement d'hydrogène commence vers -600 mV en absence de CO_2 et vers -700 mV avec le CO_2 en milieu acide sulfurique. Dans le cas de l'acide perchlorique sous argon, le dégagement d'hydrogène se produit vers -500 mV et en présence de CO_2 vers -700 mV. Le potentiel initial pour les mesures par saut de potentiel est situé à -400 mV dans la zone de double couche.

Dans toutes les expériences, le potentiel final est suffisamment négatif pour que le catalyseur de cuivre ait l'énergie nécessaire pour produire la réduction électrochimique du CO_2 et du CO . Le potentiel appliqué est passé rapidement de la région de la double couche à un potentiel plus négatif où le transfert d'électrons pour la réduction de l'eau et pour la réaction du CO/CO_2 soit possible. Des figures de saut de potentiel, on peut tirer deux informations importantes, soit l'intensité des courants de masse (qui donnent une idée relative de la concentration) et la forme de la courbe de production des molécules

pendant le temps d'analyse (donne une idée de la vitesse de la réaction) avant d'atteindre l'état stationnaire.

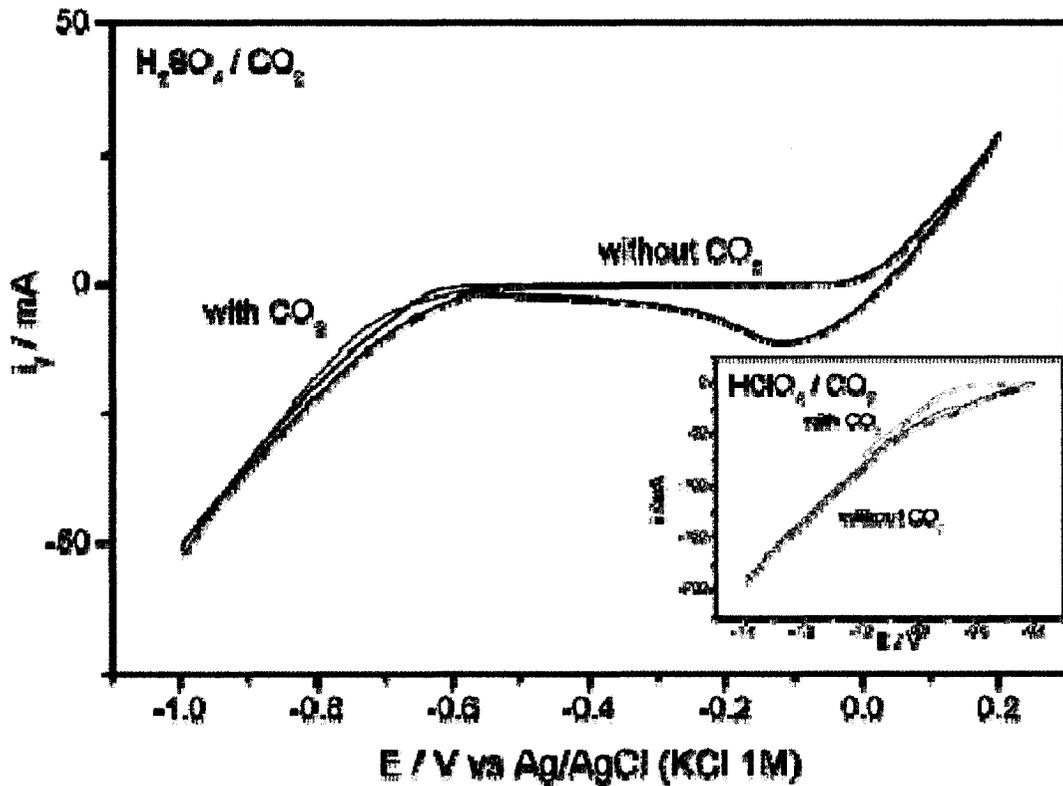


Figure 32. Voltammétrie cyclique de la membrane de cuivre en milieu H_2SO_4 0,25 M et HClO_4 0,5M avec et sans CO_2 , 50 mV s^{-1}

3.4.1 Effet de l'adsorption des anions lors de la réduction du CO_2 et du CO sur le cuivre

Les figure 33 à figure 37 montrent l'effet de l'électrolyte utilisé (H_2SO_4 ou HClO_4) sur la réduction électrochimique du CO_2 et de l'intermédiaire de réaction, le CO . Pour faciliter les comparaisons, les graphiques sont tous par rapport à un seul saut de potentiel: $E_{\text{initial}} = -0,4 \text{ V}$ et $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$ vs Ag/AgCl .

La figure 33 montre l'influence des anions sur la réduction électrochimique à $-1,2$ V du CO_2 sur le cuivre polycristallin. De façon générale, la réduction du CO_2 en absence d'anion adsorbé (HClO_4), produit plus de molécules d'éthylène et de formaldéhyde. Pour la formation des alcools et du méthane qui sont des mécanismes en plusieurs étapes, la concentration de molécules formées est plus grande lorsque des anions sont adsorbés ((bi)-sulfate) sur la surface au potentiel initial. Le signal du méthane présente une vitesse de formation rapide dans les deux électrolytes mais les anions sulfates ont un effet synergétique sur le taux de production à des temps plus long comparativement aux ions perchlorates. Pour l'éthène, la vitesse de réaction est assez rapide mais la quantité produite dans la région d'état stationnaire est plus faible en présence de SO_4^{2-} que de ClO_4^- . La cinétique de production du formaldéhyde est assez rapide dans les deux électrolytes. Par contre, le taux à l'état stationnaire est considérablement plus élevé en présence de ClO_4^- que de SO_4^{2-} et un plateau est atteint après les 25 premières secondes. Pour la production des alcools, la cinétique est légèrement plus élevée en milieu sulfurique que perchlorique bien que la région d'état stationnaire ne soit pas atteinte dans les deux milieux même après 200 secondes. La variation du signal pour le méthanol ou l'éthanol (ion 31), molécules polaires de masse relativement élevée, peut être influencée par la diffusion des molécules dans la membrane. Cette allure de courbe est comparable à celles observées lors d'études de perméation (105, 106, 107).

La figure 34 illustre le profil de concentration relative des molécules organiques produites (CH_4 , C_2H_4 , HCHO and ROH) lors de la réduction électrochimique du CO après un saut de potentiel négatif, à $-1,2$ V sur le cuivre polycristallin. Dans le cas du CO , qui est un intermédiaire de réaction connu du CO_2 , l'effet de l'adsorption des anions est marqué pour la formation de l'éthène et du formaldéhyde. Ces deux molécules sont produites en plus grande quantité en absence d'adsorption spécifique. Pour la production de l'éthène, la vitesse de réaction est plus lente en présence de sulfate que de perchlorate; de plus, les anions ClO_4^- augmentent le taux de production de l'ion $m/z=26$ à plus long temps d'analyse. Le formaldéhyde montre une cinétique de réaction rapide dans les deux électrolytes, mais en présence de sulfate, un plateau est atteint après un temps très court.

Par contre, la quantité détectée est beaucoup plus faible qu'en présence de perchlorate. La production de méthane dans les deux électrolytes démontre la cinétique de réaction la plus rapide que l'on peut observer dans nos conditions. La production du méthane est aussi légèrement favorisée en absence d'adsorption spécifique des anions. Dans le cas de la production d'alcool ($m/z=31$), la spécificité de l'anion n'est pas démontrée.

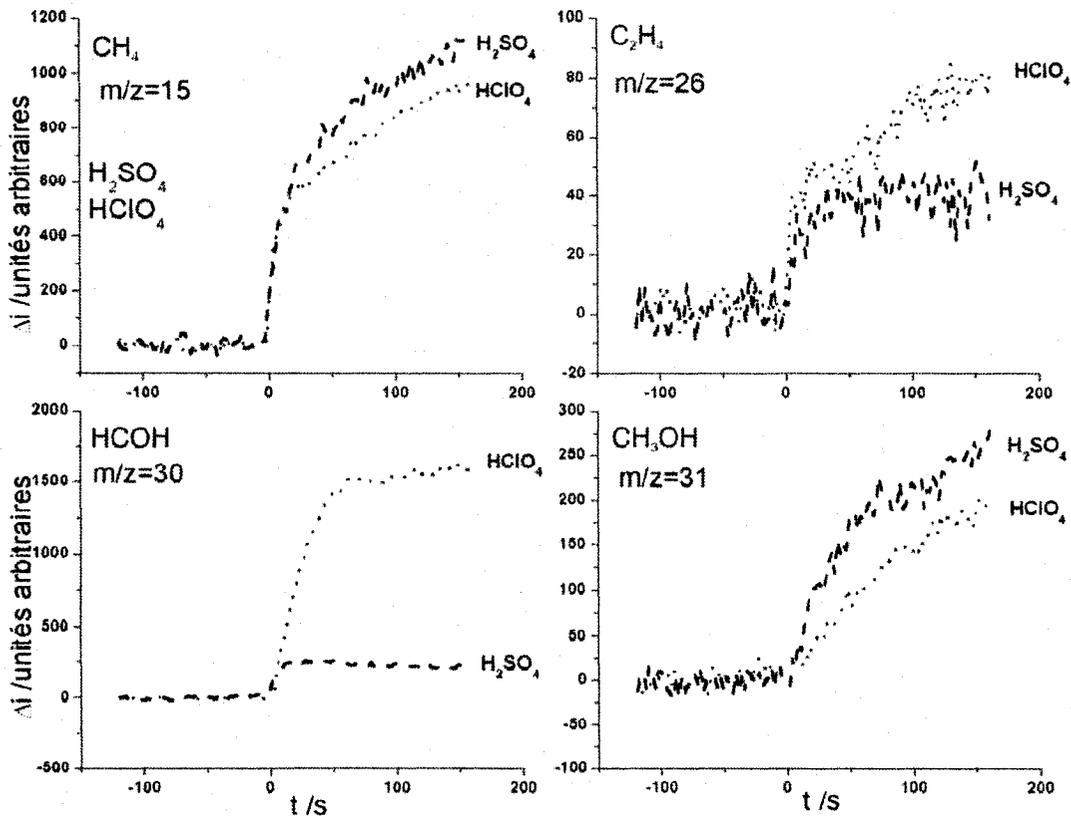


Figure 33. Influence de l'électrolyte support (anions ClO_4^- 0,5 M (•••) et HSO_4^- 0,25 M (---)) sur la réduction du CO_2 sur le cuivre membranaire suite à un saut de potentiel de -400 mV à -1200 mV.

La figure 35 permet de comparer la réduction du CO_2 et celle d'un intermédiaire le CO en présence d'un anion adsorbé à la surface du cuivre. Dans le cas du CO_2 comme réactif de départ, seule la production de formaldéhyde démontre une influence notable, cette activité étant plus importante que pour le CO. Pour la formation du méthane, la présence de l'intermédiaire CO, au potentiel initial, semble limiter un peu cette réaction par

rapport à la réduction directe du CO_2 . Pour les deux autres molécules analysées, éthène et alcool, il n'y a pas d'effet marqué du réactif de départ en milieu acide sulfurique.

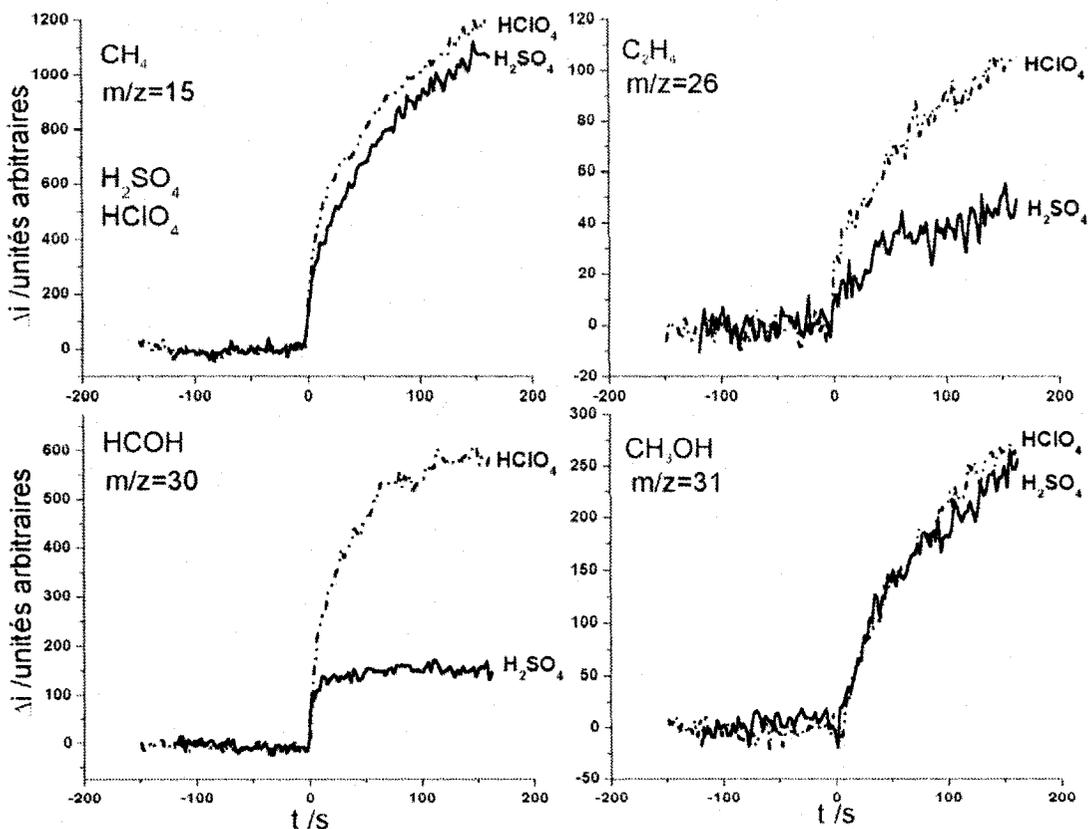


Figure 34. Influence de l'électrolyte support (anions ClO_4^- 0,5 M (---) et HSO_4^- 0,25 M (—)) sur la réduction du CO sur le cuivre membranaire suite à un saut de potentiel de -400 mV à -1200 mV.

Dans la figure 36, on voit l'influence de l'intermédiaire adsorbé, le CO, lors de la réduction électrochimique du CO_2 dans un électrolyte qui n'interagit pas avec la surface du catalyseur. Dans ce cas, on peut remarquer encore une fois que la réaction avec le CO_2 favorise la formation de formaldéhyde comparativement à la réaction du CO. La production de méthane est légèrement favorisée par la présence de CO et défavorisée par l'adsorption du CO_2 . Pour la production de l'éthène et des alcools, l'adsorption de CO favorise légèrement la formation de ces molécules.

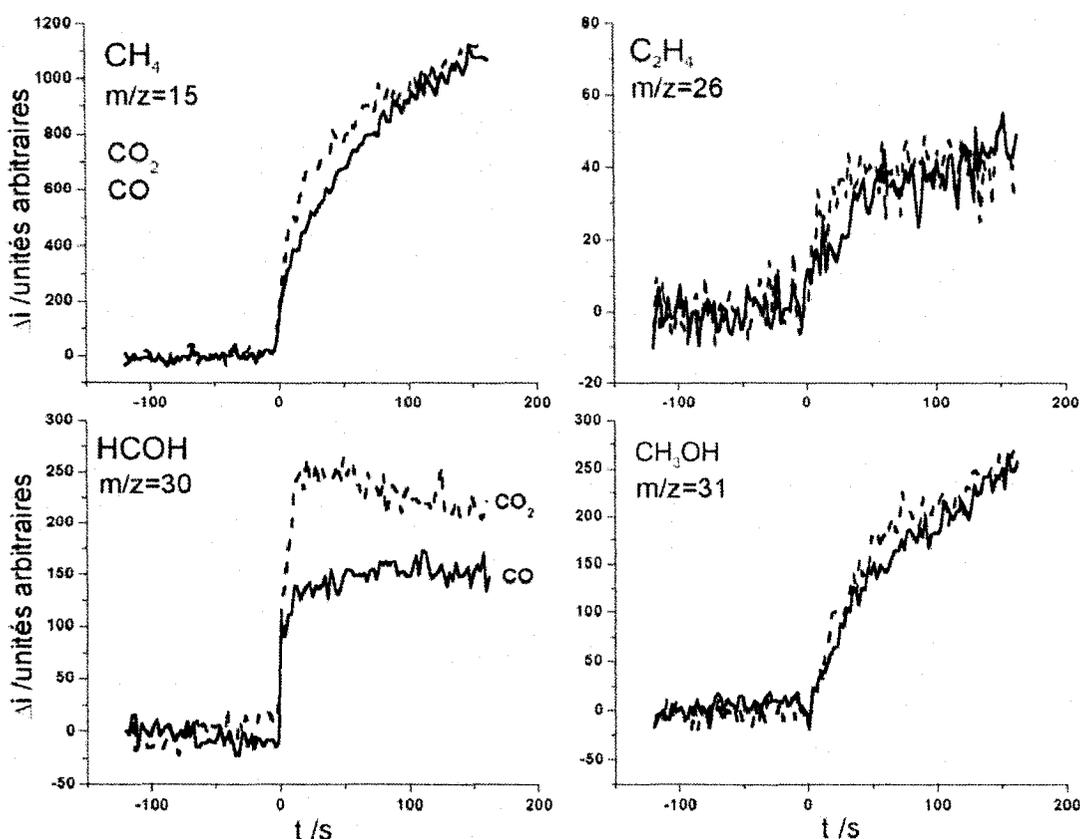


Figure 35. Influence de la nature du réactif de départ, CO (—) et CO₂ (---), dans un électrolyte fortement adsorbé (H₂SO₄ 0,25 M) sur le cuivre membranaire suite à un saut de potentiel de -400 mV à -1200 mV.

La figure 37 est un sommaire des graphiques 33 à 36. Cette figure permet de montrer, sur la même échelle, l'influence de chacun des paramètres (les électrolytes et les gaz de départ) sur la formation du méthane, de l'éthène, du formaldéhyde et des alcools. Il est possible à partir de cette figure de qualifier la vitesse de réaction relative des divers produits formés en se basant sur la zone cinétique. Ainsi, on peut supposer que la vitesse de formation du méthane est la plus rapide, suivie de celle du formaldéhyde puis de l'éthène et finalement de l'alcool. D'une manière générale, la nature de l'électrolyte et de la molécule de départ n'a pas d'influence marquée sur la cinétique de production des molécules (à court temps d'analyse « région cinétique » de la figure 18). Cela peut sembler justifiable, car au potentiel du saut (-1,2 V), les anions sont déjà désorbés et le CO₂ réduit en intermédiaire CO. Par contre, les anions et le gaz de départ ont une

influence marquée sur le taux de production à l'état stationnaire du formaldéhyde et de l'éthène. Cette influence est plus faible pour la production d'alcool et négligeable pour la production de méthane.

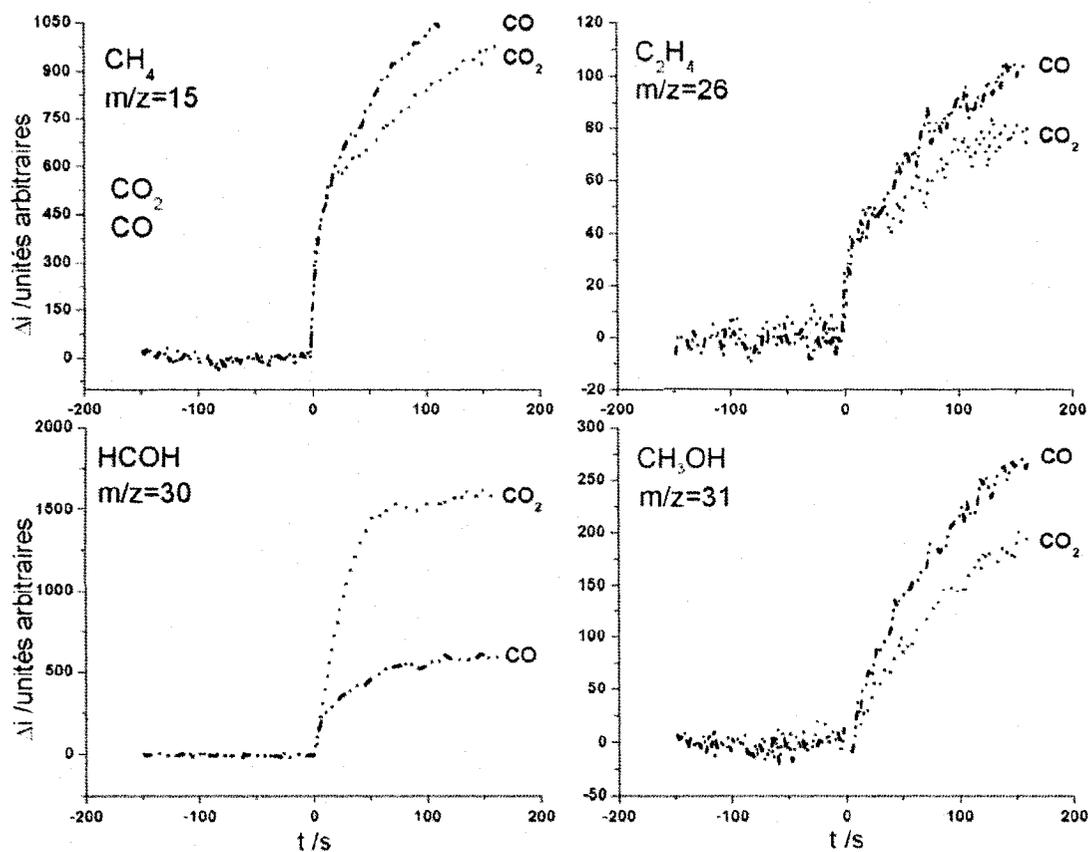


Figure 36. Influence de la nature du réactif de départ, CO (---●---) et CO₂ (....), dans un électrolyte non adsorbé (HClO₄ 0,5M) sur le cuivre membranaire suite à un saut de potentiel de -400 mV à -1200 mV.

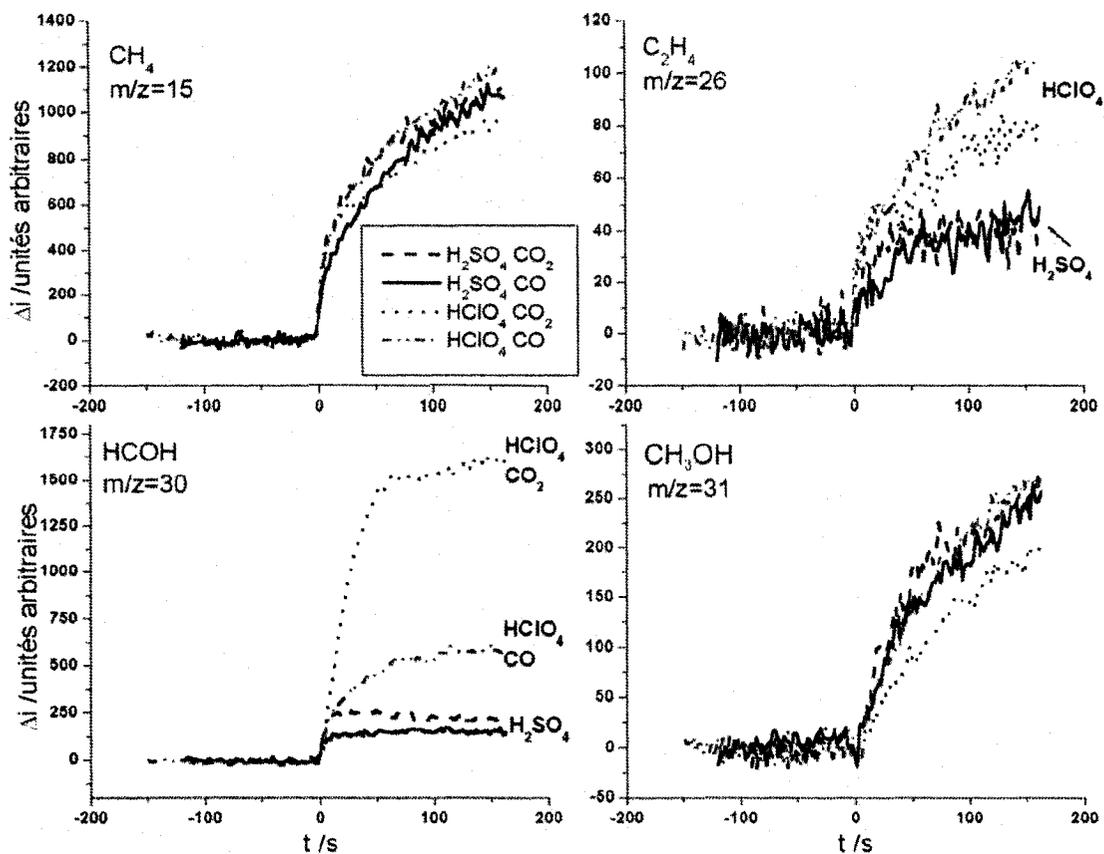


Figure 37. Réduction électrochimique du CO et du CO₂ sur le cuivre membranaire par saut de potentiel, sommaire des deux électrolytes utilisés (H₂SO₄ 0,25 M et HClO₄ 0,5 M). Sont représentés: CO₂/H₂SO₄ (---), CO/H₂SO₄ (—), CO₂/HClO₄ (···) et CO/HClO₄ (-·-·-).

Pour la production du méthane, on ne remarque pas d'influence significative du réactif de départ sur la vitesse de réaction. Par contre, pour la réduction du CO, le milieu perchlorate conduit à un taux de production de CH₄ à l'état stationnaire légèrement plus grand qu'en présence de sulfates. Pour la réduction du CO₂, la production de méthane est légèrement plus importante en présence de sulfate que de perchlorate. La production de formaldéhyde est plus efficace dans l'électrolyte perchlorate que sulfate tant pour le CO₂ que pour le CO. Dans l'acide sulfurique, la réduction du CO₂ est légèrement plus efficace que celle du CO. Cette observation est la même en milieu perchlorate, par contre l'effet est plus marqué. La production d'éthène est elle aussi influencée par la présence d'anions adsorbés (sulfate) qui ont pour effet de diminuer la production de cette molécule

à l'état stationnaire. Avec l'adsorption des sulfates, l'influence du CO ou du CO₂ devient pratiquement inexistante. Par contre, en milieu perchlorate, la réduction du CO est légèrement plus efficace que la réduction du CO₂. Peu importe le matériau de départ, la formation d'éthène est toujours plus grande en absence d'ion adsorbés tel les sulfates. On ne remarque aucune influence du réactif de départ sur le taux de production des alcools en milieu sulfate. En milieu perchlorate, la réduction du CO conduit à la formation d'un peu plus d'alcool que la réduction du CO₂.

3.4.2 Influence du potentiel imposé pour la réduction du CO/CO₂ sur le cuivre

Les cinq prochaines figures (Figure 38 à Figure 42) montrent l'influence du potentiel imposé en mode potentiostatique sur la réaction de réduction du CO et du CO₂. Cela permet de vérifier si l'allure de la courbe dans la zone cinétique est influencée par le potentiel et si la production de molécules dans la zone d'état stationnaire est dépendante du potentiel. Ces mesures permettent de déterminer si le mécanisme réactionnel est dépendant du potentiel dans la gamme de potentiel où la réaction de dégagement d'hydrogène est présente. Les potentiels choisis sont -600 mV, où la réduction de l'eau n'est pas encore possible ainsi que -1,2 V et -2,0 V vs Ag/AgCl où la production d'hydrogène et la réduction du CO₂ sont toutes les deux possibles. Les potentiels plus négatifs n'ont pas été investigués car la production de bulle de gaz sur la surface de la membrane devient trop importante.

La figure 38 montre la formation des produits de réaction de la réduction du CO₂ dans le cas où un anion peut être adsorbé sur l'électrode de cuivre. Au potentiel le moins négatif, -600 mV, on n'observe aucune réaction : du moins c'est ce qu'il semble, ce point sera discuté ultérieurement.

Lorsque le potentiel devient plus négatif, la production de chacune des espèces commence et la concentration à l'état stationnaire augmente avec le potentiel. Dans le cas de la production d'alcool (m/z=31), la cinétique semble changer un peu avec la diminution du potentiel. Ce comportement est différent des autres molécules qui

semblent conserver la même cinétique indépendamment du potentiel. La production de formaldéhyde ($m/z=30$) au potentiel le plus négatif passe par un maximum avant de se stabiliser à l'état stationnaire. Il semble que la production de cette molécule soit très rapide lors du saut de potentiel et que sa production passe par un état hors équilibre avant de revenir à l'état stationnaire.

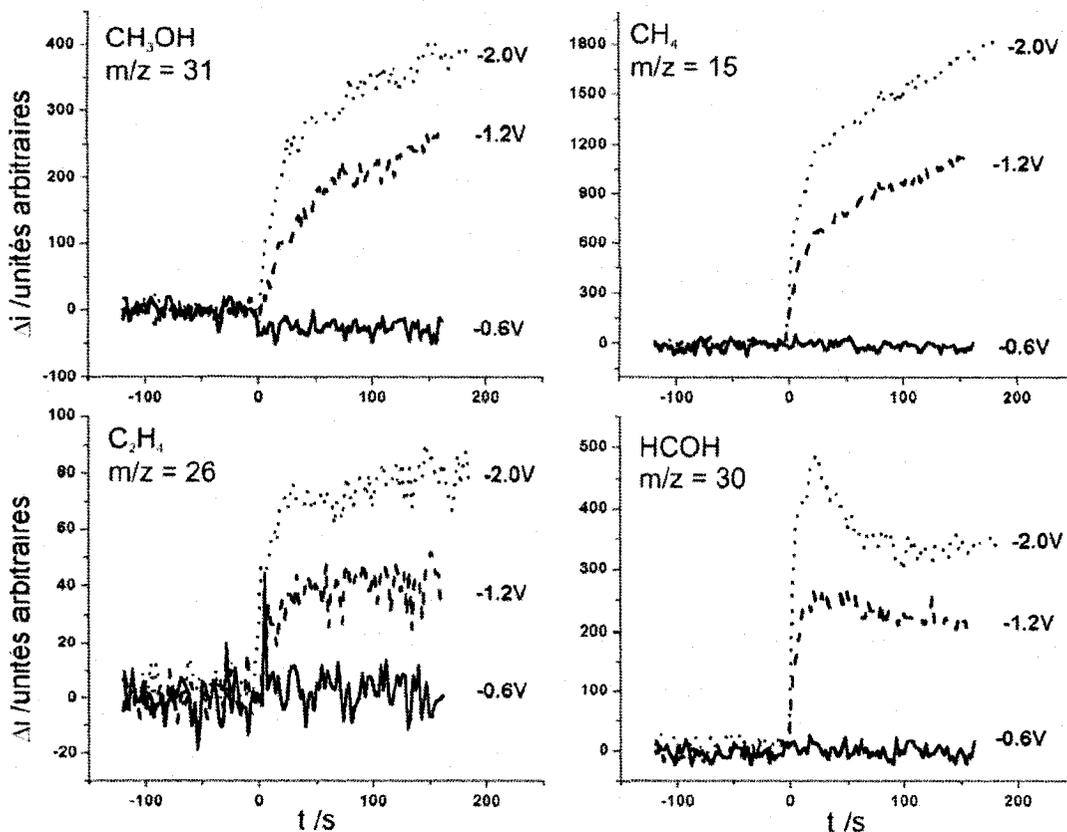


Figure 38. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO_2 dans H_2SO_4 0,25 M sur le cuivre membranaire lors d'un saut de potentiel de -400 mV à la valeur finale.

La figure 39 montre les courbes de génération de produits de la réduction du CO_2 en milieu perchlorique où l'anion n'est pas adsorbé sur la surface métallique. À potentiel faiblement négatif, on voit apparaître un phénomène particulier pour les masses 30 et 31 (formaldéhyde et alcool). En effet, lors du saut de potentiel à -600 mV, on voit une diminution du courant de masse de ces deux molécules. Cette observation se retrouve dans les deux cas où l'acide perchlorique est utilisé avec le cuivre comme électrode. On

pourrait supposer que ce phénomène est dû au déplacement des perchlorates par l'adsorption du CO_2 . Les anions perchlorates ne sont pas spécifiquement adsorbés sur la surface de cuivre, mais sont quand même attirés vers l'électrode par les forces coulombiques à potentiel supérieur au potentiel de charge nulle (pzc), qui est de $-0,78 \text{ V}$ pour le $\text{Cu}(100)$. Il est démontré par FTIR que le potentiel d'adsorption du CO est de $-0,48 \text{ V}$ (109).

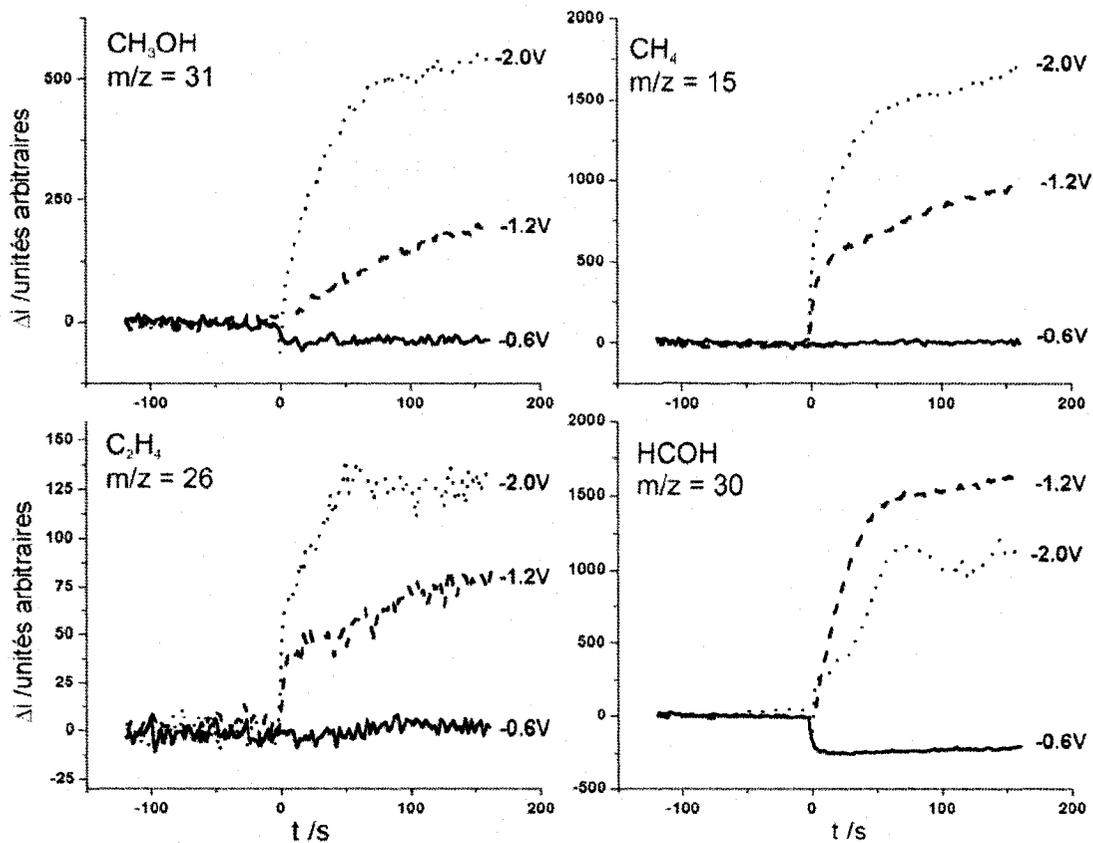


Figure 39. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO_2 dans HClO_4 $0,5 \text{ M}$ sur le cuivre membranaire lors d'un saut de potentiel de -400 mV à la valeur finale.

On peut supposer que celui du CO_2 est légèrement plus positif, cette molécule étant généralement moins fortement adsorbée sur la plupart des métaux que le CO , dû à la délocalisation des électrons sur les deux oxygènes. Comme pour les résultats précédents, on observe une augmentation du courant de masse à l'état stationnaire lorsque le potentiel devient plus négatif, sauf dans le cas du formaldéhyde dont la production diminue à plus

haut potentiel. La cinétique de réaction est la même peu importe le potentiel pour la production de méthane, d'éthylène et de formaldéhyde. Par contre, il semble que la cinétique de formation des alcools ($m/z=31$) soit différente selon le potentiel appliqué après le saut et que cet état stationnaire est plus long à atteindre à potentiel moins négatif.

La figure 40 montre la formation des produits de réaction de la réduction du CO dans le cas où un anion peut être adsorbé sur l'électrode de cuivre. Au potentiel le moins négatif, -600 mV, on n'observe aucune réaction sauf peut-être une légère diminution du signal. Lorsque le potentiel devient plus négatif, la production de chacune des espèces commence et la concentration à l'état stationnaire augmente. Encore une fois, la région cinétique de réaction pour la production de méthane, d'éthène et de formaldéhyde semble indépendante du potentiel tandis que la cinétique de l'alcool semble s'accélérer lorsque le potentiel devient plus négatif.

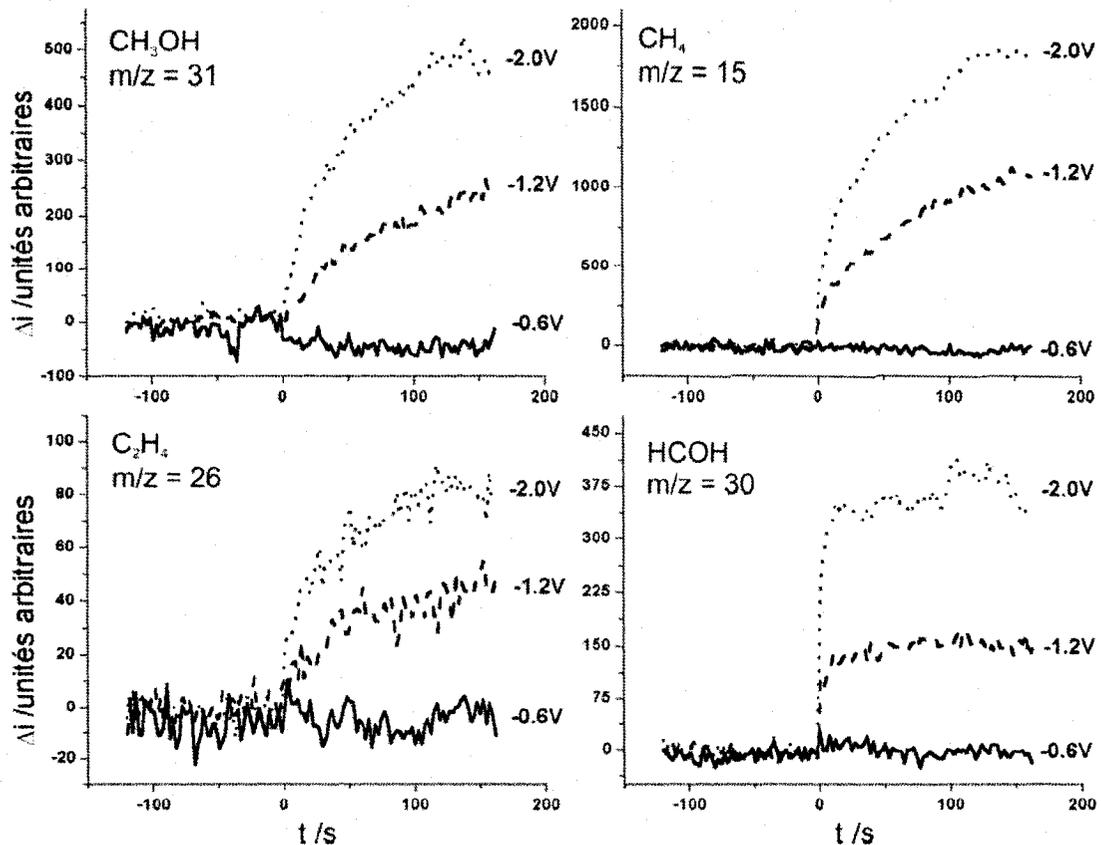


Figure 40. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO dans H_2SO_4 0,25 M sur le cuivre membranaire lors d'un saut de potentiel de -400 mV à la valeur finale.

La figure 41 montre l'effet du saut de potentiel sur la réduction du CO dans l'acide perchlorique. Encore une fois, on observe au potentiel le plus positif une diminution de la production des molécules de formaldéhyde et d'alcool alors que toutes les autres molécules mesurées restent constantes. Comme escomptée, la production de chacune des espèces à l'état stationnaire augmente lorsque le potentiel final devient plus négatif. Pour ce qui est de la région cinétique de formation des divers produits, elle semble être indépendante du potentiel appliqué et ce pour toutes les molécules analysées.

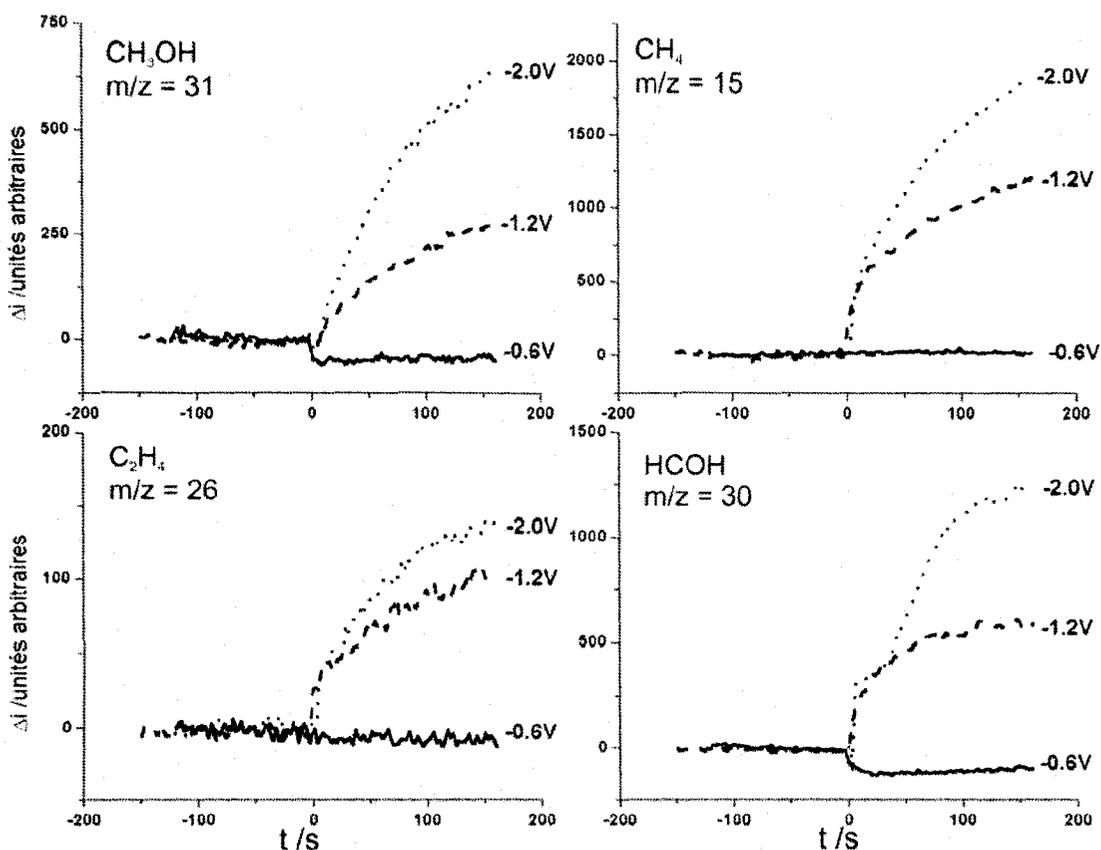


Figure 41. Influence du potentiel final lors de la réduction du CO dans HClO_4 0,5 M sur le cuivre membranaire lors d'un saut de potentiel de -400 mV à la valeur finale.

La figure 42 présente les courants de masse (I_{MS}) en fonction du potentiel imposé pour la réduction électrochimique du CO_2 et du CO dans l'acide perchlorique et sulfurique. Chaque courant de masse de ce graphique est la valeur moyenne prise entre 98 et 102 secondes lors du saut de potentiel effectué au potentiel indiqué sur l'axe des x et corrigé

par rapport au signal de base. Le potentiel initial est choisi dans la zone de double couche à -400 mV vs Ag/AgCl; où il n'y a aucune réaction de réduction possible (H_2 et CO_2/CO), où le cuivre est en protection cathodique et que les anions sulfates sont encore adsorbés sur la surface du cuivre comme rapporté précédemment sur les monocristaux (108). Les résultats montrent une influence de l'anion ainsi que de la molécule initiale à réduire. Dans la plupart des cas, le milieu perchlorate favorise la génération des produits. Pour la réduction du CO_2 , on observe pour presque tous les graphiques la présence d'un plateau à potentiel très négatif comme si la réaction était limitée par un autre processus, soit le dégagement d'hydrogène.

La formation du méthane à partir du CO augmente linéairement en fonction du potentiel et ce, indépendamment de l'électrolyte. Cela suggère un mécanisme direct qui dépend uniquement de la formation de H_{ads} (de type radicalaire) et qui serait plus rapide que la réaction de formation de H_2 . Dans le cas du CO_2 , la production de méthane est linéaire en présence d'acide perchlorique et surtout légèrement plus importante en présence d'anions adsorbés tels les sulfates. Dans le cas de la formation de l'éthène, la réduction du CO en milieu $HClO_4$ produit une plus grande réactivité qu'en présence de sulfates. On peut aussi faire cette observation, bien qu'elle soit moins prononcée, pour la réduction du CO_2 .

L'effet le plus visible de l'électrolyte se retrouve au niveau de la production de formaldéhyde, le HCHO est formé à potentiel faiblement négatif où l'hydrogène atomique est présent à la surface du catalyseur. La quantité détectée de formaldéhyde est beaucoup plus importante en absence d'anions adsorbés (ClO_4^-) qu'en présence de SO_4^{2-} . Cette influence est plus marquée pour la réduction du CO_2 que du CO. La production d'alcool tant à partir du CO que du CO_2 ne montre pas d'effet significatif par rapport à la présence d'un anion spécifique. Par contre, dans le cas du CO, à potentiel plus négatif que -1,2 V on peut observer une formation d'alcool plus grande en absence de sulfate.

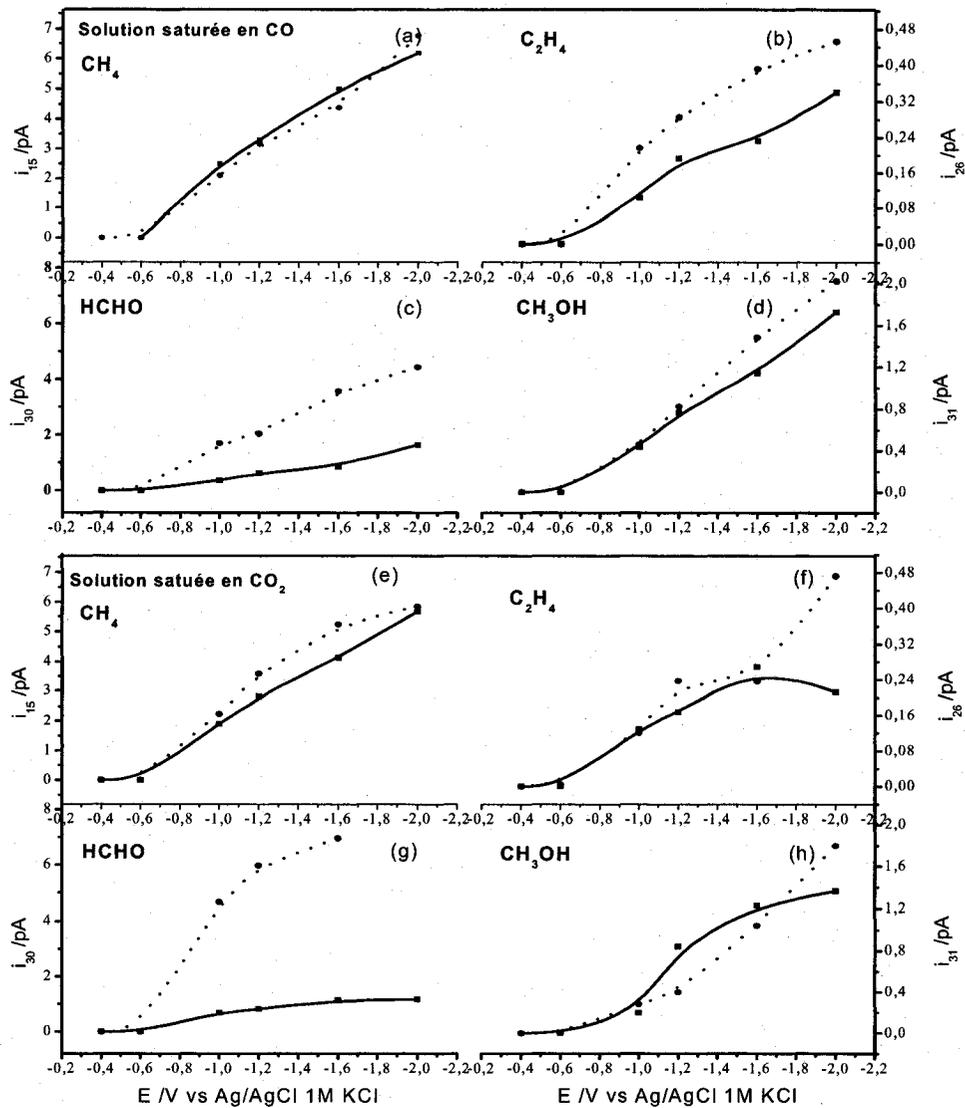


Figure 42. Évolution du courant de masse vs le potentiel dans une solution de (HClO_4 0,5 M ...) et de (H_2SO_4 0,25 M ___) saturée en CO_2 et en CO sur une électrode polycristalline membranaire de cuivre. Le saut de potentiel se fait de -400 mV à la valeur finale indiquée (46)

Tous ces résultats suggèrent que la compréhension de l'état initial de la surface du cuivre est importante pour déterminer les mécanismes réactionnels de la réduction électrochimique du CO et du CO₂. Les mécanismes de réduction peuvent être influencés par la modification de surfaces causée par la présence d'anions adsorbés qui créent différents sites d'adsorption avant la réaction du CO/CO₂ ou avant les différents processus d'adsorption impliquant l'hydrogène et les autres intermédiaires.

3.4.3 Analyse de la réaction de réduction du CO et du CO₂ sur le cuivre

Nos résultats en milieu acide perchlorique et sulfurique sont en accord avec ceux rapportés par d'autres chercheurs par analyse ex-situ d'électrolyse en mode galvanostatique (17, 25, 22) et par analyse EC/MS en solution KHCO₃ (42, 43). En se basant sur nos observations et nos résultats en milieu acide, le mécanisme réactionnel du CO/CO₂ peut être expliqué à l'aide du schéma proposé (Figure 44) qui montre l'état initial de la surface du catalyseur au potentiel initial où les anions sulfates sont adsorbés dans la région de double couche. Pour ce qui est de la désorption des sulfates, le potentiel de désorption est estimé à -0,80 V (109) et il y aurait un réarrangement partiel des sulfates de la surface à -0,45 V (110). Dans le cas du CO sur le cuivre, cette molécule ne peut déplacer les sulfates avant le potentiel de désorption des sulfates, car l'adsorption des sulfates est plus forte que celle du CO (109). L'adsorption des sulfates montre une structure ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$), les sulfates étant « close pack » dans la direction $\sqrt{3}$ et séparé par une plus grande distance dans la direction $\sqrt{7}$ (111), cette structure d'adsorption, qui reste stable jusqu'à -0,45 V, est représentée par la figure 43. La présence des sulfates adsorbés au potentiel initial limite la surface disponible pour l'adsorption de l'eau et du CO₂.

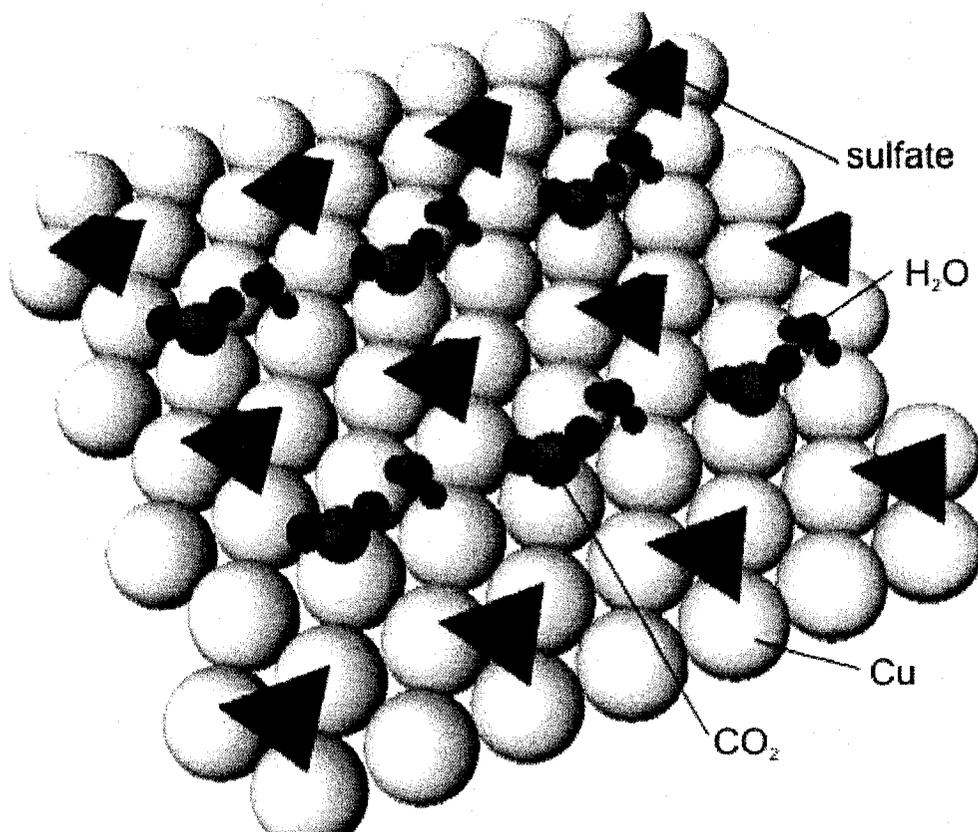


Figure 43. Schéma de l'adsorption des sulfates sur le cuivre à un potentiel de -40 mV. L'adsorption de l'eau et du CO_2 est aussi montré. On voit le CO_2 adsorbé, l'eau adsorbé sur 2 sites de cuivre et les sulfates sur la surface de cuivre (111).

Les rendements en produits sont généralement moindres lorsque le CO est utilisé comme matériau de départ comparativement au CO_2 , ces résultats sont en agrément avec les travaux de Hori *et al.* en électrolyse préparative (17). Cette observation peut s'expliquer par le fait que le CO est fortement adsorbé sur le cuivre (mais moins fortement que les sulfates) et peut bloquer les sites de réactions pour la formation de l'hydrogène atomique. Lorsque les sulfates sont présents sur la surface (figure 44A et B), il y a moins de sites d'adsorption disponibles pour les réactifs. L'hydrogène atomique et le CO_2 (en A) sont en compétition pour l'accessibilité aux sites d'adsorption. La probabilité de trouver un réactant (CO/CO_2 ou intermédiaire) et du H_{ads} à proximité l'un de l'autre dépendra fortement du type d'adsorption de l'anion, du réactif et de la réaction de formation de l'hydrogène atomique ou gazeux par la réduction de l'eau. Si les sites d'adsorption du

CO/CO₂ et les sites où H_{ads} est présent sont près les uns des autres, la réaction pourra être favorisée. Dans le cas de l'électrolyte perchlorate (C et D), un électrolyte qui ne s'adsorbe pas, on peut supposer qu'il y aura plus de sites disponibles pour l'adsorption des réactifs et de l'hydrogène atomique.

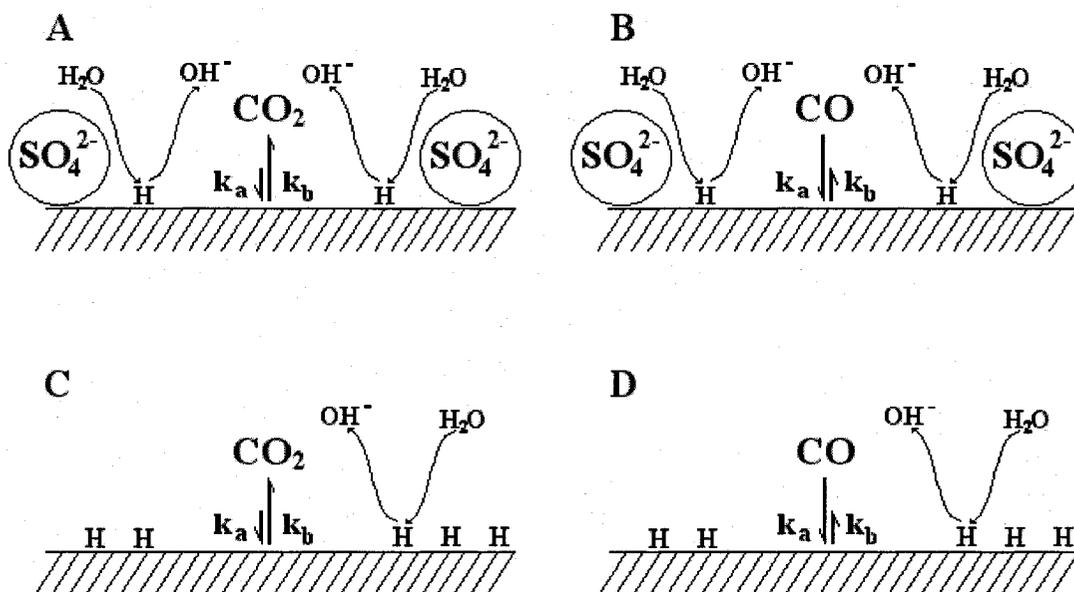


Figure 44. État de la surface lors de la réduction du CO et du CO₂ en présence (A et B) et en absence (C et D) d'anions adsorbés sur une surface de cuivre

La formation de HCHO et de CH₄ sont des processus rapides comparativement à la formation des alcools et de l'éthène, tant à partir du CO₂ que du CO et ce dans les deux électrolytes étudiés. Pour le formaldéhyde, le taux de production est plus élevé avec le CO₂. Quand il n'y a pas d'anions adsorbés sur la surface, comme dans le cas des perchlorates (C), la formation de HCHO, de C₂H₄ et de ROH sont tous favorisés pour la réduction du CO₂. Quand l'adsorption des sulfates sur la surface est présente initialement (A), le CH₄ est le produit favorisé pour la réduction du CO₂.

La cinétique rapide pour la formation du formaldéhyde peut s'expliquer par le fait que cette réaction se produit à potentiel faiblement négatif et que ce processus est relativement direct avec un transfert de 2 à 4 hydrogènes atomiques selon que l'on

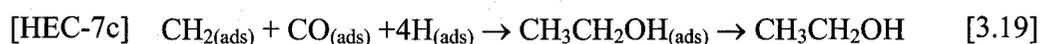
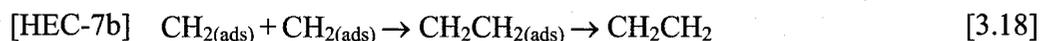
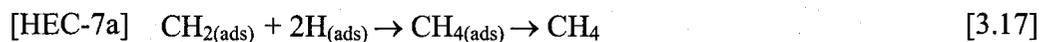
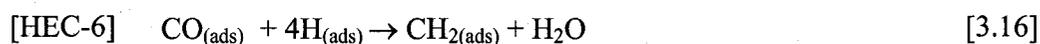
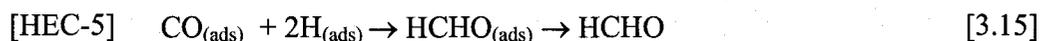
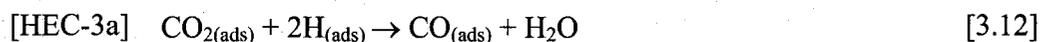
considère la réaction du CO ou du CO₂. Cette supposition peut être justifiée par le fait que cette réaction est plus importante en milieu perchlorate où il n'y a pas d'adsorption d'anion et donc plus de sites disponibles pour l'adsorption du CO/CO₂ et des H_{ads}. La formation du méthane qui implique de 6 à 8 atomes d'hydrogène (CO/CO₂) démontre aussi une cinétique de réaction rapide. Cette réaction est rapide dû à son caractère radicalaire; $\text{CH}_{2\text{ads}} + 2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CH}_4$. Pour cette réaction, la présence des sulfates augmente le taux de formation de cette réaction comparativement à l'effet des perchlorates. On peut expliquer cette observation en considérant que les sulfates adsorbés à la surface, à potentiel faiblement négatif, peuvent servir à positionner le CO/CO₂ et les sites de formation de H_{ads} dans une configuration plus favorable à la formation du CH₄ que par rapport à une surface sans anions. La formation de l'éthène, provenant d'un mécanisme radicalaire, est un mécanisme plus lent en présence de sulfate que de perchlorate. Cela peut s'expliquer par le fait que la probabilité de trouver deux radicaux de CH_{2ads} voisins l'un de l'autre lorsque la surface contient beaucoup de H_{ads} est plutôt faible. De plus, si on suppose que les sulfates limitent des zones d'adsorption, on diminue encore plus la probabilité pour la réaction $\text{CH}_{2\text{ads}} + \text{CH}_{2\text{ads}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$. En milieu perchlorate, comme la surface est libre d'anions, la probabilité de trouver 2 sites adjacents de CH_{2ads} est plus grande. Dans le cas des alcools, le mécanisme nécessite de briser une double liaison C=O, cette réaction est probablement moins favorisée que la réaction permettant la formation du formaldéhyde. Comme le chemin réactionnel conduisant à l'alcool est peu favorable par rapport à la formation de HCHO, la nature de l'électrolyte et du réactif de départ n'ont pas une grande influence.

Nos résultats nous montrent que le mécanisme de réaction du CO₂ sur le platine semble similaire à celui sur le cuivre. Puisque les membranes de Téflon utilisées ne sont pas les mêmes pour les mesures du platine et du cuivre, il est impossible de comparer quantitativement les deux catalyseurs. Par contre, en observant d'une manière qualitative les signaux arbitraires des divers ions mesurés (pour les figure 37 et figure 24), il est possible de dire que le cuivre favorise la formation de méthane et de formaldéhyde, tant en présence de perchlorate que de sulfate; la différence étant plus marquée dans le cas des perchlorates. La production d'éthène semble indépendante du

matériau catalytique dans ces conditions acides et la production d'alcool est favorisée sur le catalyseur de platine.

3.5 Comparaison du processus d'hydrogénation électrocatalytique à la réduction du CO₂ sur le Pt et le Cu.

À partir des résultats présentés et des discussions précédentes, un mécanisme peut être présenté. Ce mécanisme est similaire à ce qui a déjà été proposé, entre autre (112), par le groupe du Pr. Ménard (113, 114, 115, 116, 117, 118, 119) pour les réactions d'hydrogénation des molécules organiques aromatiques, soit l'hydrogénation électrocatalytique avec deux sites de réactions distincts. En se basant sur ce type de réaction, les différentes étapes de la réduction du CO₂ sont les suivantes :



Contrairement au mécanisme présenté par Hori *et al.* (20), le mécanisme proposé ici ne passe pas par un transfert d'électrons vers le CO₂: $\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$. Selon lui, c'est

cette étape qui explique la grande surtension nécessaire pour produire la réduction du CO_2 comparativement à la valeur thermodynamique de $-0,25 \text{ V}$ vs ENH pour la production de méthane. Dans le mécanisme proposé ici, les deux premières étapes sont limitantes : 1) la réduction d'une molécule d'eau pour produire un hydrogène atomique adsorbé [HEC-1] et 2) la physisorption du CO_2 [HEC-2]. Ces deux premières étapes sont des conditions "sine qua non" pour les étapes de réductions futures. La troisième étape peut conduire à deux chemins parallèles tels que montrés sur le platine (44), un des chemins conduit aux molécules plus hydrogénées via le CO [HEC-3a], l'autre à la production d'acide formique [HEC-3b]. À partir du CO, le méthanol [HEC-4], le formaldéhyde [HEC-5] et les radicaux $\text{CH}_{2\text{ads}}$ [HEC-6] peuvent être générés. Les radicaux CH_2 peuvent réagir avec l'hydrogène atomique pour former le méthane [HEC-7a] ou avec un autre CH_2 pour produire l'éthène [HEC-7b]. L'éthanol et les autres alcools à plusieurs carbones sont aussi formés à partir du CH_2 [HEC-7c]. Puisque tous ces mécanismes nécessitent de l'hydrogène atomique, la réaction de dégagement d'hydrogène peut entrer en concurrence. Quand la réaction de dégagement de l'hydrogène [HEC-8a et 8b] est favorisée, la concentration en hydrogène atomique à la surface de l'électrode est diminuée, ce qui limite l'hydrogénation du CO_2 [HEC-3 à 7].

Pour valider ce mécanisme, on doit considérer deux sortes de sites de réactions : a) un site sur lequel le CO ou le CO_2 peuvent s'adsorber et b) un autre site distinct où l'hydrogène atomique est produit par le biais de la réduction de l'eau. Il est très difficile de prouver l'existence de ces différents sites d'adsorption par expérience directe. Par contre, cela peut être déduit par plusieurs résultats provenant de la littérature et par nos résultats expérimentaux. À partir de nos expériences sur le cuivre et le platine, l'adsorption des molécules et la production de l'hydrogène atomique sont influencées par l'adsorption des anions au potentiel initial ou par l'état initial de la surface. Sur les métaux avec une forte surtension au dégagement d'hydrogène, tel le cuivre, la production de molécules hautement hydrogénées est habituellement plus grande que sur le platine qui est très catalytique pour la réaction d'évolution de l'hydrogène.

Le mécanisme proposé est supporté par plusieurs observations rapportées dans la littérature, du point de vue des différents sites d'adsorption du CO₂ tant sur les monocristaux que sur les surfaces polycristallines de platine et de cuivre. Sur les monocristaux, Hoshi *et al.* (11), ont montré que les surfaces avec des sites « kinked sites » comme sur le (Pt(S)-[2(100) × (110)]) sont plus actifs pour la réduction du CO₂ en CO que les surfaces composées de longues terrasses régulières. Ils ont aussi montré que la charge nécessaire pour l'oxydation de l'hydrogène adsorbé sur les surfaces étudiées est relativement la même pour le Pt(980) 274 μC cm⁻² et de 272 μC cm⁻² pour le Pt(210) en milieu HClO₄ 0,1 M et similaire dans le H₂SO₄ 0,5 M; cela signifie que le nombre de sites pour l'adsorption de l'hydrogène est le même dans tous les cas investigués. Ainsi, pour la même capacité d'adsorption d'hydrogène atomique, la surface avec le plus de défauts (« kinked sites »), le Pt(210), est environ deux fois plus active pour la réduction du CO₂ en CO que la surface avec plus de terrasses, le Pt(980). En se basant sur le mécanisme que nous proposons et en considérant la densité de H_{ads} semblable pour les deux surfaces de platine, ces résultats peuvent être interprétés par le fait que le CO₂ est probablement plus spécifiquement adsorbé au niveau des défauts (ou marches) « kinked sites » que sur les terrasses. Suite à des mesures XPS sur des électrodes de cuivre, Terunuma *et al.*, ont montré une corrélation entre la formation des produits de la réduction du CO₂ et la nature chimique de la surface de l'électrode (29). Ils ont écrit que : “H₂ is produced on the surface with much Cu oxide, while CO is produced on the surface with a predominance of clean Cu metal. CH₄ is produced on the surface with the presence of both Cu oxide and metallic Cu, having a high affinity for adsorbed oxygen. C₂H₄ is also produced on the surface with a high activity for CH₄ production”. Cela signifie que le CO₂ est préférentiellement physisorbé sur les sites métalliques alors que la réduction de l'eau en hydrogène atomique ou gazeux se produit sur les sites de Cu₂O. Ces auteurs ont aussi mentionné que les hydrocarbures et les espèces fortement hydrogénées sont produits par l'interaction entre le CO adsorbé et l'hydrogène au site réactionnel. En suivant cette argumentation, les conditions que nous avons suggérées pour les réactions [HEC-1] et [HEC-2] peuvent être assignées à des sites Cu₂O et Cu adjacents. Il est connu en industrie que l'hydrogénation électrocatalytique est relativement similaire à l'hydrogénation catalytique, la seule différence étant la

provenance de l'hydrogène atomique et les conditions nécessaires pour produire cet H_{ads} . Dans le cas de l'hydrogénation catalytique, l'hydrogène atomique est produit par la dissociation catalytique de H_2 par la surface métallique. Ainsi, une autre mise en évidence qui peut supporter notre mécanisme proposé est que l'hydrogénation catalytique entre le CO_2 et le H_2 , les deux se combinant à haute pression sur des catalyseurs supportés est possible (120, 121). Kusama *et al.*, ont rapporté la production de méthane, de méthanol et d'éthanol à partir de CO_2 et de H_2 à 5 MPa sur un catalyseur de Rh-Fe/SiO₂ (120). Ils ont démontré par FTIR que l'intermédiaire majoritairement adsorbé à la surface du catalyseur est le CO. Ce monoxyde de carbone est produit à partir du CO_2 et de H_{ads} qui sont convertis en CO et H_2O . Kitayama *et al.*, ont rapporté que l'hydrogénation du CO_2 avec H_2 à 150 Torr sur un catalyseur de Cu-Ni/SiO₂ conduit majoritairement à la formation de méthane (121). Dans ce cas, la première réaction, après l'adsorption du CO_2 et la formation de l'hydrogène atomique, est la génération de CO. Ils ont trouvé que la vitesse de la réaction $CO_2 + 2H_{ads} \rightarrow CO + H_2O$ est très rapide alors que la réaction de $CO + 6H_{ads} \rightarrow CH_4 + H_2O$ est beaucoup plus lente. Cette observation est validée par le fait que le CO peut être fortement adsorbé sur certains métaux tel le cuivre et le platine.

Nos résultats expérimentaux avec l'utilisation de la spectrométrie de masse in-situ ont montré sans ambiguïté la formation de produits d'hydrogénation du CO et du CO_2 dans la région où l'hydrogène est généré en milieu acide. Ces résultats sont compatibles avec le mécanisme de l'hydrogénation électrocatalytique dans lequel l'adsorption des molécules est un processus dominant.

CHAPITRE 4

DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION DE CELLULES À DÉBIT CONSTANT POUR L'ÉTUDE DES CATALYSEURS SOLIDES

La cellule à membrane présentée dans la section précédente était intéressante, car le catalyseur utilisé avait une grande surface active. Par contre, ce type de cellule ne permet pas l'usage d'une vaste gamme de catalyseur. En effet, ceux-ci sont limités aux métaux purs ou aux alliages qui peuvent se préparer par électrodéposition ou déposition sous vide. La forme de ces matériaux et possiblement leurs propriétés de surface sont souvent éloignées des catalyseurs utilisés dans les systèmes réels. Pour pallier ce problème, nous avons développé et modifié des cellules à débit constant permettant l'utilisation d'électrodes solides dont la mise en forme peut être très variée. Avec ces cellules, il est possible d'utiliser des électrodes solides d'alliages de toutes sortes (préparés par voie thermique ou électrochimique), de catalyseurs en poudre dispersés sur un disque de carbone vitreux et possiblement de monocristaux.

L'originalité et le mérite de ce travail peuvent se voir dans les deux prochaines sections. La première section sur l'oxydation du méthanol présente les cellules électrochimiques à débit constant qui sont utilisées avec les électrodes solides. Les apports qui ressortent de ce travail sont le développement d'une méthode analytique pour déterminer la concentration du CO₂ produit lors des réactions électrochimiques, l'optimisation d'une cellule à 2 compartiments et l'utilisation des membranes de silicones en EC/MS. La seconde section traite de l'influence des catalyseurs nanométriques d'alliages de Pt (Ru, Ni et Sn) sur la réaction d'oxydation de l'ammoniaque et présente un aspect semi-quantitatif qui nous donne plus d'information sur le mécanisme réactionnel de l'ammoniaque en milieu basique en mettant l'accent sur l'état physico-chimique de l'interface du catalyseur.

4.1 Oxydation du méthanol, optimisation d'une cellule EC/MS pour l'étude de catalyseurs utilisés dans les piles à combustible

L'un des carburants d'avenir pour les piles à combustible à électrolyte polymère est les alcools. Présentement, la recherche évolue grandement avec un alcool simple, le méthanol et dernièrement avec un alcool plus complexe, l'éthanol. Le mécanisme général de l'oxydation des alcools est assez simple, nous avons donc choisi le méthanol pour optimiser les cellules électrochimiques et pour développer une méthode analytique permettant de quantifier les produits générés par cette réaction. Ces développements sont décrits dans les sections 4.1.1 et 4.1.2.

4.1.1 Mesure de l'oxydation du méthanol sur une électrode de Pt solide : validation de la cellule EC/MS à 1 compartiment avec une membrane de Téflon

L'oxydation du méthanol étant une réaction dont le mécanisme est bien compris et bien documenté pour les mesures par électrochimie MS, nous avons choisi cette réaction pour valider notre système DEMS et notre cellule électrochimique pour les électrodes solides. Cette partie du chapitre traite de la première cellule à électrode solide que nous avons utilisée au laboratoire. Il s'agit d'une cellule à 1 compartiment (**figure 15**) où la surface de l'électrode solide est placée parallèlement à la membrane de Téflon qui sert d'interface au système à vide. Le système à vide utilisé dans ce cas comprend un pompage différentiel et est décrit dans la section expérimentale (c.f. **figure 12**).

4.1.1.1 Procédures analytiques

Une analyse quantitative des produits de réaction de l'oxydation du méthanol a été faite de façon systématique. En première étape, la limite de détection du spectromètre de masse a été déterminée à l'aide des courbes de calibration du méthanol et de l'acide formique, en utilisant une membrane de Téflon avec un diamètre de pore de 0,02 μm . Par l'injection de quantités connues des produits, la limite de détection du méthanol est estimée à 10 ppm (m/v) et celle de l'acide formique à 1,5 % (m/v), 15000 ppm. Pour déterminer la perméation du méthanol dans trois membranes de porosité différentes, une courbe de corrélation entre la porosité et l'intégration du signal MS ($m/z=31$) est effectuée. La même expérience est réalisée à différents débits. Avant chaque expérience avec une membrane, une injection de méthanol 1 M (500 μL) à un débit de référence est effectuée pour calibrer le spectromètre de masse. Pour la quantification du CO_2 , nous utilisons une calibration en un point à partir de l'oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone sur la surface de platine. En règle générale, le détecteur utilisé dans le spectromètre de masse est de type SEM (voir la section théorie pour les avantages de ce détecteur), sauf indications contraires.

4.1.1.2 Procédures électrochimiques

Toutes les mesures sont réalisées dans le H_2SO_4 0,5 M et de l'eau nanopure. La solution de méthanol 1 M est préparée à partir du méthanol 99,9 % et dilué dans l'électrolyte. Toutes les solutions sont dégazées avec de l'hélium avant utilisation. La voltammétrie cyclique du disque de platine (0,28 cm^2) est effectuée dans une cellule en verre pour vérifier la propreté de la surface avant l'insertion dans la cellule EC/MS. Les mesures électrochimiques sont alors enregistrées à 10 mV s^{-1} à un débit de 3,6 mL h^{-1} (1 $\mu\text{L s}^{-1}$). L'adsorption du monoxyde de carbone se fait à -200 mV vs Ag/AgCl KCl 1 M à partir d'une seringue de 3 mL, avec un électrolyte saturé en CO. La cellule est ensuite purgée avec l'électrolyte pur pendant 10 minutes à 9,5 mL h^{-1} . Le débit est ensuite remis à 3,6 mL h^{-1} et il faut attendre la stabilisation de la pression et du signal de la masse 44 (CO_2). Le cyclage du potentiel est

effectué de $-200 \text{ mV} \rightarrow 1100 \text{ mV} \rightarrow -260 \text{ mV} \rightarrow 1100 \text{ mV}$ à 10 mV s^{-1} et au débit de $3,6 \text{ mL h}^{-1}$. Les masses 44 (CO_2) et 2 (H_2) sont enregistrées simultanément avec le courant électrochimique. Pour l'oxydation du méthanol, une boucle d'injection de 10 mL est remplie avec une solution de méthanol 1 M dans H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, le potentiel d'adsorption est de -50 mV , le débit est sélectionné et il faut attendre la stabilisation du signal de la masse 31 (méthanol). L'acquisition des ions d'intérêt (31 pour le méthanol, 44 pour le CO_2 et 60 pour le méthylformiate) est effectuée pendant la voltammétrie cyclique à 10 mV s^{-1} entre -50 et 900 mV .

4.1.1.3 Perméation du méthanol dans les membranes de Téflon

1) Effet du débit sur la détection du méthanol

Le signal mesuré pour la perméation de molécules organiques au travers d'une membrane de Téflon de porosité de $0,02 \mu\text{m}$ peut dépendre de la surface exposée et du temps de résidence des molécules sur la surface de cette membrane. Dans cette expérience, la surface exposée est de $0,6 \text{ cm}^2$ et le volume au-dessus de cette surface est de $4,5 \mu\text{L}$. La figure 45A montre l'évolution temporelle du signal de la masse 31 lors d'une injection de $500 \mu\text{L}$ de méthanol 1 M à quatre débits différents. Lorsque le débit augmente, le pic mesuré devient de plus en plus mince et sa hauteur augmente jusqu'à une valeur limite. De plus, le pic se termine plus rapidement. L'aire des pics de perméation diminue en fonction du débit (C). Avec l'interface à membrane, le débit devient très important parce qu'il est inversement proportionnel au temps où les molécules peuvent traverser la membrane. Plus le débit augmente, moins les molécules restent en contact avec la surface de la membrane, ce qui diminue la quantité de molécules qui pénètrent dans le système à vide. Pour le débit le plus élevé utilisé qui est de $9,5 \text{ mL h}^{-1}$ ($2,6 \mu\text{L s}^{-1}$), la solution peut rester en contact avec la membrane pour seulement $1,7$ seconde alors que pour le débit le plus faible, $1,5 \text{ mL h}^{-1}$ ($0,4 \mu\text{L s}^{-1}$), ce temps est de 112 secondes. La probabilité qu'une molécule puisse traverser la membrane augmente à débit plus faible. La figure 45C montre la variation de la surface du

pic de méthanol en fonction du débit. On remarque la décroissance logarithmique du signal avec l'augmentation du débit et une stabilisation du signal à débit élevé. La stabilisation du signal peut s'expliquer par le fait qu'à débit rapide, supérieur à environ 7 à 8 mL h⁻¹, la perméation du méthanol peut être limitée par le coefficient de diffusion inhérent à la membrane. Ainsi, si on arrive à la valeur limite de diffusion (en molécules/secondes) peut importe la quantité de molécules qui arrivent par unité de temps (dépendant du débit), il ne peut en traverser plus que la quantité déterminée par la diffusion dans la membrane. Le signal du méthanol mesuré dans le spectromètre de masse est présenté en (B), il est linéaire jusqu'à un débit situé entre 6 et 7 mL h⁻¹ et stabilise à plus haut débit. Le signal peut être modélisé par une équation du second degré.

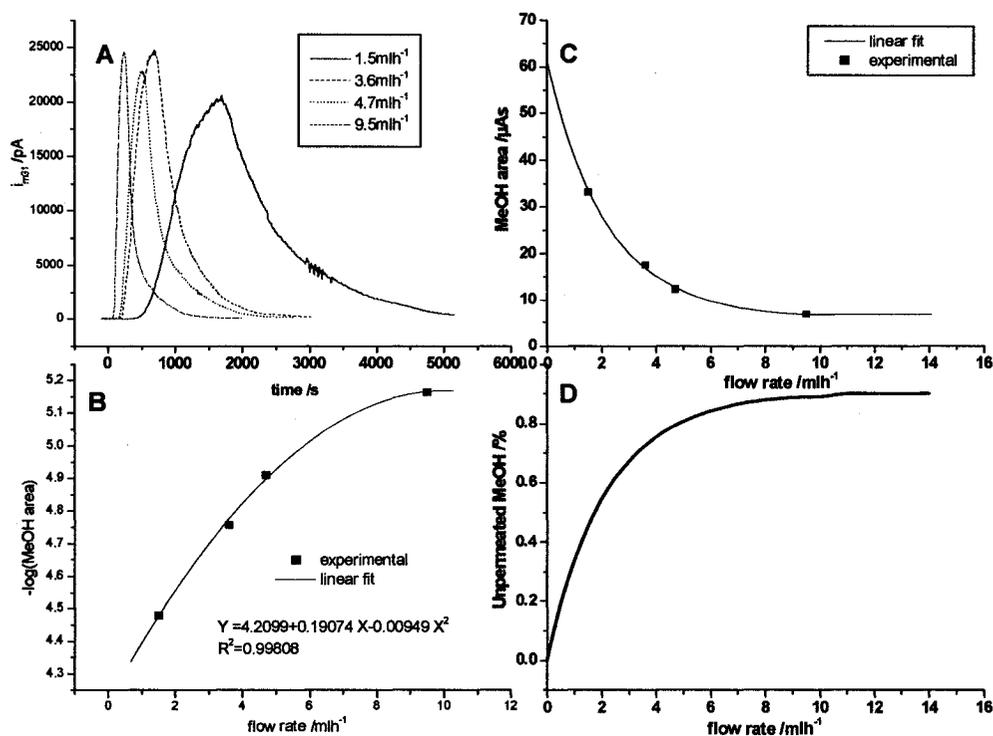


Figure 45. Perméation du méthanol 1M (500 µL) en fonction du débit : A) variation du courant de masse (m/z=31) en fonction du temps pour chaque débit, B) dépendance de l'aire de chaque pic en fonction du débit, C) influence du débit sur l'intégrale du pic du méthanol et

D) partitionnement du méthanol entre la phase liquide, en %, et le vide selon le débit.
Détecteur MS : SEM

La figure 45D montre un calcul du ratio (basé sur les données montrées en C) de méthanol qui reste en phase aqueuse en fonction du débit. Il est montré qu'en condition stationnaire (débit de 0 mL h⁻¹), la diffusion dans la membrane est maximale et qu'il n'y aura plus de méthanol dans la phase liquide. À haut débit, la concentration de méthanol en phase liquide augmente et stabilise à débit supérieur à environ 7 mL h⁻¹. À un débit supérieur à cette valeur, on peut considérer que seulement 10 % des molécules de méthanol ont le temps de traverser la membrane.

2) Effet de la porosité de la membrane sur la perméation du méthanol

Les membranes de Téflon PTFE (polytétrafluoroéthylène) sont disponibles avec diverses porosités et par différentes compagnies, Scimat et W.L. Gore. Les membranes de chez Scimat ne sont plus disponibles depuis environ 5 ans, il fallait donc utiliser les membranes de chez Gore. Traditionnellement, tous les systèmes DEMS développés utilisaient la membrane Scimat de 0,2 µm de diamètre de pore et d'une porosité de 50 %. Cette membrane était peu perméable à l'eau. L'équivalent de la compagnie Gore est une membrane de 0,02 µm de diamètre de pore et une épaisseur de 75 µm, qui a une perméation à l'eau supérieure à la membrane Scimat. L'étude présentée ici permet de comparer l'effet de la porosité des membranes de W.L. Gore sur la perméation des molécules organiques en utilisant comme référence le méthanol. La technologie de préparation des membranes de Gore leur permet de produire des membranes de porosité allant de 0,02 µm à 1 µm. Cette étude se limite à trois membranes de diamètre de pore de 0,02 µm, 0,03 µm et de 0,1 µm. Dû à l'augmentation de la perméation de l'eau dans les membranes de plus grand diamètre de pore, et donc à l'augmentation de la pression dans le spectromètre de masse, nous avons dû utiliser un détecteur à cage de Faraday pour ces mesures. Ce détecteur est beaucoup moins sensible que le détecteur SEM mais peut s'utiliser à des pressions plus élevées, de l'ordre de 10⁻⁴ mbar. La

figure 46 montre l'évolution temporelle du signal de la masse 31, enregistré avec un détecteur à cage de Faraday, pour des membranes de Téflon de trois diamètres de pores différents à un débit de $9,5 \text{ mL h}^{-1}$.

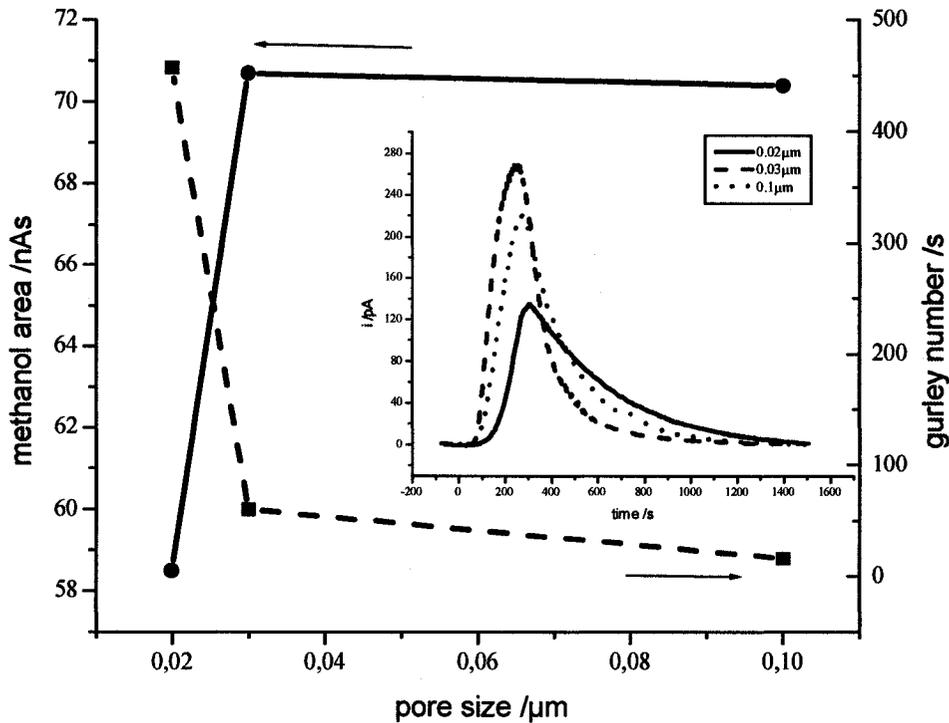


Figure 46. Mesure du signal de la masse 31 lors de la perméation de $500 \mu\text{L}$ de méthanol 1M au travers de trois membranes de diamètre de pore différents, (—●—) $0,02 \mu\text{m}$, (—■—) $0,03 \mu\text{m}$ et (●●●) $0,1 \mu\text{m}$, à un débit de $9,5 \text{ mL h}^{-1}$. Les carrés montrent le nombre de Gurley et les cercles la surface du pic de méthanol. Détecteur MS : cage de Faraday.

On peut remarquer que la perméation (représentée par la surface de la courbe) est inversement proportionnelle au nombre de Gurley. Le nombre de Gurley est une mesure du temps que nécessite le passage d'un volume de 100 cm^3 d'air pour passer au travers de la membrane pour une surface de 1 po^2 à une pression de $4,88 \text{ po}$ d'eau. Plus cette valeur est

faible plus la perméation pour l'air est importante. D'après nos mesures, la perméation de l'eau et des molécules organiques suit la même tendance.

Tel qu'il peut être supposé, la perméation du méthanol augmente en fonction de la porosité de la membrane et est reliée au nombre de Gurley. Ainsi, pour les pores de 0,02 μm , on a une surface du pic de méthanol de $5,85 \times 10^{-8}$ C et un nombre de Gurley de 457 s. Pour la membrane de 0,03 μm de pore, la surface est de $7,07 \times 10^{-8}$ C et un nombre de Gurley de 60 s. Pour la membrane de 0,1 μm de pore, la surface est de $7,04 \times 10^{-8}$ C et un nombre de Gurley de 16 s. On peut donc conclure qu'à partir d'une certaine grandeur de pore, dans ce cas 0,03 μm , la perméation du méthanol est presque constante et semble surtout limitée par l'hydrophobicité de la membrane et non plus par la diffusion des molécules dans les pores. De plus, il semble que le nombre de Gurley ne soit pas un excellent indice de la vitesse de perméation de liquide ou de molécules organiques volatiles au travers de la membrane.

À partir des résultats du graphique précédent, il semble que la membrane de 0,03 μm peut donner les meilleurs taux de perméation pour les molécules organiques et devrait être utilisée pour les expériences en DEMS. Pourtant, il n'en est rien car la pression dans le système avec cette membrane est élevée et ne permet pas l'utilisation du détecteur SEM qui est beaucoup plus performant (500× plus) que la cage de Faraday. Ces problèmes de pression étant important, c'est la membrane de 0,02 μm qui est la plus employée en analyse DEMS.

4.1.1.4 Étude systématique de l'oxydation du MeOH avec une membrane Téflon de 0,02 μm

L'oxydation du méthanol est une réaction qui est grandement étudiée depuis les dix dernières années. Il a été montré que le méthanol sur tous les catalyseurs est oxydé en CO_2 et en méthylformiate, lequel provient de la formation de l'acide formique. La réaction globale est la suivante :



Cette réaction peut être décomposée en 2 étapes, soit la formation de CO puis l'oxydation de ce CO en CO₂. Lorsque le CO s'adsorbe sur la surface du métal, il est possible d'empoisonner le catalyseur. C'est l'oxydation du CO qui est la principale source de la surtension nécessaire pour réaliser la réaction d'oxydation du méthanol. Le développement de catalyseur bimétallique est principalement axé sur la diminution du potentiel d'oxydation du CO par rapport au platine pur.



Il est aussi connu que la réaction d'oxydation du méthanol peut être incomplète et passer par la formation de formaldéhyde et d'acide formique. Ces réactions étant des processus à 2 et 4 électrons, limitent la densité de courant que peut fournir la pile à combustible. Il est donc primordial d'empêcher ces réactions.



Dans une autre étape, l'acide formique peut être oxydé en CO₂.



La réaction d'estérification entre l'acide formique et le méthanol peut se produire (rendement d'environ 100 %) et conduire à la formation de méthylformiate, une molécule qui peut traverser la membrane de Téflon et être détectée au spectromètre de masse. Cette molécule donne donc l'information nécessaire sur la formation de l'acide formique.



La cellule à débit constant à un compartiment présentée dans cette section montre une dépendance au débit intéressante. Comme montré dans la figure 47, il semble y avoir deux régimes de débit différents et peut-être deux mécanismes différents, un à faible débit et un à plus haut débit. La zone de changement entre ces deux conditions de débit n'est pas bien définie mais est estimée entre 2 et 2,5 mL h⁻¹. L'oxydation du méthanol commence à 0,4 V dans les deux cas, mais un changement dans le mécanisme est possible à 0,5 V car on observe un changement de l'allure des courbes (a et d).

Dans le cas à faible débit, on observe une décroissance du pic faradique vers 0,8 V (a) lorsque la zone d'oxyde de platine est atteinte. Au cycle retour, on observe un pic d'oxydation du méthanol qui commence drastiquement à 0,7 V, lorsque l'oxyde de platine commence à se réduire, et décroît avec une pente à 45° jusqu'à 0,2 V. La production du CO₂ (b), lors du cycle allé, montre une augmentation différente que pour le courant faradique. En effet, la pente est en angle de 45° jusqu'à 0,8 V puis décroît comme le courant électrochimique jusqu'à 0,9 V. Au cycle retour, le CO₂ montre une augmentation rapide du signal vers 0,65 V puis une décroissance plus lente que le courant électrochimique. La différence que l'on observe au niveau de la décroissance du signal de masse du CO₂ comparativement au signal électrochimique peut provenir d'un effet de diffusion des espèces dans la solution en présence d'un flow linéaire. Ainsi, les molécules doivent parcourir un espace de 75 µm entre l'électrode et la membrane, ce qui peut causer un gradient de diffusion et donc un élargissement du pic de décroissance du signal MS. Le méthylformiate montre une tendance différente, cette molécule augmente de 0,4 V à 0,6 V puis décroît jusqu'à 0,7 V et augmente un peu par la suite. Au cycle retour, on observe une augmentation qui suit la même allure de courbe que pour le CO₂. Comme ce signal est relativement faible, il est difficile de bien interpréter le mécanisme. Le délai que l'on remarque entre le signal électrochimique et les signaux MS (ion 44 et 60) est attribuable au débit et au temps que prennent les molécules pour partir de l'électrode et atteindre la membrane.

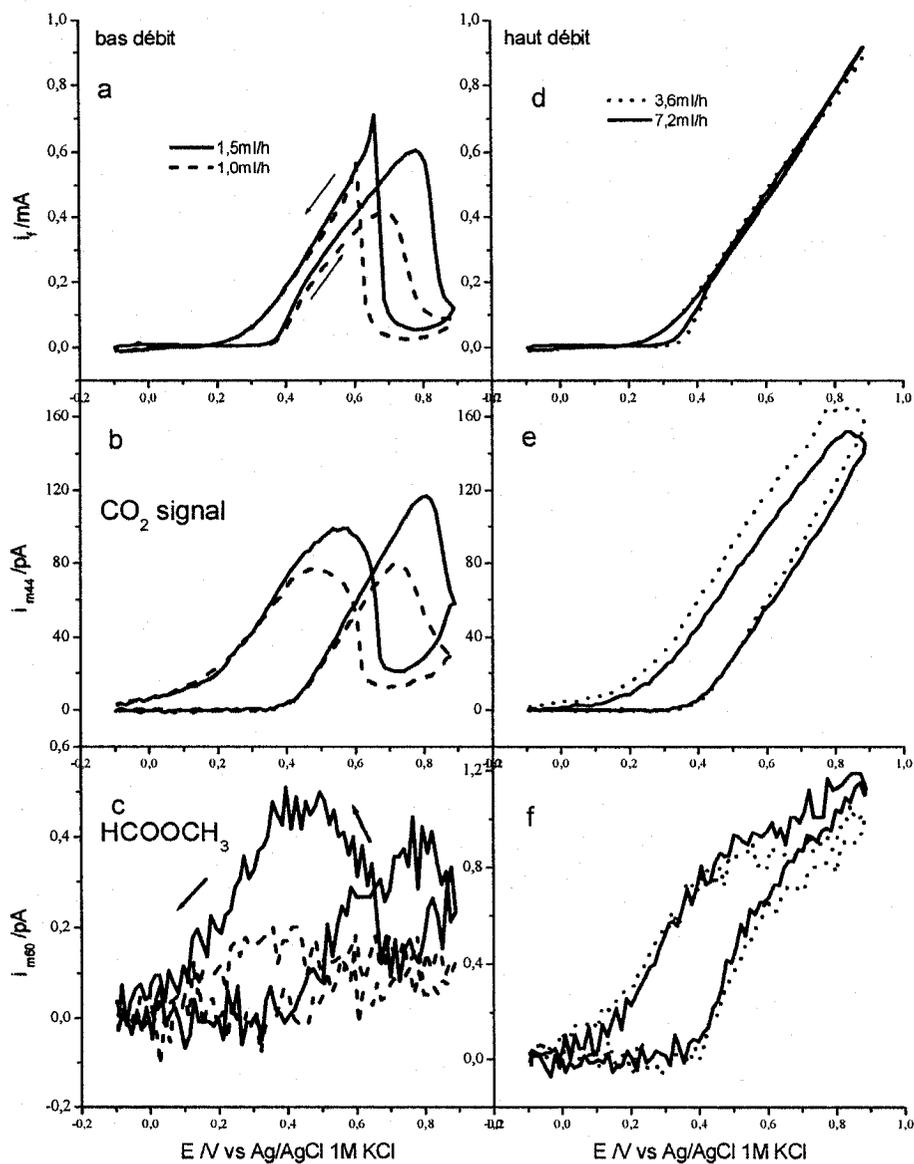


Figure 47. Oxydation du méthanol 1 M sur une électrode de platine polycristallin dans une cellule à électrode solide à 1 compartiment et une membrane de Téflon de 0,02 μ m de diamètre de pores. Effet du débit de l'électrolyte. H_2SO_4 0,5 M. 10 mV s^{-1} . Détecteur MS : SEM.

À haut débit, le courant électrochimique n'est pas limité dans la zone de potentiel investigué (d). Cette tendance n'a pas été observée dans la littérature sur une électrode solide, même à haute concentration de méthanol. Au cycle allé, on observe une vague d'oxydation vers 0,35 V et un changement de pente vers 0,48 V. On n'observe pas de décroissance du pic d'oxydation même à 0,9 V. Au cycle retour, la décroissance du pic électrochimique est plutôt linéaire et se termine dans la zone de double couche, vers 0,2 V. Contrairement au faible débit, on n'observe pas, dans cette cellule électrochimique, un effet visible sur le signal électrochimique dû à la formation de l'oxyde de platine vers 0,6 – 0,7 V. La production du CO₂ (e) commence vers 0,4 V et montre une pente linéaire jusqu'au potentiel maximum et la variation du signal est similaire au potentiel retour. Le petit maximum à 0,75 V au retour correspond au maximum du signal qui subit un décalage causé par le débit et la perméation dans la membrane (temps de réponse). Le signal du méthylformiate (f) montre une tendance différente. En effet, lors du pic allé, on observe le début de la production de cette molécule vers 0,4 V. Entre ce potentiel et 0,55 V la production de cette molécule est importante (pente abrupte) puis la vitesse de formation du méthylformiate diminue entre 0,6 et 0,9 V lorsque la formation d'hydroxyde de platine a lieu. Au retour, on observe le même phénomène, soit une faible pente entre 0,9 et 0,4 V, en présence d'hydroxyde de platine, et une pente plus abrupte jusqu'à 0 V. Dans la zone 0,4 à 0 V, il est difficile de savoir avec exactitude à quel potentiel la production de méthylformiate cesse, car on est aussi en présence de diffusion en solution et dans la membrane. Par contre, on peut estimer ce potentiel à 0,2 V car la décroissance du signal entre 0,2 et 0 V ressemble beaucoup plus à un processus de pervaporation que le signal à potentiel plus élevé.

Des résultats présentés ici, à haut débit donc en régime de convection, on peut supposer que la production d'acide formique se forme préférentiellement sur des sites de Pt métallique alors que la réaction complète vers le CO₂ augmente en présence d'oxyde de platine. Par contre, lorsque le débit est faible, possiblement en régime laminaire, la production d'acide formique se produit encore une fois sur un site de platine métallique mais est pratiquement inhibé par les hydroxydes de platine, à potentiel supérieur à 0,7 V. Pour la production du

CO₂, la réaction est possible sur le platine métallique et sur la surface d'hydroxyde de platine jusqu'à un potentiel de 0,8 V où l'adsorption des hydroxydes de platine devient irréversible. L'oxydation du méthanol est inhibée sur cette surface.

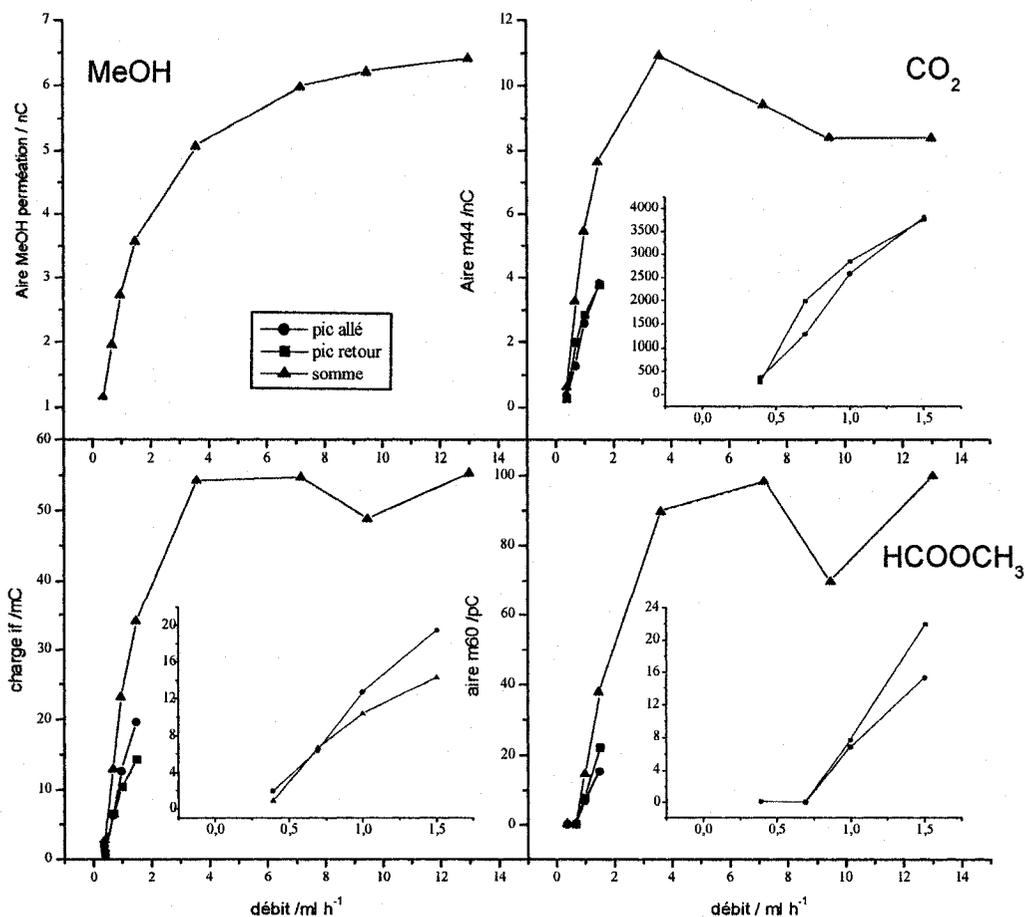


Figure 48. Intégration des divers signaux MS et faradique pour l'oxydation du méthanol 1 M en milieu H₂SO₄ 0,5 M à divers débits provenant des CV enregistrées à 10 mV s⁻¹. On peut y voir, le signal du méthanol, la surface intégrée des pics de CO₂, de méthylformiate et la charge électrochimique du pic allé (cercle) et du pic retour (carré) ainsi que la somme de ces deux pics (triangle).

L'intégration des pics électrochimiques et des masses 44 et 60 pour le cycle allé et retour peut être utilisée pour l'analyse de la réaction d'oxydation du méthanol. Sur la figure 48, l'aire du signal du méthanol traversant la membrane, la charge électrochimique, l'aire sous les pics pour le CO₂ et pour le méthylformiate sont représentés en fonction du débit de l'électrolyte dans la cellule à un compartiment avec une membrane de 0,02 µm de diamètre de pore. La somme des cycles allé et retour est calculée pour permettre de suivre la production totale de CO₂ et de méthylformiate en fonction du débit de l'électrolyte. Tel que montré dans la figure 48, le signal du méthanol, qui est une intégration du signal pour un temps de 200 ms, nous montre que la quantité de méthanol qui passe au dessus de la membrane et de l'électrode pendant un temps donné augmente avec le débit et est pratiquement stable à partir d'un débit de 8 mL h⁻¹. La charge électrochimique mesurée augmente avec le débit (et la concentration de méthanol par unité de temps) jusqu'à 4 mL h⁻¹ puis stabilise. On peut supposer qu'à ce débit, on obtient la saturation de la surface de l'électrode. Ainsi, même s'il y a plus de molécules qui peuvent atteindre la surface de l'électrode, l'oxydation n'en sera pas plus importante car il n'y a plus de sites réactionnels disponibles. Dans ces conditions, la production de méthylformiate (et donc d'acide acétique) est maximale et la production de CO₂ diminue. La désorption des molécules se fait donc préférentiellement au niveau du processus à 4 électrons et non plus à 6 électrons. On peut supposer que la désorption de l'acide formique est favorisée par le régime turbulent, ce qui empêche la réaction d'oxydation de cet acide en CO₂.

Dans le but de quantifier la production du CO₂ pour l'oxydation du méthanol en milieu acide dans cette cellule, l'oxydation d'une monocouche de CO est réalisée. Cette mesure, présentée à la figure 49 permet d'obtenir une calibration du système pour le signal du CO₂. Ainsi, par intégration du signal électrochimique de l'oxydation de la monocouche de CO, il est possible de connaître la concentration de CO₂ formée.

On peut relier l'aire sous le pic du signal MS de l'ion 44 à cette concentration, ce qui donne le facteur K^* mentionné dans la section théorique. Ensuite, à partir des intégrations des signaux électrochimiques et du CO_2 présentées à la figure 48 et dans un tableau en annexe B, il est possible de calculer la concentration en CO_2 et ainsi la charge utilisée pour la production du CO_2 (réaction à 6 électrons). Ces résultats sont présentés au tableau 5.

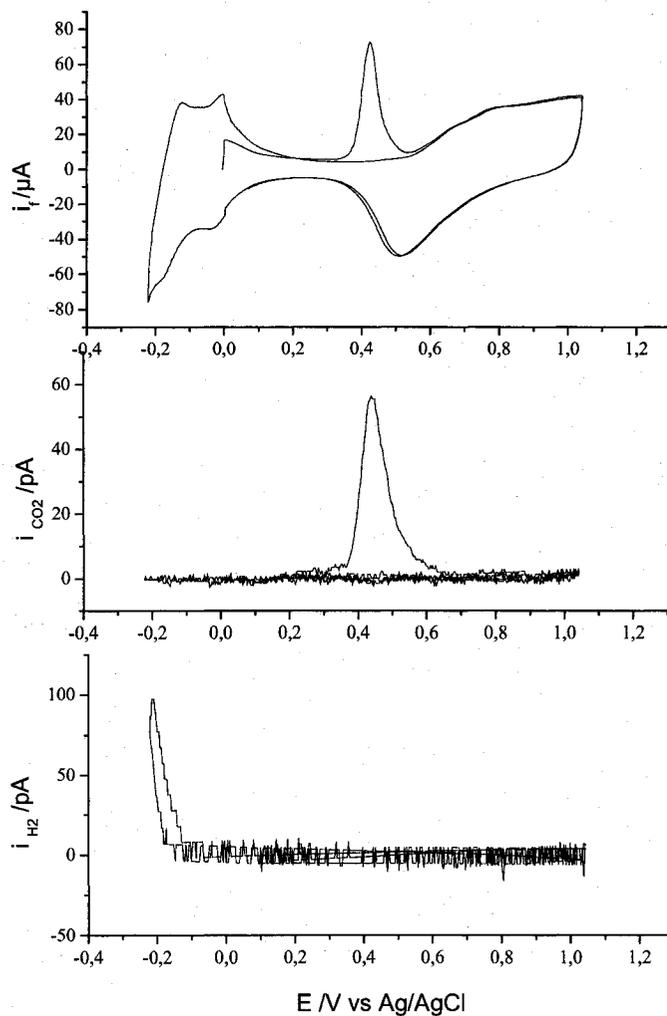


Figure 49. Oxydation d'une monocouche de CO adsorbée sur l'électrode de Pt dans la cellule à débit constant à 1 compartiment dans H_2SO_4 0,5 M. 3.6 mL h^{-1} . 10 mV s^{-1} . membrane 0,02 μm de pores. Détecteur MS: SEM

Tableau 5. Calcul de la charge électrochimique globale et de la charge associée à la production de CO₂ pour la réaction d'oxydation du méthanol 1 M en milieu acide sulfurique 0,5 M dans une cellule électrochimique à 1 compartiment en fonction du débit. Diamètres des pores de la membrane : 0,02 μm

débit / mL h ⁻¹	Q _r /mC			Q _{MS} CO ₂ /mC		
	pic1	pic2	somme	pic1	pic2	somme
0,04	1,9	0,8	2,7	0,8	0,6	1,4
0,7	6,3	6,6	12,9	2,9	4,6	7,5
1,0	12,7	10,4	23,1	6,6	7,3	13,9
1,5	19,6	14,4	34,0	11,0	10,8	21,8
3,6	54,3		54,3	56,0		56,0
7,2	54,8		54,8	48,3		48,3
9,5	48,8		48,8	42,9		42,9
13,0	55,4		55,4	43,1		43,1

Pic1 : pic d'oxydation du cycle allé

Pic2 : pic d'oxydation du cycle retour

On peut remarquer une différence entre la charge associée au CO₂ et la charge électrochimique des pics d'oxydation. La différence entre ces deux valeurs provient de la charge de l'acide formique (ou méthylformiate) et de la charge du formaldéhyde. Ces deux charges n'ont pas été mesurées dans cette expérience. On peut remarquer qu'en utilisant la technique de l'oxydation de la monocouche de CO pour calibrer le CO₂, les résultats ne sont pas consistants pour le débit de référence de 3,6 mL h⁻¹. En effet, à ce débit, la charge associée au CO₂ est un peu plus grande (différence de 1,7 mC) que la charge électrochimique totale alors que le méthylformiate et le formaldéhyde ne sont pas encore considérés. On peut supposer que comme la calibration est faite en 1 point et que le signal du CO₂ obtenu pour l'oxydation du méthanol dans cette expérience est plus élevé que la calibration, il y aura divergence de la valeur déterminée pour l'oxydation. Dans ce cas, il serait donc préférable de calibrer le CO₂ en plusieurs points; c'est une méthode qui est développée dans la section suivante (4.1.2).

4.1.2 Mesure de l'oxydation du méthanol dans la cellule pour électrode solide à 2 compartiments à débit constant avec une membrane de silicone

La cellule pour électrode solide à 1 compartiment à débit constant présente, comme montré précédemment, un défaut important : la concentration en molécules organiques qui arrivent à l'électrode est très dépendante du débit car ces molécules peuvent diffuser au travers de la membrane de Téflon avant de réagir à l'électrode. Pour pallier ce problème, une cellule à 2 compartiments fut développée (c.f. **figure 16**). De plus, dans le but de limiter le système de pompage et d'augmenter la limite de détection du système pour des molécules semi-volatiles et peu polaires, une membrane de silicone est utilisée. Le système de pompage modifié pour cette application est montré à la **figure 13**. Dans cette section, nous avons utilisé la réaction d'oxydation du méthanol en milieu acide sur une électrode solide de Pt, pour valider cette nouvelle cellule et développer une nouvelle méthode de calibration du CO₂ qui utilise la méthode de titrage montrée dans la section expérimentale (2.5 et en annexe). Dans la cellule utilisée ici, la contre électrode consiste en un disque de platine placé à 1mm de l'anneau de platine qui sert d'électrode de travail, cette configuration est montrée à la **figure 10**. L'électrode de référence, dans une nouvelle configuration développée spécifiquement dans ce projet, est placée directement sous l'électrode de travail par le biais d'un capillaire de Luggin.

L'oxydation du méthanol 1 M en milieu acide sulfurique 0,5 M est réalisée à un débit de 3,5 mL h⁻¹ sur une électrode de platine solide. À une vitesse de balayage de 5 mV s⁻¹, la superposition des signaux électrochimiques et MS est pratiquement parfaite, tel que montré dans la figure 50, et ce malgré l'utilisation du silicone qui a une cinétique de perméation plus lente que le Téflon.

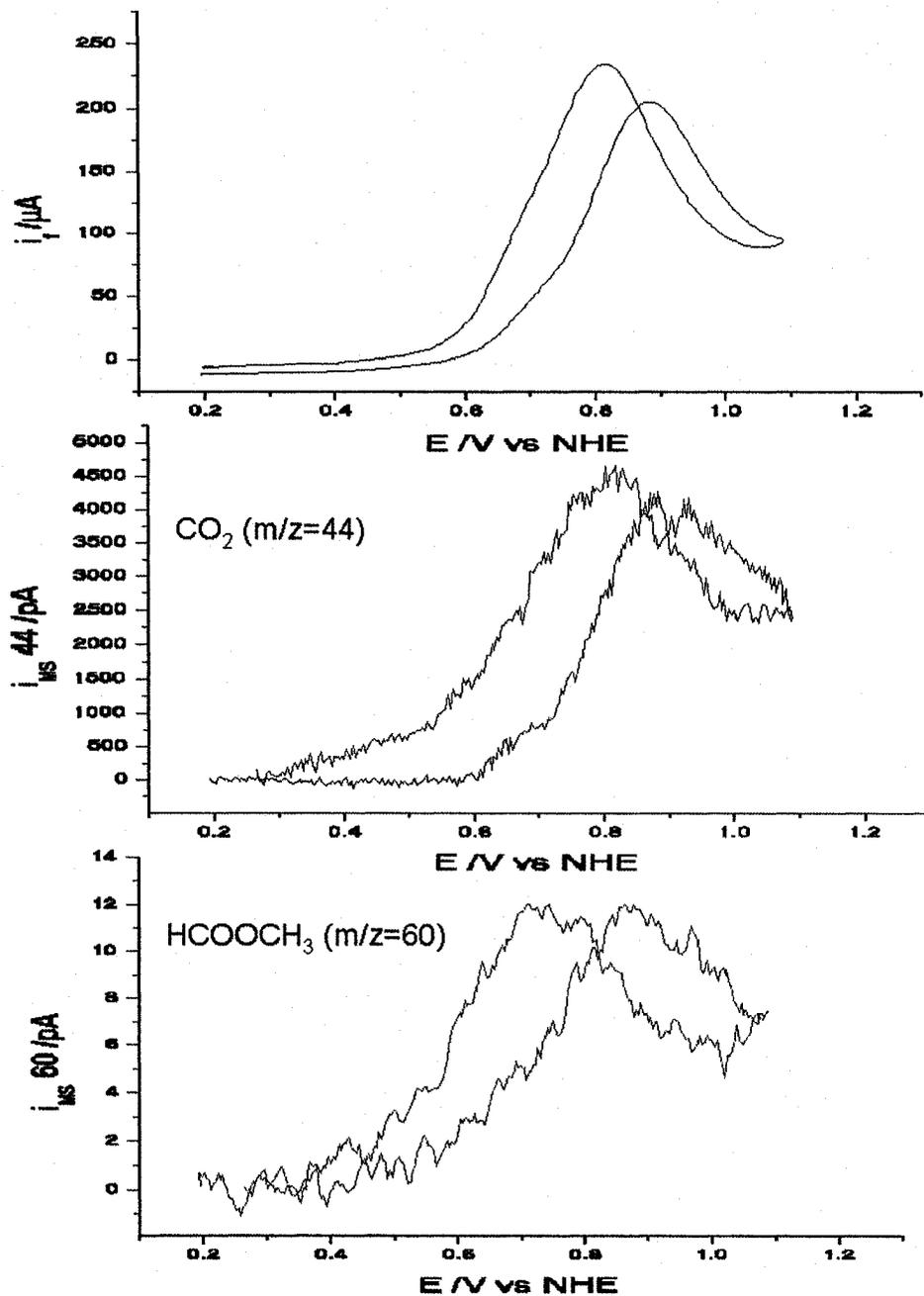


Figure 50. Oxydation du méthanol 1 M sur une électrode de platine polycristallin dans une cellule à électrode solide à 2 compartiments et une membrane de silicone à un débit de 1 $\mu L s^{-1}$ ($3,6 mL h^{-1}$). H_2SO_4 0,5 M. $5 mV s^{-1}$.

Comme observé dans les études précédentes sur l'oxydation du méthanol, la formation de méthylformiate commence à potentiel plus positif (0,4 V) que la formation du CO₂ (0,6 V). Par la suite, le signal du méthylformiate suit la même tendance que le CO₂ et que le courant électrochimique. Ce résultat est conforme aux observations de Baltruschat (48), la seule différence est la valeur de potentiel où commence la formation du méthylformiate. Dans leur cas, ce potentiel est de 0,5 V; cette différence peut s'expliquer par l'effet de la concentration en méthanol, ils utilisent 0,1M et nous 1M. De plus, notre débit est plus lent que le leur (1 µL/s pour nous et 5 µL/s pour eux), cela peut influencer le délai de réponse du spectromètre de masse. Malgré cette petite différence, on peut confirmer que la cellule développée et modifiée au laboratoire est fonctionnelle et permet d'obtenir des résultats comparables à ce qui est rapporté dans la littérature.

Contrairement à ce qui se retrouve dans la littérature, nous avons choisi de calibrer le signal du CO₂ par rapport à des injections de liquide dont la concentration en CO₂ était déjà connue. Cela permet d'obtenir une droite de calibration sur plusieurs ordres de grandeur. Cette courbe est présentée à la Figure 51. On peut y observer une linéarité, avec un facteur de corrélation de 0,99, dans une gamme de concentration allant de 4000 à 44000 ng (40 ppm à 440 ppm). La limite de quantification du titrage est d'environ 8ppm et celle du MS est de 5 ppm. La calibration du méthylformiate se fait par l'injection de standard préparé par dilution d'une solution de 1000 ppm (p/v). La zone de linéarité est beaucoup plus restreinte que pour le CO₂. Dans la figure 52, nous avons représenté une seule portion de la courbe complète, celle qui est linéaire dans la zone d'intérêt, soit de 250 à 800 ng (2,5 à 8 ppm). La limite de quantification est estimée à 2 ppm. Par contre, il devient difficile de mesurer ce signal sur une injection de 100 µL, le plus petit volume d'injection que nous avons sur les boucles d'injection en téflon. Pour ce volume et au débit utilisé de 1 µL s⁻¹, l'élargissement du pic est trop important et la courbe devient difficile à différencier du bruit de fond. Pour les mesures électrochimiques, la visualisation d'une faible concentration est plus aisée puisque le temps où les molécules sont produites est plus court, ce qui augmente l'amplitude du pic MS.

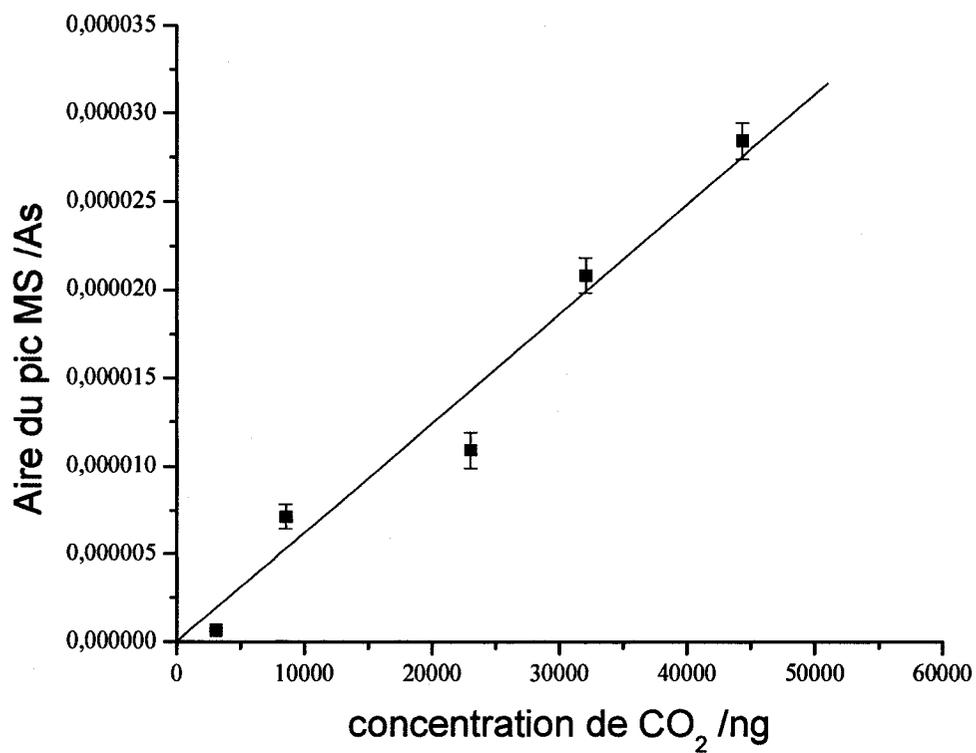


Figure 51. Courbe de calibration du CO₂ dans une cellule à 2 compartiments et une membrane de silicone à un débit de 3,6 mL h⁻¹. (pente = $6,21 \times 10^{-10}$ C ng⁻¹)

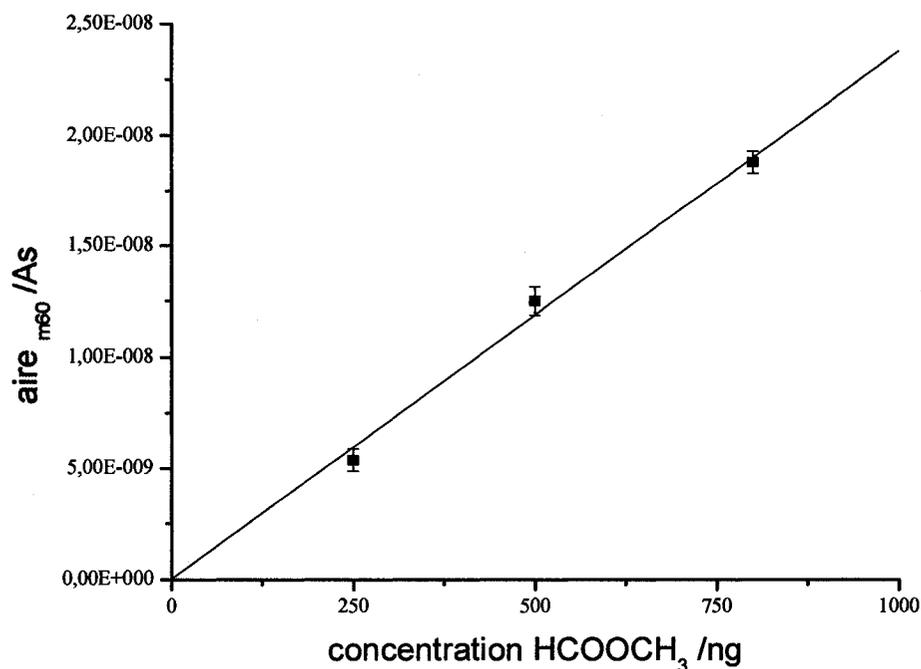


Figure 52. Courbe de calibration du méthylformiate dans une cellule à 2 compartiments et une membrane de silicone à un débit de 3,6 mL h⁻¹. (pente = $2,38 \times 10^{-11}$ C ng⁻¹)

À partir de l'intégration des signaux électrochimiques et de spectrométries de masse de la figure 50 pour l'oxydation du méthanol 1 M dans H₂SO₄ sur le platine solide et des courbes de calibration du CO₂ et du méthylformiate, il est possible de déterminer la charge associée à chaque réaction tel que calculée au tableau 6. Les concentrations en CO₂ et en méthylformiate sont déterminées directement par les droites de calibrations précédentes. La charge associée à la production du CO₂ est calculée à partir d'un processus électrochimique à 6 électrons et la charge du méthylformiate pour un processus à 4 électrons conduisant à la formation de l'acide formique.

Tableau 6. Quantification des produits de réaction de l'oxydation du méthanol sur une électrode de Pt solide en milieu H₂SO₄ 0,5 M à un débit de 1 μL s⁻¹

Paramètre ou molécule	Intégration du signal	Concentration calculée	Charge calculée	Concentration
		nmole	mC	%
	± 10 %	± 0,1	± 0,1	± 0,2
Signal électrochimique	24,7 mC			
CO ₂	5.9×10 ⁻⁰⁷ C	21,5	12,4	50,2
Méthylformiate	1.8×10 ⁻⁰⁹ C	1,3	0,5	2,0
formaldéhyde			11,8	47,8

La différence entre la charge faradique des pics électrochimiques et les charges associées au CO₂ et à l'acide formique correspondent à la charge de la formation du formaldéhyde. Les concentrations relatives de chaque espèce sont de 50,2 % pour le CO₂, 2,0 % pour l'acide formique et 47,8 % pour le formaldéhyde. Ces résultats sont en accord avec ceux déterminés par Baltruschat sur le platine (48), à partir d'une calibration par l'oxydation d'une monocouche de CO. Nous pouvons donc conclure que les deux méthodes sont aussi bonnes une que l'autre mais que notre approche est probablement préférable, car elle permet une détermination de la quantité produite de CO₂ sur une plus grande plage de concentration. De plus, on peut connaître la zone de linéarité où la quantification est valide contrairement à la calibration en un seul point où la linéarité n'est pas connue.

4.2 Oxydation de l'ammoniaque par EC/MS sur des catalyseurs dispersés E-TEK

L'oxydation de l'ammoniaque est un sujet d'intérêt tant au niveau du traitement de l'eau industrielle que des piles à combustible. En effet, l'ammoniaque est un liquide (sous forme NH_4OH ou $\text{NH}_3(\text{aq})$) qui pourrait devenir intéressant comme combustible pour les piles à combustible mobiles (68). Ce carburant a l'avantage d'être facilement manipulé à faible pression et ses produits d'oxydation dans les meilleures conditions sont l'azote et l'eau, le voltage théorique de ce type de pile avec une anode à l'ammoniaque et une cathode à l'air est de 1,170 V ce qui est comparable à la pile au méthanol dont le potentiel est de 1,214 V (64). La série d'études présentées dans cette section traite de l'effet de la nature du catalyseur sur les performances et les produits de réaction de l'oxydation de l'ammoniaque. Les catalyseurs étudiés dans cette section sont des particules nanométriques d'alliages de platine (Pt, PtSn, PtRu et PtNi) dispersées sur une poudre de carbone Vulcan qui est conductrice; ces catalyseurs sont adaptés aux systèmes de piles à combustible et ne sont actuellement pas bien documentés pour la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. La cellule électrochimique utilisée est celle à 2 compartiments à débit constant (**figure 16**).

4.2.1 Caractérisation des catalyseurs polydispersés

Les catalyseurs en poudre dispersés doivent généralement faire l'objet d'une caractérisation physique et électrochimique. Puisque les catalyseurs utilisés ici proviennent tous de la compagnie E-TEK, leurs caractéristiques physiques sont présentées en annexe C. La préparation des électrodes est décrite dans la section expérimentale. La caractérisation électrochimique par CV sera utilisée pour déterminer l'état de la surface du catalyseur et la surface réelle des poudres catalytiques déposées sur l'électrode de carbone. Une voltammétrie cyclique, pour déterminer l'état de la surface, est mesurée dans un électrolyte acide ou basique avec un bullage à l'argon. La surface réelle du catalyseur est déterminée

soit par la charge des pics d'adsorption/désorption d'hydrogène ou par la charge de l'oxydation d'une monocouche de CO en milieu acide. La masse de métal des catalyseurs dispersés est donnée par rapport à la surface géométrique de l'électrode de carbone vitreux utilisé. Le calcul est basé sur la quantité de poudre catalytique déposée sur l'électrode de carbone vitreux de $0,28 \text{ cm}^2$ et sur la concentration en métal de 20%. Les cinq prochaines CV, enregistrées en milieu acide sulfurique dans une cellule en verre avec un bullage d'argon permettent de mesurer la charge de H_{ads} et du CO. Pour les mesures d'oxydation du CO, la procédure est décrite dans la section 2.5, plus précisément, le potentiel est cyclé de -200 mV à 1400 mV vs Ag/AgCl pour 2 cycles consécutifs. Le premier cycle montre l'oxydation de la monocouche de CO et le second, la disparition de cette monocouche.

La figure 53 montre la signature électrochimique du catalyseur de Platine sur carbone de la compagnie E-TEK. La courbe pointillée, enregistrée en milieu acide permet de montrer les pics d'adsorption de l'hydrogène UPD et le pic du carbone. La courbe pleine est caractéristique de l'oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone sur le platine et permet de voir l'effet des deux sites d'adsorption du CO sur la surface de platine. Les charges associées à l'hydrogène UPD et au monoxyde de carbone serviront à calculer la surface réelle du platine de la poudre dispersé. Le maximum du pic d'oxydation du monoxyde de carbone est situé à 580 mV vs Ag/AgCl, ce qui est en accord avec la valeur de 570 mV reportée dans la littérature pour ce catalyseur (122). Comparativement au pic d'oxydation du CO sur le platine polycristallin, qui est de 480 mV, les nanoparticules sont moins réactives donc ont un potentiel d'oxydation du CO plus élevé. Cette diminution de l'activité provient du fait que pour ces nanoparticules de platine, la surface préférentielle exposée est de type (111) et (100) qui ont un potentiel d'oxydation du CO supérieur aux faces (110) ou au platine polycristallin comme le rapporte Schmidt *et al.* (122).

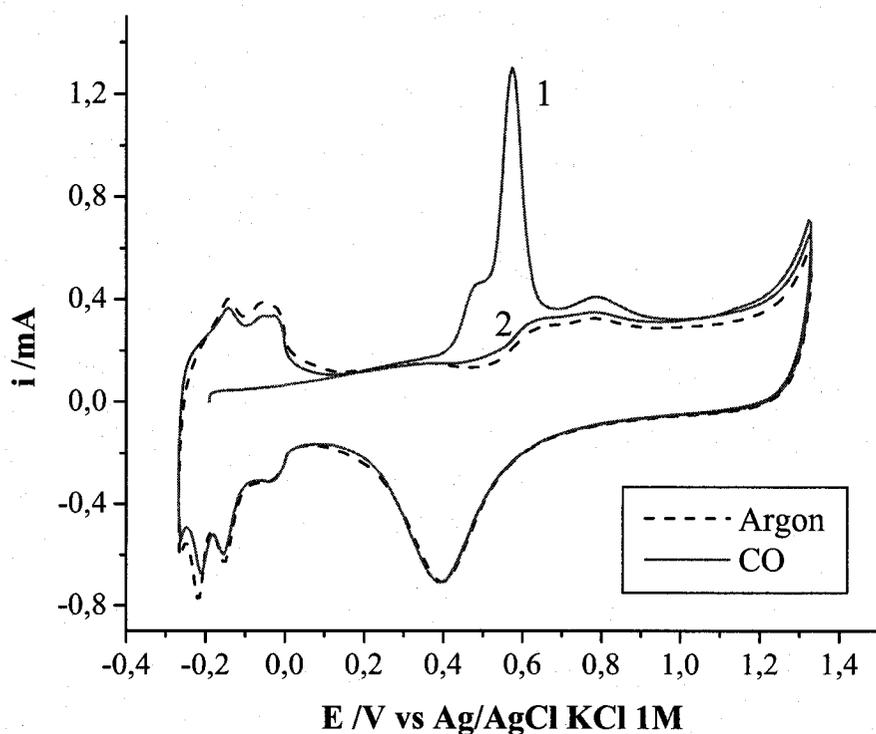


Figure 53. Voltammétrie de base (---) et oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone (—), premier (1) et second (2) cycle, sur une électrode de Pt/Vulcan 20 % de E-TEK de $44 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$, 50 mV s^{-1} , $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, cellule en verre.

La voltammétrie cyclique du catalyseur de Pt:Ni est montrée en figure 54, la solution d'acide bullée à l'argon est représentée par la courbe pointillée. Dans le cas de ce catalyseur, on remarque que les pics d'hydrogène UPD sont présents mais moins bien définis que pour un catalyseur constitué exclusivement de platine. Ce résultat étant consistant avec ce qui est rapporté dans la littérature pour ce type de catalyseur (123). L'oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone (ligne pleine) montre un seul pic bien défini dont le sommet est situé à $540 \text{ mV vs Ag/AgCl}$, ce qui peut correspondre à un seul type de site d'adsorption du CO. Comme point de comparaison, on retrouve dans la littérature des CV pour l'oxydation d'une monocouche de CO sur un catalyseur de Pt-Ni (2 :1)/C en milieu perchlorique. Dans

ce cas, le potentiel du pic est de 550 mV, ce qui est compatible avec nos résultats. D'après les données de la littérature, l'influence de l'augmentation du ratio de platine dans l'alliage se fait sentir au niveau des pics de H_{ads} . En effet, plus la teneur en Pt augmente, plus l'apparence de la zone H_{UPD} se rapproche de celle du Pt pur. Dans nos mesures, on observe que le pic de réduction de l'oxyde de Pt se produit à potentiel plus négatif (308 mV) sur l'alliage que pour le Pt pur (400 mV). Par contre, le pic d'oxydation du Pt de l'alliage n'est pas décalé par rapport à celui dans le platine pur.

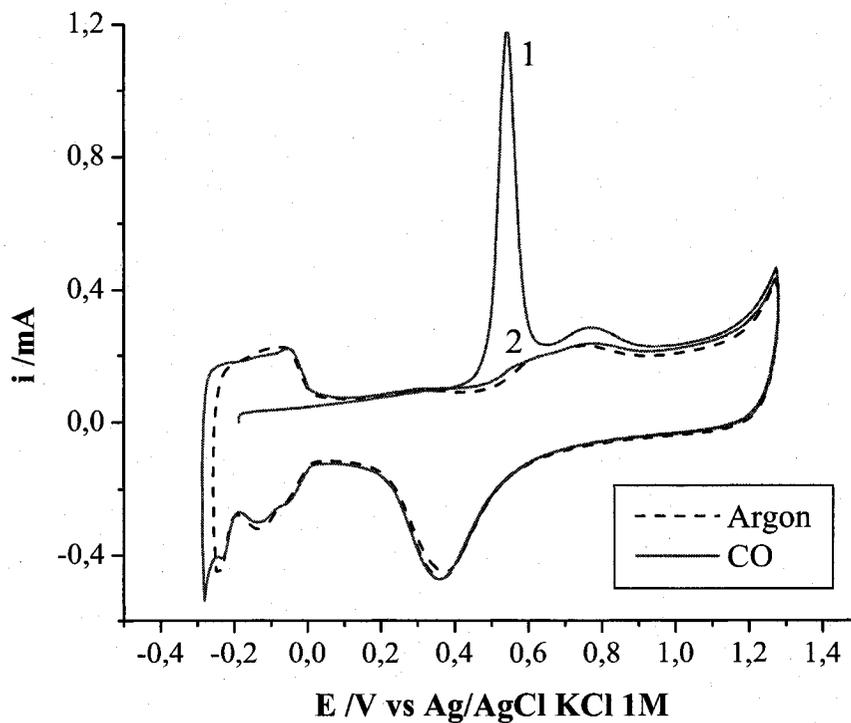


Figure 54. Voltammétrie de base (---) et oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone (—), premier (1) et second (2) cycle, sur une électrode de PtNi (1 :1)/Vulcan 20 % de E-TEK de $48 \mu g_{PtNi} cm^{-2}$, $50 mV s^{-1}$, $0,5 M H_2SO_4$, cellule en verre.

Pour l'oxydation du méthanol, il existe des résultats controversés quant à l'activité de l'alliage PtNi. Ainsi, certains auteurs ont trouvé une augmentation de l'activité de l'alliage par rapport au platine pur. Dans ce cas, le prétraitement allait jusqu'à un potentiel de 1,4 V vs Ag/AgCl en milieu H₂SO₄, conduisant à la formation d'espèces rédox du nickel à la surface et/ou à l'enrichissement de la surface en Pt. Dans d'autres cas, l'alliage est moins efficace que le Pt pur (E_{ox} plus élevé pour PtNi); pour ces mesures, le potentiel maximal était de 0,8 V (124). Il serait donc possible, dans notre cas, que nous ayons une surface d'alliage activée par rapport au Pt/C. Cela expliquerait l'augmentation de l'efficacité pour l'oxydation du CO (540 mV pour le PtNi vs 580 mV pour le Pt).

Le catalyseur de platine-ruthénium, figure 55, présente des pics d'adsorption/désorption ressemblants à ceux du platine en milieu acide avec argon obtenu par voltammétrie cyclique.

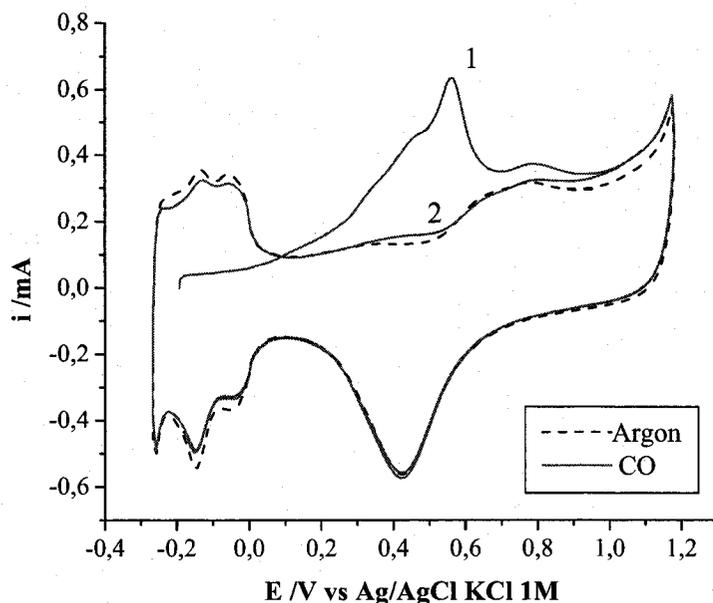


Figure 55. Voltammétrie de base (---) et oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone (—), premier (1) et second (2) cycle, sur une électrode de PtRu (1 :1)/Vulcan 20 % de E-TEK de $44 \mu g_{PtRu} cm^{-2}$, $50 mV s^{-1}$, $0,5 M H_2SO_4$, cellule en verre.

Cette observation est différente de ce qui se retrouve dans la littérature avec ce type de catalyseur. Dans le meilleur des cas pour un alliage de Pt-Ru, on peut observer des pics de H_{ads} peu défini (125). L'oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone montre une première vague très large commençant vers 20 mV, dont le milieu est vers 370 mV (avec 4 zones distinctes à 260, 350 et 490 mV) et un pic assez bien défini à 580 mV vs ENH. Dans la littérature, cette vague se retrouve vers 260 mV vs Ag/AgCl. Nos résultats nous portent à croire que nous avons des sites distincts d'alliage PtRu et des sites de Pt pur. Cette supposition se base sur le fait que le pic d'oxydation à 580 mV est similaire au pic sur le platine pur. De plus, les autres pics d'oxydation sur l'alliage (350 et 490 mV) peuvent correspondre à l'oxydation du CO sur un alliage PtRu (à 350 mV) et sur le ruthénium pur (490 mV). Nous n'avons pas de raisons pour expliquer que cet alliage ne soit pas homogène. La seule raison expérimentale est que le potentiel maximal utilisé dans nos mesures est peut-être suffisamment positif pour oxyder une fraction du ruthénium.

Le ruthénium est souvent utilisé en alliage avec le platine pour l'oxydation du méthanol, car il aide à limiter l'empoisonnement du platine par le CO. En effet, le ruthénium peut oxyder l'eau pour former un hydroxyde de ruthénium qui devient alors une source d'oxygène pour oxyder le CO en CO_2 (126). La présence de ruthénium dans l'alliage diminue la barrière d'activation pour la diffusion des espèces par la réduction de la rétrodonation du lien Pt-CO, la force de liaison du CO_{ad} est alors plus faible, ce qui diminue le potentiel d'oxydation du méthanol (pour des applications dans les piles à combustible) et du CO.

La voltammétrie cyclique de l'alliage platine-étain, figure 56, démontre des pics d'hydrogène UPD (courbe pointillée) assez bien définis, démontrant la présence et la disponibilité du platine. Pour l'oxydation de la monocouche de CO, le pic commençant vers 50 mV vs Ag/AgCl est assez étendu comparativement au platine pur. De plus, il présente un maximum vers 490 mV, ce qui est 90 mV plus bas que pour le platine (580 mV) dans nos conditions. Dans la littérature, la vague d'oxydation du CO pour un catalyseur Pt-Sn/C (3 :1)

est assez large (54) et le pic d'oxydation du CO sur Pt₃Sn est de 90 mV plus négatif que celui sur le platine. L'étain, comme le ruthénium est ajouté au platine pour favoriser l'oxydation de molécules organiques. Son effet comme source d'hydroxyde est comparable à celui du ruthénium. Par contre, pour l'oxydation de l'éthanol, cet effet d'activation du catalyseur se fait sentir à de faibles concentrations de près de 10 % (127), dans ce cas, il semble que l'ajout d'étain ne favorise pas le bris des liaisons C-C. Comme on peut le remarquer pour nos résultats, l'addition d'étain favorise l'oxydation du CO, le catalyseur est donc plus tolérant à l'empoisonnement au CO.

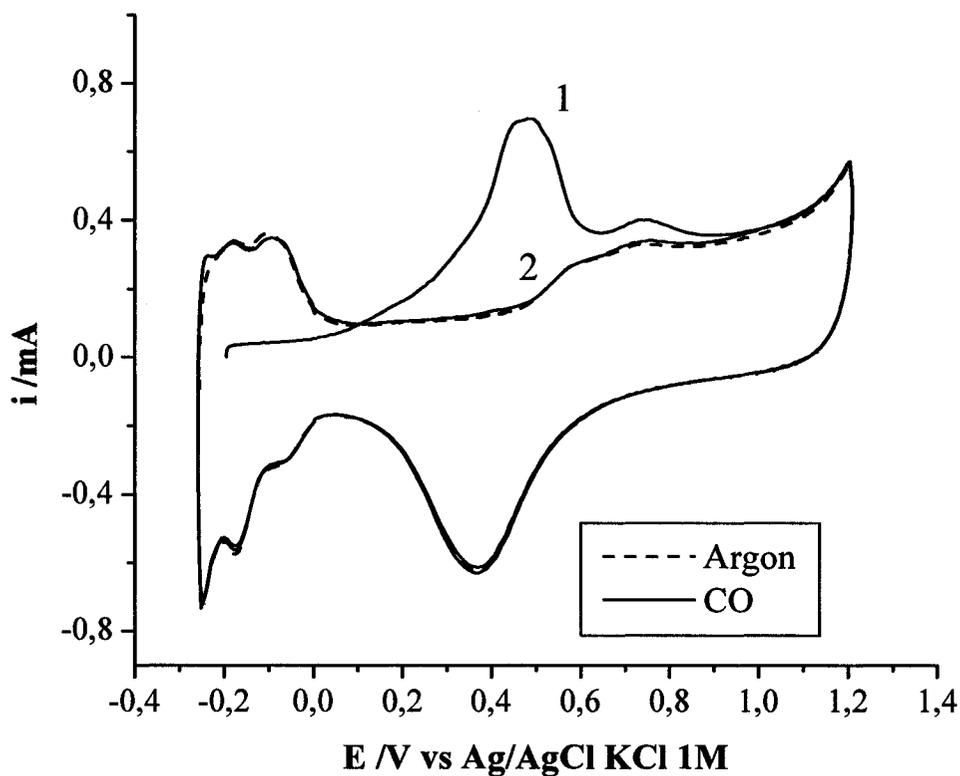


Figure 56. Voltammétrie de base (- - -) et oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone (—), premier (1) et second (2) cycle, sur une électrode de PtSn (3 :1)/Vulcan 20 % de E-TEK de $44 \mu\text{g}_{\text{PtSn}} \text{cm}^{-2}$, 50 mV s^{-1} , $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, cellule en verre.

À partir des voltammétrie cyclique, il a été établi que les surfaces préparées à partir de catalyseurs nanométriques dispersés sur une matrice de carbone sont représentatives du comportement attendu pour ce type d'alliage vis-à-vis de l'oxydation d'une monocouche de CO. Afin de pouvoir comparer l'efficacité des catalyseurs sur une base normalisée, nous avons préalablement déterminé la surface accessible des poudres catalytiques en utilisant la zone de l'hydrogène adsorbé, en calculant la charge entre -210 et 260 mV vs Ag/AgCl et en le comparant avec la valeur de la littérature pour une surface réelle de 1 cm². L'équation suivante, (où v est la vitesse de balayage, j le courant mesuré au potentiel E (V) et jdl est le courant de la double couche au même potentiel), décrit le calcul de la charge lors d'une mesure de variation de potentiel (122).

$$Q_{H-ads} = \frac{1}{v} \int_{-0,210}^{0,100} (j - jdl) dE \quad [4.8]$$

Les potentiels intégrés sont variables d'un catalyseur à l'autre et correspondent aux pics de désorption de H_{ads}. Le potentiel minimum est toujours -210 mV, juste avant le dégagement d'hydrogène moléculaire et le potentiel final au environ de 100 mV vs Ag/AgCl.

Le tableau 7 présente la surface réelle des catalyseurs calculée à partir de l'adsorption de l'hydrogène (A_H) et de l'oxydation d'une monocouche de CO adsorbée (A_{CO}) sur les atomes de platine du catalyseur. La surface réelle est calculée à partir d'une charge de 209 $\mu\text{C cm}^{-2}$ qui est la charge déterminée dans la littérature pour une monocouche d'hydrogène sur le Pt(111). Dans le cas des alliages, on suppose que les rayons des 2 métaux soient très similaires, on utilise donc la même charge. Cette supposition est valide pour le ruthénium (1,25 Å) mais commence à dévier de plus en plus pour l'étain (1,41 Å) et le nickel (1,15 Å), le rayon du platine étant de 1,30 Å. Pour le platine, selon les données de E-TEK, la surface réelle pour 12,5 μg de métal serait de 7,54 cm² (en considérant une dispersion, ratio de Pt accessible sur le catalyseur déterminé par Microscopie électronique à transmission, du platine de 26 % (122)) ou de 80 cm² (selon la surface de Pt par m² de poudre fournie par E-TEK), la valeur calculée avec le facteur de dispersion semble la plus probable et est proche de ce que

l'on obtient par le calcul de la charge de H_{ads} . On obtient alors une utilisation du catalyseur de 86 % pour la formation de H_{ads} .

Tableau 7. Détermination de la surface réelle des catalyseurs dispersés à base de platine de E-TEK

catalyseur	Masse du catalyseur	Charge H_{ads}	A_H	Charge CO	A_{CO}
	$\mu\text{g cm}^{-2}$	mC	cm^2	mC	cm^2
	$\pm 1 \%$	$\pm 0,05$	$\pm 0,1$	$\pm 0,05$	$\pm 0,1$
PtSn (3 :1)	44	1,22	5,8	2,45	5,1
Pt	44	1,40	6,7	2,12	4,4
PtRu (1 :1)	44	0,93	4,4	2,20	4,5
PtNi (1 :1)	48	0,74	3,5	1,35	2,8

A_H : surface du catalyseur métallique

A_{CO} : surface de platine

Pour le calcul de la surface réelle par la méthode d'adsorption du CO, on suppose que la surface de saturation correspond à 90 % d'une monocouche, ce qui donne une molécule de CO par atome de platine, la charge communément acceptée est de $484 \mu\text{C cm}^{-2}$ (128). Pour calculer la surface réelle du catalyseur, on suppose que le CO s'adsorbe sur le platine et sur le métal de transition de l'alliage.

Pour les catalyseurs étudiés, il semble que la surface calculée par l'adsorption de l'hydrogène corresponde à la quantité de platine de l'alliage. En effet, si on compare l'aire A_H du catalyseur de platine avec celui des alliages, on obtient : pour l'alliage Pt_3Sn un ratio ($A_{H\text{Pt-M}}/A_{H\text{Pt}}$) de 86 %, pour le PtRu un ratio de 65 % et pour le PtNi ce ratio est de 52 %. Dans le cas de l'aire calculée par l'adsorption du CO, on observe que la valeur obtenue est plus faible que par les mesures d'adsorption de l'hydrogène. La surface réelle utilisée pour la

comparaison des catalyseurs sera celle déterminée par la mesure de l'hydrogène adsorbé, qui ne tient pas compte du second métal.

Après avoir déterminé la surface réelle du catalyseur, il est possible d'utiliser la spectrométrie de masse pour mesurer la sensibilité du système EC/MS. Les figures suivantes, figure 57 à figure 59, montrent l'oxydation d'une monocouche de monoxyde de carbone dans la cellule à débit constant à 2 compartiments. Les ions sont enregistrés avec le système DEMS 2 avec une membrane de silicone. Le débit est constant à $3,6 \text{ mL h}^{-1}$, soit $1 \mu\text{L s}^{-1}$. Dans ces mesures, nous enregistrons la production de l'hydrogène ($m/z=2$), l'évolution de l'oxygène ($m/z=32$) et la production du CO_2 ($m/z=44$). Il est possible de déterminer le coefficient K^* pour le CO_2 . Pour ce faire, il faut adsorber une monocouche de CO puis l'oxyder et mesurer le dégagement de CO_2 de l'électrode. L'intégrale sous la courbe électrochimique entre le début et la fin du pic d'oxydation est alors comparée avec l'intégrale du signal de l'ion 44, ce qui donne K^* du CO_2 .

Le signal de l'oxygène est donné en valeur relative par rapport à l'oxygène résiduel présent en solution. Ainsi, une valeur négative du signal correspond donc à une réduction de l'oxygène et un signal positif à une production d'oxygène. L'analyse du signal de l'oxygène ($m/z=32$) nous montre que même si l'électrolyte est purgé à l'argon pendant plus de 30 minutes, il est toujours possible de mesurer la réduction des traces d'oxygène par la spectrométrie de masse, même si cet effet n'est pas vraiment observable sur le signal électrochimique. La seule preuve électrochimique qui permet de dire qu'il y a des traces d'oxygène dans la cellule est que le centre de la zone de la double couche (vers $0,1\text{V vs Ag/AgCl}$) n'est pas à 0 mA . Par contre, ce résultat, dans notre cellule à couche mince, peut être attribué à un effet de résistance qui diminue le courant mesuré.

La figure 57 montre les résultats MS obtenus lors de l'adsorption et l'oxydation du monoxyde de carbone en milieu acide. La courbe pointillée du haut montre le dégagement d'hydrogène. Pour l'oxydation de la monocouche de monoxyde de carbone, on observe au

niveau électrochimique 2 pics (425 et 500 mV) alors qu'en spectrométrie de masse on peut en observer trois, pour le signal du CO₂ (courbe pleine en bas), soit une vague qui commence à 50 mV et se termine à 300 mV et un pic double (on remarque un changement de pente dans le plus gros pic) qui peut être séparé en deux pics avec le sommet des pics à 420 et à 500 mV. La première vague n'est pas observable avec une électrode de platine polycristallin solide. Elle peut donc correspondre à un effet de surface dû à la surface de la poudre de carbone, l'oxydation des quinones. Le pic sera donc intégré à partir de 300 mV pour le calcul de K*.

On remarque que la courbe pointillée du bas (le signal d'O₂) augmente lorsque le potentiel commence à varier puis diminue, à partir de 90 mV, alors que le CO ne peut se réduire. La réduction de l'oxygène est maximale entre 380 mV et 600 mV alors que le CO est oxydé en CO₂ et libère la surface du platine. À potentiel plus positif, environs 0,6 V, la réduction de l'oxygène n'est plus possible et on observe une augmentation du signal de cette molécule jusqu'à obtenir un plateau qui reste apparemment stable jusqu'au potentiel de production de O₂. Au cycle retour, l'oxygène se réduit à un potentiel d'environ 0,5 V qui correspond à la réduction de l'oxyde de platine. Ce type de comportement a aussi été observé par Jusys *et al.*, par DEMS, sur un catalyseur de Pt/C E-TEK pour la réduction de O₂ en présence de CO adsorbé (129, 130). La réaction de réduction de l'oxygène (ORR) se produit entre -0,18 et 0,01 V vs Ag/AgCl et est inhibée entre 0,01 et 0,26 V. D'après ces auteurs, ces résultats peuvent s'expliquer par deux phénomènes, soit; 1) lorsque le CO est adsorbé sur le Pt, l'oxygène ne pouvant réagir sur ce métal, il sera réduit sur le carbone, un catalyseur beaucoup moins efficace que le platine et conduisant à la formation de H₂O₂. 2) la réaction de réduction de O₂ se produit sur le platine en présence de CO adsorbé mais à potentiel inférieur à -60 mV, cette réduction se fait uniquement dans les trous disponibles sur la surface (entre les molécules de CO). Ces trous sont suffisamment gros pour permettre le passage d'une seule molécule d'oxygène, ce qui conduit à la formation de H₂O₂. À un potentiel plus positif que 20 mV, les trous sont plus grands favorisant ainsi la réduction de O₂ sous forme de H₂O. La conclusion de leurs expériences est que le carbone peut produire H₂O₂ par réduction de l'eau et que le second mécanisme est aussi possible.

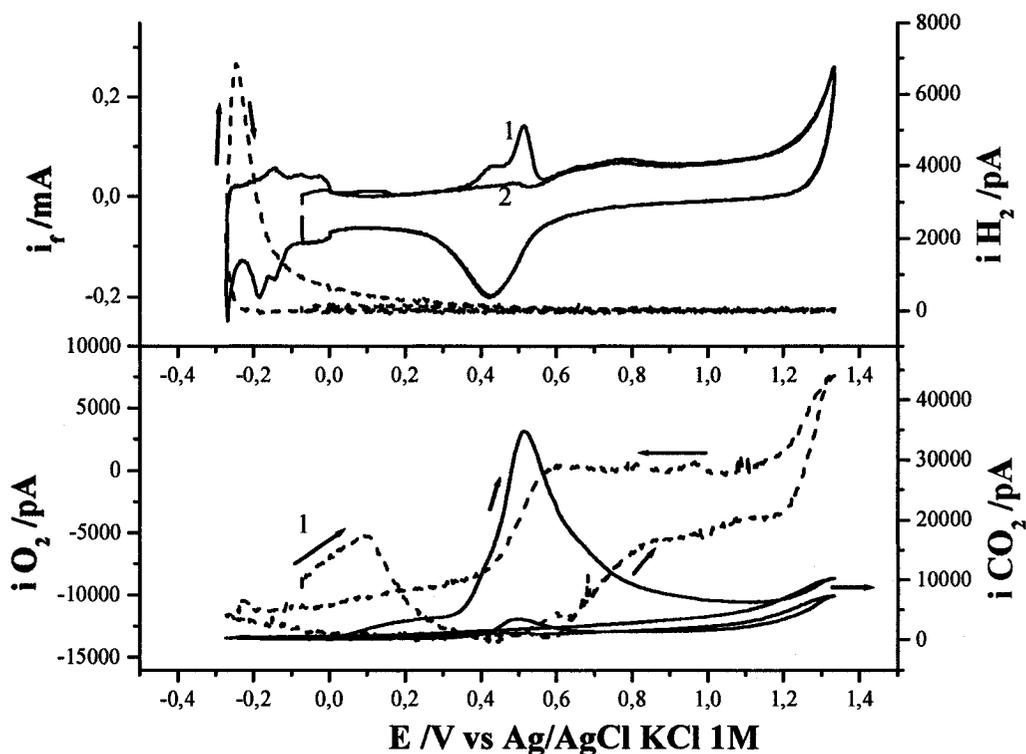


Figure 57. CV/MS de l'oxydation d'une monocouche de CO sur un catalyseur Pt/Vulcan 20 % E-TEK de $44\mu g_{Pt} cm^{-2}$ en milieu H_2SO_4 0.5 M à $10 mV s^{-1}$. Dans la section du haut : courbe pleine, courant électrochimique. Courbe pointillée, courant MS de production de H_2 . Dans la section du bas : courbe pleine, courant MS de production de CO_2 . Courbe pointillée, suivi du courant MS de l'oxygène.

Selon nous, il serait possible qu'un changement de type d'adsorption du CO sur le platine puisse être responsable de cette réactivité pour la réduction de l'oxygène. Pour le potentiel d'adsorption du CO que nous avons choisi, nous savons que nous sommes en présence de deux pics d'oxydation électrochimique, le premier entre 140 et 460 mV vs Ag/AgCl et le

second entre 450 et 640 mV (le sommet étant à 540 mV). Par analyse RMN de l'adsorption du CO sur un catalyseur Pt/C E-TEK, il a été observé que de -190 à -40 mV, on a un signal RMN du pic C^{13} constant alors qu'entre -40 et 360 mV on observe une diminution du signal de 30 % (131). Ces auteurs ont identifié que la liaison du CO entre -240 et 10 mV est principalement linéaire Pt-CO et réduit Pt-CHO; alors qu'à potentiel supérieur à 10 mV, le CO peut passer sous une forme d'adsorption pontant sur deux sites de platine $Pt_2=CO$ diminuant ainsi le nombre de sites réactionnels. La réduction de O_2 est alors limitée jusqu'au potentiel d'oxydation du CO.

La figure 58 montre l'effet d'un catalyseur de platine-ruthénium sur l'oxydation du CO en milieu acide. On observe, comme pour le platine, un effet de l'adsorption du CO sur la courbe de l'oxygène. Comme pour le platine pur, on observe aussi avec cet alliage (Pt:Ru) trois vagues d'oxydation du CO au niveau du signal du CO_2 . Par contre, comparativement au platine, les deux dernières vagues (à partir de 280 mV) sont beaucoup plus larges comme si l'énergie des sites d'adsorption du CO est plus étendue que pour un métal pur. De plus, l'oxydation du CO commence plus tôt sur l'alliage que sur le platine seul (280 mV comparativement à 320 mV). Pour la génération de l'hydrogène, l'effet de l'alliage semble similaire au platine si ce n'est que le dégagement d'hydrogène est moins intense pour l'alliage. Pour le signal de l'oxygène, on peut supposer un effet similaire au platine. L'alliage de PtRu est 25 % moins actif (intensité du courant plus faible et potentiel de réaction plus élevé) pour l'oxydation de l'oxygène que le platine pur.

La figure 59 présente l'oxydation de la monocouche de CO sur un alliage de platine et de nickel dans le milieu acide sulfurique. Dans le cas de ce matériau, il est impossible de déterminer la présence de deux sites d'adsorption distincts pour le monoxyde de carbone. Ce pic, situé à 550 mV, est corrélé par le spectromètre de masse pour la production du CO_2 . De plus, comme dans les cas précédents, on observe une légère production du CO_2 à partir de 100 mV, ce qui est bien avant la vague électrochimique pour l'oxydation du CO correspond probablement à une oxydation partielle des quinones présentes la surface du carbone

(quinone + O₂ résiduelle → CO₂ + xe⁻). Cette vague est beaucoup plus faible que le pic de production du CO₂ qui a son maximum à 550 mV. Le CO reste adsorbé sur la surface du catalyseur jusqu'à un potentiel de 450 mV. Une autre différence majeure entre ce catalyseur et les deux précédents se retrouve au niveau du signal de l'oxygène. En effet, comme dans les 2 autres cas, on a l'augmentation du signal de l'ion 32, donc une perte de réactivité pour la réduction de l'oxygène jusqu'à un potentiel de 420 mV. À ce potentiel, l'oxydation de la couche de CO se produit libérant ainsi la surface pour la réduction d'O₂. Par contre, la formation d'oxyde de métal commence, ce qui empêche la réduction de l'oxygène. L'addition du nickel qui a un rayon atomique inférieur à celui du platine semble affecter grandement la réorganisation du CO sur la surface du catalyseur (132).

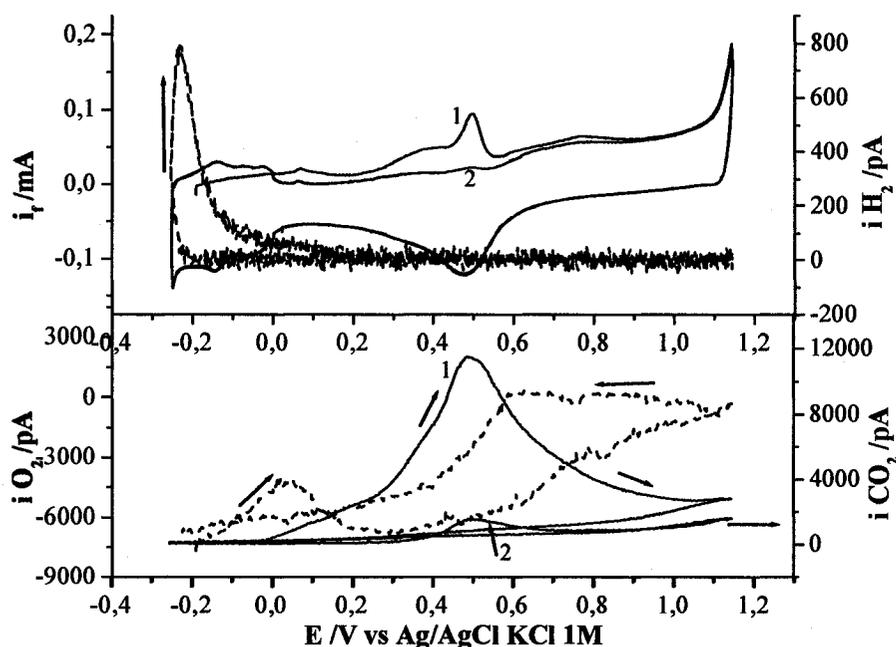


Figure 58. CV/MS de l'oxydation d'une monocouche de CO sur un catalyseur Pt-Ru/Vulcan 20 % (1:1) E-TEK de 48 µg_{Pt-Ru} cm⁻² en milieu H₂SO₄ 0.5 M à 10 mV s⁻¹. Dans la section du haut : courbe pleine, courant électrochimique. Courbe pointillée, courant MS de production de H₂. Dans la section du bas : courbe pleine, courant MS de production de CO₂. Courbe pointillée, suivi du courant MS de l'oxygène.

À partir des résultats électrochimiques et de spectrométrie de masse, il est possible de déterminer le facteur K^* pour le dioxyde de carbone, ces résultats sont présentés au Tableau 8. On y retrouve la charge calculée sous le pic électrochimique, l'aire calculée sous la courbe du signal du CO_2 ($m/z=44$) et le facteur K^* . Le calcul de ce facteur permet de vérifier la constance du signal généré par le spectromètre de masse pour le signal du CO_2 .

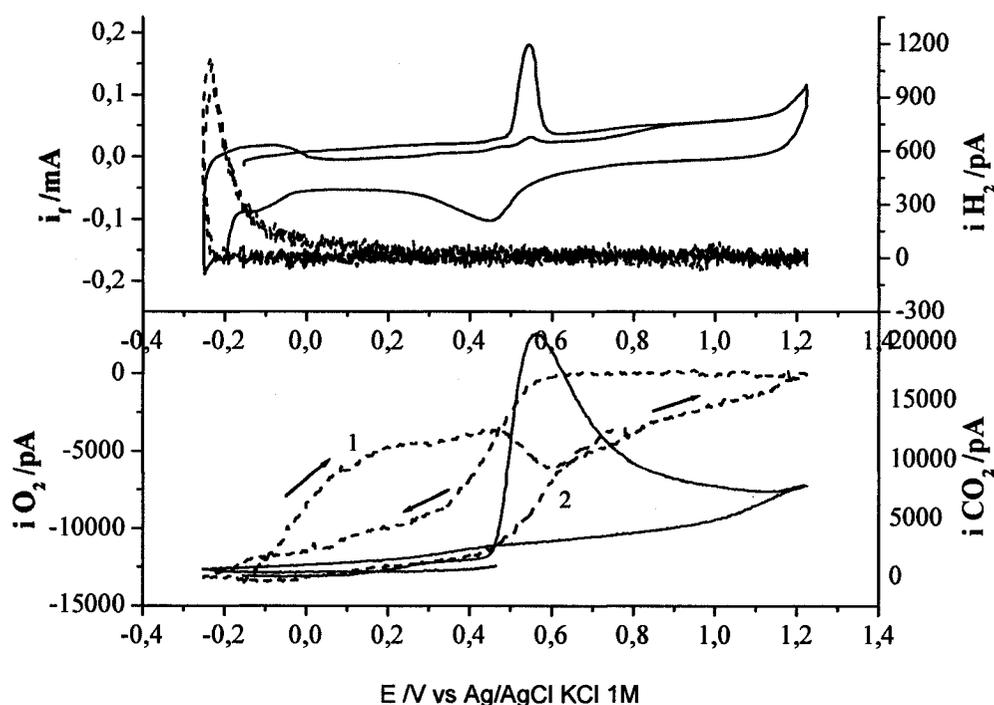


Figure 59. CV/MS de l'oxydation d'une monocouche de CO sur un catalyseur Pt-Ni/Vulcan 20 % (1 :1) E-TEK de $44 \mu\text{g}_{\text{Pt-Ni}} \text{cm}^{-2}$ en milieu H_2SO_4 0.5 M à 10 mV s^{-1} . Dans la section du haut : courbe pleine, courant électrochimique. Courbe pointillée, courant MS de production de H_2 . Dans la section du bas : courbe pleine, courant MS de production de CO_2 . Courbe pointillée, suivi du courant MS de l'oxygène.

Tableau 8. Détermination de la constante de spectromètre de masse pour le CO₂ à partir de l'oxydation d'une monocouche de CO sur trois catalyseurs de platine en milieu acide sulfurique

Catalyseur 20 % de métal	Charge du pic électrochimique mC cm ⁻²	Charge du pic ms CO ₂ (m/z=44) C _(m/z=44)	K* C _(m/z=44) mol ⁻¹ cm ⁻²
Pt/C	0,13	6,81×10 ⁻⁷	23 ± 2
PtRu/C (1 :1)	0,15	3,55×10 ⁻⁷	23 ± 2
PtNi/C (1 :1)	0,22	4,62×10 ⁻⁷	33 ± 3

La différence entre les facteurs de corrélation K* peut provenir de : 1) d'une variation des conditions d'utilisation du spectromètre de masse tel que la pression ou la température dans la chambre d'ionisation 2) de l'erreur sur la détermination de la charge du pic électrochimique et du pic MS. Ces causes proviennent essentiellement de la difficulté à soustraire le courant de double couche, de l'impossibilité de déterminer le courant de réduction de l'oxygène et du calcul de la ligne de base pour le spectre MS. L'erreur globale est estimée à 10 % du facteur K*.

4.2.2 Oxydation de l'ammoniaque en milieu basique

Après avoir caractérisé les catalyseurs de Pt-M, on peut maintenant étudier adéquatement l'oxydation de l'ammoniaque. Cette réaction, d'apparence fort simple, conduit selon le potentiel appliqué à divers produits. Ainsi, il peut se former du N₂ (m/z=28), du NO (m/z=30), du N₂O (m/z=30 et 44), de l'hydroxylamine, NH₂OH, (non mesurable par MS), des nitrites (non mesurable par MS) et des nitrates (non mesurable par MS). Les réactions électrochimiques impliquées sont les suivantes et un mécanisme plus détaillé est représenté à la figure 60:

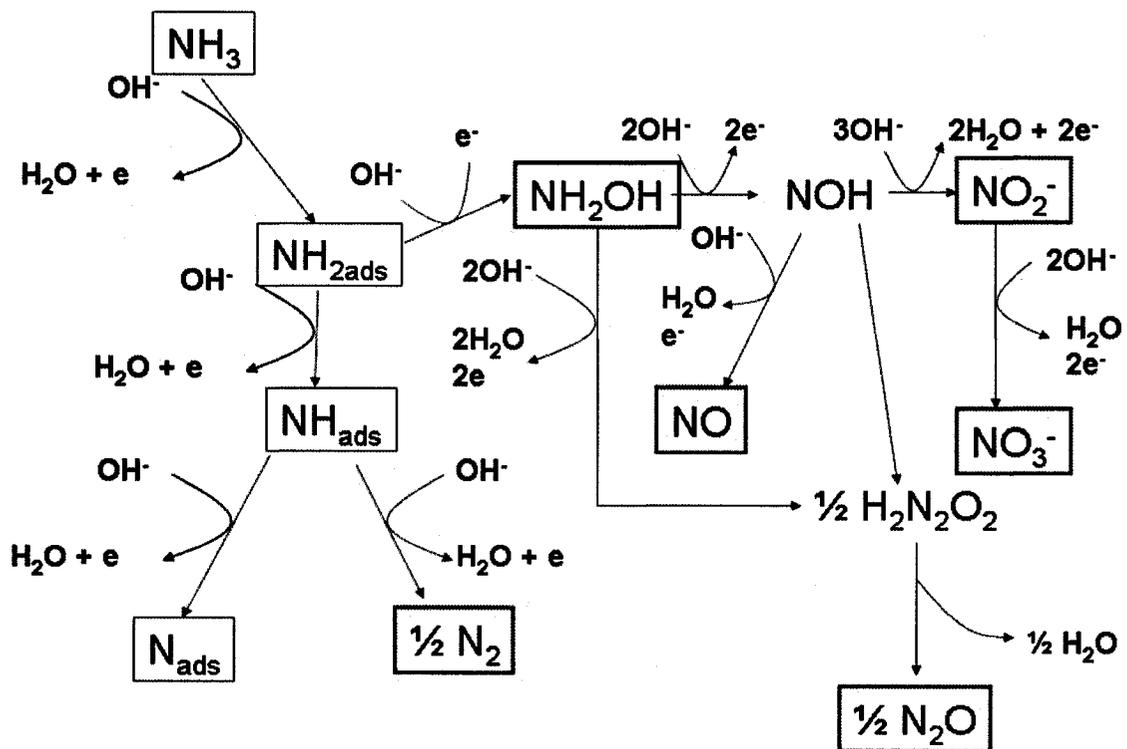


Figure 60. Mécanisme de l'oxydation de l'ammoniaque en milieu basique.

Les molécules qui sont mesurables par le système EC/MS sont le N_2 , le NO et le N_2O toutes les autres molécules sont non volatiles ou ioniques.

4.2.2.1 Résultats électrochimiques par voltammétrie cyclique et saut de potentiel

La spectrométrie de masse couplée à une cellule électrochimique permet en temps réel lors de la variation du potentiel de mesurer certains produits de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque en milieu basique. La Figure 61 présente la voltammétrie cyclique et le suivi de la production d'azote et de protoxyde d'azote lors de l'oxydation de NH_3 0,1 M sur les catalyseurs de Pt, PtRu, PtNi et Pt_3Sn polydispersés sur carbone Vulcan. En premier lieu, on remarque pour tous les catalyseurs étudiés, la présence de deux vagues d'oxydation distincte, soit entre -0,5 et -0,2 V conduisant à la production de N_2 et la seconde supérieure à -0,2 V reliée à la formation conjointe de N_2O et d'un peu de N_2 . Le signal pour la masse 30, associée à la production de NO et de N_2O fut aussi enregistrée. Comme la fragmentation du N_2O dans la source d'ionisation produit un ion d'une masse de 30, le NO^+ qui est identique au NO ionisé et que le ratio NO^+/N_2O^+ (pour N_2O) est dans nos conditions d'environ 5 % et que c'est la proportion que l'on retrouve, on peut conclure que le NO n'est pas généré sur les catalyseurs dispersés. Ainsi, pour simplifier les figures, la masse 30 ne sera pas montrée puisqu'elle ne fournit aucune information supplémentaire sur les produits générés pour l'oxydation de l'ammoniaque.

Plus spécifiquement, on peut analyser la production d'azote et de protoxyde d'azote pour chacun des catalyseurs. Sur le catalyseur Pt/C, la première vague d'oxydation dont le sommet du pic est situé à -360 mV correspond exclusivement à la production du N_2 . La seconde vague, qui commence à -186 mV et se termine à 300 mV conduit presque exclusivement à la production de N_2O et à un peu de N_2 . Pour le cycle retour (non montré), le pic de réduction des oxydes de platine est pratiquement inexistant. Cela est probablement dû à la présence d'espèces adsorbées (composés d'azote partiellement hydrogénés) ou à la réduction de nitrates/nitrites ou hydroxylamine, le courant associé à cette réduction peut être

plus important que le courant de réduction de PtO. Pour valider cette hypothèse sur la réduction d'espèces azotées, on peut observer une faible production de N_2 à partir de -100 mV sur le pic retour (non montré). Wasmus *et al.* ont déjà observé ce phénomène (67). De plus, la réduction des nitrates sur le platine en milieu acide peut conduire à la formation de N_2 (133).

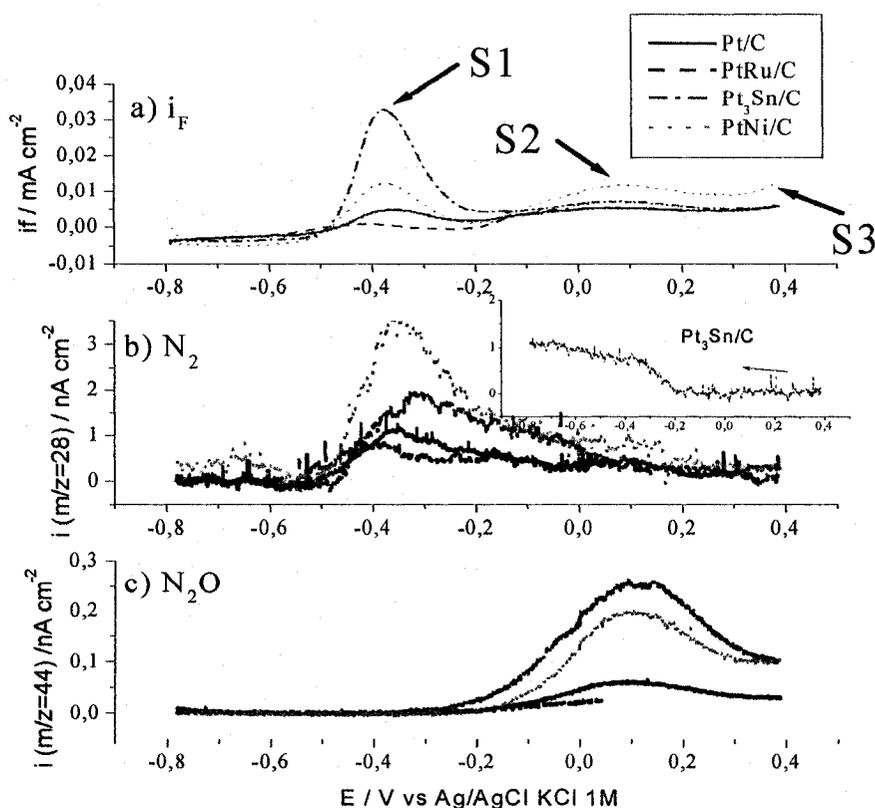


Figure 61. CV/MS de l'oxydation de l'ammoniaque 0,1 M sur les catalyseurs Pt (—), PtRu (---), Pt₃Sn (-●-) et PtNi (●●●) dispersés sur carbone Vulcan 20 % E-TEK, 44 $\mu g_{PtM}\ cm^{-2}$, en milieu NaOH 1 M à 1 $mV\ s^{-1}$. a) courant électrochimique (i_F), montrant les deux pics d'oxydation en N_2 (-500 à -200 mV) et N_2O ($E < -200$ mV), b) le courant de masse de l'azote ($m/z=28$) et c) le courant de la masse 44 associé à la production de N_2O . En b), le cycle retour, montrant une production de N_2 , pour Pt₃Sn est inséré à droite. La zone pour les sauts de potentiel S1, S2 et S3 est aussi indiquée.

Dans le cas du catalyseur de platine-nickel (PtNi/C), on voit clairement que le premier pic électrochimique, dont le sommet du pic est situé à -372 mV, correspond exclusivement à la production de l'azote tandis que la seconde vague, qui débute à -180 mV (dans la zone de l'oxyde de platine) conduit à la formation conjointe d'une faible concentration de N₂ et d'une grande concentration de N₂O. Comme pour le Pt/C, on n'observe pas de pic de réduction de l'oxyde de platine lors du cycle retour. Par contre, pour l'alliage PtNi, il n'y a pas de formation de N₂ visible pour ce cycle retour. Pour le catalyseur de platine-ruthénium en milieu basique, le sommet du premier pic d'oxydation est situé à -450 mV et correspond exclusivement à la production de N₂. Le potentiel maximal appliqué est de 50 mV pour empêcher l'oxydation du ruthénium qui peut se produire à potentiel plus positif. La seconde vague d'oxydation commence vers -210 mV, elle correspond à la formation de N₂O. Il semble que la formation de N₂, conjointement avec celle de l'espèce oxygénée (N₂O), soit aussi possible entre -210 et 50 mV car son signal est relativement stable. D'après de Vooy *et al.* (69), le ruthénium pur est inactif pour la formation de N₂. En effet, il se forme du N_{ads} qui empoisonne la surface à un potentiel de -900 à -800 mV vs Ag/AgCl. Un alliage de PtRu est faiblement actif pour l'oxydation de NH₃ (63). Par contre, cette étude ne donne pas les produits formés. Dans notre étude, on peut confirmer qu'il s'agit d'azote pour la première vague d'oxydation entre -650 et -220 mV. Le catalyseur Pt₃Sn/C présente le potentiel d'oxydation le plus positif comparativement à Pt/C, PtNi/C et PtRu/C. En effet, le sommet du pic pour la production de N₂ est situé à -375 mV. La seconde vague d'oxydation commence vers -108 mV, ce qui est plus positif que pour les trois autres catalyseurs, et correspond exclusivement à la production de N₂O. Au pic retour, lors de la réduction des oxydes de métal, on observe une grande production de N₂ commençant à un potentiel de -200 mV (voir l'encadré de la Figure 61 b). Cette production d'azote peut être associée à la réduction des nitrates/nitrites ou à l'oxydation de NH₂OH selon les mécanismes suivants :



Il n'y a pas d'étude sur la réduction des nitrates/nitrites ou de NH_2OH sur un catalyseur d'étain mais par notre expérience, ce catalyseur semble le plus efficace pour cette réduction.

Pour ce qui est de l'activité des catalyseurs, les mesures électrochimiques (i_f) nous indiquent que la réactivité est maximale, au premier pic d'oxydation, pour le $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$, suivis de PtNi/C puis de Pt/C et finalement de PtRu/C . Pour la seconde vague d'oxydation ($E < -200$ mV), la réactivité est maximale pour le PtNi/C , suivis par le $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ et le Pt/C . Pour le PtRu/C , il est difficile de comparer car la gamme de potentiel est différente des trois autres. Au niveau de la production d'azote, au premier pic (Figure 61b), la réactivité varie dans cet ordre : $\text{PtNi}/\text{C} > \text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C} > \text{Pt}/\text{C} > \text{PtRu}/\text{C}$. On observe une inversion entre la réactivité électrochimique et la réactivité pour la production d'azote pour les catalyseurs $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ et PtNi/C . En effet, le courant électrochimique du premier pic est plus faible pour PtNi/C alors que la production de N_2 pour ce catalyseur est la plus grande. On peut supposer que le courant électrochimique d'oxydation est diminué par une réduction plus grande de l'oxygène sur ce catalyseur par rapport aux autres catalyseurs (voir annexe D). Le courant mesuré étant la somme du courant relatif à toutes les réactions impliquées, une réduction importante fera donc diminuer le courant global de la réaction. Pour la réactivité par rapport à la formation de N_2O , à potentiel supérieur à -200 mV, elle se retrouve dans cet ordre : $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C} > \text{PtNi}/\text{C} > \text{Pt}/\text{C} > \text{PtRu}/\text{C}$. Cette fois aussi, on observe une inversion entre la réactivité selon le courant électrochimique mesuré et le courant de masse de N_2O pour les catalyseurs $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ et PtNi/C . Dans ce cas, l'explication n'est pas déterminée. Par contre, on pourrait supposer, puisque le courant électrochimique correspond au courant d'oxydation de l'ammoniaque ainsi qu'au courant résultant de l'oxydation de la surface du catalyseur, que l'oxydation du PtNi/C serait beaucoup plus importante que celle de la surface de $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$, ce qui augmente le courant (i_f) mesuré pour PtNi/C alors que le courant de masse pour N_2O n'est pas influencé par cette oxydation de la surface métallique.

L'analyse de la voltammétrie cyclique associée à chacun des catalyseurs étudiés pour l'oxydation de l'ammoniaque peut se faire par l'intégration des résultats électrochimiques et

de spectrométrie de masse. Le Tableau 9, présente l'ensemble des charges électrochimiques (Q_i) et de spectrométrie de masse (Q_{28} , Q_{44} et Q_{30}) ainsi que les concentrations calculées en azote et en protoxyde d'azote ($[N_2]$ et $[N_2O]$). Le ratio entre le signal de masse associé à NO^+ ($m/z=30$) et N_2O^+ ($m/z=44$) est montré (Q_{30}/Q_{44}) pour confirmer la formation exclusive de N_2O par le ratio expérimental de 5% de $m/z=30$ vs $m/z=44$ pour la fragmentation de la molécule N_2O . Les coefficients K^* pour N_2 et N_2O sont aussi déterminés.

La charge électrochimique est mesurée (après soustraction du courant capacitif) pour chacun des deux pics électrochimiques importants, soit le pic de formation de N_2 et celui des oxydes d'azote. Le calcul de la charge sous le premier pic électrochimique représente une certaine difficulté. En effet, il faudrait considérer la fraction du courant qui correspond à la réduction de l'oxygène résiduel. Dans les mesures qui suivent, cette problématique n'a pas été prise en compte puisque nous ne connaissons pas la fraction du courant qui provient de cette réaction. Pour des études futures, il serait possible de calculer la fraction du courant électrochimique, en se basant sur les résultats de spectrométrie de masse relative à la réduction de l'oxygène. On peut considérer un processus de réduction conduisant majoritairement à la production d'eau, soit un processus à 4 électrons et négliger la production de H_2O_2 , qui est généralement faible sur les métaux nobles. En utilisant des concentrations différentes d'oxygène dissous, on pourrait comparer la charge de réduction de l'oxygène et la consommation de l'oxygène mesurée par MS. Pour le second pic électrochimique, il faut soustraire la fraction du courant qui provient de la formation de l'oxyde de métal. Cela se fait, comme dans ce cas, par la soustraction d'une CV en absence d'ammoniaque.

Il est pratiquement impossible de calibrer le système pour mesurer la concentration absolue en azote et en protoxyde d'azote. En effet, le seul point de calibration qui peut servir est une injection d'une solution saturée en azote ou en N_2O , cette valeur de saturation étant uniquement approximative. Nous ne pouvons pas calibrer l'azote par injection d'un échantillon puisque la solubilité de l'azote est très faible 19 mg L^{-1} , cette mesure ne fonctionne pas au débit de $1 \mu\text{L s}^{-1}$.

Tableau 9. Traitement des données provenant des voltammétries cycliques pour l'oxydation de NH_3 0,1 M dans le NaOH 1M

catalyseur	Potentiels d'intégration	Q_i	Q_{28} (N_2)	Q_{44} (N_2O)	Q_{30} (NO ou N_2O)	Q_{30}/Q_{44} $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$	$[\text{N}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}]$	$\text{K}^* \text{N}_2$	$\text{K}^* \text{N}_2\text{O}$
	mV	mC cm^{-2}	C cm^{-2}	C cm^{-2}	C cm^{-2}	%	mole cm^{-2}	mole cm^{-2}	C mol^{-1}	C mol^{-1}
Pt	-550 à -210	1,49	$4,3 \times 10^{-7}$				$2,6 \times 10^{-9}$		168	
	-210 à 250	1,43	$1,3 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-9}$	5,3	$7,8 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-9}$		23
PtRu	-650 à -220	1,44	$3,9 \times 10^{-7}$				$2,5 \times 10^{-9}$		156	
	-220 à 50	2,58	$3,2 \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-9}$	$3,2 \times 10^{-10}$	5,3	$2,0 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^{-9}$		4
PtNi	-600 à -200	3,24	$1,3 \times 10^{-6}$				$5,6 \times 10^{-9}$		235	
	-200 à 280	2,72	$2,8 \times 10^{-7}$	$8,6 \times 10^{-8}$	$4,9 \times 10^{-9}$	5,7	$1,2 \times 10^{-9}$	$2,6 \times 10^{-9}$		33
PtSn	-520 à -180	6,46	$7,6 \times 10^{-7}$				$1,1 \times 10^{-8}$		68	
	-180 à 280	2,94	trace	$1,2 \times 10^{-7}$	$6,4 \times 10^{-9}$	5,2	trace	$3,8 \times 10^{-9}$		32

La concentration de N_2 dans les cellules ombragées est calculée à partir de la charge MS , Q_{28} , et du coefficient $\text{K}^* \text{N}_2$.

Dans les analyses du Tableau 9, la comparaison entre catalyseurs est faite de manière relative. Il est impossible de quantifier de manière absolue la production d'azote à partir du premier pic électrochimique puisqu'il y a aussi production d'autres molécules tel que le NH_2OH et le NO_x , vers -400 mV vs Ag/AgCl. Ces molécules ont été détectées en trace par l'électrode à disque tournante et anneau avec un disque de platine (65). En supposant que les produits azotés que l'on ne peut mesurer sont générés en trace (NH_2OH et le NO_x) au premier pic d'oxydation, on peut alors calculer semi-quantitativement la production d'azote à partir des CV. La $[\text{N}_2]$ est calculée à partir de la charge (Q_i) du premier pic électrochimique, avec les bornes d'intégrations mentionnées, la réaction impliquant 6 électrons. À partir de cette concentration et de la charge de la masse 28 (Q_{28}), il est possible de déterminer $K^* \text{N}_2$. Le calcul de $[\text{N}_2\text{O}]$ est plus complexe, il se base sur la charge électrochimique (Q_i) de la seconde vague d'oxydation à $E < -200$ mV ainsi que sur la charge de N_2 (Q_{28}) associé à cette même zone de potentiel. À partir de Q_{28} et de $K^* \text{N}_2$, on peut calculer la fraction de la charge électrochimique associée à cette molécule. Si on soustrait cette dernière charge à la charge électrochimique Q_i , on obtient la charge électrochimique relative à la production de N_2O . En considérant un processus à 8 électrons, on peut calculer la concentration de N_2O ($[\text{N}_2\text{O}]$) ainsi que le $K^* \text{N}_2\text{O}$.

On remarque que les résultats de $K^* \text{N}_2$ varient beaucoup entre les divers catalyseurs étudiés. On peut donc supposer que la mesure de la charge électrochimique ou la mesure de l'intégration du pic d'azote ($m/z=28$) comportent une erreur. La charge électrochimique est le paramètre qui comporte le plus d'erreur puisque plus d'une réaction peuvent se produire à ce potentiel. Comme on sait que la production de NH_2OH et de NO_x est possible aux potentiels situés entre -400 et -200 mV, ces molécules peuvent influencer la charge électrochimique. De plus, la réduction de l'oxygène conduit à un courant de réduction qui influence la valeur du courant mesuré. Pour ce qui est de la production d'azote, on sait dans nos conditions expérimentales que seule l'oxydation de l'ammoniaque peut générer le N_2 . On peut supposer que le catalyseur de Pt_3Sn produit plus de NH_2OH et de NO_x que les autres

catalyseurs car sa charge électrochimique est beaucoup plus importante que pour les trois autres catalyseurs, alors que le signal de masse pour N_2 est se rapproche de celui du PtNi.

Pour le cas du $K^* N_2O$, le seul catalyseur qui donne une valeur très différente des autres est le PtRu. En effet, la valeur de $4 C mol^{-1}$ obtenue pour le PtRu/C est beaucoup plus faible que les autres ($23 C mol^{-1}$ pour Pt/C et $32 C mol^{-1}$ pour Pt_3Sn/C et PtNi/C). Dans un cas sans aucune réaction secondaire, le K^* est supposé être indépendant de la nature du catalyseur, ce qui n'est pas le cas ici. On est donc en présence de plusieurs réactions secondaires qui agissent sur le courant faradique. Pour les calculs subséquents, le coefficient K^* sera considéré unique pour chaque catalyseur ce qui limitera les sources d'erreurs. Il sera alors possible d'obtenir des valeurs semi-quantitatives pour l'azote et le protoxyde d'azote pour chaque catalyseur. Les différences entre la concentration calculée par la charge électrochimique et la charge MS de chaque produit donneront une indication des autres molécules qui manquent dans le calcul. On considère la réduction de l'oxygène comme étant dépendante du catalyseur et que la charge consommée pour cette réaction est relativement la même qu'il s'agisse d'une voltammétrie cyclique ou d'un saut de potentiel. Dans cette condition, l'erreur associée à la réduction de l'oxygène peut être limitée.

Une étude par saut de potentiel sur les catalyseurs polydispersés à aussi été réalisée pour mieux comprendre la réactivité, l'empoisonnement et le mécanisme de l'oxydation de l'ammoniaque en milieu basique. Ces résultats sont présentés aux Figure 62 à Figure 64. Pour chacune des expériences, le potentiel initial est fixé à $-830 mV$ vs Ag/AgCl puis un saut de potentiel dans les zones S1, S2 et S3 (voir la Figure 61a) est appliqué pour 120 secondes. Le courant électrochimique (a), le courant de masse pour N_2 (b) et celui pour N_2O (c) sont présentés.

La Figure 62 montre l'effet d'un saut de potentiel dans la zone du premier pic d'oxydation de l'ammoniaque conduisant principalement à la production de N_2 .

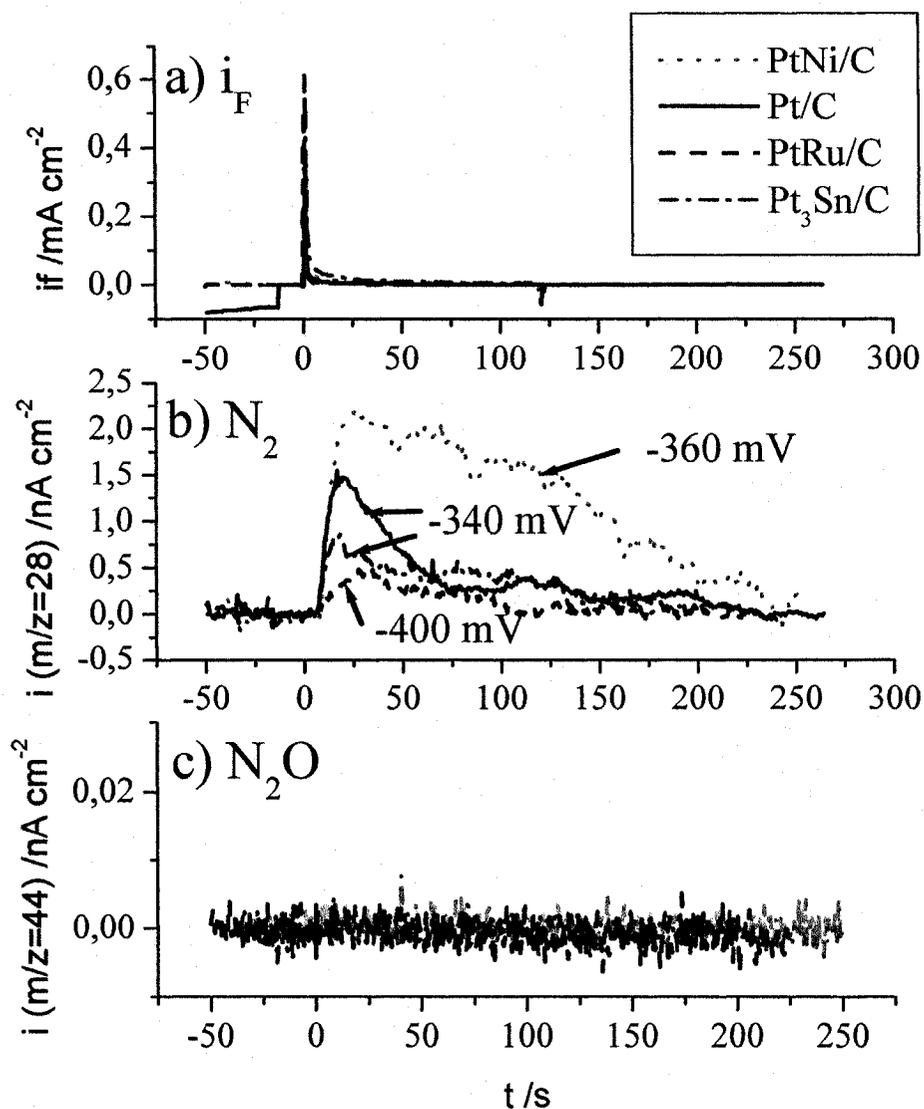


Figure 62. Saut de potentiel, d'une durée de 120 s, de -830 mV à la zone S1 pour l'oxydation de l'ammoniaque 0,1 M sur les catalyseurs Pt (—), PtRu (— —), Pt₃Sn (— • —) et PtNi (• • •) dispersés sur carbone Vulcan 20 % E-TEK, $44 \mu\text{g}_{\text{PtM}} \text{cm}^{-2}$, en milieu NaOH 1 M. a) courant électrochimique (i_F), b) le courant de masse de l'azote ($m/z=28$) et c) le courant de la masse 44 associé à la production de N_2O . Le potentiel exact du saut pour chaque catalyseur est indiqué en (b).

Premièrement, pour chacun des catalyseurs étudiés à ce saut de potentiel, la production de N_2O (c) est inexistante. Pour le catalyseur Pt/C, la production de N_2 est maximale après 20 secondes et diminue rapidement et stabilise à environ 20% de sa valeur maximale après 75 secondes, comme si la surface devenait empoisonnée par une espèce adsorbée tel que le N_{ads} . Pour le catalyseur PtNi/C, la production de N_2 devient maximale, après 25 secondes et on observe une diminution constante mais faible (25% de perte d'activité après 120 secondes) de l'efficacité de la réaction dans la gamme de temps étudiée. Cela pourrait provenir d'un empoisonnement de la surface par les N_{ads} . Ce catalyseur est celui qui est le moins sensible à l'empoisonnement, à un potentiel de -360 mV, parmi les quatre catalyseurs étudiés. Le catalyseur PtRu/C est celui qui présente l'augmentation du signal de N_2 (b) la plus lente et la plus basse. Le maximum de signal est obtenu à environ 30 secondes et diminue pour atteindre 100% de perte de signal après 100 secondes. On peut attribuer cette perte d'activité à un empoisonnement de la surface par les N_{ads} tel que montré précédemment par la voltammétrie cyclique. Pour Pt₃Sn/C, le maximum du signal de N_2 est atteint après 20 secondes et on observe une stabilisation (à 70 % du signal maximal) de la production de molécules après 40 secondes. La perte d'activité, sur ce catalyseur, causée par l'empoisonnement est donc estimée à seulement 30 %, ce qui est semblable au catalyseur de PtNi/C. L'ordre pour l'insensibilité à l'empoisonnement, après 120 secondes de réaction, est comme suit : PtNi/C > Pt₃Sn/C > Pt/C > PtRu/C. La réactivité des catalyseurs sera déterminée plus loin par l'intégration du signal MS et faradique dans l'intervalle du saut de potentiel. La Figure 63 montre l'effet d'un saut de potentiel dans la zone de la vague d'oxydation de l'ammoniaque située à un potentiel compris entre -200 et 300 mV. La Figure 64 quant à elle montre l'effet d'un saut de potentiel dans la zone où la production d'oxygène devient possible et où l'oxydation de l'ammoniaque est encore présente. Ces sauts de potentiels conduisent principalement à la production de N_2O et à un peu de N_2 . Comme le potentiel passe par le pic de formation de N_2 (S1) lors du saut, une partie de N_2 mesuré à ce saut (S2 et S3) provient de la zone de S1. Les résultats de ces deux figures seront analysés simultanément.

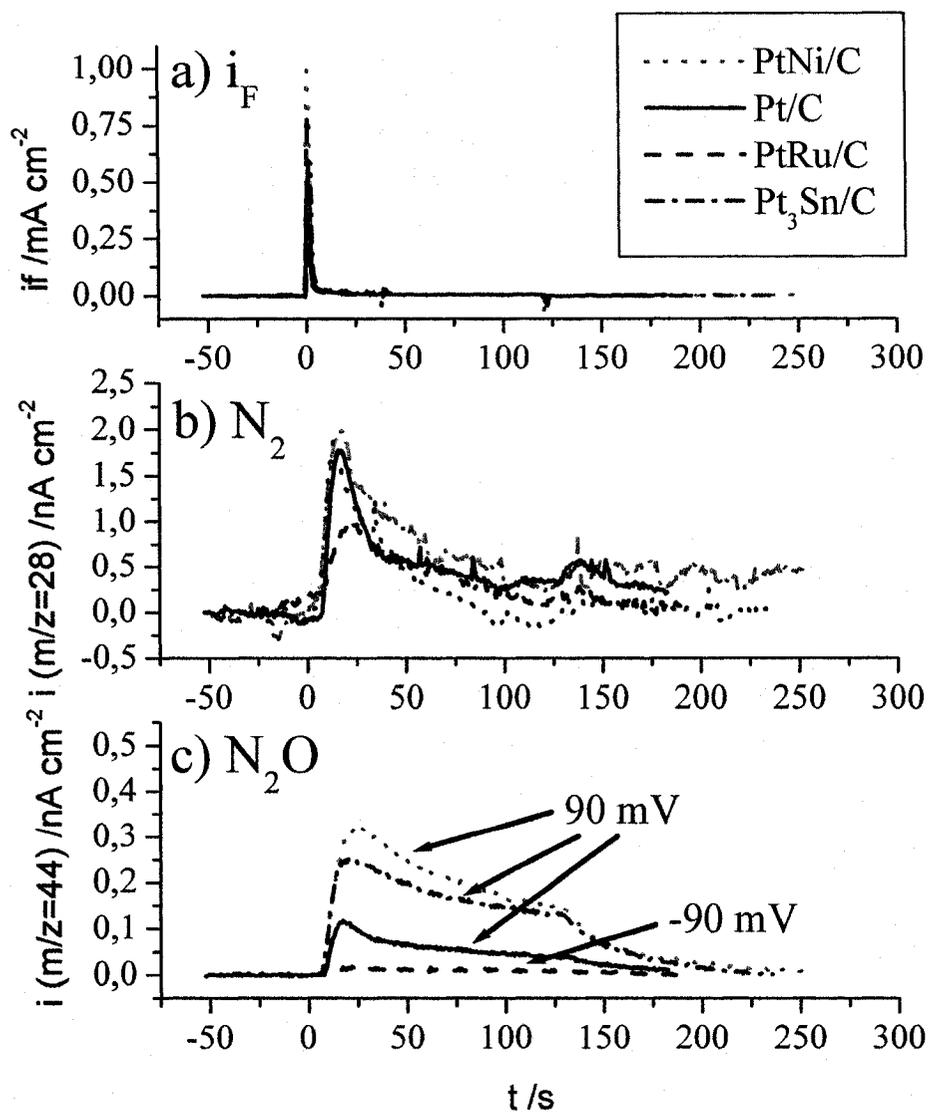


Figure 63. Saut de potentiel, d'une durée de 120 s, de -830 mV à la zone S2 pour l'oxydation de l'ammoniaque 0,1 M sur les catalyseurs Pt (—), PtRu (— —), Pt₃Sn (— • —) et PtNi (• • •) dispersés sur carbone Vulcan 20 % E-TEK, 44 $\mu\text{g}_{\text{PtM}} \text{cm}^{-2}$, en milieu NaOH 1 M. a) courant électrochimique (i_F), b) le courant de masse de l'azote ($m/z=28$) et c) le courant de la masse 44 associé à la production de N₂O. Le potentiel exact du saut pour chaque catalyseur est indiqué en (c).

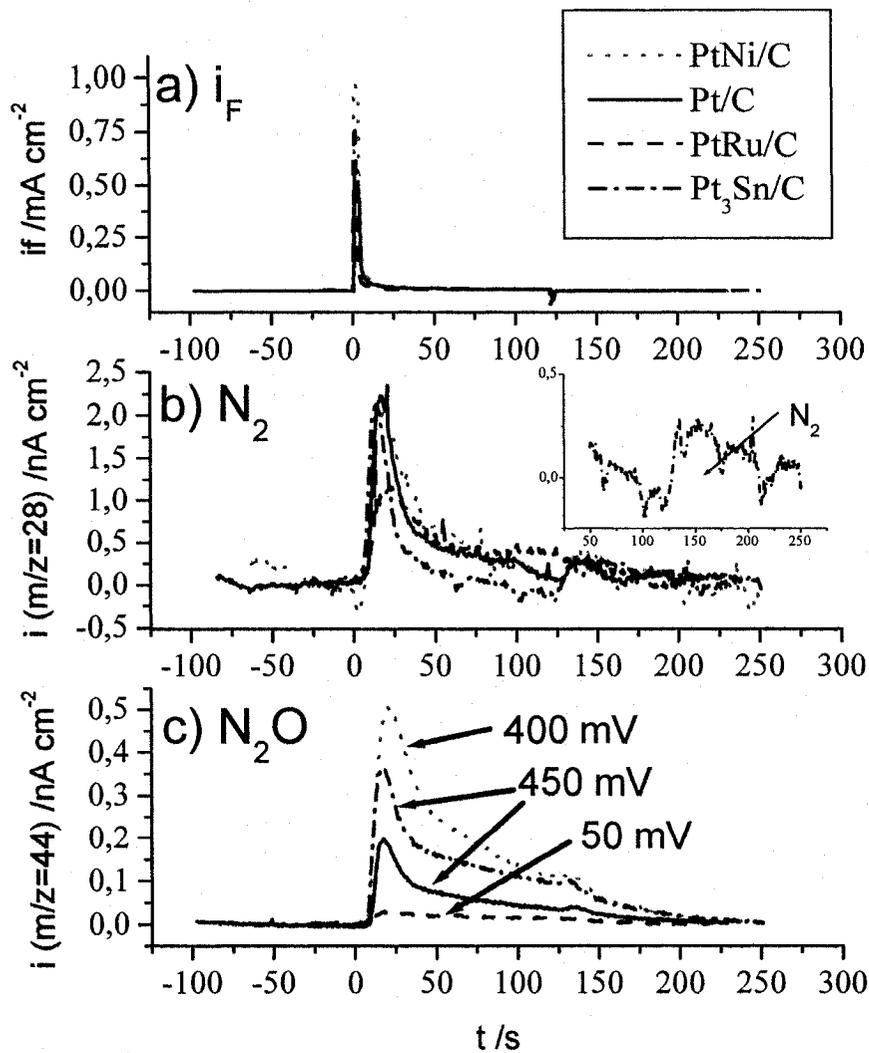
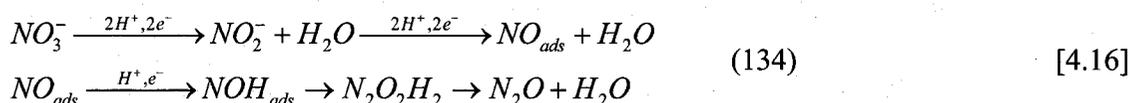


Figure 64. Saut de potentiel, d'une durée de 120 s, de -830 mV à la zone S3 pour l'oxydation de l'ammoniaque 0,1 M sur les catalyseurs Pt (—), PtRu (— —), Pt₃Sn (— • —) et PtNi (• • •) dispersés sur carbone Vulcan 20 % E-TEK, 44 $\mu\text{g}_{\text{PtM}} \text{cm}^{-2}$, en milieu NaOH 1 M. a) courant électrochimique (i_F), b) le courant de masse de l'azote ($m/z=28$) et c) le courant de la masse 44 associé à la production de N₂O. Le potentiel exact du saut pour chaque catalyseur est indiqué en (c). En (b), on a un agrandissement du saut retour pour Pt₃Sn où l'on voit la production de N₂.

Le catalyseur Pt/C, montre pour la production de N₂ un maximum à environ 20 secondes et une décroissance brusque du signal (perte de 65 % du signal) jusqu'à 35 secondes puis faible (perte de 78 % du signal) jusqu'à 120 secondes. Sur cette surface d'oxyde/hydroxyde, le mécanisme de réaction est partiellement dirigé vers la production de N₂ et l'empoisonnement de la surface possible par le N_{ads}. Lors du retour du potentiel à -830 mV, on observe une faible production de N₂ qui peut provenir d'intermédiaires de réaction tel les nitrates/nitrites ou NH₂OH. La production de N₂O passe par un maximum à environ 20 seconde puis décroît de 40 % après les premières 35 secondes puis se termine à environ 40 % du signal initial après 120 s. Pour le troisième saut, à 450 mV, la production de N₂ est maximale à 20 secondes et décroît de près de 80 % après 50 secondes. Après 110 secondes, le signal présente une perte de 95 %. Au saut retour, on observe comme précédemment une faible formation de N₂ qui provient des intermédiaires de réaction. Pour la formation de N₂O, on observe un maximum à 20 s et une décroissance rapide de 50 % après 40 secondes puis plus lente jusqu'à 90 % de perte à 120 secondes. Au saut retour, on observe la formation de N₂O qui peut être associée à la réduction des nitrates/nitrites par la réaction suivante :



Le catalyseur PtNi/C, montre une production maximale de N₂ 20 secondes après le début du saut à 90 mV et une décroissance rapide du signal jusqu'à 100 % de perte après 90 secondes. Le mécanisme conduisant à la formation de N₂ n'est donc pas très favorisé sur cette surface d'oxyde.. Comme pour le catalyseur Pt/C, une formation de N₂ est observée au saut de potentiel retour. Le mécanisme d'oxydation sur PtNi/C est surtout relié à la formation de N₂O, qui est maximale sur ce catalyseur au potentiel de 90 mV. Le maximum de formation de cette molécule est atteint après 25 s et une décroissance constante du signal est observée. À 120 s, on mesure une perte de signal de 60 %. On est donc en présence soit d'un empoisonnement de la surface ou d'un autre mécanisme réactionnel. Pour le dernier saut (S3), à 400 mV, on observe une production de N₂ et une décroissance rapide de cette

molécule. Après 75 s, on a une perte de 90 % du signal MS. Au potentiel retour, on observe une faible augmentation du signal de N_2 similaire à celle mesurée pour le saut S2. Il a été montré dans la littérature que le nickel est un bon réducteur de NO_3^- en N_2 (135). En conservant le potentiel constant pour une durée de 2 minutes, il est possible de former une plus grande concentration de molécules adsorbées que lors de la voltammétrie cyclique, c'est peut-être pour cette raison que l'on n'observe pas de production d'azote lors du pic retour pour la CV entre 80 et -830 mV. Le signal de N_2O mesuré est plus intense que pour les trois autres catalyseurs. Sa diminution est importante car après 100 s, on ne retrouve que 20 % du signal initial. D'après une étude (63), sur un catalyseur de $Pt_{0,8}Ni_{0,2}$ préparé par voie thermique sur une électrode de carbone, l'oxydation de l'ammoniaque est très faible et l'ajout de nickel ne fait que « diluer » le platine et donc diminuer l'activité du catalyseur. Dans notre cas, nous avons des nanoparticules d'alliage de 30 à 40 Å, l'effet peut donc être différent que pour le catalyseur d'Endo *et al* (63). Nos résultats peuvent donc montrer un effet des particules nanocristallines ou, comme observé pour l'oxydation du CO, d'une surface d'oxyde de nickel qui serait plus réactive que le nickel métallique.

Le catalyseur Pt_3Sn/C montre une production rapide de N_2 après le saut à 90 mV suivi d'une décroissance constante du signal jusqu'à 25 % après 110 secondes. Au saut retour, on observe une production de N_2 comme dans le cas des catalyseurs de Pt/C et de $PtNi/C$. Au saut de potentiel plus positif, 450 mV, on observe une décroissance de la production de N_2 encore plus rapide pour atteindre pratiquement 100 % de perte après 100 secondes. Par contre, au saut retour, la production de N_2 est présente et bien visible (Figure 64b). Dans le cas du signal associé à N_2O au potentiel de 90 mV, la valeur maximale est plus faible que pour le catalyseur $PtNi/C$ mais sa diminution est plus faible, avec une perte de signal de 30 % après 120 secondes. Pour l'autre saut à 450 mV, le signal est encore une fois plus faible que celui de $PtNi/C$ et la perte de signal est rapide entre 20 et 30 secondes (50 % de perte) puis plus régulière entre 30 et 120 secondes, la perte totale étant de 60 % de signal. Au saut retour, on observe pour S3 le même comportement que sur le catalyseur Pt/C , soit une faible

production de N_2O qui peut provenir de la réduction d'intermédiaires de réaction tels les nitrates ou les nitrites.

Le catalyseur PtRu/C est celui qui montre la production de N_2 et de N_2O la plus faible des quatre catalyseurs étudiés, que ce soit au saut de potentiel de -90 mV ou de 50 mV. Dans le cas du saut à -90 mV, la production de N_2 passe par un maximum à 25 s et décroît lentement jusqu'à 120 secondes avec une perte de réactivité de 85 %. Ce qui indique un empoisonnement de la surface. La production de N_2O , quant à elle est la plus faible des quatre catalyseurs étudiés. Par contre, la décroissance du signal après 120 secondes est très faible avec seulement 20 % de perte. Pour le troisième saut à 50 mV, la production de N_2 passe par un maximum à 20 secondes puis diminue pour stabiliser après 55 secondes avec une perte de signal de 60 %. Pour la production de N_2O , le maximum du signal est atteint après 20 secondes et on observe une décroissance de 50 % du signal jusqu'à 50 secondes. Par la suite, le signal reste stable. Pour les sauts retour, contrairement aux autres catalyseurs, on n'observe pas de production de N_2 ou de N_2O . Donc, il ne semble pas y avoir d'adsorption de NH_2OH ou de nitrate/nitrite ou l'alliage de PtRu est inactif pour la réduction de ces espèces.

L'ordre pour la résistance à l'empoisonnement, après 120 secondes de réaction, est comme suit : Pour la formation de N_2 à S2, $Pt_3Sn/C > Pt/C > PtRu/C > PtNi/C$. Pour la formation de N_2O à ce même saut, $PtRu/C > Pt_3Sn/C > Pt/C = PtNi/C$. Pour la formation de N_2 à S3, $PtRu/C > PtNi/C > Pt/C > Pt_3Sn/C$ et pour la formation de N_2O à ce même saut de potentiel, $PtRu/C > Pt_3Sn/C > PtNi/C > Pt/C$. La réactivité des catalyseurs sera déterminée plus loin par l'intégration du signal MS et faradique dans l'intervalle du saut de potentiel.

En combinant les coefficients K^* pour N_2 et N_2O avec les intégrations des signaux électrochimiques (Q_i) et MS (Q_{28} et Q_{44}) obtenus par saut de potentiel, il est possible de calculer la concentration en N_2 et en N_2O ($[N_2]$ et $[N_2O]$) ainsi que la charge électrochimique associée à ces deux molécules et la charge résiduelle manquante.

Tableau 10. Traitement des données obtenues pour les sauts de potentiel de -830 mV à E_{saut} pour l'oxydation de NH_3 0,1 M dans NaOH 1 M

E_{saut}	Q_i	$Q_{28}(\text{N}_2)$	$Q_{44}(\text{N}_2\text{O})$	$[\text{N}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}]$	charge N_2	charge N_2O	charge résiduelle
mV	mC cm^{-2}	C cm^{-2}	C cm^{-2}	mole cm^{-2}	mole cm^{-2}	mC cm^{-2}	mC cm^{-2}	mC cm^{-2}
	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$
Pt/C	0,54	$9,6 \times 10^{-8}$		$5,7 \times 10^{-10}$		0,33		0,21
	1,86	$9,3 \times 10^{-8}$	$8,5 \times 10^{-9}$	$5,5 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^{-10}$	0,32	0,29	1,26
	3,40	$6,9 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-10}$	$4,4 \times 10^{-10}$	0,24	0,34	2,82
PtRu/C	0,67	$3,0 \times 10^{-8}$		$1,9 \times 10^{-10}$		0,11		0,56
	1,88	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-9}$	$8,0 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^{-10}$	0,46	0,29	1,13
	2,57	$7,7 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-9}$	$5,0 \times 10^{-10}$	$6,3 \times 10^{-10}$	0,29	0,48	1,80
PtNi/C	1,31	$2,8 \times 10^{-7}$		$1,2 \times 10^{-10}$		0,71		0,60
	3,77	$1,8 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-8}$	$7,6 \times 10^{-10}$	$9,8 \times 10^{-10}$	0,44	0,76	2,57
	5,19	$8,6 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-10}$	$9,8 \times 10^{-10}$	0,21	0,76	4,22
PtSn/C	1,63	$8,6 \times 10^{-8}$		$1,3 \times 10^{-9}$		0,73		0,89
	1,91	$2,9 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-8}$	$4,3 \times 10^{-10}$	$8,1 \times 10^{-10}$	0,25	0,62	1,03
	3,04	$1,9 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-10}$	$7,5 \times 10^{-10}$	0,16	0,58	2,30

Le Tableau 10 englobe tous les résultats obtenus pour les divers sauts de potentiel lors de l'oxydation de l'ammoniaque sur les catalyseurs polydispersés à base de platine. On y retrouve les charges électrochimiques et MS pour les diverses molécules produites. Le ratio entre les masses 30 et 44 nous montre que nous sommes exclusivement en présence de protoxyde d'azote. On remarque qu'au premier saut de potentiel, le plus négatif, il y a formation que de N_2 et comme il sera montré ultérieurement de molécules non volatiles. Pour le second et le troisième saut, à potentiel supérieur à -200 mV, on est en présence d'un peu de N_2 et de N_2O . La charge électrochimique calculée comprend une fraction de la charge servant pour l'oxydation de l'ammoniaque en espèces qui resteront adsorbées à la surface (68). On peut observer le courant associé à cette réaction directement après le saut de potentiel. Ce courant se développe à un potentiel inférieur à celui du saut. Dans la majorité des cas, ce potentiel se situe aux environs de -300 mV (déterminée selon les résultats de E vs t et de i_{MS} ($m/z=28$) vs t). Cette charge devrait donc être soustraite de la charge totale, ce qui n'a pas été fait. Cette charge résiduelle est calculée dans le tableau suivant, elle peut provenir de plusieurs mécanismes : l'oxydation d'adsorbats (à E entre -830 et -300 mV), la formation d'oxyde de métal (E entre -200 et 500 mV) et l'oxydation de l'eau (E supérieur à 400 mV). Bien sûr, chaque effet provenant du saut précédent s'additionne au saut à potentiel plus positif. De plus, cette charge résiduelle peut tenir compte de la fraction du courant électrochimique provenant de la formation de molécules non mesurées par spectrométrie de masse, tels le NO_2^- et le NO_3^- .

Le Tableau 10 présente aussi une analyse semi-quantitative de la concentration des espèces formées lors des sauts de potentiel sur les divers catalyseurs. La quantification est basée sur les résultats obtenus par la voltammétrie cyclique, en considérant la production de l'azote et du protoxyde d'azote. Cette analyse est dite semi-quantitative car elle ne peut tenir compte des espèces non mesurées par MS et de la réduction de l'oxygène qui interfère avec le courant d'oxydation mesuré. On peut voir que les concentrations produites dans la cellule électrochimique à débit constant sont relativement faibles, dans l'ordre du 10^{-9} mole. La charge résiduelle, calculée, augmente avec l'augmentation du potentiel imposé. Cela nous

porte à croire que la charge associée à l'oxyde de platine est plus importante que prévue. Ou qu'il manque des molécules non mesurées ou que l'oxydation des adsorbats est importante.

Le Tableau 10 montre l'efficacité des catalyseurs pour la production d'azote et de protoxyde d'azote en tenant compte de la surface réelle des divers catalyseurs. Les résultats sont exprimés en concentration mesurée de N_2 et de N_2O , en considérant les calculs des tableaux précédents comme étant semi-quantitatifs. L'efficacité relative de chaque catalyseur pour les trois sauts de potentiel est référée par rapport au catalyseur de platine. Ainsi, il est possible de déterminer par les mesures de concentrations quel catalyseur est le plus actif. Ainsi, on voit que pour la formation d'azote au premier pic d'oxydation, l'étain et le nickel comme alliage binaire sont les plus performants. L'alliage de ruthénium est encore moins performant que le platine au niveau de ce pic d'oxydation. Par contre, pour les autres pics d'oxydation, le ruthénium est le catalyseur qui produit le plus d'azote. Pour la production de protoxyde d'azote, les catalyseurs de PtRu/C et de Pt/C produisent cette molécule dans les mêmes ratios. Le PtNi/C est le catalyseur le plus efficace suivi de près par le PtSn/C. Ces résultats sont en désaccord avec les mesures obtenues par Endo *et al* (63) sur une électrode de Pt-Ni préparée sur un substrat de carbone vitreux par réduction thermique. Dans leur cas, avec 1 M d'ammoniaque dans KOH 1 M, leur catalyseur de Pt-Ru est plus efficace que celui de Pt-Ni. Par contre, leurs résultats se basent uniquement sur les courbes électrochimiques et non pas sur la quantification des molécules produites. La différence entre nos résultats peut s'expliquer par la taille des cristaux d'alliages utilisés ou l'état d'oxydation de notre nickel. Dans leur cas, il s'agit d'un dépôt macroscopique déposé sur une électrode. Dans notre cas, il s'agit de nanoaggrégats d'alliage dispersés sur une matrice de poudre de carbone. Il est généralement reconnu que les propriétés catalytiques des nanoaggrégats métalliques sont différentes et souvent plus actives que pour les surfaces catalytiques macroscopiques. C'est probablement cet effet que l'on remarque dans cette étude.

Le calcul de la charge électrochimique associée à la production de N_2 et de N_2O ainsi que la charge résiduelle calculée pour chaque catalyseur en fonction du saut de potentiel imposé

peut permettre de mieux comprendre la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. Les figures 65 à 67 présentent la distribution des charges électrochimiques pour chaque catalyseur. Elles permettent de visualiser rapidement la région du saut de potentiel ainsi que la proportion de la charge électrochimique associée à la production de N_2 et de N_2O . Le résidu est associé au courant capacitif (influence faible), à l'oxydation de NH_3 en espèces adsorbées (NH_{2ads} , NH_{ads} et N_{ads}) ainsi qu'à la formation d'autres espèces non mesurées par MS (NO_3^- , NO_2^- , NH_2OH et NOH_{ads}). Pour les potentiels supérieurs à -200 mV, la formation d'oxyde/hydroxyde de métal peut aussi contribuer au courant résiduel.

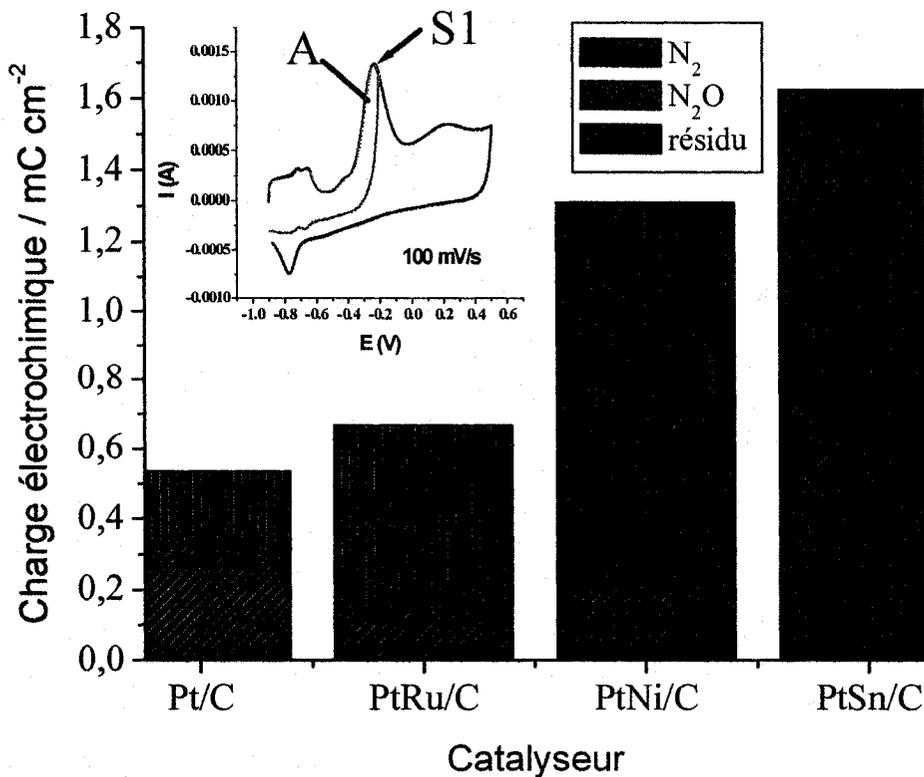


Figure 65. Analyse de la charge électrochimique associée à la production de N_2 , de N_2O et la charge résiduelle au premier saut de potentiel, pour Pt/C (-340 mV), PtRu/C (-400 mV), PtNi/C (-360 mV) et Pt₃Sn/C (-340 mV). La réaction en A correspond à la formation de N_2 , réaction [1.17].

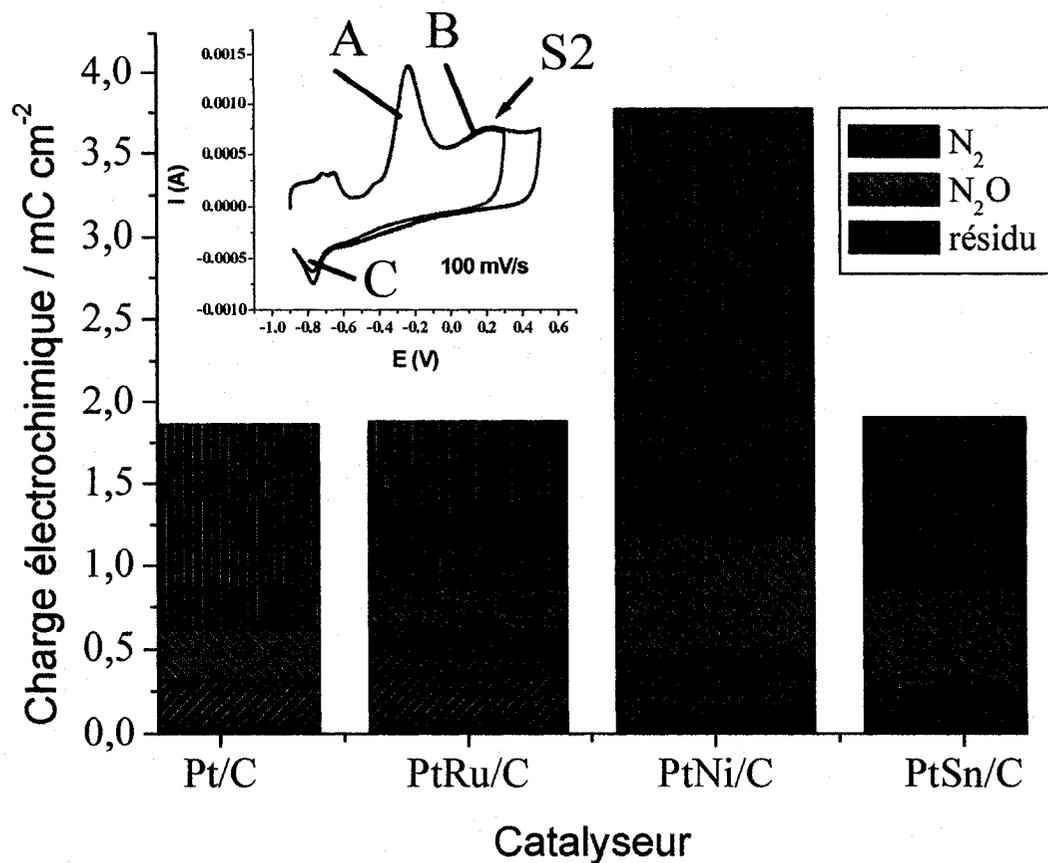


Figure 66. Analyse de la charge électrochimique associée à la production de N₂, de N₂O et la charge résiduelle au second saut de potentiel, pour Pt/C (90 mV), PtRu/C (-90 mV), PtNi/C (90 mV) et Pt₃Sn/C (90 mV). La réaction en A correspond à la formation de N₂, réaction [1.17], la réaction B à la production de N₂O [4.12] et la réaction C à la réduction de NH_xads ainsi qu'à la réduction de NH₂OH en N₂ [4.15] ou l'oxydation de NO₃⁻/NO₂⁻ en N₂ [4.13] et [4.14].

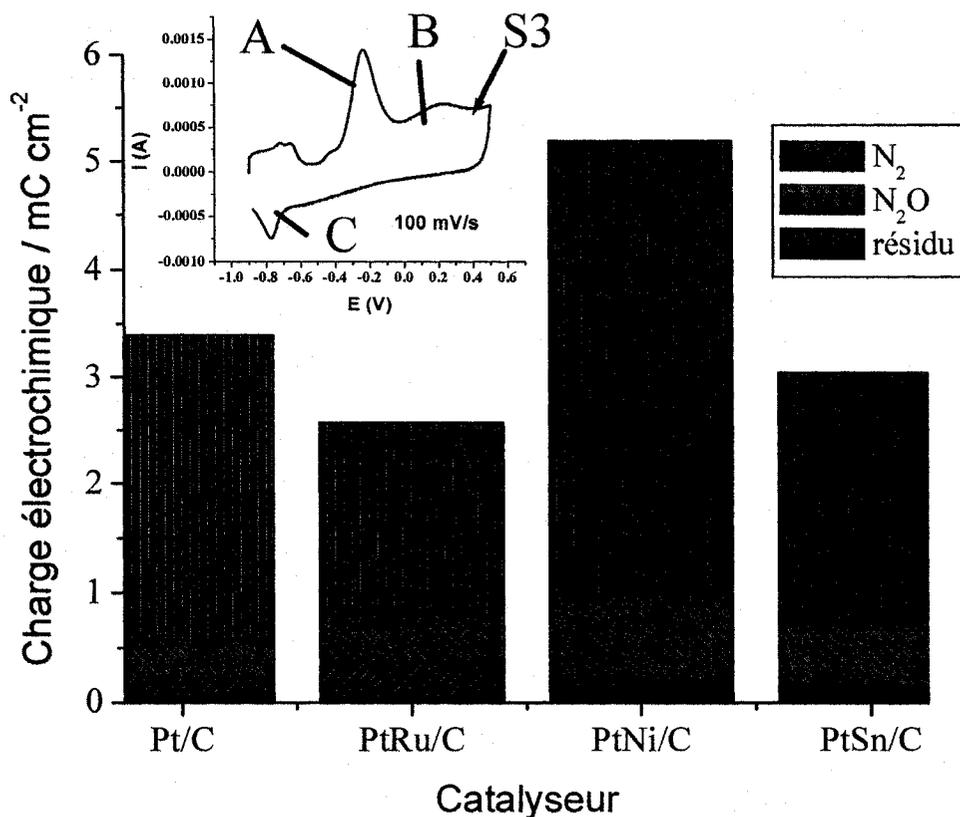


Figure 67. Analyse de la charge électrochimique associée à la production de N₂, de N₂O et la charge résiduelle au troisième saut de potentiel, pour Pt/C (450 mV), PtRu/C (50 mV), PtNi/C (400 mV) et Pt₃Sn/C (450 mV). La réaction en A correspond à la formation de N₂, réaction [1.17], la réaction B à la production de N₂O [4.12] et la réaction C à la réduction de NH_xads ainsi qu'à la réduction de NH₂OH en N₂ [4.15] ou l'oxydation de NO₃⁻/NO₂⁻ en N₂ [4.13] et [4.14] ou en N₂O [4.16].

Tous les résultats montrés dans cette section (tableaux et graphiques) démontrent l'efficacité de chacun des catalyseurs et le mécanisme de réaction pour l'oxydation de l'ammoniaque.

En compilant tous ces résultats, on peut mieux comprendre le mécanisme de réaction et faire le lien entre les produits générés et l'état de la surface.

Pour le catalyseur de Pt/C, on retrouve par voltammétrie cyclique trois zones d'oxydation distinctes, le premier pic d'oxydation à -380 mV, sur le catalyseur métallique, correspond à la formation exclusive de N_2 avec une concentration de $2,6 \times 10^{-9}$ mole cm^{-2} . Le second pic d'oxydation à 90 mV, sur une surface d'hydroxyde de platine, correspond à la formation de N_2O ($1,3 \times 10^{-9}$ mole cm^{-2}) et de N_2 ($7,8 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2}). La dernière zone d'oxydation vers 450 mV, sur une surface d'oxyde de platine, correspond à la formation de N_2O . Par saut de potentiel à chacun de ces pics, on peut déterminer l'empoisonnement de la surface et avoir une idée de l'oxydation des espèces adsorbées ainsi que de l'existence des autres produits de réaction. Le saut à -340 mV nous donne une concentration de N_2 de $5,70 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} (0,33 mC cm^{-2}), à ce potentiel, la décroissance du signal est rapide et on observe une perte de 80 % du signal à la fin du saut et la charge résiduelle est de 0,21 mC cm^{-2} . Ces deux résultats nous indiquent la réduction d'espèces adsorbées (NH_{2ads} , NH_{ads} et N_{ads}) et l'empoisonnement de la surface de platine dans ces conditions. Pour le potentiel de 90 mV, le saut permet la formation de N_2 ($5,5 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , 0,32 mC cm^{-2}) la concentration totale calculée est similaire à celle du potentiel précédent. Par contre, le signal en mode potentiostatique est plus élevé et la perte de signal est estimée à 78 %. La production de N_2O ($3,7 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , 0,29 mC cm^{-2}) présente une décroissance de 60 % et lorsque le potentiel est ramené à sa valeur initiale, on observe la formation de N_2 provenant de la réduction/oxydation d'un intermédiaire. La charge résiduelle est calculée à 1,26 mC cm^{-2} et peut correspondre à la formation des PtOH et des composés comme le NO_2^-/NO_3^- et le NH_2OH . Pour le saut dans la zone d'oxyde de Pt à 450 mV, la production de N_2 ($4,1 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , 0,24 mC cm^{-2}) est légèrement plus faible que pour le saut précédent et la production de N_2O ($4,4 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , 0,34 mC cm^{-2}) est stable et plus élevée que pour le saut à 90 mV. Par contre, la cinétique de la réaction sur cette surface est probablement plus lente que pour la surface d'hydroxyde de platine car lors de la CV, le signal mesuré de N_2O était plus faible que pour le pic centré à 90 mV. La charge résiduelle est de 2,82 mC cm^{-2} et peut correspondre à la

formation de l'oxyde de platine (2 électrons) et à la formation des intermédiaires de réaction. Lors du retour au E_{ini} (450 à -830 mV), on observe la réduction/oxydation d'une espèce intermédiaire en N_2 et N_2O . Le fait que l'on observe deux produits différents nous porte à croire que l'on est en présence de deux intermédiaires différents. Donc probablement un mécanisme sur la surface de PtOH et un autre plus lent sur la surface de PtO_2 . La formation de N_2O au retour nous incite à croire à la présence de NO_2^- alors que la formation de N_2 indique la présence de NH_2OH ou de N_{ads} . Ainsi, sur le catalyseur de Pt/C à 90 mV on a formation de NH_2OH alors qu'à 450 mV, on a la formation de NO_3^-/NO_2^- et peut-être de NH_2OH .

Le catalyseur de PtRu/C qui présente, selon les analyses précédentes par oxydation du CO, des particules de Pt, de PtRu et de Ru dispersés sur le carbone est le catalyseur le moins efficace dans nos conditions expérimentales. C'est celui qui présente le potentiel de réduction le plus négatif donc le meilleur. Par contre, l'empoisonnement de cet alliage est le plus rapide et presque complet, ce qui en fait un mauvais catalyseur. Par CV, on observe un premier pic d'oxydation à -420 mV qui produit exclusivement de l' N_2 ($2,5 \times 10^{-9}$ mole cm^{-2}), la seconde vague à -90 mV, dans une zone d'hydroxyde de métal, conduit à la formation de N_2 ($2,0 \times 10^{-9}$ mole cm^{-2}) et de N_2O ($1,8 \times 10^{-9}$ mole cm^{-2}). La troisième vague d'oxydation à 50 mV semble elle aussi dans la zone d'hydroxyde, conduit à la formation majoritaire de N_2O ($7,62 \times 10^{-9}$ mole). La mesure potentiostatique au premier pic d'oxydation à -400 mV, montre la production exclusive de N_2 ($1,9 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , 0,11 mC cm^{-2}) et un empoisonnement de la surface graduelle jusqu'à la perte totale de la réactivité. La charge résiduelle est de 0,56 mC cm^{-2} et correspond à l'oxydation partielle des espèces adsorbées en NH_{ads} et N_{ads} . L'empoisonnement de la surface par N_{ads} est total. Cela est validé par la formation de N_2 lors du retour au potentiel initial. On peut probablement mesurer la désorption de $2N_{ads} \rightarrow N_2$. Au second saut de potentiel, à -90 mV, où la surface du catalyseur est constituée partiellement d'hydroxyde de métal, on commence à voir l'apparition de N_2O ($3,7 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , 0,29 mC cm^{-2}), l'empoisonnement pour cette molécule est faible car on observe une perte de signal de 20 %. La formation de N_2 est aussi

possible, la quantité formée ($8,0 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , $0,46$ mC cm^{-2}) est plus importante que pour le saut précédent mais la perte de réaction est de 85 %. La charge résiduelle pour ce saut est de $1,13$ mC cm^{-2} et peut correspondre principalement à la formation des hydroxydes de métal. Le retour au potentiel initial conduit à la formation de N_2 , la cause est probablement la même que pour le saut à -420 mV, soit la désorption des N_{ads} . Le dernier saut de potentiel, à 50 mV, encore une fois dans une zone d'hydroxyde de métal, conduit à la formation de N_2 ($5,0 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2}) plus que pour le saut précédent mais l'empoisonnement est plus faible (60 %). La formation de N_2O ($5,41 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2}) est plus importante que pour le saut précédent et l'empoisonnement est plus faible (50 %). La charge résiduelle est de $1,8$ mC cm^{-2} et correspond à une formation des hydroxydes de métal et peut-être à la formation d'autres espèces non mesurables par DEMS. Pour ce potentiel, on n'observe pas de signal retour pour le N_2 . On peut alors supposer que la formation de N_{ads} est inhibée sur la surface d'hydroxyde de métal. Le mécanisme se dirige donc vers la formation de NH_2OH et de NOH (voir figure 60).

Le catalyseur de PtNi/C semble présenter, selon nos déductions une phase d'oxyde/hydroxyde de nickel. Ce catalyseur qui a un potentiel de pic d'oxydation légèrement plus positif de 20 mV que le Pt/C est plus efficace en terme de quantité produite que le Pt seul. Par voltammétrie cyclique, on observe un pic d'oxydation à -360 mV, dans une zone métallique, qui produit exclusivement de l'azote ($5,6 \times 10^{-9}$ mole cm^{-2}). Sur une surface d'hydroxyde de Pt, la vague vers 90 mV, la production de N_2O ($2,6 \times 10^{-9}$ mole cm^{-2}) commence conjointement avec une faible production de N_2 ($1,2 \times 10^{-9}$ mole cm^{-2}). Pour la zone liée à l'oxyde de platine, à 400 mV, on observe une production quasi exclusive de N_2O . Par l'analyse potentiostatique au premier potentiel, -360 mV, on observe la production de N_2 ($1,2 \times 10^{-9}$ mole cm^{-2} , $0,71$ mC cm^{-2}) exclusivement. L'empoisonnement de la surface est relativement faible avec une perte de signal de 25 %, ce qui est beaucoup plus faible que pour le Pt/C. La charge résiduelle pour ce saut est de $0,60$ mC cm^{-2} et pourrait correspondre à l'oxydation d'espèces adsorbées tel le $\text{NH}_{2\text{ads}}$. Cette espèce ne peut se désorber pour produire de l'azote au saut retour. Pour le second saut de potentiel dans la zone d'hydroxyde,

à 90 mV, on observe un signal de N_2 ($7,6 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , $0,44$ mC cm^{-2}), la décroissance de ce signal est de 100 %. La production de N_2O ($9,8 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , $0,76$ mC cm^{-2}) est aussi possible et présente une décroissance constante (de 60%) du signal, provenant possiblement d'un empoisonnement de la surface par des N_{ads} . Lors du retour au potentiel initial, on observe la production de N_2 qui peut provenir de la désorption des N_{ads} ou de l'oxydation de NH_2OH ou de NO_2^- dans la zone de potentiel de -400 à -600 mV. La charge résiduelle est de $2,57$ mC cm^{-2} qui provient partiellement de la formation d'hydroxyde de Pt et de la formation des espèces non mesurées (NH_2OH , NO_2^-/NO_3^-). Le dernier saut, dans la zone d'oxyde de Pt, à 400 mV, conduit à la formation d'un peu de N_2 ($3,7 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , $0,21$ mC cm^{-2}) avec une réactivité semblable à celle de 90 mV mais en concentration plus faible (perte de 90 % du signal). La formation de N_2O ($9,8 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , $0,76$ mC cm^{-2}) présente une diminution du signal plus rapide (perte de 80 %) que sur la surface d'hydroxyde, ce qui implique soit une contamination plus grande ou un changement de mécanisme vers un produit non mesuré par MS. La production de N_2 pour le saut retour est similaire au saut de 90 mV, ce qui indique que les espèces qui se désorbent en N_2 sont produites en quantité similaire, donc montre une contamination similaire. La charge résiduelle est de $4,22$ mC cm^{-2} et peut correspondre à la formation d'oxyde et à d'autres espèces formées. On pourrait supposer la formation de NO_3^- puisque cette espèce ne se réduit qu'à des potentiels beaucoup plus négatifs que -830 mV sur un catalyseur de Pt.

Le dernier catalyseur bimétallique étudié, le Pt_3Sn/C présente une première vague d'oxydation de l'ammoniaque à -340 mV, ce qui est 40 mV plus positif que pour le Pt/C. L'oxydation de l'ammoniaque en azote est donc plus difficile sur cet alliage, ce qui en fait un catalyseur moins performant. Par contre, les concentrations en molécules produites et donc l'efficacité de l'oxydation est de beaucoup supérieure au platine seul. Par la voltammétrie cyclique, on observe un premier pic d'oxydation à -340 mV, dans la zone métallique, qui conduit à la production de N_2 ($1,1 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2}). La seconde vague d'oxydation de l'ammoniaque, centrée à 90 mV, dans la zone d'hydroxyde de Pt, conduit à la formation presque exclusive de N_2O ($3,8 \times 10^{-9}$ mole cm^{-2}). Pour le dernier pic d'oxydation, dans la

zone de formation des oxydes de Pt, à 450 mV on a la formation exclusive de N_2O en concentration plus faible qu'à 90 mV. Lors de la CV retour, on observe une formation importante de N_2 à partir de -200 mV. Pour les mesures par saut de potentiel, le premier saut à -340 mV montre la formation de N_2 ($1,3 \times 10^{-9}$ mole cm^{-2} , $0,73$ mC cm^{-2}) et un faible empoisonnement de la surface qui correspond à une perte de signal de 30 %. Ce catalyseur est donc celui des quatre catalyseurs étudiés qui est le moins empoisonné par l'adsorption de N_{ads} pour le pic de formation de N_2 . La charge résiduelle est de $0,89$ mC cm^{-2} et peut correspondre à la réduction des espèces adsorbés sur forme de NH_{2ads} et de NH_{ads} . Pour le second saut de potentiel, à 90 mV, dans la zone d'hydroxyde, on a formation de N_2 ($4,3 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2}) qui décroît de 75 %, cela nous indique que la formation de cette molécule n'a pas lieu dans la zone d'hydroxyde mais uniquement lorsque le potentiel passe dans la zone du pic d'oxydation de -340 mV. La formation de N_2O ($8,1 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , $0,62$ mC cm^{-2}) est présente et montre une faible décroissance de 30 %. Pour le saut retour, on observe la production de N_2 qui peut correspondre à la désorption des N_{ads} ou à l'oxydation de NH_2OH et de NO_2^- . La charge résiduelle est de $1,03$ mC cm^{-2} on peut donc supposer qu'elle provient en grande partie de la formation des hydroxydes et qu'il y a changement de la forme adsorbé entre le premier saut à -340 mV et le second saut à 90 mV. Le dernier saut, dans la zone d'oxyde, à 450 mV conduit à une production de N_2O ($7,5 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , $0,58$ mC cm^{-2}) est plus faible que pour le saut précédent et conduit à une décroissance du signal plus importante (60 %) que sur la surface d'hydroxyde. Le signal de N_2 ($2,8 \times 10^{-10}$ mole cm^{-2} , $0,16$ mC cm^{-2}) décroît de 100 %, ce qui indique qu'il n'y a pas production de cette molécule à ce potentiel. Comme pour le saut précédent, on observe une production de N_2 au saut retour. L'intensité de ce signal étant similaire à celui à 90 mV, on peut supposer que la réaction conduisant à la production de ce N_2 est la même que pour le saut précédent et que ces intermédiaires sont présents en même concentration. Par contre, pour ce saut (450 mV) on observe une légère formation de N_2O comme pour le cas du Pt/C. On peut alors considérer la formation de NO_2^- pour la réaction d'oxydation à ce potentiel. La charge résiduelle calculée est de $2,3$ mC cm^{-2} et peut correspondre à la formation des oxydes de platine et à la production de NO_2^- , NH_2OH et de NO_3^- .

4.2.2.3 Interprétation du mécanisme de l'oxydation de NH_3 sur les catalyseurs de Pt-M dispersés nanométriques

Suite à ces interprétations, il est possible de redéfinir le mécanisme de réaction de l'oxydation de l'ammoniaque en tenant compte de la nature de la surface du catalyseur et de l'effet du second métal. Pour les surfaces de type métalliques, soit à un potentiel plus négatif que -200 mV, le mécanisme proposé est présenté à la figure 68. L'ajout d'un métal de transition comme le nickel et l'étain favorise la production de N_2 comparativement au platine. De plus, l'empoisonnement de la surface est diminué par ces alliages bimétalliques. Dans le cas de l'ajout de ruthénium, on observe un empoisonnement de la surface et la perte complète de la formation de N_2 . Pour toutes les surfaces métalliques, la réaction d'oxydation ne peut se rendre jusqu'à la formation de N_2O . Par le calcul des charges, il semble que le mécanisme sur PtNi, Pt et PtSn puisse arrêter partiellement à la formation de $\text{NH}_{2\text{ads}}$ et de NH_{ads} . La réduction jusqu'à N_{ads} semble improbable ou très faible car on n'observe pas un empoisonnement complet ni la formation de N_2 au pic retour pour un saut de potentiel dans cette zone. La résistance à l'empoisonnement varie comme suit : PtNi/C > Pt₃Sn/C > Pt/C > PtRu/C.

Pour les surfaces d'hydroxyde et d'oxyde, le mécanisme montré à la figure 69, l'oxydation de l'ammoniaque peut conduire à la formation de N_2O . D'après nos mesures, il semble improbable que la formation de NO puisse se faire sur ces catalyseurs nanométriques. L'ajout de nickel et d'étain dans les alliages de platine favorise la formation de N_2O et de NH_2OH tout en diminuant l'empoisonnement de ces catalyseurs par le N_{ads} et les espèces faiblement hydrogénées de l'azote (NH_{ads} et $\text{NH}_{2\text{ads}}$). L'ajout de ruthénium au platine favorise la formation de N_2 dans la zone des hydroxydes/oxydes, mais à potentiel inférieur à 0 V, l'empoisonnement de la surface reste plus élevé que pour le platine. L'hydroxyde de PtRu reste le catalyseur le plus actif à 50 mV pour la formation de N_2 et conduit à une formation de N_2O plus grande que pour le platine seul à un potentiel beaucoup plus négatif

(différence de 400 mV). Les surfaces d'oxyde/hydroxyde de platine et nickel favorisent grandement la formation de N_2O et de NH_2OH tout en diminuant l'empoisonnement. La présence d'oxyde de platine seul permet la formation de nitrate/nitrite. La présence d'un oxyde d'étain neutralise complètement la réaction vers le N_2 et favorise la formation de N_2O et de nitrate/nitrite.

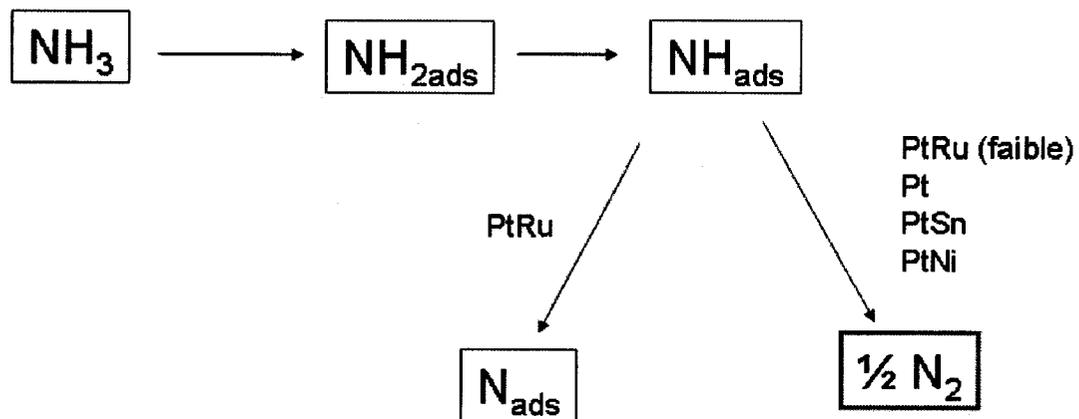


Figure 68. Mécanisme proposé pour l'oxydation de l'ammoniaque en milieu basique sur une surface de type métallique, à un potentiel plus négatif que -200 mV de catalyseur bimétallique Pt-M/C.

Ainsi, pour ce qui est de l'efficacité, il semble que l'ajout d'un second métal (de transition, Ni et Sn) au platine permette une plus grande oxydation de l'ammoniaque et une bonne formation de N_2 et de N_2O . Pour ces deux alliages, la production de N_2 est importante pour l'oxydation entre -600 et -200 mV et moindre à potentiel supérieur à -200 mV. La quantité de N_2O produite au second et troisième saut de potentiel est relativement constante. Le mécanisme semble donc dépendre surtout de la présence d'oxyde de métaux, soit de platine ou de nickel / étain. L'explication de l'effet du métal de l'alliage peut s'expliquer de la même façon que pour l'oxydation des alcools, soit que l'orbitale d partiellement remplie de

Sn et Ni peut soit; 1) interagir avec les orbitales du platine pour changer l'énergie d'adsorption des espèces $\text{NH}_{x\text{ads}}$ et N_{ads} , favorisant ainsi la production de N_2 et de N_2O ou 2) le métal de transition peut aider à stabiliser les hydroxydes nécessaires à la réaction du NH_3 en espèces oxydées NH_x , N_2 , NO_x^- , NH_2OH et N_2O .

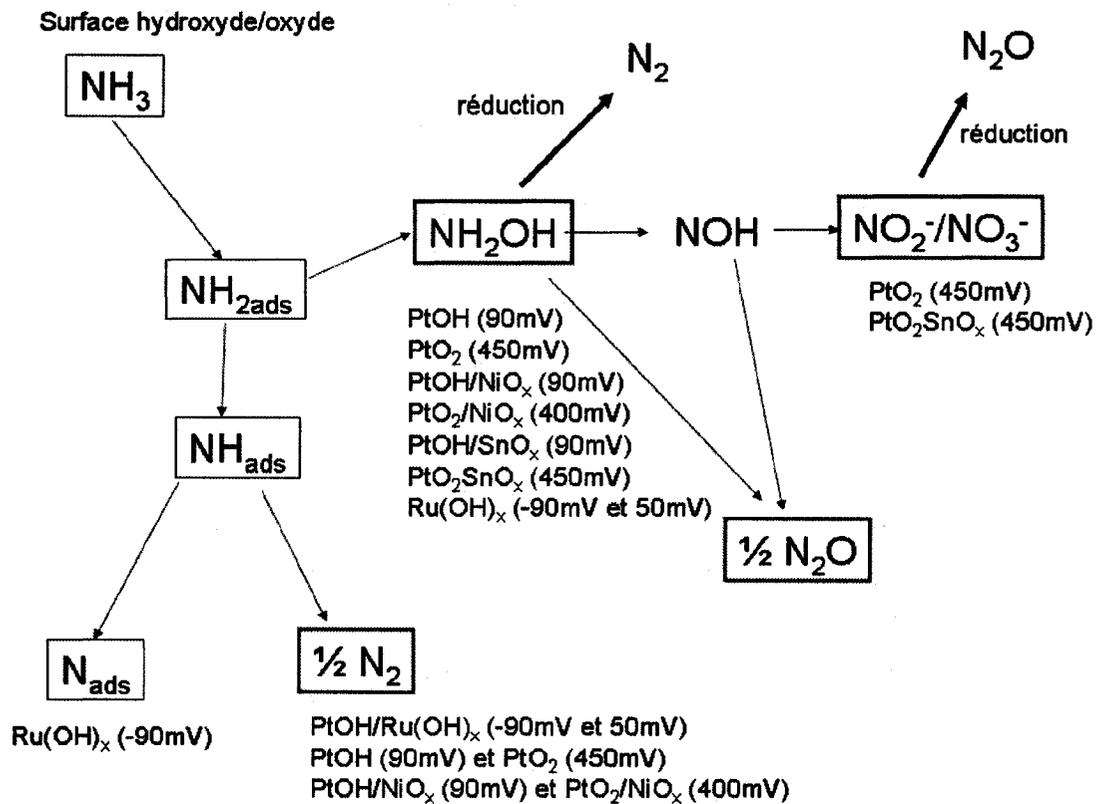


Figure 69. Mécanisme proposé pour l'oxydation de l'ammoniac en milieu basique sur une surface métallique de catalyseur bimétallique

L'ajout d'un métal noble comme le ruthénium, ne favorise pas l'oxydation de l'ammoniac par rapport au platine. Par contre, la production de N_2 pour les potentiels d'oxydation plus élevés devient plus importante que dans le cas de tous les autres catalyseurs, alors que la production de N_2O sur le PtRu/C reste relativement semblable au Pt/C. Donc, l'ajout de ruthénium au platine/C semble catalyser la réaction vers la formation de N_2 mais l'énergie

nécessaire pour promouvoir cette réaction est augmentée par rapport au catalyseur de Pt/C. L'augmentation du potentiel de la réaction (de -450 mV sur Pt/C à -90 mV sur PtRu/C) peut être reliée à la force de la liaison M-N_{ads} qui est beaucoup plus grande sur le ruthénium que sur le platine (64), la concentration de M-N_{ads} peut donc devenir plus importante que pour les autres catalyseurs. Le bris de cette liaison nécessite donc plus d'énergie, soit un potentiel plus élevé. Lorsque ce potentiel est atteint (-90 mV), la réaction d'addition de 2 N_{ads} peut alors se produire avec une forte probabilité de formation, puisque la densité de N_{ads} peut être importante sur ce catalyseur.

CONCLUSION

Le but de cette étude était d'investiguer l'effet de la modification de l'interface électrolyte/électrode par une adsorption spécifique d'anions et par la nature des catalyseurs (matériau, structure et état chimique de la surface). Pour atteindre ce but, un système de mesure couplant l'électrochimie et la spectrométrie de masse a été développé et optimisé.

En premier lieu, un chromatographe gazeux à spectrométrie de masse a été modifié pour l'adapter sur une cellule électrochimique à électrode membranaire. Ce système qui utilise une membrane de Téflon à servi pour investiguer la réaction de réduction du CO_2 et du CO , en milieu acide, sur des catalyseurs électrodéposés de platine et de cuivre. Ces mesures ont permis de mettre en évidence l'influence de l'adsorption des anions (bi)sulfate sur le mécanisme de réduction. Cette influence se fait sentir de deux manières différentes à un potentiel supérieur au potentiel de désorption de l'anion: 1) si le réactif ne peut déplacer l'adsorption des sulfates, comme le CO_2 sur Cu et Pt, les rendements de presque tous les produits sont diminués par rapport à une surface libre, 2) si le réactif, le CO , peut déplacer les sulfates comme sur le platine, l'effet des sulfates est négligeable et les rendements sont comparables à un électrolyte perchlorate. Les sulfates, dû à leur adsorption dans une certaine géométrie sur la surface, peuvent influencer le mécanisme vers la formation de certains produits dont le méthane et le formaldéhyde. Suite à ces expériences, une modification au mécanisme de réduction du CO_2 a été proposée. Dans ce mécanisme, la réaction limitante n'est plus le transfert d'électrons vers le CO_2 mais un transfert de protons vers le CO_2 comme dans le cas de l'hydrogénation électrocatalytique.

Par la suite, un nouveau système EC/MS beaucoup plus performant a été construit et optimisé. Divers modèles de cellules à débit constant ont été développés et optimisés pour

permettre l'utilisation d'électrodes solides qui ont une mise en forme très diversifiée (poudres, alliages et monocristaux). Ces cellules dont le principe de base s'inspire de ce qui existe dans la littérature ont été modifiées pour les adapter à nos besoins et optimisées pour en augmenter la performance. Dans le but d'augmenter la limite de détection du système DEMS et de simplifier le système à vide, l'interface entre la cellule électrochimique et le MS est modifiée en utilisant une membrane de silicone qui permet la perméation des molécules non polaires. L'utilisation de cette membrane a permis des études sur l'oxydation du méthanol et de l'ammoniaque. Dans le cas du méthanol, une méthode d'analyse, différente de ce qui existe dans la littérature est développée et validée, pour quantifier la production du CO_2 et du méthylformiate. Le CO_2 est maintenant calibré par titrage et injecté dans la cellule d'analyse pour mesurer l'intégrale du pic MS. L'influence de matériaux bimétalliques et nanométriques a été investiguée sur la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. Ces analyses ont permis de voir l'effet de l'ajout d'un métal de transition au platine. Il a été montré que l'ajout de nickel ou d'étain au platine de taille nanométrique permet une grande augmentation du rendement en N_2 et en N_2O , les rendements en N_2 décroissent avec l'augmentation du potentiel alors que ceux en N_2O sont stables à potentiel supérieur à 90 mV. Cet effet peut s'expliquer de la même façon que pour l'oxydation des alcools, soit que l'orbitale d partiellement remplie de Sn et Ni peut soit; 1) interagir avec les orbitales du platine pour changer l'énergie d'adsorption des espèces $\text{NH}_{x\text{ads}}$ et N_{ads} , minimisant ainsi l'énergie de déshydrogénation de NH_3 et favorisant la production de N_2 et de N_2O ou 2) le métal de transition peut aider à stabiliser les hydroxydes nécessaires à la réaction du NH_3 en espèces oxydées NH_x , N_2 , NO_x^- , NH_2OH et N_2O . L'empoisonnement est diminué sur les surfaces d'hydroxydes et d'oxydes. Dans le cas de l'alliage PtRu, nous avons trouvé que la production maximale de N_2 se fait dans la zone d'hydroxyde de platine, soit vers -90 mV vs Ag/AgCl et qu'à potentiel plus négatif la surface est fortement empoisonnée par les N_{ads} .

Le système développé étant maintenant opérationnel, il pourra servir pour d'autres études sur l'activité des catalyseurs. Un autre axe de recherche qui serait intéressant pour compléter les travaux entrepris dans cette thèse serait d'étudier les réactions analysées précédemment avec

des électrodes monocristallines et des électrodes de platine sur lesquelles serait déposé du nickel et de l'étain en monocouche par UPD. Une autre optimisation du système à vide qu'il serait intéressant d'essayer est l'ajout d'un système de calibration interne, soit un capillaire d'acier ou de céramique installé très près de la source d'ionisation. Cela permettrait de calibrer directement le système d'ionisation et le quadripôle plutôt que d'utiliser une réaction électrochimique comme l'oxydation du CO. De plus, une telle modification du système pourrait permettre d'utiliser l'ionisation chimique au lieu que l'impact électronique. L'ionisation chimique étant une méthode plus douce que l'impact électronique, il serait possible d'obtenir un ratio en ions moléculaires plus important que ce que nous avons présentement. Cela permettrait de différencier plus facilement certaines molécules. Une autre modification intéressante serait au niveau de la cellule électrochimique à débit constant. Il pourrait être possible d'ajouter un fil métallique (la nature du matériau étant dépendant des molécules à analyser) à la sortie de la cellule et d'utiliser cette micro-électrode avec le bipotentiostat selon le même principe que la RRDE. On aurait alors un système EC-MS-EC qui permet de mesurer par MS les molécules volatiles et par électrochimie les molécules ioniques qui sont produites lors de la réaction étudiée.

ANNEXE A

Titration du CO₂ (section 2.5)

Mode opératoire :

- Faire buller du CO₂ par une ligne de gaz dans de l'eau nano pure pendant 30 mins pour saturer.
- Dans un petit erlen peser précisément une masse d'hydroxyde de baryum de pureté connue (entre 150 et 200mg)
- Transférer exactement 10 ml de la solution contenant le CO₂ dissout dans l'erlen contenant l'hydroxyde de baryum à l'aide d'une seringue.
- Ajouter 3 gouttes d'indicateur phénophtaléine (la solution devient rose)
- Boucher et agiter doucement pendant une dizaine de secondes
- Titrer avec HCl 0.1M
- Lorsque la solution se décolore, mettre l'erlen aux ultrasons pour faire dissoudre les grains d'hydroxyde de baryum : la solution redevient rose
- Poursuivre le titrage jusqu'à disparition complète des grains et décoloration de la solution.

Afin d'obtenir une solution ayant une teneur plus faible en CO₂, faire buller à l'argon pendant quelques minutes et titrer en utilisant la même procédure que ci-dessus.

Calculs :

$$n \text{ HCl} = 2 n \text{ Ba (OH)}_2 \text{ restant} + n \text{ BaCO}_3$$

$$n \text{ Ba (OH)}_2 \text{ restant} = (n \text{ Ba (OH)}_2 \text{ INIT} - n \text{ CO}_2)$$

$$n \text{ HCl} = 2(n \text{ Ba (OH)}_2 \text{ INIT} - n \text{ CO}_2) + n \text{ BaCO}_3$$

$$n \text{ HCl} = 2n \text{ Ba (OH)}_2 \text{ INIT} - \underbrace{2n \text{ CO}_2 + n \text{ BaCO}_3}$$

$$n \text{ HCl} = 2n \text{ Ba (OH)}_2 \text{ INIT} - n \text{ CO}_2$$

$$n \text{ CO}_2 = 2n \text{ Ba (OH)}_2 \text{ INIT} - n \text{ HCl}$$

ANNEXE B

Oxydation du méthanol (section 4.1.1)

Tableau 11. Oxydation du méthanol 1M sur une électrode de platine polycristalline dans une cellule à électrode solide à 1 compartiment et une membrane de Téflon de 0,02 μm de diamètre de pores. Effet du débit de l'électrolyte. H_2SO_4 0,5 M. 10 mV s^{-1} . Détecteur MS : SEM. Intégration des signaux électrochimiques et MS.

débit mL/h	meoh	Charge électrochimique			Signal du CO_2			Signal du HCOOCH_3		
		pic1	pic2	somme	pic1	pic2	somme	pic1	pic2	somme
	nAs	mC	mC	mC	nAs	nAs	nAs	pAs	pAs	pAs
0,04	1,2	1,9	0,8	2,7	0,35	0,25	0,59			0
0,7	1,9	6,3	6,6	12,9	1,27	1,98	3,25			0
1,0	2,7	12,7	10,4	23,1	2,58	2,84	5,42	6,9	7,7	14,6
1,5	3,6	19,6	14,4	34,0	3,82	3,77	7,59	15,5	22,0	37,5
3,6	5,1	54,3		54,3	1,09		1,09	89,7		89,7
7,2	5,9	54,8		54,8	9,41		9,41	98,3		98,3
9,5	6,2	48,8		48,8	8,36		8,36	69,7		69,7
13,0	6,4	55,4		55,4	8,39		8,39	99,9		99,9

ANNEXE C

Oxydation de l'ammoniaque (section 4.2)

Description des catalyseurs E-TEK (PtNi, PtSn et PtRu)

⊗SUGGESTED USES

- Platinum (Pt):Tin (Sn) has been used for CO tolerance with high levels of CO.
 - Pt:M, where M=cobalt (Co), chromium (Cr), nickel (Ni), copper (Cu), iron (Fe), vanadium (V), tin (Sn).
 - Some of these have been shown to offer improved oxygen reduction kinetics in the PAFC and PEMFC.
-

⊗PRODUCT TECHNICAL INFORMATION

- X-ray diffraction analysis confirms the formation of a true metal alloy phase with an average crystallite particle size of 30-40Å.
 - Available in weight ranges of 5 % to 40 % on carbon.
 - Standard 3:1 atomic ratio for Pt:Sn and Pt:Cr
 - Standard 1:1 atomic ratio for all other alloys (Pt:Co, Pt:Ni, Pt:Cu, Pt:Fe & Pt:V)
-

Pt/ Vulcan XC-72R

General Information: Platinum has proven to be the standard catalyst for many oxidation and reduction reactions in both acidic and basic electrolytes and would be an ideal candidate for process feasibility studies. E-TEK has manufactured platinum on Vulcan XC-72 in concentrations ranging from 5wt. % to 80wt. % for over 20 years. In June of 2003 we introduced a new process that creates a platinum catalyst with superior activity compared to our former product. We call this next generation catalyst "HP" for High Power catalysts. Typically, as the platinum loading on a carbon support increases, the platinum particles grow in size, especially at the higher loadings, ultimately reducing the available active surface area of the platinum. However, this new platinum catalyst resists this trend, and is evident under

the Technical Information section below, the new series maintains a small platinum crystallite size even at the high metal loadings. Amazingly, at these higher loadings we are able to maintain relatively high platinum surface areas, thus only moderately reducing the available active surface area of the platinum. For this new catalyst series the tap density continues to more closely resemble that of the uncatalyzed carbon. Tap density is often used as a general indicator of the quality of electrode formation, whereby the greater carbon character foretells of a well dispersed electrode layer. As supplied, platinum on Vulcan XC-72 and XC-72R are the same material. Both supports are amorphous furnace blacks, and when catalyzed have the same properties, such as platinum particle size, tap density, and bulk conductivity. Vulcan XC-72 is simply a pelletized version of Vulcan XC-72R. The cost difference reflects the handling problems associated with the raw Vulcan XC-72R.

- Pt particle size in angstroms

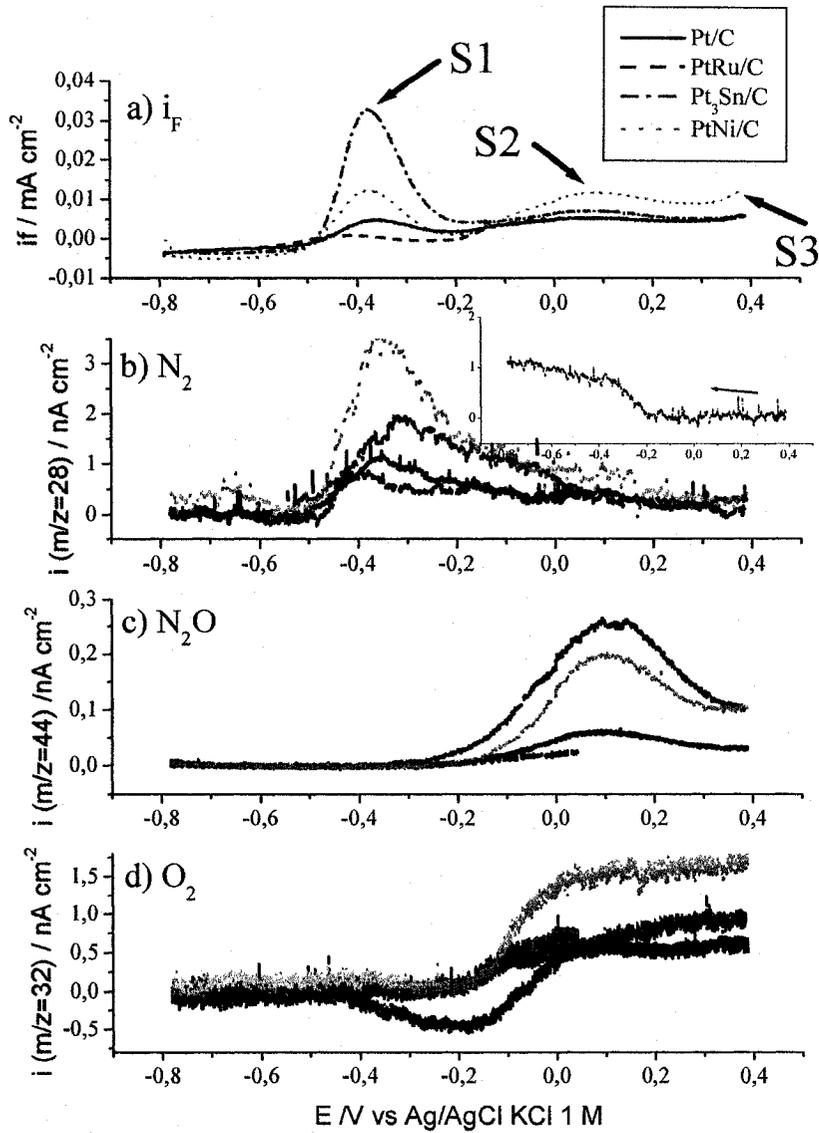
Catalyst	Pt Particle (Å)*	Pt (m ² /g)*
5 % Pt	15	185
10 % Pt	20	141
20 % Pt	22	128
30 % Pt	25	112
40 % Pt	29	100
50 % Pt	33	86
60 % Pt	37	76
80 % Pt	49	57

* Surface area is platinum only

* Vulcan XC-72R surface area is approximately 250m²/gm

ANNEXE D

Section 4.2.2



BIBLIOGRAPHIE

1. Site web: http://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto_protocol#Description
2. Site web: <http://www.accf.org/publications/testimonies/test-impactkyoto-march25-1999.html>
3. "Novel approaches to Carbon management, Separation, Capture, Sequestration and Conversion to Useful Products", Workshop Reports, National Academies Press, Washington, D.C., (2003).
4. Y. HORI, *dans* Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, *Édité par* W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, Volume 2 : Electrocatalysis, John Wiley & Sons, New York, N.Y, (2003), chap. 48, 720-733.
5. E. LAMY, L. NADJO et J.M. SAVÉANT, *J. Electroanal. Chem.*, **78**, 403 (1977).
6. B.P. SULLIVAN, *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, Elsevier science publisher, Amsterdam, Netherland (1993).
7. Y. HORI, *Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology, applications*, W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm, Chichester Eng. John Wiley, New York, 2003, vol. 2, chapitre 48.
8. J. GINER, *Electrochim. Acta*, **8**, 857 (1963).
9. N. HOSHI, T. SUZUKI et Y. HORI. *J. Electroanal. Chem.* **416**, 61 (1996).
10. N. HOSHI et Y. HORI, *Electrochim. Acta* **45**, 4263 (2000).
11. N. HOSHI, S. KAWATANI, M. KUDO et Y. HORI, *J. Electroanal. Chem.*, **467**, 67 (1999).
12. S.G. SUN et Z.Y. ZHOU, *P. C. C. P.*, **3**, 3277 (2001).
13. A. RODES, E. PASTOR et T. IWASITA, *J. Electroanal. Chem.* **369**, 183 (1994).
14. A. RODES, E. PASTOR et T. IWASITA, *J. Electroanal. Chem.* **377**, 215 (1994).
15. R. KOSTECKI et J. AUGUSTYNSKI, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **98**, 1510 (1994).

16. N. HOSHI, M. KATO et Y. HORI, *J. Electroanal. Chem* **440**, 283 (1997).
17. Y. HORI, A. MURATA, et Y. YOSHINAMI, *J. Chem. Soc.-Farad. Transactions* **87**, 125 (1991).
18. Y. HORI, H. WAKEBE, T. TSUKAMOTO et O. KOGA, *Surface Science* **335**, 258 (1995).
19. I. TAKAHASHI, O. KOGA, N. HOSHI et Y. HORI, *J. Electroanal. Chem* **533**, 135 (2002).
20. Y. HORI, A. MURATA et R. TAKAHASHI, *J. Chem. Soc.-Farad. Transactions I* **85**, 2309 (1989).
21. Y. HORI, A. MURATA, R. TAKAHASHI et S. SUZUKI, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5022 (1987).
22. Y. HORI, O. KOGA, H. YAMAZAKI et T. MATSUO, *Electrochimica Acta* **40**, 2617 (1995).
23. Y. HORI, H. WAKEBE, T. TSUKAMOTO et O. KOGA, *Electrochimica Acta* **39**, 1833 (1994).
24. Y. HORI, R. TAKAHASHI, Y. YOSHINAMI et A. MURATA, *J. Phys. Chem. B* **101**, 7075 (1997).
25. Y. HORI, I. TAKAHASHI, O. KOGA et N. HOSHI, *J. Phys. Chem. B* **106**, 15 (2002).
26. Y. HORI, H. KONISHI, T. FUTAMURA, A. MURATA, O. KOGA, H. SAKURAI et K. OGUMA, *Electrochimica Acta* **50**, 5354 (2005).
27. M. WATANABE, M. SHIBATA, A. KATO, M. AZUMA et T. SAKATA, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 3382 (1991).
28. M. WATANABE, M. SHIBATA, A. KATOH, T. SAKATA et M. AZUMA, *J. Electroanal. Chem* **305**, 319 (1991).
29. Y. TERUNUMA, A. SAITOH et Y. MOMOSE, *J. Electroanal. Chem.* **434**, 69 (1997).
30. R.P.S. CHAPLIN et A.A. WRAGG, *J. Appl. Electrochem.* **33**, 1107 (2003).

31. J. LEE et Y. TAK, *Electrochimica Acta* **46**, 3015 (2001).
32. N. GUPTA, M. GATTRELL et B. MACDOUGALL, *J. Appl. Electrochem.* **36**, 161 (2006).
33. Lange's Handbook of Chemistry, ed. J.A. DEAN, McGraw-Hill, New York, 12^{ème} édition, 1979 de la référence 20).
34. T. MIZUNO, K. OHTA, A. SASAKI, T. AKAI, M. HIRANO et A.KA. WABE, *Energy Sources* **17**, 503 (1995).
35. K. HARA, A. TSUNETO, A. KUDO et T. SAKATA, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2097 (1994).
36. K. HARA, A. KUDO et T. SAKATA, *J. Electroanal. Chem* **391**, 141 (1995).
37. M. AZUMA, K. HASHIMOTO, M. HIRAMOTO, M. WATANABE et T. SAKATA, *J. Electroanal. Chem.* **260**, 441 (1989).
38. S. KANECO, K. IIBA, K. OHTA, T. MIZUNO et A. SAJI, *Electrochimica Acta* **44**, 573 (1998).
39. T. MIZUNO, K. OHTA, M. KAWAMOTO et A. SAJI, *Energy Sources* **19**, 249 (1997).
40. T. MIZUNO, A. NAITOH et K. OHTA, *J. Electroanal. Chem.* **391**, 199 (1995).
41. D.KOLBE et W.VIELSTICH, *Electrochimica Acta*, **41**, 2457 (1996).
42. S.WASMUS, E.CATTANEO et W.VIELSTICH, *Electrochimica Acta*, **35**, 771 (1990).
43. P. FRIEBE, P. BOGDANOFF, N. ALONSO-VANTE et H. TRIBUTSCH, *J. Catal.*, **168**, 374 (1997).
44. G.M. BRISARD, A.P.M. CAMARGO, F.C. NART et T. IWASITA, *Electrochem. Comm.*, **3**, 603 (2001).
45. P. DUBÉ et G. M. BRISARD, dans *Electrocatalysis, proceeding de l'Electrochemical Society*, volume 2005-11, Édité par G. Brisard, R. Adzic, V. Birss et A. Wieckowski, **37**, (2006).

46. P. DUBÉ et G.M. BRISARD, *J. Electroanal. Chem*, **582**, 230, (2005).
47. M. KRAUSA et W. VIELSTICH, *J. Electroanal. Chem*, **379**, 307 (1994).
48. H. WANG, T. LOFFLER et H. BALTRUSCHAT. *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 759 (2001).
49. H.S. WANG, C. WINGENDER, H. BALTRUSCHAT, M. LOPEZ et M.T. REETZ, *J. Electroanal. Chem.*, **509**, 163 (2001).
50. J. MUNK, P.A. CHRISTENSEN, A. HAMNETT, et E. SKOU, *J. Electroanal. Chem.*, **401**, 215 (1996).
51. Z. JUSYS, T.J. SCHMIDT, L. DUBAU, K. LASCH, L. JORISSEN, J. GARCHE, et R.J. BEHM, *Journal of Power Sources*, **105**, 297 (2002).
52. Z. JUSYS, J. KAISER, et R.J. BEHM, *Electrochimica Acta*, **47**, 3693 (2002).
53. Z. JUSYS et R.J. BEHM, *Electrochimica Acta* **49**, 3891 (2004).
54. A. MANZO-ROBLEDO, A-C. BOUCHER, E. PASTOR et N. ALONSO-VANTE, *Fuel Cells*, **2**, 109 (2002).
55. Z. JUSYS, J. KAISER et R.J. BEHM, *Langmuir*, **19**, 6759 (2003).
56. Z. JUSYS et R.J. BEHM, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1086 (2001).
57. E. CASADO-RIVERA, D.J. VOLPE, L. ALDEN, C. LIND, C. DOWNIE, T. VAZQUEZ-ALVAREZ, A.C.D. ANGELO, F.J. DISALVO, et H.D. ABRUNA, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4043 (2004)..
58. T. KATAN et R.J. GALIOTTO, *J. Electroanal. Soc.*, **110**, 1022, (1963).
59. H.G. OSWIN et M. SALOMON, *Can. J. Chem.*, **41**, 1686 (1963).
60. A.R. DESPIĆ, D.M. DRAŽIĆ et P.M. RAKIN, *Electrochimica Acta*, **11**, 997 (1966).
61. D.W. MCKEE, A.J. SCARPELLINO Jr, I.F. DANZIG et M.S. PAK, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 562 (1969).
62. G. KOKKINIDIS, *J. Electroanal. Chem.*, **189**, 155 (1985).

63. K. ENDO, K. NAKAMURA, Y. KATAYAMA et T. MIURA, *Electrochimica Acta*, **49**, 2503 (2004).
64. K. ENDO, Y. KATAYAMA et T. MIURA, *Electrochimica Acta*, **49**, 1635 (2004).
65. K. ENDO, Y. KATAYAMA et T. MIURA, *Electrochimica Acta*, **50**, 2181 (2005).
66. K-W. KIM, Y-J. KIM, I-T. KIM, G-I. PARK et E-H LEE, *Electrochimica Acta*, **50**, 4356 (2005).
67. S. WASMUS, E.J. VASINI, M. KRAUSA, H.T. MISHIMA et W. VIELSTICH, *Electrochimica Acta*, **39**, 23 (1994).
68. J.F.E.GOOTZEN, A.H.WONDERS, W.VISSCHER, R.A.VAN SANTEN, et J.A.R.VAN VEEN. *Electrochimica Acta* **43**, 1851 (1998).
69. A.C.A. DE VOOYS, M.T.M. KOPER, R.A. VAN SANTEN, et J.A.R. VAN VEEN, *J. Electroanal. Chem.* **506**, 127 (2001).
70. F.J. VIDAL IGLESIAS, J. SOLLA-GULLON, J.M. FELIU, H. BALTRUSCHAT, A. ALDAZ, *J. Electroanal. Chem.* **588**, 331 (2006).
71. V. ROSCA, M.T.M. KOPER, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 2513 (2006).
72. S. BRUCKENSTEIN et J. COMEAU, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **56**, 285 (1974).
73. L. GRAMBOW et S. BRUCKENSTEIN, *Electrochimica Acta*, **22**, 377 (1977).
74. O. WOLTER et J. HEITBAUM, *Ber. Bursenges. Phys. Chem.*, **88**, 2 (1984).
75. O. WOLTER et J. HEITBAUM, *Ber. Bursenges. Phys. Chem.*, **88**, 10 (1984).
76. Y. GAO, H. TSUJI, H. HATTORI et H. KITA, *J. Electroanal. Chem.*, **372**, 195 (1994).
77. S. WASMUS, S.R. SAMMS, et R.F. SAVINELL, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1183 (1995).
78. P. BOGDANOFF, P. FRIEBE et N. ALONSO-VANTE, *J. Electrochem. Soc.* , **145**, 576 (1998).
79. Z. JUSYS, H. MASSONG, et H. BALTRUSCHAT, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 1093 (1999).

80. R. STADLER, Z. JUSYS, et H. BALTRUSCHAT, *Electrochimica Acta* **47**, 4485 (2002).
81. T. LOFFLER, E. DRBALKOVA, P. JANDERKA, P. KONIGSHOVEN, et H. BALTRUSCHAT, *J. Electroanal. Chem* **550**, 81 (2003).
82. T. LOFFLER et H. BALTRUSCHAT, *J. Electroanal. Chem* **554**, 333 (2003).
83. K. JAMBUNATHAN et A.C. HILLIER, *J. Electrochem. Soc.* **150**, E312 (2003).
84. K. JAMBUNATHAN, S. JAYARAMAN, et A.C. HILLIER, *Langmuir*, **20**, 1856 (2004).
85. B. BITTINS-CATTANEO, E. CATTANEO, P. KÖNIGSHOVEN et W. VIELSTICH, *Electroanalytical Chemistry*, volume 17, Édité par A.J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York, (1991), 181-220.
86. H. BALTRUSCHAT, *Interfacial Electrochemistry Theory, Experiment and Application*, Édité par A. Wieckowski Marcel Dekker, Inc., New York, , (1999), chapitre 33.
87. R.M. TORRESI et S. WASMUS, *Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications*, Volume 2: Electrocatalysis, Édité par W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, John Wiley & Sons, New York, N.Y, (2003), chapitre 15.
88. H. BALTRUSCHAT, *J. . Am. Soc. Mass Spectrom.*, **15**, 1693 (2004).
89. S. WASMUS, E. CATTANEO et W. VIELSTICH, *Electrochimica Acta*, **35**, 771 (1990).
90. D. TEGTMEYER, A. HEINDRICHS et J. HEITBAUM, *Ber. Bursenges. Phys. Chem.*, **93**, 201 (1989).
91. R.C. JOHNSON, R.G. COOKS, T.M. ALLEN, M.E. CISPER, et P.H. HEMBERGER, *Mass Spectrometry Reviews*, **19**, 1 (2000).
92. R.F.P. NOGUEIRA, R.M. ALBERICI, M.A. MENDES, W.F. JARDIM, et M.N. EBERLIN, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**, 1754 (1999).
93. F.R. LAURITSEN, M.A. MENDES, et T. AGGERHOLM, *Analyst* **125**, 211 (1999).
94. F. WEDIAN et D.B. ATKINSON, *Environmental Science & Technol.* **37**, 4425 (2003).

95. F.R. LAURITSEN et S. GYLLING, *Anal. Chem.* **67**, 1418 (1995).
96. P.D. WAREHAM et K.C. PERSAUD, *Anal. Chimica Acta* **394**, 43 (1999).
97. C.D. PETERSEN, H.C. BECK, et F.R. LAURITSEN, *Biotechnology and Bioengineering* **85**, 298 (2004).
98. R.A. KETOLA, T. KOTIAHO, M.E. CISPER, et T.M. ALLEN, *J. Mass Spectrom.* **37**, 457 (2002).
99. *Handbook of Chemistry and Physics*, 65th ed., Edited by R. C. Weast, CRC Press, Boca Raton, Florida (1985).
100. F. MALLARD, M. MARTIN, F. GLOAGUEN et J.-M. LÉGER, *Electrochimica Acta*, **47**, 3431 (2002).
101. J. H. KENNEDY, *Analytical chemistry, principles*, Hartcourt Brace Jovanovich inc, Orlando, Florida, 271 (1984).
102. O. WOLTER et J. HEITBAUM, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 6 (1984).
103. A. G. HARRISON, *Chemical ionization mass spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, FL, 63 (1983).
104. N. HOSHI, A. SAKURADA, S. NAKAMURA, S. TERUYA, O. KOGA et Y. HORI, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1985 (2002).
105. T.M. ALLEN, M.E. CISPER, P.H. HEMBERGER et C.W. WILKERSON Jr., *Intl. J. Mass Spectrometry*, **212**, 197 (2001).
106. F.R. LAURITSEN, *Intl J. Mass Spectrometry and Ion Processes*, **95**, 259 (1990).
107. K. SHARARA, J.J. MANSOURI, A.G. FANE, P.T. CRISP, P. CALDERON et M. GULLHAUS, *Water Science and Technology*, **41**, 373 (2000).
108. G.M. BRISARD, N. BERTRAND, P.N. ROSS, et N.M. MARKOVIC, *J. Electroanal Chem.*, **480**, 219-224 (2000).

- 109.O. KOGA, Y. WATANABE, M. TANIZAKI et Y. HORI, *Electrochimica Acta*, **46**, 3083 (2001).
- 110.G. BRISARD, N. BERTRAND, P.N. ROSS et N.M. MARKOVIĆ, *J. Electroanal. Chem.*, **480**, 219 (2000).
- 111.M. WILMS, P. BROEKMANN, C. STUHLMANN et K. WANDEL, *Surface Science*, **416**, 121 (1998).
- 112 J-M. CHAPUZET, A. LASIA et J. LESSARD, Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds, in *Electrocatalysis, Frontiers of Electrochemistry*, Edited by J. Lipkowski et P.N. Ross, Wiley-VCH, New York, 155, (1998).
- 113.G. SAINT-PIERRE, A. CHARGNES, N.A. BOUCHARD, P.D. HARVEY, L. BROSSARD et H. MÉNARD, *Langmuir*, **20**, 6365 (2004).
- 114.A. CHAGNES, F. LAPLANTE, F. KERDOUSS, P. PROULX et H. MÉNARD, *Can J. Chem.*, **82**, 641 (2004).
- 115.F. LAPLANTE, N-A. BOUCHARD, P. DUBÉ, H. MÉNARD et L. BROSSARD, *Can. J. Chem.*, **81**, 1039 (2003).
- 116.F. LAPLANTE, L. BROSSARD et H. MÉNARD, *Can J. Chem.*, **81**, 258 (2003).
- 117.L. RUEST, H. MÉNARD, V. MOREAU et F. LAPLANTE, *Can J Chem.*, **80**, 1662 (2002).
- 118.P. DUBÉ, F. KERDOUSS, F. LAPLANTE, P. PROULX, L. BROSSARD et H. MÉNARD, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 541 (2003).
- 119.P. DUBÉ, L. BROSSARD et H. MÉNARD, *Can. J. Chem.*, **80**, 345 (2002).
- 120.H. KUSAMA, K. OKABE, K. SAYAMA et H. ARAKAWA, *Energy*, **22**, 343 (1997).
- 121.Y. KITAYAMA, Y. WATANABE, K. MURAMATSU et T. KODAMA, *Energy*, **22**, 177 (1997).
- 122.T.J. SCHMIDT, H.A. GASTEIGER, G.D. STAB, P.M. URBAN, D.M. KOLB et R.J. BEHM, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2354 (1994).
- 123.H. YANG, C. LAMY et N.ALONSO-VANTE, *J.Phys. Chem. B*, **108**, 11024 (2004).
- 124.H. YANG, C. COUTANCEAU, J-M. LÉGER, N. ALONSO-VANTE et C. LAMY, *J. Electroanal. Chem.*, **576**, 305 (2005).

125. T. YAJIMA, H. UCHIDA et M. WATANABE, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2654 (2004).
126. W. SUGIMOTO, K. AOYAMA, T. KAWAGUCHI, Y. MURAKAMI et Y. TAKASU, *J. Electroanal. Chem.*, **576**, 215 (2005).
127. C. LAMY, S. ROUSSEAU, E.M. BALGSIR, C. COUTANCEAU et J-M. LÉGER, *Electrochimica Acta*, **49**, 3901 (2004).
128. A. POZIO, M.D. FRANCESCO, A. CEMMI et L. GIORGI, *J. Power Sources*, **105**, 13 (2002).
129. Z. JUSYS, J. KAISER et R.J. BEHM, *J. electroanal. Chem.*, **554**, 427 (2003).
130. Z. JUSYS et R.J. BEHM, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7893 (2004).
131. B.M. RUSH, J.A. REIMER et E.J. CAIRNS, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A137 (2001).
132. R. KARIMI SHERVEDANI et A. LASIA, *J. App. Electrochem*, **29**, 979 (1999).
133. K. NISHIMURA, K. MACHIDA et M. ENYO, *Electrochimica Acta*, **36**, 877 (1991).
134. J.F.E. GOOTZEN, P.G.J.M. PEETERS, J.M.B. DUKERS, L. LEFFERTS, W. VISSCHER et J.A.R. VAN VEEN, *J. Electroanal. Chem.*, **434**, 171 (1997).
135. H-L. LI, D.H. ROBERTSON et J.Q. CHAMBERS, *J. Electrochem. Soc*, **135**, 1154 (1988).