

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'université 8 Mai 1945 Guelma
Spécialité: Chimie industrielle



Par

M. Mohamed Lyamine CHELAGHMIA

ELABORATION ET CARACTERISATION D'ELECTROCATALYSEURS POUR L'OXYDATION ANODIQUE DES ALCOOLS

Soutenue devant le jury composé de:

M. Mohamed ABDAOUI	Prof.	U. Guelma	Président
M. Abed Mohamed AFFOUNE	Prof.	U. Guelma	Rapporteur
M. Karim LOUHAB	Prof.	U. Boumerdes	Examineur
M. Mohamed El Hadi SAMAR	Prof.	U. Annaba	Examineur
M. Oualid HAMD AOUI	Prof.	U. Annaba	Examineur
M. Abderrafik NEMAMCHA	MCA	U. Guelma	Examineur

2013

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'Université de Guelma, sous la direction de Monsieur le Professeur Abed Mohamed Affoune. Avant tout propos, je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus chaleureux, pour sa droiture, sa disponibilité, son aide, son soutien, ses précieux conseils et surtout pour sa patience; ainsi que ses nombreuses qualités professionnelles et humaines, qui m'ont permis de réaliser ces travaux de thèse dans une atmosphère des plus agréables. Je tiens également à lui exprimer ma plus profonde reconnaissance pour m'avoir permis de m'épanouir au sein de son groupe. Je le remercie de m'avoir offert d'excellentes conditions de travail.

J'aimerais également exprimer ma gratitude à M^{me} Mouna Nacef qui est un exemple de soin et d'organisation dans son travail, pour l'aide et le support qu'elle m'a apportée par ses conseils et sa gentillesse.

Mes sincères remerciements s'adressent à Messieurs les Membres du jury de soutenance de thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur Mohamed Abdaoui, Professeur à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Messieurs les Membres du Jury qui m'ont fait l'honneur de juger cette thèse; Monsieur Karim Louhab, Professeur à l'Université **M'Hamed Bougara** de Boumerdes, Monsieur Mohamed El Hadi Samar, Professeur à l'Université Badji Mokhtar de Annaba, Monsieur Oualid Hamdaoui, Professeur à l'Université Badji Mokhtar de Annaba et Monsieur Abderrafik Nemamcha, Maître de Conférence à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, ont accepté d'être les examinateurs scientifiques de ce travail. Qu'ils en soient vivement remerciés.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur Nour Eddine Gharaf, le chef du département de génie des procédés de l'université **Larbi Ben M'Hidi** d'Oum El-Bouaghi pour son aide lors de la correction de la publication.

Enfin, un très grand merci à mon épouse et à mes parents pour m'avoir apporté un soutien sans faille.

Merci à tous

A ma fille YOUMNA MALEK

Table des matières

Table des matières.....	i
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	vi
Liste des abréviations.....	viii

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I.1. Problématique.....	4
I.2. Piles à combustible.....	5
I.2.1. Principe de fonctionnement.....	5
I.2.2. Un peu d'histoire.....	6
I.2.3. Différents types de piles à combustible.....	7
I.2.4. Piles à combustible à alcool direct (DAFC).....	8
I.2.5. Récents progrès dans la DMFC.....	10
I.2.6. Verrous technologiques.....	13
I.3. Mécanismes des réactions d'oxydation du méthanol et de l'éthanol sur platine....	13
I.4. Electrocatalyseurs de la réaction d'oxydation des alcools.....	17
I.4.1. Electrocatalyseurs à base de platine.....	17
I.4.2. Electrocatalyseurs sans platine.....	21
I.5. Supports de catalyseurs des réactions anodiques des DAFCs.....	23
I.5.1. Carbone.....	23
I.5.2. Supports- à base d'oxydes.....	24
I.6. Conclusion et objectifs de ce travail.....	25
I.7. Références bibliographique du chapitre I.....	26

CHAPITRE II

Matériels et techniques expérimentales

II.1. Matériel et protocole expérimentale.....	36
II.1.1. Produit chimiques.....	36
II.1.2. Bains électrolytiques.....	36
II.1.3. Montage expérimental.....	37
II.1.4. Dégazage de la solution.....	39
II.1.5. Préparation de l'électrode de travail.....	39
II.1.5.1. Effet de l'activation sur le graphite.....	39
II.1.5.2. Détermination de la surface active du platine.....	42
II.2. Méthodes expérimentales.....	44
II.2.1. Electrodéposition.....	44
II.2.2. La voltampérométrie.....	45
II.2.3. La chronoampérométrie.....	46
II.3. Conclusion.....	47
II.4. Références bibliographiques du chapitre II.....	47

CHAPITRE III

Etude de la réduction électrochimique des ions de platine et de nickel en milieu sulfurique

III.1 Etude de la réduction des ions de platine dans l'acide sulfurique sur le graphite activé.....	49
III.2. Etude de la réduction des ions de nickel dans l'acide sulfurique sur le graphite activé.....	51
III.3. Etude de la co-réduction des ions de platine et de nickel dans l'acide sulfurique sur le graphite activé.....	53
III.4. Elaboration électrolytique des dépôts de Pt/C, Ni/C et Pt-Ni/C et étude de leurs comportement électrochimique dans le solvant pur.....	54
III.4.1. Etude en milieu acide.....	55
III.4.2. Etude en milieu alcalin.....	56
III.5. Conclusion.....	61
III.6. Références bibliographiques du chapitre III.....	61

CHAPITRE IV

Electrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Pt/C et Pt-Ni/C en milieu acide

IV.1. Electrooxydation du méthanol sur Pt/C et Pt-Ni/C.....	64
IV.2. Electrooxydation de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt/C et Pt-Ni/C.....	65
IV.3. Paramètres influençant l'électrooxydation de l'éthanol et du 2-propanol sur le Pt-Ni/C.....	67
IV.3.1. Influence de la variation due potentiel d'inversion anodique.....	68
IV.3.2. Effet de la vitesse de balayage.....	69
IV.3.3. Effet de la température.....	70
IV.4. Etude de la stabilité par chronoampérométrie.....	75
IV.5. Conclusion.....	76
IV.6. Références bibliographiques du chapitre IV.....	76

CHAPITRE V

Electrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Pt/C, Ni/C et Pt-Ni/C en milieu basique

V.1. Electrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Pt/C.....	78
V.2. Electrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Ni/C.....	80
V.3. Electrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Pt-Ni/C.....	81
V.3.1. Etude phénoménologique.....	81
V.3.2. Influence de la vitesse de balayage.....	83
V.3.3. Effet de la concentration des alcools.....	85
V.4. Etude de la stabilité des électrocatalyseurs.....	86
V.4.1. Influence de la cyclisation.....	86
V.4.2. Étude par chronoampérométrie.....	89
V.5. Etude comparative entre les milieux acide et alcalin.....	90

V.6. Conclusion.....	92
V.7. Références bibliographiques du chapitre V.....	93
CONCLUSION GENERALE.....	95

ANNEXE

Liste des figures

Figure I.1. Comparaison entre les machines thermiques et la pile à combustible.....	6
Figure I.2. Diagramme général de fonctionnement d'une pile à éthanol direct.....	9
Figure I.3. Nombre de références bibliographiques trouvées dans la base de données 'Web of science', en utilisant une combinaison des mots 'methanol' ou 'ethanol' ou 'propanol-2' dans le champ 'Title' et 'fuel cells' dans le champ 'Title ; Abstract ; Keywords'. Recherche effectuée le 19 mars 2013.....	11
Figure I.4. Exemple de produits fonctionnant avec une DMFC: (A) Un téléphone portable Toshiba, (B) Un caméscope de Fraunhofer, (C) Un microordinateur portable de Toshiba, (D) Une voiture de Daimler Chrysler (NECAR5).....	12
Figure I.5. Nombre de références bibliographique trouvées dans la base de données 'Web of science', en utilisant une combinaison des mots 'methanol' ou 'ethanol' ou 'propanol-2' dans le champ 'Title ; Abstract ; Keywords' et le nom du pays dans le champ 'affiliation'. Recherche effectuée le 19 mars 2013.....	12
Figure. I.6. Mécanismes proposés pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol sur une électrode de platine en milieu acide (toutes les espèces ont été détectées soit par spectroscopie de réflectance IR ou par analyse chromatographique).....	15
Figure. I.7. Mécanisme proposé pour l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur une électrode de platine en milieu acide (toutes les espèces avec remplissage de couleur ont été détectées soit par spectroscopie de réflectance IR ou par analyse chromatographique).....	16
Figure I.8. Nombre de références bibliographique trouvées dans la base de données 'SCOPUS', en utilisant d'une part la combinaison des mots 'Platine' et 'methanol' ou 'ethanol' ou 'propanol-2' dans le champ 'Title ; Abstract ; Keywords' et d'autre part la combinaison des mots 'Platine' dans le champ 'withou'et 'methanol' ou 'ethanol' ou 'propanol-2' dans le champ 'Title ; Abstract ; Keywords'. Recherche effectuée le 19 mars 2013.....	17
Figure II.1. Cellule électrochimique et dispositif expérimental a) Cellule électrochimique composée de : Cellule d'électrolyse (1), Electrode de travail(2), Contre électrode (3), Electrode de référence(4), Entré-sortie d'azote (5), Mise à la terre(6), Électromètre(7). b) Dispositif expérimental.....	38
Figure II.2. Fonctionnalisation de la surface de graphite par activation électrochimique.....	40
Figure II.3. Voltampérogrammes relatifs à la réduction des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ obtenus sur des électrodes de graphite activé et inactivé.....	40
Figure II.4. Voltampérogrammes de la réduction du $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ obtenus sur une électrode de graphite activé en fonction de la vitesse de balayage.....	41
Figure II.5. Dépendance des pics anodique et cathodique en fonction la racine carrée de la vitesse de balayage.....	41
Figure II.6. Voltampérogramme du Pt/C dans une solution 1,0 M H_2SO_4 à 25 °C. Vitesse de balayage 50 mVs^{-1}	43
Figure II.7. Principe de la voltampérométrie cyclique. A gauche l'évolution du potentiel imposé au cours du temps, et à droite, la réponse en courant correspondante ...	46
Figure III.1. Voltampérogramme obtenu sur électrode de graphite activé dans 1,0 M H_2SO_4 + 8,0 mM H_2PtCl_6 , vitesse de balayage 50 mVs^{-1}	49
Figure III.2. Voltampérogrammes obtenus sur électrode de graphite activé dans 1,0 M H_2SO_4 + 8,0 mM H_2PtCl_6 avec différentes bornes d'inversion, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}	50
Figure III.3. Comparaison de la variation du potentiel d'abandon en fonction du temps	

sur les électrodes de platine massif (noir) et le graphite activé (rouge) dans 1,0 M H ₂ SO ₄ + 8,0 mM H ₂ PtCl ₆	51
Figure III.4. Voltampérogrammes obtenus sur électrode de graphite activé dans 1,0 M H ₂ SO ₄ + 64 mM NiSO ₄ (ligne continue) et 1,0 M H ₃ BO ₄ + 64 mM NiSO ₄ (ligne discontinue).....	52
Figure III.5. Voltampérogrammes obtenus sur électrode de graphite activé dans 1,0 M H ₂ SO ₄ + 64 mM NiSO ₄ (ligne continue) et 1,0 M H ₃ BO ₄ + 64 mM NiSO ₄ (ligne continue) après polarisation.....	53
Figure III.6. Voltampérogrammes obtenus sur des électrodes de graphite activé dans 1,0 M H ₂ SO ₄ (rouge), 1,0 M H ₂ SO ₄ + 128 mM NiSO ₄ (noir), 1,0 M H ₂ SO ₄ + 8,0 mM H ₂ PtCl ₆ (vert), 1,0 M H ₂ SO ₄ + 8,0 mM H ₂ PtCl ₆ + 128 mM NiSO ₄ (bleu), vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	54
Figure III.7. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du Pt/C (ligne continue) et Pt-Ni/C (ligne discontinue) dans 1,0 M H ₂ SO ₄ , vitesse de balayage 50 mV/s. L'encart représente un voltampérogramme relatif à l'électrooxydation du platine massif dans le même électrolyte.....	55
Figure III.8. Voltampérogramme obtenu sur électrode Pt/C dans 1,0 M NaOH, vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	56
Figure III.9. (a) Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du C et Ni/C dans 1,0 M NaOH, vitesse de balayage 50 mV/s. (b) voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du Ni/C dans 1,0 M NaOH, à différents potentiels d'inversion, vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	57
Figure III.10 (a) Voltampérogramme obtenu sur électrode de Pt-Ni/C dans 1,0 M NaOH, vitesse de balayage 50 mV/s. (b) Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du Pt-Ni/C dans 1,0 M NaOH, à différents potentiels d'inversion, vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	59
Figure III.11. (a) Voltampérogrammes obtenus sur électrode de Pt-Ni/C dans 1,0 M NaOH, à plusieurs vitesses de balayage. (b) Dépendance des pics de nickel en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	60
Figure IV.1. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du méthanol sur Pt/C (ligne discontinue), Pt-Ni/C (ligne pleine) obtenus dans 1,0 M H ₂ SO ₄ , vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	64
Figure IV.2. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt/C et Pt-Ni/C obtenus dans 1,0 M H ₂ SO ₄ , vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	66
Figure IV.3. Influence du potentiel d'inversion anodique sur les voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation sur Pt-Ni/C de l'éthanol (a) et du 2-propanol (b) obtenus dans 1,0 M H ₂ SO ₄ , vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	68
Figure IV.4. Influence de la vitesse de balayage sur les voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol (a) et du 2-propanol (b) sur Pt-Ni/C. L'encart représente la dépendance de la densité de courant du pic (1) avec la racine carrée de la vitesse de balayage.....	70
Figure IV.5. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol (a) et du 2-propanol (b) sur le Pt-Ni/C obtenus à différentes températures, vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹ . L'encart montrant l'électrooxydation de l'éthanol à différentes températures (a) et du 2-propanol (b) sur le Pt/C, vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	71
Figure IV.6. Variations de I ₁ /I _R avec la température pour l'électrooxydation de l'éthanol (a) et du 2-propanol (b) sur Pt/C et Pt-Ni/C obtenues à partir de la figure. IV.5.....	72
Figure IV.7. Courbes d'Arrhenius pour l'électrooxydation de l'éthanol (a) et du 2-	

propanol (b) à différents potentiels : $E_1 = 0,63V$, $E_2 = 0,67V$, $E_3 = 0,72V$, $E_4 = 0,78V$...	73
Figure IV.8. Dépendance de l'énergie apparente d'activation pour l'électrooxydation de l'éthanol(a) et du 2-propanol (b) avec différents potentiels sur Pt/C et Pt-Ni/C.....	74
Figure IV.9. Courbes de chronoampérométrie à 0,6 V relatives à l'électrooxydation des alcools dans 1,0 M H_2SO_4 obtenues sur Pt/C et Pt-Ni/C.....	75
Figure V.1. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du méthanol (noir), de l'éthanol (rouge) et du 2-propanol (vert) sur Pt/C obtenus dans 1,0 M NaOH, vitesse de balayage 50 mVs^{-1} . L'encart représente l'électrooxydation du NaOH sans et avec les trois alcools sur le graphite activé seul sans platine.....	78
Figure V.2. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol à différentes concentrations sur Pt/C obtenus dans 1,0 M NaOH, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}	79
Figure V.3. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du Ni/C dans 1,0 M NaOH en absence (noir) et en présence et de 1,0 M méthanol (rouge), 1,0 M éthanol (vert) et 1,0 M 2-propanol (bleu), vitesse de balayage 50 mVs^{-1} . L'encart montre l'électrooxydation de l'éthanol à différentes concentrations sur le Ni/C, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}	81
Figure V.4. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de 1,0 M méthanol (a), éthanol (b) et 2-propanol (c) dans 1,0 M NaOH obtenus sur Pt/C et Pt-Ni/C, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}	82
Figure V.5. Voltampérogrammes de l'électrooxydation, (a) du méthanol, (b) de l'éthanol (c) et du 2-propanol obtenus sur Pt-Ni/C en fonction de la vitesse de balayage.	84
Figure V.6. Dépendance de la densité du pic anodique des alcools de C1 à C3 en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage.....	85
Figure V.7. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol obtenus à différentes concentrations, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}	85
Figure V.8. Densité de courant du pic aller I_1 en fonction de la concentration de l'alcool	86
Figure V.9. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de 1,0 M méthanol (a, b), éthanol (c, d) et 2-propanol (e, f) dans 1,0 M NaOH obtenus sur Pt/C et Pt-Ni/C, montrant l'effet de la cyclisation, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}	87
Figure V.10. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de 2,0 M éthanol dans 1,0 M NaOH obtenus sur Pt/C (a), Pt-Ni/C (b) et Ni/C (c) montrant l'effet de la cyclisation, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}	88
Figure V.11. Chronoampérogrammes relatifs à l'électrooxydation, (a) de 1,0 M méthanol, (b) de 1,0 M éthanol, (c) et de 1,0 M 2-propanol dans 1,0 M NaOH, obtenus sur Pt/C et sur Pt-Ni/C.....	89
Figure V.12. Chronoampérogrammes relatifs à l'électrooxydation, de 2,0 M éthanol dans 1,0 M NaOH, obtenus sur Pt/C et sur Pt-Ni/C.....	90
Figure V.13. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt/C et Pt-Ni/C obtenus dans 1,0 M NaOH (courbes noir) et 1,0 M H_2SO_4 (courbes rouge), vitesse de balayage 50 mVs^{-1}	91

Liste des tableaux

Tableau I.1. Comparaison des différents types de piles à combustible.....	8
Tableau I.2. Données thermodynamiques associées à certaines réactions de combustion dans les conditions standards.....	10
Tableau II.1. Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.....	36
Tableau II.2. Compositions des bains d'électrolyse.....	37
Tableau V.1. Valeurs des paramètres E_0 , E_1 , I_1 et I_1/I_2 relatifs à l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt/C et Pt-Ni/C.....	83

Tableau V.2. Paramètres décrivant les voltampérogrammes de l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt/C en milieux acide et alcalin.....	92
Tableau V.3. Paramètres décrivant les voltampérogrammes de l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt-Ni/C en milieux acide et alcalin.....	92

LISTE DES ABBREVIATIONS

DAFC	Piles à combustible à alcool direct ou <i>Direct Alcohol Fuel Cell</i>
AFC	Piles alcalines ou <i>Alkaline Fuel Cell</i>
PEMFC	Piles à membrane échangeuse de protons
PAFC	Piles à acide phosphorique ou <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
MCFC	Piles à carbonates fondus ou <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
SOFC	Piles à oxyde solide ou <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
PAC	Pile à combustible
CO	Monoxyde de carbone
CO₂	Dioxyde de carbone
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
VC	Voltampérométrie cyclique
AAL	Acétaldéhyde ou CHO – CH ₃
AA	Acide acétique ou COOH – CH ₃
ΔH⁰	Variation de l'enthalpie standard de la réaction
ΔG⁰	Variation de l'énergie libre standard de la réaction
E_{fem}	Force électromotrice de la pile
η_i	Rendement réversible de la pile
H₂SO₄	Acide sulfurique
NaOH	Hydroxyde de Sodium
H₂PtCl₆.6H₂O	Acide hexachloroplatinique hexahydraté
NiSO₄.6H₂O	Sulfate de nickel hexahydraté
CH₃OH	Méthanol
CH₃CH₂OH	Ethanol
CH₃CH₂CH₂O	2-propanol
ET	Electrode de travail
EA	Electrode auxiliaire
ER	Electrode de référence
N₂	Azote
Ag/AgCl/KCl	Electrode au chlorure d'argent saturée
Hg/HgCl₂/KCl ou ECS	Electrode au calomel saturée

$[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$	Ferricyanure
$[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$	Ferrocyanure
Q_H	Charge d'adsorption de l'hydrogène
Q_T	Charge totale
i	Courant
$I/A \text{ cm}^{-2}$	Densité de courant
E/V	Potentiel
HOPG	Highly ordered pyrolytic graphite
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Hydroxyde de nickel
NiOOH	Oxy-hydroxyde de nickel
I_1	Densité de courant du premier pic anodique
I_R	Densité de courant du pic retour
MWCNTs	Nanotubes de carbone multi-feuillets
CCE	Carbone céramique
E_a	Energie d'activation
E_0	Début de l'électrooxydation
E_1	Potentiel du pic d'électrooxydation d'alcool
I_1/I_R	Rapport entre la densité de courant des pics 1 et R

RESUMES

Résumé

Dans ce travail de thèse des électrocatalyseurs de platine, nickel et platine-nickel supportés sur le graphite activé ont été préparés par une méthode potentiostatique à partir des solutions contenant l'acide hexachloroplatinique et/ou le sulfate de nickel. Les résultats des études de l'oxydation anodique des alcools exploités dans les milieux acide et alcalin par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie montrent une activité catalytique supérieure sur Pt-Ni/C par rapport à celle obtenue sur Pt/C. De plus, ce type de co-dépôt présente une plus grande tolérance vis-à-vis de l'empoisonnement par le monoxyde de carbone. Nous avons, également, mis en évidence le rôle que joue le NiOOH envers l'oxydation des alcools. L'investigation en milieu acide a montré que l'activité électrocatalytique du Pt-Ni reste toujours supérieure au Pt. Ceci étant, la cinétique des réactions en milieu alcalin est plus rapide que celle en milieu acide. Les valeurs de l'énergie d'activation obtenues pour le Pt-Ni/C sont plus faibles que celles obtenues pour Pt/C. L'ensemble des résultats obtenus met en lumière l'efficacité d'un co-dépôt Pt-Ni/C pour l'électrooxydation des alcools et permet d'envisager une investigation plus poussée quant à l'utilisation d'autres alcools et/ou l'élaboration d'autres catalyseurs à base de métaux peu onéreux.

Mots clés : Pile à combustible à alcool direct, Electrodeposition, Electrooxydation des alcools, voltampérométrie cyclique, Chronoampérométrie.

Abstract

In this study, activated graphite supported platinum (Pt/C), nickel (Ni/C) and platinum-nickel (Pt-Ni/C) were prepared by electrodeposition technique, using solutions containing hexachloroplatinic acid and/or nickel sulfates. Alcohols oxidation reaction (AOR) was investigated on Pt/C, Ni/C and Pt-Ni/C electrocatalysts by cyclic voltammetry and chronoamperometry in alkaline and acidic solutions. The electrocatalytic activities and stabilities of the electrocatalysts were discussed. The results showed that in alkaline solution alcohols are oxidized anodically on Ni/C. This reaction occurred simultaneously with the anodic oxidation of nickel hydroxide ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) into nickel oxy-hydroxide (NiOOH). It has been also found that Pt-Ni/C electrocatalytic characteristics were better than Pt/C in alkaline and acidic medium. Additionally the AOR on both electrocatalysts, in the alkaline solutions were much higher than those in the acid solutions, and the onset potentials of the AOR in alkaline solutions were less positive than those in acid solutions, indicating that the kinetics of the alcohols oxidation reaction were improved in alkaline solutions. The considerable lowering of the activation energy for the Pt-Ni/C electrocatalyst was due to its effectiveness for the coupled processes of dissociative alcohol adsorption and COads oxidation. It seems that Pt-Ni/C is a promising electrocatalyst towards AOR in alkaline or acidic medium for fuel cells applications.

Keywords: Direct Alcohol Fuel Cell, Electrodeposition, Alcohols electrooxidation, Cyclic voltammetry, Chronoamperometry.

في هذه الأطروحة حُضرت المحفزات الكهربية للبلاتين (Pt/C)، النيكل (Ni/C) و البلاتين - نيكل (Pt-Ni/C) بطريقة الترسيب الكهربي للمعادن من محاليل تحتوي على ملح البلاتين (H_2PtCl_6) و ملح النيكل الكبريتي ($NiSO_4$) .

خلاصة النتائج المحصل عليها بعد فحص المنحنيات الفولط أمبرية و الكرنو أمبرية للميثانول، ايثانول و 2-بربانول بينت ان محفز Pt-Ni/C لديه حركية منشطة اكبر من محفز Pt/C في كلا الوسطين (حمضي او قاعدي). الى جانب هذا بينت الدراسات ان اكسدة الكحولات على كلا المحفزين في الوسط القاعدي احسن منه في الوسط الحمضي، ما يؤكد ان الحركية احسن في الوسط القاعدي.

نستطيع ان نقول ان Pt-Ni/C يستطيع ان يكون محفز كهربي في خلايا الوقود التي تعمل في الوسط الحامضي او القاعدي.

الكلمات المفتاحية:

خلايا الوقود المزودة مباشرة بالكحولات ، ترسيب المعادن الكهربية، الكحولات، الأكسدة المرجعية و القياسات الفولط أمبيرية.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'humanité, au sens de l'ensemble des êtres humains présents sur la planète, se trouve aujourd'hui confrontée à un défi majeur : satisfaire ses besoins croissants en énergie. La confiance en une civilisation reposant uniquement sur le pétrole montre ses limites, tant du point de vue économique (prix et disponibilité de la matière première) qu'écologique (rejets de gaz à effet de serre) ou géopolitique (conflits pour la possession des réserves stratégiques, émergence de nouveaux acteurs : Chine, Inde, etc.). Toutes ses conclusions alarmantes ont motivé les scientifiques dans le monde entier à développer de nouvelles sources d'énergie propres et renouvelables. C'est dans cet objectif que les électrochimistes ont intensifié leurs efforts pour développer la technologie des piles à combustibles (PAC).

Leur principe de fonctionnement est assez simple: l'oxydation d'un combustible réducteur sur une électrode (anode) et la réduction d'un oxydant sur la seconde électrode (cathode), permet la production simultanée d'électricité et de chaleur. Il existe plusieurs types de piles à combustible, celles alimentées directement par les alcools (*Direct Alcohol Fuel Cells*, DAFCs), principalement par le méthanol ou l'éthanol, ont été le sujet de nombreuses recherches, en raison de leur faible température de fonctionnement (<100 °C) et leur combustible sous forme liquide. En effet, leur mode de fonctionnement les rend particulièrement adaptées à une large gamme d'applications (spatial, transports, installations stationnaires, électronique portable, etc.).

Il est connu par ailleurs, que le platine constitue un des seuls catalyseurs réellement actifs pour les oxydations électrochimiques des alcools. De plus, ce métal est stable électrochimiquement dans un large domaine de conditions de fonctionnement. L'utilisation du platine déposé sur un support poreux, conducteur inactif électrochimiquement, permet de concevoir des électrodes de grande surface tout en abaissant la quantité de métal utilisée et donc le prix de revient du catalyseur.

Cependant, les principales limitations du platine résident dans son empoisonnement par des intermédiaires réactionnels (OH pour la réaction cathodique et CO pour la réaction anodique) ajouté à son coût relativement élevé par rapport aux autres matériaux.

Les différentes études entreprises à ce jour, concernent essentiellement des alliages bimétalliques massifs ou nanoparticulaires avec comme élément central le platine et comme élément d'addition; des métaux de transition, par exemple Ru, Mn, Sn, Co, Ti et Ni. Les résultats obtenus sont prometteurs, mais demandent des validations en système complet et sur de longues durées.

L'examen de la littérature montre que ni l'oxydation de l'éthanol en milieu alcalin ni l'oxydation du 2-propanol en milieu acide n'ont été testées sur l'électrocatalyseur Pt-Ni. Par ailleurs, très peu de travaux relatifs à l'oxydation anodique du méthanol ont été conduits avec des électrocatalyseurs de Pt-Ni supportés sur graphite activé. Notre étude s'articule autour de cette problématique d'électrocatalyseur et a pour but d'élaborer des électrocatalyseurs de platine, de nickel et des co-dépôts platine-nickel supportés sur le graphite activé (Pt/C, Ni/C, Pt-Ni/C). Mais également, d'étudier leurs propriétés électrocatalytiques sur l'oxydation anodique du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol dans les milieux acide et alcalin. Nous allons également tenter d'apporter quelques éléments de réponse au problème d'empoisonnement des électrocatalyseurs.

Le premier chapitre permettra une présentation du sujet par une étude bibliographique sur les piles à combustible et les électrocatalyseurs utilisés à l'anode pour la réaction d'oxydation des alcools ainsi que le mécanisme d'oxydation des alcools. Dans le second chapitre, nous présentons le matériel et les méthodes utilisés pour la préparation des dépôts et des co-dépôts ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées au cours de ce travail. L'étude de la réduction électrochimique des ions de platine et de nickel est détaillée au troisième chapitre. L'électrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Pt/C, Ni/C et Pt-Ni/C en milieu

basique est explorée au quatrième chapitre. Enfin, le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'électrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Pt/C et Pt-Ni/C en milieu acide.

Finalement, une conclusion générale permettra de résumer les principaux résultats de ce travail de thèse. Ce sera également l'occasion de proposer des perspectives à cette étude.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre présente les piles à combustible comme alternative aux énergies fossiles. Ensuite, et après quelques rappels génériques sur les piles à combustible à basse température, une synthèse bibliographique sur les matériaux d'anodes actuellement à l'étude dans les laboratoires de recherche sera exposée.

I.1 Problématique

Le développement de sources autonomes d'énergie, notamment pour un véhicule propre et économe, est l'un des enjeux technologiques majeurs de la fin de ce siècle. L'utilisation d'un moteur électrique, de rendement énergétique élevé, et de fonctionnement silencieux et non-polluant, apparaît être une solution idéale, à condition que soient mis au point des générateurs électrochimiques fiables et de faible coût. Si, dans un premier temps, les accumulateurs électriques peuvent jouer ce rôle, leur utilisation est cependant limitée par leur rendement de charge et décharge, le nombre relativement faible de cycles, et surtout le temps et l'installation électrique nécessaires pour leur recharge. Au contraire, les piles à combustible, dont les éléments production d'énergie (cœur de pile) et stockage d'énergie (réservoir de combustible) sont séparés, permettent une utilisation plus souple, similaire à celle des moteurs thermiques actuels, et pourraient donc bénéficier d'un réseau équivalent pour la distribution du combustible [1].

Cependant, le développement d'une pile à combustible pour véhicule électrique se heurte à deux difficultés essentielles, le stockage de l'hydrogène pour les piles H₂/air, et la quantité de catalyseurs précieux (métaux de la mine du platine) pour la plupart des types de piles. Le problème du stockage du combustible peut être partiellement résolu à l'aide d'un reformeur embarqué qui transforme un combustible liquide (le méthanol par exemple) en gaz riche en hydrogène. Cette solution est pénalisante pour le véhicule, car d'une part le rendement énergétique diminue d'un facteur de l'ordre de 0,8, et d'autre part les densités massique et/ou volumique d'énergie et de puissance sont réduites par le poids et/ou le volume du reformeur. De plus, le reformeur, dont le temps de réponse est relativement long, limite fortement les capacités d'accélération du véhicule. Pour s'affranchir des contraintes de stockage du combustible et d'encombrement du reformeur, la solution paraît être la combustion électrochimique directe d'un combustible liquide.

L'un des meilleurs vecteurs d'énergie (grande disponibilité, coût de production faible) est le méthanol, qui est par ailleurs relativement électrochimiquement réactif. Cependant, le développement d'une pile à méthanol à combustion directe apparaît actuellement difficile, par suite des fortes surtensions à l'anode qui diminuent la force électromotrice (E_{fem}) de la pile et par conséquent, son rendement énergétique, et des densités de courant trop faibles qui limitent les densités de puissance [2,3]. De plus, le méthanol a la propriété de pouvoir passer à travers la membrane en raison de sa petite taille (phénomène de crossover) ce qui diminue le rendement de la pile. Dans ce contexte les études dans ce domaine sont centrées sur la recherche de nouveaux catalyseurs et également de nouveaux combustibles.

I.2. Piles à combustible

I.2.1. Principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un système électrochimique qui convertit directement l'énergie chimique contenue dans un matériau, le combustible, en électricité de manière continue [2]. Le type de réaction rencontré est d'oxydo-réduction. Une oxydation est une perte d'électrons par une espèce chimique alors que la réduction est un gain d'électrons. Dans le cas d'une pile à combustible, l'oxydation a lieu à l'anode, où des électrons sont libérés, et la réduction à la cathode, où les électrons sont captés. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte conducteur ionique [3]. Théoriquement, il serait possible d'effectuer une opération continue avec une alimentation continue, mais la durée de vie de l'électrolyte détermine celle de la pile. Un avantage des piles à combustible par rapport aux machines thermiques est la possibilité d'obtenir de grandes efficacités, car il y a moins d'étapes pour obtenir l'énergie contenue chimiquement sous une forme facilement utilisable conformément à la figure I.1.

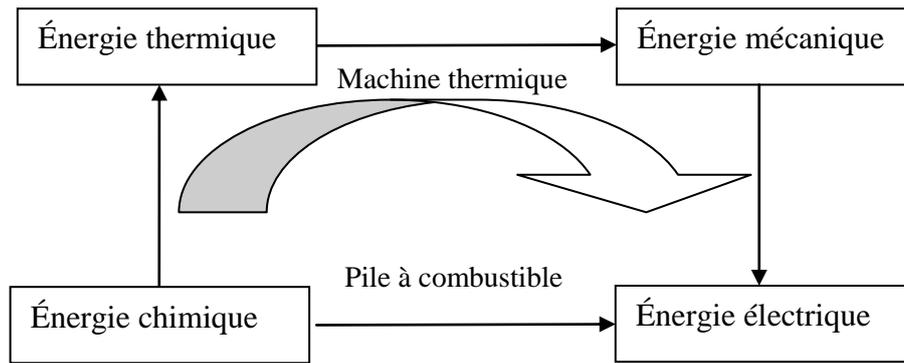


Figure I.1. Comparaison entre les machines thermiques et la pile à combustible

I.2.2. Un peu d'histoire

L'origine des piles à combustible remonte au milieu du XIX^{ème} siècle. Schoenbein [4] a observé après avoir coupé le courant nécessaire à l'électrolyse de l'eau distillée, un courant inverse au courant initial (électrolyse inverse) sans comprendre qu'il observait le principe d'une pile à combustible. Grove [5] a utilisé cette observation pour réaliser la première pile à combustible qu'il a décrit en 1839. Elle fonctionnait à température ambiante et utilisait de l'acide sulfurique dilué comme électrolyte, une anode à hydrogène et une cathode à oxygène. C'est ainsi que les piles à combustible sont devenues le premier support électrique haute puissance. Elles ont été utilisées, par exemple, pour procéder à l'électrolyse de l'eau.

Wilhelm Ostwald (qui reçut plus tard le prix Nobel) dit en 1884 : "la pile à combustible est une invention plus importante pour l'humanité que la machine à vapeur et on enverra bientôt le générateur Siemens dans les musées".

Malheureusement dans les années qui suivirent, les progrès dans les domaines des machines thermiques, des piles électriques et des accumulateurs mirent le développement des piles à combustible entre parenthèses. Malgré cela des évolutions ont été apportées notamment par Langer et Mond [6] qui ont introduit des catalyseurs et amélioré les électrolytes (1889), et par Baur [7] qui a mis en évidence l'importance de la cinétique et a mis au point une cellule haute

température plus rapide (1933). Bacon [8] a réalisé une pile hydrogène-oxygène avec un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxyde de nickel. La première utilisation, partiellement réussie, de la pile à combustible s'est faite dans l'application spatiale dans les années 1960 avec la pile "Bacon". Bien que les efforts de recherche et de développement continuèrent dans les années 1980 et 1990.

Les piles à combustible ont connu récemment un engouement grâce à leur potentiel de production d'électricité décentralisée stationnaire, mais aussi à leur utilisation dans les applications mobiles.

I.2.3. Différents types de piles à combustible

Les piles à combustible sont généralement classifiées par le type d'électrolyte utilisé [6]. Une exception dans cette classification est la pile de type DAFC (*Direct Alcohol Fuel Cell*) qui est en fait une PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), mais utilisant comme carburant un alcool qui est directement envoyé à l'anode.

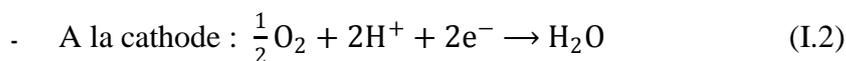
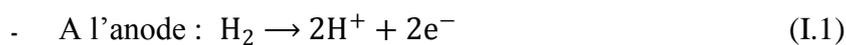
Une autre caractéristique utilisée pour classifier les piles à combustible est leur température de fonctionnement, on distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température [9]. Les piles à basse température sont les piles alcalines, AFC (*Alkaline Fuel Cell*), les piles à membrane échangeuse de protons, PEMFC, les piles à alcool direct, DAFC, et les piles à acide phosphorique ou PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000 °C. Deux types ont été développés, soit les piles à carbonates fondus, MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) et les piles à oxyde solide, SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Le tableau I.1 récapitule les différents types de piles avec leurs caractéristiques respectives.

Tableau I.1. Comparaison des différents types de piles à combustible [9].

	AFC	PEMFC	DAFC	PAFC	MCFC	SOFC
Électrolyte	Solution KOH	Membrane à échange de protons	Membrane à échange de protons	Acide phosphorique	Mélange de Li_2CO_3 et de KCO_3 fondu dans une matrice LiAlO_2	Oxyde de zircon stabilisé ZrO_2 et yttrium Y_2O_3
Type de charge transférée	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Température de fonctionnement (en °C)	<100	50-120	50-120	160-220	600-800	600-1000
Combustible	H_2	H_2	Alcools	H_2	H_2	H_2 et CO
Oxydant	O_2	Air	Air	Air	Air	Air

I.2.4. Piles à combustible à alcool direct (DAFC)

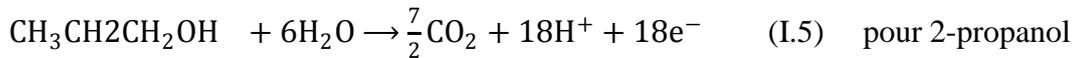
Dans les piles à combustible à alcool DIRECT, les alcools entrent en contact avec l'anode et y sont oxydés. Alors que dans les piles à alcool INDIRECT, les alcools sont transformés en hydrogène par un procédé de reformage externe. L'hydrogène formé est oxydé à l'anode comme dans le cas de la pile à hydrogène PEMFC :



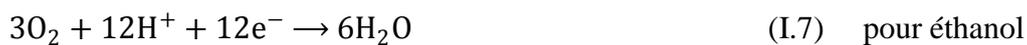
Les piles à alcools direct ont soulevé beaucoup d'intérêt puisque le stockage de ces combustibles est plus simple que celui de l'hydrogène dû à leur nature liquide et au fait que les infrastructures, déjà présentes, nécessiteraient peu de transformations. Les alcools offrent des propriétés qui les placent de manière compétitive face à l'hydrogène [10].

Les réactions anodiques et cathodiques des DAFCs utilisant les trois premiers alcools sont les suivantes :

A l'anode :



- A la cathode :



Le schéma général de fonctionnement d'une pile à combustible à alcool direct représenté par la figure ci-dessous montre le cas où la pile est alimentée en éthanol.

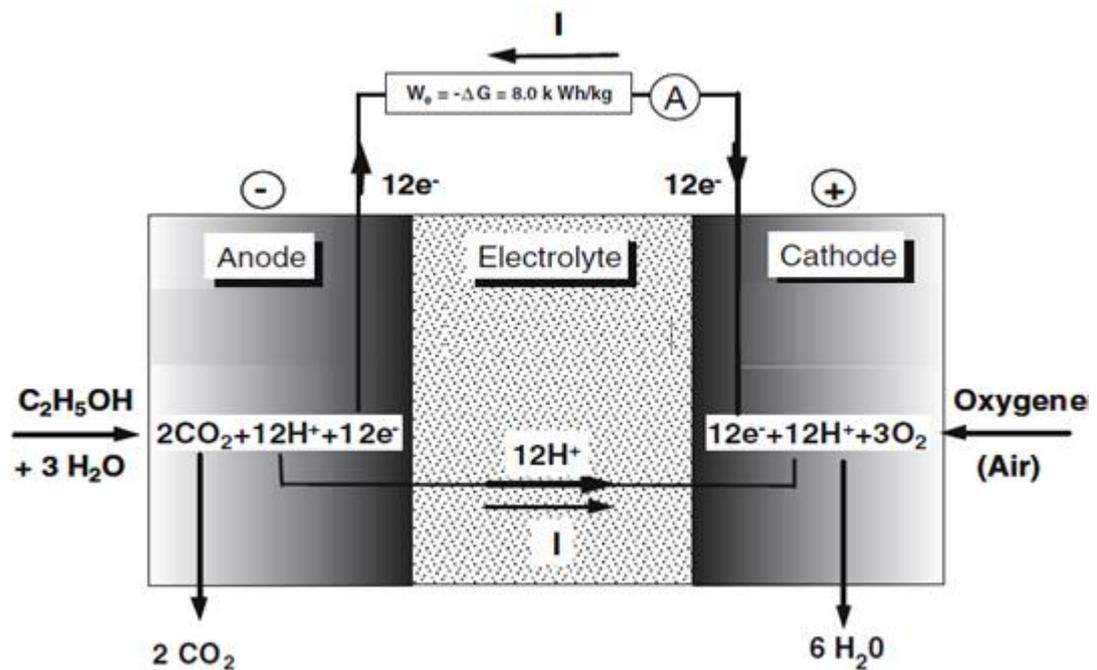


Figure I.2. Diagramme général de fonctionnement d'une pile à éthanol direct [11]

Il est important de noter que dans une DAFC, ce sont les protons qui se déplacent de l'anode à la cathode et non les molécules d'alcool. Tout comme c'est le cas chez la PEMFC, cette pile à combustible utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions. On remarque aussi à partir

du tableau I.2, que le rendement réversible théorique des piles à alcool est meilleur par rapport à celui de la pile à hydrogène, dans les conditions standards.

Tableau I.2. Données thermodynamiques associées aux réactions de combustion d'hydrogène, méthanol, éthanol et 2-propanol dans les conditions standards [11,12].

ΔH^0 , ΔG^0 , E_{fem} , η_i représentent la variation de l'enthalpie standard de la réaction, la variation de l'énergie libre standard de la réaction, la force électromotrice de la pile et le rendement réversible de la pile, respectivement.

Combustible	ΔH^0 kJ mol ⁻¹	ΔG^0 kJ mol ⁻¹	E_{fem} V	η_i
H₂	-285,83	-237,129	1,23	83
CH₃OH	-726,7	-702,7	1,213	96,7
C₂H₅OH	-1367,9	-1326,7	1,1145	97
C₃H₇OH	-1190,2	-1181,5	1,224	99,2

I.2.5. Récents progrès dans la DMFC

La pile au méthanol est de loin la pile à alcool la plus étudiée, figure I.3 [11,13-16]. En raison de sa faible température de fonctionnement (<100 °C) et de son combustible sous forme liquide. En effet, son mode de fonctionnement la rend particulièrement adaptée à une large gamme d'applications (spatiale, transports, installations stationnaires, électronique portable).

Dans les dernières décennies, des progrès considérables ont été accomplis dans l'application de la DMFC dans le monde réel.

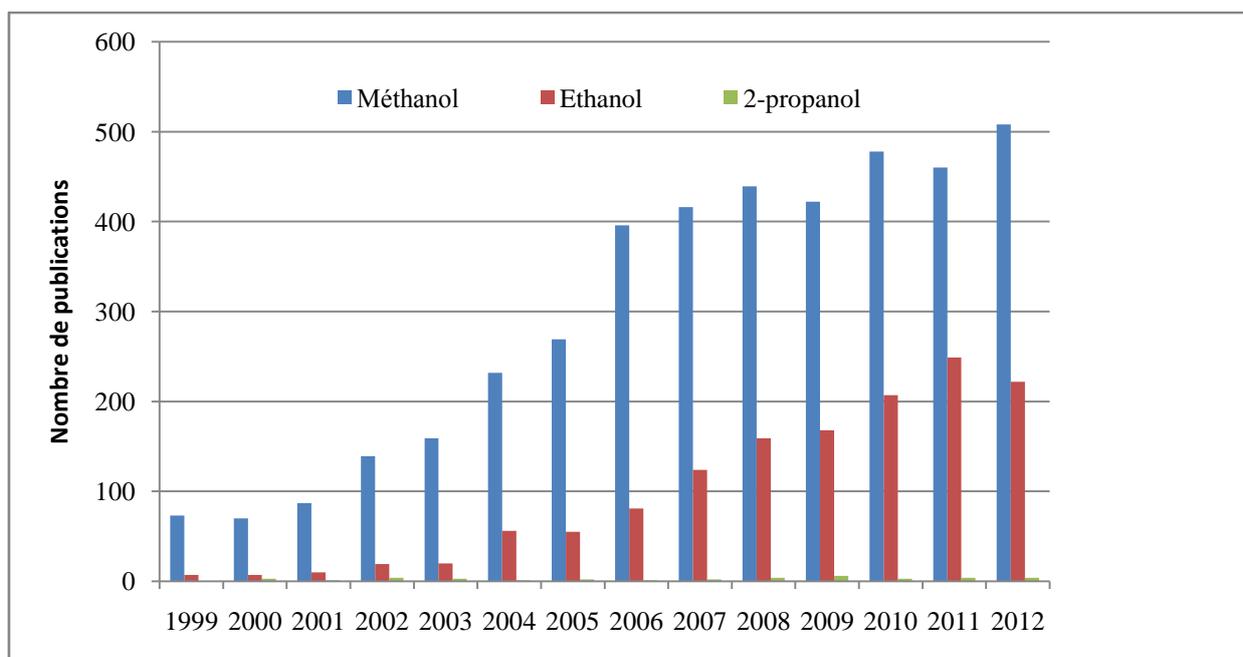


Figure I.3. Nombre de références bibliographiques trouvées dans la base de données 'Web of science', en utilisant une combinaison des mots 'methanol' ou 'ethanol' ou 'propanol-2' dans le champ 'Title' et 'fuel cells' dans le champ 'Title ; Abstract ; Keywords'. Recherche effectuée le 19 mars 2013

Beaucoup de produits alimentés par une DMFC ont été rapportés, figure I.4, ce qui prévoit un avenir commercial prometteur de la technologie du DMFC. Par exemple, Toshiba [17] et Samsung [18] ont dévoilé des ordinateurs portables alimentés par une DMFC. Les chercheurs de l'Institut Fraunhofer en Allemagne ont également mis au point un type de micro pile DMFC qui pourrait s'intégrer dans un caméscope [19]. En 2004, Yamaha a nommé le premier moteur alimenté par une DMFC "Proto FC06" [20]. Récemment, le centre de recherche Julich en Allemagne a annoncé le développement d'un nouveau véhicule alimenté par une DMFC connu sous le nom "JUMOVE" [21].

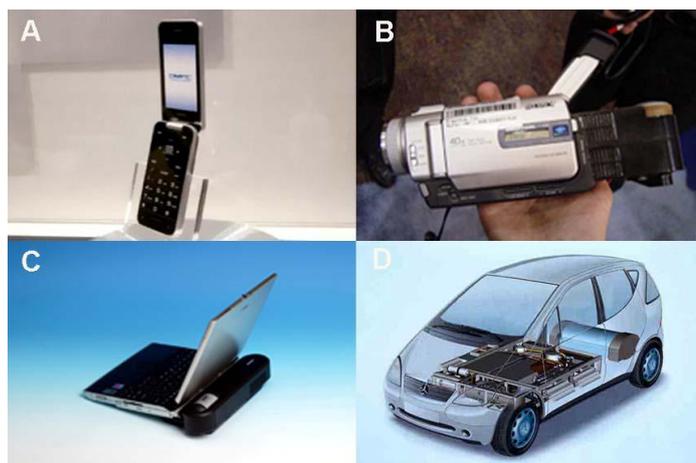


Figure I.4. Exemple de produits fonctionnant avec une DMFC: (A) Un téléphone portable Toshiba, (B) Un caméscope de Fraunhofer, (C) Un microordinateur portable de Toshiba, (D) Une voiture de Daimler Chrysler (NECAR5)

Malheureusement, le nombre de recherches dévouées aux piles à combustible dans les pays arabes et africains est très limité si on le compare avec le reste du monde, figure I.5. En effet, la production scientifique des pays nord africains dans ce domaine ne représente que 0,01 % du total produit au cours du temps.

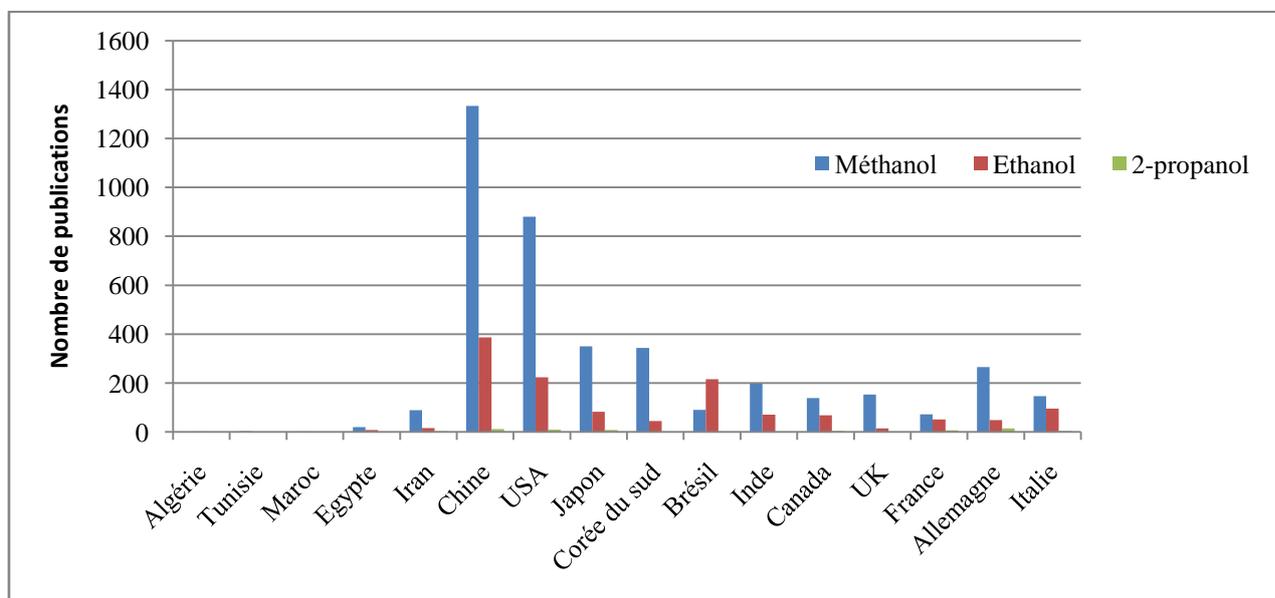


Figure I.5. Nombre de références bibliographique trouvées dans la base de données 'Web of science', en utilisant une combinaison des mots 'methanol' ou 'ethanol' ou 'propanol-2' dans le champ 'Title ; Abstract ; Keywords' et le nom du pays dans le champ 'affiliation'.

Recherche effectuée le 19 mars 2013

I.2.6. Verrous technologiques

Plusieurs verrous technologiques doivent être forcés pour permettre l'éclosion d'une filière pile à combustible à alcool direct. Trois problématiques sont particulièrement focalisées.

L'**efficacité des catalyseurs** (anode et cathode) en termes de réactivité et de durabilité est un enjeu majeur. La réaction d'oxydation du combustible montre généralement une cinétique assez lente [22]. Les performances du catalyseur, d'ordinaire à base de platine, se dégradent en présence de molécules poisons comme le monoxyde de carbone CO (formé au cours de l'oxydation incomplète du combustible carboné).

Un autre point critique quant au développement des DAFCs est le **phénomène de «cross-over»** du combustible de l'anode vers la cathode au niveau de la membrane [23]. Le combustible situé à l'anode diffuse vers la cathode où il est oxydé puisque le potentiel de la cathode est plus élevé que celui de l'anode. Cette oxydation, qui a lieu sur une électrode où l'on effectue une réduction de l'oxygène, fait donc chuter les performances de la pile.

Le **coût du système** est une contrainte commerciale. Les piles à combustible liquide sont aujourd'hui jugées trop onéreuses pour être commercialement compétitives et viables. L'objectif premier est donc un abaissement du coût global. Celui-ci suppose une réduction voire un remplacement intégral de la teneur en platine des catalyseurs et le développement d'une membrane moins chère.

I.3. Mécanismes des réactions d'oxydation du méthanol et de l'éthanol sur platine

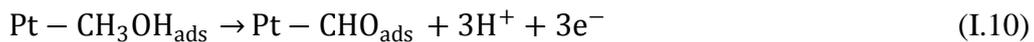
Les réactions d'oxydation du méthanol et de l'éthanol sont les réactions électrocatalytiques les plus importantes pour les piles à combustible à alcool direct (DAFC), qui sont visiblement, de nos jours, le meilleur choix parmi les différents types de piles à combustible à basse température. Les mécanismes de ces deux réactions ont été largement étudiés sur le platine [13,15,24-34].

Le méthanol est le plus petit alcool et celui dont le mécanisme d'oxydation est le moins complexe, malgré le fait qu'il soit très complexe. Le mécanisme de la réaction d'électrooxydation du méthanol sur platine en milieu acide ou alcalin a été détaillé par les auteurs des références [13] et [15], il peut être résumé comme suit :

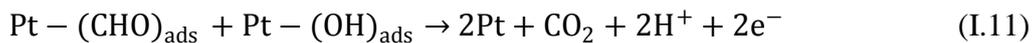
La première étape consiste en l'adsorption du méthanol en solution à la surface du platine.



Ensuite plusieurs étapes de déshydrogénation ont lieu, c'est-à-dire les étapes par lesquelles les atomes d'hydrogène quittent le méthanol adsorbé $\text{Pt} - \text{CH}_3\text{OH}_{\text{ads}}$ conduisant à la formation de formate adsorbé.



Ensuite ce dernier est oxydé en CO_2 par l'intermédiaire des ions OH^- provenant de l'oxydation de l'eau :



Ce schéma réactionnel est général. Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature [11] détaillant les différentes étapes d'électrooxydation du méthanol sont élucidés sur la figure I.6.

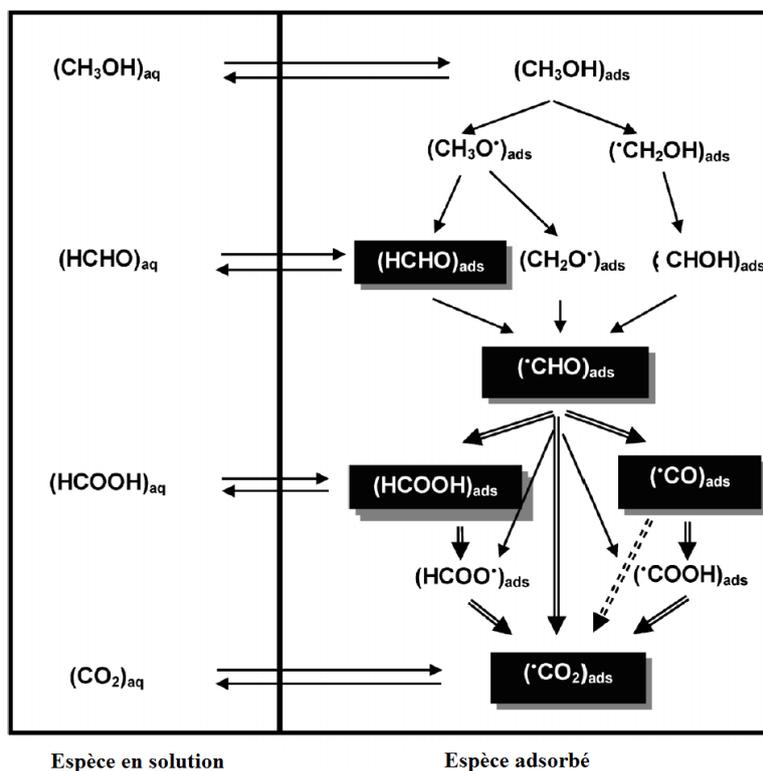


Figure. I.6. Mécanismes proposés pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol sur une électrode de platine en milieu acide (toutes les espèces ont été détectées soit par spectroscopie de réflectance IR ou par analyse chromatographique) [11]

Comme dans le cas du méthanol le mécanisme réactionnel de l'électrooxydation de l'éthanol sur platine est complexe. Cependant, des progrès substantiels ont été réalisés ces dernières années. Les mécanismes réactionnels et les intermédiaires adsorbés réactifs et poisons ont pu être identifiés grâce à l'utilisation conjointe de méthodes spectroscopiques "in situ" (en particulier la spectroscopie de réflectance IR), et de techniques analytiques "en ligne" (chromatographies liquide et gazeuse) [24].

Ces études ont révélé que les produits de la réaction d'électrooxydation de l'éthanol que se soit en milieu acide ou basique, produisaient le dioxyde de carbone, l'acide acétique ainsi que l'acétaldéhyde.

La réaction complète d'électrooxydation de l'éthanol passe par des étapes de déshydrogénation successives de la molécule, suivies/ou simultanément avec, la rupture de la

liaison C-C. Le mécanisme de la réaction d'électrooxydation de l'éthanol a été rapporté par les auteurs des références [24] et [25], il peut être résumé comme suit :

D'abord une étape d'adsorption dissociative de l'éthanol qui conduit à la formation de l'acétaldéhyde $\text{CHO} - \text{CH}_3$ (AAL) selon les réactions suivantes :



Ensuite, l'acétaldéhyde est oxydé soit en acide acétique (AA), soit en méthane, soit en CO_2 .

Le mécanisme détaillé est présenté sur la figure I.7.

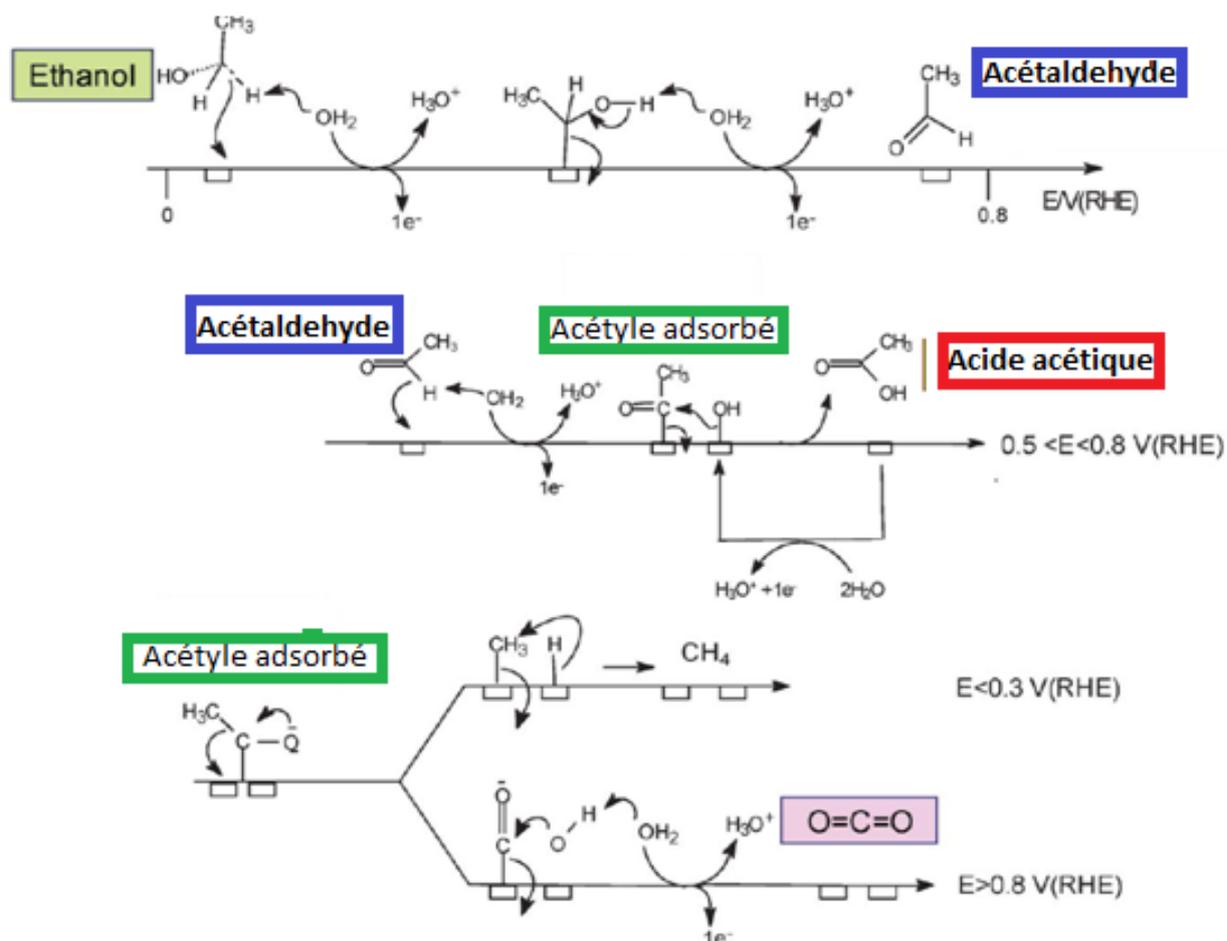


Figure. I.7. Mécanisme proposé pour l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur une électrode de platine en milieu acide (toutes les espèces avec remplissage de couleur ont été détectées soit par spectroscopie de réflectance IR ou par analyse chromatographique) [24]

I.4. Electrocatalyseurs de la réaction d'oxydation des alcools

I.4.1. Electrocatalyseurs à base de platine

L'activité catalytique du platine diminue à cause de son empoisonnement principalement par le monoxyde de carbone [35,36] et de sa faible activité pour rompre la liaison C-C dans l'éthanol, qui doit être brisée pour obtenir une oxydation complète [37]. La tendance actuelle est de préparer des électrocatalyseurs bi, tri-métalliques à base de particules nanométriques sur un support carboné afin d'augmenter considérablement l'aire spécifique donc les performances de la couche active par rapport à une surface de platine massif, de réduire au maximum l'effet de l'empoisonnement et de minimiser le coût des catalyseurs. A l'heure actuelle les électrocatalyseurs à base de platine sont les matériaux les plus utilisés dans l'anode des piles à combustible à alcools direct, étant donné que le platine possède la meilleure activité catalytique pour la réaction d'oxydation du méthanol et de l'éthanol par rapport à tous les autres électrocatalyseurs sans platine, figure. I.8, [24,33,34].

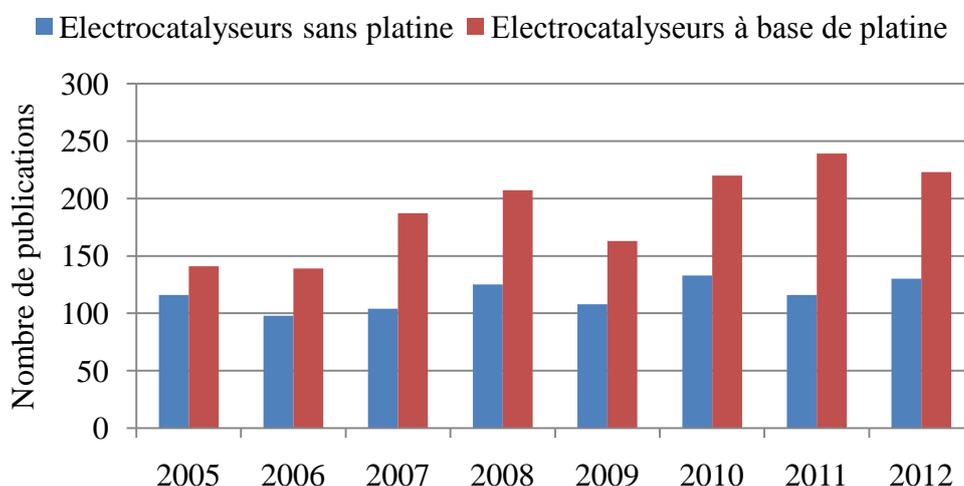


Figure I.8. Nombre de références bibliographiques trouvées dans la base de données 'SCOPUS', en utilisant d'une part la combinaison des mots 'Platine' et 'methanol' ou 'ethanol' ou 'propanol-2' dans le champ 'Title ; Abstract ; Keywords' et d'autre part la combinaison des mots 'Platine' dans le champ 'without' et 'methanol' ou 'ethanol' ou 'propanol-2' dans le champ 'Title ; Abstract ; Keywords'.

Recherche effectuée le 19 mars 2013

Dans cette optique de nombreux éléments de transition ont été testés. Il est intéressant de noter que l'association du platine avec un autre métal codéposé ou allié a une influence sur la réaction d'oxydation d'alcool. Les équipes de recherche de Frelink [38] et de Lamy [39-42] ont mis en évidence que le Pt et les alliages de Pt avec les atomes de la première ligne des éléments de transition : Ru, Mn, Sn, Co, Ti et Ni présentent une activité électrocatalytique spécifique vis-à-vis de la réaction d'oxydation d'alcool. A la lumière de ces travaux, l'oxydation des alcools sur les alliages est supérieure à celle du platine pur sur carbone.

A ce jour, les électrocatalyseurs de platine alliés au ruthénium représentent de bons matériaux disponibles vis-à-vis de la tolérance au monoxyde de carbone. Ils ont fait l'objet de nombreuses études [43-56]. Pour tenter d'expliquer les performances de l'alliage Pt-Ru, différents types de mécanismes ont été proposés, certains mettent l'accent sur une modification des propriétés électroniques du platine due à l'effet de codépot (i) d'autres mettent en avant un mécanisme bifonctionnel (ii) :

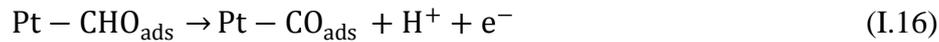
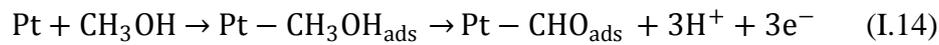
(i) La modification des propriétés électroniques du platine dans l'agrégat bimétallique

Des études révèlent que tous les électrocatalyseurs bimétalliques étudiés possèdent plus de lacunes électroniques par atome dans la bande 5d du platine du codépot que dans la bande 5d du platine pur. Cette évolution de la structure électronique interviendra sur les mécanismes catalytiques de transfert des électrons à l'interface agrégats-électrolyte. Si nous considérons le modèle σ - π de Chatt-Dewar [54], l'adsorption du CO sur les métaux s'effectue par un mécanisme concerté de donation des électrons σ au métal, associé à une rétro donation des électrons du métal vers les orbitales π^* initialement vides du CO. Le renforcement de la liaison métal-carbone, du fait d'une forte rétro donation d'électrons du métal vers les orbitales π^* vides du CO est marquée pour des métaux à forte densité d'états électroniques au niveau de Fermi comme c'est le cas pour le platine. L'ajout d'un élément d'addition,

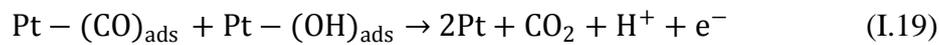
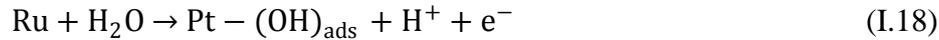
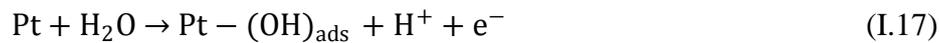
possédant une plus faible densité électronique, devrait conduire à un affaiblissement de la liaison platine-carbone diminuant par la même, la force d'adsorption de cette molécule.

(ii) Le mécanisme bifonctionnel

En plus, ce mécanisme tient compte des modifications des propriétés électroniques du platine dues à l'effet de codépot ainsi que la formation des groupes OH sur le codépot à des potentiels plus faibles que sur du platine seul [43- 49]. Ces groupes OH permettent donc de poursuivre l'oxydation du CO en CO₂. En considérant les réactions suivantes :



La possibilité d'éliminer le CO se fonde sur les réactions suivantes :



L'oxydation électrochimique du CO fortement adsorbé sur les atomes de platine est facilitée par la présence d'atomes de ruthénium dont le rôle est d'encrer des atomes d'oxygène en premiers voisins du Pt et cela à des potentiels plus faibles que sur une surface de platine pur. Les travaux sur électrode à disque tournant et avec spectroscopie infra rouge [43,52,53] ont permis de définir le mécanisme bifonctionnel sur l'alliage Pt-Ru.

Un point important concernant la conception d'un électrocatalyseur est la détermination de la composition optimale de cet alliage. La littérature actuelle fait état de valeurs divergentes pour l'optimum de composition de l'alliage, ceci peut éventuellement s'expliquer par des

différences de composition de l'extrême surface (liées probablement aux méthodes d'élaboration). Tusi *et al.* [57] et Hiromi *et al.* [58] ont récemment montré que deux catalyseurs présentant le même rapport (1:1) pour Pt-Ru/C et la même taille de particules, mais fabriqués par deux entreprises différentes, ne possédaient pas la même activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du méthanol et la tolérance au CO. Nous pourrions cependant noter qu'un grand nombre de travaux réalisés dans le but de déterminer une composition d'alliage idéale ont conclu que le rapport 1:1 semblait le plus pertinent [45,50,57,58].

Outre le ruthénium, d'autres métaux ont été envisagés pour former des alliages. Le palladium aussi a fait l'objet de quelques études [59,60], mais on peut également citer le cobalt [61,62], rhodium [63] comme des éléments à considérer pour se substituer au ruthénium.

Des études récentes ont montré que l'étain allié au platine apparaît comme un matériau prometteur dans l'oxydation de l'éthanol et du monoxyde de carbone par rapport à d'autres systèmes bimétalliques [64-68]. Malgré le nombre important de récentes publications plusieurs questions concernant la composition optimale du catalyseur restent encore sans réponse.

Comme pour les électrocatalyseurs Pt-Ru, il n'y a pas d'unanimité au sujet de la composition dite «idéale» d'un alliage d'étain. Pour Liu *et al.* [65] la teneur optimale en étain dans l'électrocatalyseur Pt-Sn/C est de l'ordre de 50 % pour la réaction d'oxydation de l'éthanol à la température ambiante. Alors que Spinace *et al.* [66] et Zignani *et al.* [67] ont déterminé que la teneur en Sn de l'ordre de 33 à 50 % semblait la plus intéressante dans le cas du Pt-Sn obtenu par une autre méthode d'élaboration. D'autre part, Purgato *et al.* [68] et Tsiakaras [69] ont rapporté que le Pt-Sn contenant de 20 à 33 % de Sn est le plus approprié pour l'oxydation d'éthanol à 90 °C.

La modification des propriétés électroniques du platine allié au Sn existe, mais semble être moins marquée que dans le cas des alliages Pt-Ru. L'amélioration de la tolérance au CO semble être le fait d'une réaction en phase adsorbée entre espèces oxygénées du Sn et le CO [70]. Ces espèces oxygénées permettent l'oxydation du CO à un potentiel plus faible que sur platine pur et suggèrent la mise en œuvre d'un mécanisme bifonctionnel.

Afin de tenter de combiner les propriétés intéressantes du platine, de l'étain et du ruthénium certains auteurs [71-74] ont analysé le comportement de catalyseurs ternaires du type PtRuSn/C. Les études réalisées sur PtRuSn/C montrent qu'un tel catalyseur est à la fois plus actif que Pt-Ru et Pt-Sn vis-à-vis de l'oxydation des alcools.

Une autre approche a été proposée pour le développement de la DAFC, c'est de fonctionner avec des électrolytes alcalins [75]. Les études entreprises sur l'électrooxydation des alcools en milieu alcalin ont montré que la cinétique sur Pt et alliages de Pt est plus rapide en milieu basique qu'en milieu acide [25,76]. D'autres études ont montré encore que, la gamme des matériaux d'électrode qui peut être utilisée dans un environnement alcalin est beaucoup plus large et donc moins chère et les métaux moins nobles pourraient être aussi envisagés [77].

Récemment Abdel Rahim, Zhao *et al.* [78-84] ont étudié l'oxydation du méthanol sur des particules de platine et nickel codéposées sur le carbone (Pt-Ni/C) de différentes compositions dans des milieux acide et alcalin. Ils ont conclu que l'activité électrocatalytique du (Pt-Ni/C) est meilleure que celle du platine seul.

I.4.2. Electrocatalyseurs sans platine

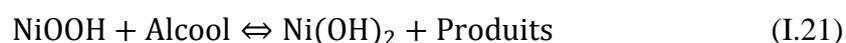
Ces derniers temps, de nombreuses études se sont portées sur le développement de catalyseurs à base de métaux nobles ou non nobles, mais sans platine [85-93]. Elles ont montré un effet promoteur vis-à-vis de l'électrooxydation des alcools. Le palladium (Pd) sous forme de

nanoparticules déposées sur carbone par exemple, a été testé pour la réaction d'électrooxydation du méthanol et a montré une activité assez proche de celle du platine [85].

Une étude récente [86] a également illustré que l'activité catalytique du Pd vis-à-vis de l'électroxydation du méthanol, de l'éthanol et de l'acide formique est plus élevée et est encore plus stable que celle obtenue sur le Pt. Ce métal a également pu être étudié sous forme d'alliage avec le nickel [87], le Ruthénium [88] ou l'argent [89].

Les travaux de Z. Borkowska *et al.* [90] sur les électrocatalyseurs à base d'or ont montré que les nanoparticules d'or ont une activité pour la réaction d'oxydation du méthanol en milieu basique, avec un mécanisme similaire à celui du platine, en plus aucune forme d'espèces d'empoisonnement pendant le processus de l'électrooxydation du méthanol (MEO) n'a été détectée.

Des métaux non nobles, comme le fer-molybdène (Fe-Mo) [91-93], le cuivre (Cu) [94] et le nickel (Ni) [95-102], sont largement utilisés, et en particulier pour le nickel. Il est même possible de trouver une littérature assez riche pour ses applications pour la réaction d'électrooxydation des alcools. En 1971, Fleischmann *et al.* [103] ont rapporté la conversion efficace d'alcools en acides carboxyliques en utilisant une anode de Ni et ils ont montré le rôle que joue la couche de NiOOH pour catalyser l'oxydation des alcools selon :



El Shafei *et al.* [96] et Jafarian *et al.* [101] ont étudié la cinétique et le mécanisme de la réaction d'oxydation du méthanol et de l'éthanol en milieu alcalin sur cette électrode. Une étude similaire a été réalisée par Abdel Rahim *et al.* sur Ni/C [97].

Ces études montrent bien que la nature du métal et la modification de ce métal par un alliage ou par des éléments non métalliques jouent un rôle essentiel pour l'activité et la stabilité des catalyseurs.

I.5. Supports de catalyseurs des réactions anodiques de DAFCs

Un autre point important, qui sera développé dans ce travail de revue bibliographique, est l'interaction du métal avec le substrat. Le support de catalyseur doit présenter une surface spécifique élevée (pour permettre une bonne répartition des particules du catalyseur), une bonne conductivité électrique, une porosité suffisante pour permettre l'accès des combustibles et une stabilité suffisante dans les conditions de fonctionnement de la pile.

Pour le dépôt des nanoparticules métalliques à base ou sans platine, le support le plus utilisé est le carbone et en particulier le carbone Vulcan XC-72. Malgré ses avantages; une forte conductivité et une grande surface spécifique, le dépôt des nanoparticules sur ce support possède aussi de nombreux inconvénients, comme la stabilité et donc la durabilité des catalyseurs lors des tests en piles, ce qui réduit leurs performances [104-106]. Pour cela, des études ont été faites sur la modification du carbone, l'utilisation de différents types de carbone, ou encore sur le développement de nouveaux supports utilisant des oxydes métalliques.

I.5.1. Carbone

Par des expériences de spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie (Differential Electrochemical Mass Spectrometry : DEMS) [107], il a été démontré que le carbone Vulcan XC-72 s'oxyde pour former le CO₂ lorsque le potentiel appliqué est supérieur à 0,9 V. Cet effet s'accompagne d'une agglomération des particules qui influence le courant électrocatalytique par unité de surface. Des travaux rapportent la modification chimique du carbone pour améliorer «l'ancrage» des particules métalliques et ainsi améliorer la stabilité thermique. Un autre type de morphologie pour le carbone est développé, tel que les carbones

mésoporeux très ordonnés sur lesquels le platine est déposé [108,109]. Le platine présente une dispersion uniforme sur ces supports ce qui assure une surface active spécifique élevée. L'oxydation du méthanol peut être améliorée comparée à des particules de platine déposées sur le carbone Vulcan XC-72 [108]. De plus, des études avaient démontré l'utilisation des nanotubes de carbone comme support pour le développement des catalyseurs Pt et Pt-Ru pour la réaction d'oxydation du méthanol [110]. Ainsi, des études plus détaillées [111] ont permis de montrer que la réaction d'oxydation de l'éthanol sur le platine déposé sur des nanotubes de carbone (*Single Wall Carbon Nanotubes* : SWCNTs) est améliorée par rapport au Pt/C. En effet, la grande porosité des ces nanotubes facilite la diffusion des réactifs et facilite ainsi l'interaction avec la surface du platine. Il apparaît aussi que ces nanotubes de carbone améliorent la durabilité de l'électrocatalyseur ainsi que sa tolérance au CO [112].

Récemment, le platine a été déposé sur des nanofibres de carbone fonctionnalisées [113]. La fonctionnalisation permet une amélioration de la dispersion des particules et une augmentation de l'activité pour l'oxydation du méthanol ainsi que la tolérance au CO.

I.5.2. Supports à base d'oxydes

De nouveaux supports sont développés utilisant des oxydes métalliques semiconducteurs, comme le MnO_2 [114], le SiO_2 [115], le WO_3 [116] et le TiO_2 [117-120]. Ce dernier, est l'un des oxydes les plus utilisés pour le développement de nouveaux substrats, principalement pour le platine. Ainsi, ces études ont montré, dans un premier temps, que lorsque le platine est déposé sur le TiO_2 , son activité pour la réaction d'oxydation du méthanol est améliorée par rapport au Pt/C. Cela va alors s'expliquer par un effet synergique dû à la formation d'une interface entre le métal, platine, et l'oxyde du support [117]. L'utilisation des oxydes métalliques comme supports peut être une alternative pour le support du platine, car ils peuvent diminuer les problèmes de corrosion du carbone.

Dans cette même optique, pour la réduction de l'utilisation du platine comme catalyseur pour la réaction d'oxydation des alcools, entre autres, d'autres métaux ont été utilisés pour cette réaction et déposés sur des supports oxydes, comme le Pd et le Au [120]. L'utilisation d'un tel support montre une bonne dispersion des particules de platine à sa surface, de plus ce catalyseur montre également une meilleure activité pour la réaction d'oxydation des alcools que le Pt/C classique, ce qui a pu être expliqué par une interaction entre le support et le métal. D'autres oxydes peuvent être utilisés comme supports pour les particules métalliques, comme le V_2O_5 [121, 122], ou encore le SnO_2 [123-125]. Les métaux supportés sur ces oxydes ont montré une augmentation de l'activité catalytique par rapport à des dépôts sur carbone, que ce soit pour le platine, le palladium, ou le Ruthénium. Comme dans le cas du TiO_2 , l'augmentation de l'activité, due à une augmentation de la surface active du catalyseur, peut s'expliquer par un effet synergique lié à la formation d'une interface entre le métal et l'oxyde du support. De plus la présence de cet oxyde permet d'augmenter la tolérance des catalyseurs face au CO cela pouvant s'expliquer par l'interaction entre le métal et le support. Cette étude [125] montre alors clairement que l'effet du substrat joue un rôle important pour l'activité électrocatalytique des matériaux, se manifestant par une augmentation de cette activité voir une amélioration de la tolérance aux polluants. Cet effet n'est alors possible que si une interaction se forme entre le métal et l'oxyde du substrat.

I.6. Conclusion et objectifs de ce travail

Au travers de ce chapitre consacré à une synthèse bibliographique et après quelques rappels sur les piles à combustible à basse température, nous avons focalisé notre attention sur les matériaux d'anodes actuellement à l'étude au sein de divers laboratoires répartis à travers le monde.

Trouver un bon électrocatalyseur, qui permette à la fois d'oxyder les alcools en protons plus électrons et le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, relève du défi. Les différentes études entreprises à ce jour, concernent essentiellement des alliages bimétalliques avec comme élément central le platine et comme élément d'addition des métaux de transition : Ru, Mn, Sn, Co, Ti et Ni.

L'examen de la littérature montre que l'oxydation de l'éthanol en milieu alcalin ainsi que l'oxydation du 2-propanol en milieu acide n'ont pas été testés sur l'électrocatalyseur Pt-Ni. Par ailleurs, très peu de travaux ont été conduits avec des électrocatalyseurs de Pt-Ni supportés sur le graphite activé.

Notre étude s'articule autour de cette problématique d'électrocatalyseur et a pour but d'étudier l'électrochimie du platine (Pt/C), du nickel (Ni/C) et des co-dépôts platine-nickel (Pt-Ni/C) supportés sur le graphite activé d'une part et leurs effets électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation anodique du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol dans les milieux acide et alcalin, d'autre part.

I.7. Références bibliographique du chapitre I

[1] McNicol BD (1981) Electrocatalytic problems associated with the development of direct methanol-air fuel cells. *J Electroanal Chem* 118: 71–87.

[2] McNicol BD, Rand DAJ, Williams KR (2001) Fuel cells for road transportation purposes – yes or no?. *J Power Sources* 100: 47–59.

[3] McNicol BD, Rand DAJ, Williams KR (1999) Direct methanol–air fuel cells for road transportation. *J Power Sources* 83: 15–31.

[4] Schoenbein CF (1839) On the Voltaic Polarization of certain Solid and Fluid Substances. *Mag Ser* 3 (14): 43–45.

[5] Grove WR (1839) On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Phil Mag Ser* 3 (14): 127–130.

[6] Mond L, Langer C (1889) A new form of gas battery. *Proc R Soc Lond* 46: 296.

[7] Baur E, Tobler J (1933) Fuel Batteries. *Zeitschrift für Elektrochemie* 39: 169–180.

- [8] Andujar JM, Segura F (2009) History and updating, a walk along two centuries, *Renew Sust Energ Rev. Fuel cells*: 13 (9): 2309–2322.
- [9] Song C (2002) Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catal Today* 77 (1–2): 17–49.
- [10] Nacef M, Affoune AM (2011) Comparison between direct small molecular weight alcohols fuel cells' and hydrogen fuel cell's parameters at low and high temperature. Thermodynamic study. *Int J Hydrogen Energy* 36 (6): 4208–4219.
- [11] Lamy C, Lima A, LeRhun V, Delime CC, Leger JM (2002) Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *J Power Sources* 105: 283–296.
- [12] Lamy C, Belgsir EM, Leger JM (2001) Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *J Appl Electrochem* 31: 799–809.
- [13] Yu EH, Scott K, Reeve RW (2003) A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline solutions. *J Electroanal Chem* 547: 17–24.
- [14] Tripkovic AV, Popovic KD, Lovic JD, Jovanovic VM, Kowal A (2004) Methanol oxidation at platinum electrodes in alkaline solution: comparison between supported catalysts and model systems. *J Electroanal Chem* 572: 119–128.
- [15] Tripkovic AV, Popovic KD, Grgur BN, Blizanac B, Ross PN, Markovic NM (2002) Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. *Electrochim Acta* 47: 3707–3714.
- [16] Demirci UB (2009) How green are the chemicals used as liquid fuels in direct liquid-feed fuel cells?. *Environ Int* 35: 626–631.
- [17] <http://gadgets.manilaseo.com/tag/toshiba-dmfc-laptop>
- [18] http://www.hfcletter.com/pub/XIX_5/stories/114-1.html
- [19] <http://www.pcworld.com/businesscenter/article/151675>
- [20] http://www.japancorp.net/Article.Asp?Art_ID=8415
- [21] http://findarticles.com/p/articles/mi_hb6612/is_200410/ai_n26033565/
- [22] Wang Y, Chen KS, Mishler J, Cho SC, Adroher XC (2011) A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl Energ* 88: 981–1007.
- [23] Matsuoka K, Iriyama Y, Abe T, Matsuoka M, Ogumi Z (2005) Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. *J Power Sources* 150: 27–31.

- [24] Wang X, Hu C, Xiong Y, Liu H, Du G, He X (2011) Carbon-nanosphere-supported Pt nanoparticles for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline media. *J Power Sources* 196: 1904–1908.
- [25] Jiang L, Hsu A, Chu D, Chen R (2010) Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. *Int J Hydrogen Energy* 35: 365–372.
- [26] Vigier F, Rousseau S, Coutanceau C, Leger JM, Lamy C (2006) Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. *Top Catal* 40: 1–4.
- [27] Sriramulu S, Jarvi TD, Stuve EM (1998) A kinetic analysis of distinct reaction pathways in methanol electrocatalysis on Pt(111). *Electrochim Acta* 44: 1127–1134.
- [28] Ishikawa Y, Liao MS, Cabrera CR (2000) Oxidation of methanol on platinum, ruthenium and mixed Pt–M metals (M=Ru, Sn): a theoretical study. *Surf Sci* 463: 66–80
- [29] Neburchilov V, Wang H, Zhang J (2007) Low Pt content Pt–Ru–Ir–Sn quaternary catalysts for anodic methanol oxidation in DMFC. *Electrochem Commun* 9: 1788–1792.
- [30] Liu Z, Ling XY, Su X, Lee JY, Gan LM (2005) Preparation and characterization of Pt/C and Pt-Ru/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. *J Power Sources* 149: 1–7.
- [31] Vigier F, Coutanceau C, Hahn F, Belgsir EM, Lamy C (2004) On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *J Electroanal Chem* 563: 81–89.
- [32] Lai SCS, Koper MTM (2009) Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Phys Chem Chem Phys* 11: 10446–10456.
- [33] Jiang Z, Jiang ZJ, Meng Y (2011) High catalytic performance of Pt nanoparticles on plasma treated carbon nanotubes for electrooxidation of ethanol in a basic solution. *Appl Surf Sci* 257: 2923–2928.
- [34] Wang H, Jusys Z, Behm RJ (2004) Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: reaction kinetics and product yields. *J Phys Chem B* 108: 19413–19424.
- [35] De Souza JPI, Queiroz SL, Bergamaski K, Gonzalez ER, Nart FC (2002) Electro-Oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes: A study using DEMS and in-Situ FTIR techniques. *J Phys Chem B* 106: 9825–9830.
- [36] Lin SC, Chen JY, Hsieh YF, Wu PW (2001) A facile route to prepare PdPt alloys for ethanol electro-oxidation in alkaline electrolyte. *Mater Lett* 65: 215–218.
- [37] Wang ZH, Li J, Dong X, Wang D, Chen T, Qiao H, Huang A (2008) Ethanol oxidation on a nichrome-supported spherical platinum microparticle electrocatalyst prepared by electrodeposition. *Int J Hydrogen Energy* 33: 6143–6149.

- [38] Frelink T, Visscher W, van Veen JAR (1995) On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. *Surf Sci* 335: 353–360.
- [39] Beden B, Kadirgan F, Lamy C, Leger JM (1981) Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum-based binary electrodes. *J Electroanal Chem* 127: 75–85.
- [40] Coutanceau C, Brimaud S, Lamy C, Léger JM, Dubau L, Rousseau S, Vigier F (2008) Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. *Electrochim Acta* 53: 6865–6880.
- [41] Lamy C, Rousseau S, Belgsir EM, Coutanceau C, Léger JM (2004) Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. *Electrochim Acta* 49: 3901–3908.
- [42] Frelink T, Visscher W, Cox AP, Van Veen JAR (1995) Ellipsometry and dems study of the electrooxidation of methanol at pt and Ru-and Sn-promoted pt. *Electrochim Acta* 40: 1537–1543.
- [43] Roth C, Martz N, Hahn F, Léger JM, Lamy C, Fuess H (2002) Characterization of differently synthesized Pt-Ru fuel cell catalysts by cyclic voltammetry, FTIR spectroscopy, and in single cells. *J Electrochem Soc* 149 (11): 433–439.
- [44] Spendelow JS, Lu GQ, Kenis PJA, Wieckowski A (2004) Electrooxidation of adsorbed CO on Pt(111) and Pt(111)/Ru in alkaline media and comparison with results from acidic media. *J Electroanal Chem* 568: 215–224.
- [45] Roth C, Papworth AJ, Hussain I, Nichols RJ, Schiffrin DJ (2005) A Pt/Ru nanoparticulate system to study the bifunctional mechanism of electrocatalysis. *J Electroanal Chem* 581 :79–85.
- [46] Spendelow JS, Goodpaster J, Johnston C, Kenis P, Wieckowski A (2007) Methanol oxidation on Pt(111)/Ru in alkaline media. *ECS Trans* 1 (1): 1333–1346.
- [47] Roth C, Benker N, Zils S, Chenitz R, Issanin A, Fuess H (2007) The oxidation behaviour of ruthenium in the presence of platinum and its effect on the electrocatalytic activity of Pt-Ru fuel cell catalysts. *Z Phys Chem*. 221:1549–1567.
- [48] Zhou WP, Lewera A, Bagus PS, Wieckowski (2007) A Electrochemical and electronic properties of platinum deposits on Ru (0001): combined XPS and cyclic voltammetric study. *J Phys Chem C* 111 (36): 13490–13496.
- [49] Roth C, Benker N, Theissmann R, Nichols RJ, Schiffrin DJ (2008) Bifunctional electrocatalysis in Pt–Ru nanoparticle systems. *Langmuir*. 24 (5): 2191–2199.

- [50] Sato T, Okaya K, Kunimatsu K, Yano H, Watanabe M, Uchida H (2012) Effect of particle size and composition on CO-tolerance at Pt–Ru/C catalysts analyzed by in situ attenuated total reflection FTIR spectroscopy. *ACS Catal* 2 (3): 450–455.
- [51] Sun YP, Xing L, Scott K (2010) Analysis of the kinetics of methanol oxidation in a porous Pt–Ru anode. *J Power Sources* 195: 1–10.
- [52] Sato T, Kunimatsu K, Okaya K, Yano H, Watanabe M, Uchida H (2011) In situ ATR-FTIR analysis of the CO-tolerance mechanism on Pt₂Ru₃/C catalysts prepared by the nanocapsule method. *Energy Environ Sci* 4: 433–438.
- [53] Maiyalagan T, Alaje TO, K Scott (2012) Highly stable Pt–Ru nanoparticles supported on three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (Pt–Ru/CMK-8) as promising electrocatalysts for methanol oxidation. *J Phys Chem C* 116 (3): 2630–2638.
- [54] Franceschini EA, Planes GA, Williams FJ, Soler-Illia GJAA, Corti HR (2011) Mesoporous Pt and Pt/Ru alloy electrocatalysts for methanol oxidation. *J Power Sources* 196: 1723–1729.
- [55] Iwasita T, Nart FC, Vielstich W (1990) FTIR study of the catalytic activity of a 85: 15 Pt. Ru alloy for methanol oxidation. *Phys Chem* 94 (9): 1030–1034.
- [56] Mukerjee S, Urian RC (2002) Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. *Electrochim Acta* 47: 3219–3231.
- [57] Tusi MM, De Oliveira Polanco NS, Brandalise M, Correa OV, Villalba JC, Anaissi FJ, Neto AO, Spinacé E (2011) PtRu/Carbon Hybrids With Different Pt:Ru Atomic Ratios Prepared by Hydrothermal Carbonization for Methanol Electro-Oxidation. *Int J Electrochem Sci* 6 (2): 484–491.
- [58] Hiromi C, Inoue M, Taguchi A, Abe T (2011) Optimum Pt and Ru atomic composition of carbon-supported Pt–Ru alloy electrocatalyst for methanol oxidation studied by the polygonal barrel-sputtering method. *Electrochim Acta* 56: 8438–8445.
- [59] Chu YY, Wang ZB, Jiang ZZ, Gu DM, Yin GP (2012). Facile synthesis of hollow spherical sandwich PtPd/C catalyst by electrostatic self-assembly in polyol solution for methanol electrooxidation. *J Power Sources* 203: 17–25.
- [60] Zhu C, Guo S, Dong S (2012) PdM (M = Pt, Au) Bimetallic alloy nanowires with enhanced electrocatalytic activity for electro-oxidation of small molecules. *Adv Mater* 24 (17): 2326–2331.

- [61] Ahmadi R, Amini MK, Bennett JC (2012) Pt–Co alloy nanoparticles synthesized on sulfur-modified carbon nanotubes as electrocatalysts for methanol electrooxidation reaction. *J Catal* 292: 81–89.
- [62] Huang H, Fan Y, Wang X (2012) Low-defect multi-walled carbon nanotubes supported PtCo alloy nanoparticles with remarkable performance for electrooxidation of methanol. *Electrochim Acta* 80: 118–12.
- [63] Zhu C, Guo S, Dong S (2007) Electro-oxidation of methanol on Pt-Rh alloys. *Electrochim Acta* 52: 5565–5573.
- [64] Bonesi AR, Moreno MS, Triaca WE, Castro Luna AM (2010) Modified catalytic materials for ethanol oxidation. *Int J Hydrogen Energy* 35: 5999–6004.
- [65] Liu B, Chia ZW, Lee ZY, Cheng CH, Lee JY, Liu ZL (2012) The importance of water in the polyol synthesis of carbon supported platinum–tin oxide catalysts for ethanol electrooxidation. *J Power Sources* 206: 97–102.
- [66] Spinacé EV, do Vale LAI, Dias RR, Neto AO, Linardi M (2006) PtSn/C electrocatalysts prepared methods for direct ethanol fuel cell. *Stud Surf Sci Catal* 162: 617–624.
- [67] Zignani SC, Baglio V, Linares JJ, Monforte G, Gonzalez ER, Aricò AS (2012) Performance and selectivity of Pt_xSn/C electro-catalysts for ethanol oxidation prepared by reduction with different formic acid concentrations. *Electrochim Acta* 70: 255–265.
- [68] Purgato FLS, Pronier S, Olivi P, de Andrade AR, Léger JM, Tremiliosi-Filho G, Kokoh KB (2012) Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90 °C on Pt and PtSn/C electrocatalysts. *J Power Sources* 198: 95–99.
- [69] Tsiakaras PE (2007) PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol–PEMFCs: Structural characteristics and cell performance. *J Power Sources* 171: 107–112.
- [70] Jablonski A, Lewera A (2010) Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt, Pt-Ru and Pt-Sn nanoparticles in polymer electrolyte membrane fuel cell–Role of oxygen permeation. *Appl Catal B-Environ* 115: 25–30.
- [71] Cunha EM, Ribeiro J, Kokoh KB, de Andrade AR (2011) Preparation, characterization and application of Pt-Ru-Sn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell. *Int J Hydrogen Energy*. 36: 11034–11042.
- [72] Kim HJ, Choi SM, Green S, Tompsett GA, Lee SH, Huber GW, Kim WB (2011) Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. *Appl Catal B-Environ* 101: 366–375.

- [73] Liu CW, Chang YW, Wei YC, Wang KW (2011) The effect of oxygen containing species on the catalytic activity of ethanol oxidation for PtRuSn/C catalysts. *Electrochim Acta* 56: 2574–2581.
- [74] Thepkaew J, Therdthianwong S, Kucernak A, Therdthianwong A (2012) Electrocatalytic activity of mesoporous binary/ternary PtSn-based catalysts for ethanol oxidation. *J Electroanal Chem* 685: 41–46.
- [75] Matsuoka K, Iriyama Y, Abe T, M Matsuoka, Ogumi Z (2005) Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. *J Power Sources* 150: 27–31.
- [76] Jing M, Jiang L, Yi B, Sun G (2013) Comparative study of methanol adsorption and electro-oxidation on carbon-supported platinum in acidic and alkaline electrolytes. *J Electroanal Chem* 688: 172–179.
- [77] Antolini E, Gonzalez ER (2010) Alkaline direct alcohol fuel cells. *J Power Sources* 195: 3431–3450.
- [78] Abdel Rahim MA, Hassan HB, Abdel Hameed RM (2007) Graphite electrodes modified with platinum-nickel nano-particles for methanol oxidation. *Fuel cells* 7: 298-305.
- [79] Jiang Q, Jiang L, Wang S, Qi J, Sun G (2010) A highly active PtNi/C electrocatalyst for methanol electro-oxidation in alkaline media. *Catal Commun* 12: 67–70.
- [80] Jiang Q, Jiang L, Hou H, Qi J, Wang S, Sun G (2010) Promoting effect of Ni in PtNi bimetallic electrocatalysts for the methanol oxidation reaction in alkaline media: experimental and density functional theory studies. *Phys Chem C* 114: 19714–19722.
- [81] Liu F, Lee JY, Zhou W (2004) Template preparation of multisegment PtNi nanorods as methanol electro-oxidation catalysts with adjustable bimetallic pair sites. *J Phys Chem B* 108: 17959–17963.
- [82] Zhao Y, E Y, Fan L, Qiu Y, Yang S (2007) A new route for the electrodeposition of platinum–nickel alloy nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes. *Electrochim Acta* 52: 5873–5878.
- [83] Wang ZC, Ma ZM, Li HL (2008) Functional multi-walled carbon nanotube/polysiloxane composite films as supports of PtNi alloy nanoparticles for methanol electro-oxidation. *Appl Surf Sci* 254: 6521–6526.
- [84] Mathiyarasu J, Remona AM, Mani A, Phani KLN, Yegnaraman V (2004) Exploration of electrodeposited platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation in 0.5 M H₂SO₄: Pt-Ni system. *J Solid State Electr* 8: 968–975.

- [85] Zhou XW, Gan YL, Dai ZX, Zhang RH (2012) Monodispersed Pd nanospheres and their electrocatalytic properties for methanol oxidation in alkaline medium. *J Electroanal Chem* 685: 97–102.
- [86] Sun J, Wang Y, Zhang C, Kou T, Zhang Z (2012) Anodization driven enhancement of catalytic activity of Pd towards electro-oxidation of methanol, ethanol and formic acid. *Electrochemi Commun* 21: 42–45.
- [87] Zhang Z, Xin L, Sun K, Li W (2011) Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. *Int J Hydrogen Energy* 36: 12686–12697.
- [88] Anindita R, Madhu A, Singh RN (2011) Preparation of nanostructured Pd-C-Ru composite electrodes for alcohol electrooxidations. Part-I: A study of ethanol oxidation by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy. *Open Catal J* 4: 88–99.
- [89] Oliveira MC, Rego R, Fernandes LS, Tavares PB (2011) Evaluation of the catalytic activity of Pd–Ag alloys on ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium. *J Power Sources* 196: 6092–6098.
- [90] Borkowska Z, Tymosiak-Zielinska A, Nowakowski R (2000) High catalytic activity of chemically activated gold electrodes towards electro-oxidation of methanol. *Electrochim Acta* 49: 2613–2621.
- [91] House MP, Carley AF, Bowker M (2007) Selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts and the effects of surface reduction. *J Catal* 252: 88–96.
- [92] Yamada H, Niwa M, Murakami Y (1993) Methanol oxidation on a molybdena monolayer supported on iron oxide. *Appl Catal A-Gen* 96: 113–123.
- [93] Ivanov KI, Dimitrov DY (2010) Deactivation of an industrial iron-molybdate catalyst for methanol oxidation. *Catal Today* 154: 250–255.
- [94] Heli H, Jafarian M, Mahjania MG, Gobal F (2004) Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution. *Electrochim Acta* 49: 4999–5006.
- [95] Seghioer A, Chevalet J, Barhoun A, Lantelme F (1998) Electrochemical oxidation on nickel in alkaline solution: a voltammetric study and modeling. *J Electroanal Chem* 442: 113–123.
- [96] El-Shafei AA (1999) Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide: glassy carbon modified electrode in alkaline medium. *J Electroanal Chem* 471: 89–95.
- [97] Abdel Rahim MA, Abdel Hameed RM, Khalil MW (2004) Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *J Power Sources* 134: 160–169.

- [98] Berchmans S, Gomathi H, Prabhakara Rao G (1995) Electrooxidation of alcohols and sugars catalysed on a nickel oxide modified glassy carbon electrode. *J Electroanal Chem* 394: 267–270.
- [99] Jin GP, Ding YF, Zheng PP (2007) Electrodeposition of nickel nanoparticles on functional MWCNT surfaces for ethanol oxidation. *J Power Sources* 166: 80–86.
- [100] Suleimanov NM, Khantimerov SM, Kukovitsky EF, Matukhin VL (2008) Electrooxidation of ethanol on carbon nanotubes-nickel nanoparticles composites in alkaline media. *J Solid State Electr* 12: 1021–1023.
- [101] Danaee I, Jafarian M, Forouzandeh F, Gobal F, Mahjani MG (2009) Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC/Ni and GC/NiCu electrode. *Int J Hydrogen Energy* 34: 859–869.
- [102] Danaee I, Jafarian M, Forouzandeh F, Gobal F, Mahjani MG (2010) Electrooxidation of methanol on NiMn alloy modified graphite electrode. *Electrochim Acta* 55: 2093–2100.
- [103] Fleischmann M, Korinek K, Pletcher D (1971) The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. *J Electroanal Chem* 31: 39–49.
- [104] Willsau J, Heitbaum J (1984) The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes- a DEMS study. *J Electroanal Chem* 161: 93–101.
- [105] Manzo-Robledo A, Boucher A C, Pastor E, Alonso-Vante N (2002) Electro-oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Carbon-Supported Pt–Sn Nanoparticles: a DEMS Study. *Fuel Cells* 2: 109–116.
- [106] Wipke KB, Sprik S, Kurtz J, Garbak J (2008) Fuel cell vehicle and infrastructure learning demonstration status and results. *ECS Transactions* 16: 173–184.
- [107] Willsau J, Heitbaum J (1984) Differential Electrochemical Mass Spectrometry. *J Electroanal Chem* 161: 93–101.
- [108] Calvillo L, Lazaro MJ, Garcia-Bordeje E, Moliner R, Cabot PL, Esparbe I, Pastor E, Quintana JJ (2007) Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J Power Sources* 169: 59–64.
- [109] Ambrosio EP, Francia C, Manzoli M, Penazzi N, Spinelli P (2008) Platinum catalyst supported on mesoporous carbon for PEMFC. *Int J Hydrogen Energy* 33: 3142–3145.
- [110] Liu Z, Ling XY, Guo B, Hong L, Lee JY (2007) Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation. *J Power Sources* 167: 272–280.
- [111] Cao J, Du C, Wang SC, Mercier P, Zhang X, Yang H, Akins DL (2007) The production of a high loading of almost monodispersed Pt nanoparticles on single-walled carbon nanotubes for methanol oxidation. *Electrochem Commun* 9: 735–740.

- [112] Sebastian D, Calderon JC, Gonzalez-Exposito JA, Pastor E, Martinez-Huerta MV, Suelves I, Moliner R, Lazaro M (2010) Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 35: 9934–9942.
- [113] Zhao GY, Li HL (2008) Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles composited MnO₂ nanowire arrayed electrode. *Appl Surf Sci* 254: 3232–3235.
- [114] Liu B, Chen JH, Zhong XX, Cui KZ, Zhou HH, Kuang YF (2007) Preparation and electrocatalytic properties of Pt–SiO₂ nanocatalysts for ethanol electrooxidation. *J Colloid Interface Sci* 307: 139–144.
- [115] Yang C, van der Laak NK, Chan KY, Zhang X (2012) Microwave-assisted microemulsion synthesis of carbon supported Pt-WO₃ nanoparticles as an electrocatalyst for methanol oxidation. *Electrochim Acta* 75: 262–272.
- [116] Lv Q, Yin M, Zhao X, Li C, Liu C, Xing W (2012) Promotion effect of TiO₂ on catalytic activity and stability of Pt catalyst for electrooxidation of methanol. *J Power Sources* 218: 93–99.
- [117] Yua L, Xi J (2012) TiO₂ nanoparticles promoted Pt/C catalyst for ethanol electro-oxidation. *Electrochim Acta* 67: 166–171.
- [118] Xia BY, Wu HB, Chen JS, Wang Z, Wang X, Lou XW (David) (2012) Formation of Pt–TiO₂–rGO 3-phase junctions with significantly enhanced electro-activity for methanol oxidation. *Phys Chem Chem Phys* 14: 473–476.
- [119] Zhao X, Zhu J, Liang L, Liao J, Liu C, Xing W (2012) Enhanced activity of Pt nanocrystals supported on a novel TiO₂@N-doped C nano-composite for methanol oxidation reaction. *J Mater Chem* 22: 19718–19725.
- [120] Ismail AA, Al-Sayari SA, Bahnemann DW (2013) Photodeposition of precious metals onto mesoporous TiO₂ nanocrystals with enhanced their photocatalytic activity for methanol oxidation. *Catal Today* 209: 2–7.
- [121] Justin P, Ranga Rao G (2009) Enhanced activity of methanol electro-oxidation on Pt–V₂O₅/C catalysts. *Catal Today* 141: 138–143.
- [122] Maiyalagan T, Viswanathan B (2010) Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of Pt supported on poly (3,4-ethylenedioxythiophene)–V₂O₅ nanocomposites electrodes for methanol oxidation. *Mat Chem Phys* 121: 165–171.
- [123] Cui X, Cui F, He Q, Guo L, Ruan M, Shi J (2010) Graphitized mesoporous carbon supported Pt–SnO₂ nanoparticles as a catalyst for methanol oxidation. *Fuel* 89: 372–377.

[124] Kim IT, Choi M, Lee HK, Shim J (2013) Characterization of methanol-tolerant Pd–WO₃ and Pd–SnO₂ electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cells. *J Ind Eng Chem* 19: 813–818.

[125] Lee JM, Han SB, Lee YW, Song YJ, Kim JY, Park KW (2010) RuO₂–SnO₂ nanocomposite electrodes for methanol electrooxidation. *J Alloys Comp* 506: 57–62.

CHAPITRE II

MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous décrivons le matériel ainsi que les différentes méthodes et techniques expérimentales qui ont été utilisés. La préparation des électrolytes et des électrodes, l'obtention des dépôts électrolytiques et les tracés des courbes de polarisation sont également décrits. Nous présentons aussi la méthode d'activation du substrat en graphite ainsi que la technique de calcul de surface électrochimique du platine électrodéposé.

II.1. Matériel et protocole expérimental

Dans cette partie, nous décrivons la préparation des solutions ainsi que l'approche expérimentale suivie pour l'élaboration électrochimique des électrocatalyseurs de Pt/C, Ni/C et Pt-Ni/C.

II.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, aucune purification, quelle que soit sa nature, n'a été jugée utile dans le cadre de cette étude. Les produits que nous avons utilisés sont listés dans le tableau II.1 ci-dessous :

Tableau II.1. Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Type de produit	Nom du produit	Formule brute	Producteur
Électrolyte support	Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Fluka
	Hydroxyde de Sodium	NaOH	Fluka
Sel précurseurs	acide hexachloroplatinique hexahydraté	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	Fluka
	Nickel (II) sulfate hexahydraté	NiSO ₄ .6H ₂ O	Riedel-de-Haën
Combustible	Méthanol	CH ₃ OH	Merck
	Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	Fluka
	2-propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Fluka

II.1.2. Bains électrolytiques

Les compositions des bains d'électrolyse que nous avons utilisés sont présentées dans le tableau II.2.

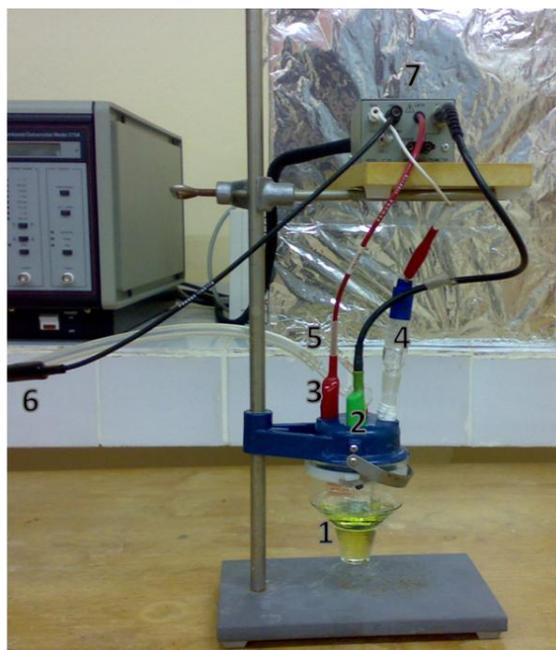
Tableau II.2. Compositions des bains d'électrolyse.

N° du bain	Composition	Concentration
Bain I	NiSO ₄	64 ÷ 128 mM
	H ₂ SO ₄	0,1 ÷ 1,0 M
Bain II	H ₂ PtCl ₆	8,0 mM
	H ₂ SO ₄	0,1 ÷ 1,0 M
Bain III	NiSO ₄	64 ÷ 128 mM
	H ₂ PtCl ₆	8,0 mM
	H ₂ SO ₄	0,1 ÷ 1,0 M

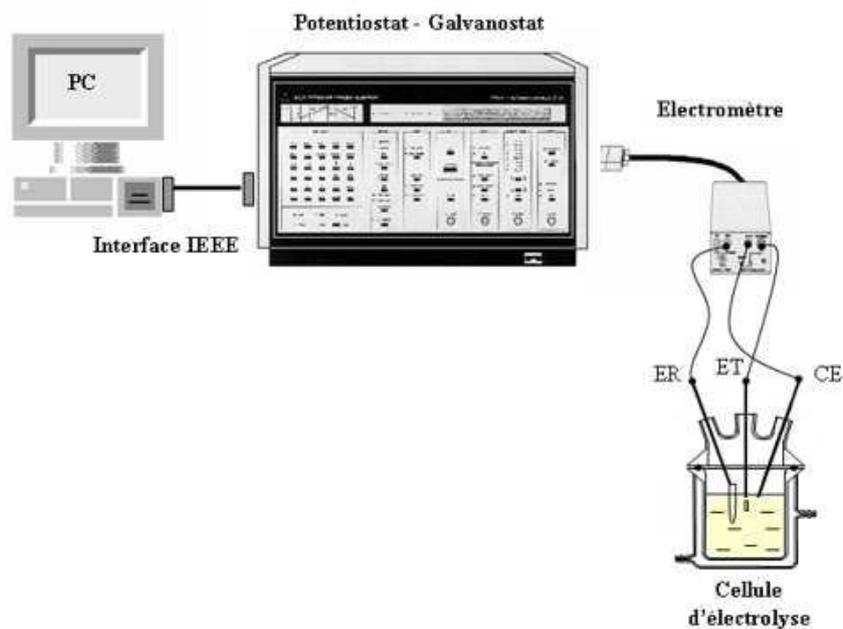
II.1.3. Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II.1. Il s'agit d'une cellule mono compartimentée permettant de recevoir :

- Une électrode de travail (notée ET) constituée d'une électrode en graphite (union carbide) non activé, graphite activé, Pt massif (radiometer analytical), Pt/C, Ni/C ou Pt-Ni/C;
- Une électrode auxiliaire (EA) en platine permettant le passage du courant;
- Un capillaire de Luggin permettant des mesures précises du potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (ER);
- Un dégazeur qui permet de travailler en milieu inerte par dégazage de l'azote N₂ ainsi que de fournir de l'azote au dessus de la solution;
- Une électrode de référence. Dans ce travail, nous avons utilisé deux types d'électrodes de référence : une électrode au chlorure d'argent saturée (Ag/AgCl/KCl; E⁰= 0,199 V vs. ENH) ou une électrode au calomel saturée (ECS) (Hg/HgCl₂/KCl ; E⁰= 0,224 vs. ENH). Cependant, et afin de se situer par rapport à une seule référence, nous avons choisi de rapporter toutes les valeurs de potentiel dans le manuscrit de la thèse par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl.



(a)



(b)

Figure II.1. Cellule électrochimique et dispositif expérimental

a) Cellule électrochimique composée de : Cellule d'électrolyse (1), Electrode de travail (2), Contre électrode (3), Electrode de référence(4), Entrée-sortie d'azote (5), Mise à la terre(6), Électromètre(7). b) Dispositif expérimental

Pour réaliser les mesures de voltampérométrie, la cellule est reliée à un Potentiostat-Galvanostat de la marque Princeton Applied Research, modèle PAR 273A par l'intermédiaire d'un électromètre. Le logiciel permettant le pilotage du potentiostat est le Power Suite software.

II.1.4. Dégazage de la solution

Malgré toutes les précautions, la solution à étudier peut être en contact avec l'atmosphère pendant un temps plus ou moins long. L'équilibre entre la solution et l'air, implique la dissolution de gaz comme le dioxygène ou le dioxyde de carbone dans la solution. Ces éléments peuvent interférer dans le processus d'oxydation ou de réduction des espèces électroactives. Alors, il faut absolument les éliminer en effectuant un dégazage à l'aide d'un gaz inerte. Dans notre cas, nous avons utilisé de l'azote pur en barbotage dans la solution pendant un temps minimum de quinze minutes. Il est nécessaire de laisser l'azote en surpression au dessus de la solution tout au long de l'expérience.

II.1.5. Préparation de l'électrode de travail

II.1.5.1. Effet de l'activation sur le graphite

Avant d'étudier le processus de dépôt, nous avons mené une étude préliminaire afin d'examiner l'influence de l'activation sur le comportement électrochimique des électrodes de graphite. L'activation électrochimique du graphite permet de générer des groupements carboxyliques qui favorisent l'adsorption des espèces chimiques, figure II.2. Pour y parvenir, l'électrode de graphite est préalablement polarisée potentiostatiquement à 1,8 V, suivie par une série de tracés voltampérométriques cycliques (50 cycles) entre les limites de stabilité thermodynamique de l'eau.

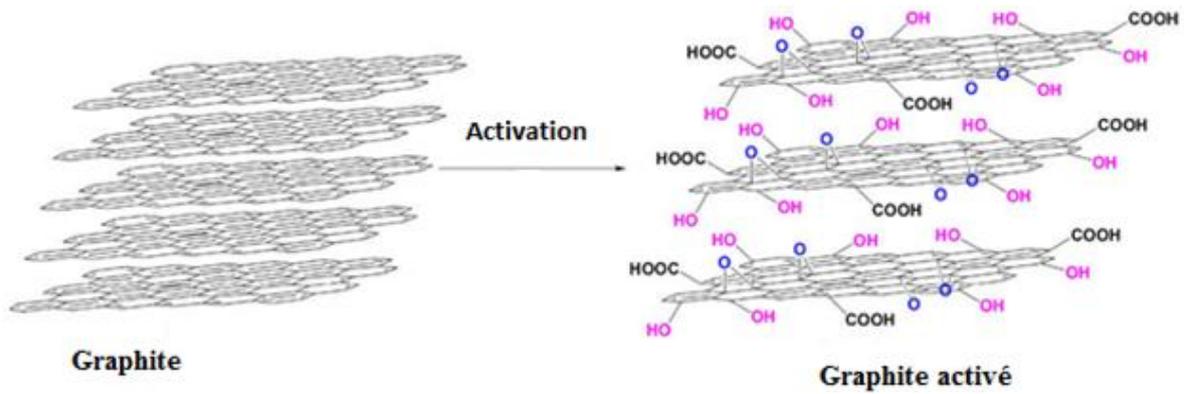


Figure II.2. Fonctionnalisation de la surface de graphite par activation électrochimique

Un exemple des voltampérogrammes obtenus sur des électrodes en graphite activé et inactivé, enregistrés à partir d'une solution qui contient le couple rédox de ferri-ferrocyanure ($[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$) est représenté sur la figure II.3. Bien que le comportement des processus d'oxydo-réduction du $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$ est similaire sur les deux électrodes, la densité de courant enregistrée avec du graphite activé est quatre fois plus élevée que celle obtenue avec du graphite inactivé. Par conséquent, l'activation de graphite peut contribuer à l'accélération de l'échange électronique à l'interface de l'électrode.

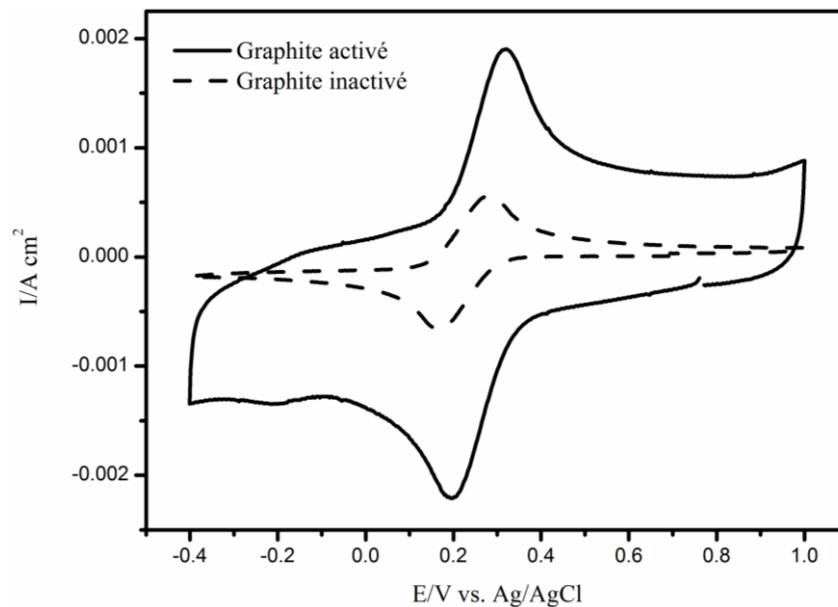


Figure II.3. Voltampérogrammes relatifs à la réduction des ions $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ obtenus sur des électrodes de graphite activé et inactivé

Le suivi de l'évolution du voltampérogramme en fonction de la vitesse de balayage, figure II.4, montre que le courant des pics cathodique et anodique augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ce qui prouve que les espèces sont dissoutes dans l'électrolyte.

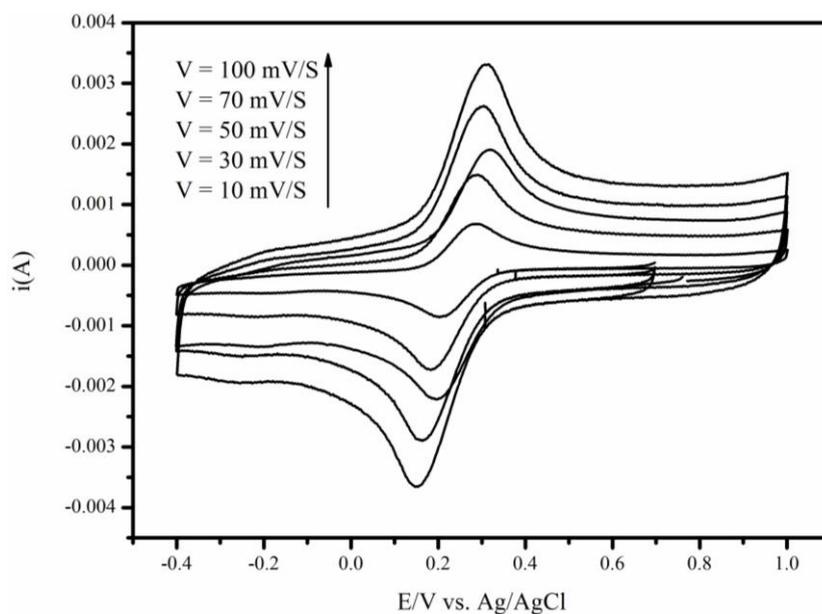


Figure II.4. Voltampérogrammes de la réduction du $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ obtenus sur une électrode de graphite activé en fonction de la vitesse de balayage

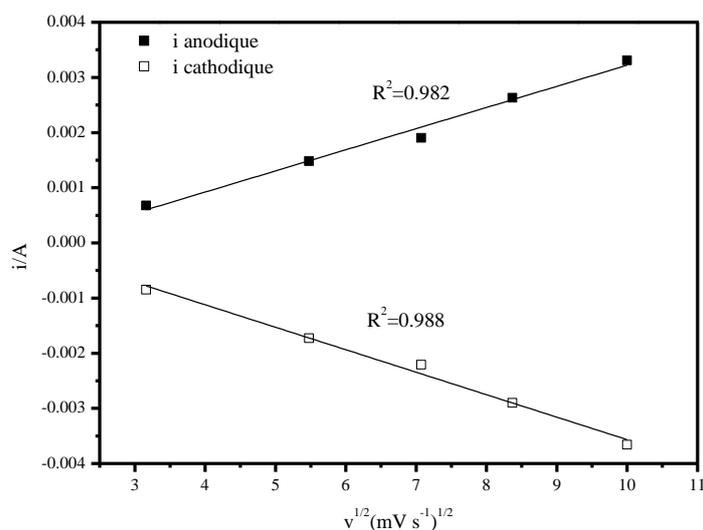


Figure II.5. Dépendance des pics anodique et cathodique en fonction la racine carrée de la vitesse de balayage

Nous observons également que les densités de courant des pics anodique et cathodique sont linéairement proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage, figure II.5, ce qui suggère que le processus d'oxydoréduction du $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$ sur le graphite activé peut être contrôlé par un processus de diffusion.

II.1.5.2. Détermination de la surface active du platine

La figure II.6 représente le voltammogramme Pt/C enregistré en milieu acide (H_2SO_4 1,0 M) avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, à 25°C . Si nous effectuons un tracé voltampérométrique couvrant le domaine de potentiel entre $-0,25 \text{ V}$ et $1,4 \text{ V}$, nous mettons en évidence deux domaines singuliers [1-4].

- i. La zone de dépôt en sous-potentiel de l'hydrogène sur le platine (*Under Potential Deposition-UPD*) qui correspond à une fenêtre de potentiel comprise entre $-0,23$ et $0,1 \text{ V}$. Dans ce domaine ont lieu les réactions d'adsorption/désorption de l'hydrogène atomique, suivi vers $-0,23 \text{ V}$ du mur de dégagement du dihydrogène.
- ii. Le plateau d'adsorption de l'oxygène et formation de l'oxyde de platine à partir de $0,5 \text{ V}$ suivi du dégagement du dioxygène vers $1,2 \text{ V}$. Le pic de réduction situé entre $0,3$ et $0,7 \text{ V}$ correspond à la réduction de l'oxyde de platine.
- iii. Entre les deux régions de l'oxygène et de l'hydrogène existe la région de double couche électrochimique. Dans cette région aucune réaction faradique n'aura lieu.

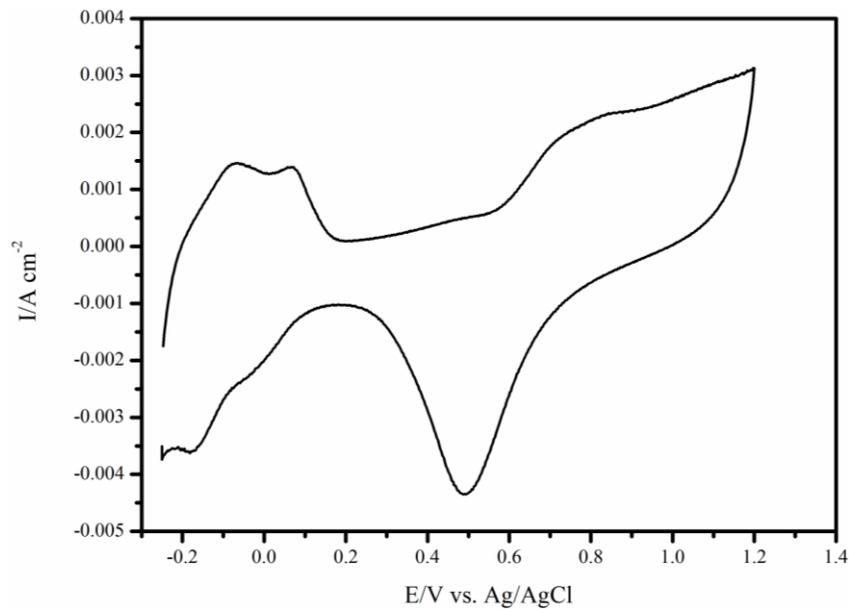


Figure II.6. Voltampérométrie du Pt/C dans une solution 1,0 M H₂SO₄ à 25 °C, vitesse de balayage 50 mVs⁻¹

L'étude de cette région d'adsorption/désorption de l'hydrogène permet de déterminer la surface active de platine. Par intégration de la zone hydrogène (entre -0,25 et 0,12 V) il est possible de déterminer la quantité de charges nécessaires à l'adsorption et à la désorption des atomes d'hydrogène. Pour cela, la supposition va être faite que l'hydrogène s'adsorbe stœchiométriquement sur le platine, c'est-à-dire, qu'il y a un atome d'hydrogène adsorbé par atome de surface de platine, selon l'équation :



La charge Q_H , correspondant à l'adsorption de l'hydrogène, va alors être égale à la moitié de la valeur absolue de la charge totale Q_T , à laquelle on retire la valeur de la charge capacitive Q_{DC} due à la double couche:

$$Q_H = \frac{1}{2} (Q_T - Q_{DC}) \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas d'une électrode polycristalline de platine, il a été démontré que la quantité d'électricité du platine est de 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$ [5]. Il est ainsi possible, par intégration de la zone

hydrogène en fonction du temps, de déterminer la surface active du catalyseur étudié, ce qui correspond à la surface de platine accessible. Dans le cas du Pt/C présenté ici, synthétisé au laboratoire, Q_H est de $2,3 \cdot 10^{-4}$ C, soit une surface active de 235 cm^2 .

II.2. Méthodes expérimentales

II.2.1. Electrodeposition

L'électrodeposition de métaux est une technique appréciée dans l'industrie en raison de sa facilité de mise en œuvre et surtout en raison de son faible coût [6,7]. Ces deux avantages la distinguent d'autres méthodes concurrentes comme le dépôt chimique ou les techniques de dépôt en phase gazeuse (PVD *Physical Vapor Deposition* ou CVD *Chemical Vapor Deposition*). De plus, il est possible de contrôler le mode de croissance [8,9], la morphologie de l'électrode [10], la quantité de métal déposée, l'épaisseur du film ou encore, la taille des particules [11].

Dans le cas des électrodes bimétalliques, il est également possible de contrôler leur composition en variant le potentiel de déposition (électrolyse en mode potentiostatique), la densité de courant (électrolyse en mode galvanostatique), le temps de déposition ou encore la composition et/ou la température du bain [12].

Les métaux (M) sont déposés électrochimiquement par réduction d'un ion métallique (M^{n+}) à la surface d'un substrat conducteur [6].



Ce processus, appelé électrocristallisation, se déroule en plusieurs étapes [7]. Premièrement, les ions métalliques en solution se déplacent au sein de la solution: c'est le transfert de masse. Ensuite, les ions métalliques qui ont atteint la surface de l'électrode et qui se situent dans la zone de la double couche sont soumis à des forces de Van Der Waals. On parle d'adsorption à

la surface de l'électrode. Les ions adsorbés à la surface de l'électrode sont alors réduits par un phénomène de transfert de charge conduisant à la formation d'atomes à la surface de substrat ; suivi d'une étape de nucléation-croissance.

II.2.2. La voltampérométrie

La voltampérométrie cyclique, ou plus simplement la voltampérométrie, est l'une des méthodes électrochimiques d'analyses les plus utilisées. Elle permet surtout d'étudier les mécanismes lors des réactions d'oxydoréduction hétérogènes. Dans tous les processus électrochimiques, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique d'une espèce: l'oxydoréduction. Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant:



La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant (i) résultant d'un balayage linéaire en potentiel (E) à partir d'une valeur initial E_i entre deux limites, E_{inf} limite inférieure et E_{sup} limite supérieure, choisies par l'expérimentateur. Les courbes $i = f(E)$ obtenues sont appelées voltampérogrammes. L'allure générale des courbes $i = f(E)$ dépend de beaucoup de paramètres tels que : la vitesse de la réaction, la solubilité ou l'insolubilité des espèces réagissantes, les réactions chimiques suivantes et antécédentes aux réactions électrochimiques, et la nature du substrat [13,14]. Un exemple de voltampérogramme théorique donné sur la figure II.7 présente le cas d'un système réversible soluble-soluble (par exemple, l'étude du couple $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$ sur une électrode de graphite).

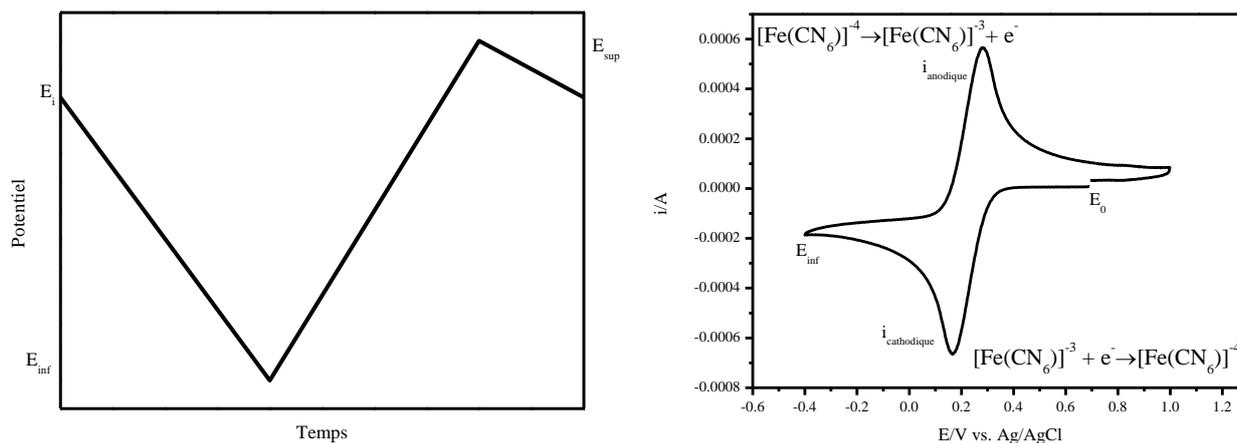


Figure II.7. Principe de la voltampérométrie cyclique. A gauche l'évolution du potentiel imposé au cours du temps, et à droite, la réponse en courant correspondante

Les voltammogrammes obtenus dans ce travail sont enregistrés en milieu acide, H_2SO_4 , ou alcalin, NaOH , avec une vitesse de balayage allant de 10 à 800 mVs^{-1} , à une température contrôlée allant de 25 à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ et sous atmosphère inerte d'azote. Les données expérimentales sont acquises après plusieurs cycles de stabilisation (25 cycles) entre -0,23 et 1,2 V/ECS dans le milieu acide et entre -0,95 et 0,7 V/Ag/AgCl dans le milieu alcalin. Pour les catalyseurs à base de Pt/C, Ni/C et Pt-Ni/C la surface électrochimique a été déterminée à partir de la région d'adsorption/désorption de l'hydrogène du voltammogramme enregistré en milieu support seul.

II.2.3. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant lorsqu'on impose une tension à l'électrode de travail et à suivre l'évolution de la tension quand on impose un courant à cette électrode [15-17]. Dans cette étude, nous avons travaillé en mode potentiostatique afin de bien contrôler la composition des alliages par le potentiel appliqué au substrat. En effet, le mode galvanostatique présente des inconvénients, notamment dus aux perturbations liées à la variation de charge de la double couche.

II.3. Conclusion

Le matériel et les techniques expérimentales utilisés dans ce travail ont été présentés. Nous avons en particulier décrit l'activation du graphite et montré la méthode de calcul de la surface électrochimique.

II.4. Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Beden B, Hahn F, Juanto S, Lamy C, Leger JM (1987) Infrared spectroscopic study of the methanol adsorbates at a platinum electrode. Part I. influence of the bulk concentration of methanol upon the nature of the adsorbates. *J Electroanal Chem* 225: 215-225.
- [2] Beden B, Hahn F, Lamy C, Leger JM, De Tacconi NR, Lezina RO, Arvia AJ (1989) Chemisorption of methanol on different platinum electrodes (smooth and rough polycrystalline, monocrystalline, and preferentially oriented), as studied by EMIRS. *J Electroanal Chem* 261: 401-408.
- [3] Clavilier J, Lamy C, Leger JM (1981) Electrocatalytic oxidation of methanol on single crystal platinum electrodes. Comparison with polycrystalline platinum. *J Electroanal Chem* 125: 249-254.
- [4] Vereecken J, Capel-Boute C, Decroly C (1968) Etude de l'oxydation anodique du méthanol. *Electrochim Acta*.13: 645-657.
- [5] Gu YJ, Wong WT (2006) Nanostructure PtRu/MWNTs as anode catalysts prepared in a vacuum for direct methanol oxidation. *Langmuir* 22: 11447-11452.
- [6] Picaut J (1998) Dépôts électrolytiques des métaux nobles. *Techniques de l'ingénieur ; référence M 1625*.
- [7] Nguyen B (1998) Electrodeposition par courants pulsés. *Techniques de l'ingénieur ; référence M 1627*.
- [8] Gloaguen F, Léger JM, Lamy C, Marmann A, Stimming U, Vogel R (1999) Platinum electrodeposition on graphite: electrochemical study and STM imaging. *Electrochim Acta* 44: 1805-1816.
- [9] Dominguez-Dominguez S, Arias-Pardilla J, Berenguer-Murcia A, Morallón E, Cazorla-Amoros D (2008) Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers. *J Appl Electrochem* 38: 259-268.

- [10] Paoletti C, Cemmi A, Giorgi L, Giorgi R, Pilloni L, Serra E, Pasquali M (2008) Electrodeposition on carbon black and carbon nanotubes of Pt nanostructured catalysts for methanol oxidation. *J Power Sources* 183: 84-91.
- [11] Zoval JV, Lee J, Gorer S, Penner RM (1998) Electrochemical preparation of platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces. *J Phys Chem B* 102 (7): 1166-1175.
- [12] Boggs BK, Botte GG (2010) Optimization of Pt-Ir on carbon fiber paper for the electro-oxidation of ammonia in alkaline media. *Electrochim Acta* 55: 5287-5293.
- [13] Bard AJ, Faulkner LR, (1983) *Electrochimie: principes méthodes et applications*, Masson, Paris, 385-420.
- [14] Picard G, Chouaib F, Sanchez S (2003) Chronopotentiométrie. *Techniques de l'ingénieur*; référence p 2175.
- [15] Lu G (2005) thèse de doctorat, Université de Tuscaloosa, Alabama, USA.
- [16] Sine G (2005) thèse de doctorat, École Fédérale De Lausanne, Suisse.
- [17] Peyrelade E (2005) thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, France.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DES IONS DE PLATINE ET DE NICKEL EN MILIEU SULFURIQUE

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons étudier le comportement électrochimique de l'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6) et du sulfate de nickel (NiSO_4) sur des électrodes en graphite activé afin d'identifier les potentiels d'oxydoréduction du platine, du nickel et du platine-nickel et d'élucider leurs mécanismes réactionnels.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les comportements électrochimiques des dépôts obtenus seront étudiés dans des milieux acide (H_2SO_4 1,0 M) et alcalin (NaOH 1,0 M).

III.1. Etude de la réduction des ions de platine dans l'acide sulfurique sur le graphite activé

Pour clarifier le mécanisme de la déposition du platine, nous présentons sur la figure III.1 le comportement de l'acide hexachloroplatinique sur électrode de graphite activé en présence de l'acide sulfurique. Nous pouvons distinguer trois réactions cathodiques C1, C2 et C3. La réaction C1 se situe entre 0,6 et 0,25 V. Elle correspond à la réduction des ions Pt^{4+} en Pt^{2+} . La réaction C2 se situe entre 0,2 et 0 V, elle correspond à la réduction du Pt^{2+} en Pt^0 . Et enfin la réaction C3 qui se situe entre -0,05 et -0,18 V correspond à la réduction du Pt^{4+} en Pt^0 . Toutes ces réactions relatives à la réduction des différentes espèces de platine ont été également observées par d'autres auteurs [1-4] sur des substrats différents du notre ; essentiellement en HOPG (*Highly ordered pyrolytic graphite*) et en fibres de carbone.

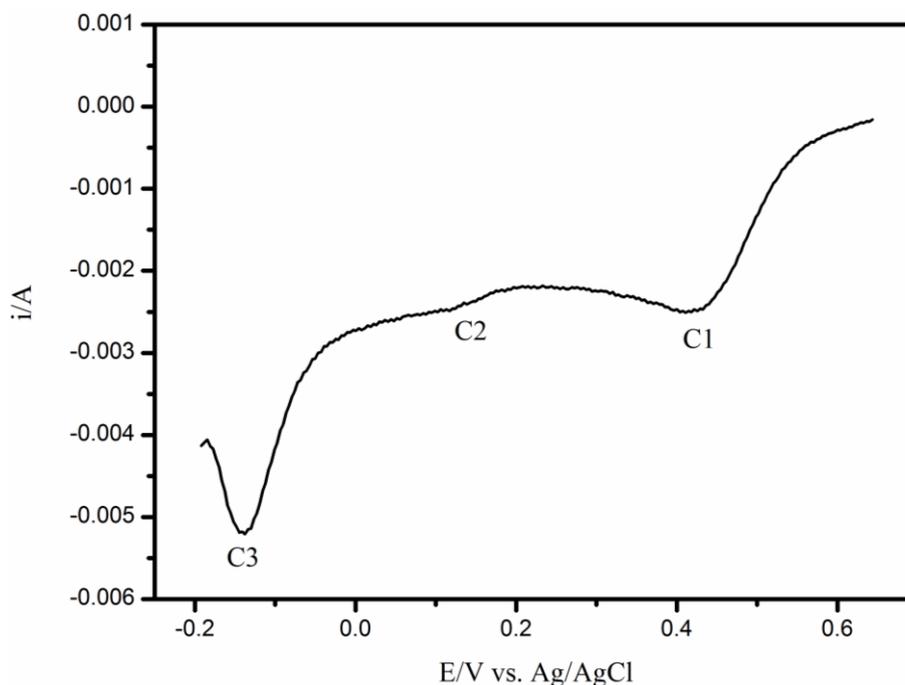


Figure III.1. Voltampérogramme obtenu sur électrode de graphite activé dans 1,0 M H_2SO_4 + 8,0 mM H_2PtCl_6 , vitesse de balayage 50 mVs^{-1}

Nous avons également exploré tout le domaine de potentiel disponible entre les deux limites cathodique et anodique du solvant pour identifier tous les couples d'oxydoréduction. Les voltampérogrammes enregistrés en fonction du potentiel d'inversion cathodique sont présentés sur la figure III.2. On enregistre au voisinage du potentiel 0,5 V un pic anodique A1 relatif à l'oxydation des ions de platine formé lors de la réduction C1. Le couple C1/A1 se situe dans le même potentiel du couple quinone/hydroquinone du graphite caractéristique d'une surface de carbone [5]. On remarque également, lors du balayage retour, un large pic anodique A2 à partir de 0,70 V qui correspond à l'oxydation des espèces oxygénées adsorbées sur la surface du platine déjà formée [2]. Les deux pics A4 et C4 correspondent à l'oxydoréduction du couple chlore [6]. Les deux pics A5 et C5 sont liés à l'oxydoréduction de l'eau. Par ailleurs, la figure III.2 montre que le potentiel d'abandon se déplace vers des valeurs anodiques, ce qui indique qu'une autre réaction se déroule simultanément avec le processus de réduction des ions de platine.

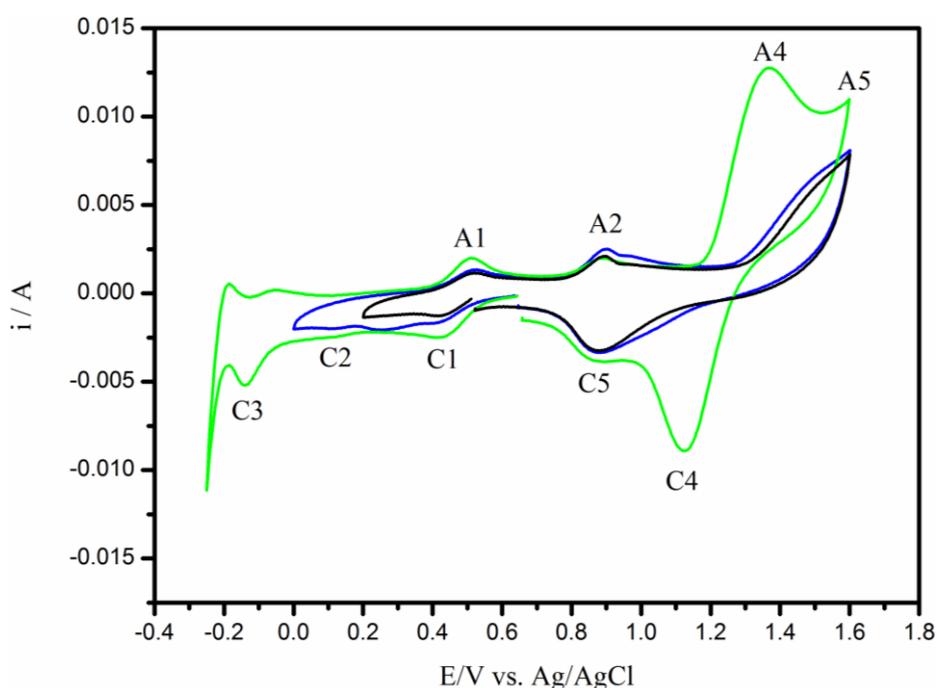


Figure III.2. Voltampérogrammes obtenus sur électrode de graphite activé dans 1,0 M H₂SO₄ + 8,0 mM H₂PtCl₆ avec différentes bornes d'inversion, vitesse de balayage 50 mVs⁻¹

Pour comprendre ce phénomène, nous avons suivi la variation du potentiel en fonction du temps d'une électrode de platine et d'une autre électrode de graphite activé dans l'électrolyte d'acide hexachloroplatinique hexahydraté, figure III.3. Avec le platine, le potentiel reste stable, ce qui montre la présence d'un couple de platine en équilibre ; en l'occurrence le couple $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$. La courbe obtenue sur le graphite activé montre que le potentiel augmente en fonction du temps indiquant qu'une couche de platine a été formée entre temps. Ceci montre qu'il y a une dismutation du PtCl_6^{4-} pour donner du platine métal. Il semble que cette dismutation s'arrête dès la formation de la première couche atomique en platine.

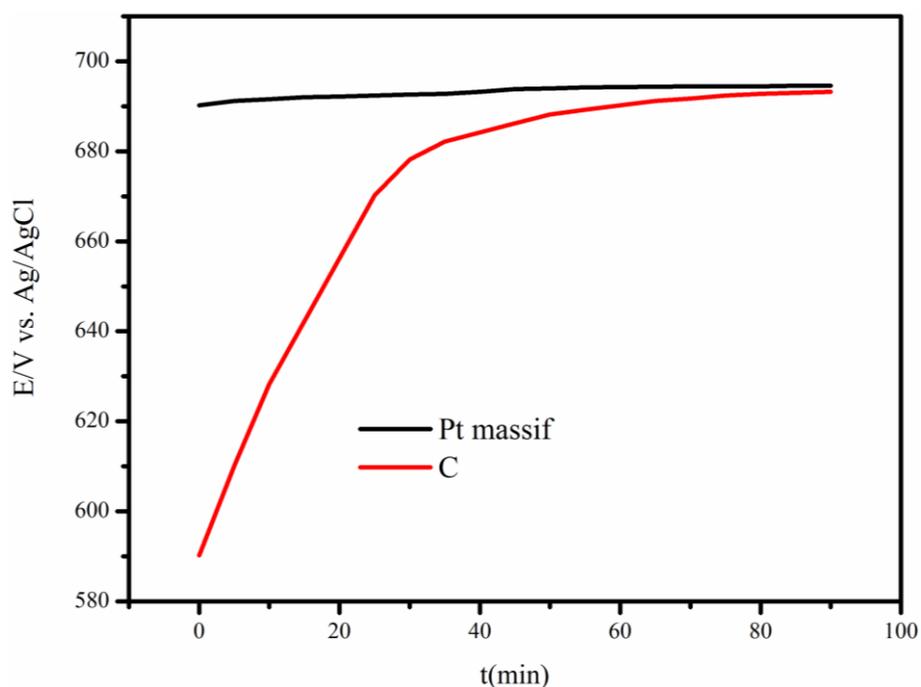


Figure III.3. Comparaison de la variation du potentiel d'abandon en fonction du temps sur les électrodes de platine massif (noir) et le graphite activé (rouge) dans $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 8,0 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6$

III.2. Etude de la réduction des ions de nickel dans l'acide sulfurique sur le graphite activé

Sur la figure III.4, nous avons présenté les comportements des sulfates de nickel sur des électrodes de graphite en présence d'une part de l'acide borique et de l'acide sulfurique

d'autre part. On observe un pic anodique lorsque l'acide borique est ajouté. Ce pic correspond à l'oxydation anodique du nickel formé lors du balayage aller. Il est clair que dans ce domaine de potentiel, le dégagement d'hydrogène n'est pas gênant, ce qui justifie l'utilisation de l'acide borique en électrolyse industrielle [6]. L'absence du pic anodique retour dans le cas de l'ajout de l'acide sulfurique indique que la réaction de dégagement d'hydrogène est dominante.

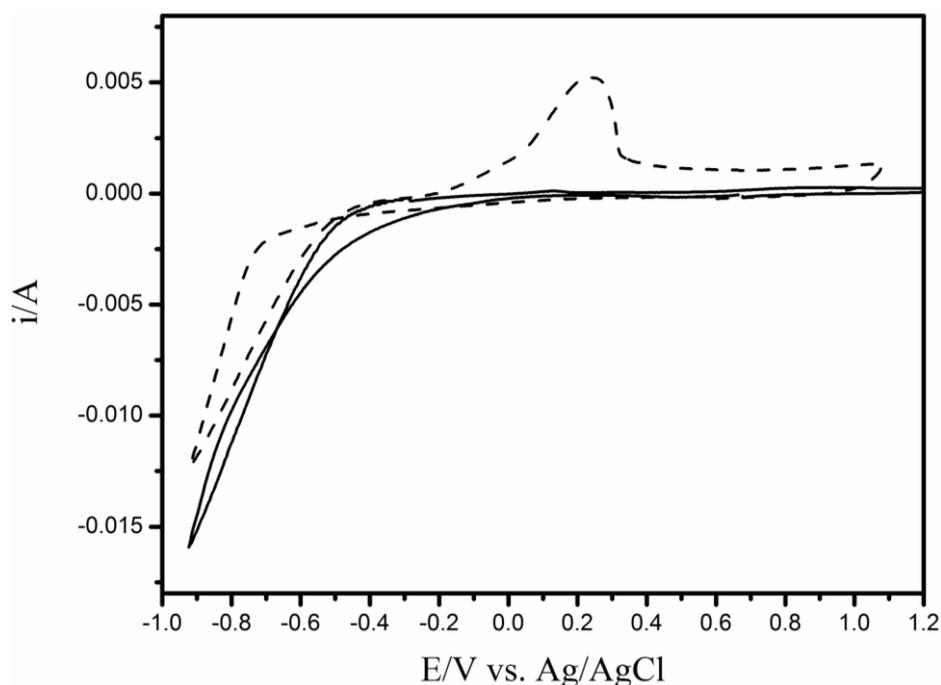


Figure III.4. Voltampérogrammes obtenus sur électrode de graphite activé dans 1,0 M H_2SO_4 + 64 mM NiSO_4 (ligne continue) et 1,0 M H_3BO_4 + 64 mM NiSO_4 (ligne discontinue)

Cependant, ce pic peut apparaître lorsque on impose à l'électrode, avant le tracé voltampérométrique représenté sur la figure III.5, une polarisation intensiostatique de -1,0 mA pendant 300 secondes. Ceci indique que la vitesse de dépôt est lente, ce qui favorise la déposition dispersée de particules de nickel sur le support en graphite à l'inverse de l'acide borique qui favorise un dépôt sous forme de couches de nickel. C'est la forme dispersée du dépôt de nickel qui correspond mieux lorsqu'on cherche à déposer un codépôt avec le platine.

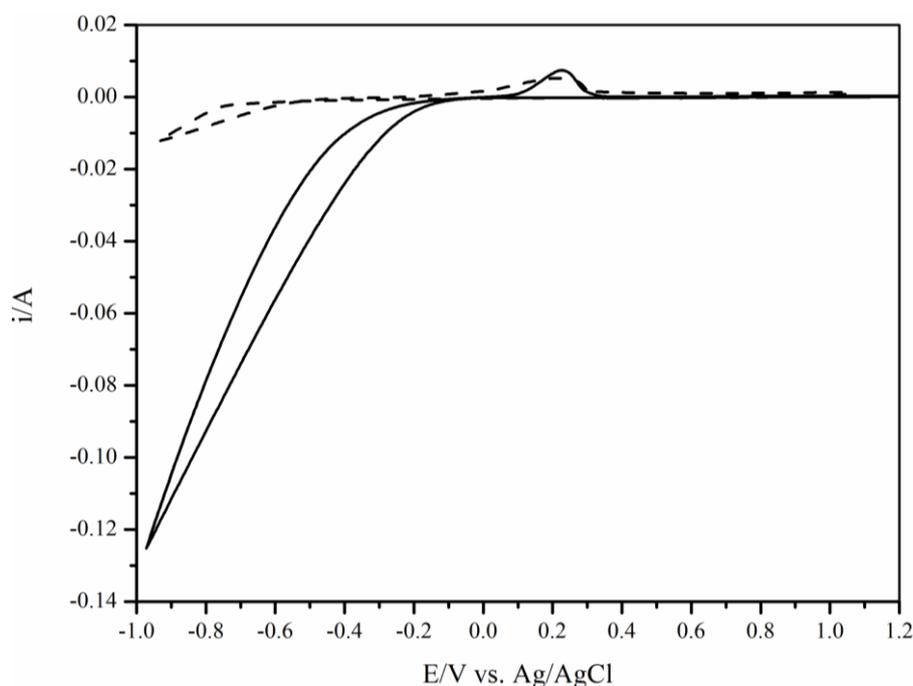


Figure III.5. Voltampérogrammes obtenus sur électrode de graphite activé dans 1,0 M H_2SO_4 + 64 mM NiSO_4 (ligne continue) et 1,0 M H_3BO_4 + 64 mM NiSO_4 (ligne discontinue) après polarisation

III.3. Etude de la co-réduction des ions de platine et de nickel dans l'acide sulfurique sur graphite activé

Nous présentons sur la figure III.6 les voltampérogrammes caractéristiques des électrodes de graphite activé dans le solvant pur ainsi que dans les solutions de platine, de nickel et du mélange platine-nickel. Afin de mieux distinguer les pics anodiques et cathodiques dans la zone de potentiel entre -0,2 et 1,0 V, nous avons présenté cette partie du voltampérogramme dans l'encart de la figure III.6. Nous observons sur le voltampérogramme relatif à la co-réduction du platine et du nickel que le courant varie linéairement à partir de -0,2 V, ce qui traduit un comportement ohmique de l'électrode. Ce phénomène est dû à la réduction massive de l'eau. Cette réduction est évidemment limitée par le transfert de charge. Le courant global comporte, en plus de la réaction principale de l'eau sur le platine, la réduction des ions d'hydrogène, des ions de nickel et la réduction des ions de platine sur le graphite activé. La formation simultanée du platine et de nickel peut modifier les vitesses de ces réactions.

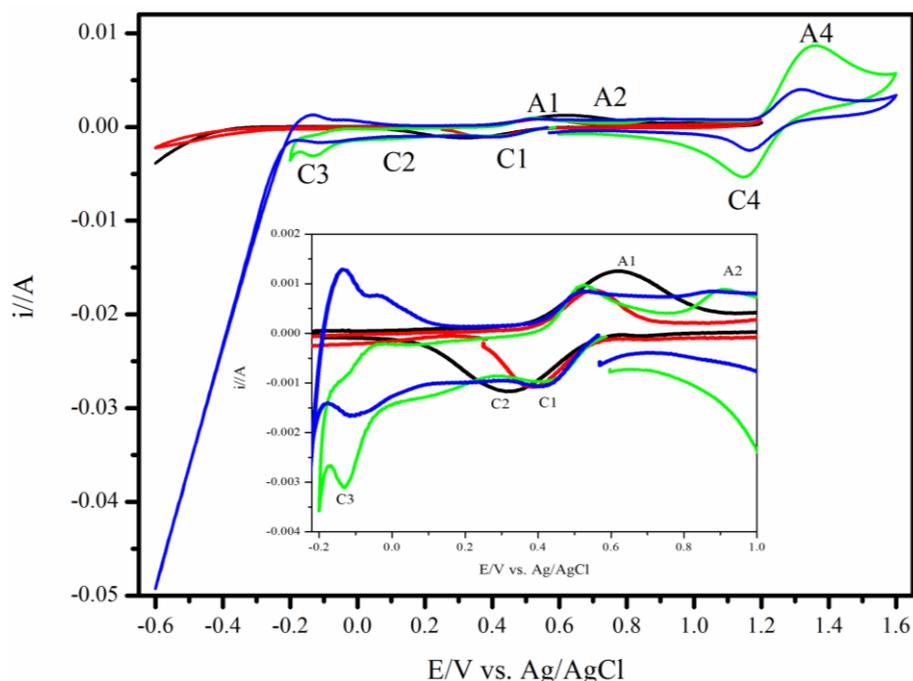


Figure III.6. Voltampéromogrammes obtenus sur des électrodes de graphite activé dans 1,0 M H_2SO_4 (rouge), 1,0 M H_2SO_4 + 128 mM NiSO_4 (noir), 1,0 M H_2SO_4 + 8,0 mM H_2PtCl_6 (vert), 1,0 M H_2SO_4 + 8,0 mM H_2PtCl_6 + 128 mM NiSO_4 (bleu), vitesse de balayage 50 mVs^{-1}

III.4. Elaboration électrolytique des dépôts de Pt/C, Ni/C et Pt-Ni/C et étude de leur comportement électrochimique dans le solvant pur

Afin d'obtenir des dépôts de platine, de nickel et de platine-nickel sur graphite, nous avons procédé à des polarisations potentiostatiques avec un potentiel de $-0,6 \text{ V}$ pendant 600 secondes dans des électrolytes contenant les sels d'hexachloroplatine (H_2PtCl_6) et/ou de sulfate de nickel (II) (NiSO_4). Après rinçage et séchage les dépôts obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique.

III.4.1 Etude en milieu acide

La figure III.7 représente les voltammogrammes des électrocatalyseurs Pt/C et Pt-Ni/C enregistrés en milieu acide (H_2SO_4 1,0 M), à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s^{-1} à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A titre de comparaison, nous présentons aussi le voltammogramme de platine massif dans les mêmes conditions, voir encart de la figure III.7. Les courbes de Pt/C et

Pt-Ni/C montrent clairement les caractéristiques du platine. On note la présence de la zone d'oxydation de platine, puis la réduction de ces oxydes, vers 0,55 V, et la zone hydrogène qui se situe entre -0,23 et 0,18 V, qui correspondent à l'adsorption (densités de courant négatives) et à la désorption (densités de courant positives) de l'hydrogène sur les faces des particules de platine [7-9].

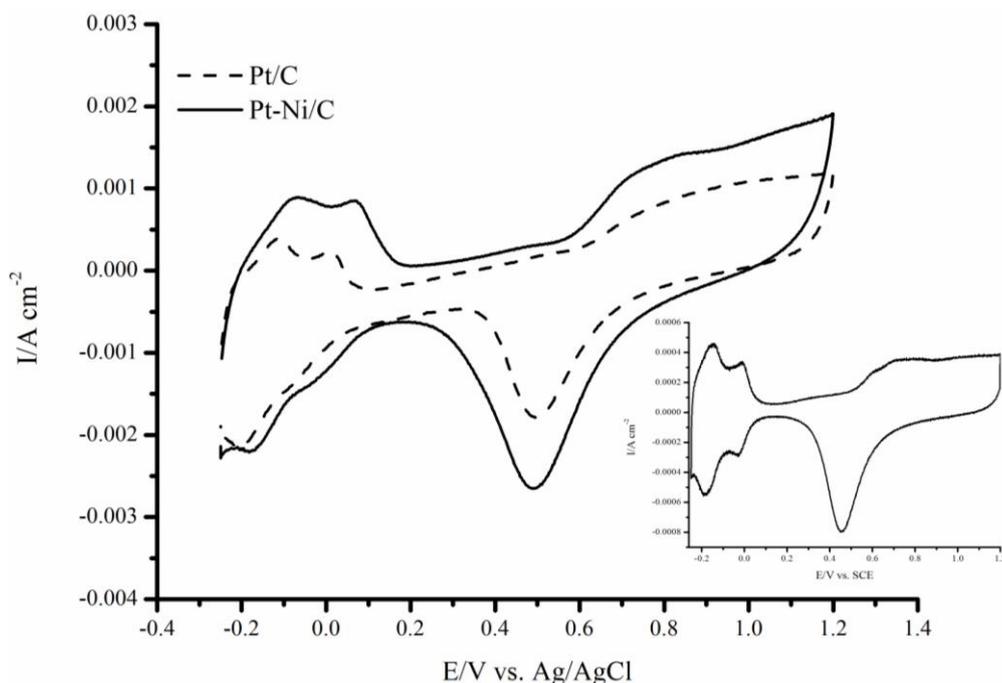


Figure III.7. Voltampérommes relatifs à l'électrooxydation du Pt/C (ligne continue) et Pt-Ni/C (ligne discontinue) dans 1,0 M H₂SO₄, vitesse de balayage 50 mV/s. L'encart représente un voltampéromme relatif à l'électrooxydation du platine massif dans le même électrolyte

La confirmation de la présence du nickel par caractérisation électrochimique en milieu acide est difficile. A ce stade et par manque de moyens de caractérisation physique tel que la diffraction aux rayons X (DRX), nous faisons référence au travail publié par Abderahim *et al.* [10], dans lequel ils ont élaboré dans les mêmes conditions des co-dépôts Pt-Ni et ont pu caractériser la présence du nickel par DRX. Néanmoins la caractérisation électrochimique des mêmes dépôts en milieu alcalin montre clairement la présence de nickel, voir section III.4.2.

III.4.2. Etude en milieu alcalin

Le voltampérogramme de la figure III.8 représente le comportement du dépôt de Pt/C dans un milieu alcalin (NaOH 1,0 M), à une vitesse de variation linéaire de potentiel de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. On observe clairement, dans le domaine du potentiel $[-0,92 \text{ à } -0,60] \text{ V}$, des pics associés au processus de l'adsorption/désorption de l'hydrogène. La zone qui apparaît à des potentiels supérieurs à $-0,50 \text{ V}$ est liée à un processus d'adsorption réversible de l'hydroxyde de platine (A5) et à la formation de l'oxyde de platine (A6), respectivement, suivi par une élévation du courant qui correspond au dégagement d'oxygène [11-14]. La réduction de l'oxyde de platine (C6) aura lieu lors du balayage retour vers les $0,13 \text{ mV}$. Ces constatations confirment la formation du platine métallique sur le graphite activé.

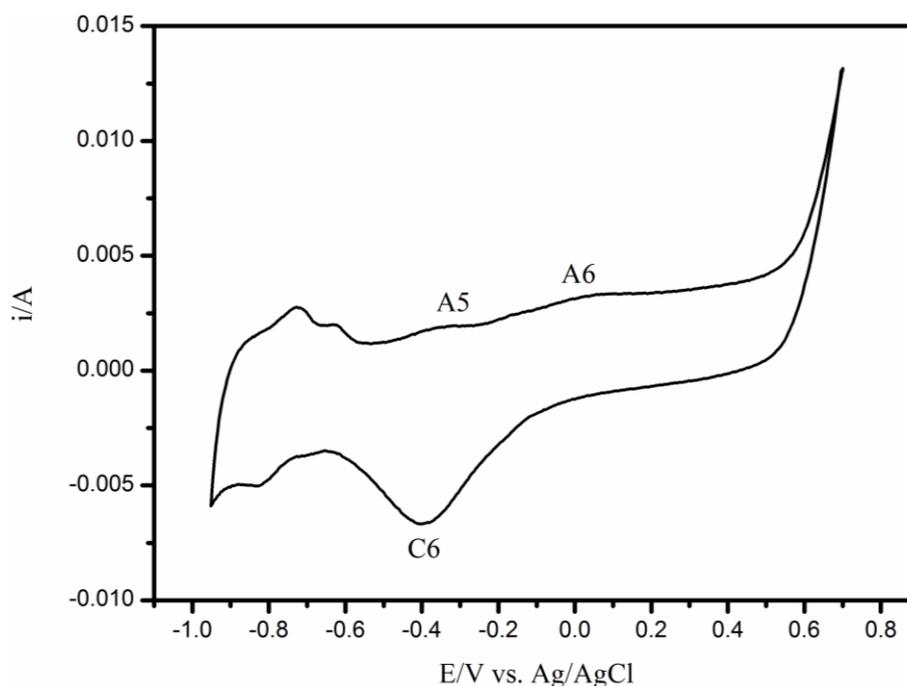


Figure III.8. Voltampérogramme obtenu sur électrode Pt/C dans 1,0 M NaOH, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}

Le suivi de l'oxydation anodique du Ni/C dans le NaOH 1,0 M est représenté sur la figure III.9a. Nous constatons l'existence d'un pic anodique à $0,61 \text{ V}$ correspondant à l'oxydation du $\text{Ni}(\text{OH})_2$, suivi d'une augmentation du courant à partir de $0,68 \text{ V}$ relative au dégagement

d'oxygène. Lors du balayage retour, on observe vers 0,30 V un pic cathodique correspondant au redépôt du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [10,15-18]. L'oxydoréduction du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ s'effectue selon la réaction suivante:

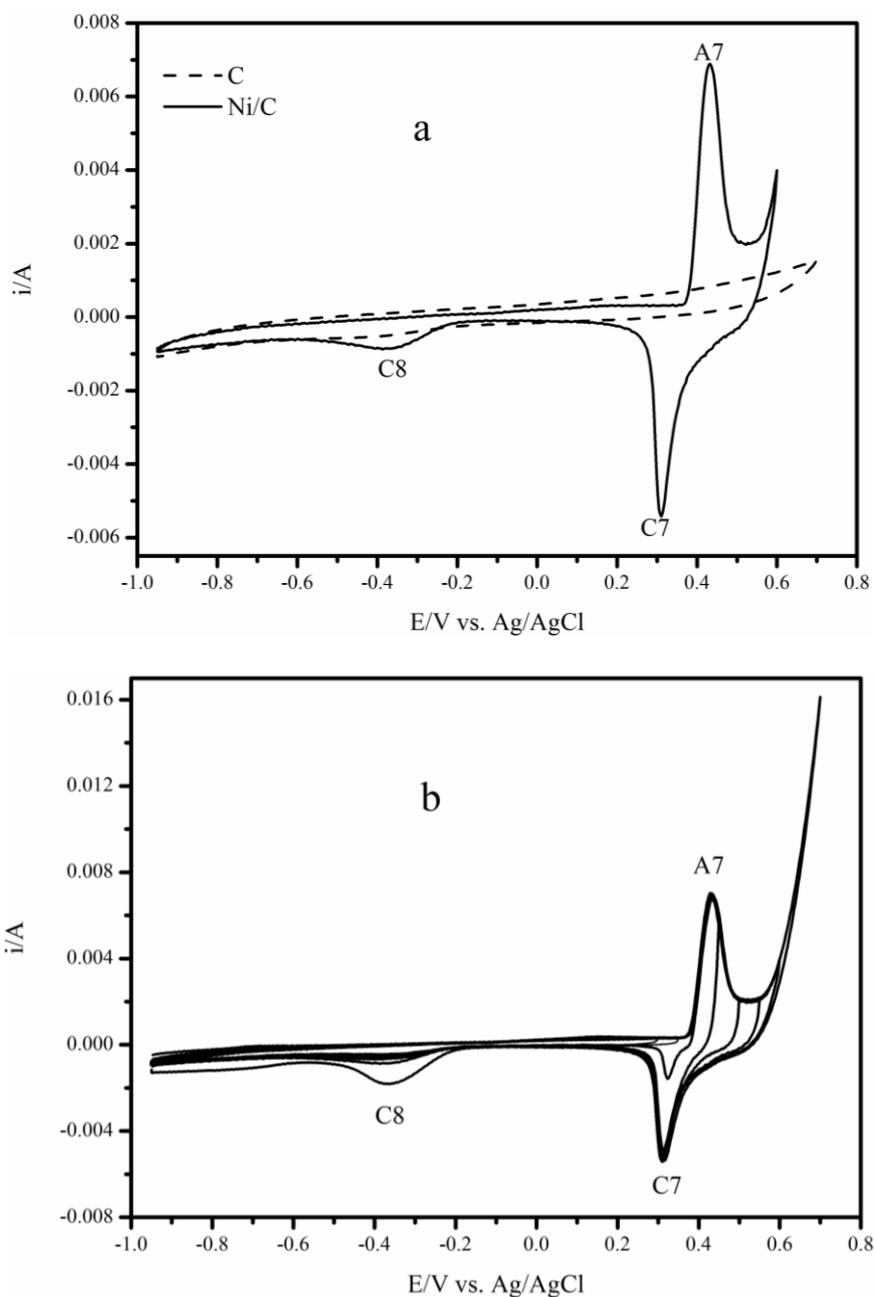
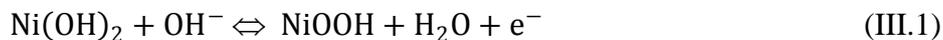


Figure III.9. (a) Voltampérométries relatives à l'électrooxydation du C et Ni/C dans 1,0 M NaOH, vitesse de balayage 50 mV/s. (b) voltampérométries relatives à l'électrooxydation du Ni/C dans 1,0 M NaOH, à différents potentiels d'inversion, vitesse de balayage 50 mVs⁻¹

Le pic cathodique (C8) à $-0,38$ V correspond probablement à la réduction des espèces d'oxydes de nickel comme la montre la figure III.9b. La formation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ indique clairement la déposition du nickel métallique par polarisation cathodique et sa conversion en hydroxyde par réaction avec l'hydroxyde de sodium.

Le comportement du co-dépôt Pt-Ni/C dans un milieu alcalin ($1,0$ M NaOH) est présenté sur la figure III.10. Le voltamperogramme montre les traits relatifs au platine et au nickel. Les pics (A5) et (A6) correspondent à la formation d'une monocouche d'hydroxyde de platine avec formation d'oxyde de platine alors que le pic (C6) est relié à la réduction de l'oxyde de platine formé. Les deux pics (A7) et (C7) sont relatifs à l'oxydoréduction du couple hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /oxy-hydroxyde de nickel (NiOOH) [10]. Ces constatations confirment bien la nature du co-dépôt obtenu ; en l'occurrence platine-nickel.

L'augmentation du courant de pic cathodique lié à la réduction de l'oxyde de platine (C6) en fonction du potentiel d'inversion anodique, figure III.10b, indique que la formation de l'oxyde de platine se poursuit pendant tout le balayage anodique, même après la formation du NiOOH . Nous pouvons aussi remarquer que les courants des pics liés à la réduction de protons ne sont pas affectés par la variation de la limite du potentiel positif. Ceci indique que l'ensemble de l'oxyde de platine est complètement réduit au cours du balayage retour cathodique.

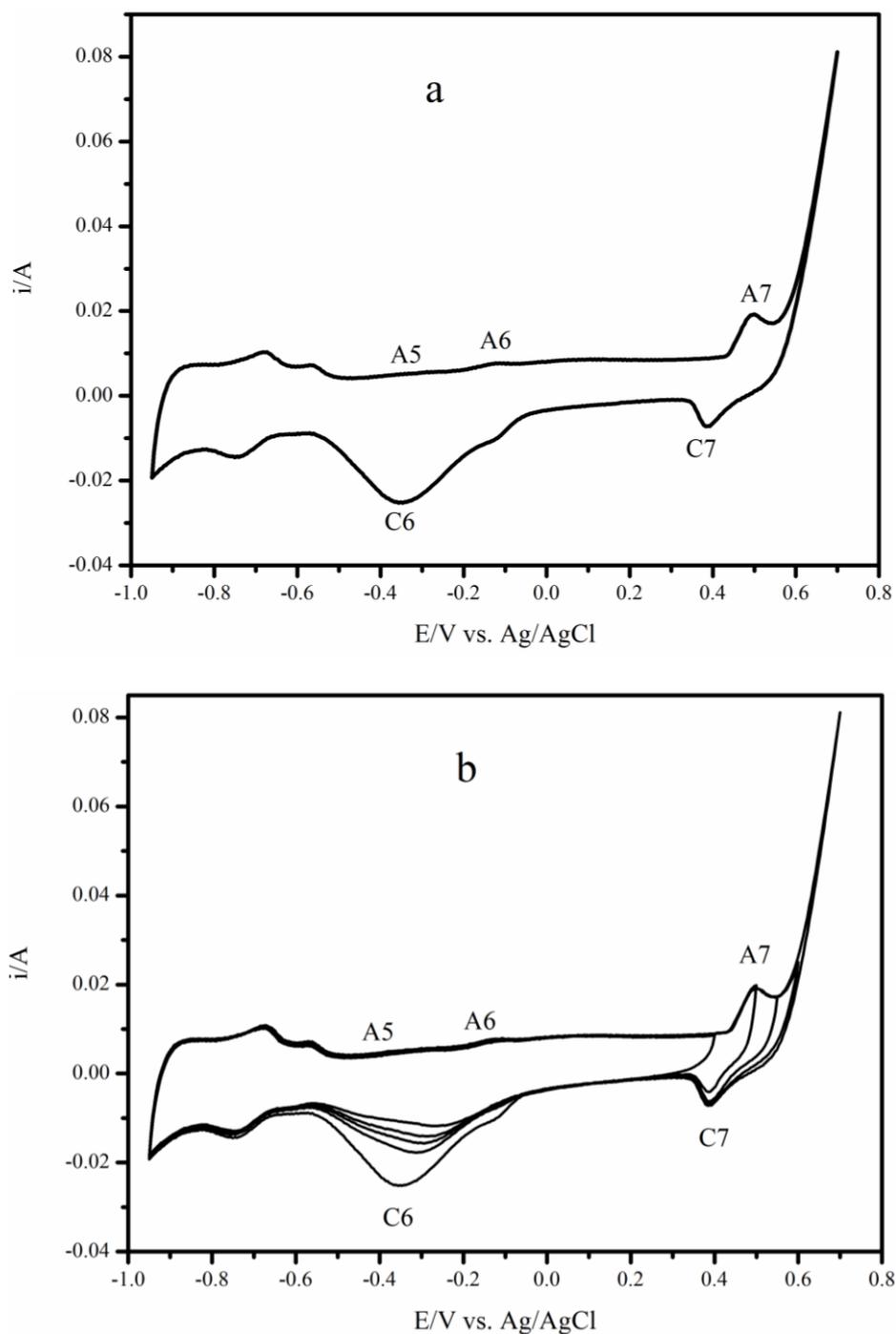


Figure III.10 (a) Voltampérogramme obtenu sur électrode de Pt-Ni/C dans 1,0 M NaOH, vitesse de balayage 50 mV/s. (b) Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du Pt-Ni/C dans 1,0 M NaOH, à différents potentiels d'inversion, vitesse de balayage 50 mVs⁻¹

Par ailleurs, l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique des espèces hydroxy et oxy-hydroxy- de Ni sur Pt-Ni/C qui correspondent à A7 et C7 à été étudiée en faisant varier la vitesse de balayage, figure III.11a.

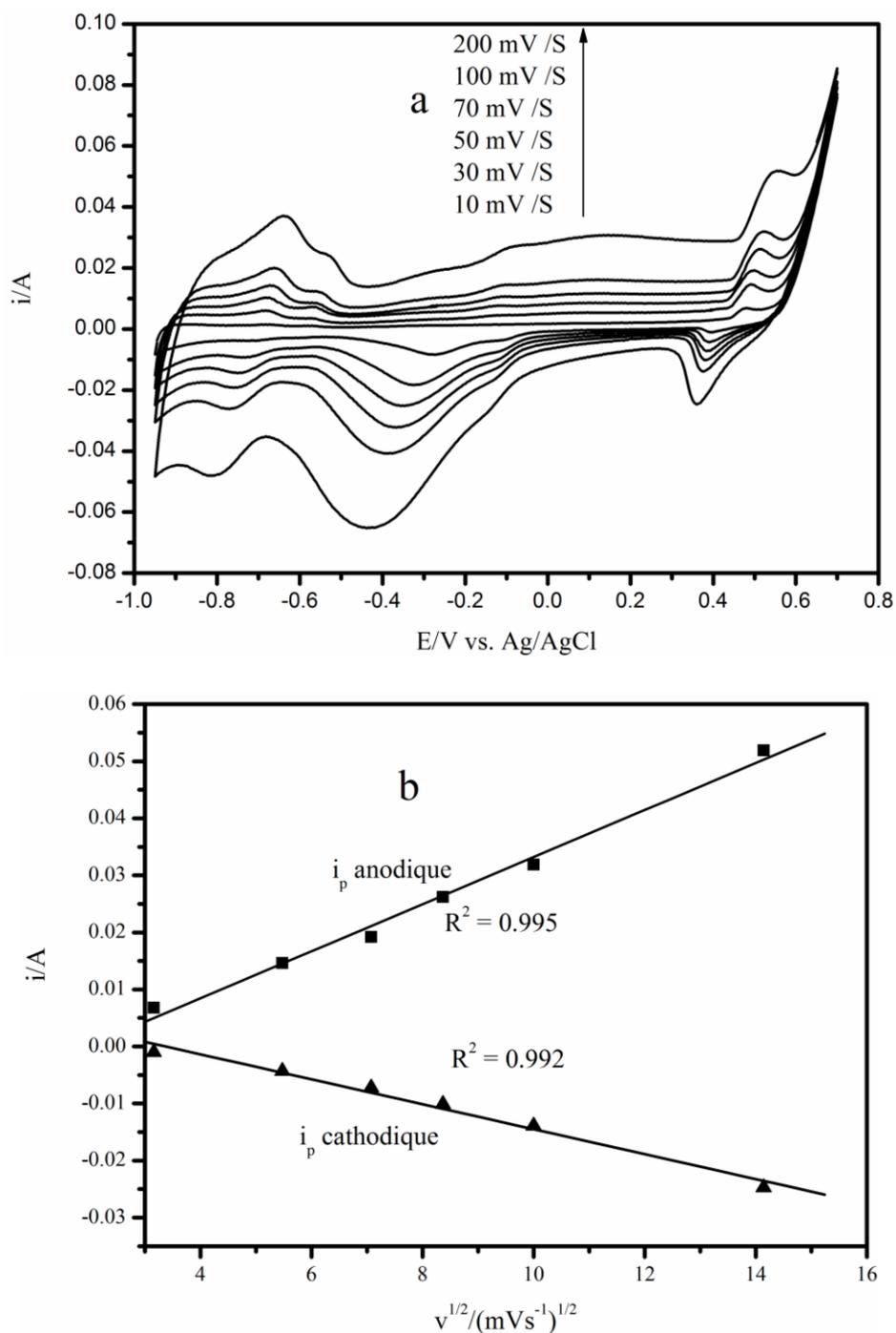


Figure III.11. (a) Voltampérogrammes obtenus sur électrode de Pt-Ni/C dans 1,0 M NaOH, à plusieurs vitesses de balayage. (b) Dépendance des pics de nickel en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

Les courants des pics anodique et cathodique sont linéairement dépendant de la racine carrée de la vitesse de balayage dans tout l'intervalle de la vitesse de balayage étudié, figure III.11b.

Cela signifie que le transport de matière lors de la transformation $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ est contrôlé par diffusion.

III.5. Conclusion

L'objectif de cette étude est l'obtention d'un electrocatalyseur Pt-Ni/C supporté sur le graphite activé. Afin d'y parvenir, nous avons électrodéposé le platine et le nickel seuls et leur co-dépôt platine-nickel sur des électrodes en graphite activé par une polarisation potentiostatique.

L'étude électrochimique des électrolytes de l'acide hexachloroplatinique et du sulfate de nickel nous a permis d'identifier les potentiels d'oxydoréduction du platine, du nickel et du platine-nickel. Les mécanismes de réduction des espèces de platine et de nickel ont été explorés. Celui du platine s'est avéré avoir lieu selon trois étapes successives avec une réaction de dismutation simultanée au début du processus. La réduction des ions nickel est limitée par la décharge des ions hydrogène.

Les comportements voltampérométriques des dépôts obtenus nous ont permis de confirmer la nature des éléments constituant les electrocatalyseurs; en l'occurrence le platine, le nickel et le platine-nickel.

III.6. Références bibliographique du chapitre III

- [1] Georgolios N, Jannakoudakis D, Karabinas P (1989) Pt electrodeposition on PAN-based carbon fibres. *J Electroanal Chem* 264: 235–245.
- [2] Hill AC, Patterson RE, Sefton JP, Columbia MR (1999) Effect of Pb(II) on the morphology of platinum electrodeposited on highly oriented pyrolytic graphite. *Langmuir* 15: 4005–4010.
- [3] Lu G, Zangari G (2005) Electrodeposition of platinum on highly oriented pyrolytic graphite. Part I: electrochemical characterization. *J Phys Chem B* 109: 7998–8007.

- [4] Zubimendi JL, Vazquez L, Ocon P, Vara JM, Triaca WE, Salvarezza RC, Arvia AJ (1993) Early stages of platinum electrodeposition on highly oriented pyrolytic graphite: scanning tunneling microscopy imaging and reaction pathway *J Phys Chem* 97: 5095–5102.
- [5] Jovanovic VM, Terzic S, Tripkovic AV, Popovic KD, Lovic JD (2004) The effect of electrochemically treated glassy carbon on the activity of supported Pt catalyst in methanol oxidation. *Electrochem Commun* 6: 1254–1258.
- [6] Mimani T, Mayanna SM, Munichandraiah N (1993) Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a watts bath: a cyclic voltammetric study. *J Appl Electrochem* 23: 339–345.
- [7] Jovanovic VM, Terzic S, Tripkovic AV, Popovic KD, Lovic JD (2004) The effect of electrochemically treated glassy carbon on the activity of supported Pt catalyst in methanol oxidation. *Electrochem Commun* 6: 1254–1258.
- [8] Mathiyarasu J, Remona AM, Mani A, Phani KLN, Yegnaraman V (2004) Exploration of electrodeposited platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation in 0.5 M H₂SO₄: Pt-Ni system. *J Solid State Electr* 8: 968–975.
- [9] Zhao Y, E Y, Fan L, Qiu Y, Yang S (2007) A new route for the electrodeposition of platinum–nickel alloy nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes. *Electrochim Acta* 52: 5873–5878.
- [10] Abdel Rahim MA, Hassan HB, Abdel Hameed RM (2007) Graphite electrodes modified with platinum-nickel nano-particles for methanol oxidation. *Fuel cells* 7: 298–305.
- [11] Xu C, Shen PK, Liu Y (2007) Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. *J Power Sources* 164: 527–531.
- [12] Wang X, Hu C, Xiong Y, Liu H, Du G, He X (2011) Carbon-nanosphere-supported Pt nanoparticles for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline media. *J Power Sources* 196: 1904–1908.
- [13] Jiang Z, Jiang Z J, Meng Y (2011) High catalytic performance of Pt nanoparticles on plasma treated carbon nanotubes for electrooxidation of ethanol in a basic solution. *Appl Surf Sci* 257: 2923–2928.
- [14] Wang H, Jusys Z, Behm RJ (2004) Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: reaction kinetics and product yields. *J Phys Chem B* 108: 19413–19424.
- [15] Seghioer A, Chevalet J, Barhoun A, Lantelme F (1998) Electrochemical oxidation on nickel in alkaline solution: a voltammetric study and modeling. *J Electroanal Chem* 442: 113–123.

- [16] El-Shafei AA (1999) Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide: glassy carbon modified electrode in alkaline medium. *J Electroanal Chem* 471: 89-95.
- [17] Abdel Rahim MA, Abdel Hameed RM, Khalil MW (2004) Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *J Power Sources* 134: 160-169.
- [18] Berchmans S, Gomathi H, Prabhakara Rao G (1995) Electrooxidation of alcohols and sugars catalysed on a nickel oxide modified glassy carbon electrode. *J Electroanal Chem.* 394: 267-270.

CHAPITRE IV

ELECTROOXYDATION DES ALCOOLS DE C1 A C3 SUR Pt/C ET Pt-Ni/C EN MILIEU ACIDE

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences menées en milieu acide avec les électrocatalyseurs Pt/C et Pt-Ni/C. L'électrocatalyseur Ni/C n'a pas été utilisé en raison de l'impossibilité de formation d'hydroxyde de nickel en milieu acide. L'électrooxydation du méthanol, éthanol et 2-propanol est d'abord illustrée. Ensuite l'influence de différents paramètres sur l'électrooxydation a été examinée. Enfin, l'étude relative à la stabilité des électrocatalyseurs a été menée.

IV.1. Electrooxydation du méthanol sur Pt/C et Pt-Ni/C

Le suivi de l'électrooxydation du méthanol sur Pt/C et Pt-Ni/C par voltampérométrie cyclique est présenté sur la figure IV.1. Sur les deux électrocatalyseurs, les voltampérogrammes obtenus sont caractérisés par deux pics d'oxydation ; un premier pic (1) lors du balayage aller, et un deuxième pic (R) lors du balayage retour.

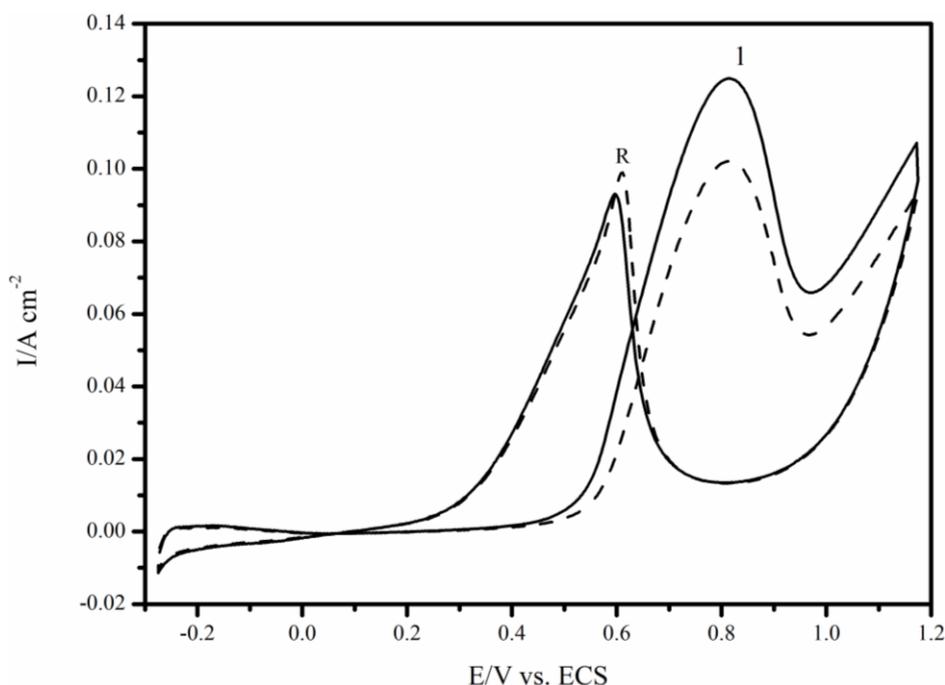


Figure IV.1. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du méthanol sur Pt/C (ligne discontinue), Pt-Ni/C (ligne pleine) obtenus dans 1,0 M H₂SO₄, vitesse de balayage 50 mVs⁻¹

Comme on peut le constater, lors du balayage aller de -0,27 à 1,17 V, le méthanol commence à être électrooxydé sur le Pt/C dès 0,47 V (ligne discontinue). En se référant à la figure III.7, on voit que le début de l'oxydation du méthanol se produit dans la zone de double couche électrochimique. De plus, le courant provenant de l'oxydation croît pour atteindre un maximum vers 0,76 V. Au-delà de ce potentiel, la présence d'oxydes de Pt et de monoxyde de carbone (intermédiaire de la réaction d'oxydation) fait chuter la densité de courant d'oxydation. Lors du balayage retour l'électrooxydation des espèces carbonée essentiellement le CO (formé lors du balayage aller) débute lorsque les oxydes de Pt commencent à être

réduits. Ainsi, à partir de $\sim 0,80$ V, le courant d'oxydation augmente abruptement pour atteindre un maximum à $0,6$ V, puis diminue par la suite jusqu'au début de la zone d'adsorption des protons sur le Pt à $0,15$ V.

L'électrooxydation du méthanol sur Pt-Ni/C (ligne continue, figure IV.1) montre que l'allure générale du voltampérogramme reste pratiquement inchangée, ce qui indique que le mécanisme global de l'oxydation est celui décrit pour le Pt/C. La différence essentielle entre les courbes relevées sur Pt/C et sur Pt-Ni/C réside dans le fait que la densité de courant du pic (1) est beaucoup plus importante, ce qui montre un effet synergétique lié à la présence du nickel. On notera aussi que la densité de courant du pic retour (R) enregistré avec le Pt-Ni/C est faible par rapport à celle obtenue avec le Pt/C. Ceci est probablement dû à l'effet accélérateur de l'oxydation de l'eau lors du balayage aller favorisant le départ du monoxyde de carbone. D'autre part le rapport entre la densité de courant du premier pic anodique (I_1) et la densité de courant du pic retour (I_R) est utilisé pour évaluer le degré de conversion de l'alcool en CO_2 [1,2]. Un rapport élevé I_1/I_R indique une élimination plus efficace des espèces d'empoisonnement sur la surface des électrocatalyseurs. Dans nos expériences, les rapports calculés sont $1,35$ pour l'électrode Pt-Ni/C et $1,04$ pour l'électrode Pt/C. Ces constatations ont également été observées par Wang *et al.* [3] et Habibi *et al.* [4] sur des électrocatalyseurs Pt-Ni supportés sur des substrats de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) et de carbone céramique (CCE), respectivement. Ceci confirme l'effet accélérateur dû à la contribution du nickel dans l'électrocatalyseur préparé.

IV.2. Electrooxydation de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt/C et Pt-Ni/C

Les activités électrocatalytiques du Pt-Ni/C ont été testées également pour l'oxydation anodique de l'éthanol et du 2-propanol, susceptibles d'être utilisés pour remplacer le méthanol

dans les piles à combustible à alcool direct. Les résultats obtenus seront toujours comparés à ceux obtenus pour le Pt/C, servant de référence.

Les voltampérogrammes relatifs à l'oxydation anodique de l'éthanol et du 2-propanol dans le H_2SO_4 sur les électrodes de Pt/C et de Pt-Ni/C sont montrés sur la figure IV.2. Nous pouvons observer que la transformation des deux alcools est caractérisée par trois pics d'oxydation, deux pics apparaissent lors du balayage aller, pics (1) et (2), tandis que le troisième pic R est enregistré lors du balayage retour. L'évolution du courant montre que le co-dépôt Pt-Ni/C accélère la réaction d'oxydation dans tout le domaine de potentiel exploré.

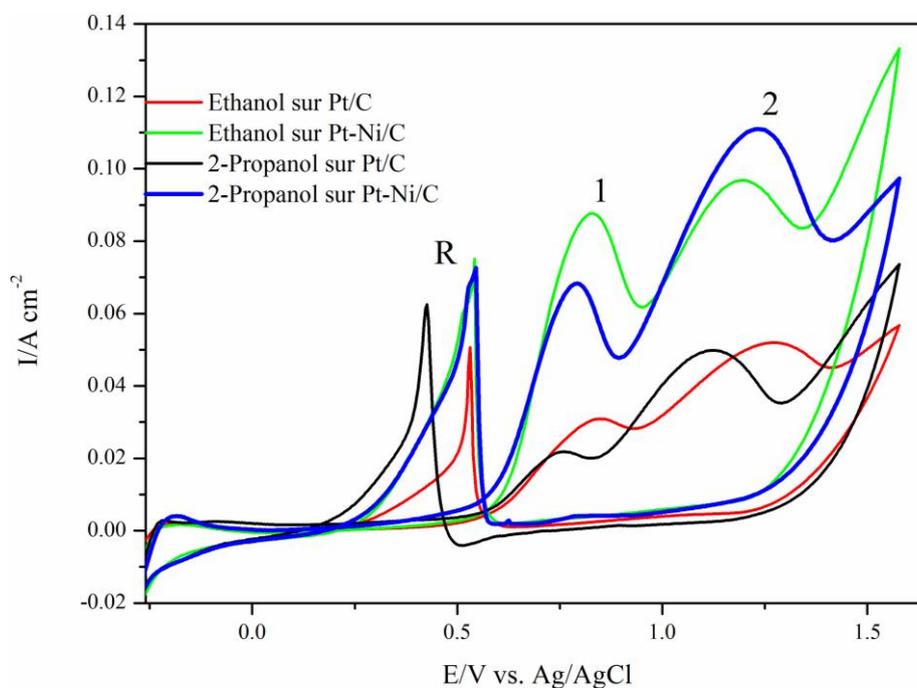


Figure IV.2. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt/C et Pt-Ni/C obtenus dans 1,0 M H_2SO_4 , vitesse de balayage 50 mVs^{-1}

Les travaux de la littérature effectués sur platine et platine-ruthénium [5-11], attribuent au pic (1) l'oxydation des alcools, alors que le pic (2) est associé à l'oxydation des intermédiaires. Il s'agit du CO_2 , de l'acide acétique et de l'acétaldéhyde dans le cas de l'éthanol, et de l'acétone dans le cas du 2-propanol. Le pic (R) est attribué à l'élimination des espèces carbonées

partiellement oxydées (le CO pour l'éthanol et l'acétone pour le 2-propanol) formées au cours du balayage aller. La nature des composés intermédiaires a été identifiée par HPLC et spectroscopie infrarouge [12,13].

Selon la figure IV.2 nous remarquons aussi que la densité de courant des pics d'électrooxydation anodique sur Pt-Ni/C est nettement supérieure à celle obtenue sur Pt/C (1,5 fois dans le cas de l'éthanol et 1,7 fois dans le cas du 2-propanol).

Les valeurs calculées des rapports I_1/I_R sur Pt-Ni/C et Pt/C sont égales à 1,08 et 0,71, respectivement dans le cas de l'éthanol ; et 1,0 et 0,6 dans le cas du 2-propanol. Le rapport élevé sur le Pt-Ni/C indique que la plupart des espèces intermédiaires carbonées ont été oxydées en CO₂ dans le balayage aller, ce qui suggère le rôle positif du Ni conduisant à moins d'empoisonnement que dans le cas du Pt seul au cours de l'électrooxydation de l'éthanol ou du 2-propanol. Récemment Habibi *et al.* [14] ont étudié l'oxydation anodique de l'éthanol et du 2-propanol sur des codépôts de Pt-Ni supportés sur des substrats en carbone céramique (CCE). Ils ont également trouvé que l'effet électrocatalytique du Pt-Ni/CCE est meilleur que celui du Pt/CCE. Ces résultats confirment l'effet bénéfique de l'addition du Ni dans l'électrocatalyseur de Pt pour l'électrooxydation de l'éthanol et du 2-propanol.

IV.3. Paramètres influençant l'électrooxydation de l'éthanol et du 2-propanol sur le Pt-Ni/C

Afin de mieux caractériser les mécanismes d'oxydoréduction de l'électrooxydation de l'éthanol et du 2-propanol, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur les courbes voltampérométriques. Ceci étant, nous avons limité cette étude à l'électrocatalyseur Pt-Ni/C, vu que l'investigation sur platine ait été détaillée dans la littérature sauf dans le cas de l'examen de l'effet de la température où l'étude a été effectuée sur Pt/C et Pt-Ni/C.

IV.3.1. Influence de la variation du potentiel d'inversion anodique

La figure IV.3 illustre l'influence de la variation du potentiel d'inversion anodique sur l'évolution des voltampérogrammes pour les deux alcools (éthanol, 2-propanol) sur l'électrocatalyseur Pt-Ni/C.

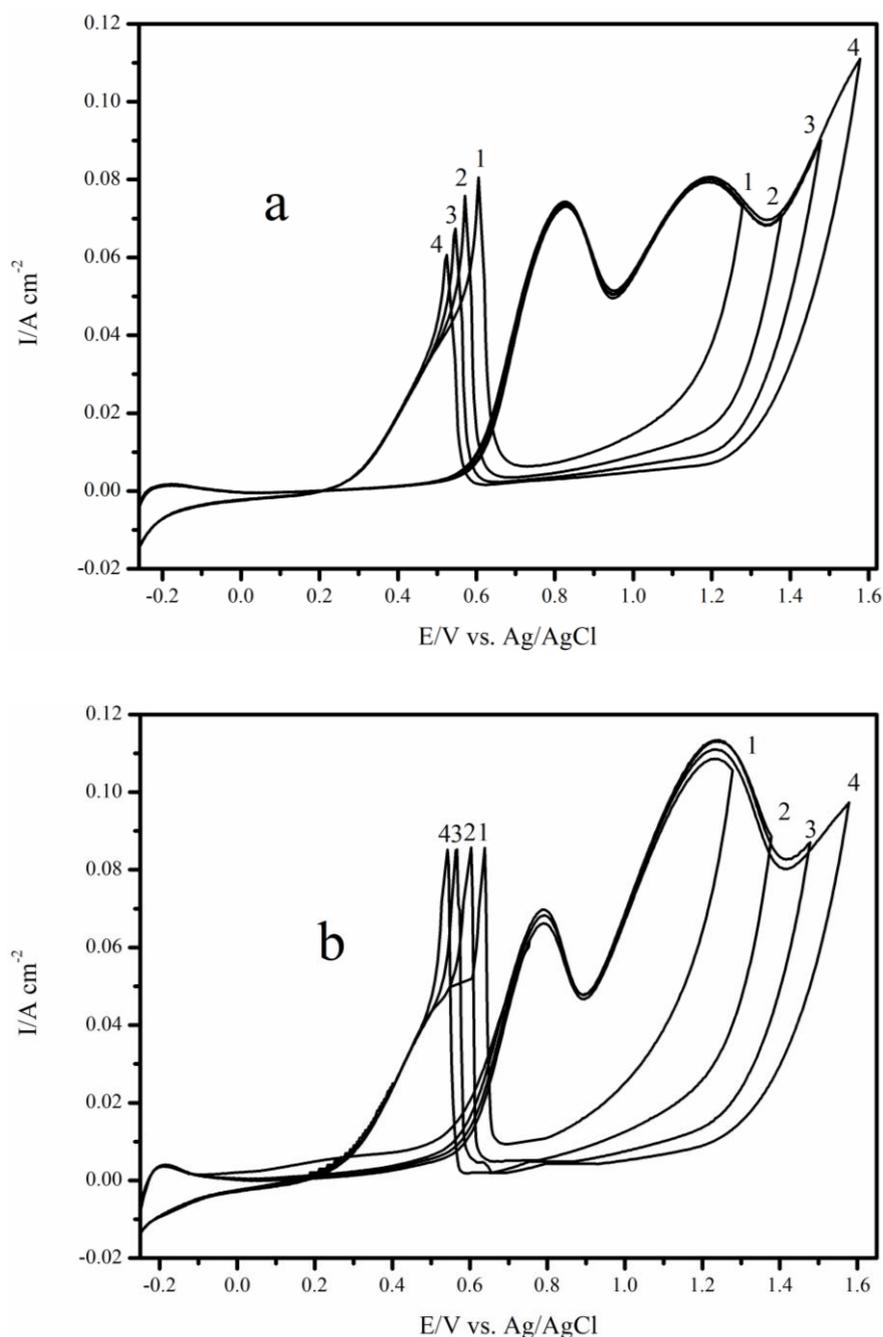


Figure IV.3. Influence du potentiel d'inversion anodique sur les voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation sur Pt-Ni/C de l'éthanol (a) et du 2-propanol (b) obtenus dans 1,0 M H₂SO₄, vitesse de balayage 50 mVs⁻¹

Nous observons dans le cas de l'éthanol, figure IV.3a, que l'augmentation régulière de la limite des potentiels anodiques entraîne une diminution dans la densité du pic retour pic (R) indiquant la diminution du CO adsorbés. Ce comportement a été également observé sur le Pt-Ru [11]. Ceci est attribué à la présence d'espèces oxygénées formées sur les sites de Ni provenant de l'oxydation de l'eau à bas potentiel lors du balayage aller par rapport au platine, permettant l'oxydation du CO en CO₂ à bas potentiel selon un mécanisme bifonctionnel.

Dans le cas du 2-propanol, figure IV.3b, on ne retrouve pas le même comportement rencontré lors de la variation du potentiel d'inversion anodique sur l'éthanol, ce qui est dû à l'absence du CO comme intermédiaire à oxyder, comme il a été observé par Gojković sur le platine [8].

IV.3.2. Effet de la vitesse de balayage

Sur les figures IV.4a et IV.4b sont représentées les voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol et du 2-propanol respectivement pour différentes vitesses de balayage allant de 10 à 600 mVs⁻¹.

La variation de la densité de courant du pic (1) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Encart des figures IV.4a et IV.4b) est linéaire, ce qui suggère que l'oxydation électrocatalytique des alcools sur le Pt-Ni/C est contrôlée par un processus de diffusion. De plus, le potentiel du pic (1) se déplace vers des valeurs anodiques avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ce phénomène indique l'irréversibilité du transfert de charge à la surface de l'électrode. La superposition des voltampérogrammes aux potentiels de début de l'oxydation des alcools indique une limitation de la cinétique par un régime de transfert de charge.

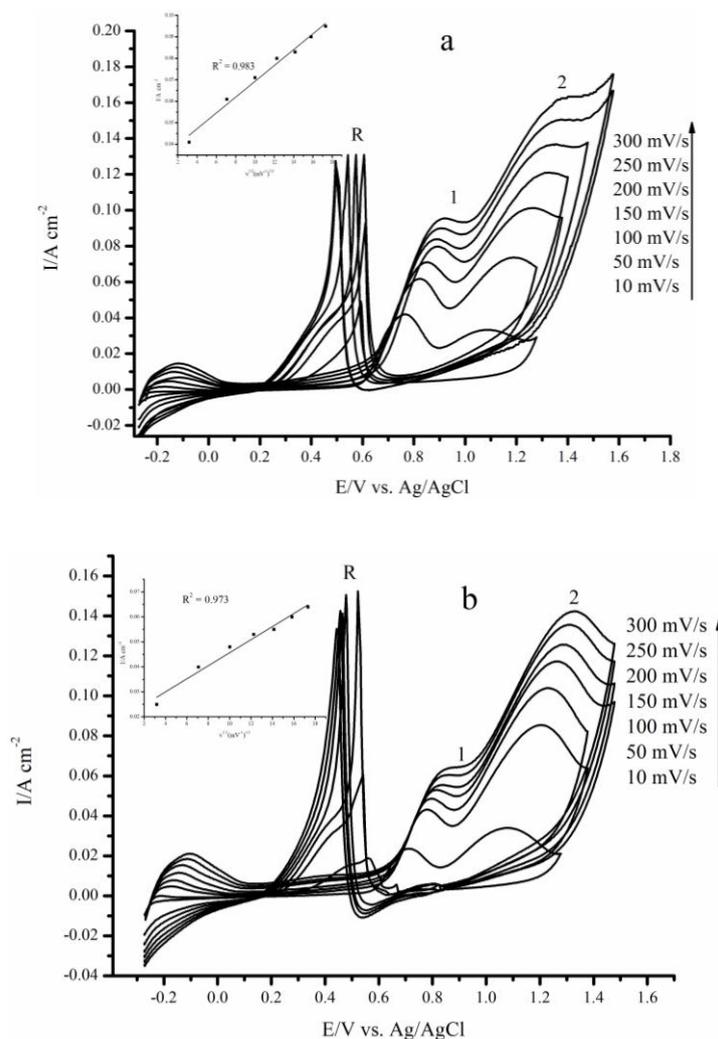


Figure IV.4. Influence de la vitesse de balayage sur les voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol (a) et du 2-propanol (b) sur Pt-Ni/C. L'encart représente la dépendance de la densité de courant du pic (1) avec la racine carrée de la vitesse de balayage.

IV.3.3. Effet de la température

L'effet de la température sur l'allure des voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol et du 2-propanol sur le Pt/C et Pt-Ni/C est illustré dans les figures IV.5a et IV.5b, respectivement. Nous pouvons observer que la densité de courant des pics (1) et (2) (pics d'oxydation) augmente avec la température. Ceci est prévisible due à l'apport de la température sur la cinétique réactionnelle. L'augmentation du courant sur Pt/C est quasi identique sur les deux alcools. Cependant, la comparaison entre les voltampérogrammes

enregistrés avec les deux alcools sur Pt-Ni/C montre une différence significative de l'effet de la température sur l'oxydation des deux alcools en termes de dépendance des pics (1) et (2) vis-à-vis de la température. Pour l'éthanol, l'augmentation du pic (1) est supérieure à celle du pic (2). Ceci peut être attribué à l'augmentation dans la conversion de l'éthanol en CO_2 , ce qui réduit la quantité de CO à oxyder lors du pic (2). Dans le cas du 2-propanol, l'oxydation ne conduit pas à la formation du CO. Par contre la quantité des intermédiaires régénérées augmente provoquant l'élévation du courant du pic (2).

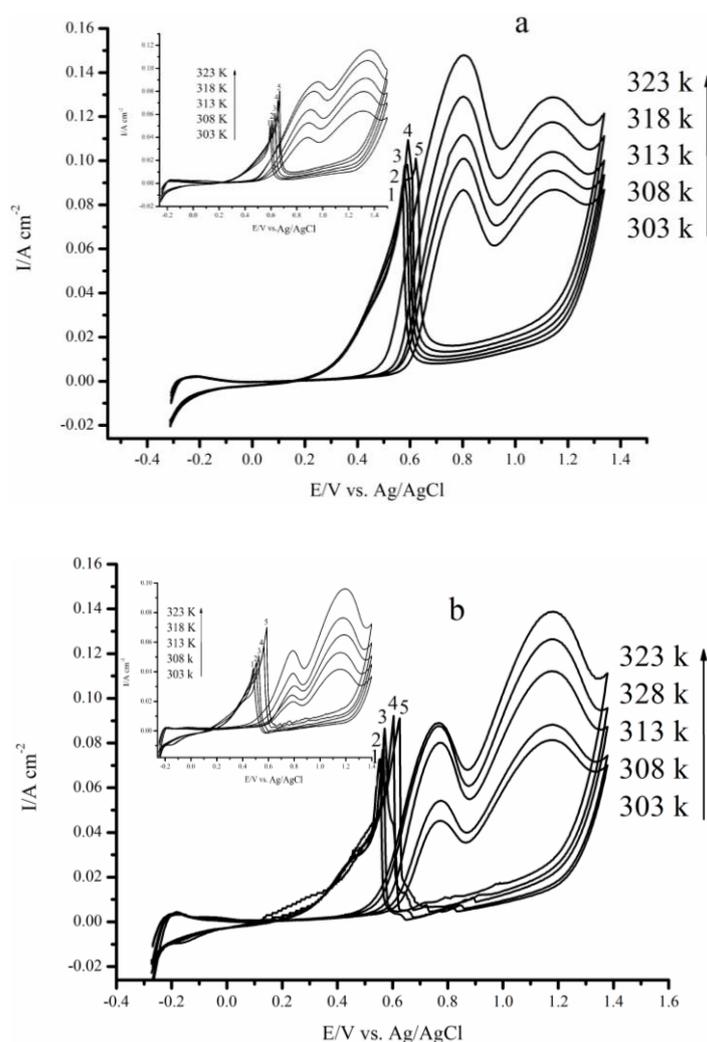


Figure IV.5. Voltampérométries relatives à l'électrooxydation de l'éthanol (a) et du 2-propanol (b) sur le Pt-Ni/C obtenus à différentes températures, vitesse de balayage 50 mVs^{-1} . Les encarts montrent l'électrooxydation de l'éthanol (a) et du 2-propanol (b) à différentes températures sur le Pt/C, vitesse de balayage 50 mVs^{-1} .

Les calculs des rapports des courants des pics I_1/I_R rendent compte de l'effet de la température. En effet l'augmentation de la température conduit toujours à des valeurs supérieures synonymes d'une augmentation de la cinétique des réactions. Les rapports élevés obtenus sur Pt-Ni/C par rapport à celles sur Pt/C montrent l'effet synergétique du nickel, comme indiqué sur la figure IV.6.

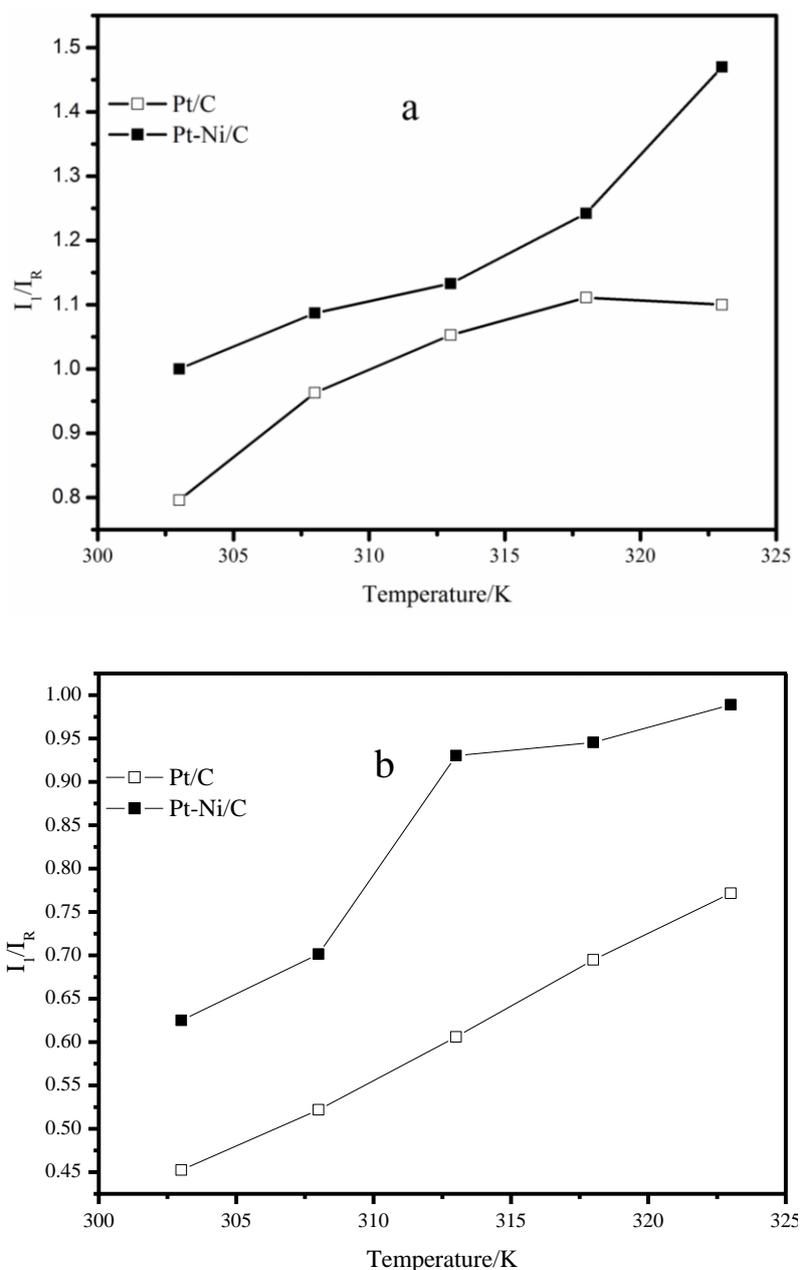


Figure IV.6. Variations de I_1/I_R avec la température pour l'électrooxydation de l'éthanol (a) et du 2-propanol (b) sur Pt/C et Pt-Ni/C obtenues à partir de la figure. IV.5

Les courbes d'Arrhenius pour différents potentiels ont été établies en augmentant la température, figure IV.7. Une relation quasi linéaire entre $\text{Log } I_1$ et $1/T$ est maintenue dans tous les cas, ce qui indique qu'à chaque potentiel le mécanisme de réaction est similaire.

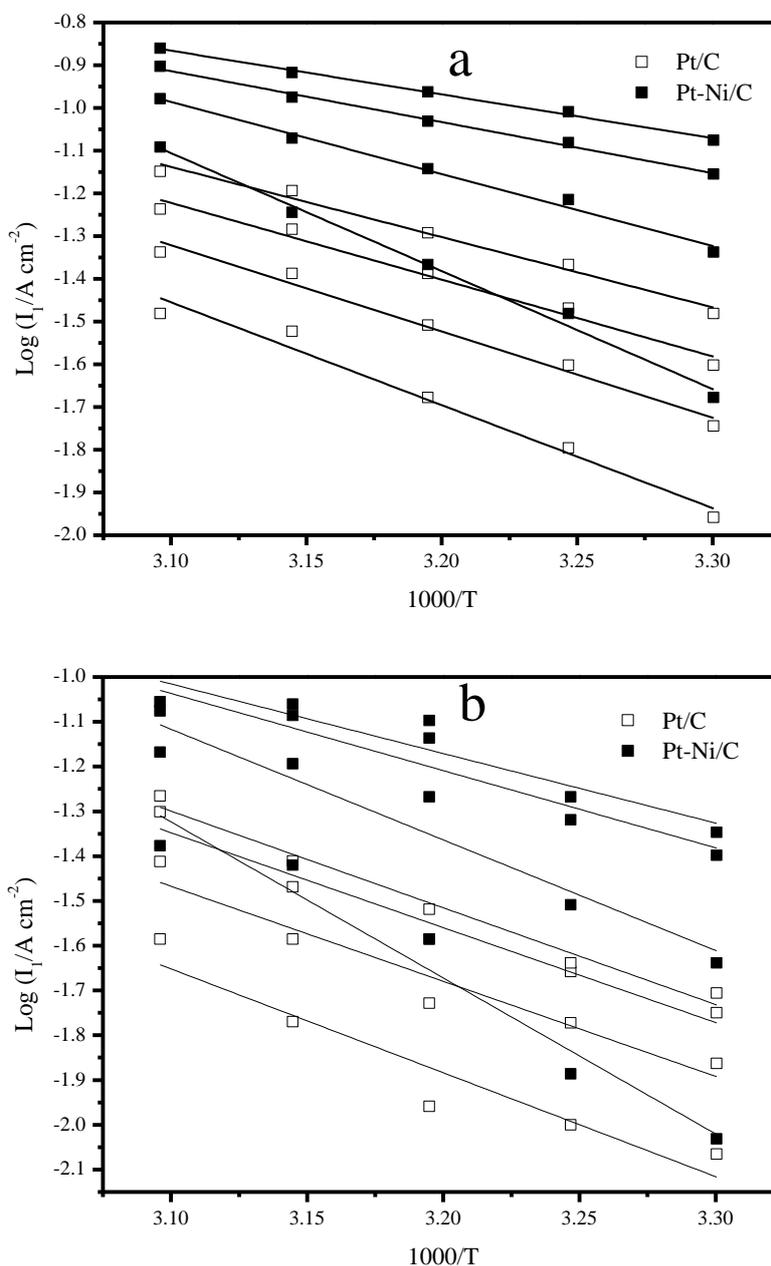


Figure IV.7. Courbes d'Arrhenius pour l'électrooxydation de l'éthanol (a) et du 2-propanol (b) à différents potentiels : $E_1 = 0,63 \text{ V}$, $E_2 = 0,67 \text{ V}$, $E_3 = 0,72 \text{ V}$, $E = 0,78 \text{ V}$

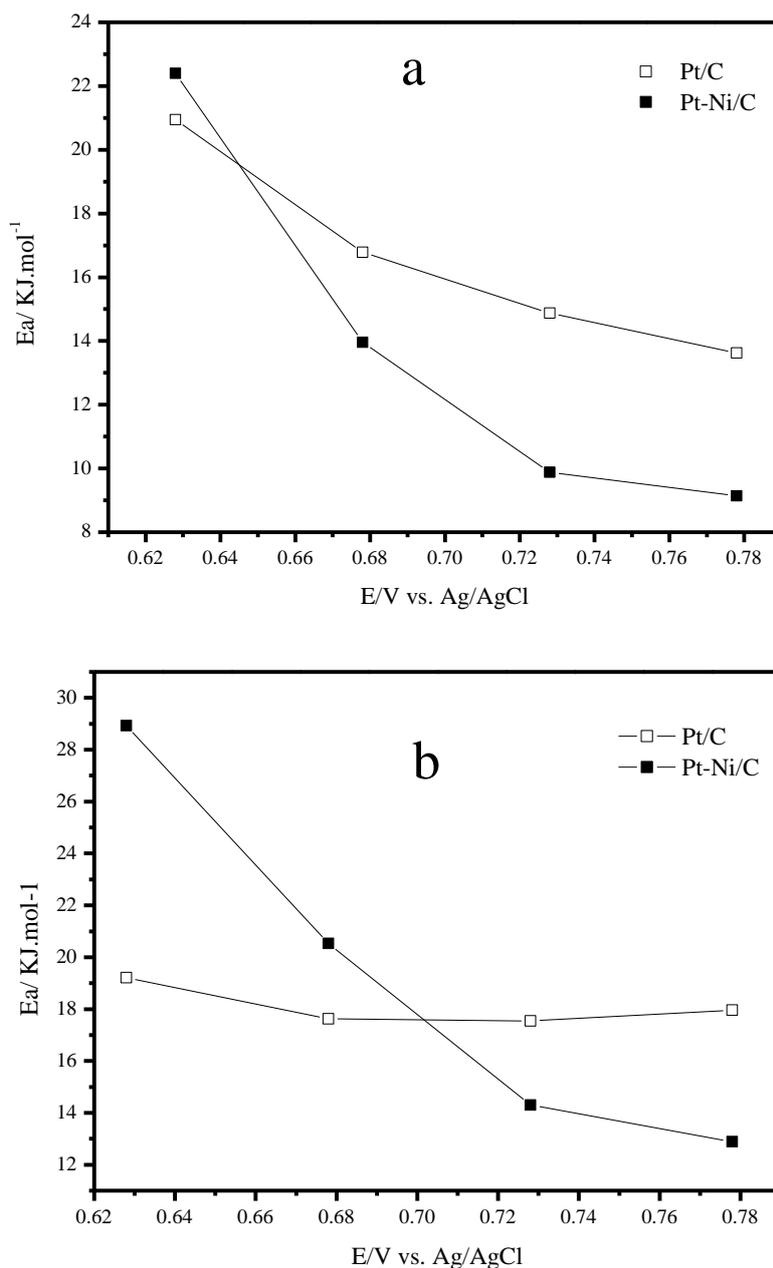


Figure IV.8. Dépendance de l'énergie apparente d'activation pour l'électrooxydation de l'éthanol(a) et du 2-propanol (b) avec différents potentiels sur Pt /C et Pt-Ni / C

L'énergie d'activation (E_a) a été calculée pour différentes valeurs, figure IV.8. Une faible énergie apparente d'activation a également été obtenue sur Pt-Ni/C que sur Pt/C. Ce qui indique que l'augmentation de la température est plus avantageuse pour l'électrooxydation des alcools sur Pt-Ni/C. Tous les résultats de la voltampérométrie cyclique, les courbes

d'Arrhenius et les valeurs de l'énergie d'activation, obtenus ci-dessus, indiquent que le Pt-Ni/C présente plus d'activité catalytique pour l'oxydation des alcools que le Pt/C.

IV.4. Etude de la stabilité par chronoampérométrie

Un autre aspect déterminant dans les tests en pile à combustible est la stabilité des courants produits au cours du temps. Nous avons ainsi tracé des courbes de chronoampérométrie à un potentiel imposé de 0,6 V durant 600 s, figure IV.9. Les résultats montrent que le courant stationnaire enregistré avec le Pt-Ni/C reste toujours supérieur à celui enregistré avec le Pt/C, et ce pour les trois alcools. Le calcul des charges électriques relatives à l'oxydation montre une augmentation de 88%, 38% et 22% avec le Pt-Ni/C pour l'oxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol, respectivement. Ces résultats confirment que le Pt-Ni/C est plus efficace et plus tolérant à l'empoisonnement que le Pt/C, ce qui est bien compatible avec l'analyse voltampérométrique réalisée précédemment.

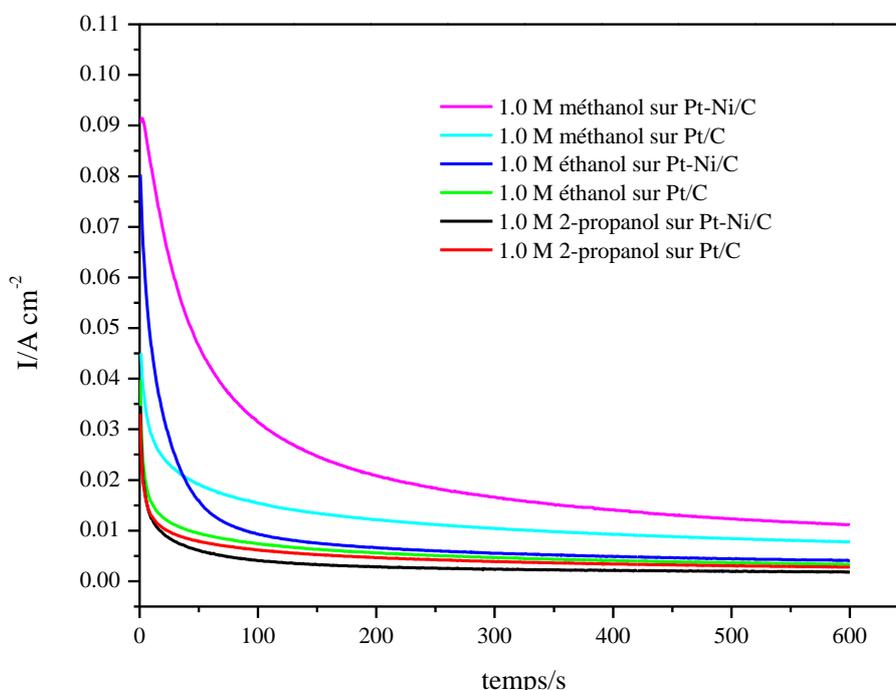


Figure IV.9. Courbes de chronoampérométrie à 0,6 V relatives à l'électrooxydation des alcools dans 1,0 M H₂SO₄ obtenues sur Pt/C et Pt-Ni/C

IV.5. Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons étudié l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol, et du 2-propanol dans un milieu acide sur les électrocatalyseurs Pt-Ni/C et Pt/C. L'électrocatalyseur Pt-Ni/C montre une densité de courant d'oxydation plus importante que l'électrocatalyseur Pt/C. Cela est attribué à l'effet synergétique lié à l'ajout du nickel.

L'investigation a été suivie par une étude sur l'influence de la température. Les courbes d'Arrhenius obtenues montrent une faible énergie d'activation sur le Pt-Ni/C à celles sur le Pt/C. Ce qui indique que l'augmentation de la température est plus avantageuse pour l'électrooxydation des alcools sur le Pt-Ni/C.

IV.6. Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] Zhao Y, E Y, Fan L, Qiu Y, Yang S (2007) A new route for the electrodeposition of platinum–nickel alloy nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes. *Electrochim Acta* 52: 5873–5878.
- [2] Wang ZC, Ma ZM, Li HL (2008) Functional multi-walled carbon nanotube/polysiloxane composite films as supports of PtNi alloy nanoparticles for methanol electro-oxidation. *Appl Surf Sci* 254: 6521–6526.
- [3] Mathiyarasu J, Remona AM, Mani A, Phani KLN, Yegnaraman V (2004) Exploration of electrodeposited platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation in 0.5 M H₂SO₄: Pt-Ni system. *J Solid State Electr* 8: 968–975.
- [4] Habibi B, Dadashpour E (2013) Carbon-ceramic supported bimetallic Pt-Ni nanoparticles as an electrocatalyst for electrooxidation of methanol and ethanol in acidic media. *Int J Hydrogen Energy* 38: 5425–5434.
- [5] Chu Y, Teng Z, Wu B, Tang Y, Lu T, Gao Y (2008) Effect of mixed support of carbon black and nanographite on the activity of Pt catalyst for ethanol oxidation. *J Appl Electrochem* 38: 1357–1362.
- [6] Cao D, Bergens SH (2003) A direct 2-propanol polymer electrolyte fuel cell. *J Power Sources* 124: 12–17.
- [7] Tapan NA, Ozturk E (2009) Performance analysis for direct 2-propanol fuel-cell based on Pt containing anode electrocatalysts. *Turk J Chem* 33: 487–499.

- [8] Gojković SLJ, Tripković AV, Stevanović RM (2007) Mixtures of methanol and 2-propanol as a potential fuel for direct alcohol fuel cells. *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (12): 1419–1425.
- [9] Rodrigues IA, Nart FC (2006) 2-Propanol oxidation on platinum and platinum–rhodium Electrodeposits. *J Electroanal Chem* 590: 145–151.
- [10] Lemos SG, Oliveira RTS, Santos MC, Nascente PAP, Bulhões LOS, Pereira EC (2007) Electrocatalysis of methanol, ethanol and formic acid using a Ru/Pt metallic bilayer. *J Power Sources* 163: 695–701.
- [11] Liu Z, Ling XY, Su X, Lee JY, Gan LM (2005) Preparation and characterization of Pt/C and Pt-Ru/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. *J Power Sources* 149: 1–7.
- [12] Oliveira RTS, Santos MC, Marcussi BG, Tanimoto ST, Bulhões LOS, Pereira EC (2006) Ethanol oxidation using a metallic bilayer Rh/Pt deposited over Pt as electrocatalyst. *J Power Sources* 157: 212–216.
- [13] Vigier F, Coutanceau C, Hahn F, Belgsir EM, Lamy C (2004) On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *J Electroanal Chem* 563: 81–89.
- [14] Habibi B, Dadashpour E (2013) Electrooxidation of 2-propanol and 2-butanol on the Pt–Ni alloy nanoparticles in acidic media. *Electrochimica Acta* 88: 157–164.

CHAPITRE V

ELECTROOXYDATION DES ALCOOLS DE C1 A C3 SUR Pt/C, Ni/C ET Pt-Ni/C EN MILIEU BASIQUE

Les trois alcools; le méthanol (C1), l'éthanol (C2), et le 2-propanol (C3), sont des combustibles potentiellement importants pour l'utilisation dans les piles à combustible à alcool direct. Ce chapitre est consacré à l'étude de l'activité électrocatalytique des électrocatalyseurs élaborés Pt/C, Ni/C et Pt-Ni/C vis-à-vis de la réaction d'oxydation anodique de ces alcools en milieu basique (1,0 M NaOH). L'étude de l'influence de certains paramètres sur la cinétique d'électrooxydation des trois alcools sera, également, exposée.

V.1. Electrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Pt/C

L'électrooxydation des alcools de C1 à C3 à une concentration de 1,0 M a été effectuée dans une solution de NaOH 1,0 M, sur l'électrocatalyseur Pt/C. L'observation de près des différentes courbes voltampérométriques, figure V.1, montre que l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol en milieu alcalin est distinguée par deux pics anodiques. Le premier pic apparaît lors du balayage aller dans le sens anodique, alors que le deuxième pic apparaît pendant le balayage retour dans le sens cathodique avec une densité de courant plus faible.

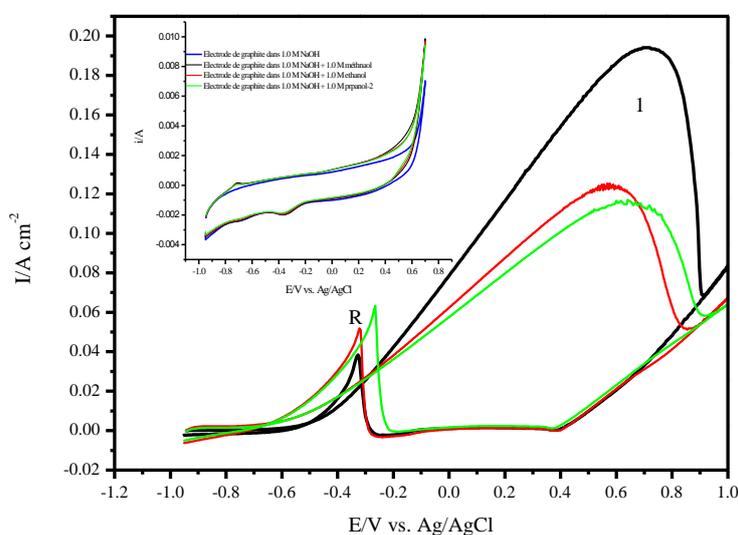


Figure V.1. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du méthanol (noir), de l'éthanol (rouge) et du 2-propanol (vert) sur Pt/C obtenus dans 1,0 M NaOH, vitesse de balayage 50 mVs⁻¹. L'encart représente l'électrooxydation du NaOH avec et sans les trois alcools sur le graphite activé seul sans platine

Le début de l'électrooxydation des alcools (pic 1) coïncide avec le début de l'adsorption du OH sur le platine. L'oxydation conduit à la formation des espèces carbonées partiellement oxydées ; le CO et le formate pour le méthanol [1-3], l'acide acétique ainsi que l'acétaldéhyde pour l'éthanol [4,5], et l'acétone pour le 2-propanol [5]. A partir de -0,1 V, commence la formation de l'oxyde de platine. Ce dernier, ainsi que les intermédiaires de la réaction

d'oxydation, réduisent l'essentiel des sites réactionnels en conduisant à la chute de courant et l'apparition du premier pic. Lorsque le balayage aller continue, le potentiel atteint des valeurs suffisamment anodiques, de nouveaux sites PtOH_{ads} provenant de l'activation de l'eau sont formés, ce qui favorise davantage la désorption du CO avec dégagement du CO_2 . La réduction des hydroxydes de platine aura lieu lors du balayage retour à partir de 0,18 V entraînant la réoxydation des espèces carbonées formées au cours du balayage aller (pic R) [1-5]. Par ailleurs, on observe aussi que la présence d'alcool réduit la densité de courant dans la région d'adsorption/désorption de l'hydrogène, ce qui implique que les alcools sont adsorbés préférentiellement sur la surface de l'électrode dans cette région du potentiel, et inhibe l'adsorption de l'hydrogène sur la surface de l'électrode.

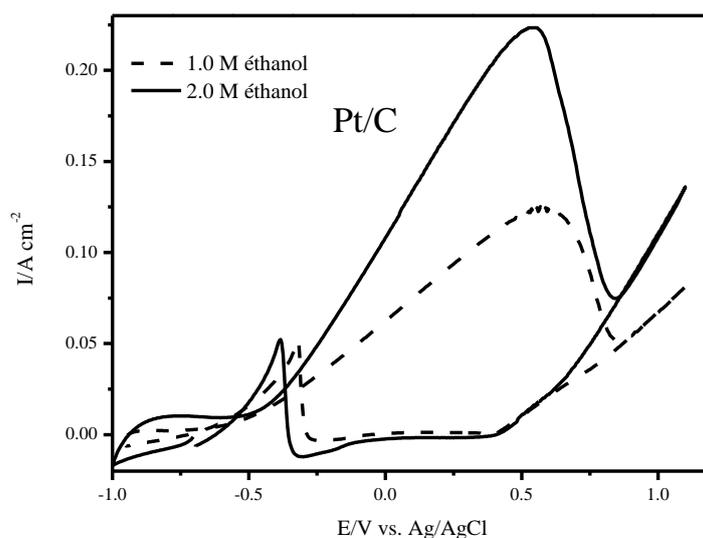


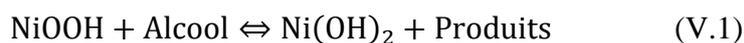
Figure V.2. Voltampérommes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol à différentes concentrations sur Pt/C obtenus dans 1,0 M NaOH, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}

Afin d'étudier le rôle que joue le support de l'électrocatalyseur, nous avons suivi l'électrooxydation des trois alcools sur le graphite activé seul sans dépôt de platine (Encart de la figure V.1). Les voltampérommes montrent que l'ajout de l'alcool à la solution de NaOH ne modifie pas l'allure générale de la variation du courant en fonction du potentiel. Ce

qui indique que la contribution du support dans l'électrooxydation des alcools est négligeable. Ceci n'est pas contradictoire avec le fait que lorsque l'électrocatalyseur contribue à l'oxydation de l'alcool, le graphite activé interviendra pour faciliter le départ des CO adsorbés par l'apport des OH adsorbés formés pendant l'activation. Nous avons vérifié également que les courants d'oxydation anodique sont proportionnels à la concentration (Figure V.2, cas éthanol). Le rapport entre les concentrations et les courants des pics est presque identique ce qui est attendu d'un composé très soluble dans l'eau.

V.2. Electrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Ni/C

Les courbes de l'électrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Ni/C dans 1,0 M NaOH sont représentées sur la figure V.2. Les allures des voltammogrammes obtenus montrent l'existence de deux pics d'oxydation comme c'est le cas avec le Pt/C. Nous constatons que le début de l'électrooxydation des alcools coïncide avec le début de la formation du NiOOH à 0,37 V. Ceci montre le rôle que joue la couche du NiOOH pour catalyser l'oxydation des alcools [6-11]:



En conséquence, l'électrooxydation de l'alcool réduit la quantité du NiOOH sur la surface de l'électrode, ce qui explique la diminution de la densité de courant du pic cathodique relatif à la réduction du NiOOH en Ni(OH)₂ aux environs de 0,35 V, figure V.3. Ce fait est clarifié davantage lorsque la concentration est modifiée. L'encart de la figure V.3 montre que lorsque la concentration de l'éthanol augmente l'équilibre V.1 se déplace vers le sens direct provoquant une diminution de la quantité de NiOOH conduisant à la diminution du courant de réduction.

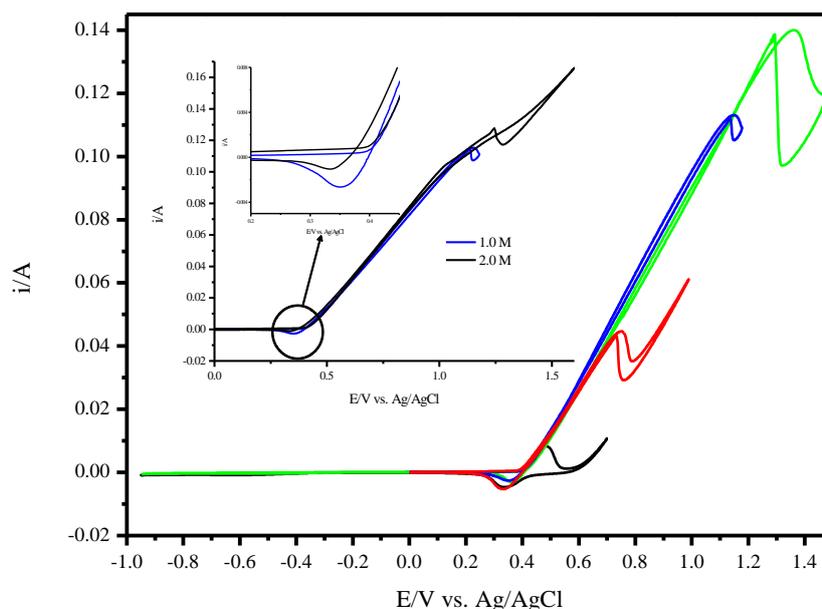


Figure V.3. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du Ni/C dans 1,0 M NaOH en absence (noir) et en présence et de 1,0 M méthanol (rouge), 1,0 M éthanol (vert) et 1,0 M 2-propanol (bleu), vitesse de balayage 50 mVs^{-1} . L'encart montre l'électrooxydation de l'éthanol à différentes concentrations sur le Ni/C, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}

V.3. Electrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Pt-Ni/C

V.3.1. Etude phénoménologique

Les courbes de l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol obtenues sur Pt-Ni/C sont comparées à celles obtenues sur le Pt/C, figure V.4, dans les mêmes conditions. On remarque en premier lieu que les courbes ont la même allure. Les voltampérogrammes présentent deux pics anodiques distincts : le premier apparaît au balayage aller et l'autre au balayage retour. Cependant l'électrooxydation sur le co-dépôt commence à des potentiels légèrement inférieurs par rapport à celle sur le platine seul. Ceci est probablement dû à l'effet d'un alliage Pt-Ni sur lequel la surtension d'électrooxydation des alcools est faible. D'autre part, nous remarquons que la densité de courant du pic de l'électrooxydation anodique sur Pt-Ni/C est nettement supérieure à celle obtenue sur Pt/C (1,7 fois dans le cas du méthanol, 1,6 et 1,5 fois dans le cas de l'éthanol et du 2-propanol, respectivement). Ceci indique que la présence du nickel augmente l'activité catalytique du dépôt. La formation du NiOOH

commence à partir du potentiel 0,41 V, figure III.10a. Ce qui favorise d'avantage l'électrooxydation des alcools et compense l'empoisonnement des sites de platine par le CO.

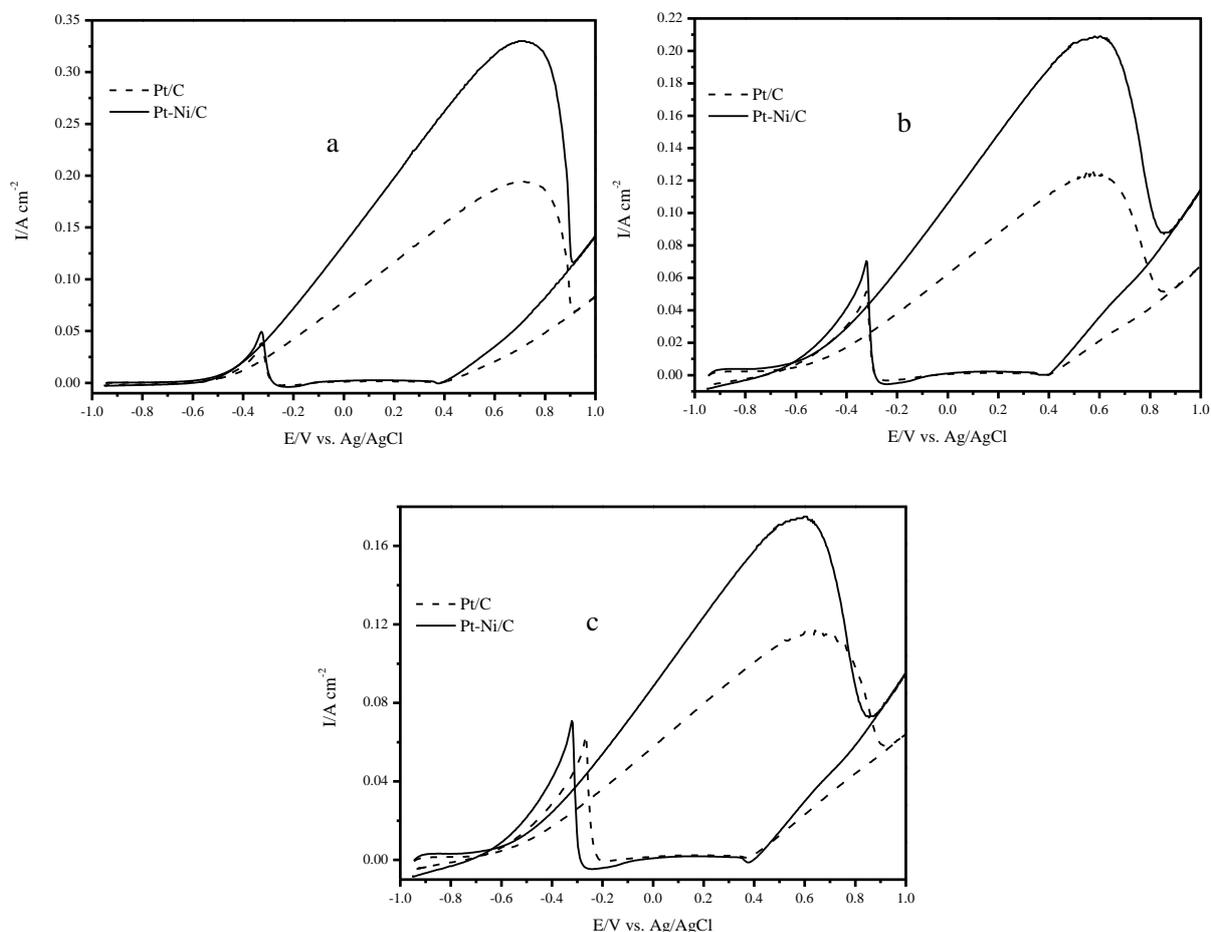


Figure V.4. Voltampérommes relatifs à l'électrooxydation de 1,0 M méthanol (a), éthanol (b) et 2-propanol (c) dans 1,0 M NaOH obtenus sur Pt/C et Pt-Ni/C, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}

Les valeurs des différents paramètres caractérisant l'électrooxydation des alcools sur Pt/C et Pt-Ni/C sont rassemblées dans le tableau V.1. Il s'agit du potentiel du début de l'électrooxydation (E_0), de la densité de courant du premier pic de l'électrooxydation (I_1) et du rapport entre la densité de courant des pics 1 et R (I_1/I_R).

Tableau V.1. Valeurs des paramètres E_0 , E_1 , I_1 et I_1/I_R relatifs à l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt/C et Pt-Ni/C.

	E_0 (V)		I_1 (mA cm ⁻²)		I_1/I_R	
	Pt/C	Pt-Ni/C	Pt/C	Pt-Ni/C	Pt/C	Pt-Ni/C
Méthanol	-0,40	-0,53	0,194	0,33	5,1	6,73
Ethanol	-0,58	-0,68	0,123	0,208	2,41	2,95
2-Propanol	-0,58	-0,70	0,115	0,174	1,88	2,42

D'après les résultats regroupés dans le tableau V.1, nous pouvons remarquer que l'électrooxydation des trois alcools débute à des surtensions moins élevées sur l'électrocatlyseur Pt-Ni/C. Nous pouvons constater également que, les densités de courant des pics de l'électrooxydation des alcools sur Pt-Ni/C, sont nettement supérieures à celles obtenues sur Pt/C. D'autre part, le rapport entre la densité de courant du premier pic anodique (I_1) et la densité de courant du pic retour (I_R) est utilisé pour évaluer le degré de conversion de l'alcool en CO₂ [12]. D'après les résultats du tableau V.1, le rapport élevé sur le Pt-Ni/C indique que la plupart des espèces intermédiaires carbonées ont été oxydées en CO₂ dans le balayage aller, ce qui suggère que l'interaction du Pt et du Ni conduit à moins d'empoisonnement que dans le cas du Pt seul, au cours de l'électrooxydation de l'éthanol ou du 2-propanol.

V.3.2. Influence de la vitesse de balayage

Sur les figures V.5a, V.5b et V.5c, sont représentés les voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol sur l'électrocatalyseur Pt-Ni/C, pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 800 mV/s. Nous pouvons remarquer que, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une augmentation dans les densités de courant, ainsi qu'un déplacement vers des potentiels anodiques des deux pics.

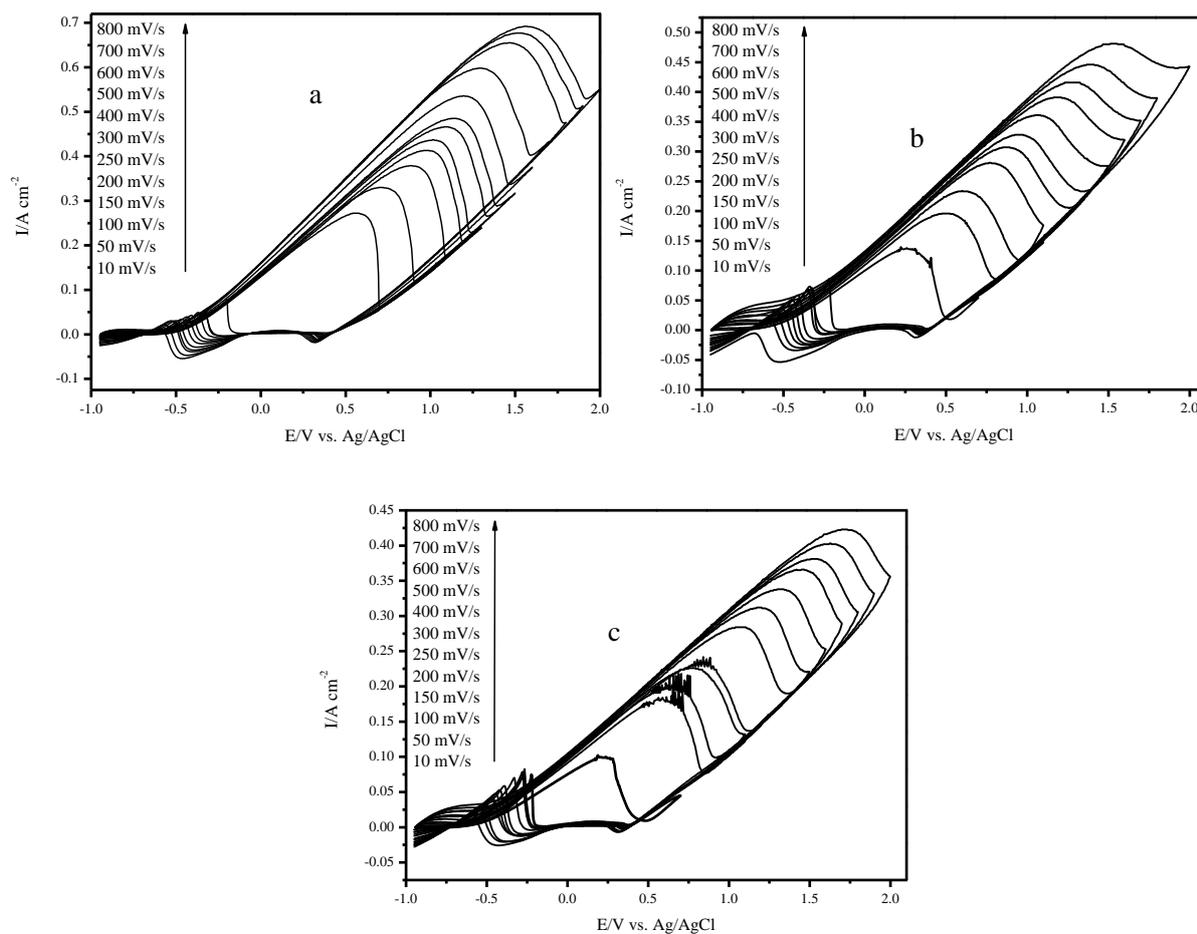


Figure V.5. Voltampérométries de l'électrooxydation, (a) du méthanol, (b) de l'éthanol (c) et du 2-propanol obtenus sur Pt-Ni/C en fonction de la vitesse de balayage

Ce comportement est caractéristique d'un échange électronique irréversible à la surface de l'électrode. Par ailleurs la variation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire, figure V.6., ce qui confirme que le processus d'électrooxydation catalytique du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol sur le Pt-Ni/C est contrôlé par un processus de diffusion.

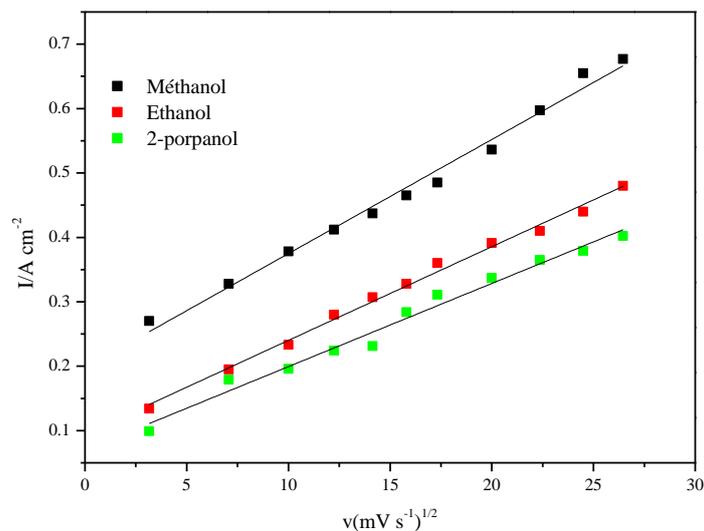


Figure V.6. Dépendance de la densité du pic anodique des alcools de C1 à C3 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

V.3.3. Effet de la concentration des alcools

L'électrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Pt-Ni/C à différentes concentrations a été effectuée dans une solution contenant 1,0 M de NaOH. Sur la figure V.7, nous représentons à titre d'exemple les voltampérogrammes enregistrés dans le cas de l'éthanol.

L'électrooxydation des alcools de C1 à C3 sur Pt-Ni/C à différentes concentrations a été effectuée dans une solution contenant 1,0 M de NaOH.

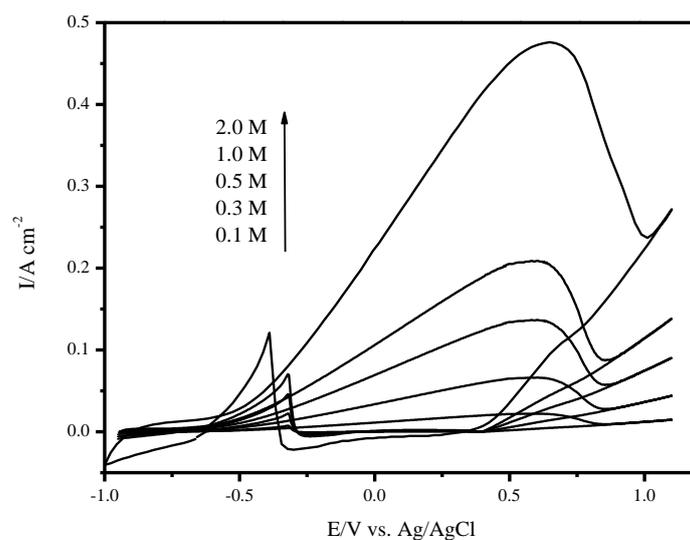


Figure V.7. Voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation de l'éthanol obtenus à différentes concentrations, vitesse de balayage 50 mVs^{-1}

Les variations de la densité de courant du pic I_1 et du potentiel du pic E_1 en fonction de la concentration des alcools sont représentées sur la figure V.8. La variation de la densité est quasi linéaire, ce qui indique un contrôle diffusionnel du transfert de matière. Cependant, le déplacement très léger du potentiel de pic en fonction de la concentration est probablement dû à l'effet de la chute ohmique.

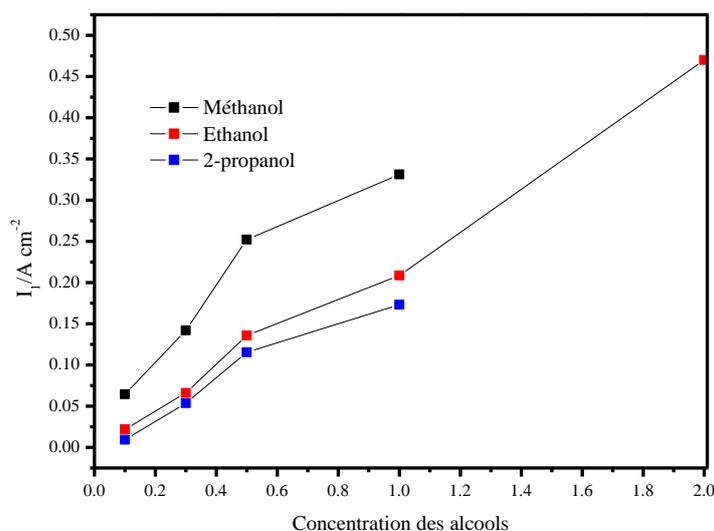


Figure V.8. Densité de courant du pic aller I_1 en fonction de la concentration de l'alcool

V.4. Etude de la stabilité des électrocatalyseurs

V.4.1. Influence de la cyclisation

Afin de confirmer l'effet électrocatalytique de l'électrocatalyseur Pt-Ni/C par rapport à celui du Pt/C, nous avons comparé l'évolution des voltampérogrammes de l'électrooxydation anodique des trois alcools sur les deux matériaux entre le premier et le cinquantième cycle, figure V.9. On remarque que, dans le cas du méthanol la densité de courant diminue de 8 % sur le Pt-Ni/C, figures V.9a, alors qu'elle diminue de 15 % sur le Pt/C, figure V.9b. Dans le cas de l'éthanol, la densité de courant diminue de 14 % sur le Pt-Ni/C et de 27 % sur le Pt/C, figures V.9c et V.9d. Dans le cas du 2-propanol, figures V.9e et V.9f, la diminution est de 40 % sur le Pt-Ni/C et de 60% sur le Pt/C. Ces résultats montrent que l'effet de

l'empoisonnement du CO est moindre lorsque le nickel est associé au platine quelque soit l'alcool à oxyder.

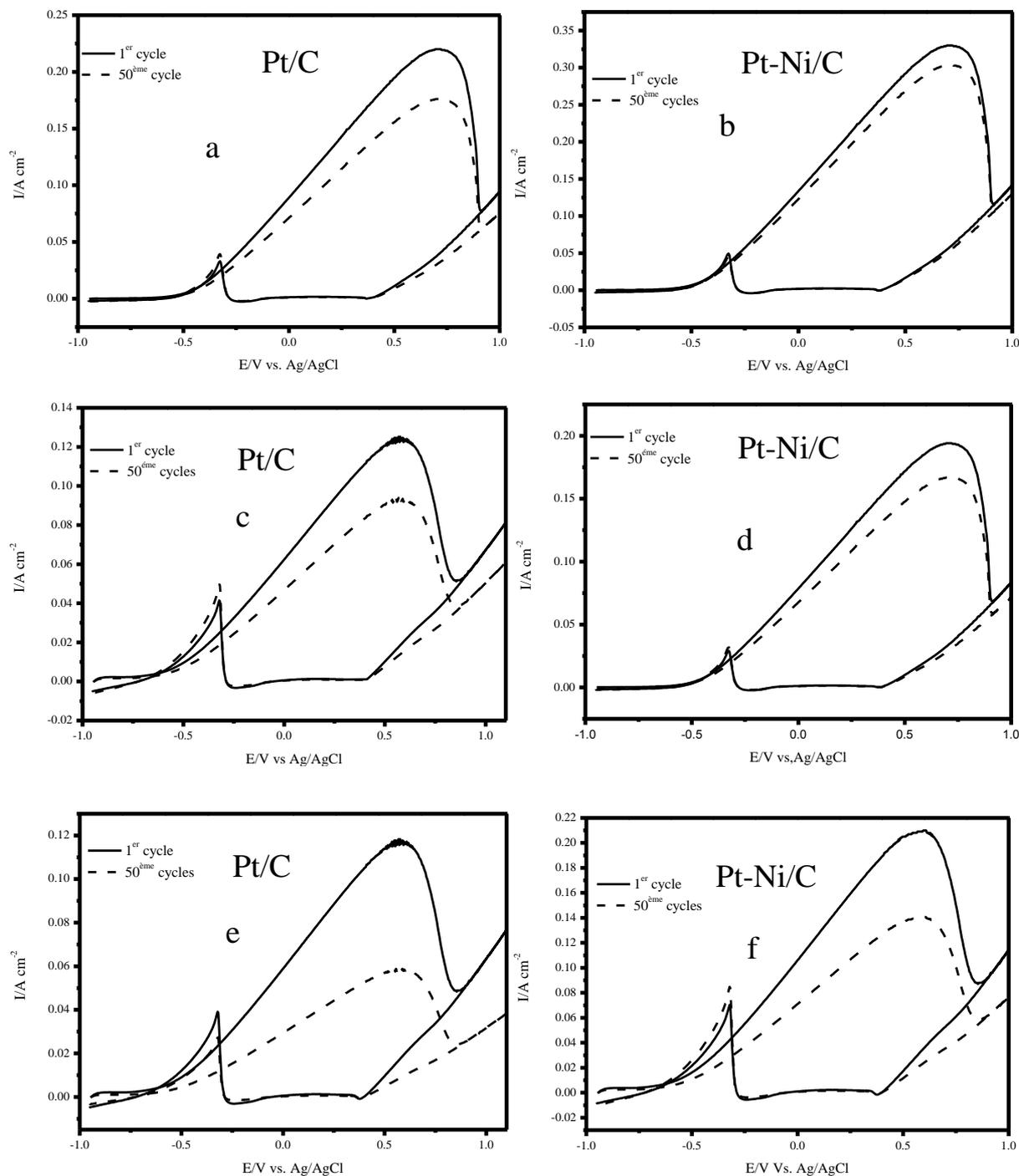


Figure V.9. Voltampérommes relatifs à l'électrooxydation de 1,0 M méthanol (a, b), éthanol (c, d) et 2-propanol (e, f) dans 1,0 M NaOH obtenus sur Pt/C et Pt-Ni/C, montrant l'effet de la cyclisation, vitesse de balayage $50\ mVs^{-1}$

L'augmentation de la concentration d'alcool n'as pas une influence significative sur la stabilité de l'électrocatalyseur. La figure V.10 indique que la cyclisation de l'éthanol pour une concentration de 2,0 M conduit à une baisse de courant quasi identique à celle obtenue sur Pt/C, figure V.10a, et une différence de 2,0 % sur Pt-Ni/C, figure V.10b. Par ailleurs la figure V.10c montre que la baisse du courant après 50 cycles sur Ni/C est moindre à celle enregistré sur Pt/C. Ceci indique que, bien que le nickel possède une activité catalytique inférieure à celle du platine, il présente une meilleure stabilité.

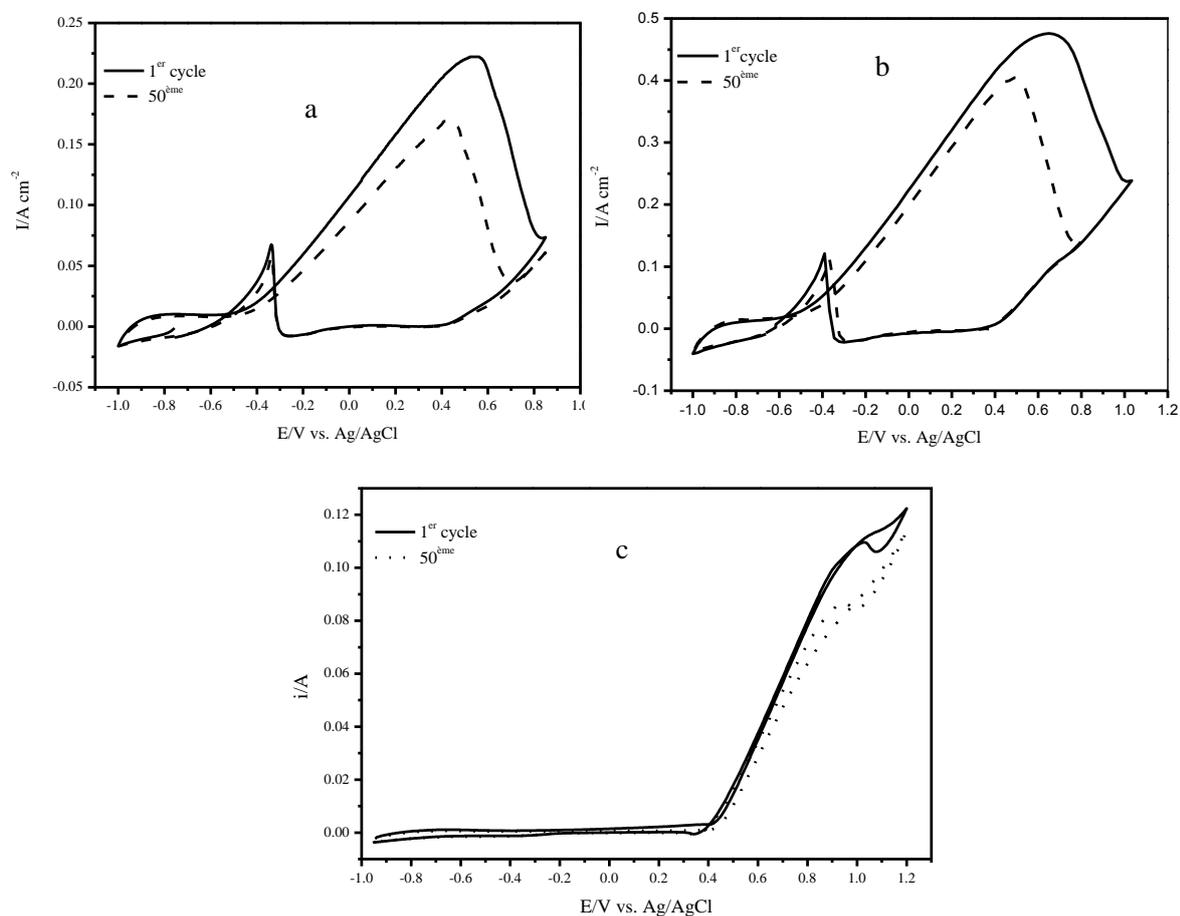


Figure V.10. Voltampérommes relatifs à l'électrooxydation de 2,0 M éthanol dans 1,0 M NaOH obtenus sur Pt/C (a), Pt-Ni/C (b) et Ni/C (c) montrant l'effet de la cyclisation, vitesse de balayage 50 mVs⁻¹

V.4.2. Étude par chronoampérométrie

La stabilité des électrocatalyseurs de Pt/C et de Pt-Ni/C pour l'électrooxydation des alcools à été également étudiée par chronoampérométrie dans une solution de NaOH 1,0 M contenant 1,0 M d'alcool, en appliquant un potentiel constant de 0,6 V, figure V.11.

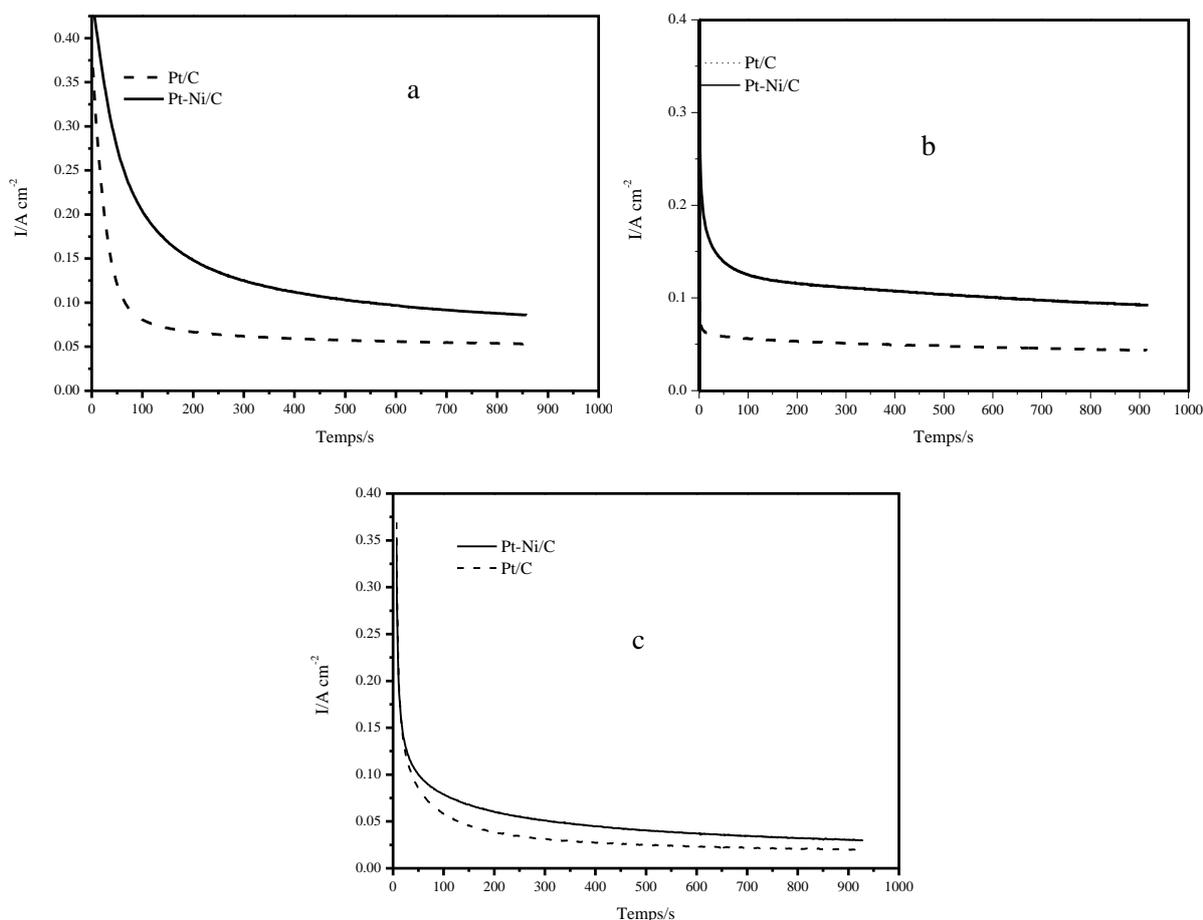


Figure V.11. Chronoampérométrie relative à l'électrooxydation, (a) de 1,0 M méthanol, (b) de 1,0 M éthanol, (c) et de 1,0 M 2-propanol dans 1,0 M NaOH, obtenus sur Pt/C et sur Pt-Ni/C

Les résultats montrent que le courant stationnaire enregistré avec le Pt-Ni/C reste toujours supérieur à celui enregistré avec le Pt/C et ce pour les trois alcools. Quantitativement, on estime qu'après 800 s le courant stationnaire sur Pt-Ni/C est presque le double de celui sur Pt/C. Ce rapport reste maintenu lorsque la concentration passe de 1,0 à 2,0 M, figure 12. Ceci

indique que le Pt-Ni/C est plus efficace et plus tolérant à l'empoisonnement que le Pt/C, ces résultats corroborent parfaitement avec l'analyse effectuée par voltampérométrie cyclique.

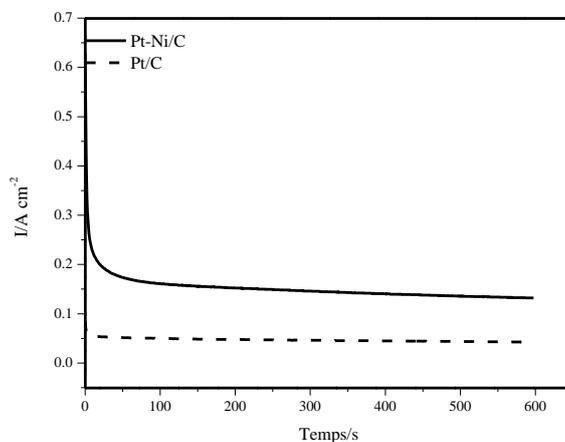


Figure V.12. Chronoampérométrie relative à l'électrooxydation, de 2,0 M éthanol dans 1,0 M NaOH, obtenus sur Pt/C et sur Pt-Ni/C

V.5. Etude comparative entre les milieux acide et alcalin

Afin d'élucider les similitudes et divergences entre l'électrooxydation des alcools en milieu acide et basique ; nous avons comparé sur la figure V.13 les voltampérométries enregistrées sur les électrocatalyseurs de Pt/C et Pt-Ni/C dans les deux milieux, ainsi que les valeurs des paramètres caractéristiques déduits des voltampérométries de la même figure, tableaux V.2 et V.3. L'analyse comparative permet de mettre en exergue les points suivants :

(i) Les densités de courant des pics de l'électrooxydation des alcools augmentent de manière significative en milieu alcalin. Ce qui indique que la cinétique sur Pt/C et Pt-Ni/C est plus rapide en milieu basique qu'en milieu acide. La présence des OH⁻ en excès en milieu basique explique cette différence.

(ii) Le début de l'oxydation des alcools commence à des potentiels plus négatifs en milieu alcalin qu'en milieu acide. La différence est aux environs de 1,0 V, cette valeur est proche de celle dans les conditions standards de 0,84 V.

(iii) Les rapports I_1/I_R montrent que la cinétique des réactions augmente lorsque le nickel est ajouté au platine. Cependant elle augmente davantage lorsqu'on change l'électrolyte acide par l'électrolyte basique.

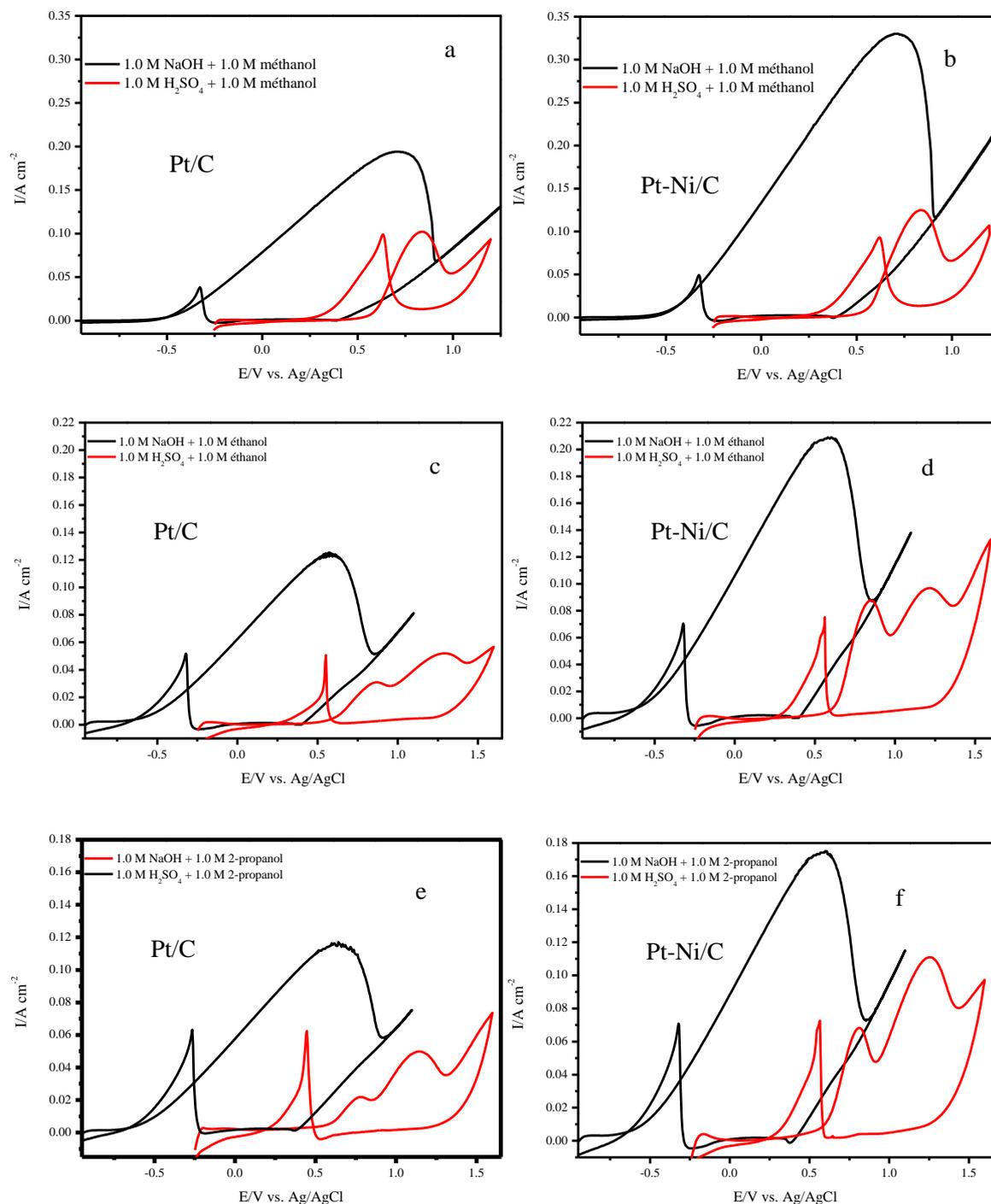


Figure V.13. Voltampérométries relatives à l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt/C et Pt-Ni/C obtenus dans 1,0 M NaOH (courbes noir) et 1,0 M H₂SO₄ (courbes rouge), vitesse de balayage 50 mVs⁻¹

Tableau V.2. Paramètres décrivant les voltampérogrammes de l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt/C en milieux acide et alcalin.

Pt/C	E ₀ (V)		E ₁ (V)		I ₁ (mA cm ⁻²)		I ₁ /I _{retour}	
	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH
Méthanol	0,48	-0,40	0,83	0,72	0,102	0,194	1,05	5,1
Ethanol	0,44	-0,58	0,86	0,58	0,030	0,123	0,6	2,41
2-Propanol	0,36	-0,58	0,77	0,66	0,021	0,115	0,34	1,88

Tableau V.3. Paramètres décrivant les voltampérogrammes de l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol sur Pt-Ni/C en milieux acide et alcalin.

Pt-Ni/C	E ₀ (V)		E ₁ (V)		I ₁ (mA cm ⁻²)		I ₁ /I _{retour}	
	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH
Méthanol	0,44	-0,53	0,83	0,70	0,124	0,33	1,35	6,73
Ethanol	0,41	-0,68	0,84	0,59	0,087	0,208	1,25	2,95
2-Propanol	0,27	-0,70	0,80	0,59	0,068	0,174	0,95	2,42

V.6. Conclusion

L'étude de l'électrooxydation du méthanol, éthanol, et 2-propanol sur Pt/C, Ni/C et Pt-Ni/C a été conduite dans cette partie de thèse. L'investigation a été suivie par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie.

Les résultats obtenus sur l'électrocatalyseur Ni/C ont montré que la réaction d'oxydation des alcools se produit en même temps avec l'oxydation anodique de l'hydroxyde de nickel (Ni(OH)₂) en oxy-hydroxyde de nickel (NiOOH).

Il s'est avéré, également, que l'électrocatalyseur Pt-Ni/C a montré une meilleure activité électrocatalytique pour l'électrooxydation du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol que le Pt/C. De plus, ce type de co-dépôt présente une meilleure tolérance vis-à-vis de l'empoisonnement par le monoxyde de carbone.

En outre, la formation de NiOOH sur Pt-Ni/C constitue un facteur favorisant l'électrooxydation des alcools. On peut conclure que l'ajout de nickel améliore l'activité catalytique du Pt-Ni/C à travers le NiOOH.

V.7. Références bibliographiques du chapitre V

- [1] Yu EH, Scott K, Reeve RW (2003) A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline solutions. *J Electroanal Chem* 547: 17–24.
- [2] Tripkovic AV, Popovic KD, Grgur BN, Blizanac B, Ross PN, Markovic NM (2002) Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. *Electrochim Acta* 47: 3707–3714.
- [3] Tripkovic AV, Popovic KD, Lovic JD, Jovanovic VM, Kowal A (2004) Methanol oxidation at platinum electrodes in alkaline solution: comparison between supported catalysts and model systems. *J Electroanal Chem* 572: 119–128.
- [4] Lai SCS, Koper MTM (2009) Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Phys Chem Chem Phys* 11: 10446–10456.
- [5] Lamy C, Belgsir EM, Leger JM (2001) Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *J Appl Electrochem* 31: 799–809.
- [6] El-Shafei AA (1999) Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide: glassy carbon modified electrode in alkaline medium. *J Electroanal Chem* 471: 89–95.
- [7] Abdel Rahim MA, Abdel Hameed RM, Khalil MW (2004) Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *J Power Sources* 134: 160–169.
- [8] Berchmans S, Gomathi H, Prabhakara Rao G (1995) Electrooxidation of alcohols and sugars catalysed on a nickel oxide modified glassy carbon electrode. *J Electroanal Chem.* 394: 267–270.
- [9] Gu YJ, Wong WT (2006) Nanostructure PtRu/MWNTs as anode catalysts prepared in a vacuum for direct methanol oxidation. *Langmuir* 22: 11447–11452.
- [10] Jin GP, Ding YF, Zheng PP (2007) Electrodeposition of nickel nanoparticles on functional MWCNT surfaces for ethanol oxidation. *J Power Sources* 166: 80–86.
- [11] Suleimanov NM, Khantimerov SM, Kukovitsky EF, Matukhin VL (2008) Electrooxidation of ethanol on carbon nanotubes-nickel nanoparticles composites in alkaline media. *J Solid State Electr* 12: 1021–1023.

[12] Mahapatra SS, Dutta A, Datta J (2011) Temperature dependence on methanol oxidation and product formation on Pt and Pd modified Pt electrodes in alkaline medium. *Int J Hydrogen Energy* 36: 14873–14883.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les piles à combustible alimentées directement par les alcools (*Direct Alcohol Fuel Cells*, DAFCs), ont été le sujet de nombreuses recherches, en raison de leur faible température de fonctionnement (<100 °C) et leur combustible sous forme liquide. Il est connu par ailleurs, que le platine constitue un des seuls catalyseurs réellement actifs pour les oxydations électrochimiques des alcools. De plus, ce métal est stable dans un large domaine de conditions de fonctionnement. L'utilisation du platine déposé sur un support conducteur inactif électrochimiquement permet, de concevoir des électrodes de grande surface tout en abaissant la quantité de métal utilisée et donc le prix de revient du catalyseur.

La tendance actuelle est de préparer des électrocatalyseurs bi-, tri-métalliques à base de particules nanométriques sur un support carboné afin d'augmenter considérablement l'aire spécifique et de réduire au maximum l'effet de l'empoisonnement dû au monoxyde de carbone ainsi que de minimiser le coût des électrocatalyseurs.

Notre étude s'articule autour de cette problématique d'électrocatalyseur et a pour objectifs d'étudier l'électrochimie du platine, du nickel et des co-dépôts platine-nickel supportés sur le graphite activé, d'une part et leurs effets électrocatalytiques sur l'oxydation anodique du méthanol, de l'éthanol et du 2-propanol dans les milieux acide et alcalin, d'autre part.

L'étude électrochimique des électrolytes de l'acide hexachloroplatinique et du sulfate de nickel nous a permis d'identifier les potentiels d'oxydoréduction du platine, du nickel et du platine-nickel.

Le suivi de la variation du potentiel en fonction du temps des électrodes de platine et de graphite activé dans l'électrolyte d'acide hexachloroplatinique hexahydraté, a montré la formation spontanée du platine sur le graphite activé.

Les dépôts de Pt, Ni et Pt-Ni sur graphite activé ont été élaborés par polarisation potentiostatique. Leur caractérisation a été effectuée par l'observation de leurs comportements dans les deux milieux acide et alcalin.

Les comportements électrochimiques des électrocatalyseurs préparés Pt/C, Ni/C et Pt-Ni/C dans les deux milieux acide (1,0 M H₂SO₄) et alcalin (1,0 M NaOH), ont permis de confirmer leur nature; en l'occurrence le platine, le nickel et le platine-nickel.

L'étude de la réaction d'oxydation anodique du méthanol, éthanol et 2-propanol dans 1,0 M NaOH menée par voltampérométrie cyclique sur l'électrocatalyseur de Ni/C a montré que la réaction d'oxydation de ces alcools se produit en même temps que l'oxydation anodique de l'hydroxyde de nickel (Ni(OH)₂) en oxy-hydroxyde de nickel (NiOOH).

L'investigation en milieu acide a également montré que, l'activité électrocatalytique du Pt-Ni/C reste toujours supérieure à celle obtenue sur le Pt/C. Ceci étant, la cinétique des réactions en milieu alcalin est plus rapide que celle en milieu acide.

Les valeurs de l'énergie d'activation obtenues pour le Pt-Ni/C sont plus faibles que celles obtenues pour le Pt/C.

Les résultats des études de l'oxydation anodique des alcools menées en milieu alcalin par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie montrent une activité catalytique supérieure sur Pt-Ni/C par rapport à celle obtenue sur Pt/C. De plus, ce type de co-dépôt présente une plus grande tolérance vis-à-vis de l'empoisonnement par le monoxyde de carbone.

En conclusion l'utilisation du Pt-Ni/C comme électrocatalyseur anodique dans les applications des piles à combustible à alcools que ce soit en milieu acide ou alcalin est bénéfique en terme d'activité catalytique et également en terme de coût.

En perspectives de ce travail, il serait très intéressant d'effectuer une étude comparative de l'effet de la température sur les mécanismes réactionnels de l'électrooxydation de l'éthanol sur Pt/C et Pt-Ni/C. Dans ce contexte, l'utilisation d'autres techniques électrochimiques et en particulier la spectroscopie d'impédances sera très utile. L'investigation d'autres alcools sur Pt-Ni/C et/ou l'élaboration d'autres catalyseurs à base de métaux peu onéreux est également envisageable.

ANNEXE

PUBLICATION

Ethanol electrooxidation on activated graphite supported platinum-nickel in alkaline medium

Mohamed Lyamine Chelaghmia · Mouna Nacef ·
Abed Mohamed Affoune

Received: 9 April 2012 / Accepted: 19 June 2012 / Published online: 4 July 2012
© Springer Science+Business Media B.V. 2012

Abstract In this study, activated graphite-supported platinum (Pt/C), nickel (Ni/C) and platinum-nickel (Pt–Ni/C) were prepared by electrodeposition technique using solutions containing hexachloroplatinic acid and/or nickel sulphate. Ethanol electrooxidation was investigated on Pt/C, Ni/C and Pt–Ni/C electrocatalysts by cyclic voltammetry and chronoamperometry in aqueous alkaline solution containing 1.0 M NaOH and 2.0 M C₂H₅OH. The electrocatalytic activities and stabilities of the electrocatalysts were discussed. The results showed that ethanol is oxidized anodically on Ni/C. This reaction occurred simultaneously with the anodic oxidation of nickel hydroxide (Ni(OH)₂) into nickel oxy-hydroxide (NiOOH). It is also found that Pt–Ni/C electrocatalytic characteristics were better than Pt/C. The Pt–Ni/C electrocatalyst exhibited excellent activity and enhanced stability than Pt/C. It seems that Pt–Ni/C is a promising electrocatalyst toward ethanol electrooxidation in alkaline medium for fuel cells applications.

Keywords Fuel cells · Electrodeposition · Platinum-nickel · Ethanol electrooxidation · Cyclic voltammetry

1 Introduction

In the past two decades, direct alcohol fuel cells (DAFCs) which operate directly on liquid fuels have been studied extensively owing to their low operating temperature (below 100 °C) and the fast startup for applications such as portable devices, stationary power sources and electric vehicle technology [1–3]. Amongst the different types of DAFCs, those using methanol have attracted the greatest attention. Because methanol is readily available and is structurally simple, it is a promising source of electrochemical activity [4–6]. Nevertheless, two significant barriers may restrain the development of practical methanol oxidation fuel cells, namely the low activity of anode catalysts and the methanol crossover to the cathode [2]. Recently, ethanol has gained a particular attention because it is considered as a green fuel in such a way that it can be produced from renewable sources [7]. It is also less toxic than methanol [8]. Moreover, ethanol can serve as a model compound since it is the smallest oxygenated organic molecule involving a C–C bond that should be broken to achieve total oxidation [7–10].

As far as carbon-supported platinum is concerned, it is commonly used as anode electrocatalyst in direct ethanol fuel cell (DEFC) at low temperature [11–13]. Nonetheless, adsorbed CO resulting from ethanol electrooxidation reaction poisons the electrode and drastically reduces the activity of pure platinum [14]. Moreover, it has a limited ability for breaking the C–C bond [9, 15]. The solution to these problems is to use bi- or tri-metallic electrocatalysts combined with platinum. It is found that transition metals, such as Sn [16], Rh [17] and Pd [18] can enhance the catalytic activity for ethanol electrooxidation, and hence reduce the noble metal content [8, 19]. Recently, many

M. L. Chelaghmia · M. Nacef · A. M. Affoune (✉)
Département de Génie des Procédés, Laboratoire d'Analyses
Industrielles et Génie des Matériaux, Université 08 mai
1945-Guelma, BP 401, Guelma 24000, Algeria
e-mail: affoune2@yahoo.fr

M. L. Chelaghmia
e-mail: amine_chelaghmia@yahoo.fr

M. Nacef
e-mail: nacef2010@yahoo.fr

authors [19–25] studied the methanol electrooxidation reaction on platinum and nickel particles co-deposited on carbon (Pt–Ni/C) with different compositions in acidic and alkaline media. They concluded that the electrocatalytic activity of Pt–Ni/C is more efficient for methanol oxidation than pure platinum. In addition, other authors [12, 15] have reported that both alcohol anodic oxidation and oxygen cathodic reduction kinetics in alkaline media are more facile than in acidic media. In the present work, we studied first the formation of Pt/C, Ni/C and Pt–Ni/C electrocatalysts by electrodeposition technique. Then, the electrocatalytic activity of these deposits on ethanol electrooxidation reaction in alkaline medium was investigated.

2 Experimental

Electrocatalysts were prepared by potentiostatic polarization of platinum (Pt), nickel, (Ni) or co-deposition of platinum and nickel (Pt–Ni) onto activated graphite (union carbide). All electrodepositions were made at a potentiostatic potential of -0.60 V versus saturated chloride silver electrode (Ag/AgCl, KCl_{sat}) from a solution containing appropriate amount of $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) and $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de-Haën). Before Pt and/or Ni electrodeposition, graphite electrode was subjected to mechanical treatment with metallurgical papers of different grades; then, it was cleaned with acetone to remove any organic impurities and finally rinsed with bidistilled water. In order to activate the graphite surface for further electrochemical reactions, this latter was firstly polarised at 1.8 V versus Ag/AgCl for 5 min, followed by a series of cyclic voltammetric scans (50 cycles) between the cathodic and the anodic limits in sulphuric acid (Fluka) with a scan rate of 50 mVs^{-1} . All electrochemical experiments were carried out in a conventional three-electrode glass cell using an EG & G Princeton Applied Research potentiostat/galvanostat model 273A controlled by Power Suite software. Solutions were purged with nitrogen for 15 min before measurements and a continuous flux of N_2 was maintained over solutions during experiments. The working electrodes were either, an activated graphite, platinum, nickel or platinum-nickel co-deposited on supported activated graphite. The reference electrode was (Ag/AgCl, KCl_{sat}), and a platinum wire served as the counter electrode. Electrochemical reactivities of the Pt/C, Ni/C and Pt–Ni/C electrodes were investigated in 1.0 M NaOH (Fluka) + 2.0 M ethanol (Riedel-de-Haën) aqueous solution by cyclic voltammetry with a scan rate of 50 mVs^{-1} . All potentials are expressed with respect to the Ag/AgCl reference electrode and all measurements were performed at room temperature.

3 Results and discussion

3.1 Electrochemical behaviour of Pt and Ni electrolytes on activated graphite in acidic medium

To determine platinum and nickel deposition potentials, the electrochemical behaviour of pure solvent (H_2SO_4) and electrolytes containing platinum and nickel salts were investigated by cyclic voltammetry. The characteristics of the obtained voltammograms are presented in Fig. 1. In order to better distinguish anodic and cathodic peaks in the potential range situated between -0.20 and 1.0 V, this part of the voltammograms is presented in the inset of Fig. 1. The voltammogram obtained in H_2SO_4 on activated graphite shows two peaks A1 and C1 in the potential range of $[0.30$ and $0.65]$ V corresponding to quinone/hydroquinone couple that is generated on graphite surface during electrochemical pre-treatment [26]. The shape of H_2PtCl_6 voltammogram is similar to those reported in the literature [27–30]. Three irreversible reduction peaks are observed: The first current peak C2 starting at 0.60 V can be assigned to the reduction of Pt^{+4} to Pt^{+2} , while C3 peak, located between 0.20 and 0.0 V is attributed to the reduction of Pt^{+4} or Pt^{+2} to Pt^0 . Finally, the C4 peak which is located between -0.05 and -0.18 V could be associated with the simultaneous electrodeposition of Pt and the discharge of H^+ ions. A disproportionation reaction of Pt^{+2} species into Pt^0 and Pt^{+4} species has also been included as a process taking place in the potential range of C2 peak. The anodic peak A2 which appears at 0.90 V corresponds to the oxidation of adsorbed oxygenated species on platinum surface already formed during the cathodic scan. The two peaks A3 and C5 correspond to the redox chloride couple [31]. The comparison between voltammograms recorded in sulphuric acid in the presence and in the absence of nickel sulphate indicates the deposition potential of nickel. It was suggested that the hydrogen evolution reaction and electrodeposition of Ni occur simultaneously from -0.60 V with a sharp increase in cathodic current [32]. The absence of anodic peak related to the oxidation of nickel indicates that the cathodic efficiency of nickel is very low. In the voltammogram related to the co-reduction of platinum and nickel ions, it is observed that hydrogen ions start discharge at -0.17 V due to the formation of platinum layers during cathodic scan. As a consequence of the ohmic behaviour, the nickel cathodic efficiency is lowered. This indicates that the deposition rate is slow, which favours the dispersed deposition of nickel particles.

3.2 Preparation of electrocatalysts

Before investigating deposition process, we have conducted a preliminary study to examine the electrochemical activation

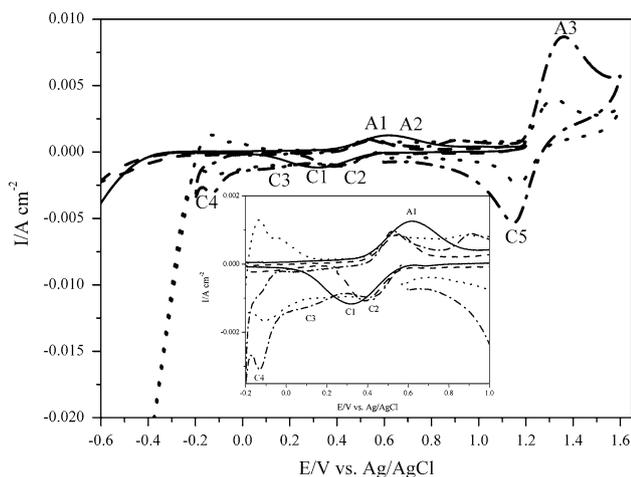


Fig. 1 Cyclic voltammograms on activated graphite electrodes in 1.0 M H₂SO₄ (solid line), 1.0 M H₂SO₄ + 128 mM NiSO₄ (continuous dashed line), 1.0 M H₂SO₄ + 8.0 mM H₂PtCl₆ (alternative dashed and dotted line), 1.0 M H₂SO₄ + 8.0 mM H₂PtCl₆ + 128 mM NiSO₄ (dotted line)

influence on graphite electrode behaviour. A cyclic voltammogram was run in 0.5 M KCl + 0.01 M K₃[Fe(CN)₆] solution; Fig. 2. While the redox process behaviour of ferricyanide–ferrocyanide is similar on activated and inactivated graphite electrodes. The current density recorded with activated graphite is four times higher than that obtained with inactivated graphite. Hence, the activation of graphite may contribute to the acceleration of electronic exchange at the electrode interface.

Pt/C, Ni/C and Pt–Ni/C electrocatalysts were prepared electrochemically by the deposition on activated graphite of platinum, nickel and co-deposition of platinum and nickel from 16 mM H₂PtCl₆, 128 mM NiSO₄ and 16 mM H₂PtCl₆ + 128 mM NiSO₄ solutions, respectively, in 1.0 M H₂SO₄ via a potentiostatic polarisation at –0.60 V.

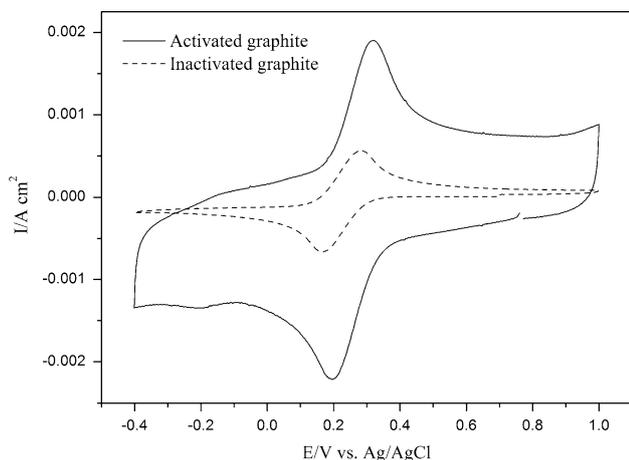
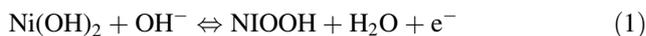


Fig. 2 Cyclic voltammogram of activated and inactivated graphite electrode in 0.5 M KCl 0.01 M K₃[Fe(CN)₆] solution

Electrocatalysts’ behaviours were studied by cyclic voltammetry in 1.0 M NaOH at 50 mVs⁻¹.

The voltammogram of Pt/C shows all platinum features in alkaline medium (Fig. 3), previously reported by some authors [4–6]. We can observe the hydrogen adsorption/desorption process which takes place in the potential region [–0.92, –0.46] V. The current recorded after –0.46 V during the forward scan is due to the formation of the reversible (A5) and irreversible (A6) Pt hydroxide layers on the surface of the catalyst. During the reverse scan, a broad reduction peak (C6) is observed at –0.40 V, which represents the reduction of the Pt hydroxide layer. These findings confirm the formation of metallic platinum on activated graphite.

CV curve recorded on Ni/C electrode is shown in Fig. 4a. We observe an anodic peak (A7) at 0.43 V and the corresponding cathodic peak (C7) at 0.31 V due to the formation and dissolution of NiOOH according to the following reaction:



The high current recorded after the formation of Ni(OH)₂, at 0.55 V, is attributed to the oxygen evolution reaction. The cathodic peak (C8) at –0.38 V can be correlated to the reduction of nickel oxide species as shown by Fig. 4b. These features clearly indicate the deposition of nickel metal as reported by other authors [33–36], suggesting that the Ni(OH)₂ film was successfully obtained on the surface of activated graphite electrode.

Figure 5a shows the cyclic voltammetric behaviour of the modified Pt–Ni/C electrode. When comparing voltammograms in Fig. 3, 4a, and 5a, the anodic and cathodic peaks that appear in these figures could be attributed to the deposition of both nickel and platinum. In fact, their own features are shown in Fig. 5a. We can distinguish three zones; the first one is related to the hydrogen adsorption/

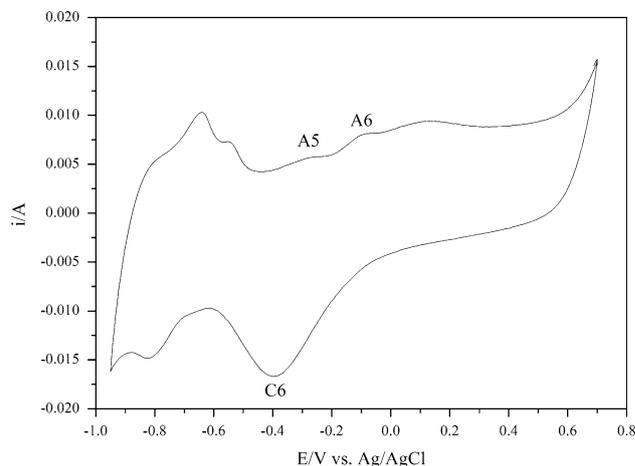


Fig. 3 Cyclic voltammogram of Pt/C electrode in 1.0 M NaOH solution

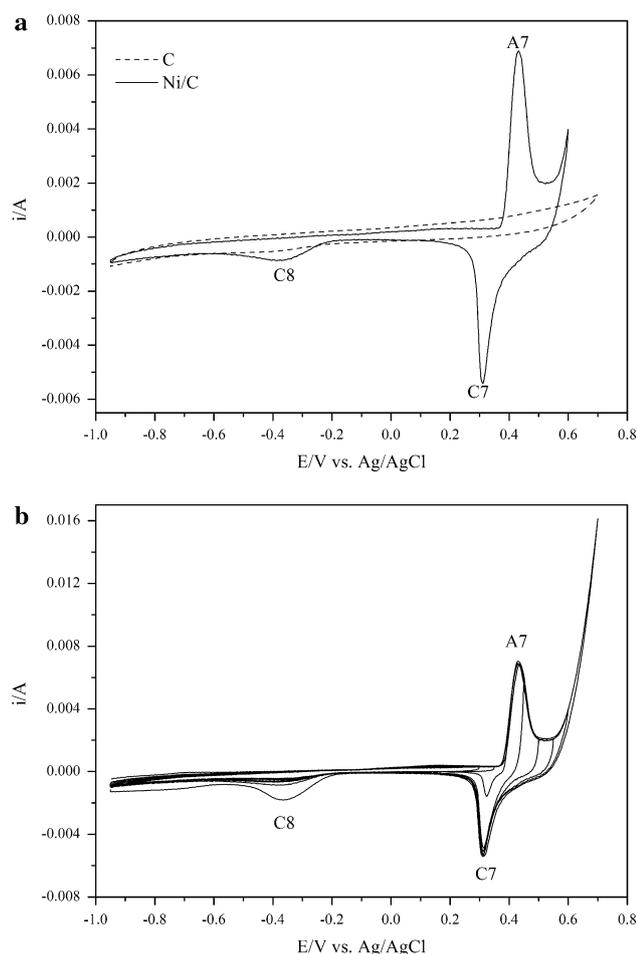


Fig. 4 Cyclic voltammogram of Ni/C and activated graphite electrodes in 1.0 M NaOH solution (a). Cyclic voltammogram of Ni/C electrode at different anodic reverse scans in 1.0 M NaOH solution (b)

desorption peaks on the platinum surface in the potential region $[-0.92, -0.46]$ V. Then, the platinum zone characterised by a cathodic peak related to the reduction of Pt hydroxide layer at -0.34 V (C6) and the formation of the reversible (A5) and irreversible (A6) Pt hydroxide layers. The third zone, where the pair of redox peaks (A7 and C7) is included, is attributed to the interconversion of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiOOH ; equation (1). The increase in the cathodic peak current related to the reduction of platinum oxide as function of the positive reverse scan, as shown in Fig 5b, indicates that the formation of the platinum oxide continues during all the anodic scans even after the formation of NiOOH . Also, we can see that the peak currents related to the proton reduction are not affected by varying the positive potential limit. This indicates that all platinum oxide is completely reduced during the cathodic scan.

Furthermore, the scan rate influence on the electrochemical behaviour of Ni oxide species on Pt–Ni/C corresponding to A7 and C7 was investigated by varying the

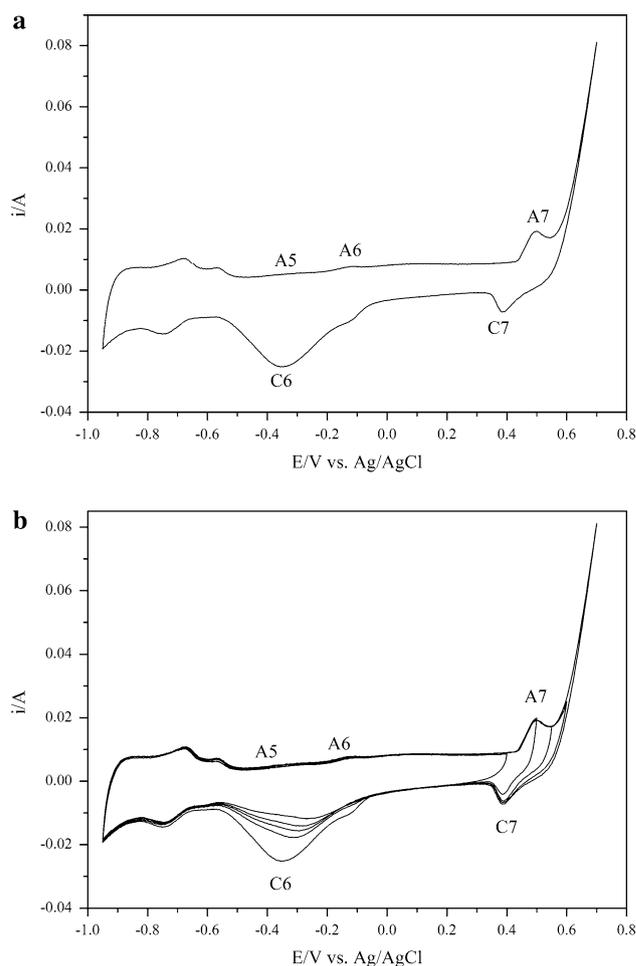


Fig. 5 Cyclic voltammogram of Pt–Ni/C electrode in 1.0 M NaOH solution (a). Cyclic voltammogram of Pt–Ni/C electrode in 1.0 M NaOH solution recorded with different positive potential limits (b)

scan rate, Fig. 6a. Anodic and cathodic peak currents are linearly dependent on the square root of the scan rate in all the studied scan rate range, Fig. 6b. According to the laws of the voltammetry technique, this relationship means that the electron transfer between $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and NiOOH is a diffusion-controlled process. From the reaction (1), it is obvious that hydroxide ions are the diffusion species from and to electrode surface.

3.3 Ethanol electrooxidation on Pt/C, Ni/C and Pt–Ni/C

The electrocatalytic activities of the different electrocatalysts towards ethanol electrooxidation reaction in solution containing 1.0 M NaOH and 2.0 M ethanol at 50 mV s^{-1} scan rate were explored by cyclic voltammetry. The current densities of Pt/C and Pt–Ni/C are normalized to the active surface areas, which were calculated from the hydrogen adsorption charge as described by authors in Ref. [37]. As reported by other authors [10–13], the cyclic voltammograms for ethanol

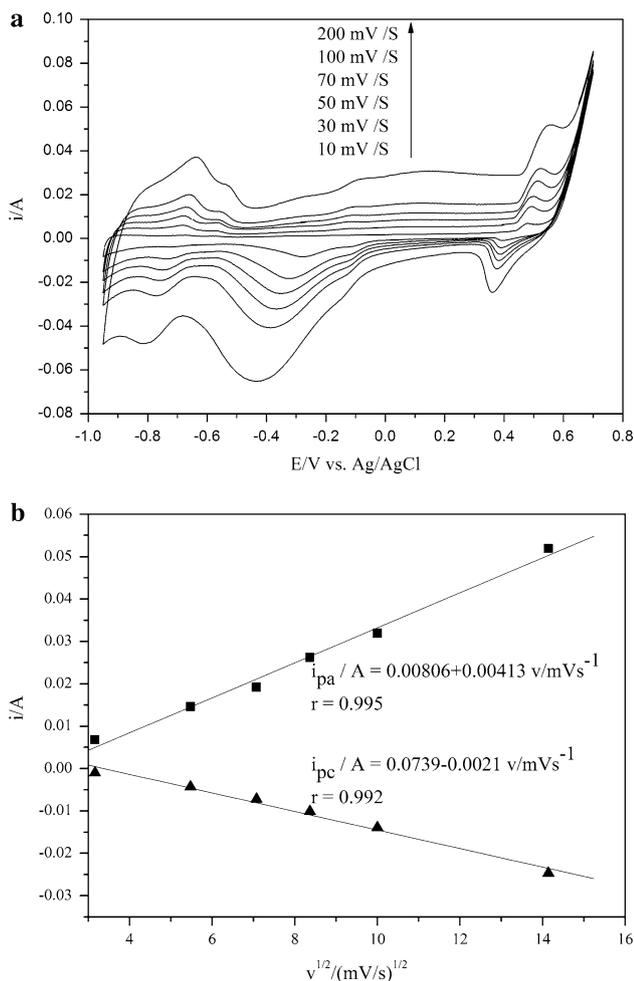


Fig. 6 Cyclic voltammogram of Pt–Ni/C electrode in 1.0 M NaOH solution at various scan rates (a). Dependence of the peak on the square root of scan rate (b)

electrooxidation on Pt/C (Fig. 7) shows a single anodic peak (A8) at 0.53 V in the forward scan. In the reverse scan, another anodic peak (A9) appears at –0.38 V. This latter can be explained by the oxidation of carbonaceous species on new free platinum surface after the platinum hydroxide reduction formed during the forward scan. The onset potential for ethanol electrooxidation coincides with the beginning of OH formation. We have also observed that the presence of ethanol changes the shape of the voltammogram in hydrogen adsorption/desorption region and indicates that ethanol is preferentially adsorbed on the surface of the electrode in this potential region and inhibits the adsorption of the hydrogen on the electrode surface. The inset in the Fig. 7 shows the CVs of activated graphite in 1.0 M NaOH solution with and without ethanol. It highlights that the contribution of activated graphite onto the oxidation of ethanol is negligible.

The cyclic voltammetric curve of Ni/C after the addition of 2.0 M ethanol (Fig. 8) is in good agreement with the published results [37–39]. The voltammogram is

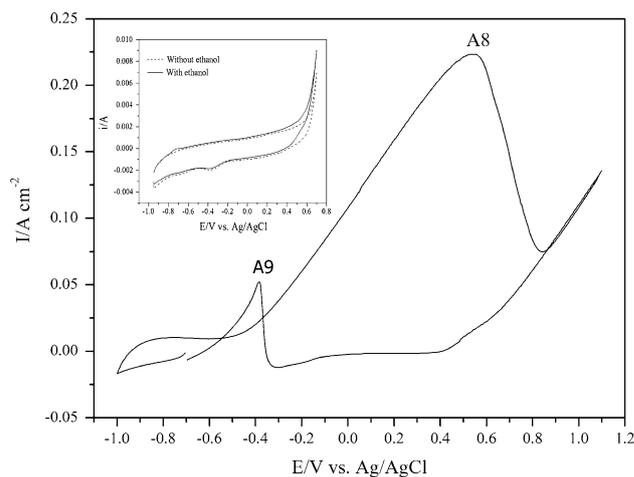
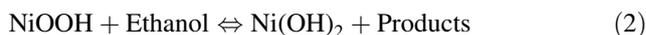


Fig. 7 Voltammetric behaviour of Pt/C electrode in 1.0 M NaOH solution in the presence of 2.0 M ethanol. The inset represents cyclic voltammograms of activated graphite in 1 M NaOH with (solid line) and without 2.0 M ethanol (dashed line)

characterized by two anodic oxidation peaks; the first one, A10, is obtained during the forward scan, while the second one, A11, is obtained during the reverse scan. The ethanol electrooxidation process starts with NiOOH formation at about 0.38 V. It was suggested that ethanol is oxidized on the nickel electrode through the following reaction [35]:



Comparison between Ni behaviour in the presence and in the absence of ethanol (Fig. 8) indicates that the consumption of NiOOH species during ethanol electrooxidation corroborate with the decrease in cathodic current at 0.31 V related to the reduction of NiOOH (C7).

The main objective of this study was to assess the electrocatalytic activity of the Pt–Ni/C towards the electrooxidation of ethanol. The obtained results were

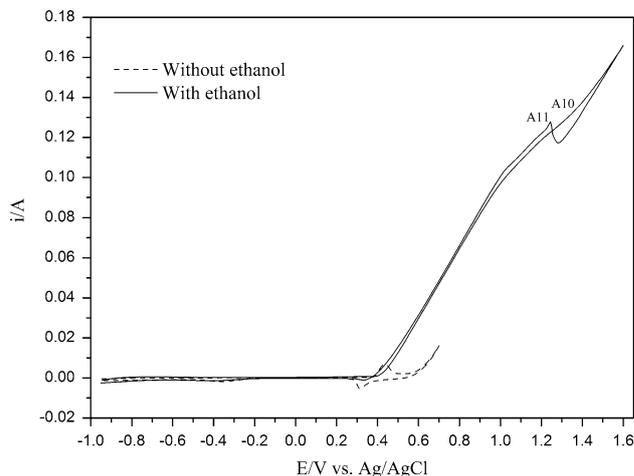


Fig. 8 Voltammetric behaviour of Ni/C electrodes in 1.0 M NaOH solution in the absence and in the presence of 2.0 M ethanol

compared with the Pt/C electrocatalyst (Fig. 9). It can be seen that the current density of ethanol electrooxidation on Pt–Ni/C electrode is about 2.3 times higher than that on Pt/C electrode. On the other hand, the electrooxidation onset potential at the Pt–Ni/C electrode is more negative than that observed for the Pt/C electrode. This indicates that the necessary energy for ethanol electrooxidation is lower in the case of Pt–Ni/C, which could be attributed to the synergetic role of nickel in platinum catalytic activity for ethanol electrooxidation on one hand and the modification of the electronic structure of Pt on the other hand. Moreover, the NiOOH formation on Pt–Ni/C starts from 0.42 V (Fig. 5a), which further promotes the electrooxidation of ethanol.

3.4 Study of electrocatalysts' stability

To characterize the stability of electrocatalysts, 50 cycles were applied on Pt–Ni/C and compared to that on Pt/C. The results are shown in Fig. 10. It can be seen that the peak current density decreases by 14 % on Pt–Ni/C, 25 % on Pt/C and 21 % on Ni/C if compared to that of the first cycle. This indicates that the presence of nickel improves the capability to remove adsorbed CO, as previously observed in the methanol electrooxidation [19]. This is attributed to the presence of oxygenated species on Ni sites formed at lower potentials in comparison with platinum. According to the bifunctional mechanism [19], these oxygenated species allow the oxidation of CO to CO₂ at lower potentials.

Long-term stabilities of electrocatalysts for ethanol electrooxidation have been investigated by means of chronoamperometry curves in 1.0 M NaOH solution containing

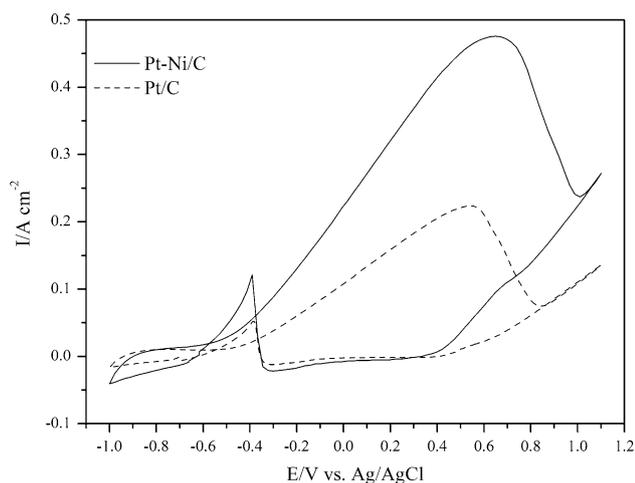


Fig. 9 Voltammetric behaviour of Pt/C and Pt–Ni/C electrodes in 1.0 M NaOH solution in the presence of 2.0 M ethanol

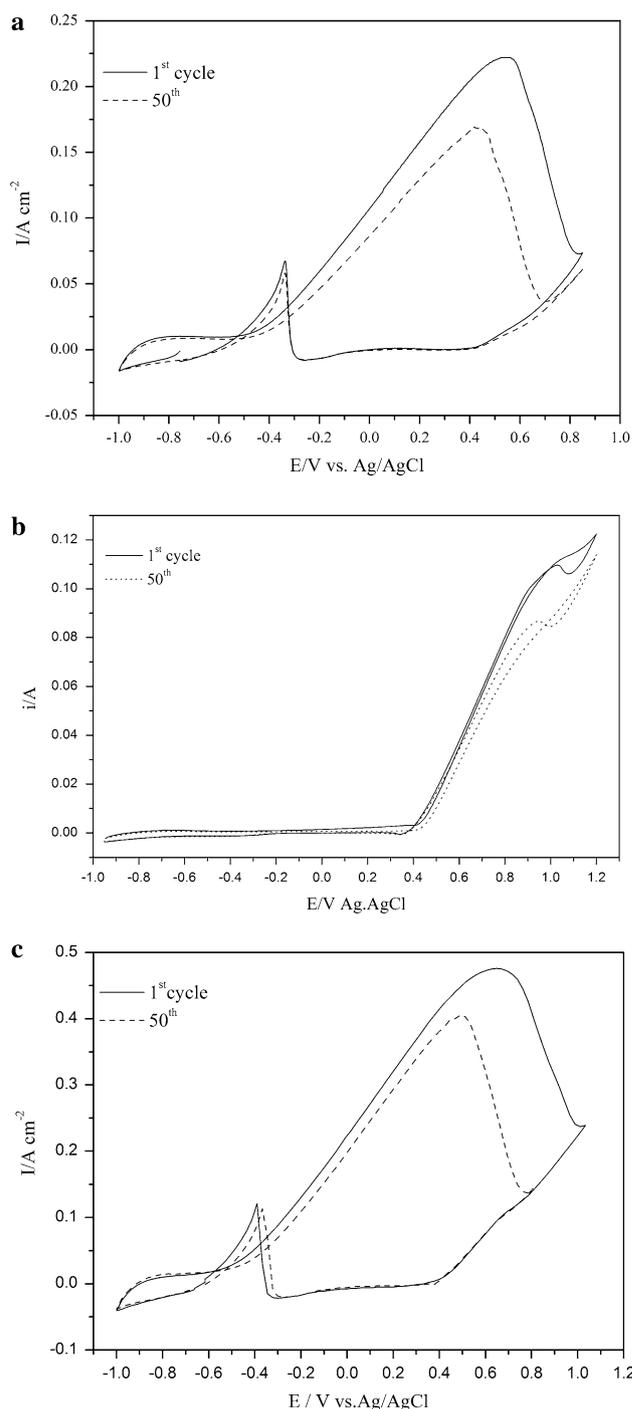


Fig. 10 Repeated cyclic voltammograms of ethanol electrooxidation on Pt/C (a), Ni/C (b) and Pt–Ni/C (c) at a scan rate of 50 mVs⁻¹

2.0 M ethanol at constant potential of 0.6 V (Fig. 11). The results show that the electrocatalytic advantage of Pt–Ni/C is maintained. This indicates that the Pt–Ni/C is more efficient and poisoning tolerant than the Pt/C, which is well consistent with the above cyclic voltammetric analysis.

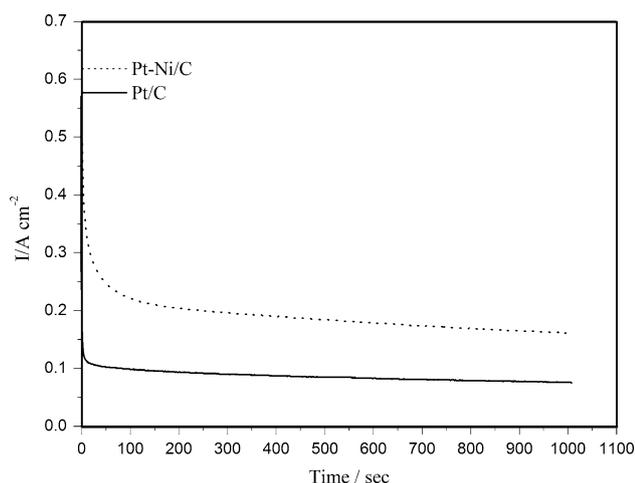


Fig. 11 Chronoamperograms of Pt–Ni/C (*dashed line*) and Pt/C (*solid line*) electrodes in 1.0 M NaOH solution in the presence of 2.0 M ethanol

4 Conclusion

Electrocatalytic activity of Pt/C, Ni/C and Pt–Ni/C electrocatalysts, prepared electrochemically by the reduction of inorganic precursor salts via potentiostatic polarisation, was explored for the electrooxidation of ethanol in alkaline medium. The investigation was conducted by cyclic voltammetry and chronoamperometry. We showed that ethanol electrooxidation on Ni/C occurs when NiOOH is formed. The performance of the Pt–Ni/C electrocatalyst for ethanol electrooxidation was found to be better than that of the Pt/C electrocatalyst due to the promoting effect of Ni. The tolerance performance to CO from intermediates of ethanol electrooxidation on the Pt–Ni/C is also better than that on Pt/C. In addition, the NiOOH formation shifts to lower potentials on Pt–Ni/C when compared to Ni/C which constitutes another promoting factor for ethanol electrooxidation. It can be concluded that nickel enhances the catalytic activity of platinum through nickel oxy-hydroxide (NiOOH) for ethanol electrooxidation.

As conclusion, the use of ethanol as fuel, platinum and nickel co-deposited on graphite electrode which is less expensive than platinum and the electrodeposition method which is recognized as simple and efficient, could contribute largely to the promotion of fuel cell application.

References

- Yang CC, Chiu SJ, Lee KT, Chien WC, Lin CT, Huang CA (2008) Study of poly (vinyl alcohol)/titanium oxide composite polymer membranes and their application on alkaline direct alcohol fuel cell. *J Power Sources* 184:44–51. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.011
- Matsuoka K, Iriyama Y, Abe T, Matsuoka M, Ogumi Z (2005) Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. *J Power Sources* 150:27–31. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.02.020
- Wang Y, Chen KS, Mishler J, Cho SC, Adroher XC (2011) A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl Energy* 88:981–1007. doi:10.1016/j.apenergy.2010.09.030
- Yu EH, Scott K, Reeve RW (2003) A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline solutions. *J Electroanal Chem* 547:17–24. doi:10.1016/S0022-0728(03)00172-4
- Tripkovic AV, Popovic KD, Lovic JD, Jovanovic VM, Kowal A (2004) Methanol oxidation at platinum electrodes in alkaline solution: comparison between supported catalysts and model systems. *J Electroanal Chem* 572:119–128. doi:10.1016/j.jelechem.2004.06.007
- Tripkovic AV, Popovic KD, Grgur BN, Blizanac B, Ross PN, Markovic NM (2002) Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. *Electrochim Acta* 47:3707–3714. doi:10.1016/S0013-4686(02)00340-7
- Demirci UB (2009) How green are the chemicals used as liquid fuels in direct liquid-feed fuel cells? *Environ Int* 35:626–631. doi:10.1039/b913170a
- Lai SCS, Koper MTM (2009) Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. *Phys Chem Chem Phys* 11:10446–10456. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.11.056
- Wang ZH, Li J, Dong X, Wang D, Chen T, Qiao H, Huang A (2008) Ethanol oxidation on a nichrome-supported spherical platinum microparticle electrocatalyst prepared by electrodeposition. *Int J Hydrogen Energy* 33:6143–6149. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.07.097
- Xu C, Shen PK, Liu Y (2007) Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. *J Power Sources* 164:527–531. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.10.071
- Wang X, Hu C, Xiong Y, Liu H, Du G, He X (2011) Carbon-nanosphere-supported Pt nanoparticles for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline media. *J Power Sources* 196:1904–1908. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.072
- Jiang Z, Jiang ZJ, Meng Y (2011) High catalytic performance of Pt nanoparticles on plasma treated carbon nanotubes for electrooxidation of ethanol in a basic solution. *Appl Surf Sci* 257:2923–2928. doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.091
- Wang H, Jusys Z, Behm RJ (2004) Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: reaction kinetics and product yields. *J Phys Chem B* 108:19413–19424. doi:10.1021/jp046561k
- De Souza JPI, Queiroz SL, Bergamaski K, Gonzalez ER, Nart FC (2002) Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes: a study using DEMS and in situ FTIR techniques. *J Phys Chem B* 106:9825–9830. doi:10.1021/jp014645c
- Lin SC, Chen JY, Hsieh YF, Wu PW (2001) A facile route to prepare PdPt alloys for ethanol electro-oxidation in alkaline electrolyte. *Mater Lett* 65:215–218. doi:10.1016/j.matlet.2010.10.006
- Jiang L, Hsu A, Chu D, Chen R (2010) Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. *Int J Hydrogen Energy* 35:365–372. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.10.058
- Shen SY, Zhao TS, Xu JB (2010) Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 35:1–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.107
- Lopes T, Antolini E, Gonzalez ER (2008) Carbon supported Pt–Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 33:5563–5570. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.030
- Abdel Rahim MA, Hassan HB, Abdel Hameed RM (2007) Graphite electrodes modified with platinum-nickel nano-particles

- for methanol oxidation. *Fuel Cells* 7:298–305. doi:10.1002/fuce.200600046
20. Jiang Q, Jiang L, Wang S, Qi J, Sun G (2010) A highly active PtNi/C electrocatalyst for methanol electro-oxidation in alkaline media. *Catal Commun* 12:67–70. doi:10.1016/j.catcom.2010.08.001
 21. Jiang Q, Jiang L, Hou H, Qi J, Wang S, Sun G (2010) Promoting effect of Ni in PtNi bimetallic electrocatalysts for the methanol oxidation reaction in alkaline media: experimental and density functional theory studies. *Phys Chem C* 114:19714–19722. doi:10.1021/jp1039755
 22. Liu F, Lee JY, Zhou W (2004) Template preparation of multi-segment PtNi nanorods as methanol electro-oxidation catalysts with adjustable bimetallic pair sites. *J Phys Chem B* 108:17959–17963. doi:10.1021/jp0472360
 23. Zhao Y, Yifeng E, Fan L, Qiu Y, Yang S (2007) A new route for the electrodeposition of platinum–nickel alloy nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes. *Electrochim Acta* 52:5873–5878. doi:10.1016/j.electacta.2007.03.020
 24. Wang ZC, Ma ZM, Li HL (2008) Functional multi-walled carbon nanotube/polysiloxane composite films as supports of PtNi alloy nanoparticles for methanol electro-oxidation. *Appl Surf Sci* 254:6521–6526. doi:10.1016/j.apsusc.2008.04.017
 25. Mathiyarasu J, Remona AM, Mani A, Phani KLN, Yegnaraman V (2004) Exploration of electrodeposited platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation in 0.5 M H₂SO₄: Pt–Ni system. *J Solid State Electrochem* 8:968–975. doi:10.1007/s10008-004-0526-9
 26. Jovanovic VM, Terzic S, Tripkovic AV, Popovic KD, Lovic JD (2004) The effect of electrochemically treated glassy carbon on the activity of supported Pt catalyst in methanol oxidation. *Electrochem Commun* 6:1254–1258. doi:10.1016/j.elecom.2004.10.001
 27. Georgolios N, Jannakoudakis D, Karabinas P (1989) Pt electrodeposition on PAN-based carbon fibres. *J Electroanal Chem* 264:235–245
 28. Hill AC, Patterson RE, Sefton JP, Columbia MR (1999) Effect of Pb(II) on the morphology of platinum electrodeposited on highly oriented pyrolytic graphite. *Langmuir* 15:4005–4010. doi:10.1021/la981291g
 29. Lu G, Zangari G (2005) Electrodeposition of platinum on highly oriented pyrolytic graphite. Part I: electrochemical characterization. *J Phys Chem B* 109:7998–8007. doi:10.1021/jp0407324
 30. Zubimendi JL, Vazquez L, Ocon P, Vara JM, Triaca WE, Salvarezza RC, Arvia AJ (1993) Early stages of platinum electrodeposition on highly oriented pyrolytic graphite: scanning tunneling microscopy imaging and reaction pathway. *J Phys Chem* 97:5095–5102
 31. Mimani T, Mayanna SM, Munichandraiah N (1993) Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a watts bath: a cyclic voltammetric study. *J Appl Electrochem* 23:339–345. doi:10.1007/BF00296689
 32. Floner D, Geneste F (2007) Homogeneous coating of graphite felt by nickel electrodeposition to achieve light nickel felts with high surface area. *Electrochem Commun* 9:2271–2275. doi:10.1016/j.elecom.2007.06.033
 33. Seghioer A, Chevalet J, Barhoun A, Lantelme F (1998) Electrochemical oxidation on nickel in alkaline solution: a voltammetric study and modeling. *J Electroanal Chem* 442:113–123. doi:10.1016/S0022-0728(97)00498-1
 34. El-Shafei AA (1999) Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide: glassy carbon modified electrode in alkaline medium. *J Electroanal Chem* 471:89–95. doi:S0022-0728(99)00235-1
 35. Abdel Rahim MA, Abdel Hameed RM, Khalil MW (2004) Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *J Power Sources* 134:160–169. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.02.034
 36. Berchmans S, Gomathi H, Rao GP (1995) Electrooxidation of alcohols and sugars catalysed on a nickel oxide modified glassy carbon electrode. *J Electroanal Chem* 394:267–270. doi:SSDI0022-0728(95)04099-4
 37. Gu YJ, Wong WT (2006) Nanostructure PtRu/MWNTs as anode catalysts prepared in a vacuum for direct methanol oxidation. *Langmuir* 22:11447–11452. doi:10.1021/la062053l
 38. Jin GP, Ding YF, Zheng PP (2007) Electrodeposition of nickel nanoparticles on functional MWCNT surfaces for ethanol oxidation. *J Power Sources* 166:80–86. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.087
 39. Suleimanov NM, Khantimerov SM, Kukovitsky EF, Matukhin VL (2008) Electrooxidation of ethanol on carbon nanotubes–nickel nanoparticles composites in alkaline media. *J Solid State Electrochem* 12:1021–1023. doi:10.1007/s10008-008-0519-1