

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

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDES**

**Spécialité : Génie chimique**

Intitulé du mémoire

**Conversion électrochimique de l'éthanol  
par des électrodes modifiées**

Présenté par :

BOUHOUFI Ahmed.

GASMI Amina.

Encadré par :

Mme. HAMITOUCHE Houria.

Année universitaire 2021/2022

## REMERCIEMENTS

J'adresse mes remerciements tout d'abord à Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donnés pour terminer notre travail de recherche.

Mes remerciements vont particulièrement à notre promotrice **HAMITOUCHE Houria** pour nous avoir suivis durant notre travail dans le cadre de ce mémoire, pour son sujet proposé, pour ses conseils précieux, pour sa disponibilité et la compétence de son encadrement.

Je veux aussi remercier Mme **BENOUMAR Souhila** et Mr **DJEGHDJEGH Abdelmalek** pour nous aider avec ses nombreuses informations et conseils précieux.

Je voudrais aussi remercier tous les membres du jury avec notre profonde gratitude de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de le juger.

Je remercie tous mes collègues et mes amies qui ont contribué par leur soutien moral, leur disponibilité et leur conseil à l'aboutissement de ce travail, tout au long de ce mémoire.

Je remercie également tous les professeurs et les employés du département de génie des procédés.

Enfin je remercie vivement tous les membres de ma famille avec l'expression sincère de mes sentiments pour leurs soutiens et leurs encouragements permanents.

## DÉDICACES

Grâce à Dieu tout puissant, qui m'a donnée le courage, la volonté, la force pour réaliser ce travail. Dieu soit loué, sans qui nous n'aurions pas réussi à terminer ce mémoire.

Je dédie ce travail à mes très chers parents, mon père **AISSA** et ma mère **FADILA**, tout mon respect et affection en témoignage de leur soutien, sacrifice, patience, ainsi que pour leurs conseils et orientations dans ma vie. J'espère que vous serez toujours fiers de moi.

A mes très chers frères et sœurs **ADEL, YAKOUB, ABDELHADI, NIHEL** et **IHCEN**, je ne peux exprimer à travers ses lignes mes sentiments envers de vous. Merci pour votre précieuse de m'avoir aidé à avancer dans la vie.

A tous mes enseignants avec qui j'ai enseigné depuis le début de ma carrière scolaire.

A tous mes amis, spécifiquement **AYMEN, ADEL, RIADH, OUSSAMA, ABDELMOUMEN** et **ISLEM**.

A mon collègue, mon binôme **GASMI Amina**, merci pour tout, et j'apprécie particulièrement tous vos efforts et l'aide que vous m'avez apportée. Je vous adresse mes plus sincères félicitations et salutations, et je vous souhaite sincèrement succès et bonheur.

Un grand merci pour toutes les personnes qui m'ont aidé.

## DÉDICACES

Grâce à Dieu, notre créateur, qui m'a donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

A mes très chers parents qui ont tout sacrifié pour moi, Mon agréable père **MHAMED**, et ma tendre et merveilleuse mère **GASMI KHEIRA**, et j'espère qu'ils seront toujours fiers de moi, « Que Dieu vous bénisse, je vous aime de tout mon cœur »

A mes chers frères et sœurs **Ikram, Yahia, Rachida, Kamel** et mon petit frère **Abdallah**,  
Je leur souhaite tout le bonheur et réussite du monde. A toute personne de ma grande famille.

A tous mes enseignants avec qui j'ai enseigné depuis le début de ma carrière scolaire.

A tous mes amis **Chaima, Safaa, Chahrazèd, Feryèl** et ma sœur, qui n'est pas née de ma mère **Hafsa ABDOUNI**. Je vous aime tous et je vous félicite également pour votre diplôme, mes proches.

Et à mon collègue mon binôme dans ce mémoire, **Ahmed BOUHOUFI** merci pour ta présence au long du chemin, je te remercie particulièrement pour tous tes efforts et l'aide que tu m'as apporté. Je vous offre mes meilleurs félicite et salutations, je vous souhaite de tout mon cœur succès et bonheur durable.

Un grand merci pour toutes les personnes qui mon aider.

## ملخص

الهدف الرئيسي من دراستنا هو دراسة الأكسدة الكهربية للإيثانول بواسطة الصوت الكهروكيميائي ، مع التركيز على التأثيرات المختلفة للمعلمات الفيزيائية والكيميائية مثل: درجة الحموضة ودرجة الحرارة والتركيز وأنواع المحفزات الكهربية (التركيب والدعم) ، على الطرق الكهروكيميائية المستخدمة ( قياس الفولتميتر الدوري ، وقياس الجهد ، من (AES ، RBS ، EDX ، TEM ، TGA ، DRX ، MEB) وقياس الزمن الزمني) وطرق توصيف المحفز (FTIR ، EC-MS ، MSCVs) ، هو توصيف المنتجات التي تم الحصول عليها

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح أن النشاط التحفيزي لأكسدة الإيثانول يعتمد بشدة على تكوين ونشكل المحفزات. يؤثر الرقم الهيدروجيني على استقرار وتفاعلية المواد الوسيطة المختلفة المنتجة في تفاعل الأكسدة الكهربي للإيثانول. لم يتم الكشف عن الأسيتالدهيد بتركيزات إيثانول أقل من 0.1 مولار ، ولكن بالنسبة لتركيز الإيثانول العالي ، يفضل إنتاجه. يوضح نمط الفولتاموجرام أن تفاعل أكسدة الإيثانول يحدث حتى عند درجة حرارة 15 درجة مئوية.

**الكلمات المفتاحية :** الإيثانول ، الأكسدة الكهربية ، المواد الحفازة.

## RÉSUMÉ

L'objectif principal de notre étude c'est d'étudier l'électro oxydation de l'éthanol par voix électrochimique tant en mettant l'accent sur les différents effets de paramètres physicochimiques tels que : pH, la température et la concentration, types d'électrocatalyseurs (composition et support), sur les méthodes électrochimiques utilisées (la voltampérométrie cyclique, potentiométrie, chronoampérométrie) et sur les méthodes de caractérisations des catalyseurs (MEB, DRX, TGA, TEM, EDX, RBS, AES) d'une part est de caractérisation des produits obtenus (FTIR, EC-MS, MSCVs).

Les résultats obtenus montrent clairement que l'activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol dépend fortement de la composition et de la morphologie des catalyseurs. Le pH a un effet sur la stabilité et la réactivité des différents intermédiaires produisant dans la réaction d'électrooxydation de l'éthanol. L'acétaldéhyde n'a pas été détecté à des concentrations d'éthanol inférieures à 0,1 M, mais pour une concentration plus élevée en éthanol, sa production est favorisée. L'allure de voltammogrammes démontre que la réaction d'oxydation de l'éthanol s'effectue même à une température de 15 °C.

**Mots clés :** Éthanol, électrooxydation, catalyseurs.

## SUMMARY

The main objective of our study is to study the electro-oxidation of ethanol by electrochemical voice, emphasizing the different effects of physicochemical parameters such as: pH, temperature and concentration, types of electrocatalysts (composition and support), on the electrochemical methods used (cyclic voltammetry, potentiometry, chronoamperometry) and on the catalyst characterization methods (MEB, DRX, TGA, TEM, EDX, RBS, AES) on the one hand is characterization of the products obtained (FTIR, EC-MS, MSCVs).

The results obtained clearly show that the catalytic activity for the oxidation of ethanol strongly depends on the composition and morphology of the catalysts. The pH has an effect on the stability and reactivity of the various intermediates produced in the electrooxidation reaction of ethanol. Acetaldehyde was not detected at ethanol concentrations below 0.1 M, but for higher ethanol concentration, its production is favored. The voltammogram pattern shows that the ethanol oxidation reaction takes place even at a temperature of 15°C.

**Keywords:** Ethanol, electrooxidation, catalysts.

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>01</b>
---------------------------	-----------

## CHAPITRE I

### Étude bibliographique

#### **Partie 01 : Généralités sur l'éthanol**

I.1.1. Historique.....	<b>03</b>
I.1.2. Définition de l'éthanol.....	<b>04</b>
I.1.3. Contexte économique de l'éthanol.....	<b>05</b>
I.1.4. Production de l'éthanol .....	<b>06</b>
I.1.5. Propriétés physiques et chimiques de l'éthanol.....	<b>10</b>
I.1.6. Applications de l'éthanol.....	<b>11</b>
I.1.7. Les générations de bioéthanol.....	<b>13</b>
I.1.8. Valorisation de l'éthanol.....	<b>14</b>
I.1.9. L'importance de la valorisation de l'éthanol.....	<b>15</b>
I.1.10. L'utilisation de l'éthanol dans les piles à combustible.....	<b>15</b>
I.1.11. Conversion de l'éthanol.....	<b>17</b>

#### **Partie 02 : L'électro oxydation de l'éthanol**

I.2.1. Généralités sur les électrodes modifiées (EMs).....	<b>20</b>
I.2.2. Différentes approches de modification des électrodes.....	<b>21</b>
I.2.3. Caractérisation des électrodes modifiées .....	<b>22</b>
I.2.4. Intérêt et application des électrodes modifiées (EMs).....	<b>22</b>
I.2.5. Catalyse et l'électro catalyse.....	<b>22</b>
I.2.6. Mécanisme d'oxydation de l'éthanol.....	<b>23</b>
I.2.7. Les différents matériaux étudiés comme électro-catalyseurs pour l'oxydation de l'éthanol.....	<b>27</b>
I.2.8. Techniques utilisées.....	<b>32</b>
I.2.8.1. Les techniques électrochimiques.....	<b>32</b>
I.2.8.2. Techniques non électrochimiques.....	<b>34</b>

## CHAPITRE II

### Partie expérimentale

II.1. Montage et appareillage électrochimique.....	37
II.2. Voies parallèles d'oxydation de l'éthanol : L'effet de la concentration d'éthanol.....	41
II.3. Electrooxydation de l'éthanol sur des catalyseurs Pt/C et Pt-Sn/C dans des solutions alcalines et acides.....	42
II.4. Effets du pH et de la composition de l'électrolyte sur la réaction d'électrooxydation de l'éthanol.....	43
II.5. Réaction d'électrooxydation de l'éthanol à l'aide d'une électrode en nickel polycristallin en milieu alcalin : Influence de la température et mécanisme de réaction...	44
II.6. Nouvelles connaissances sur l'oxydation électrochimique de l'éthanol sur une électrode de Pt supportée par du carbone grâce à une nouvelle configuration de spectrométrie de masse électrochimique.....	46
II.7. Mécanisme d'électrooxydation de l'éthanol sur une électrode en Pt mésoporeux en milieu acide étudié par une nouvelle spectrométrie de masse électrochimique.....	48
II.8. Influence du support sur le comportement des électrocatalyseurs Pt-Sn : performances d'électrooxydation de l'éthanol et études ATR-FTIRS in-situ.....	51
II.9. Mise en évidence de la restructuration de surface sur les nanoparticules Pt-Rh/C et Pt-Rh-Ni/C appliquées à la réaction d'électrooxydation de l'éthanol.....	55
II.10. Résistance chimique et activité catalytique du cuivre dans le processus de d'électrooxydation de l'éthanol en milieu fortement alcalin.....	58
II.11. Nanocubes concaves en alliage Pt-Ru à facettes d'indice élevé améliorant l'électrooxydation de l'éthanol et du CO.....	59

## CHAPITRE III

### Résultats et discussion

III.1. Effet de la composition du catalyseur et de son milieu réactionnel.....	65
III.1.1. Electrooxydation de l'éthanol sur des catalyseurs Pt/C et Pt-Sn/C dans des solutions alcalines et acides.....	65
III.2. Effets du pH et de la composition de l'électrolyte sur la réaction d'électrooxydation de l'éthanol.....	66
III.3. Effets de la température et mécanisme de réaction.....	78
III.3.1. Electrooxydation de l'éthanol sur des catalyseurs Pt/C et Pt-Sn/C dans des solutions alcalines et acides.....	78
III.3.2. Réaction d'électrooxydation de l'éthanol à l'aide d'une électrode en nickel polycristallin en milieu alcalin : Influence de la température et mécanisme de réaction.....	80

III.4. Effet de voltage.....	<b>84</b>
III.4.1. Nouvelles connaissances sur l'oxydation électrochimique de l'éthanol sur une électrode de Pt supportée par du carbone grâce à une nouvelle configuration de spectrométrie de masse électrochimique.....	<b>84</b>
III.4.2. Mécanisme d'électrooxydation de l'éthanol sur une électrode en Pt mésoporeux en milieu acide étudié par une nouvelle spectrométrie de masse électrochimique.....	<b>85</b>
III.5. Effet de la concentration en éthanol.....	<b>86</b>
III.5.1. Voies parallèles d'oxydation de l'éthanol : L'effet de la concentration d'éthanol.....	<b>86</b>
III.5.2. Mécanisme d'électrooxydation de l'éthanol sur une électrode en Pt mésoporeux en milieu acide étudié par une nouvelle spectrométrie de masse électrochimique.....	<b>92</b>
III.6. Effet du support.....	<b>99</b>
III.6.1. Influence du support sur le comportement des électrocatalyseurs Pt-Sn : performances d'électrooxydation de l'éthanol et études ATR-FTIRS in-situ.....	<b>99</b>
III.7. Effet de la réorganisation de la surface sur les propriétés catalytiques des catalyseurs.....	<b>104</b>
III.7.1. Mise en évidence de la restructuration de surface sur les nanoparticules Pt-Rh/C et Pt-Rh-Ni/C appliquées à la réaction d'électrooxydation de l'éthanol.....	<b>104</b>
III.8. Effet de la vitesse de balayage.....	<b>108</b>
III.8.1. Résistance chimique et activité catalytique du cuivre dans le processus d'électrooxydation de l'éthanol en milieu fortement alcalin.....	<b>108</b>
III.8.2. Réaction d'électrooxydation de l'éthanol à l'aide d'une électrode en nickel polycristallin en milieu alcalin : Influence de la température et mécanisme de réaction.....	<b>114</b>
III.9. Effet de la rotation de l'électrode.....	<b>115</b>
III.9.1. Réaction d'électrooxydation de l'éthanol à l'aide d'une électrode en nickel polycristallin en milieu alcalin : Influence de la température et mécanisme de réaction.....	<b>115</b>
III.10. Effet de la structure d'électrode.....	<b>115</b>
III.10.1. Nanocubes concaves en alliage Pt-Ru à facettes d'indice élevé améliorant l'électrooxydation de l'éthanol et du CO.....	<b>115</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>122</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1 :</b> Structure de la molécule d'éthanol.....	<b>04</b>
<b>Figure I.2 :</b> Schéma simplifié de la fabrication de l'éthanol à partir de la betterave sucrière.....	<b>06</b>
<b>Figure I.3 :</b> Schéma simplifié de la production de l'éthanol à partir de la biomasse ligno-cellulosique.....	<b>07</b>
<b>Figure I.4 :</b> Schéma simplifié de la fabrication du mélange éthanol-essence.....	<b>10</b>
<b>Figure I.5 :</b> Schéma simplifié des étapes de fabrication du mélange EMHV-gazole.....	<b>10</b>
<b>Figure I.6 :</b> Procédé de production de bioéthanol.....	<b>14</b>
<b>Figure I.7 :</b> Voies de valorisation de l'éthanol.....	<b>15</b>
<b>Figure I.8 :</b> Principe de fonctionnement d'une pile à combustible.....	<b>16</b>
<b>Figure I.9 :</b> Comparaison entre les machines thermiques et la pile à combustible.....	<b>16</b>
<b>Figure I.10 :</b> Quelques produits à fort valeur ajoutée pouvant être produits à partir de l'éthanol.....	<b>18</b>
<b>Figure I.11 :</b> Intermédiaires de la réaction de l'éthanol adsorbés à la surface du platine en milieu acide.....	<b>24</b>
<b>Figure I.12 :</b> Mécanisme de l'oxydation de l'éthanol sur un catalyseur de platine en milieu acide.....	<b>25</b>
<b>Figure I.13 :</b> Schéma simplifié du mécanisme de l'oxydation de l'éthanol. Les flèches pointillées représentent des voies moins probables.....	<b>26</b>
<b>Figure I.14 :</b> Description schématique des trois approches possibles pour la synthèse de catalyseurs à base de platine supportés sur substrat de carbone : par imprégnation (1), méthodes colloïdales (2) et microémulsion (3).....	<b>31</b>
<b>Figure I.15 :</b> Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.....	<b>33</b>
<b>Figure I.16 :</b> Microscope électronique à balayage (MEB).....	<b>35</b>
<b>Figure I.17 :</b> Diffraction aux rayons X (DRX).....	<b>36</b>
<b>Figure II.1 :</b> Le potentiostat PGZ 301.....	<b>37</b>
<b>Figure II.2 :</b> Montage électrochimique globale.....	<b>37</b>
<b>Figure II.3 :</b> Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes.....	<b>38</b>
<b>Figure II.4 :</b> Schéma des techniques de caractérisation utilisées.....	<b>39</b>
<b>Figure II.5 :</b> CV et MSCV pour le stripping du CO. Courant faradique (panneau supérieur) et courant ionique pour $m/z = 22$ et $44$ signaux (panneaux du milieu et du bas).....	<b>47</b>

<b>Figure II.6 :</b> Les principales caractéristiques de la nouvelle configuration EC-MS : capillaire en PTFE (gris), disque de carbone avec un trou au milieu (noir) et membrane en PTFE (blanc).....	<b>48</b>
<b>Figure II.7 :</b> Les principales caractéristiques de la nouvelle configuration EC-MS.1. Capillaire en PTFE, 2. Pointe conique en PTFE, 3. Membrane poreuse hydrophobe en PTFE hydrophobe, 4. Électrode MPt, 5. Fil d'Or (contact électrique).....	<b>51</b>
<b>Figure II.8 :</b> Agencement expérimental pour la voltampérométrie à balayage linéaire et pour les mesures in situ de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	<b>54</b>
<b>Figure II.9 :</b> (a) La méthode d'électrodéposition programmée pour la préparation d'alliages Pt-Ru cubiques concaves. (b) Images MEB à faible grossissement d'alliages Pt-Ru cubiques concaves. (c, d) Images MEB à fort grossissement et (e) modèles d'alliages cubiques concaves de Pt-Ru .....	<b>61</b>
<b>Figure III.1 :</b> CV de base de Pt/C et Pt-Sn/C dans des solutions 0,1 M NaOH ou 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> saturées d'Ar.....	<b>65</b>
<b>Figure III.2 :</b> Mesures potentiodynamiques de l'EOR sur Pt/C et Pt-Sn/C dans du NaOH 0,1 M saturé d'Ar.....	<b>66</b>
<b>Figure III.3 :</b> Voltammogrammes cycliques (premiers cycles) pour l'oxydation 0,5 M d'éthanol dans 0,1M HClO <sub>4</sub> et 0,1M NaOH sur du platine polycristallin.....	<b>67</b>
<b>Figure III.4 :</b> Spectres FTIR in situ pour l'électro-oxydation de l'éthanol sur le platine dans (a) 0.1M HClO <sub>4</sub> et (b) 0.1M NaOH .....	<b>67</b>
<b>Figure III.5 :</b> Intensité des bandes intégrées pour les bandes à ~2050cm <sup>-1</sup> (CO <sub>L</sub> ) et 2341cm <sup>-1</sup> (CO <sub>2</sub> ) mesurées dans les expériences FTIR pour l'oxydation de l'éthanol dans 0.1M de HClO <sub>4</sub> sur le platine.....	<b>68</b>
<b>Figure III.6 :</b> Spectres Raman de surface des produits de dissociation (a) de l'éthanol et (b) de l'éthanol déterré (éthanol-d <sub>6</sub> ) sur une électrode à film de Pt dans 0,1M du HClO <sub>4</sub> .....	<b>69</b>
<b>Figure III.7 :</b> Voltammogrammes cycliques pour l'oxydation de l'éthanol 0,5M dans 0,1M des tampons phosphate (pH 1-12) sur du platine polycristallin .....	<b>70</b>
<b>Figure III.8 :</b> Courants de pointe obtenus à partir des voltammogrammes pour l'oxydation de l'éthanol 0,5M dans 0,1M des tampons phosphate de pH 2-12.....	<b>71</b>
<b>Figure III.9 :</b> Voltammogrammes cycliques pour l'oxydation de 0,5 Méthanol dans des tampons de 0,1M phosphate de pH 11,32 enregistrés dans des conditions stationnaires et à des taux de rotation de 9 et 16 rotations par seconde.....	<b>72</b>
<b>Figure III.10 :</b> Spectres FTIR in situ pour l'électro-oxydation de l'éthanol sur le platine dans un tampon phosphate 0.1M de (a) pH 2 et (b) pH 12.....	<b>73</b>
<b>Figure III.11 :</b> Voltammogramme cyclique pour l'oxydation de 0.5M d'acétaldéhyde dans 0.1M HClO <sub>4</sub> sur du platine polycristallin.....	<b>74</b>

<b>Figure III.12 :</b> Voltammogrammes cycliques pour l'or polycristallin dans (a) 0.1M HClO <sub>4</sub> et (b) 0.1M NaOH en absence (lignes pointillées) et en présence de 0.5M éthanol (lignes solides).....	<b>75</b>
<b>Figure III.13 :</b> Voltammogrammes cycliques pour l'or polycristallin dans des tampons de phosphate 0.1M (pH 2-12) en absence (lignes pointillées) et en présence d'éthanol 0.5M (lignes solides).....	<b>76</b>
<b>Figure III.14 :</b> Courants de pointe corrigés et courants à 1,2V obtenus à partir des voltammogrammes cycliques pour l'oxydation de 0,5M d'éthanol dans des tampons de phosphate 0,1M de pH 2-12.....	<b>77</b>
<b>Figure III.15 :</b> Mécanisme de réaction proposé pour la réaction d'électrooxydation de l'éthanol. Les flèches pleines indiquent le mécanisme à faible pH de l'électrolyte, tandis que les flèches en pointillés indiquent le mécanisme à pH élevé de l'électrolyte.....	<b>77</b>
<b>Figure III.16 :</b> Mesures potentiodynamiques de l'EOR sur Pt/C et Pt-Sn/C dans du NaOH 0,1 M saturé d'Ar ou 0,5 M du H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contenant de l'éthanol 0,01 M à 22, 40 et 60 °C.....	<b>78</b>
<b>Figure III.17 :</b> Mesures potentiostatiques de l'EOR sur Pt/C et Pt-Sn/C dans 0,1 M du NaOH saturé d'Ar contenant de l'éthanol 0,01 M à 0.4, 0.5, 0.6 V et à 22, 40 et 60 °C.....	<b>79</b>
<b>Figure III.18 :</b> Profils CV de l'électrode de nickel polycristallin recueillis dans une solution de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de NaOH sans (ligne noire) et en présence de 0,5 mol L <sup>-1</sup> d'éthanol (ligne rouge).....	<b>81</b>
<b>Figure III.19 :</b> Profils CV de l'électrode de nickel polycristallin recueillis dans une solution 1,0 mol L <sup>-1</sup> de NaOH sans (ligne noire) et en présence de 0,5 mol L <sup>-1</sup> d'éthanol (ligne rouge) à différentes températures et à un taux de balayage de 50 mV s <sup>-1</sup> .....	<b>82</b>
<b>Figure III.20 :</b> (a) Relation entre la température et la densité de courant maximale ( $j_{peak}$ ) des pics d'oxydation de l'éthanol A <sub>2</sub> (carré noir) et A <sub>3</sub> (carré rouge). (b) Relation entre la température et le potentiel de pointe ( $E_{peak}$ ) des pics d'oxydation de l'éthanol A <sub>2</sub> (carré noir), A <sub>3</sub> (carré rouge), et du processus de formation du NiOOH (carré bleu).....	<b>83</b>
<b>Figure III.21 :</b> Mécanisme proposé pour l'électro-oxydation de l'éthanol sur une électrode en nickel polycristallin en milieu alcalin.....	<b>83</b>
<b>Figure III.22 :</b> Premier CV à potentiel pour l'électrooxydation de l'éthanol sur un catalyseur.....	<b>84</b>
<b>Figure III.23 :</b> Électrooxydation de l'éthanol sur le catalyseur MPt dans de l'éthanol 0,01 M + 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . CVs (A) et MSCVs pour m/z = 22 (B), m/z = 29 (C) et m/z = 15 (D). $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ ; T = 25 °C.....	<b>85</b>
<b>Figure III.24:</b> Cyclic voltammograms at 50 mV s <sup>-1</sup> for the electrooxidation of 0.1M (dashed line) and 1 M de'éthanol (full line) on smooth polycrystalline Pt. ....	<b>86</b>
<b>Figure III.25:</b> In situ FTIR spectra for a polished Pt electrode at different potentials as indicated. 1.0M C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 0.1M HClO <sub>4</sub> .....	<b>87</b>
<b>Figure III.26 :</b> Les courbes chronoampérométriques obtenues après l'application d'un échelon de potentiel de 0,05 à 0,50 V.....	<b>88</b>

<b>Figure III.27</b> : Des spectres FTIR in situ ont été obtenus dans des solutions de différentes concentrations d'éthanol à un potentiel constant de 0.5 V.....	<b>89</b>
<b>Figure III.28</b> : Les valeurs de Q ont été évaluées à partir de spectres résolus dans le temps pris après l'application d'un échelon de potentiel de 0,05 à 0,5 V.....	<b>90</b>
<b>Figure III.29</b> : Quelques expériences de stripping pour l'éthanol adsorbé.....	<b>91</b>
<b>Figure III.30</b> : Les voies d'oxydation de l'éthanol envisagées via le calcul des charges....	<b>91</b>
<b>Figure III.31</b> : Électrooxydation de l'éthanol sur MPt dans différentes concentrations d'éthanol comme indiqué. CVs (A) et MSCVs pour m/z = 22 (B) et m/z = 44 (C).....	<b>92</b>
<b>Figure III.32</b> : CV (panneau supérieur) et MSCV (panneau inférieur : m/z = 15) de l'électrooxydation de l'éthanol sur le MPt dans une solution d'acide sulfurique 0,01, 0,1 et 0,5 M. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ ; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	<b>93</b>
<b>Figure III.33</b> : CV (panneaux à gauche) et MSCV (panneaux à droite : m/z = 22 et 15 ; panneaux inférieurs : m/z = 29) de l'électrooxydation de l'éthanol sur le MPt dans une solution d'acide sulfurique 0.01, 0.1 et 1 M. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ ; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	<b>93</b>
<b>Figure III.34</b> : CV (panneaux supérieurs) et MSCV (panneaux centraux : m/z = 30 et 61 ; panneaux inférieurs : m/z = 73) de l'électrooxydation de l'éthanol sur le MPt dans une solution d'acide sulfurique 0,01, 0,1 et 1 M. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ ; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	<b>94</b>
<b>Figure III.35</b> : CTs (A) et MSCTs pour m/z = 22 (panneau B) et m/z = 29 (panneau C) de l'électrooxydation de l'éthanol 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 et 1 M sur le MPt dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M.....	<b>95</b>
<b>Figure III.36</b> : Mécanisme de réaction de l'oxydation de l'éthanol sur l'électrode MPt en milieu acide. ....	<b>97</b>
<b>Figure III.37</b> : Diagrammes de Tafel des CTs (panneau supérieur) et des MCTs (panneau inférieur) sur l'électrode MPt sur l'électrode MPt.....	<b>98</b>
<b>Figure III.38</b> : Schémas de diffraction des rayons X des électrocatalyseurs Pt-Sn/C et de la référence Pt/C.....	<b>100</b>
<b>Figure III.39</b> : Images obtenues par TEM (a) Pt-Sn/p-V, (b) Pt-Sn/c-V, (c) Pt-Sn/p-BC et (d) Pt-Sn/c-BC.....	<b>101</b>
<b>Figure III.40</b> : Voltammogrammes cycliques des électrocatalyseurs dans une solution de $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution à un taux de balayage de $10 \text{ mV s}^{-1}$ et $T = 25^{\circ}\text{C}$ .....	<b>102</b>
<b>Figure III.41</b> : Voltammogrammes à balayage linéaire de différents électrocatalyseurs.	<b>103</b>
<b>Figure III.42</b> : Spectres ATR-FTIR in situ pris à plusieurs potentiels (indiqués en volts sur l'axe y de droite) dans $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ éthanol pour (a) p-V et (b) c-V. Les fonds ont été collectés à $-0,15\text{V}$ (Ag/AgCl).....	<b>104</b>
<b>Figure III.43</b> : Intensité des bandes d'acétaldéhyde et d'acide acétique en fonction du potentiel pour (a) PtSn/p-V, (b) PtSn/c-V.....	<b>104</b>

<b>Figure III.44 :</b> Images TEM de Pt(5)-Rh(15)/C (a, b) et Pt(5)-Rh(5)-Ni(10) (d, e) à différents grossissements. Histogrammes de distribution de la taille des particules pour Pt(5)-Rh(15)/C (c) et Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C (f). .....	<b>105</b>
<b>Figure III.45 :</b> Voltammogrammes cycliques du 1 <sup>er</sup> cycle (ligne noire), du 50 <sup>eme</sup> cycle (ligne rouge) dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> et après l'oxydation d'une solution d'éthanol 0,5 mol L <sup>-1</sup> (ligne bleue) à un taux de balayage de 50 mV s <sup>-1</sup> pour Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C.....	<b>106</b>
<b>Figure III.46 :</b> Intensité des bandes infrarouges intégrées en fonction du potentiel d'électrode du CO <sub>2</sub> (a) pour des électrodes fraîches (sans oxydation préalable de l'éthanol) et (b) après 100ème cycle dans une solution d'éthanol, et de l'acide acétique (c) pour des électrodes fraîches (sans oxydation préalable de l'éthanol) et (d) après 100ème cycle dans une solution d'éthanol, pour les catalyseurs Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C et Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C.....	<b>107</b>
<b>Figure III.47 :</b> Spectres infrarouges in situ enregistrés pour des électrodes fraîches (pas d'oxydation précédente de l'éthanol) dans 0,5 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 mol L <sup>-1</sup> d'éthanol sur (a) Pt(5)-Rh(5)/C, (b) Pt(5)-Rh(15)/C et (c) Ni(10)-Pt(5)-Rh(5)/C .....	<b>108</b>
<b>Figure III.48 :</b> Voltammogrammes cycliques du cuivre dans la couche de sel (a) et la couche d'alcool (b) de l'électrolyte No.1 à différentes vitesses de balayage du potentiel : 1 mV/s (noir), 5 mV/s (rouge), 25 mV/s (jaune), 50 mV/s (vert) et 100 mV/s (bleu).....	<b>109</b>
<b>Figure III.49 :</b> Voltammogrammes cycliques du cuivre dans la couche d'alcool de l'électrolyte n° 1 à une vitesse de balayage de 1 mV/s (a) et 5 mV/s (b) en l'absence d'un agent oxydant additionnel (vert), en présence de 0,5 ml de de 0,5 ml de peroxyde d'hydrogène (bleu), et en présence de 1,5 ml de peroxyde d'hydrogène (rouge).....	<b>109</b>
<b>Figure III.50 :</b> Voltammogrammes cycliques du cuivre dans les couches d'alcool (bleu) et de sel (rouge) de l'électrolyte No.1 à des vitesses de balayage de 1 mV/s (a), 5 mV/s (b) et 25 mV/s (c).....	<b>110</b>
<b>Figure III.51 :</b> Voltammogramme cyclique d'une électrode de cuivre avec une couche d'oxyde de cuivre (II) (a) et d'une électrode de cuivre sans couche d'oxyde (b) dans la couche d'alcool de l'électrolyte n° 2 à des vitesses de balayage de 1 mV/s (magenta), 5 mV/s (rouge), 25 mV/s (jaune), 50 mV/s (vert) et 100 mV/s (bleu).....	<b>111</b>
<b>Figure III.52 :</b> Variation du courant pendant la polarisation pulsée de l'électrode de cuivre dans l'électrolyte N° 1 au premier cycle (bleu) et au dernier cycle (rouge).....	<b>112</b>
<b>Figure III.53 :</b> Chromatogramme gaz-liquide après 900 impulsions de polarisation de la couche d'alcool de l'électrolyte N° 1 (a) et dilution de la couche d'alcool de l'électrolyte N° 2 par un facteur 5 (b).....	<b>112</b>
<b>Figure III.54 :</b> Variation du courant pendant la polarisation pulsée de l'électrode de cuivre dans l'électrolyte N° 2 au premier (bleu) et au dernier cycle (vert).....	<b>113</b>
<b>Figure III.55 :</b> L'apparition des composés de surface sur les électrodes et les cellules de cuivre après polarisation pulsée dans la couche d'alcool de l'électrolyte N° 1 (a) et de l'électrolyte N° 2 (b).....	<b>113</b>

- Figure III.56 :** Profils CV pour une électrode de nickel polycristallin recueillis dans une solution 1.0 mol L<sup>-1</sup> NaOH en présence de 0.5 mol L<sup>-1</sup> éthanol à plusieurs vitesses de balayage et à une température de 15°C.....**114**
- Figure III.57 :** Valeurs de densité de courant de pointe ( $j_{\text{peak}}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ( $w^{1/2}$ ) pour les pics d'oxydation de l'éthanol ( $A_2, A_3$ ), les pics de formation et de réduction du NiOOH ( $A_1, C_1$ ) dans 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH (noir) et 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH avec 0,5 0 mol L<sup>-1</sup> d'éthanol (rouge).....**115**
- Figure III.58 :** (a) Illustration schématique de la méthode d'électrodéposition programmée pour la préparation d'alliages Pt-Ru cubiques concaves. (b) Images MEB à faible grossissement d'alliages Pt-Ru cubiques concaves. L'encart est un histogramme de taille. (c, d) Images MEB à fort grossissement et (e) modèles d'alliages Pt-Ru cubiques concaves.....**116**
- Figure III.59 :** (a, b) image TEM et (c) motif SAED d'une CN unique cubique concave en alliage Pt-Ru projetée depuis la direction [001]. (d) Modèles atomiques des plans {410} et {510}. (e) Images HAADF-STEM et cartographie élémentaire.....**117**
- Figure III.60 :** (a) image EDX et (b) profil de profondeur AES des alliages Pt-Ru cubiques concaves.....**117**
- Figure III.61 :** (a) Image MEB à faible grossissement de NCs de Pt cubiques concaves. L'encart montre l'histogramme de taille. (b) Images MEB à fort grossissement vues depuis différentes directions.....**118**
- Figure III.62 :** (a) Image MEB d'alliages Pt-Ru quasi-sphériques. Les encarts montrent l'histogramme de taille et l'image MEB à fort grossissement, la barre d'échelle de l'encart est de 50 nm. (b) Image TEM, (c) schéma SAED, (d) HAADF-STEM et images de cartographie élémentaire d'un alliage Pt-Ru NC quasi-sphérique.....**118**
- Figure III.63 :** Voltampérogrammes cycliques (50 mV s<sup>-1</sup>) sur du Pt-Ru cubique concave, du Pt cubique concave et du Pt-Ru quasi-sphérique dans (a) des solutions 0.1 M de HClO<sub>4</sub> et (b) 0.1 M de l'éthanol + 0.1 M HClO<sub>4</sub>, (c) courbes chronoampérométriques mesurées à 0.45 V (vs. SCE). (d) Voltampérométrie par stripping du CO de Pt-Ru cubique concave.....**119**
- Figure III.64 :** (a) Profils d'énergie libre pour les réactions d'électro-oxydation de l'éthanol sur les surfaces de Pt(510) et de Pt(510) modifié au Ru respectivement, dans les conditions standard des électrodes d'hydrogène. (b) Structures optimisées des intermédiaires pour les réactions d'électro-oxydation de l'éthanol sur les surfaces de Pt(510) et de Pt(510) modifié au Ru respectivement. Bleu : Pt ; bleu foncé : étape Pt ; vert : Ru ; rouge : O ; gris : C ; blanc : H.....**120**
- Figure III.65 :** Structures optimisées pour la surface couverte de CO\* et l'adsorption de OH\* sur les surfaces Pt(510) et Pt(510) modifié par Ru respectivement. Bleu : Pt ; bleu foncé : step Pt ; vert : Ru ; rouge : O ; gris : C ; blanc : H.....**121**

## LISTE DES TABLAUX

<b>Tableau I.1 :</b> Coût de production de l'éthanol et des carburants pétroliers dans les grands pays producteurs de biocarburants (2004).....	<b>05</b>
<b>Tableau I.2 :</b> Propriétés physiques de l'éthanol.....	<b>11</b>
<b>Tableau I.3 :</b> Electro-catalyseurs pour l'électro-oxydation de l'éthanol ayant été rapportés dans la littérature.....	<b>28</b>
<b>Tableau II.1 :</b> Charbons et charbons actifs utilisés comme supports de catalyseurs.....	<b>51</b>
<b>Tableau II.2 :</b> Analyse texturale et élémentaire des charbons activés et des biocarbones activés.....	<b>53</b>
<b>Tableau II.3 :</b> Les méthodes de préparation des électrodes et les conditions opératoires de la réaction d'électrooxydation de chaque auteur.....	<b>62</b>
<b>Tableau III.1 :</b> Assignation des fréquences FTIR dans les spectres pour l'oxydation de l'éthanol.....	<b>68</b>
<b>Tableau III.2 :</b> Courants EOR issus de mesures potentiodynamiques (Figure III.16) et potentiostatiques (Figure III.17).....	<b>78</b>
<b>Tableau III.3:</b> Band assignment for ethanol oxidation products.....	<b>87</b>
<b>Tableau III.4 :</b> Efficacité de la conversion de l'éthanol en CO <sub>2</sub> (E <sup>CO<sub>2</sub></sup> ) au catalyseur MPPT enregistré à 0,60 et 0,70 V dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M.....	<b>96</b>
<b>Tableau III.5 :</b> Analyse texturale et élémentaire des charbons activés et des biocarbones activés.....	<b>99</b>
<b>Tableau III.6 :</b> Rapport atomique et pourcentage de masse des électrocatalyseurs.....	<b>100</b>
<b>Tableau III.7 :</b> Surface active des électrocatalyseurs, densité de courant maximale ( $i_{max}$ ) et potentiel d'amorçage (E <sub>onset</sub> ) déterminés pour l'électrooxydation de l'éthanol dans 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1,0 mol L <sup>-1</sup> éthanol.....	<b>102</b>
<b>Tableau III.8 :</b> Composition des catalyseurs et charge métallique obtenues respectivement à partir des données SEM-EDX et de l'analyse TGA.....	<b>105</b>
<b>Tableau III.9 :</b> Energies de réaction libres de Gibbs calculées (unité en eV) des étapes élémentaires des réactions d'électrooxydation de l'éthanol sur les surfaces de Pt(510) et de Pt(510) modifié par Ru.....	<b>121</b>

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

<b>Å</b>	Angstrom
<b>ABCs</b>	Biocarbones activés
<b>aVCs</b>	Vulcan activé carbones
<b>AES</b>	Spectroscopie d'électrons Auger
<b>BtL</b>	Biomass to liquid
<b>°C</b>	Degré Celsius
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	Methanol
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de carbone
<b>CT</b>	Transitoires de courant
<b>CV</b>	Voltammogrammes cycliques
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	Ethanol
<b>DDGS</b>	Dried Distiller Grain and Soluble
<b>DEFC</b>	Direct- Ethanol fuel Cells
<b>DEMS</b>	Spectrométrie de masse électrochimique différentielle
<b>DFT</b>	Théorie de la fonction de densité
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>EMHV</b>	Ester méthylique d'huile végétale
<b>ETBE</b>	Éthyle-tertio-butyle-éther
<b>E 5</b>	Carburant contient 5 % de bioéthanol, le reste étant de l'essence
<b>E 10</b>	Carburant contient 10 % de bioéthanol, le reste étant de l'essence
<b>E 85</b>	Carburant contient 85 % de bioéthanol, le reste étant de l'essence
<b>E 100</b>	Carburant contient 100 % de bioéthanol
<b>E<sub>ref</sub></b>	Électrode de référence
<b>E<sub>ind</sub></b>	Électrode indicatrice
<b>EA</b>	Électrode auxiliaire
<b>ECM</b>	Électrode chimiquement modifiée
<b>ECMS</b>	Spectrométrie de masse électrochimique

<b>ED 95</b>	95 % de bioéthanol et 5 % d'additif pro-cétane
<b>EMs</b>	Électrodes modifiées
<b>EPC</b>	Électrodes à pâte de carbone
<b>EPCCM</b>	Électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée
<b>ER</b>	Électrode de référence
<b>ESA</b>	Surface électro active
<b>ET</b>	Électrode de travail
<b>E<sub>N</sub></b>	Potentiel de nucléation
<b>E<sub>L</sub></b>	Potentiel inférieur
<b>E<sub>U</sub></b>	Potentiel supérieur
<b>EDX</b>	Spectroscopie à rayons X dispersifs en énergie
<b>FFV</b>	Fuel Flex Vehicle
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>GC</b>	Gas Chromatography
<b>GC</b>	Carbone vitreux
<b>GES</b>	Gaz à effet de serre
<b>HPLC</b>	Chromatographie liquide à haute pression
<b>IFP</b>	Institut français du pétrole
<b>IRRAS</b>	Spectroscopie d'absorption par réflexion dans l'infrarouge
<b>µm</b>	Micromètre
<b>M</b>	mol L <sup>-1</sup>
<b>MCVS</b>	Spectrométrie de masse Voltamogrammes cycliques
<b>MEB</b>	Microscopie Électronique à Balayage
<b>MPPt</b>	Méso-poreux Platine (catalyseur)
<b>NILE</b>	Nouvelle amélioration de l'éthanol ligno-cellulosique
<b>MSCT</b>	Transitoires de courant par spectrométrie de masse
<b>NC</b>	Nanocubes concaves
<b>OCP</b>	Potentiel de circuit ouvert
<b>ppm</b>	Partie par million

<b>Pa</b>	Unité de pression (Pascal)
<b>Pt</b>	Platine
<b>rps</b>	Rotations par seconde
<b>RDE</b>	Électrode à disque rotatif
<b>RHE</b>	Électrode à hydrogène réversible
<b>ROE</b>	Réaction d'oxydation de l'éthanol
<b>SP 95</b>	Sans Plomb à 95%
<b>SERS</b>	Spectroscopie Raman améliorée en surface
<b>SAM</b>	Microsonde à tarière à balayage
<b>SCE</b>	Electrode de Calomel saturée
<b>SEM</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>TEM</b>	Microscopie Électronique à Transmission
<b>TPD</b>	Désorption programmée en fonction de la température
<b>TTC</b>	Toutes Taxes Comprises
<b>t<sub>growth</sub></b>	Temps de Croissance

# INTRODUCTION

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 l'exploitation de la biomasse [1].

Le bioéthanol est le seul carburant liquide pour moteurs essence qui soit renouvelable et immédiatement disponible puisqu'il est produit à partir de matière première végétale. C'est un biocarburant produit à partir de céréales (blé, maïs...) ou de betteraves à sucre [2]. Il apparaît donc que la transformation de sous-produits organiques issus de procédés industriels utilisant la biomasse peut être utilisée pour fabriquer des composées à valeur ajoutée ou utiles dans d'autres domaines d'application [3].

En effet, la valorisation de l'éthanol est généralement réalisée par des réactions de chimie organique utilisant la catalyse hétérogène ou homogène ou des biocatalyseurs, pouvant conduire à différentes composées d'intérêts industriels : acétaldéhyde, acide acétique, éthyle, 1,3-butadiène, aromatiques, propène, acétone et 1-butanol [3].

La transformation chimiquement de l'éthanol est avérée donc un moyen de diversifier ses utilisations. Par rapport aux méthodes traditionnelles qui emploient des réactifs hautement toxiques, la voie biologique est particulièrement attrayante. Elle souffre cependant d'une faible productivité et d'une courte durée de vie des souches bactériennes. La voie électrochimique constitue donc une alternative à explorer [4].

En fait, la conversion électrochimique de l'éthanol en composées à haute valeur ajoutée peut être effectuée dans des réacteurs électrochimiques (électrolyseur ou pile à combustible). Ces procédés de synthèses montrent de nombreux avantages, parmi lesquels : les réactions sont effectuées dans des milieux aqueux à basse température et à pression atmosphérique, l'activité et la sélectivité de la réaction peuvent être contrôlées par

le potentiel d'électrode, la valeur de pH de l'électrolyte, la concentration de l'éthanol, ainsi que par la formulation des catalyseurs [4].

Ce mémoire s'articule autour d'une introduction, trois chapitres et une conclusion, le premier chapitre présente un état des connaissances relatif à notre sujet. Deux parties essentielles y sont développées à savoir : des généralités sur l'éthanol et leur électrooxydation.

Le second chapitre présente le mode opératoire ainsi que le dispositif de mesures électrochimiques et la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce mémoire, cités par les différents travaux.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation électrochimique par la voltammétrie cyclique, la Chronoampérométrie, le potentiomètre...etc. Nous citons les résultats expérimentaux et les discussions concernant le potentiel de dépôt sur les propriétés morphologiques et structurales et les résultats obtenus pour l'électrooxydation de l'éthanol en utilisant ces catalyseurs.

Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail souhaité pour la poursuite de notre travail.

# *Chapitre I*

## *Étude bibliographique*

## Partie 01 : Généralités sur l'éthanol

### I.1.1. Historique

La fermentation du sucre en éthanol est l'une des plus anciennes biotechnologies employées par l'homme. Historiquement, l'éthanol a été diversement identifié comme esprit de vin ou esprit ardent et comme aqua vitae. Les effets enivrants de sa consommation sont connus depuis l'Antiquité. L'éthanol est utilisé par l'homme depuis la préhistoire comme ingrédient intoxicant des boissons alcoolisées. Des résidus séchés sur des poteries vieilles de 9000 ans trouvées en Chine suggèrent que les populations du Néolithique consommaient des boissons alcoolisées [5].

La nature inflammable des exhalaisons du vin était déjà connue des philosophes naturels de l'Antiquité tels qu'Aristote, Théophraste et Pline l'Ancien, mais cela n'a pas conduit immédiatement à l'isolement de l'éthanol, malgré le développement de techniques de distillation plus avancées dans l'Égypte romaine des deuxième et troisième siècles.

Une reconnaissance importante trouvée pour la première fois dans l'un des écrits attribués à Jābir ibn Ḥayyān (IX siècle de notre ère), était qu'en ajoutant du sel au vin bouillant, ce qui augmente la volatilité relative du vin, l'inflammabilité des vapeurs qui en résultent peut être améliorée. La distillation du vin est attestée dans des ouvrages arabes attribués à al-Kindī (v. 801-873 de notre ère) et à al-Fārābī (vers 872-950), ainsi que dans le 28e livre du Kitāb al-Taṣrīf (traduit plus tard en latin sous le nom de Liber servatoris) d'al-Zahrāwī (latin : Abulcasis, 936-1013). Au XIIe siècle, des recettes pour la production d'aqua ardens ("eau brûlante", c'est-à-dire l'éthanol) en distillant du vin avec du sel ont commencé à apparaître dans un certain nombre d'ouvrages latins, et à la fin du XIIIe siècle, cette substance était devenue largement connue des chimistes d'Europe occidentale [6].

Les travaux de Taddeo Alderotti (1223-1296) décrivent une méthode de concentration de l'éthanol par distillation fractionnée répétée dans un alambic refroidi à l'eau, qui permet d'obtenir un éthanol d'une pureté de 90%. Les propriétés médicinales de l'éthanol ont été étudiées par Arnald de Villanova (1240-1311) et Jean de Rupescissa (1310-1366), ce dernier le considérant comme une substance préservant la vie et capable de prévenir toutes les maladies (l'aqua vitae ou "eau de vie", également appelée par Jean la quintessence du vin) [6].

En Chine, des preuves archéologiques indiquent que la véritable distillation de l'alcool a commencé pendant les dynasties Jin (1115-1234) ou Song du Sud (1127-1279). Un alambic a été trouvé sur un site archéologique à Qing long, Hebei, datant du 12e siècle [7]. En Inde, la véritable distillation de l'alcool a été introduite du Moyen-Orient et était largement utilisée dans le sultanat de Delhi au 14e siècle [8].

En 1796, le chimiste germano-russe Johann Tobias Lowitz a obtenu de l'éthanol pur en mélangeant de l'éthanol partiellement purifié (l'azéotrope alcool-eau) avec un excès d'alcali anhydre, puis en distillant le mélange à basse température [9].

Le chimiste français Antoine Lavoisier a décrit l'éthanol comme un composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et en 1807 Nicolas-Théodore de Saussure a déterminé la formule chimique de l'éthanol, il s'agit de l'une des premières formules structurales déterminées [10].

L'éthanol a été préparé pour la première fois de manière synthétique en 1825 par Michael Faraday. Il a découvert que l'acide sulfurique pouvait absorber de grandes quantités de gaz de charbon [11]. Il a donné la solution obtenue à Henry Hennell, un chimiste britannique, qui a découvert en 1826 qu'elle contenait de " l'acide sulfovinique " (hydrogénosulfate d'éthyle) [12]. En 1828, Hennell et le chimiste français Georges-Simon Serullas ont découvert indépendamment que l'acide sulfovinique pouvait être décomposé en éthanol [13]. Ainsi, en 1825, Faraday avait découvert sans le savoir que l'éthanol pouvait être produit à partir de l'éthylène (un composant du gaz de charbon) par hydratation catalysée par un acide, un processus similaire à la synthèse industrielle actuelle de l'éthanol [14].

L'éthanol a été utilisé comme combustible pour lampes aux États-Unis dès 1840, mais une taxe prélevée sur l'alcool industriel pendant la guerre civile a rendu cette utilisation non rentable. La taxe a été abrogée en 1906 [15]. L'utilisation comme carburant automobile remonte à 1908, le modèle T de Ford pouvant fonctionner à l'essence ou à l'éthanol. Il alimente certaines lampes à alcool [16].

L'éthanol destiné à un usage industriel est souvent produit à partir d'éthylène. L'éthanol est largement utilisé comme solvant de substances destinées au contact humain ou à la consommation, notamment les parfums, les arômes, les colorants et les médicaments. En chimie, il est à la fois un solvant et une matière première pour la synthèse d'autres produits. Il a une longue histoire en tant que combustible pour la chaleur et la lumière, et plus récemment en tant que carburant pour les moteurs à combustion interne [17].

### I.1.2. Définition de l'éthanol :

L'éthanol ou encore alcool éthylique, molécule de formule chimique  $C_2H_5OH$  comporte deux atomes de carbone liés (C), l'un portant trois atomes d'hydrogènes (H), l'autre deux atomes d'hydrogène et une fonction hydroxyle (OH). Sa formule développée est présentée dans la figure I.1 [18].

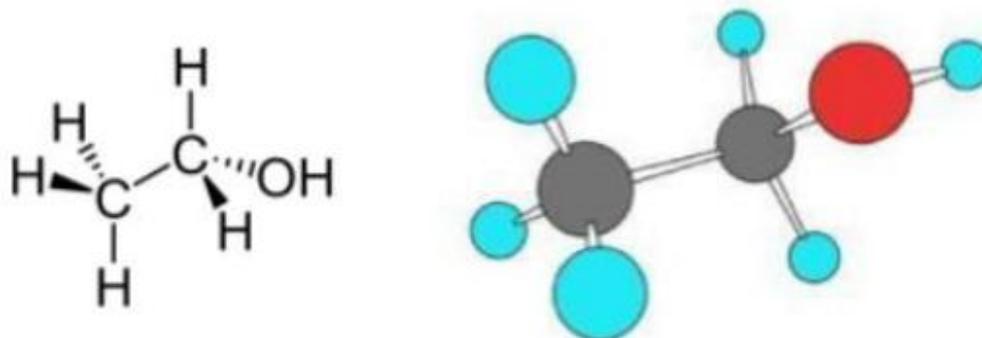


Figure I.1 : Structure de la molécule d'éthanol.

## Les avantages de l'éthanol

- L'éthanol détient une haute densité d'énergie (8,03 kWh kg<sup>-1</sup>).
- Une grande solubilité dans les électrolytes liquides.
- Sa disponibilité à faible coût.
- Son origine renouvelable, une manipulation, un transport et un stockage faciles.
- L'éthanol est produit à partir de la biomasse, une source d'énergie qui émet peu de gaz à effet de serre.
- La production d'éthanol coûte moins cher que celle d'essence ou de diesel. A la pompe, le litre d'E10 coûte entre 1 et 3 centimes de moins que celui de SP 95, qui vaut aujourd'hui en moyenne 1,16 euro.
- L'exploitation de l'éthanol permet de restreindre la dépendance énergétique en pétrole des Etats et de promouvoir les énergies renouvelables.
- De nouveaux marchés vecteurs d'emplois sont actuellement créés grâce au développement de l'éthanol notamment dans les pays émergents comme le Brésil, l'Indonésie et la Malaisie [19].

### I.1.3. Contexte économique de l'éthanol

D'un point de vue économique, la production d'éthanol reste relativement onéreuse par rapport aux produits pétroliers. Les coûts de production dépendent essentiellement du coût de la matière première qui représente 50 % à 90 % du coût final de l'énergie consommée ainsi que du prix des sous produits de procédés de fabrication. Au delà du coût, la qualité ou encore la teneur en sucre et en amidon de la matière première est un élément crucial qui pèse lourd dans l'équation du bilan économique du secteur de l'éthanol [19].

**Tableau I.1 :** Coût de production de l'éthanol dans les grands pays producteurs de biocarburants.

US\$/ton	Éthanol Europe (NWE)	Éthanol USA	Éthanol anhydre Brésil	Éthanol Chine
2015	776	527	602	925
2016	704	527	664	804
2017	783	509	677	739
2018	724	482	655	893
2019	864	500	677	803

C'est dans ce contexte que le marché de l'éthanol jouit d'aides gouvernementales sous forme d'encouragements fiscaux. Ces allègements fiscaux touchent aussi bien la production, la distribution que la consommation. À titre d'exemple, en France, des crédits d'impôts sont destinés à l'entreposage des mélanges éthanol-essence. Les politiques agricoles jouent également un rôle majeur dans le développement de l'éthanol.

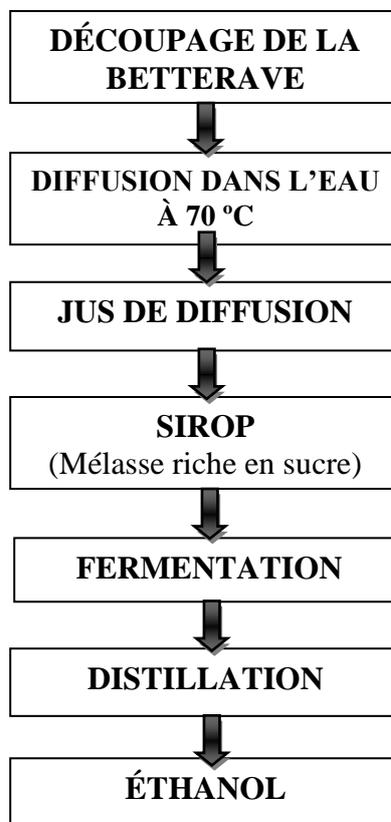
D'un point de vue économique, le développement durable préconise, entre autres, une cohérence économique et un renforcement du tissu économique [19].

### **I.1.4. Production de l'éthanol**

La production d'éthanol passe par une fermentation anaérobie des sucres suivie d'une distillation. Bien que ces deux étapes soient communes aux différentes filières, les procédés de fabrication diffèrent selon le type de biomasse. Par opposition aux molécules les plus fermentescibles, les sucres aux structures complexes requièrent des traitements préalables avant de pouvoir se rendre disponibles pour subir une fermentation. L'objectif de cette section est de faire la lumière sur les grandes étapes de fabrication de l'éthanol à partir des plantes sucrières (canne à sucre et betterave) et amylacées (blé et maïs) et à partir de la biomasse lignocellulosique pour finalement dresser un bref aperçu des nouvelles filières émergentes de biocarburants [19].

#### **I.1.4.1 Production de l'éthanol à partir de grains et de plantes amylacées**

Le procédé de fabrication de l'éthanol diffère selon la source de sucre utilisé. En ce qui concerne les plantes (Figure 1.2) notamment la betterave et la canne à sucre, les molécules simples de glucose et saccharose sont extraites par simple diffusion. Le jus de betterave et de canne à sucre fermenté passe par simple distillation pour obtenir de l'éthanol.

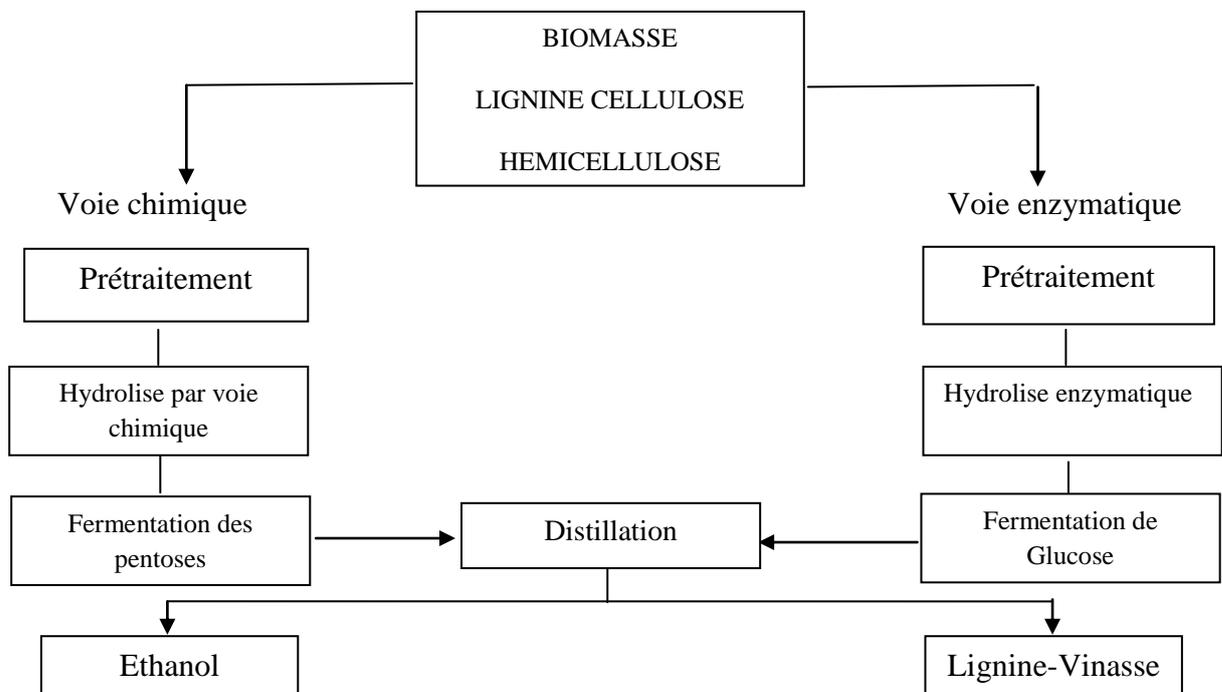


**Figure I.2 :** Schéma simplifié de la fabrication de l'éthanol à partir de la betterave sucrière.

Les plantes amylacées qui regroupent les céréales telles que les grains de maïs ou encore de blé contiennent des sucres polymérisés sous forme d'amidon. Du fait de sa longue chaîne carbonée, l'amidon doit être extrait dans un premier temps par broyage des grains de céréale. Le prétraitement mécanique est suivi d'une hydrolyse qui peut se faire par voie sèche ou humide. En ce qui concerne la voie humide, le grain est moulu et ses constituants (gluten et son) sont séparés par lavage. Quant à la voie sèche, les coproduits obtenus sont la drêche connue sous l'appellation anglaise Dried Distiller Grain and Solubles (DDGS). Pour les deux voies, les opérations de fermentation et de distillation traditionnelles sont les étapes incontournables pour obtenir de l'éthanol [19].

### I.1.4.2 Filière de la cellulose

Les plantes sucrières et amylacées ne sont pas les seules sources de sucre biologique à partir desquelles l'éthanol peut être produit (Figure I.3). La biomasse lignocellulosique (partie verte des plantes) est une matière première qui fait appel à des procédés de fabrication différents compte tenu de la structure des molécules qui la composent. La biomasse lignocellulosique forme une matrice rigide difficile à déstructurer. Au niveau moléculaire, cette matrice comporte des fractions cellulose et hémicellulose, qui sont des sources potentielles de sucre, associées à une fraction de lignine qui par contre ne peut donner d'éthanol par fermentation. À l'heure actuelle, des efforts considérables sont fournis en matière de recherche, en particulier aux États-Unis et en Europe, pour améliorer les procédés de fabrication de manière à rendre plus compétitif la filière lignocellulosique (Ballerini et Alazard-Toux, 2006). En France, l'Institut français du pétrole (IFP) est impliqué dans le « Plan national de la recherche sur les biocarburants » et est le leader du projet « New Improvement for Ligno-cellulosic Ethanol » (NILE).



**Figure I.3 :** Schéma simplifié de la production de l'éthanol à partir de la biomasse lignocellulosique.

Les sources de matières premières sont d'origines ligneuses comme les feuillus, les résineux, la paille qui est un sous-produit des activités agricoles et toute industrie qui génère des flux de déchets lignocellulosiques notamment les industries agroalimentaires et papetières.

Deux voies caractérisent la production d'éthanol à partir de la biomasse lignocellulosique.

Pour les deux voies, chimique et enzymatique, un traitement mécanique est requis pour préparer la matière première. Ce prétraitement consiste à broyer la paille et découper le bois en copeaux. Cette opération a pour objectif de briser les liaisons moléculaires de manière à augmenter leur interface. En ce qui concerne la voie enzymatique, des prétraitements de nature chimique ou thermique peuvent être appliqués pour préparer la matière végétale afin de faciliter l'hydrolyse enzymatique, qui est une étape critique du procédé de fabrication à partir de souches de champignons aérobies *Trichoderma reesei*.

La solution obtenue est une mixture d'hémicellulose, de sucres notamment de pentoses, de cellulose et de lignine. L'objectif de cette opération est de dissocier le maximum de molécules de pentose de la fraction lignocellulosique.

L'hydrolyse met en œuvre de l'acide sulfurique dilué au niveau de la voie chimique et des enzymes de type cellulase au niveau de la voie enzymatique. L'ajout d'acide dilué porté à une température de 150 °C est une phase cruciale sachant que l'hémicellulose libère des sucres plus rapidement que la cellulose qui les retient du fait de sa structure cristalline et de la présence de lignine. Le défi de cette étape est d'augmenter la concentration de la solution d'acide sulfurique afin de libérer davantage de sucres, sans toutefois dénaturer les premières molécules de sucre libérées. Quant à la voie enzymatique, le prétraitement modifie les propriétés physico-chimiques de la cellulose et de l'hémicellulose de manière à augmenter l'interface avec les souches enzymatiques pour briser les liaisons carbonées des molécules de cellulose pour libérer du glucose. Le coût des enzymes constitue le facteur limitant de cette opération. Les travaux actuels se concentrent sur de nouvelles avenues pour améliorer les procédés de fabrication des souches de cellulases par génie génétique.

Finalement la dernière étape correspond à une fermentation des pentoses, composés de xylose et d'arabinose, de disaccharides et de glucose. Les limites de la fermentation prennent racine dans le fait que les souches de bactéries utilisées pour fermenter les pentoses ne sont pas aussi efficaces que la levure *Saccharomyces cerevisiae* communément utilisée pour fermenter le glucose dont l'équation se présente comme suit :



Il est important de souligner que la voie chimique décrite est le premier procédé industriel à avoir vu le jour. Cette technologie pèse sur le coût élevé de ce procédé de fabrication qui nécessite des équipements résistants aux conditions corrosives et une maintenance régulière. Le coût des intrants (acides) en lui-même fait que la voie chimique est de plus en plus délaissée au profit de la voie enzymatique qui a un avenir beaucoup plus prometteur bien que les coûts de production restent encore peu compétitifs comparativement aux énergies fossiles. À titre indicatif, les coûts associés à la production

d'un litre d'éthanol à partir de résidus de bois étaient, dans les années 1970, de 2,5 \$/L pour atteindre 0,30 \$/L de nos jours [19].

#### **I.1.4.3 Les nouvelles filières de biocarburants**

À l'heure actuelle, deux types de biocarburants sont commercialisés sur le marché. L'éthanol d'une part, destiné aux véhicules propulsés à l'essence, et les esters méthyliques d'huile végétale (EMHV) d'autre part, issus des plants de colza, de tournesol, de soja ou de palme destinés aux moteurs propulsés au gasoil communément appelés « moteurs diesel ». Le mélange éthanol-essence peut se faire avec de l'éthanol pur directement mélangé à l'essence ou encore il peut réagir avec l'isobutane pour donner l'éthyle-tertio-butyle-éther (ETBE) qui à son tour est mélangé à l'essence.

Toujours dans la catégorie des biocarburants de première génération, il existe d'autres filières qui font appel à des intrants différents notamment de la graisse animale pour produire des esters méthyliques. Les esters éthyliques d'huile végétale utilisent de l'éthanol à la place du méthanol. Le diesel, issu de l'hydrogénation des huiles végétales, ou encore le butanol possède des caractéristiques identiques à celles de l'éthanol et présente l'avantage d'être moins volatile et moins agressif à l'égard de certains composants plastiques du moteur.

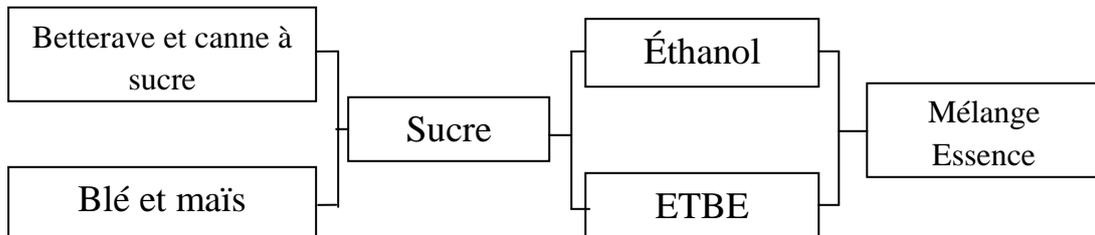
L'appellation « biocarburants de seconde génération » est réservée aux biocarburants issus de la biomasse lignocellulosique. Appartiennent à ces familles, l'éthanol produit à partir de biomasse lignocellulosique (la cellulose, la lignine et l'hémicellulose) qui constitue la paroi cellulaire rigide des végétaux. La filière BtL ou encore Biomass to liquid peut être fabriquée à partir de la totalité des plantes. Son procédé de synthèse débute par une phase de conditionnement de la biomasse qui précède son injection dans un gazéificateur.

La gazéification consiste à produire un gaz de synthèse contenant principalement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Finalement, la dernière étape est la réaction chimique de Fischer et Tropsch qui est un procédé qui permet de produire soit de l'essence, en présence d'un catalyseur à base de fer, ou du gasoil et kérosène, en présence d'un catalyseur à base de cobalt [19].

#### **I.1.4.4. Différents types de mélanges éthanol-essence**

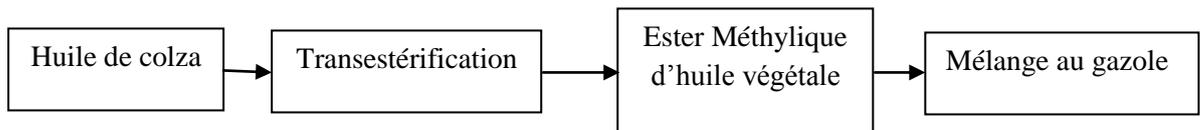
Le mélange éthanol-essence (Figure I.4) existe sur le marché depuis les années 1970 aux États-Unis. La mention de la lettre E pour l'éthanol est souvent accompagnée d'un indice qui renseigne sur la fraction d'éthanol ajoutée à l'essence. Ainsi, l'E5 appelé également gazohol est un carburant contenant un volume de 5 % d'éthanol et 95 % d'essence. Les teneurs d'alcool dans l'essence varient énormément entre les pays. Au Brésil, pays le plus avancé en matière d'utilisation de l'éthanol, distribue des carburants au teneur très élevée de l'ordre de 85 % (E85) pouvant aller jusqu'à 100 % d'alcool (E100). Ces niveaux de concentration font d'ailleurs appel à des véhicules adaptés dits Flex Fuel (FFV). Les systèmes d'injection, les composants plastiques et les joints utilisés au niveau du moteur, le réglage du moteur pour le démarrage pour n'en nommer que quelques-uns

sont des changements nécessaires pour adapter le véhicule au carburant. Il est à noter que la majeure partie des pays utilise encore de faibles teneurs de l'ordre de 4 %, 5 %, 10 % voir même de 15%. Les carburants à très fort taux d'éthanol nécessitent des véhicules adaptés. Toutefois, pour des concentrations allant jusqu'à un maximum de 10 % d'alcool, aucune adaptation du moteur n'est requise. Les modifications apportées sont beaucoup plus concentrées au niveau des unités de stockage des mélanges carburant-essence.



**Figure I.4 :** Schéma simplifié de la fabrication du mélange éthanol-essence.

À titre d'information, en Europe notamment en France, les esters méthyliques d'huile végétale (EMHV) issus, entre autres du colza ou de l'huile de palme, sont rajoutés au diesel (Figure I.5) à des teneurs pouvant aller jusqu'à 30 %. À l'instar de l'éthanol, les mélanges de faible concentration ne nécessitent pas de modifications particulières au niveau des moteurs [19].



**Figure I.5 :** Schéma simplifié des étapes de fabrication du mélange EMHV-gazole.

### I.1.5. Propriétés physiques et chimiques de l'éthanol

L'éthanol est un liquide volatil, incolore et qui a une odeur. Sa combustion est sans fumée et donne une flamme bleutée. Les propriétés physico-chimiques de l'éthanol proviennent principalement de la présence du groupe hydroxyle et de la courte chaîne carbonée. Le groupe hydroxyle peut former des liaisons hydrogène, rendant l'éthanol plus visqueux et moins volatil que des solvants organiques de masses moléculaires équivalentes. L'indice de réfraction de l'éthanol est plus élevé que celui de l'eau (1,3594 à 25,0 °C). Le point triple de l'éthanol est observé à -123,15 °C pour une pression de  $4,3 \times 10^{-4}$  Pa [20].

#### Propriétés physiques

En ce qui concerne ses propriétés physiques, l'alcool éthylique est un composé incolore, volatil, hygroscopique, miscible à l'eau et à l'alcool. Reconnu pour ses qualités de solvant pour les graisses et les matières plastiques, son odeur est détectable à des concentrations variantes entre 10 et 350 ppm [20]. Ses principales propriétés physiques sont résumées au niveau du tableau suivant (Tableau I.2) :

**Tableau I.2 : Propriétés physiques de l'éthanol**

Masse molaire	Point de fusion	Point d'ébullition	Densité	Densité de vapeur
46,07	- 114 °C	78,5 °C	0,789	1,59
Tension de vapeur			Points d'éclair	
20 °C	34,9 °C	63,5 °C	Coupelle fermée	Coupelle ouverte
5.85 kPa	13,3 kPa	53,3 kPa	12,8	16

### Propriétés chimiques

Dans les conditions normales, l'éthanol est un produit stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, déshydrogénation, déshydratation et estérification). Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants : acide nitrique, acide perchlorique, perchlorates, peroxydes, permanganates, trioxyde de chrome... La réaction avec les métaux alcalins conduit à la formation d'éthylate et à un dégagement d'hydrogène, elle peut être brutale sauf si elle est réalisée en l'absence d'air pour éviter la formation de mélanges explosifs air-hydrogène. Le magnésium et l'aluminium peuvent également former des éthylates, la plupart des autres métaux usuels étant insensibles à l'éthanol [20].

### I.1.6. Applications de l'éthanol

L'utilité de l'éthanol est très vaste, donc il est employé dans de nombreux domaines, dont notamment :

#### ➤ Carburant

L'éthanol produit dans le monde est principalement utilisé comme carburant. La quantité d'éthanol peut varier de quelques pour cent dans l'essence en Europe de l'Ouest à 95 % vol dans l'essence au Brésil, où 90 % des nouveaux véhicules utilisent la technique Flex fuel et peuvent rouler avec ce mélange. Plus de 66 % de l'éthanol utilisé comme carburant provient de la fermentation alcoolique.

Le carburant E85 distribué en France contient entre 65 % et 85 % de bioéthanol, le reste étant de l'essence ; le taux varie entre 65 % et 75 % en hiver, et atteint 85 % en été.

Associé à l'eau, il était le carburant de bon nombre d'avions (moteurs à combustion interne) et fusées pendant la Deuxième Guerre mondiale, pour les pays disposant de peu de ressources pétrolières.

En France, 1 % des terres sont consacrées au bioéthanol. Sur les dix-huit millions d'hectolitres produits en France annuellement, douze millions sont utilisés pour fabriquer du biocarburant dont 30 % sont commercialisés hors de France. Sur les huit millions d'hectolitres de bioéthanol destinés au biocarburant en France, un million (soit 12 %) est utilisé dans le carburant E85. Une faible quantité d'éthanol est également utilisée pour

fabriquer de l'ED95 (95 % de bioéthanol et 5 % d'additif pro-cétane) pour poids lourds (y compris autobus et autocars) spécifiquement motorisés [21].

#### ➤ **Boissons alcoolisées**

La teneur en éthanol (ou degré d'alcool) des boissons alcoolisées varie avec le mode de production et la matière première. La plupart des boissons alcoolisées peuvent être classées entre boissons fermentées et boissons spiritueuses. Les boissons fermentées principales sont les bières, produites à partir de céréales ou d'autres plantes produisant de l'amidon, les vins et les cidres, produits à partir de jus de fruits, et l'hydromel, produit à partir de miel. Les boissons spiritueuses sont produites par distillation de boissons fermentées. On peut distinguer différents types de boissons spiritueuses, comme le whisky, distillés à partir de graines de céréale fermentée, les eau-de-vie, distillées à partir de fruits fermentés, ou le rhum, distillé à partir de mélasse ou de jus de canne à sucre.

De nombreux spiritueux sont aussi préparés par macération et/ou infusion de fruits, d'herbes et d'épices dans un alcool de base (eau-de-vie ou alcool rectifié), comme les liqueurs ou le gin.

D'autres méthodes peuvent être employées afin d'augmenter le degré d'alcool, comme la solidification fractionnée, qui est utilisée pour la préparation de l'Applejack à partir de jus de pomme. Le vin muté est lui préparé en ajoutant de l'eau-de-vie ou d'autres boissons spiritueuses à du vin partiellement fermenté, ce procédé tuant les levures tout en conservant une partie des sucres.

Les boissons alcoolisées sont utilisées en cuisine pour leurs parfums et du fait que l'alcool dissout les composés odorants hydrophobes. On utilise aussi l'éthanol de ces boissons pour produire du vinaigre, de la même manière que l'éthanol industriel est utilisé pour la production d'acide acétique [21].

#### ➤ **Matières premières**

L'éthanol est un intermédiaire de synthèse important dans l'industrie chimique. Il est notamment utilisé lors de la préparation des halogénures d'éthyle, des esters éthyliques, des amines éthyliques, du diéthyléther, de l'acide acétique, et dans une moindre mesure du butadiène [21].

#### ➤ **Antiseptique**

L'éthanol est utilisé dans le domaine médical dans les compresses comme antiseptique. Il est aussi employé dans les solutions hydroalcooliques à une concentration d'environ 60 % vol. L'éthanol tue les organismes en dénaturant leurs protéines et en dissolvant leurs lipides. Il est efficace contre la plupart des bactéries et champignons, de nombreux virus, mais est inefficace contre les spores [22].

### ➤ **Solvant**

L'éthanol est miscible avec l'eau, et est un bon solvant. On peut le trouver dans les peintures, les teintures industrielles, les vernis traditionnels, les alcoolatures, les marqueurs, et dans les produits cosmétiques comme les parfums et les déodorants [22].

### ➤ **Utilisation médicale**

L'éthanol absolu est parfois injecté dans des tumeurs afin de provoquer leur nécrose. Il n'a toutefois pas une activité ciblée puisqu'il provoque indifféremment la nécrose des tissus sains et cancéreux.

L'éthanol est aussi utilisé pour traiter les intoxications au méthanol ou à l'éthylène glycol. Dans ces cas, l'éthanol entre en compétition avec les autres alcools pour être métabolisé par l'enzyme alcool déshydrogénase, diminuant ainsi les dérivés toxiques qui résultent de leur métabolisation en aldéhydes et acides carboxyliques, et réduit les effets toxiques dus à la cristallisation de l'oxalate de calcium (issu de éthylène glycol) dans les reins[23].

### ➤ **Utilisations historiques**

Avant le développement des médecines modernes, l'éthanol était utilisé pour différents usages médicaux, et il était notamment employé pour le traitement de la dépression et comme anesthésique. Il est aussi connu comme pouvant servir de sérum de vérité.

Comme carburant, il a été utilisé dans les moteurs de fusée combiné à de l'oxygène liquide. Durant la Seconde Guerre mondiale, le missile « V2 » allemand utilisait de l'éthanol mélangé à 25 %vol d'eau pour diminuer la température de la chambre de combustion. Le missile balistique « PGM-11 Redstone » américain, inspiré par la conception du V2 allemand, utilisait lui aussi de l'éthanol mélangé à de l'oxygène liquide. Les carburants à base d'alcool pour les fusées et les missiles sont par la suite tombés en désuétude alors que de nouveaux carburants étaient développés.

## **I.1.7. Les générations de bioéthanol**

La production de bioéthanol à base de biomasse est plus durable et largement distribuée. A l'heure actuelle, il existe trois générations de bioéthanol qui ont été fondées sur différentes matières premières comme :

- De substrats riches en saccharose (canne à sucre, betteraves, sucrière, etc.), en amidon (maïs, orge blé, pomme de terre, etc.),
- De substrats celluloseux tels que les résidus agricoles (la paille ou les cannes de maïs), les résidus forestiers, cultures énergétiques (le panic érigé ou des arbres à courte rotation),
- Des algues [23].

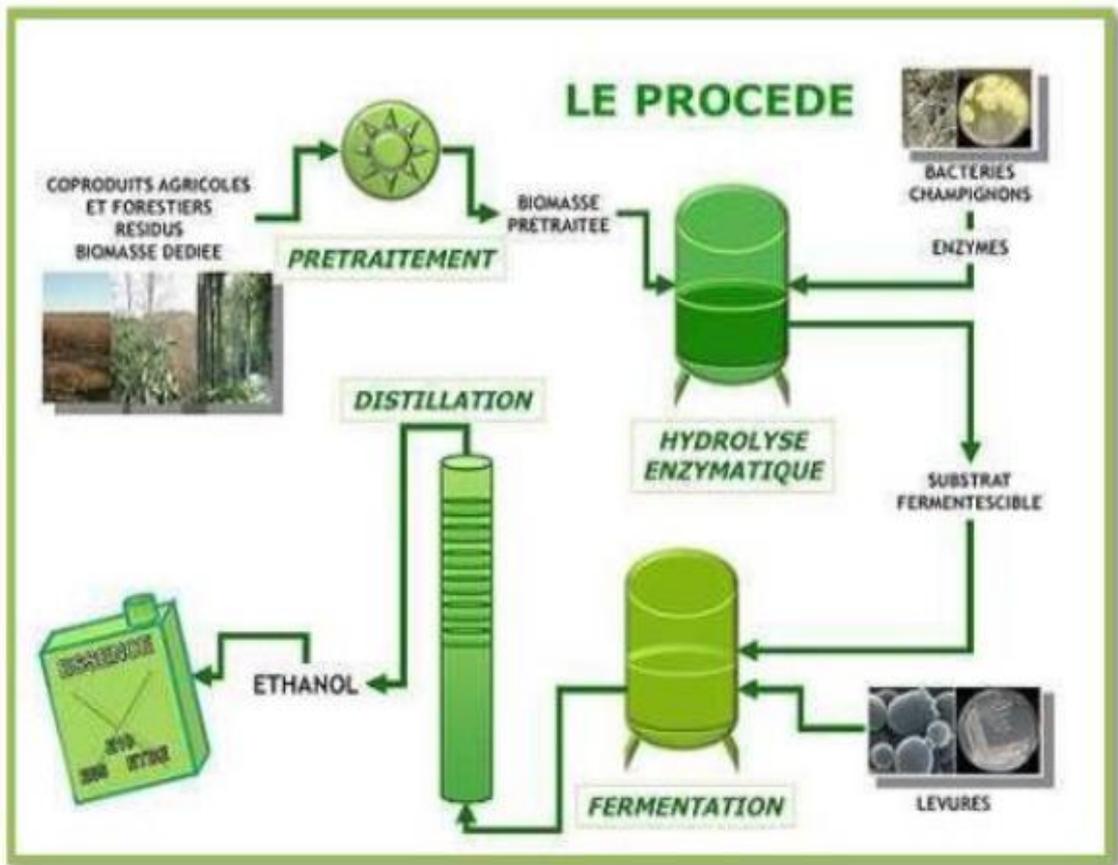


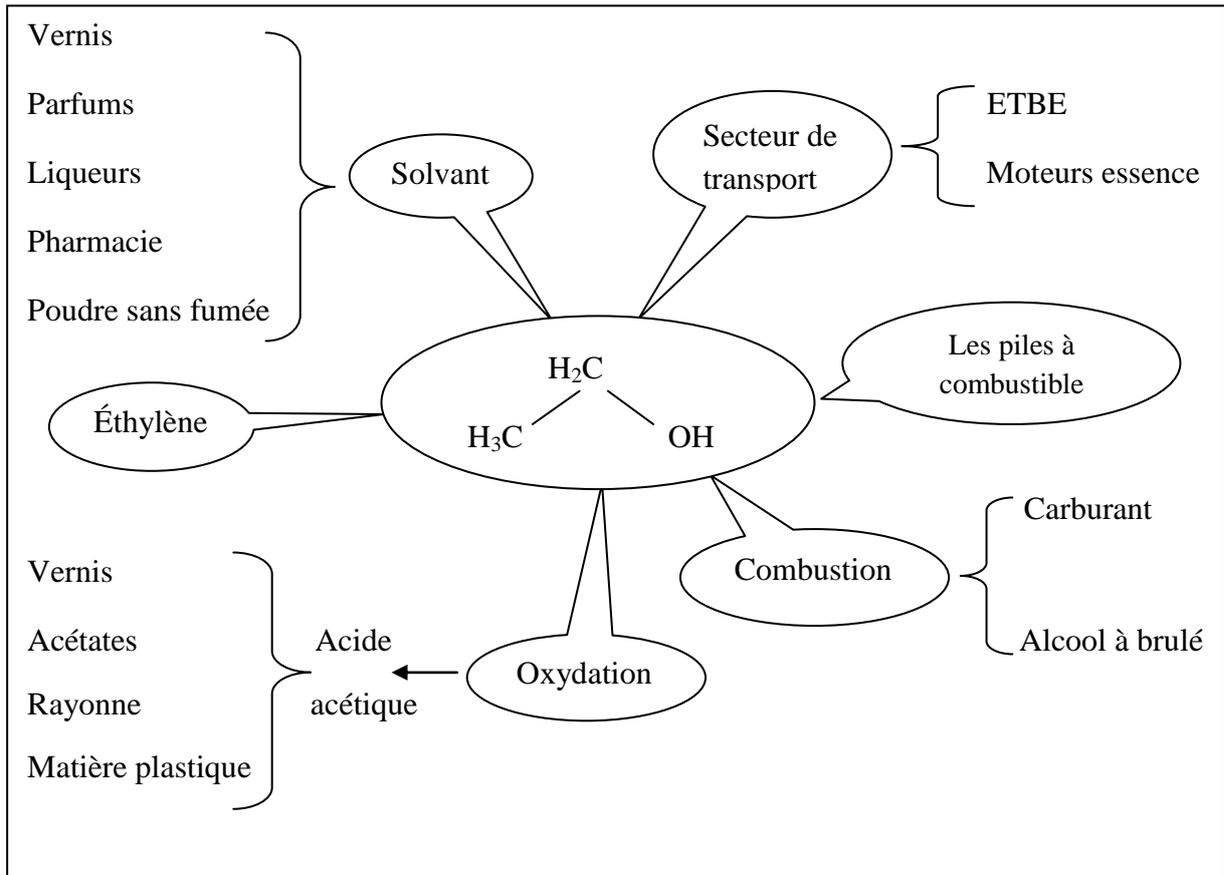
Figure I.6 : Procédé de production de bioéthanol.

### I.1.8. Valorisation de l'éthanol

Les coûts variables de l'éthanol ont conduit à trouver d'autres alternatives pour la valorisation de cette molécule. La figure I.7 présente plusieurs voies de transformation de l'éthanol.

L'éthanol est utilisé par l'industrie agroalimentaire (pour la production de spiritueux notamment), la parfumerie et la pharmacie galénique (comme solvant) ainsi qu'en biocarburant (bioéthanol). Il est en outre utilisé dans les thermomètres à alcool.

L'éthanol peut être convertie en divers produits de base de l'industrie chimique tels que, l'éthylène, l'éther, et l'éthyle tertio butyle (ETBE) [23].



**Figure I.7 :** Voies de valorisation de l'éthanol.

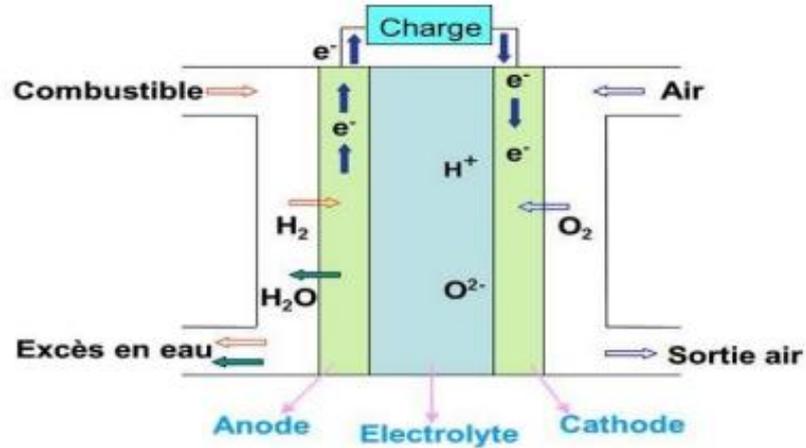
### **I.1.9. L'importance de la valorisation de l'éthanol**

La valorisation énergétique de l'éthanol peut permettre d'augmenter la part des énergies renouvelables dans un mix énergétique et de réduire la dépendance au pétrole ou au gaz. La diversité des matières organiques constituant l'éthanol permet à nombreux pays d'avoir accès à cette ressource. Elle peut donc favoriser leur indépendance énergétique.

Donc on peut dire que la valorisation de l'éthanol est très importante pour le monde industriel, soit dans le côté économique ou dans le côté énergétique.

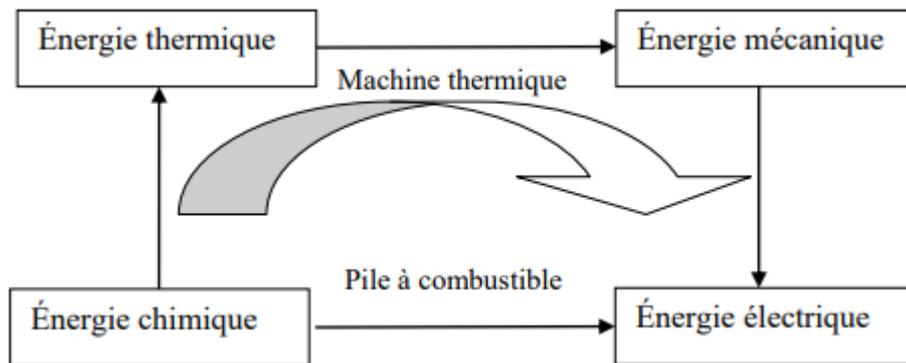
### **I.1.10. L'utilisation de l'éthanol dans les piles à combustible**

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. 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. 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 [24].



**Figure I.8** : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

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.9 [24].



**Figure I.9** : Comparaison entre les machines thermiques et la pile à combustible.

### I.1.10.1. Les piles à combustible directes à éthanol et ces avantages

Les piles à combustible directes à éthanol ou DEFC (d'après l'acronyme de l'expression anglaise Direct-ethanol fuel cells) sont une sous-catégorie de piles à combustible à membrane d'échange de protons dans lesquelles le combustible, l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ), n'est pas reconstitué mais est apporté directement à la pile à combustible [24].

Les DEFC utilisent l'éthanol dans le combustible en lieu et place du méthanol ( $CH_3OH$ ), plus toxique. L'éthanol forme une alternative attrayante au méthanol car sa chaîne d'approvisionnement est déjà en place. L'éthanol reste aussi le combustible le plus simple d'utilisation pour un usage large par les consommateurs.

Une reconversion catalytique n'est pas indispensable ici, l'éthanol étant "injecté" directement dans la pile à combustible, et le stockage de l'éthanol est bien plus aisé que celui de l'hydrogène, puisque c'est un liquide et par conséquent il n'est pas indispensable d'avoir recours à de hautes pressions comme pour les gaz. La densité énergétique de l'éthanol (c'est-à-dire la quantité d'énergie relâchée pour un volume donné d'éthanol utilisé) est énormément plus importante que celle de l'hydrogène, même fortement comprimé.

L'éthanol est un liquide riche en hydrogène et a une meilleure densité énergétique (8,0 kWh/kg) que celle du méthanol (6,1 kWh/kg). L'éthanol peut être obtenu en grandes quantités à partir de la biomasse à partir d'un procédé de fermentation de ressources renouvelables comme le sucre de canne, le blé, le maïs ou même la paille. Cet éthanol "bio-généré" (dit bio-éthanol) est aussi intéressant parce qu'il ne modifie pas le taux de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) atmosphérique. C'est le contraste le plus marqué avec l'utilisation de combustibles fossiles. L'utilisation de l'éthanol pourrait aussi résoudre les problèmes posés par le stockage de l'hydrogène et les infrastructures nécessaires induites pour les applications en piles à combustible. Dans ces dernières, l'oxydation de tout combustible nécessite l'utilisation d'un catalyseur pour atteindre les densités requises pour obtenir des piles à combustible commercialement viables, et les catalyseurs à base de platine sont parmi les plus efficaces pour mener l'oxydation de petites molécules organiques [24].

### **I.1.11. Conversion de l'éthanol**

Le choix de l'éthanol comme source de matière première renouvelable pour la chimie organique est un choix stratégique à la fois dans un contexte international et scientifiques.

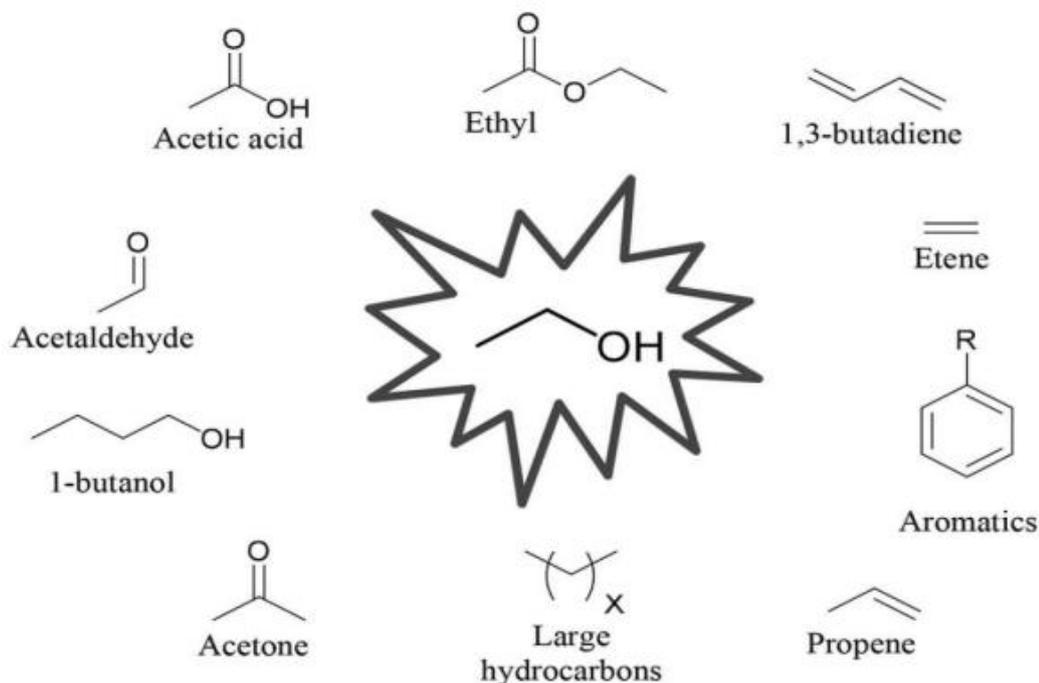
Les procédés classiques de la chimie organique impliquent de nombreuses étapes de protection afin de transformer sélectivement l'éthanol en produit de plus haute valeur ajoutée.

Cependant, ces procédés ne sont pas viables d'un point de vue économique et environnementale en raison de la production importante de déchets [03].

A partir de cette molécule, plusieurs voies réactionnelles peuvent être empruntées :

- Conversion chimique
- Conversion biologique
- Conversion électrochimique

L'ensemble des molécules qu'on peut obtenir par conversion de l'éthanol est donné par le schéma réactionnel suivant :



**Figure I.10 :** Quelques produits à fort valeur ajoutée pouvant être produits à partir de l'éthanol.

#### I.1.11.1. Conversion Chimique

L'oxydation (ou déshydrogénation) de l'éthanol en présence de catalyseurs permet d'obtenir de l'éthanal (ou acétaldéhyde), suivant la réaction suivante [03] :



Cette méthode n'est pas souhaitable en raison de ses nombreux inconvénients, Et nous nous souvenons d'eux :

- Protocole énorme et complexe.
- Risque d'exposition à des produits chimiques toxiques.
- De nombreux facteurs influençant la direction souhaitée dans la réaction chimique.

#### I.1.11.2. Conversion Biologique

La bioconversion de l'éthanol permet de produire des produits à haute valeur ajoutée comme l'acide acétique et acétaldéhyde. La technique la plus développée est la fermentation anaérobie en présence de cultures mixtes traitées à la chaleur. Mais cette voie de conversion reste limitée puisqu'il ne permet pas d'atteindre des rendements de production élevés, en plus de la mutation des microbes et de la modification de leurs propriétés. Cela signifie ne pas obtenir les résultats souhaités, cela est dû à la sensibilité excessive des microbes à de nombreux facteurs tels que la chaleur et l'humidité. Ainsi, la méthode de conversion biologique n'est pas désirable.

### **I.1.11.3. Conversion Électrochimique**

La conversion de l'éthanol par des méthodes électrochimiques peut être réalisée dans des milieux aqueux à basses températures et pressions. Le contributeur du potentiel de l'électrode, du pH de l'électrolyte, de concentration de l'éthanol combinée avec la composition adéquate des catalyseurs qui peuvent aider à améliorer le taux de conversion et la sélectivité de la réaction vis-à-vis du produit d'oxydation désiré.

De plus, la conversion de l'éthanol à l'anode d'une cellule d'électrolyse peut être réalisée simultanément avec une production d'hydrogène à la cathode. L'hydrogène peut être stocké soit pour conversion d'énergie supplémentaire dans une pile à combustible ou utilisé comme réactif chimique pour d'autres réactions d'hydrogénation chimique.

La conversion électrochimique de l'éthanol peut être réalisée en milieu acide ou en milieu alcalin. Le choix du milieu sera principalement orienté par le coût de matériau nécessaire pour le fonctionnement du système. Les piles à combustible et les électrolyseurs avec une membrane conductrice de protons fonctionnent généralement avec des électrodes à base de métaux nobles (le platine, le palladium, le ruthénium et les oxydes d'iridium....)

En effet la platine reste un catalyseur irremplaçable en milieu acide et sert de référence en milieu alcalin pour certaines réactions électrochimiques comme par exemple, la réduction de l'eau et l'oxydations des alcools. En milieu acide, ce métal est le seul capable d'initier les premières étapes d'oxydation, notamment celle de l'adsorption dissociative des alcools procédant de la rupture des liaisons C-H.

Cette méthode simple, robuste et efficace est fortement recommandée par rapport aux méthodes mentionnées précédemment car elle permet d'avoir un très bon taux de conversion de l'éthanol avec une température et une pression ambiante.

Ces avantages très intéressants nous ont incité d'étudier exceptionnellement cette voie et s'approfondir dans ces détails [25].

## Partie 02 : L'électro oxydation de l'éthanol

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'électrons. Elle comprend toutes techniques et technologies issues des relations entre la chimie et l'électricité comme dans le cas de l'étude de la corrosion, des piles et batteries, de l'électrodéposition et de l'électrolyse.

Un système électrochimique est généralement composé de deux conducteurs électroniques (métal, carbone, semi-conducteur...) appelés électrodes, qui sont en contact avec un conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu, membrane échangeuse d'ions...) appelé milieu électrolytique, en présence de composés redox actifs (réactifs). Il existe deux modes de fonctionnement des systèmes électrochimiques soit en électrolyse, soit en pile.

### I.2.1. Généralités sur les électrodes modifiées (EMs)

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet d'améliorer, voire de contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par une modification de l'électrode, en immobilisant irréversiblement une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule simple, assemblage moléculaire, matériau macromoléculaire, matériau hybride organique-inorganique, etc.) [25].

L'électrode chimiquement modifiée (ECM) constitue d'un matériau conducteur ou semi-conducteur modifié par immobilisation d'un modificateur à la surface de cette électrode par des réactions chimiques, chimie-sorption, formation de composites ou par revêtement de polymères. Les substrats conducteurs et semi-conducteurs peuvent être dérivés de matériaux d'électrode conventionnelles, tandis que les composants de modification ont des origines et des propriétés très diverses.

Pour des applications analytiques, les électrodes modifiées chimiquement devraient posséder certaines propriétés :

- Bonne stabilité mécanique et chimique de la surface de l'électrode,
- Bonne reproductibilité à court terme et stabilité à long terme de l'activité des modificateurs vis-à-vis de l'analyte,
- Large fenêtre dynamique de réponse,
- Des courants résiduels faibles et stables sur toute la gamme de potentiel étudiée,
- Fabrication simple, fiable et qui résulte en cohérence de la réponse d'une électrode à une autre (bonne reproductibilité) [26].

## **I.2.2. Différentes approches de modification des électrodes**

### **I.2.2.1. Électrode modifiée par adsorption**

L'adsorption est la procédure la plus ancienne utilisée pour la modification des électrodes. Dans cette méthode, l'électrode est simplement trempée pendant un certain temps dans une solution de la substance modificatrice puis lavée. La modification facile de la surface et la fixation de groupes fonctionnels sont les principaux avantages de cette approche, où les propriétés d'interaction physique et chimique sont utilisées en tant que procédures de modification pour former des structures monocouches [26].

### **I.2.2.2. Électrode modifiée par greffage covalent**

Ce type de modification de surface est permanent, basé sur la formation d'une espèce radicalaire qui réagit sur la surface du matériau d'électrode. Un très bon exemple du greffage covalent les organo-silanes qui sont liés de manière covalente à la surface de l'électrode pour former une interaction, ces modifications peuvent également être effectuées par électro- greffage. À l'étape suivante, ces molécules de silane liées par covalence peuvent être utilisées comme agent de liaison pour une forte adhésion de modificateur ayant des propriétés intéressantes pour former un film mince.

La modification covalente présente également un intérêt particulier pour la préparation de groupements fonctionnels formés à la surface des électrodes modifiée chimiquement. Par exemple, le groupe fonctionnel  $>C=O$  et  $>C-O$  formé à la surface d'une électrode en carbone vitreux (GCE) et les groupe hydroxyde  $-OH$  de l'électrode oxydée sont souvent utilisés dans diverses applications. Néanmoins, la formation d'une couverture monocouche peut parfois limiter la quantité de composant actif dans la surface de l'électrode [26].

### **I.2.2.3. Electrode modifiée par des multicouches homogènes**

En plus des électrodes modifiées par des oxydes de métaux de transition (tels que l'oxyde de nickel, de cobalt, de fer et les oxydes mixte) et les électrodes modifiées par dépôt de ligands ce type d'électrodes modifiées inclut une catégorie d'électrodes très intéressante : les multicouches à base de polymères. Les films polymères peuvent être conducteurs ou non conducteurs de natures organiques, organométalliques ou inorganiques. Ils sont déposés à la surface de l'électrode soit par interaction chimique, par attachement physique ou par incorporation dans une électrode poreuse. Ces CME peuvent être préparées dans des conditions homogènes (uniformes) ou intégrées hétérogènes (non uniformes).

La préparation multicouche uniforme comprend les ionomères, les polymères redox, les polymères inorganiques, le dépôt électrochimique de médiateurs (métaux ou complexes métalliques simples) et de monomères porteurs de médiateurs (complexes contenant du pyrrole et des amines), etc.

Dans le cas de systèmes non uniformes intégrés, les CMEs sont construits sur des supports hétérogènes tels que l'argile, la zéolite, le  $SiO_2$ . (Sol-gel), pâte de carbone, résine

époxy et autres systèmes de polymères. Certaines des caractéristiques uniques telles que la propriété d'échange d'ions et l'activité catalytique de l'argile et de la zéolite en tant que matériaux de support sont bien exploitées pour des applications analytiques [26].

#### **I.2.2.4. Électrodes Composites**

Le modificateur chimique est directement incorporé dans la matrice d'électrodes pour lui donner de propriété ; le meilleur exemple des électrodes composites c'est les électrodes en pâte de carbone modifiée, dans laquelle un modificateur(s) chimique est simplement mélangé avec le matériau de matrice (le graphite) en plus du liant (généralement huile minérale) pour la formation d'une électrode composite [26].

#### **I.2.3. Caractérisation des électrodes modifiées :**

Pour la caractérisation des électrodes modifiées, la méthode la plus simple est l'analyse électrochimique notamment par la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie ou la chronocoulométrie, ou aussi la voltammétrie à disque tournant. Il est facile d'interpréter les voltomogrammes cyclique d'un point de vue qualitatif [25].

#### **I.2.4. Intérêt et application des électrodes modifiées (EMs)**

Les électrodes modifiées permettent le développement des procédures analytique, de stockage de l'énergie électrique, de l'électrochromisme, et en particulier dans l'électrosynthèse, synthèse stéréospécifique et l'électrocatalyse rédox.

Quelque application des électrodes modifiées seront données ultérieurement dans les paragraphes ci-dessous notamment dans l'électrocatalyse des réactions d'oxydation de l'éthanol [25].

#### **I.2.5. Catalyse et l'électro catalyse**

La catalyse des réactions organique est l'une des applications les plus importantes dans la chimie organométallique, et un facteur significatif dans le développement rapide dans ce champ. des catalyseurs organométallique ont été longtemps employé dans des processus industriels (raffinage du pétrole, synthèse, pots catalytiques d'échappement pour automobiles...) lorsque l'on passe de catalyse chimique à la catalyse électrochimique, le paramètre énergie d'activation est remplacé par le potentiel d'oxydation ou de réduction d'un substrat. Le phénomène électrocatalytique dans ce cas, est caractérisé par un gain en potentiel ou de courant.

Il existe différents types de catalyse ; catalyse acido-basique, catalyse rédox, électrocatalyse, catalyse enzymatique, photocatalyse supporté...etc. Dans ces différents types de catalyse, on peut noter la catalyse homogène (catalyseur et substrat étant en solution), ou hétérogène (appelée catalyse supportée dont le catalyseur est préalablement fixé sur une phase solide et substrat en solution). Nous évoquerons, cependant, quelques exemples où ces catalyseurs sont utilisés en catalyse hétérogène. En effet, malgré les inconvénients liés à la catalyse hétérogène (préparation des EM, accessibilité du centre

actif vis-à-vis du substrat, etc...), il existe de multiples avantages à immobiliser le catalyseur à la surface d'une électrode ; on peut par exemple citer :

- La séparation produit/catalyseur aisée,
- La régénération de l'espèce catalytique plus facile,
- L'utilisation de faibles quantités de catalyseur,
- L'élimination des problèmes de solubilité,
- La stabilisation des catalyseurs.

L'électrocatalyse terme a été utilisée par Nikolai Kobozev en 1936, et ensuite la recherche en électrocatalyse a été fortement stimulée au début des années 1960 par efforts vers le développement de divers types de piles à combustible. Des études ont été engagées sur les différents facteurs, non seulement du dégagement d'hydrogène, mais aussi d'autres réactions, en particulier réduction de l'oxygène cathodique et l'oxydation totale de corps organique simples (carburants) comme l'oxygène moléculaire, le dioxyde de carbone et autres. Le terme d'électrocatalyse, a commencée à être utilisé dans une mode universelle dans la recherche en catalyse essentiellement dans les travaux de Thomas Grubb dans lequel il a montré que l'oxydation électrochimique des hydrocarbures (méthanol, éthanol, éthylène, etc.)

Parmi les nombreux travaux utilisant des complexes de métaux de transition spécialement les complexes de Ni, Co et Fe de comme catalyseurs dans les réactions chimiques, on peut citer les travaux de Losada. Qui ont étudié le comportement électrochimique par la voltamétrie cyclique de différents complexes de l'oxydation électrochimique. Ces électrodes modifiées ont été utilisées comme catalyseurs dans l'oxydation [25].

### **I.2.6. Mécanisme d'oxydation de l'éthanol**

Dû au potentiel de l'éthanol comme combustible dans les DAFC, l'oxydation de cet alcool est une réaction très étudiée. Les conditions les plus fréquemment utilisées pour l'étude de cette réaction sont un milieu acide en présence d'un catalyseur à base de platine. La réaction complète de l'oxydation de l'éthanol en milieu acide mené a la formation de CO<sub>2</sub> selon l'équation suivant :

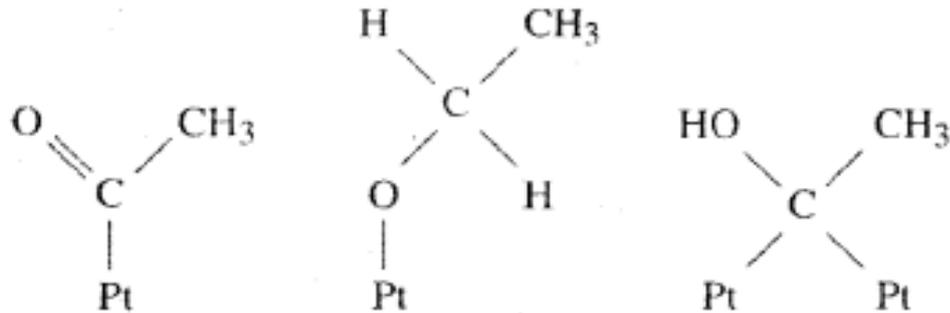


Plusieurs intermédiaires de formation ont pu être observés lors de la ROE sur les catalyseurs de platine. Certains de ces intermédiaires sont adsorbés à la surface du métal. Ces intermédiaires ont pu être observés par la spectroscopie infrarouge. Les premiers intermédiaires de la réaction consistent aux différentes façons qu'a l'éthanol de s'adsorber à la surface du métal. Ces intermédiaires ont été observés lors d'une étude d'échange isotopique D/H. Par analyse FTIR, il a été démontré, que le carbone  $\alpha$ -C de l'éthanol participe à son adsorption à la surface du platine. Ce fait est aussi confirmé par la présence des adsorbats montrés à la figure I.11.

Un autre intermédiaire détecté par infrarouge est la molécule de CO linéairement adsorbée au platine. Il est bien connu que cet intermédiaire de réaction est un poison pour

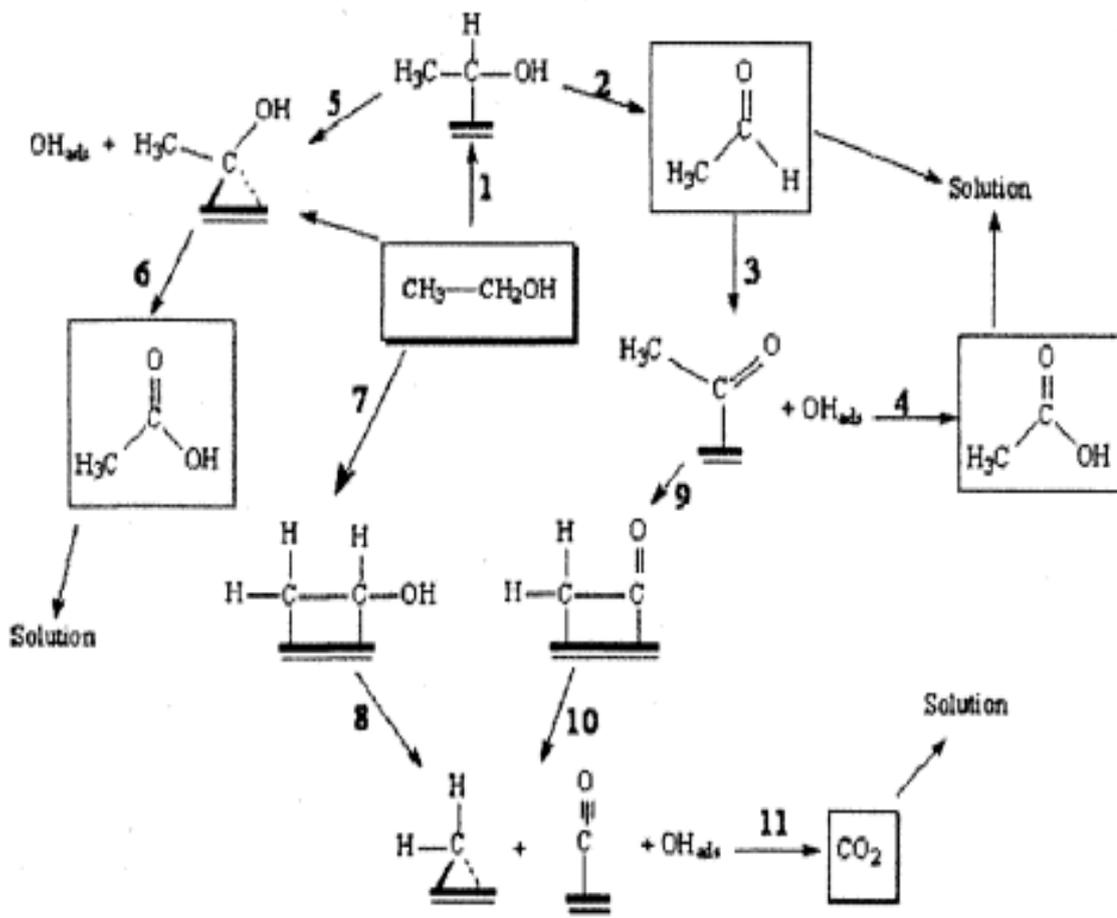
le catalyseur. Cette petite molécule s'adsorbe fortement à la surface des métaux nobles, bloquant les sites réactionnels présents sur le métal. La forte chimisorption du monoxyde de carbone a été démontrée dans de nombreuses publications.

D'autres intermédiaires de réactions, comme l'acétaldéhyde et l'acide acétique ont pu être retrouvés à l'aide de la spectroscopie infrarouge, mais aussi à l'aide de techniques analytiques telles que le GC (gas chromatography) et le HPLC (high pressure liquid chromatography). Le DEMS a aussi permis de confirmer la présence de ces intermédiaires de réaction [27].



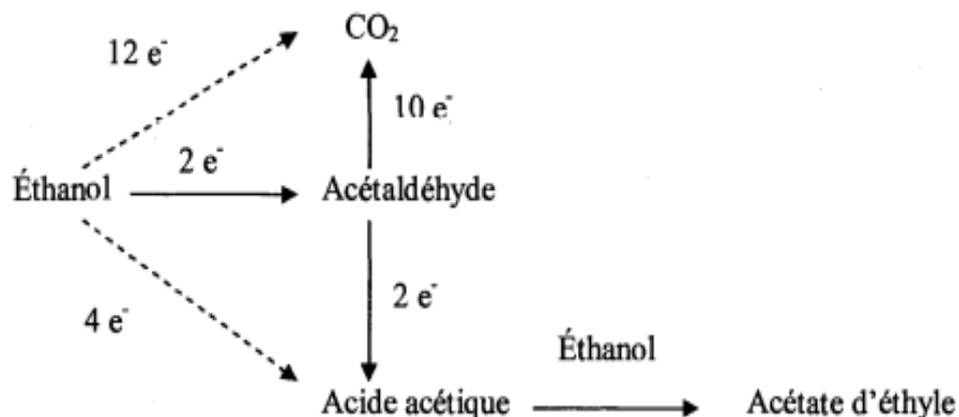
**Figure I.11 :** Intermédiaires de la réaction de l'éthanol adsorbés à la surface du platine en milieu acide.

Grace à l'information obtenue, autant pour les intermédiaires adsorbés que ceux retrouvés en solution, un mécanisme a pu être déduit. Celui qui est présenté à la figure I.12 montre la complexité de la réaction. Les étapes 1 et 2, durant lesquelles l'acétaldéhyde est formé suite à l'adsorption de l'éthanol à la surface du platine et à la perte d'un hydrogène du carbone  $\alpha$ -C, semblent être les étapes les plus faciles à réaliser, expliquant le fait que le produit le plus observé lors de l'oxydation de l'éthanol soit l'acétaldéhyde. Cet intermédiaire retrouvé en solution peut, à son tour, s'adsorber par le  $\alpha$ -C et, en présence de OH adsorbés, former de l'acide acétique selon les étapes 3 et 4. Les étapes 5 et 6 mènent aussi à la formation de l'acide acétique, mais directement à partir de l'éthanol adsorbé. Cette voie est cependant moins probable que celle passant par l'acétaldéhyde dont tous les intermédiaires adsorbés sur le platine ont déjà été observés. Par les étapes 7 et 8 ou par les étapes 9 et 10 de la Figure, deux intermédiaires composés d'un carbone chacun sont formés. Ces intermédiaires, en présence de OH adsorbés sur le catalyseur, permettent la formation de CO<sub>2</sub> et l'oxydation complète de l'éthanol. Les étapes 8 et 10, correspondant au bris du lien carbone-carbone présent dans la molécule d'éthanol, sont les étapes clés afin d'obtenir l'oxydation complète de l'éthanol. Les étapes 7 et 8 sont associées à l'adsorption dissociative de l'éthanol, alors que les étapes 9 et 10 représentent l'adsorption dissociative de l'acétaldéhyde. L'adsorption dissociative de l'éthanol a été observée sur des catalyseurs à base de platine. Le bris du lien carbone-carbone est toutefois difficile à obtenir à température ambiante et les molécules de CO adsorbé et de CO<sub>2</sub> sont retrouvées seulement en trace [27].



**Figure I.12** : Mécanisme de l'oxydation de l'éthanol sur un catalyseur de platine en milieu acide.

Afin de simplifier la compréhension du mécanisme, un schéma ne comprenant que les espèces obtenues en solutions sont présenté à la figure I.13 comme le montre ce mécanisme, l'oxydation complète de l'éthanol, formant du CO<sub>2</sub>, produit 12 électrons. L'oxydation partielle conduisant à la formation de l'acétaldéhyde donne 2 électrons, alors que la formation de l'acide acétique mène à la production de 4 électrons. Comme il a été démontré que l'oxydation pour former de l'acétaldéhyde est la voie la plus simple et la plus facile à obtenir, la formation du CO<sub>2</sub> et de l'acide acétique devrait passer par l'acétaldéhyde. Ainsi, les mécanismes directs de l'éthanol vers le CO<sub>2</sub> et l'acide acétique sont moins probables ou moins favorisés. Ainsi, après la formation d'acétaldéhyde lors de l'oxydation de l'éthanol, deux voies mécanistiques sont possibles. La plus facile étant celle menant à l'acide acétique. La deuxième voie est celle nécessitant le bris du lien carbone-carbone et menant à la formation du CO<sub>2</sub>. Cette voie mène à la complète oxydation de l'éthanol et a la plus grande efficacité énergétique par molécule d'éthanol du aux 12 électrons libérés afin d'atteindre la formation du CO<sub>2</sub> contrairement aux 4 électrons libérés lorsque le produit est l'acide acétique [27].



**Figure I.13 :** Schéma simplifié du mécanisme de l'oxydation de l'éthanol. Les flèches pointillées représentent des voies moins probables.

Les défis scientifiques reliés à ce mécanisme sont de favoriser la voie menant à la formation du  $\text{CO}_2$  au détriment de celle menant à l'acide acétique tout en diminuant l'effet de l'empoisonnement occasionné par la forte adsorption du  $\text{CO}$  à la surface du catalyseur. A cette fin, l'utilisation de matériaux bimétalliques devient intéressante du point de vue de l'apport du deuxième métal au mécanisme. Les catalyseurs les plus communs sont les Pt-M ou M peut être le palladium, le ruthénium, l'étain, le tungstène, le molybdène ou le nickel. Le Pt-Ru et le Pt-Sn, ainsi que les matériaux tri-métalliques de Pt-Ru-M et de Pt-Sn-M dans lesquels M peut être, entre autres, du nickel, sont ceux qui ont la meilleure activité et ceux qui sont le plus couramment étudiés. L'ajout de ruthénium ou d'étain, qui sont des métaux permettant plus facilement l'adsorption des OH que le platine, contribue à l'apport des OH provenant de la dissociation de l'eau aux molécules d'éthanol et aux intermédiaires de réaction qui sont adsorbés sur les atomes de platine adjacents. Cet apport d'OH se fait à un potentiel moins positif pour l'étain et le ruthénium que pour le platine, réduisant ainsi le potentiel nécessaire à la ROE. Bien qu'il semble que les catalyseurs à base de platine soient ceux qui sont le plus efficaces pour l'oxydation de l'éthanol en milieu acide, le platine présente certains avantages. En plus de son prix exorbitant, la quantité de platine disponible est limitée, sans oublier l'empoisonnement de sa surface par le  $\text{CO}$  adsorbé [27].

Quelques métaux ont été étudiés afin de remplacer le platine comme catalyseur pour l'oxydation de l'éthanol en milieu acide. L'oxydation de l'éthanol en milieu acide a été étudiée sur l'or, le rhodium et l'iridium. Bien que ces trois métaux permettent l'oxydation de l'éthanol et la formation d'une certaine quantité de  $\text{CO}_2$ , leur activité reste plus faible que celle observée pour le platine. D'autres catalyseurs à base de palladium, de ruthénium et de nickel ont été développés afin de remplacer le platine. Comme l'or, ces catalyseurs sont cependant plus actifs en milieu alcalin qu'en milieu acide. De plus, pour l'oxydation des alcools, la cinétique de la réaction est plus rapide en milieu alcalin qu'en présence d'acide. C'est, entre autres, le cas pour l'oxydation du méthanol sur le Pt/C et le PtRu/C. De ce fait, l'oxydation de l'éthanol en milieu basique pourrait devenir intéressante. Il faut aussi mentionner que les milieux alcalins permettent un plus grand éventail de catalyseurs utilisables par rapport aux milieux acides. En 2007, Tsivadze et al. ont démontré la

faisabilité de systèmes contenant des anodes et des cathodes sans platine pour des piles à combustible fonctionnant à des températures jusqu'à 200°C. Pour les PEM H<sub>2</sub>-air, le Pd a été utilisé, alors que les piles éthanol-air en milieu alcalin pouvaient fonctionner avec du Ru-Ni. En milieu basique, la réaction d'oxydation de l'éthanol ressemble beaucoup à ce qui se passe en milieu acide. A cause du pH plus élevé, le CO<sub>2</sub> est plutôt retrouvé sous forme de carbonate et l'acide acétique est sous forme d'acétate. L'équation de l'oxydation complète de l'éthanol en milieu alcalin devient :



Parmi les catalyseurs utilisés en milieu alcalin pour l'oxydation de l'éthanol, deux ont attirés notre attention. Celui sur lequel nous nous sommes d'abord penchés est composé de fer, de nickel et de cobalt. C'est à partir de ces trois métaux qu'est composé le catalyseur commercialisé par la compagnie italienne Acta et breveté par Bert et Bianchini. En plus de servir pour l'oxydation de l'éthanol, ce nouveau type de catalyseur serait actif pour l'oxydation de l'hydrogène, du méthanol, de l'éthylène glycol, du glycérol, de l'ammoniaque, de l'hydrazine et de la gazoline. Il peut aussi servir comme cathode et catalyser la réduction de l'oxygène. Malgré que les études sur ce type de catalyseur soient encore préliminaires, la compagnie rapporte une bonne réactivité pour ce catalyseur. Ils affirment que, sur leur catalyseur, la ROE est complète, se rendant jusqu'à la formation de CO<sub>2</sub>, ou plutôt de carbonate du au milieu basique. Il n'y aurait pas d'acétate forme lorsque l'oxydation de l'éthanol est catalysée par le catalyseur de la compagnie Acta, vendu sous le nom de HYPERMEC. L'acétaldéhyde forme serait oxyde pour former le carbonate [27].

### **I.2.7. Les différents matériaux étudiés comme électro-catalyseurs pour l'oxydation de l'éthanol**

Le principal défi auquel font face les chercheurs est de développer un matériau qui soit capable d'adsorber l'éthanol, d'en affaiblir et de briser les différents liens chimiques qui constituent la molécule et d'empêcher l'adsorption irréversible des différents intermédiaires de réaction. En plus de toutes ces caractéristiques, les catalyseurs doivent impérativement répondre aux critères incontournables de l'utilisation en piles à combustible à électrolyte polymère, tels que d'avoir une grande surface spécifique et une excellente résistance aux milieux acides. La recherche sur les électro-catalyseurs pour l'éthanol se penche depuis plusieurs années sur des matériaux bi et tri-métalliques. Le platine seul reste très étudié, mais il sert principalement de matériau de référence afin de permettre la comparaison entre les différentes études. Puisqu'il est reconnu que le Pt parvient à briser le lien C-C contenu dans la molécule d'éthanol, son utilisation reste tout à fait justifiée à condition de l'associer aux bons éléments pour éviter l'empoisonnement par le CO. Un survol de la littérature sur les électro-catalyseurs pour les piles à combustible à l'éthanol révèle qu'une panoplie de matériaux a été étudiée. Les métaux ajoutés au platine sont par exemple Ru, Sn, W, Rh, Mo et Pd (voir tableau I.3). La grande majorité des catalyseurs se présentent sous forme de poudres dispersées sur un substrat de carbone puisque c'est sous cette forme qu'ils sont utilisés dans les piles à combustibles. Les matrices de dispersion à base de carbone restent les plus populaires en raison de leur

stabilité chimique, leur grande surface spécifique et leur bonne conductivité électrique. Souvent, un liant de polymère est ajouté au substrat de carbone imprégné de catalyseurs afin d'assurer une bonne tenue mécanique et une bonne conductivité protonique au voisinage de ces derniers. Cependant, il arrive que les matériaux soient sous forme d'électrodes planes ou de catalyseurs non dispersés pour l'étude des catalyseurs en électrochimie classique (cellules de verre à trois compartiments). L'utilisation d'électrodes planes facilite également l'élucidation des mécanismes réactionnels puisque le signal électrochimique ne subit pas d'interférence par le substrat de carbone et les contaminants. Les électro-catalyseurs pour l'électro-oxydation de l'éthanol ont fait l'objet de quelques travaux de revue. Les travaux cités dans la présente section sont ceux qui touchent uniquement l'électro-oxydation de l'éthanol. Même si plusieurs de ces catalyseurs ont d'abord été testés pour les piles au méthanol et que les deux domaines ont des aires de recherche communes, l'emphase a été mise sur les recherches qui concernent l'éthanol [28].

### I.2.7.1. Les différentes compositions des catalyseurs à base de Pt

Le tableau I.3 répertorie une liste assez exhaustive de composés bi et tri-métalliques qui ont été étudiés pour les piles à combustible à l'éthanol. On voit que les méthodes de préparation peuvent être nombreuses pour un matériau donné. Il est important d'ajouter que les proportions des différents métaux présents dans les composés du tableau ainsi que leur microstructure (alliage ou pas) peuvent varier sensiblement d'une étude à l'autre. Outre le Pt qui sert de matériau de référence, les catalyseurs les plus étudiés depuis les dix dernières années sont sans contredit le Pt-Ru et le PtSn. Comme le rapporte le tableau, ces deux composés ont été préparés par pratiquement toutes les méthodes connues. La proportion de M dans les catalyseurs bimétalliques Pt-M est aussi un paramètre important influençant les performances en catalyse. Cependant, la proportion de Pt-M optimale apportée dans la littérature change d'une étude à l'autre. Par exemple, la composition optimale pour Pt-Ru trouvée par Camara et al. est 60 :40 tandis qu'elle est de 25 :75 selon l'étude de Spinacé et al. Cependant, les ratios Pt-Ru offrant les meilleures performances dans la littérature sont en général plus riches en platine qu'en ruthénium. Ce ratio optimal pour Pt-Sn ne fait pas non plus consensus dans la littérature, mais tend à être plus riche en platine [28].

**Tableau I.3 :** Électro-catalyseurs pour l'électro-oxydation de l'éthanol ayant été rapportés dans la littérature.

Composés	Méthode	Références
<b>Composés binaires</b>		
PtRu	Co-sputtering	[29]
	Co-électrodéposition	[30]
	PtRu/C commercial	[31]

	Sonochimie	[32]
Pt-Sn	Ablation laser	[33]
	Bönnemann	[34]
	Colloïdale, réduction d'alcools	[35]
	Microémulsion	[36]
PtRe	Co-imprégnation	[37]
PtMo	Fusion à arc	[38]
<b>Composés ternaires</b>		
Pt-Ru-W	Co-sputtering sur substrat Au	[39]
Pt-Ru-Rh	Imprégnation	[40]
Pt-Ru-Mo	Bönnemann	[41]
Pt-Ru-Sn	Colloïdale, réduction d'alcools	[42]
	Mmicroémulsion	[43]
Pt-Ru-Ni	PtRu Co-électrodéposés sur Ni	[44]
<b>Matériaux avec oxydes</b>		
Pt-CeO <sub>2</sub> /C	Imprégnation	[45]
Catalyseurs sur nanotube/TiO <sub>2</sub>	Sol-gel et colloïdale au polyéthylène glycol	[46]
Pt-RuO <sub>2</sub>	Surface modifiées de diamant dopé au bore	[47]

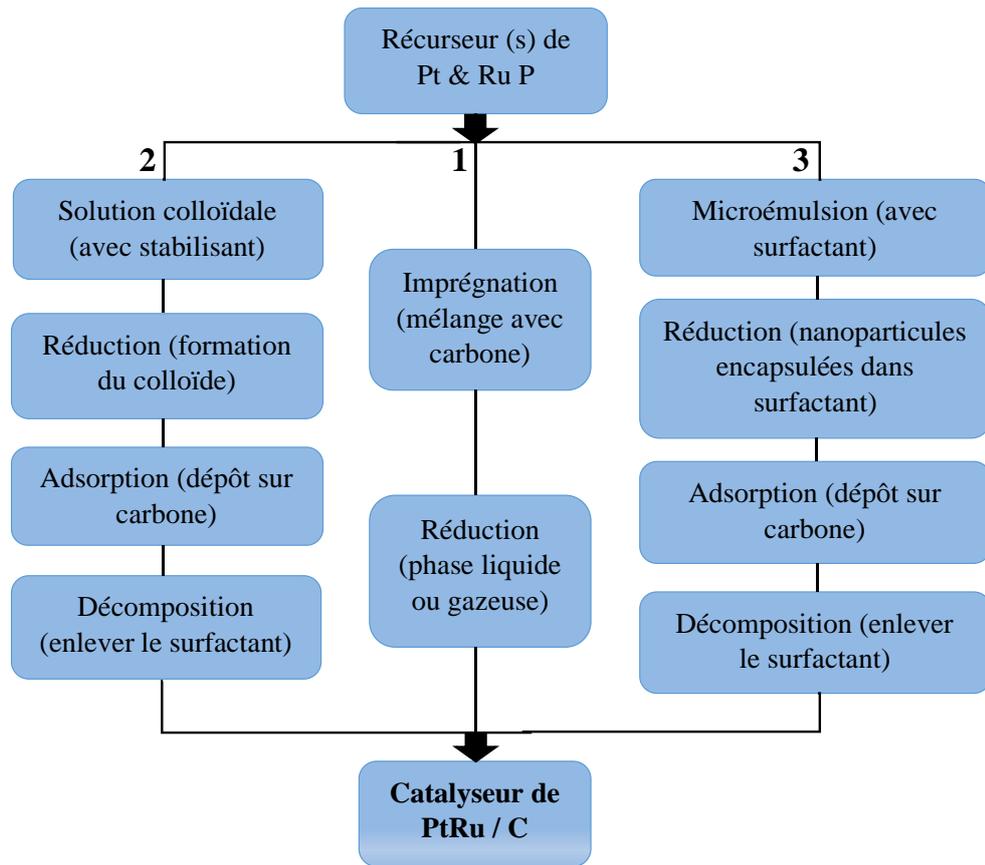
### **I.2.7.2. Les électro-catalyseurs sous forme d'électrodes planes**

Plusieurs travaux utilisant des électrodes planes ou massives ont été rapportés afin de tenter de mieux comprendre le mécanisme de catalyse de l'oxydation de l'éthanol sur les composés bimétalliques. L'avantage des électrodes planes est qu'elles se portent bien aux méthodes de spectroscopie in situ comme le FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), qui peuvent répondre à plusieurs questions d'ordre mécanistique. Des méthodes comme l'ablation laser, la pulvérisation cathodique (sputtering), la fusion à arc, la fusion conventionnelle et la décomposition thermique ont été rapportées pour la fabrication de catalyseurs de structures et compositions diverses. Des substrats lisses sont généralement utilisés pour ces méthodes. Les catalyseurs préparés par ces méthodes sont généralement assez propres puisqu'elles se font en environnement contrôlé et sans contact avec des produits chimiques. Ces méthodes permettent aussi de préparer des catalyseurs

modèles sous la forme de films minces ou de surfaces modifiées (ex. dépôts de nanoparticules d'un métal B sur un cristal de métal A). Par contre, plusieurs de ces méthodes requièrent une étape de chauffage qui limite le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau. Il est aussi possible de préparer des dépôts par Co-électro-réduction ou Co-réduction. Il s'agit d'une méthode électrochimique où les métaux sont déposés par réduction sur des électrodes planes comme l'or ou encore sur un substrat poreux de carbone. La déposition se fait à potentiel constant dans une solution d'acide chloroplatinique et d'un chlorure de l'autre métal (comme  $\text{RuCl}_3$ ). Pour le platine pur, des méthodes de dépositions par pulses de potentiel ou de courant ont été rapportées. L'avantage de cette méthode est qu'elle engendre des catalyseurs très propres puisqu'elle ne requiert pas l'ajout de surfactant. De plus, aucun traitement thermique n'est nécessaire, donc les particules restent petites et isolées. Un de ses désavantages est qu'elle n'est pas forcément appropriée pour la préparation de grandes électrodes telles que celles utilisées dans les piles à combustible. En effet, il faut pouvoir préparer des catalyseurs supportés sur un substrat de carbone à haute surface spécifique pour tous les travaux qui testent directement les catalyseurs dans une pile à combustible ou dans des conditions s'en approchant. Dans ce cas, ces méthodes peuvent difficilement y arriver [28].

### **I.2.7.3. Les électro-catalyseurs supportés sur substrat de carbone**

Les méthodes usuelles de préparation des catalyseurs supportés se regroupent en trois approches : l'imprégnation, les méthodes colloïdales et les microémulsions. Ces méthodes sont issues en grande partie du développement des catalyseurs pour les piles à combustible au méthanol. Les références suivantes revoient en profondeur les différentes méthodes de préparation d'électro-catalyseurs supportés sur substrat de carbone. Les trois approches sont schématisées à la figure I.14 En voici un résumé. La méthode par imprégnation est très utilisée dans la communauté scientifique. Son principal point faible est qu'elle conduit généralement à la préparation de poudres de carbone ayant des quantités de métal très faibles. Le protocole qui donne l'imprégnation la plus abondante consiste en premier lieu à modifier chimiquement la surface du carbone. À l'étape d'imprégnation, on mélange les précurseurs de métaux au substrat de carbone dans une solution aqueuse. Un lien ionique est créé entre la surface du substrat de carbone et l'ion  $\text{PtCl}_6^{-2}$ . Cette étape est suivie d'une étape de réduction, soit par réduction chimique avec des réducteurs forts et solubles (acide formique,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$ ), soit par calcination à  $300^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'hydrogène durant plusieurs heures. Le principal inconvénient de cette méthode vient du traitement thermique à haute température qui engendre la coalescence des particules. Le recuit peut aussi entraîner des transformations dans l'alliage, par exemple une dégradation de l'alliage lorsque la température n'est pas assez élevée. De plus, il est difficile de contrôler la taille et la dispersion des nanoparticules à la surface de l'électrode [28].



**Figure I.14 :** Description schématique des trois approches possibles pour la synthèse de catalyseurs à base de platine supportés sur substrat de carbone : par imprégnation (1), méthodes colloïdales (2) et microémulsion (3).

Les approches colloïdales regroupent une grande variété de méthodes qui se fondent toutes sur le même principe. Une solution colloïdale des précurseurs des métaux est préparée et absorbée sur le substrat de carbone. Dans cette approche, la présence d'un surfactant est requise pour éviter l'agglomération des particules. Un traitement chimique ou thermique permet la réduction des métaux ainsi que la décomposition des surfactants. Parmi les approches colloïdales, on compte la méthode par réduction des alcools où le polyéthylène glycol sert de solvant et d'agent réducteur à la fois. Ensuite, il y a la méthode Bönemann qui utilise des colloïdes organométalliques. Le désavantage de plusieurs méthodes colloïdales est que l'agglomération des particules et leur croissance durant les étapes de chauffage est difficile à contrôler. Par contre, cette limitation ne semble pas s'appliquer à la méthode Bönemann pour laquelle la composition, la forme et la taille des particules de catalyseur peuvent être contrôlées. En revanche, les surfactants utilisés sont coûteux et constituent une source potentielle de contamination du catalyseur. En général, les approches colloïdales ne sont pas de bonnes candidates à la production de catalyseurs à grande échelle à cause de leurs nombreuses étapes. La microémulsion d'eau dans de l'huile est la troisième approche pour préparer des catalyseurs supportés sur substrat de carbone. Il s'agit de préparer une suspension de gouttelettes d'eau dans lesquelles sont dissouts des sels des métaux. L'ajout d'un réducteur chimique fait cristalliser des nanoparticules dans les microémulsions. Ensuite le tout est adsorbé sur un support de carbone, puis la

microémulsion est décomposée. Les avantages et inconvénients sont pratiquement les mêmes que pour les approches colloïdales. Il existe aussi d'autres méthodes plus marginales comme la décomposition thermique, la sonochimie, l'irradiation micro-onde et la décomposition thermique de précurseurs polymériques. Encore une fois, ces méthodes requièrent un chauffage de l'échantillon, ce qui peut être un facteur limitant dans le contrôle de la microstructure et de la composition du matériau final [28].

#### **I.2.7.4. Les électro-catalyseurs en poudre non-supportés**

Puisqu'ils ne contiennent pas de substrat de carbone, les catalyseurs non supportés offrent l'avantage de donner un signal électrochimique net et qui se limite au procédé étudié. Ceci facilite de beaucoup les études plus fondamentales. À notre connaissance, les travaux se penchant sur des catalyseurs non supportés pour l'électro-oxydation de l'éthanol sont rares. En effet, peu de méthodes permettent la préparation de poudres bi et trimétalliques dont la surface spécifique est suffisante pour être utilisés dans les piles à combustible. De telles études ont été publiées dans le domaine des piles à combustible au méthanol ou pour l'oxydation de l'acide formique. Ce sont souvent des catalyseurs commerciaux (Johnson Matthey, E-TEK). Parmi les méthodes possibles pour préparer des catalyseurs non-supportés, on compte le broyage mécanique qui est devenue très populaire dans les années 1990 en raison de sa capacité à produire des poudres nanocristallines. Des catalyseurs de Pt-Ru ont été préparés par broyage mécanique pour les piles à combustible au méthanol. Dans cette méthode, les produits de départ sont ajoutés à des billes dans un creuset. L'agitation de ce creuset entraîne la mise en mouvement des billes. L'énergie cinétique des billes en mouvement est transmise aux réactifs qui vont réagir ensemble. Grâce à cette méthode, il est possible de produire des catalyseurs non supportés qui peuvent avoir une très grande variété de propriétés physico-chimiques et différentes surfaces spécifiques selon les conditions de broyage. De plus, ce mode de préparation à basse température offre l'avantage de pouvoir former des alliages métastables, soit avec des compositions qui sortent des proportions prédites par les diagrammes de phase (extended solid solutions) [28].

#### **I.2.8. Les techniques de caractérisation utilisées**

Les méthodes électrochimiques comprennent un groupe de méthodes analytiques quantitatives qui sont basées sur les mesures des propriétés électriques d'une solution de l'analyte dans une cellule électrochimique. Il existe trois types de méthodes électrochimiques :

##### **I.2.8.1. Les techniques électrochimiques**

###### **I.2.8.1.1. La voltampérométrie**

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit

"aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir donc effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode "Voltamétrie cyclique", qui est sa appellation standard. La voltamétrie n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller-retour c'est la voltampérométrie cyclique, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial  $E_i$ , tel que:

$$E = E_i \pm Vt \quad (I.7)$$

Où  $V$  : la vitesse de balayage, le signe  $+$  correspond à un balayage vers les potentiels, le signe  $-$  à un balayage vers les potentiels négatifs.

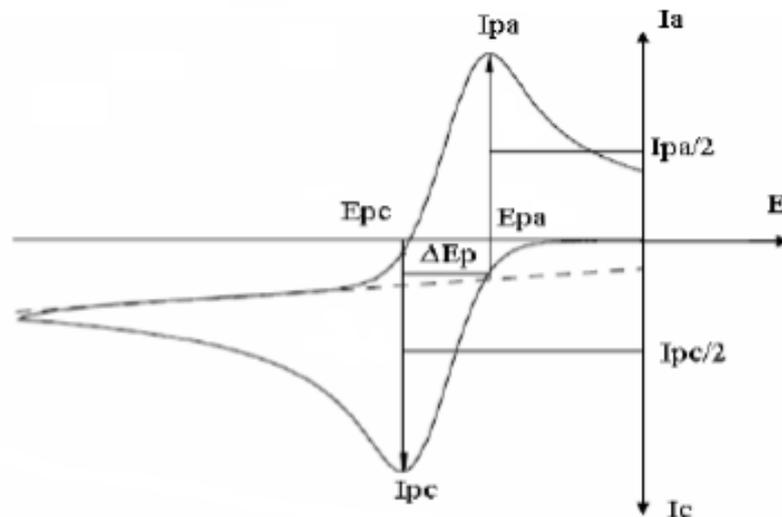
Il existe trois grandes familles de voltammétrie. Ce sont :

- La voltammétrie hydrodynamique: Elle fait intervenir l'électrode à disque tournante (RDE de l'anglais 'Rotation Disk Electrode').
- La voltammétrie cyclique ou CV (de l'anglais 'Cyclic Voltammogram').

De plus, la vitesse de balayage offre un moyen direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanistique. La technique de voltammétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. 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 régissantes, les réactions chimiques suivantes et antécédentes aux réactions électrochimiques, et la nature du substrat.

La courbe obtenue s'appelle un voltamogramme, La Figure I.15 montre la forme générale du potentiel et du courant dans une expérience de voltammétrie cyclique [24].



**Figure I.15** : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

**$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$**  : Courants de pic anodique et cathodique

**$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$**  : Potentiels de pic anodique et cathodique

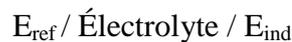
**$E_{pa}/2$ ,  $E_{pc}/2$**  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

**$\Delta E_p$**  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

### I.2.8.1.2. Potentiométrie

La potentiométrie est une méthode analytique qui permet de relier une mesure de potentiel d'électrode à une activité d'espèce en solution. L'électrode correspondante est appelée électrode indicatrice.

L'électrode indicatrice (de potentiel  $E_{ind}$ ), choisie en fonction de la nature du soluté à déterminer, est incluse dans une chaîne galvanique comportant une électrode de référence (de potentiel  $E_{ref}$ ) et un ou deux électrolytes. Selon qu'il y a un ou deux électrolytes, la chaîne potentiométrique peut être écrite :



Où



L'interface (/) séparant l'électrode de référence de potentiel de l'électrolyte est une jonction liquide ; il en est de même pour l'interface entre les électrolytes 1 et 2 dans le second cas de chaîne galvanique. La nature de l'interface électrode indicatrice-électrolyte sera différente selon le type de mesure potentiométrique effectuée.

C'est à ce niveau que se développera le potentiel relié aux activités des solutés.

En pratique, la chaîne galvanique constituée des deux électrodes, indicatrice et de référence, plongées dans un (ou deux) électrolyte(s) est appelée cellule électrochimique de mesure. Celle-ci est reliée à un appareil de mesure du potentiel [48].

### I.2.8.1.3. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant lorsqu'on impose une tension à l'électrode de travail (mode potentiostatique) et à suivre l'évolution de la tension quand on impose un courant à cette électrode (mode galvanostatique). En effet, le mode galvanostatique présente des inconvénients, notamment dus aux perturbations liées à la variation de charge de la double couche [48].

## I.2.8.2. Techniques non électrochimiques

### I.2.8.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer des détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des

éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé.

Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique [24].



**Figure I.16 :** Microscope électronique à balayage (MEB) [24].

#### **I.2.8.2.2. Diffraction aux rayons X (DRX)**

La diffraction aux rayons X (DRX) permet de déterminer la cristallinité des matériaux. Cette technique permet de déterminer sa structure cristalline et la taille moyenne des domaines de cohérence. C'est une technique d'analyse non destructive qui est basée sur l'interaction entre une onde électromagnétique (rayons X) et les atomes composant la matière analysée. Une source de rayons X irradie l'échantillon avec différents angles d'incidence et des détecteurs analysent le rayonnement X obtenu suite à la diffusion cohérente du rayonnement incident sur les plans cristallographiques. Les angles de réflexion ainsi que l'intensité de raies dépendent du groupé'espace de la phase cristalline étudiée.

Les diffractogrammes sur poudres ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Bruker / AXS D8 Advance. Le diffractomètre est muni d'une sonde à anode de cobalt (doublet  $K\alpha$  du cobalt,  $\lambda = 1,788 \text{ \AA}$ ). L'ensemble des diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide du logiciel HighScore Plus [24].

Les phases cristallines présentes peuvent être déterminées par utilisation des bases de données regroupant les fiches éditées par le « Joint Committee of Powder Diffraction Standards » présentes au sein du logiciel HighScore. La taille moyenne des cristallites pour chaque échantillon peut être déterminée à l'aide de l'équation formulée par Scherrer :

$$d_v = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta}$$

Avec :

$d_v$  : la taille de cristallite ;

$K$  : une constante de valeur 0,8 ;

$\beta_{1/2}$  : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction ;

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement X incident (1,7889 Å) ;

$\theta$  : l'angle entre le rayonnement X incident et la perpendiculaire au plan de diffraction (angle de Bragg).

D'après la loi de Bragg, il est possible de déterminer le paramètre de maille de phases cristallisant dans le système cubique grâce à la position des pics de diffraction

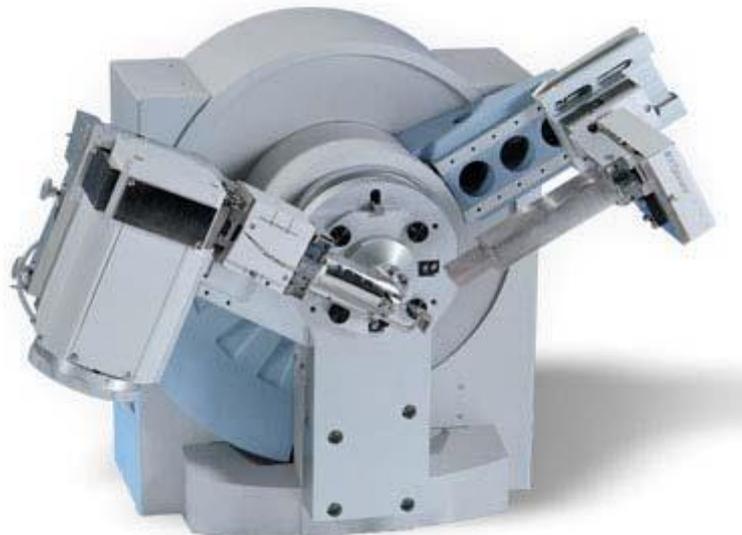
$$a = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Avec :

$a$  : le paramètre de maille ;

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement X incident ;

$\theta$  : l'angle de Bragg et h, k et l, les indices de Miller du plan considéré, le Diffraction aux rayons X (DRX) est présentée dans la figure I.17



**Figure I.17** : Diffraction aux rayons X (DRX) [24].

## *Chapitre II*

### *Matériels et méthodes*

Dans ce chapitre nous présentons en premier lieu le matériel et les différents protocoles opératoires suivis pour la préparation, la modification et la caractérisation des électrodes selon des études antérieures.

## II.1. Montage et appareillage électrochimique

### II.1.1. Potentiostat :

Le potentiostat est un amplificateur suiveur de tension qui commande et mesure la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence en solution. Pour une tension donnée, il mesure aussi le courant qui traverse la solution entre l'électrode de travail et une contre électrode [25].

Le potentiostat (figure II.1) est connecté à une cellule électrochimique dans laquelle trois électrodes sont immergés suivant le montage indiqué ci-après (figure II.2) :



Figure II.1 : Le potentiostat PGZ 301 [25].

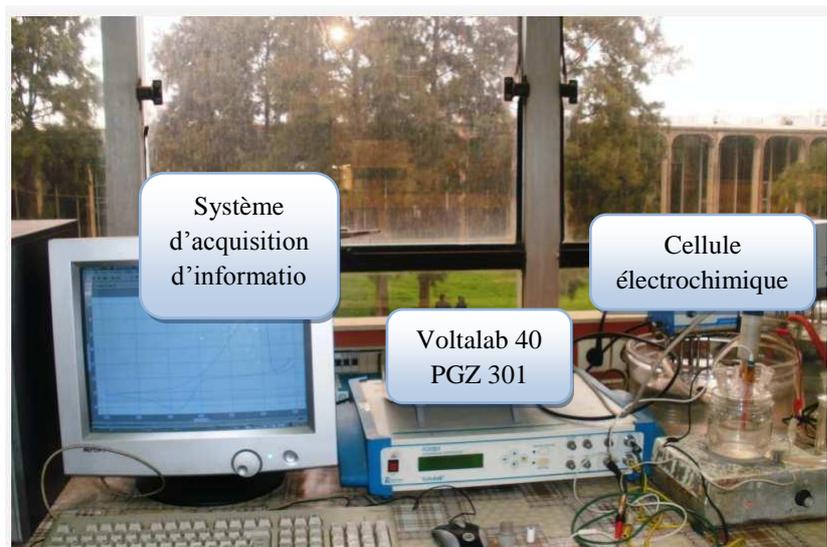


Figure II.2 : Montage électrochimique globale [25].

## II.1.2. Cellule électrochimique :

Afin d'étudier les mécanismes électrochimiques, toutes nos expériences étudiées ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes, elle est composée de 3 électrodes en contact avec un électrolyte et d'un circuit externe (potentiostat). Le courant circule entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail dont le potentiel est donné par rapport à une électrode de référence. Cette cellule est montrée dans la figure II.3 [25].

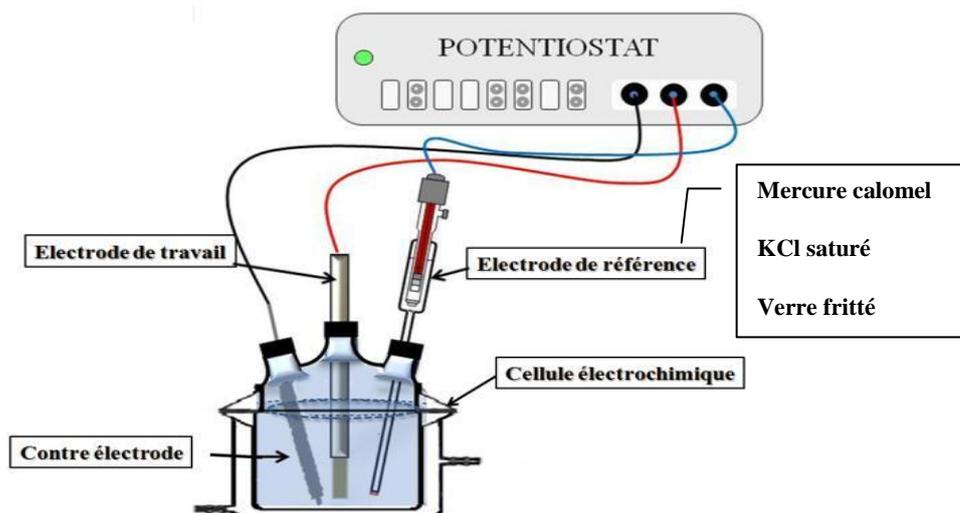


Figure II.3 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [25].

## II.1.3. Les électrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

➤ Electrode de référence (ER) :

Une électrode de référence est une électrode qui maintient un potentiel pratiquement invariant dans les conditions prévalant dans une mesure électrochimique. Elle permet l'observation, la mesure ou le contrôle du potentiel de l'indicateur (ou de l'essai) ou de l'électrode de travail. On l'utilise en électrochimie pour étudier les propriétés d'oxydoréduction et en chimie analytique pour mesurer les concentrations d'espèces dissoutes dans une solution.

➤ Electrode auxiliaire (EA) :

Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est une contre électrode placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition aussi homogène que possible des lignes de courant. L'électrode auxiliaire utilisée dans ce travail est de marque Radiometer Analytical.

➤ Electrode de travail (ET) :

Une électrode de travail est une électrode dans un système électrochimique sur laquelle se produit la réaction d'intérêt.

L'électrode de travail est souvent utilisée avec une électrode auxiliaire et une électrode de référence dans un système à trois électrodes.

Selon que la réaction sur l'électrode est une réduction ou une oxydation, l'électrode de travail est appelée cathodique ou anodique.

Les électrodes de travail courantes peuvent être constituées de matériaux allant de métaux inertes tels que l'or, l'argent ou le platine, à du carbone inerte tel que le carbone vitreux, le diamant dopé au bore ou le carbone pyrolytique, en passant par électrodes à film et à goutte de mercure. Des électrodes modifiées chimiquement sont utilisées pour l'analyse d'échantillons organiques et inorganiques.

#### II.1.4. Electrolyte support :

C'est un composé ionique dissocié, de 100 à 1000 fois plus concentré que les espèces électro actives qui participent aux réactions se produisant à la surface de l'électrode. Les ions doivent être électro-inactifs, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas dans les conditions expérimentales, participer aux réactions d'électrode ou modifier la concentration des espèces qui y participent.

En présence d'un électrolyte support, on considère que le transport des espèces électro actives de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution s'effectue à proximité de la surface de l'électrode, uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique.

#### II.1.5. Les techniques de Caractérisation

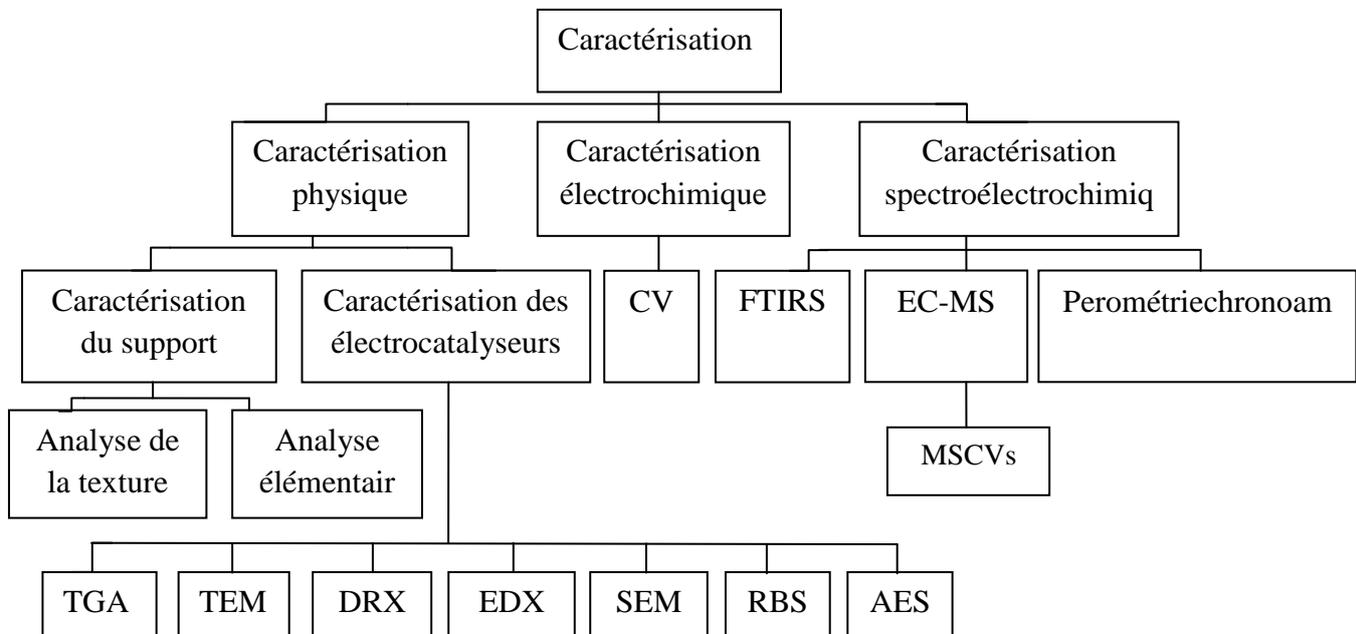


Figure II.4 : Schéma des techniques de caractérisation utilisées.

### II.1.5.1. Caractérisation physique

- **L'analyse thermogravimétrique (TGA) :**

Est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

- **La microscopie électronique en transmission (MET, ou TEM) :**

La microscopie électronique en transmission MET, ou TEM est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'identifier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

- **Spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDX) :**

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS ou EDXS) est une spectroscopie des rayons X « dans laquelle l'énergie des photons individuels est mesurée par un détecteur parallèle et utilisée pour établir un histogramme représentant la distribution des rayons X en fonction de l'énergie ». Il y a deux manières d'analyser le spectre d'un rayonnement de rayons X. L'une d'elles est l'analyse dispersive en énergie utilisée ici et en spectroscopie de fluorescence de rayons X à dispersion d'énergie (energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, EDXRS) pour l'application en spectrométrie de fluorescence des rayons X, l'autre étant l'analyse dispersive en longueur d'onde.

### II.1.5.2. Caractérisation spectroélectrochimique

- **La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie FTIR :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné. Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral. La spectroscopie FTIR utilise

l'énergie des infrarouges moyens modulés pour analyser les échantillons. La lumière infrarouge est absorbée à des fréquences spécifiques, liées aux énergies vibratoires de liaison des groupes fonctionnels présents dans la molécule. Un schéma caractéristique de bande vibratoire se forme, qui correspond au spectre vibratoire de la molécule. La position et l'intensité de ces bandes spectrales constituent l'empreinte de la structure moléculaire. La spectroscopie FTIR est donc une technique très performante et polyvalente. La spectroscopie FTIR est une énorme avancée par rapport à l'approche classique des infrarouges dispersés, pour plusieurs raisons. Entre autres, l'intégralité du spectre FTIR est collectée en une fraction de seconde et il est possible d'améliorer le ratio signal-bruit en accumulant les spectres.

- **La spectrométrie de masse électrochimique EC-MS :**

La spectrométrie de masse électrochimique c'est une approche analytique puissante pour l'étude, en ligne, de la nature de l'interface électrocatalytique sur des réactions électrochimiques.

## **II.2. L'effet de la concentration d'éthanol**

G.A. Camara et al ont adopté le protocole expérimental suivant :

L'électrode de travail était un disque de Pt polycristallin lisse avec une surface géométrique de  $0,78 \text{ cm}^2$ . La surface réelle de cette électrode a été déterminée par intégration de la charge dans la région hydrogène du voltammogramme cyclique. Cette surface a été utilisée dans le calcul des densités de courant et des quantités de produits mesurées au cours de ce travail. La contre-électrode était une feuille de platine de  $1,2 \text{ cm}^2$ . Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode à hydrogène réversible dans le même électrolyte [49].

Avant chaque expérience, le disque de Pt a été recuit à la flamme pendant 1 min et refroidi dans une atmosphère d'argon. L'électrode a été immédiatement transférée dans la cellule électrochimique contenant  $0,1 \text{ M HClO}_4$ . L'état de la surface de l'électrode a été vérifié par voltampérométrie cyclique en configuration ménisque entre  $0,05$  et  $1,4 \text{ V}$  avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ m Vs}^{-1}$ . Ensuite, le potentiel a été maintenu à  $0,05 \text{ V}$  et de l'éthanol (J. T. Baker) a été admise dans la cellule pour atteindre la concentration donnée [49].

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante ( $25 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Les solutions ont été préparées avec de l'eau Milli-Q ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) et désaérées avec  $\text{N}_2$  (4,6) ou Argon (4,8) [49].

Les spectres FTIR ont été mesurés avec de l'éthanol à différentes concentrations dans la gamme entre  $10^{-2}$  et  $1,0 \text{ M}$  en utilisant  $0,1 \text{ M HClO}_4$  comme électrolyte de support (Alfa Aesar) p.a. Les spectres de réflectance ont été calculés comme le rapport ( $R/R_0$ ) où  $R$  représente un spectre au potentiel de l'échantillon et  $R_0$  le spectre collecté à  $0,05 \text{ V}$ . Les bandes positives et négatives représentent respectivement la consommation et la

production de substances au potentiel de l'échantillon. La cellule IR électrochimique a été équipée d'une fenêtre plane en ZnSe. Ce matériau de fenêtre a l'avantage d'être transparent au rayonnement IR jusqu'à environ  $800\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres ont été calculés à partir de la moyenne de 30 interférogrammes. La résolution spectrale a été fixée à  $8\text{ cm}^{-1}$  [49].

### **II.3. Electrooxydation de l'éthanol sur des catalyseurs Pt/C et Pt-Sn/C dans des solutions alcalines et acides**

Richard G et al ont adopté le protocole expérimental suivant :

#### **II.3.1. Préparation des catalyseurs**

Le chlorure d'étain (II) déshydraté ( $\text{SnCl}_2$ , MP Biomedicals, Inc.), l'acide chloroplatinique hexahydraté ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 37% en poids de Pt, MP Biomedicals, Inc.), l'éthylène glycol (EG, ACROS, 99+%), et l'hydroxyde de sodium (J.T.Baker, 98.9%) ont été utilisés tels qu'ils ont été fournis sans purification supplémentaire. Dans une procédure typique, 0,2 g de  $\text{SnCl}_2$  (dissous dans 10 mL d'EG) a été ajouté à 40 mL d'EG et porté à reflux à  $190\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 min sous agitation constante. Ensuite, la solution claire est devenue légèrement bleue, ce qui indique la formation d'hydroxyde d'étain colloïdal. Après refroidissement à température ambiante, le colloïde résultant et l'acide chloroplatinique ont été mélangés dans le rapport stœchiométrique souhaité et ont été continuellement agités pendant 1 h. Ensuite, le pH de la solution a été porté à plus de 12, en ajoutant une solution de NaOH (1 M), et la température a été portée à  $130\text{ }^\circ\text{C}$  et maintenue constante pendant 2 h afin que les ions Pt soient complètement réduits. Après cela, une suspension de carbone dispersée par ultrasons a été ajoutée pour déposer les particules métalliques sur le support de carbone. La suspension noire a été refroidie à la température ambiante, filtrée et le précipité a été séché dans une étuve à vide à  $75\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 12 h. La charge de Pt dans le catalyseur est de 20 % en poids. Le rapport atomique nominal de Pt à Sn est de 3 :1, et est désigné par Pt-Sn/C [50].

#### **II.3.2. Caractérisation électrochimique**

Les électrodes de travail ont été formées en pipetant une aliquote de 20 mL du catalyseur en suspension ( $2\text{ mg mL}^{-1}$  des catalyseurs) sous forme d'une couche ultra-mince sur la surface d'une électrode à disque rotatif en carbone vitreux de 5 mm de diamètre (Pine Instruments). Après évaporation de l'eau dans un courant d'air, 20 mL d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA, MW : 16 000) (0,25 %<sub>o</sub>, p/p) ont été pipetés sur la surface de l'électrode. La surface a ensuite été séchée à nouveau dans le courant d'air pour produire un film de catalyseur lié au PVA.

Le montage électrochimique consistait en un potentiostat Pine contrôlé par ordinateur, une unité de contrôle de vitesse Radiometer de Pine Instrument Company (MSRX Speed Control), et une électrode à disque rotatif. Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une solution de NaOH 0,1 M purgée à l'Ar (ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, NaOH 0,1 M + 0,01 M éthanol,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M + 0,01 M éthanol, selon les expériences spécifiques) en utilisant une cellule électrochimique standard à trois électrodes. Un fil de Pt a été utilisé

comme contre-électrode. Pour les solutions alcalines, une électrode Hg/HgO, immergée dans une solution de NaOH 0,1 M, a été utilisée comme référence. Pour les solutions acides, une électrode au calomel saturé (SCE) a été utilisée. Pour éviter d'éventuelles contaminations par l'éthanol, un pont salin a été utilisé pour séparer le compartiment de l'éthanol de celui où se trouvait l'électrode de référence. Tous les potentiels dans ce travail se réfèrent à la SCE. Pour les mesures potentiostatiques, après que l'électrode ait été maintenue à un potentiel de 0,09 V pendant 30 s pour obtenir la ligne de base, le potentiel a ensuite augmenté jusqu'au potentiel attendu pendant 15 min, puis est redescendu à 0,09 V pendant 30 s supplémentaires pour revenir à la ligne de base. Tous les potentiels ont été corrigés  $iR$  par la méthode d'interruption de courant incluse dans le logiciel opérationnel Solartron [50].

#### **II.4. Effets du pH et de la composition de l'électrolyte sur la réaction d'électrooxydation de l'éthanol**

Stanley C.S. Lai et al ont adopté le protocole expérimental suivant :

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans des cellules de verre conventionnelles à un seul compartiment et à trois électrodes. La cellule et toute autre verrerie ont été nettoyées par ébullition dans un mélange 1:1 d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés, suivie de plusieurs ébullitions avec de l'eau ultra-pure (Millipore MilliQ A10 gradient, 18.2M $\Omega$ cm, 2-4 ppb de contenu organique total) avant chaque expérience. Les solutions de travail ont été préparées à partir d'éthanol (Merck, "Emprove") et d'un électrolyte support. Les électrolytes support utilisés étaient des solutions d'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>, Merck, "Suprapur") pour les expériences à faible pH, des tampons de phosphate d'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Fluka, analyse pro), du dihydrogénophosphate de sodium (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Merck, analyse pro), de l'hydrogénophosphate de sodium (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Merck, analyse pro) et/ou du phosphate de sodium (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Merck, analyse pro) pour les expériences à pH intermédiaire et des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH, Sigma-Aldrich, 99.998%) pour les expériences à pH élevé. Les expériences électrochimiques ont été menées à température ambiante avec un potentiostat Autolab PGSTAT 12 (Ecochemie) contrôlé par ordinateur ou un potentiostat IviumStat (Ivium Technologies) [51].

Des expériences d'électrode à disque rotatif (RDE) ont été réalisées en utilisant un générateur de moteur Motomatic.

Les expériences d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées en configuration de réflexion externe à l'aide d'un spectromètre Bruker Vertex 80v. La cellule pour les expériences spectroélectrochimiques était équipée d'un prisme CaF<sub>2</sub> biseauté à 60°. A chaque potentiel, 20 interférogrammes à 8cm<sup>-1</sup> ont été collectés en utilisant une lumière polarisée. Les spectres de réflectance rapportés sont tracés comme  $(R-R_0)/(R_0)$ , où R et R<sub>0</sub> sont la réflectance à l'échantillon et au potentiel de référence, respectivement.

Les mesures de la spectroscopie Raman améliorée par la surface (SERS) ont été effectuées avec un spectrographe HR 800 (Jobin Yvon) avec un réseau holographique de 600 grilles  $\text{mm}^{-1}$ . Le trou confocal du système a été réglé à  $100\mu\text{m}$ . Une caméra CCD de  $1024\text{ pixels}\times 256\text{ pixels}$  a été utilisée comme détecteur. La ligne d'excitation a été fournie par un laser HeNe de 20mW à 632,8 nm. Le faisceau laser a été focalisé à travers un objectif de microscope Olympus 50× qui n'était pas immergé dans l'électrolyte, dans un point de  $5\mu\text{m}$  sur la surface de l'électrode. Un filtre coupe-bande a été utilisé pour filtrer le signal SERS avant d'atteindre l'échantillon. Avec cette configuration, une résolution de  $1.2\text{cm}^{-1}$  a été obtenue [51].

Les électrodes de travail utilisées dans cette étude étaient des perles de platine et d'or polycristallines. Avant chaque expérience, ces électrodes de travail ont été recuites à la flamme avant d'être transférées dans la cellule électrochimique. L'électrode de travail dans les expériences de RDE était un disque de platine de 3,175 mm de diamètre intégré dans une enveloppe en PEEK, qui a été polie mécaniquement avec de l'alumine (jusqu'à  $0,3\mu\text{m}$ ), puis rincée et traitée par ultrasons dans de l'eau ultrapure avant d'être utilisée. L'électrode de travail dans les expériences SERS était un disque d'or de 5 mm de diamètre intégré dans une enveloppe en PTFE, qui a été polie mécaniquement avec de l'alumine (jusqu'à  $0,3\mu\text{m}$ ), puis rincée et traitée par ultrasons dans de l'eau ultrapure avant d'être utilisée. L'électrode en or a été rendue électrochimiquement rugueuse avant qu'un film ultrafin de quelques monocouches de platine ne soit déposé par voie galvanostatique. L'électrode de travail dans les expériences FTIR était un disque de platine de 10 mm de diamètre. Une feuille de platine ou d'or a été utilisée comme contre-électrode dans toutes les expériences, tandis qu'une électrode à sulfate de mercure ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ ), une électrode à oxyde de mercure ( $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$ ) ou une électrode à hydrogène réversible (RHE) a été utilisée comme électrode de référence, selon l'électrolyte [51].

## **II.5. Influence de la température et mécanisme de réaction**

A.F.B. Barbosa et al ont adopté le protocole expérimental suivant :

### **II.5.1. Préparation des électrodes**

L'électrode de travail était une feuille de nickel polycristallin (Alfa Aesar, 99,9%) avec une surface géométrique de  $1,72\text{ cm}^2$  exposée à l'électrolyte. Cette électrode a été soumise à un traitement mécanique et chimique respectivement. Un polissage mécanique a été appliqué en utilisant du papier émeri de plus en plus lisse (de 600 à 1500 grains), entre chaque étape de ce traitement, l'électrode a été nettoyée avec de l'acétone dans un bain à ultrasons. Avant chaque expérience, l'électrode a été polie avec du papier émeri de 1500 grains suivi d'une attaque chimique dans de l'acide chlorhydrique concentré pendant 15 s à une température de  $18\text{ }^\circ\text{C}$ . Cette procédure a été utilisée pour éliminer les oxydes de surface et obtenir une surface métallique propre, un facteur de rugosité de  $1,15 \pm 0,03$  a été obtenu. Après ce traitement, l'électrode a été protégée par un cordon d'eau et rapidement transférée dans la cellule électrochimique préalablement saturée en gaz argon. Des études d'électrode à disque rotatif (RDE) ont été réalisées en utilisant une électrode circulaire

plate en Ni polycristallin (surface géométrique de  $0,20 \text{ cm}^2$ ) noyée dans un manchon en téflon. L'électrode RDE a été soumise au même prétraitement que l'électrode en feuille [52].

### II.5.2. Mesures électrochimiques

Afin d'étudier l'influence de la température sur la réaction d'électrooxydation de l'éthanol, des mesures CV ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes en verre Pyrex à double paroi. Cette cellule a été soigneusement nettoyée avant chaque expérience. Une feuille de platine a été utilisée comme contre-électrode et Hg/HgO/OH saturé avec  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH a été utilisé comme électrode de référence. Tous les potentiels rapportés ici ont été convertis en électrode à hydrogène réversible (RHE) en décalant les valeurs de potentiel de  $0,967 \text{ V}$ . Le potentiel de l'électrode de référence Hg/HgO/OH dépend de la température et devrait se déplacer vers un potentiel plus négatif d'environ  $11,5 \text{ mV}$  lorsque la température diminue de  $25$  à  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les valeurs de potentiel présentées ici ne sont pas corrigées pour cet effet de température. La température de la cellule a été contrôlée à l'aide d'un bain thermostatique utilisant une solution de refroidissement à base d'éthylène glycol, les températures ont été maintenues constantes à  $T = 25, 15, 5, 5, 10$  ou  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , à  $\pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$  près. Toutes les mesures CV ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT 30 contrôlé par le logiciel GPES. La séquence CV a consisté en une purge initiale de l'électrolyte avec du gaz argon pendant  $15 \text{ min}$  pour éliminer toute trace d'oxygène dans la solution avant d'introduire l'électrode de travail dans le système. Un premier voltammogramme à blanc dans  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH a été réalisé entre  $E = 1,12$  et  $1,57 \text{ V}$  pour chaque température. Ensuite, des profils CV analogues ont été collectés dans une solution dégazée de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH avec  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  d'éthanol (99,5% Panreac Química). La vitesse de balayage ( $v$ ) pour chaque expérience était de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , sauf indication contraire. L'influence de  $v$  ( $5 \leq v \leq 125 \text{ mVs}^{-1}$ ) sur la réaction d'électrooxydation de l'éthanol à une  $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$  a également été étudiée. Les études RDE ont été réalisées en utilisant la même cellule électrochimique et les mêmes procédures que les études sur l'électrode en feuille. Cependant, l'électrode en disque a été tournée à différentes vitesses en utilisant un rotateur analytique AFASRE modèle Pine [52].

### II.5.3. Estimation de la surface électrochimiquement active

La surface électrochimiquement active ( $A_{\text{eCSA}}$ ) de l'électrode de nickel a été estimée par la densité de charge électrique ( $q$ ) nécessaire à la formation de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  sur les surfaces des électrodes de nickel fraîchement polies et gravées, conformément à la méthode proposée par Machado et Avaca, en utilisant l'équation (II.1).

$$Q = (q_{1\text{ML}[\text{Ni(OH)}_2]} \times A_{\text{eCSA}}) + [A_{\text{eCSA}} \times C_{\text{dl}} \times (E_f - E_i)] \quad (\text{II.1})$$

Où  $Q$  est la charge correspondant au pic de formation de CV  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  ;  $q_{1\text{ML}[\text{Ni(OH)}_2]}$  est la densité de charge associée à la formation de  $1 \text{ ML}$  de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  et est égale à  $514 \text{ } \mu\text{Ccm}^{-2}$  ;  $A_{\text{eCSA}}$  est la surface électrochimiquement active de l'électrode de travail en Ni ;  $C_{\text{dl}}$  est la capacité à double couche et est égale à  $20 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$  ; et  $E_i$  et  $E_f$  sont les valeurs de potentiel initial et final correspondant au pic de CV examiné. La valeur de  $A_{\text{eCSA}}$  a été

déterminée comme étant de  $1,97 \text{ cm}^2$ . La valeur de  $A_{\text{eCSA}}$  plutôt que la surface géométrique a été utilisée pour normaliser les valeurs de courant afin de déterminer la densité de courant [52].

#### II.5.4. Mesures FTIR in situ

Les mesures de spectroscopie FTIR in situ ont été réalisées avec un spectromètre Nicolet Nexus 670 équipé d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide dans une cellule spectroélectrochimique à trois électrodes avec une fenêtre transparente IR ( $\text{CaF}_2$ ) fixée au fond de la cellule. Pour ces mesures, une électrode de travail en Ni polycristallin en forme de disque (5 mm de diamètre) supportée par un piston mobile a été appliquée. Un fil de nickel connecté à l'électrode de travail passe à travers le piston pour maintenir le contact électrique. La fenêtre en  $\text{CaF}_2$  fonctionne comme un couvercle transparent pour la cellule et aussi comme une paroi contre laquelle l'électrode de travail est pressée. Ainsi, l'absorption du faisceau infrarouge par la solution pendant les mesures FTIR est minimisée car il n'y a qu'un mince film d'électrolyte entre la fenêtre en  $\text{CaF}_2$  et l'électrode. Les spectres FTIR ont été collectés dans la région des nombres d'onde entre  $1000$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et calculés à partir de la moyenne de 16 interférogrammes. Les spectres de référence ont été acquis à  $1,12 \text{ V}$  tandis que les spectres de l'échantillon ont été enregistrés pendant un balayage linéaire du potentiel dans la direction positive de  $E = 1,12$  à  $1,57 \text{ V}$  contre RHE avec  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$  [52].

#### II.6. Oxydation électrochimique de l'éthanol sur une électrode de Pt supportée par du carbone grâce à une nouvelle configuration de spectrométrie de masse électrochimique

Olmedo Guillén-Villafuerte et al ont adopté le protocole expérimental suivant :

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes contrôlées par un PC Autolab potentiostat-galvanostat PGSTAT30. Une électrode à hydrogène réversible a été utilisée comme référence (RHE) et une rangée de carbone comme contre-électrode. Les expériences de stripping de CO ont été obtenues après avoir fait barboter du CO (N47) dans la cellule pendant 15 min tout en maintenant l'électrode de travail à  $0,07 \text{ V}$ , suivi par une purge à l'argon (N50) et un échange d'électrolyte pour éliminer l'excès de CO [53].

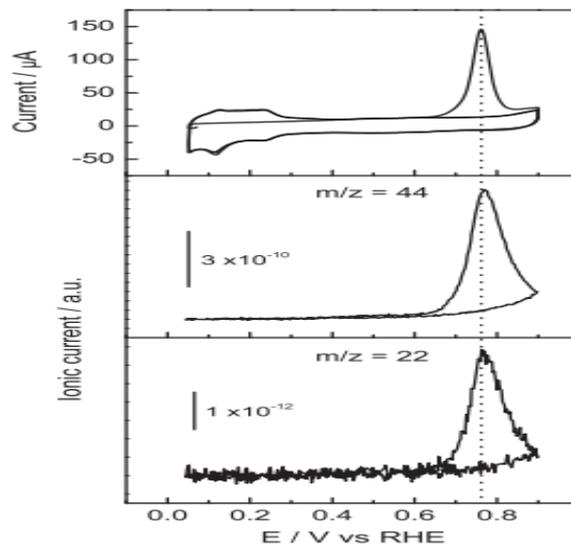
- Le dispositif EC-MS utilisé permet la détection continue des espèces gazeuses et volatiles produites pendant la réaction électrochimique. Aucun pompage différentiel n'est nécessaire pendant la mesure en raison de la faible quantité de gaz qui entre dans le spectromètre de masse.

En bref, le système d'analyse se compose d'un spectromètre de masse commercial (Omnistar™, Pfeiffer) avec un capillaire en PTFE (Supelco) comme entrée. Le schéma 1 montre l'électrode de masse électrochimique (EC-ME), dans laquelle le capillaire en PTFE est fixé dans un disque de carbone avec un trou au milieu et une petite membrane poreuse en PTFE (Gore-Tex) est située sur la pointe. Ensuite,  $10 \mu\text{L}$  de l'encre catalytique ont été

séchés sur la membrane PTFE de l'EC-ME, de sorte que seules de très petites quantités de catalyseurs sont nécessaires pour les études [53].

Avec cette configuration EC-MS, les voltammogrammes cycliques de spectrométrie de masse (MSCV) et les transitoires de masse (MST) peuvent être enregistrés simultanément avec les voltammogrammes cycliques (CV) et les courbes chronoampérométriques (CT), respectivement. Il est remarquable que les courants ioniques sont en ligne avec les courants faradiques, comme il peut être observé dans la Fig.II.4 pour le stripping du CO au catalyseur Pt/C en milieu acide à un taux de balayage de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Les MSCVs pour  $m/z = 22$  ( $\text{CO}_2^{++}$ ) et  $44$  ( $\text{CO}_2^+$ ) sont associés à la formation de dioxyde de carbone [53].

À partir de ces courants ioniques, le potentiel de début de la réaction d'oxydation du CO sur Pt/C peut être établi avec précision à  $0,6 \text{ V}$ . A des potentiels plus positifs, l'élimination complète du CO avec une pic anodique centré à environ  $0,78 \text{ V}$  provient à la fois des CV et des MSCV [53].



**Figure II.5 :** CV et MSCV pour le stripping du CO. Courant faradique (panneau supérieur) et courant ionique pour  $m/z = 22$  et  $44$  signaux (panneaux du milieu et du bas).

Calibrage EC-MS. Le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sont produits pendant l'électrooxydation de l'éthanol et ils développent le même signal  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2^+$  et  $\text{CH}_3\text{CHO}^+$ ). Par conséquent, le signal  $m/z = 22$  ( $\text{CO}_2^{++}$ ) a été utilisé pour suivre, distinguer et quantifier la quantité de  $\text{CO}_2$  produite [53].

Le rendement actuel d'électrooxydation de l'éthanol en  $\text{CO}_2$  est déterminée à partir de l'équation suivante (12 électrons par molécule d'éthanol) :

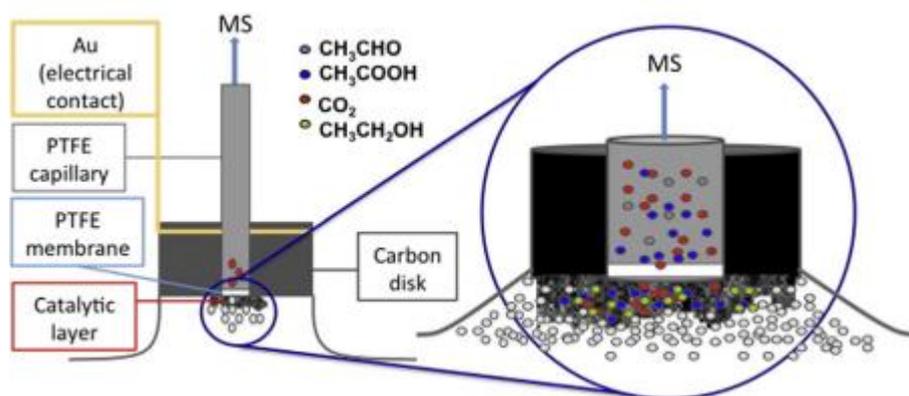
$$E^{\text{CO}_2} = \frac{6 Q_i}{k \cdot 22 Q_f} \quad (\text{II.2})$$

$Q_f$  et  $Q_i$  sont la charge faradique et la charge ionique, respectivement, calculées à partir de l'intégration des CV et des MSCV pour  $m/z = 22$  enregistrés simultanément pendant la réaction d'oxydation de l'éthanol. Le facteur 6 est lié au nombre d'électrons requis pour

produire une molécule de  $\text{CO}_2$  pendant l'oxydation de l'alcool.  $K_{22}^*$  ( $\sim 1 \times 10^{-7}$ ) est la constante d'étalonnage pour le signal  $m/z = 22$ , qui est calculée à partir d'une expérience de stripping du CO à l'aide de l'expression suivante :

$$K_{22}^* = \frac{2 Q_i}{Q_f} \quad (\text{II.3})$$

$Q_f$  et  $Q_i$  sont la charge faradique et la charge ionique, respectivement, pour le signal  $m/z = 22$  enregistré simultanément pendant l'oxydation d'une monocouche de CO adsorbé ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ ) en  $\text{CO}_2$ . Le facteur 2 est associé au nombre d'électrons nécessaires pour produire une molécule de  $\text{CO}_2$  au cours de la réaction d'oxydation du  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . Dans ce contexte, les effets de charge de la double couche (20 % de la charge d'oxydation après soustraction du bruit de fond) ont été pris en compte. La haute sensibilité de la nouvelle configuration EC-MS peut être clarifiée à partir du  $K_{44}^*$  pour le signal  $m/z = 44$  dans laquelle une valeur de quatre ordres de grandeur ( $\sim 2 \times 10^{-5}$ ) plus élevée que celle de l'installation DEMS conventionnelle ( $\sim 1 \times 10^{-9}$ ) est atteinte [53].



**Figure II.6 :** Les principales caractéristiques de la nouvelle configuration EC-MS : capillaire en PTFE (gris), disque de carbone avec un trou au milieu (noir) et membrane en PTFE (blanc).

## II.7. Mécanisme d'électrooxydation de l'éthanol sur une électrode en Pt mésoporeux en milieu acide étudié par une nouvelle spectrométrie de masse électrochimique

Jonathan Flórez Montaña et al ont adopté le protocole expérimental suivant :

### II.7.1. Préparation de l'électrode de travail

Les électrodes de MPPt ont été obtenues par réduction électrochimique d'un mélange d'acide hexachloroplatinique aqueux (8%) et d'éther octaethylene glycol monohexadécyl éther ( $\text{C}_{16}\text{EO}_8$ ) (fraction de 50 % en poids) sur une électrode à disque d'au ( $\text{C}_{16}\text{EO}_8$ ). sur une électrode à disque d'au ( $\text{Ø} = 2,5 \text{ mm}$ ) à 60 C et 0,15 V. En bref, une charge de  $749 \text{ mC/cm}^2$  est passée pendant le dépôt sur le substrat d'au, ce qui a permis d'obtenir une couche de Pt mésoporeux contenant 74,37 mg de Pt (en supposant une efficacité de 75 %).

Ensuite, l'électrode a été laissée dans de l'eau distillée pendant 48 heures, en remplaçant le liquide toutes les 2 heures. Après cela, la surface apparaît comme une couche de Pt métallique lisse et brillante au niveau macroscopique. Pendant ce temps, de petites rainures produites par le modelage de cristaux liquides sont observées à l'échelle nanoscopique [54].

## II.7.2. Mesures électrochimiques

Une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes a été utilisée pour effectuer l'analyse à 25 °C. Cette cellule permet l'échange de solutions sous contrôle du potentiel de l'électrode de travail. Une tige de carbone a été utilisée comme contre-électrode et une électrode à hydrogène réversible (RHE) dans l'électrolyte comme électrode de référence. Tous les potentiels dans ce travail sont donnés par rapport à la RHE. Les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un potentiostat-galvanostat PGSTAT30 de PC Autolab.

Les expériences ont été réalisées dans des solutions sulfuriques aqueuses 0,5 M préparées à partir de réactifs de haute pureté et d'eau ultra-pure. De l'argon (N50) a été utilisé pour désoxygéner toutes les solutions et du CO (N47) pour doser le CO. Les expériences d'extraction de CO ont été obtenues après avoir fait barboter du CO à travers la cellule pendant 15 min tout en maintenant l'électrode MPPt à 0,20 V, suivi de purge à l'argon et échange d'électrolyte pour éliminer l'excès de CO. Les voltammogrammes de stripping du CO ont été enregistrés, par balayant d'abord négatif jusqu'à 0,05 V de façon à ce que toute la région de l'hydrogène soit d'hydrogène a été explorée, puis en balayant positivement jusqu'à 1,0 V.

La charge impliquée dans le pic d'oxydation du CO a été utilisée pour déterminer la surface électroactive (ESA :  $2,91 \text{ cm}^2$ ), en supposant qu'une charge de  $388 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  impliquée dans l'oxydation de 0,93 monocouche de CO linéairement adsorbé. Les densités de courant J appliquées ont été calculées avec les valeurs précédemment obtenues d'ESA.

Des expériences potentiodynamiques et potentiostatiques d'oxydation de l'éthanol ont été réalisées avec plusieurs concentrations d'alcool (dans la gamme de 0,01 à 1 M). L'électrode de travail a d'abord été fixée à 0,05 V, puis la solution d'alcool a été introduite dans la cellule électrochimique. Ensuite, des voltammogrammes cycliques (CV) ou des transitoires de courant (CT) ont été obtenus en balayant/poussant le potentiel de 0,05 V au potentiel d'oxydation final [54].

### II.7.2.1. Installation EC-MS

Les espèces gazeuses produites sur la surface électroactive ont été détectées en continu par une nouvelle configuration de spectrométrie de masse électrochimique (EC-MS). Cette nouvelle configuration a le même principe de fonctionnement que la spectrométrie de masse électrochimique en ligne développée par Y. Gao et al. en 1994. Cependant, il y a deux différences principales entre les deux configurations, la nouvelle EC-MS est plus pratique et plus facile à construire que l'ancienne configuration ECMS. En bref, le système

d'analyse est un système commercial (Omnistar™, Pfeiffer) qui contient un capillaire en acier inoxydable comme entrée de gaz, qui a été remplacé par un capillaire commercial en PTFE (Supelco, longueur : 80 cm, OD : 1,56 mm et ID : 0,30 mm). La petite pointe d'entrée est constituée d'une membrane poreuse en PTFE (Gore-Tex) positionnée sur le capillaire en PTFE et fixée par un support en PTFE (Figure II.4). Ainsi, la membrane en PTFE fonctionne comme interface entre le vide du spectromètre de masse et l'électrolyte.

Ce montage permet d'utiliser des électrodes massives telles que des monocristaux et des matériaux mésoporeux ainsi que des matériaux bien dispersés tels que des catalyseurs de carburant (c'est-à-dire des matériaux supportés par du carbone). Il est polyvalent car la grande flexibilité du capillaire en PTFE permet différents arrangements. Par exemple, l'embout d'entrée peut être positionné près de la surface d'une électrode dans une configuration de ménisque suspendu ou dans le sens inverse (voir figure II.4) qui permet une plus grande sensibilité et un temps de réponse plus faible. Dans ce contexte, le nouveau système EC-MS ouvre de nouvelles voies de recherche qui ne sont pas seulement limitées aux expériences électrochimiques. Avec ce système EC-MS, les voltammogrammes cycliques de spectrométrie de masse (MSCVs) et les transitoires de masse (MST) peuvent être enregistrés simultanément avec les CVs et les CTs, respectivement [54].

### II.7.2.2. EC-MS calibration

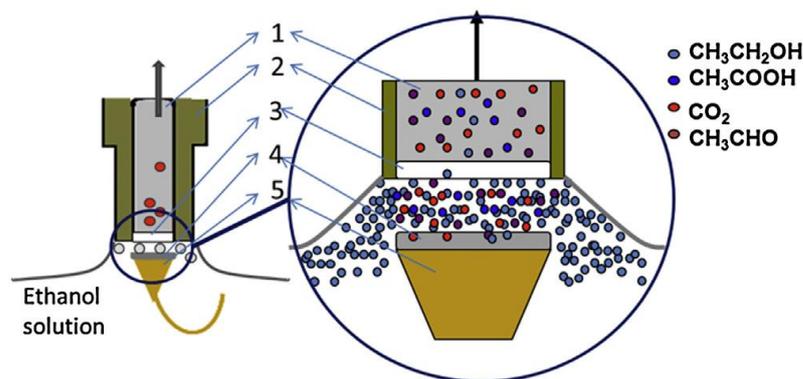
Le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>3</sub>CHO sont produits pendant l'électrooxydation de l'éthanol et les deux composés contribuent au signal m/z = 44 (fragments CO<sup>2+</sup> et CH<sub>3</sub>CHO<sup>+</sup>, respectivement). Pour cette raison, le signal m/z = 22 (CO<sup>2++</sup>) a été utilisé au lieu de m/z = 44 pour suivre, distinguer et quantifier la quantité de CO<sub>2</sub> produite. L'efficacité du courant pour l'électrooxydation de l'éthanol en CO<sub>2</sub> est déterminée à partir de l'équation suivante (12 électrons par molécule d'éthanol) :

$$E_{22}^{CO} = \frac{6Q_i}{K_{22} * Q_f} \quad (II.4)$$

Où Q<sub>f</sub> et Q<sub>i</sub> sont respectivement la charge faradique et la charge ionique calculées à partir de l'intégration des CV et des voltammogrammes cycliques par spectrométrie de masse (MSCV) pour m/z = 22, enregistrés simultanément pendant la réaction d'oxydation de l'éthanol. Le facteur 6 est lié au nombre d'électrons requis pour produire une molécule de molécule de CO<sub>2</sub> pendant l'oxydation de l'alcool. K<sub>22</sub> est la constante d'étalonnage pour le signal m/z = 22, qui est calculé à partir d'une expérience de stripping du CO à l'aide de l'expression suivante :

$$K_{22} = \frac{2Q_i}{Q_f} \quad (II.5)$$

Où Q<sub>f</sub> et Q<sub>i</sub> sont respectivement la charge faradique et la charge ionique pour m/z = 22, enregistrées simultanément pendant l'oxydation d'une monocouche de CO adsorbé (CO<sub>ad</sub>) en CO<sub>2</sub>. Le facteur 2 est associé au nombre d'électrons nécessaires pour produire une molécule de CO<sub>2</sub> au cours de la réaction d'oxydation du CO<sub>ad</sub> [54].



**Figure II.7 :** Les principales caractéristiques de la nouvelle configuration EC-MS.1. Capillaire en PTFE, 2. Pointe conique en PTFE, 3. Membrane poreuse hydrophobe en PTFE hydrophobe, 4. Électrode MPPt, 5. Fil d'Or (contact électrique).

## II.8. Influence du support sur le comportement des électrocatalyseurs Pt-Sn : performances d'électrooxydation de l'éthanol et études ATR-FTIRS in-situ

Elen Leal da Silva et al ont adopté le protocole expérimental suivant :

**Tableau II.1 :** Charbons et charbons actifs utilisés comme supports de catalyseurs.

Support carbone	Précurseur	Méthode d'activation
p-V	Carbon Vulcan XC72	Activation physique en CO <sub>2</sub>
p-BC	Bois d'eucalyptus g	Atmosphère, à 800 °C pendant 2 h
c-V	Carbon Vulcan XC72	Activation chimique avec ZnCl <sub>2</sub> pendant 1 h à 900 °C sous atmosphère N <sub>2</sub>
c-BC	Bois d'eucalyptus g	Atmosphère à 800 °C pendant 2 h

### II.8.1. Préparation des supports d'électrocatalyseurs

Le tableau II.1 décrit les aVCs et les aBCs utilisés comme supports de catalyseurs et les voies de synthèse pour leur obtention. Avant l'activation du biocarbonate, le bois d'E. grandis a été broyé, tamisé puis séché à 105 °C pendant 24 h [55].

## II.8.2. Préparation des électrocatalyseurs

La méthode d'imprégnation/réduction a été employée, en utilisant l'éthylène glycol comme agent réducteur et les sels  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ,  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  comme précurseurs du catalyseur. Des quantités adéquates de support et de sels ont été mélangées pour obtenir un électrocatalyseur avec un rapport atomique Pt-Sn de 4 : 1 avec une charge métallique de 40 % en poids [55].

## II.8.3. Caractérisation du support :

### II.8.3.1. Analyse de la texture

La texture poreuse des supports a été déterminée par isotherme d'adsorption/désorption de  $N_2$  à 77K, avec un équipement Beckman Coulter SA 3100. Pour les échantillons mésoporeux, l'équation Brunauer-Emmet-Teller (BET) a été utilisée, et le volume total des pores (VT) à une pression relative de 0,99 et la surface spécifique (SBET) ont été déterminés. La taille moyenne des pores (dp) a été déterminée par :

$$dp \text{ (nm)} = \frac{4000VT \left(\frac{cm^3}{g}\right)}{S(BET) \left(\frac{m^2}{g}\right)} \quad (II.6)$$

Pour les échantillons microporeux, la surface microporeuse ( $S_{mic}$ ), le volume des micropores ( $W_o$ ) et la largeur moyenne des micropores ( $L_o$ ) ont été déterminés par l'équation de Dubinin-Radushkevich [55].

### II.8.3.2. Analyse élémentaire

La composition élémentaire (azote, hydrogène, carbone et soufre) a été déterminée avec un équipement Thermo Scientific Flash 2000. La teneur en cendres a été déterminée selon la norme ASTM D2866/2011. La teneur en oxygène a été déterminée par différence [55].

## II.8.4. Caractérisation des électrocatalyseurs

### II.8.4.1. Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Les analyses RBS ont été réalisées à l'aide d'un faisceau  $He^+$  à 2 MeV produit par l'accélérateur TANDEM de 3 MV. Dans tous les cas, le faisceau d'incidence était perpendiculaire à la surface de l'échantillon et l'angle de détection était de  $165^\circ$  par rapport à la direction du faisceau [55].

### II.8.4.2. Analyse Termogravimétrique (TGA)

Afin de déterminer le pourcentage massique des catalyseurs dans les électrocatalyseurs, la TGA a été réalisée sur les systèmes supportés par les catalyseurs à l'aide d'un Shimadzu TG-50 en atmosphère d'air dynamique, dans la gamme de température de 298 à 1123K en utilisant une vitesse de chauffage de  $5K \text{ min}^{-1}$ , avec des masses d'échantillons comprises entre 8,0 et 10,0 mg dans la cible cru d'alumine. La masse constante à la fin de la courbe thermogravimétrique était liée à la quantité de catalyseur présente dans l'échantillon [55].

### II.8.4.3. Analyse structurale et morphologique

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée avec un équipement Philips, X'Pert MPD, fonctionnant avec un rayonnement Cu-K $\alpha$ , généré à 40 kV et 40 mA. Le diffractogramme des rayons X permet d'établir la structure cristalline assumée par le catalyseur à l'intérieur du support. Les informations morphologiques des catalyseurs ont été obtenues avec un FEI Tecnai Spirit Biotwin G2 TEM, fonctionnant à 100 kV [55].

### II.8.5. Caractérisation électrochimique et spectroélectrochimique

#### II.8.5.1. Performance électrocatalytique

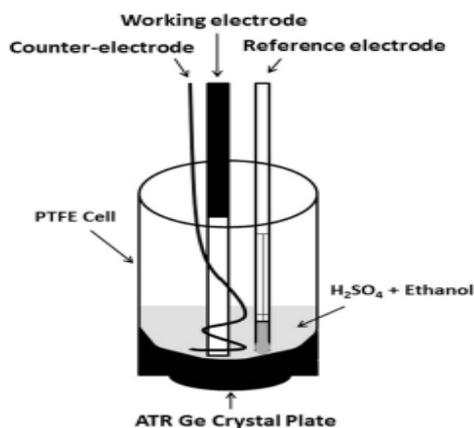
La surface électrochimiquement active (EASA) de l'électrocatalyseur a été déterminée par voltampérométrie cyclique dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> à 10 mVs<sup>-1</sup> dans la gamme de potentiel de -0,2 à 0,8V par rapport à l'électrode de calomel saturée (SCE). Une cellule à trois électrodes, avec le platine comme contre-électrode et l'électrode de calomel saturée (SCE) comme électrode de référence, a été utilisée dans les expériences. Comme électrode de travail, un disque de graphite de 0,29 cm<sup>2</sup> de surface, recouvert d'un mélange de poudre d'électrocatalyseur Nafion® a été utilisé. Le disque de graphite a été placé dans un support en téflon pour réaliser les analyses électrochimiques. La procédure de préparation de l'électrode de travail a consisté à mettre 5 mg de particules d'électrocatalyseur dispersées (supportées sur du carbone) dans 2 mL d'éthanol (Merck) et 25 L de Nafion (5% en poids, Aldrich). Cette solution a été placée dans un bain à ultrasons pour homogénéiser le matériau et des aliquotes du mélange ont été ajoutées au disque de graphite. L'EASA a été déterminé par l'équation (II.7) :

$$EASA = \frac{\text{charge } (\mu\text{C cm}^{-2})}{[210 (\mu\text{C cm}^{-2} \text{ Pt}) \times (\text{electrode loading } (\text{g Pt cm}^{-2}))]} \quad (\text{II.7})$$

**Tableau II.2 :** Analyse texturale et élémentaire des charbons activés et des biocarbones activés

Échantillon	Textural analysis				Elemental analysis (mass percentage, dray basis)					
	V <sub>T</sub> ou W <sub>o</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>p</sub> ou L <sub>o</sub> (nm)	C	H	N	S	Ash	O
Vulcan XC72	0.44	216	–	8.2	96.4	0.6	0.0	0.6	2.1	0.3
p-V	0.39	230	–	6.9	96.4	0.5	0.0	0.4	2.4	0.3
C-V	0.47	221	–	8.6	93.2	0.9	0.1	0.6	3.1	2.1
E-grandis	–	–	–	–	49.5	6.5	0.0	0.0	0.4	43.6
p-BC	0.47	787	–	2.4	82.2	1.7	0.0	0.0	6.1	10.0
c-BC	0.51	–	752	1.3	89.8	0.9	0.0	0.0	0.6	8.7

Où la charge ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ ) est la charge par unité de surface de l'électrode associée aux pics d'hydrogène adsorbé/désorbé dans le voltammogramme, et la charge de l'électrode ( $\text{g Pt cm}^{-2}$ ) est la masse de Pt par unité de surface de l'électrode. La charge de  $210 \mu\text{C cm}^{-2}$  correspond à la monocouche d'hydrogène adsorbée sur Pt. Dans ce travail, l'EASA a été calculé à partir de la branche d'oxydation du voltammetry cyclique [55].



**Figure II.8 :** Agencement expérimental pour la voltampérométrie à balayage linéaire et pour les mesures in situ de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

La voltampérométrie à balayage linéaire a été réalisée afin de déterminer le comportement électrochimique du catalyseur dans une solution d'éthanol  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  +  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Les mesures ont été effectuées en utilisant une cellule à trois électrodes comme décrit dans la Fig.1, avec un fil de platine comme contre-électrode et Ag/Ag-Cl saturé comme électrode de référence. Comme électrode de travail, on a utilisé un disque de graphite d'une surface géométrique de  $0,29 \text{ cm}^2$ , qui a été recouvert d'un mélange de poudre d'électrocatalyseur dans du Nafion. Les expériences ont été réalisées avec un taux de balayage de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , dans une gamme de potentiel allant de  $-0,2$  à  $1,0\text{V}$ . Afin d'éliminer l'oxygène présent dans le milieu, de l'azote a été mis en bulle dans la solution depuis 10 min auparavant. Les expériences de perométrie chronoam ont été réalisées en utilisant  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  éthanol à  $0,40\text{V}$  pendant 60 min. Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sur un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT 302N [55].

### II.8.5.2. Expériences spectroélectrochimiques

Les mesures spectroélectrochimiques in situ ATR-FTIRS ont été réalisées à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  à l'aide d'un spectromètre Bruker Vertex 70V équipé d'un détecteur refroidi au Mercure-Cadmium-Telluride (MCT) liquide  $\text{N}_2$  et d'une plaque de cristal ATR Ge. La fenêtre ATR Ge a été utilisée car elle convient à ces expériences du point de vue de la résistance chimique à la solution d'électrolyte utilisée ( $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  éthanol) et permet une détection adéquate des bandes FTIR les plus importantes pour tous les produits EEO attendus. Le montage expérimental utilisé dans ce travail était similaire à celui utilisé par De Souza et al. [?], utilisant les mêmes électrodes de travail et électrolytes que ceux utilisés dans les expériences de voltampérométrie à balayage linéaire. Les spectres ont été

collectés sous la forme du rapport  $R : R_0$ , où  $R$  représente un spectre à un potentiel donné, et  $R_0$  est le spectre collecté à  $-0,15V$  par rapport à l'électrode  $Ag/Ag-Cl$ . Les bandes directionnelles positives et négatives représentent les gains et les pertes d'espèces au potentiel d'échantillonnage, respectivement. Les spectres ont été calculés à partir de 32 interférogrammes dont la moyenne est comprise entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ , la résolution spectrale étant fixée à  $4\text{ cm}^{-1}$ . Initialement, un spectre de référence ( $R_0$ ) a été mesuré à  $-0,15V$ , puis les spectres des échantillons ont été collectés après avoir appliqué des étapes successives de potentiel de  $0,0$  à  $1,0V$  par rapport à l'électrode  $Ag/Ag-Cl$  [55].

## **II.9. Mise en évidence de la restructuration de surface sur les nanoparticules Pt-Rh/C et Pt-Rh-Ni/C appliquées à la réaction d'électrooxydation de l'éthanol**

C.V.S. Almeida et al ont adopté le protocole expérimental suivant :

### **II.9.1. Matériels utilisés**

Les produits chimiques utilisés dans ce travail étaient de qualité analytique et ont été utilisés sans étape de purification. Acide hexachloroplatinique hexahydraté (IV) ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -Sigma-Aldrich, 40% Pt), chlorure de rhodium hydraté (III) ( $RhCl_3 \cdot xH_2O$ -Sigma-Aldrich, 39% Rh), chlorure de nickel (II) hexahydraté ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ -Sigma-Aldrich, 99%), Borohydrure de sodium ( $NaBH_4$ -Sigma-Aldrich, 98%), Acide sulfurique ( $H_2SO_4$ -Sigma-Aldrich, 98%), Ethanol (Sigma-Aldrich, 99,8%), 2 Propanol (Sigma-Aldrich, 99,5%), Solution de Nafion 117 (Sigma-Aldrich, 5% alcools aliphatiques et eau). Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultrapure ( $18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$  à température ambiante, Milli-Q, système Millipore) [56].

### **II.9.2. La synthèse des catalyseurs**

Les nanoparticules Pt-Rh (avec un rapport massique Pt:Rh de 50:50 (dénommé Pt(5)-Rh(5)) et 25:75 (dénommé Pt(5)-Rh(15)) et Pt-Rh-Ni (avec un rapport massique Pt:Rh:Ni de 25:25:50 (dénommé Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)) ont été préparées par le dépôt séquentiel de nickel, de platine et de rhodium sur des perles noires de carbone en utilisant du borohydrure de sodium comme agent réducteur.

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$  a été dissous dans 1 L d'eau ultra pure et agité pendant 30 min. Une solution de  $0,03\text{ mol L}^{-1}$  de  $NaBH_4$  fraîchement préparée a été soigneusement ajoutée à la solution pour obtenir un rapport molaire de 3:1 entre  $NaBH_4$  et les métaux. La solution a immédiatement changé de couleur, passant d'une couleur légèrement rougeâtre/jaune (couleur des précurseurs) à une couleur noire après l'ajout du borohydrure de sodium, en raison de la réduction des ions métalliques par le  $BH_4$ . La solution a été agitée pendant 3 h. Une quantité appropriée d'une solution de  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  ( $103\text{ mol L}^{-1}$ ) a été ajoutée à la solution, et le platine a été réduit, qui a ensuite été agitée pendant 3 h supplémentaires. Ensuite,  $RhCl_3$  a été ajouté à la solution et réduit par la solution de borohydrure de sodium.

Enfin, du carbone a été ajouté à la solution, et la suspension a été maintenue sous agitation pendant 24 h, assurant le dépôt des nanoparticules sur le support carbone. La

poudre obtenue a été récupérée par filtration, lavée avec de l'eau ultra pure, et séchée dans un four à 70 °C pendant 4h.

En outre, un catalyseur commercial Pt/C, appelé Pt/C JM, obtenu auprès de Johnson Matthey, avec une teneur en Pt de 20 % en poids, a été utilisé pour comparer l'activité catalytique des catalyseurs tels que préparés [56].

### II.9.3. Caractérisation physique

Les charges métalliques totales des catalyseurs Pt-Rh/C et Pt-Rh-Ni/C ont été déterminées par analyse thermogravimétrique (TGA) à l'aide d'un instrument SDT Q600 TGA/DSC (TA Instruments). 3,5 mg de chaque échantillon ont été chauffés dans une atmosphère d'air synthétique de la température ambiante à 1000 °C à la vitesse de 10 °C min<sup>-1</sup>. Le débit de gaz était de 50 mL min<sup>-1</sup>.

La structure cristalline a été déterminée par des analyses de diffraction des rayons X (DRX) réalisées à l'aide d'un diffractomètre BRUKER modèle D8 ADVANCE, fonctionnant avec une radiation Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm). Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés tous les 2 $\theta$  angles de 20 à 90, avec une vitesse de balayage de 2° min<sup>-1</sup>. Le diffractomètre à poudre a fonctionné à une puissance de 1600 kW, une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Les compositions cristallographiques des catalyseurs au moyen du programme X'Pert HighScore Plus ont été comparées aux normes de référence de la base de données du Joint Committee of Powder Diffraction Data Standards (JCPDS). Le programme X'Pert HighScore Plus a également été utilisé pour la procédure d'affinement Rietveld.

Les images de microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées sur un microscope électronique FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM fonctionnant à 200 kV. Les valeurs de taille moyenne pour une centaine de nanoparticules ont été obtenues à l'aide du logiciel ImageJ. Pour les mesures TEM, une goutte (10  $\mu$ L) de la dispersion de nanoparticules a été distribuée sur une grille de cuivre de 3 mm recouverte de carbone, et l'échantillon a été séché sous vide à température ambiante.

Les mesures de spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDX) ont été réalisées dans un EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 300) avec un détecteur SiLi Pentafet, une fenêtre ultra mince ATW II avec une résolution de 133 eV à 5,9 keV et une surface de 10 mm<sup>2</sup>, couplé à un microscope électronique ZEISS LEO 440 (Cambridge, Angleterre). Un étalon de Co a été utilisé pour l'étalonnage, un faisceau d'électrons de 20 kV, une distance focale de 25 mm, un temps mort de 30 %, un courant de 2,82 A et une sonde I de 2,5 nA. La zone d'échantillon analysée était de 320\*320  $\mu$ m [56].

### II.9.4. Caractérisation électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre borosilicaté Pyrex à un compartiment en utilisant une configuration conventionnelle de demi-cellule avec trois électrodes. Une électrode à hydrogène à l'intérieur d'un capillaire de Luggin rempli de la même solution et un fil de platine spiralé ont été utilisés comme référence et

une barre de graphite comme contre-électrode. Les potentiels rapportés dans cette étude sont exprimés sur l'échelle de l'électrode à hydrogène réversible (RHE). Un support en carbone vitreux (GC) ( $0,0707 \text{ cm}^2$ ) a été utilisé comme support pour la fixation des nanoparticules. Avant chaque mesure, l'électrode GC a été polie avec de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0,05 \text{ mm}$ ) puis lavée à l'eau ultra pure pour être ensuite recouverte d'une fine couche de suspension composée des nanoparticules synthétisées [56].

Pour la préparation de la couche catalytique, une suspension de 3mg de catalyseur a été mélangée avec 30  $\mu\text{L}$  de Nafion et 1000  $\mu\text{L}$  de 2-propanol, puis agitée par sonication avec un temps minimum de 10 min jusqu'à la formation d'une encre noire homogène. Ensuite, une aliquote de 5  $\mu\text{L}$  de cette suspension a été déposée sur la surface de l'électrode GC. L'électrode a été séchée à température ambiante.

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans un potentiostat/galvanostat Autolab Model PGSTAT 302N. Toutes ces expériences ont été réalisées dans une solution de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  d'éthanol +  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Du gaz argon de haute pureté (99,999%) a été mis en bulle dans toutes les solutions pendant 20 min avant de commencer chaque test électrochimique. Des expériences de voltampérométrie cyclique ont été réalisées entre 0,05 et 1,10 V à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  pour évaluer le comportement de chaque catalyseur en l'absence et en présence d'éthanol. Des expériences chronoampérométriques ont été réalisées en appliquant différents potentiels de 0,5 à 0,8 V pendant 2400 s. Les densités de courant massique ( $\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) ont été obtenues en divisant le courant par la quantité de Pt présente dans chaque échantillon [56].

### II.9.5. Caractérisation spectroélectrochimique

Les mesures in situ de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été effectuées sur un spectromètre FTIR Bruker VERTEX 70v équipé d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. Les spectres de réflectance ont été collectés avec un rapport  $R/R_0$ , dans lequel R représente les spectres à un potentiel donné, et  $R_0$  est le spectre collecté où aucune réaction d'intérêt ne se produit, dans notre cas, 0,05 V. En outre, les spectres ont été calculés à partir de la moyenne de 128 interférogrammes, avec une résolution spectrale fixée à  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Le nombre d'interférogrammes a été choisi pour permettre la collecte des spectres à chaque pas de potentiel de 0,05 V entre 0,05 et 1,1 V contre RHE pendant des pas de potentiel de 45 s. Le système spectroélectrochimique in situ était équipé d'une fenêtre  $\text{CaF}_2$ , et les spectres ont été balayés entre 3000 et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  de longueur d'onde.

La suspension catalytique a été supportée sur un substrat en or préalablement poli avec de l'alumine ( $0,05 \mu\text{m}$ ) afin d'obtenir une surface à haute réflectivité. Le catalyseur a été soumis à cinquante cycles dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  entre 0,05 et 1,1 V et transféré dans la cellule spectroélectrochimique pour étudier l'EOR. Ensuite,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  d'éthanol a été ajouté, et les spectres ont été recueillis en fonction du potentiel appliqué. Après cela, 100 cycles voltampérométriques, dans la solution éthanolique, ont été réalisés dans la cellule spectroélectrochimique avec l'électrode de travail éloignée de la fenêtre infrarouge. Enfin, l'électrode de travail a été pressée sur la fenêtre infrarouge, et de nouveaux spectres ont été collectés dans les mêmes conditions que précédemment [56].

## II.10. Résistance chimique et activité catalytique du cuivre dans le processus de d'électrooxydation de l'éthanol en milieu fortement alcalin

Klara Tarantseva et al ont adopté le protocole expérimental suivant :

Les processus redox se produisant sur une électrode de Cu utilisée comme catalyseur pour l'oxydation de l'éthanol dans les électrolytes n° 1 et n° 2 ont été étudiés par voltampérométrie cyclique, qui a été utilisée pour obtenir des informations sur les étapes limites du processus d'oxydation et son mécanisme examinant les voltammogrammes cycliques (CV) en fonction de la vitesse de balayage, il a été déterminé si le transfert d'électrons était réversible, quasi-réversible ou irréversible. Une vitesse de balayage du potentiel de 1 mV/s a été choisi comme limite inférieure du balayage, et la limite supérieure était de 100 mV/s. L'électrode utilisée dans cette étude était faite de M0 Cu (Russie), avec une teneur en Cu d'au moins 99.9%. Les dimensions des électrodes étaient de 150×100 mm.

Afin de comparer l'activité catalytique du Cu dans l'oxydation de l'éthanol, une polarisation pulsée a été réalisée dans les deux électrolytes. La polarisation a été effectuée par la commutation pulsée du potentiel de l'électrode de Cu de -600 mV (temps de maintien de 1 s) à +400 mV (temps de maintien de 10 s). Le cycle d'impulsion consistait en 10 étapes de 30 impulsions, répétées 9 fois [57].

L'activité catalytique et la résistance à la corrosion du cuivre ont été étudiées dans deux systèmes différents de fluides non miscibles.

- Le premier système a été obtenu à base d'éthanol et de solutions aqueuses de sels de phosphate de potassium, de pH = 11,8 (électrolyte N° 1).
- Le second système a été obtenu à partir d'éthanol et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium, pH = 13,1 (Électrolyte N° 2)

Auparavant, des courbes bi-nodales avaient été construites expérimentalement pour ces systèmes éthanol-électrolyte-eau, et les conditions de leur séparation ont été déterminées (Tarantseva et al., 2020c). Dans les systèmes étudiés, une séparation stable des phases a été maintenue pendant toute la période de recherche (1 an), avec la formation d'une virtuelle à l'interface des phases. Les principaux composants de la phase inférieure étaient l'eau et les phosphates ou l'hydroxyde de potassium (ci-après dénommée "couche de sel"), selon le type d'électrolyte. Le principal composant de la phase supérieure est l'éthanol et de l'eau (ci-après dénommée "couche d'alcool") [57].

Les voltammogrammes cycliques et la polarisation pulsée ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat-galvanostat P-45X et le logiciel ES-8 (Electrochemical Instruments, Russie).

Un système à deux ou trois électrodes pour connecter une cellule électrochimique a été utilisé, en fonction du type d'expérience.

Une électrode de chlorure d'argent saturée a été utilisée comme électrode de référence, et une électrode de platine a été utilisée comme électrode auxiliaire.

L'efficacité du processus d'oxydation de l'EtOH sur le Cu a été évaluée dans les deux systèmes liquides à l'aide de chromatogrammes [57].

Un chromatographe en phase gazeuse Kristall 2000M avec le logiciel Chromatek Analytic 2.5 (ZAO SKB Chromatek, Russie) et une colonne capillaire ZB-FFAP (Phenomenex, USA). Pour analyser la surface des électrodes de travail, un METAM-P1 (LOMO, Russie) a été utilisé pour analyser la surface des électrodes de travail [57].

## **II.11. Nanocubes concaves en alliage Pt-Ru à facettes à indice élevé améliorant l'électrooxydation de l'éthanol et du CO**

Lu Wei a,ÿ et al ont adopté le protocole expérimental suivant :

### **II.11.1. Matériaux**

Acide chloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , réactif AR), trichlorure de ruthénium ( $\text{RuCl}_3$ , réactif AR), chlorure de choline ( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ , 99%), urée ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , réactif AR, >99%), acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ , réactif GR), éthanol anhydre ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , réactif GR), ont été achetés auprès de Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd. (Shanghai, Chine). De l'azote de haute pureté ( $\text{N}_2$ , 99,99%) et du monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ , 99,999 %) ont été achetés à Linde Gases Co. Ltd. (Xiamen, Chine). De l'eau Millipore ( $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) a été fournie par l'appareil Milli-Q Lab (Nihon Millipore Co. Ltd) [58].

### **II.11.2. Préparation du solvant eutectique profond**

La préparation typique d'un solvant eutectique profond (DES) à base de chlorure de choline et d'urée (ChCl-U) solvant eutectique profond (DES). En bref, le chlorure de choline et l'urée purifiés ont été mélangés dans un bécher selon un rapport molaire défini (ChCl:U = 1:2), puis agités à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'un mélange uniforme et incolore. Le DES ainsi préparé a ensuite été stocké sous vide à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  avant d'être utilisé [58].

### **II.11.3. Synthèse de nanocubes concaves en alliage Pt-Ru à facettes à indice élevé**

La synthèse électrochimique de NCs cubiques concaves en alliage Pt-Ru dans un DES à base de ChCl-U a été réalisée dans une cellule standard à trois électrodes connectées à un potentiostat/galvanostat, avec une contre-électrode en fil de platine et une électrode de quasi-référence en Pt. L'électrode de travail était une électrode en carbone vitreux (GC) ( $\Phi = 6 \text{ mm}$ ). Dans une synthèse typique, des NCs cubiques concaves en alliage Pt-Ru ont été déposées par électrolyse directement sur un substrat GC dans un bain de  $\text{H}_2\text{Pt} 19.3 \text{ mM}$   $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0.97 \text{ mM}$   $\text{RuCl}_3$  DES solution (ratio molaire de  $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Ru}^{3+}$  est de 95/5) à  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  en utilisant un potentiel électrochimique à onde carrée. L'électrode GC a d'abord été soumise à un potentiel, du potentiel de circuit ouvert (OCP) à  $-1,50 \text{ V}$  de potentiel de nucléation ( $E_N$ ), puis est restée à  $E_N$  pendant 1 s pour générer des nucléi de Pt-Ru. La croissance des noyaux en NCs concaves cubiques d'alliage Pt-Ru a été obtenue en appliquant un potentiel carré ( $f = 10 \text{ Hz}$ ) avec les limites inférieure ( $E_L$ ) et supérieure ( $E_U$ ) du potentiel de  $-1,25$  et  $-0,30 \text{ V}$ , respectivement. Le temps de croissance ( $t_{\text{growth}}$ ) est de 25 min [58].

#### II.11.4. Caractérisation physique

Des images de microscopie électronique à balayage (SEM) des NC<sub>S</sub> concaves cubiques en alliage de Pt-Ru ont été analysées à l'aide d'un microscope électronique SU4800. Des mesures de microscopie électronique à transmission (TEM), de cartographie élémentaire et de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été effectuées sur le microscope électronique FEI Tecnai-F30 avec une tension de fonctionnement de 300 kV. Le profil de profondeur de la spectroscopie d'électrons Auger (AES) a été réalisé en utilisant PHI 660 microsonde Auger à balayage (SAM) [58].

#### II.11.5. Mesures électrochimiques

Les performances EOR des NCs concaves cubiques en alliage Pt-Ru ont été mesurées dans une solution d'éthanol 0.1 M + 0.1 M HClO<sub>4</sub> à 25 °C. La solution a été désaérée par purge avec du gaz N<sub>2</sub> de haute pureté avant l'expérience, et un flux de N<sub>2</sub> a été maintenu au-dessus de la solution pendant les mesures pour éviter l'interférence de l'oxygène atmosphérique.

Les voltammogrammes d'extraction du CO ont été obtenus en oxydant le CO préadsorbé (CO<sub>ad</sub>) dans une solution de HClO<sub>4</sub> 0,1 M à une vitesse de balayage de 50 mV s<sup>-1</sup>. En bref, du CO a d'abord été injecté dans une solution de HClO<sub>4</sub> 0,1 M pendant 15 minutes pour permettre une adsorption saturée du CO sur le catalyseur tout en maintenant le potentiel à -0,1 V, puis le CO dissous dans l'électrolyte a été éliminé par purge avec N<sub>2</sub> pendant 20 minutes. La quantité de CO<sub>ad</sub> a été évaluée en intégrant le pic de stripping du CO<sub>ad</sub> et en corrigeant pour la capacité de la double couche électrique. La densité de courant dans les tests électrochimiques a été normalisée par rapport à l'aire de surface électroactive (ASE), qui a été mesurée à partir de la charge électrique de la monocouche de CO<sub>ad</sub> charge électrique de la monocouche de CO<sub>ad</sub> sur la surface de l'alliage Pt-Ru.

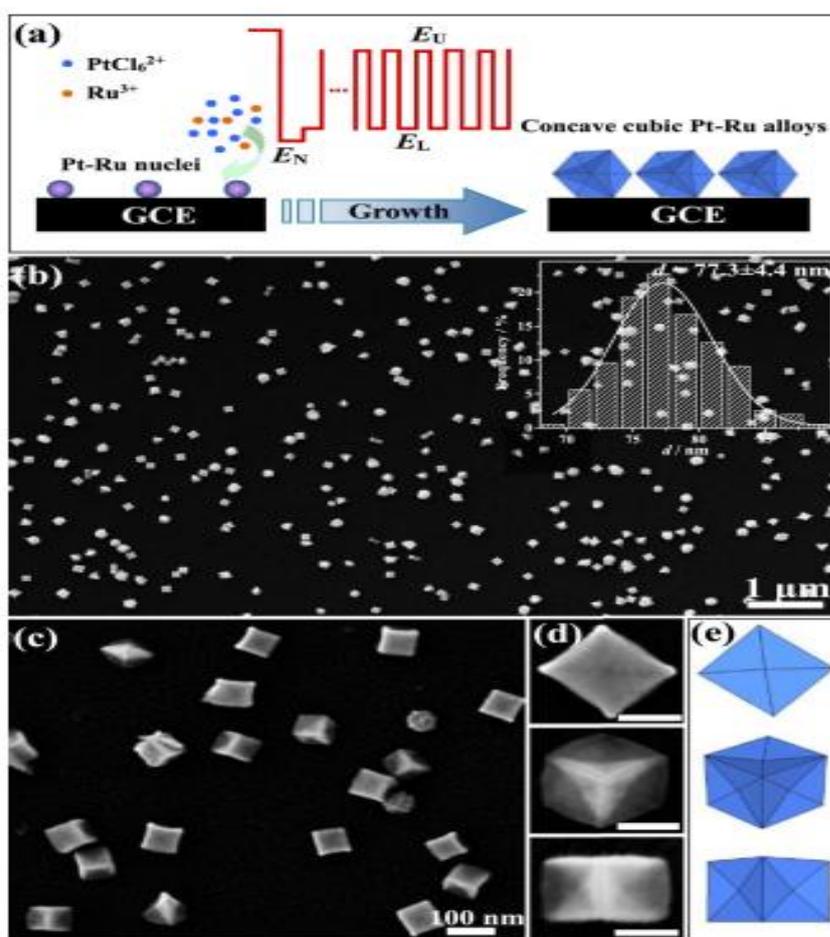
Une électrode au calomel saturée (SCE) a été utilisée comme électrode de référence, et tous les potentiels dans les tests de performances électrochimiques sont cités par rapport à l'échelle SCE [58].

#### II.11.6. Méthodes de calcul

Les calculs de structure électronique ont été effectués à l'aide du progiciel QUANTUM ESPRESSO (QE) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke Ernzerhof (PBE) à la fonction d'échange-corrélation [28-30].

Les interactions électronique-ion ont été prises en compte sous la forme de la méthode PAW (projector-augmentedwave). L'énergie cinétique de coupure pour une fonction d'onde plane était de 35 Ry et pour la grille de l'espace réel était de 250 Ry. Un maillage en points k de Monkhorst-Pack 3 × 3 × 1 a été utilisé. Une plaque de Pt (510) à quatre couches a été modélisée par une supercellule p (2 × 2) avec 40 atomes de Pt. Pour la surface de Pt modifiée par Ru, un Pt de surface a été remplacé par un atome de Ru, comme le montre la figure S1. Les atomes des deux couches inférieures ont été fixés dans la dalle tandis que les atomes des deux couches supérieures ont été relâchés pendant toutes les

optimisations. Les couches de la région sous vide ont été construites à plus de  $12 \text{ \AA}$  pour éliminer l'interaction de la dalle dans la direction  $z$ . L'énergie libre des espèces a été obtenue par  $G = E + ZPE - TS$ , où  $E$  est l'énergie totale des espèces,  $S$  est l'entropie et  $ZPE$  est l'énergie du point zéro à température ambiante. L'énergie libre de réaction,  $AH^* \rightarrow A^* + H^+ + e^-$ , a été calculée comme  $G = G(AH^*) - G(H^+ + e^-) - G(A^*)$ . Dans la condition standard de l'électrode, en raison de l'équilibre de  $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ , nous utilisons l'énergie libre de  $\frac{1}{2} H_2$  en phase gazeuse pour remplacer celle de  $H^+ + e^-$  [31]. Toutes les fréquences vibratoires des adsorbats,  $\nu_i$  (Hz), ont été calculées sur la base de l'approximation des oscillateurs harmoniques [32]. L'énergie d'adsorption a été définie comme suit  $E_{ad} = E(ad/surf) - E(ad) - E(surf)$ , où  $E(ad/surf)$  [58].



**Figure II.9 :** (a) La méthode d'électrodéposition programmée pour la préparation d'alliages Pt-Ru cubiques concaves. (b) Images MEB à faible grossissement d'alliages Pt-Ru cubiques concaves. (c, d) Images MEB à fort grossissement et (e) modèles d'alliages cubiques concaves de Pt-Ru.

$E(ad)$  et  $E(surf)$  sont les énergies totales de l'adsorbat se liant à la surface, l'adsorbat libre dans le vide et de la surface propre, respectivement [58].

**Tableau II.3 :** Les méthodes de préparation des électrodes et les conditions opératoires de la réaction d'électrooxydation de chaque auteur.

Article	Les électrodes	Méthode de préparation	Les conditions opératoires de la réaction d'électrooxydation
Selon GA Camara et al (2005)	<p>ER : une électrode à hydrogène réversible.</p> <p>ET : un disque de Pt polycristallin lisse avec une surface géométrique de 0,78 cm<sup>2</sup>.</p> <p>EA : une feuille de platine de 1,2 cm<sup>2</sup>.</p>		<p>Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante (25 ± 1,0 °C).</p> <p>Cellule électrochimique contenant 0,1 M HClO<sub>4</sub> + éthanol à différentes concentrations dans la gamme entre [10<sup>-2</sup> et 1,0].</p>
Selon L. Jiang et al (2010)	<p>ER :</p> <p>Pour les solutions alcalines, une électrode Hg/HgO, immergée dans une solution de NaOH 0,1 M</p> <p>Pour les solutions acides, une électrode au calomel saturé (SCE)</p> <p>ET : Pt/C ; Pt-Sn/C</p> <p>EA : fil de Pt</p>	Colloïdal	<p>Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une solution de NaOH 0,1 M purgée à l'Ar (ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, NaOH 0,1 M + 0,01 M éthanol ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + 0,01 M éthanol.</p> <p>Tous les potentiels dans ce travail se réfèrent à la SCE.</p>
Selon Stanley C.S. Lai et al (2010)	<p>ER : une électrode à oxyde de mercure (Hg/HgO/KOH) ou une électrode à hydrogène réversible (RHE)</p> <p>ET : perles de platine d = 3,175 mm et d'or polycristallines d = 5 mm.</p> <p>EA : Une feuille de platine ou d'or</p>		<p>EOR 0,5M sur le platine dans du HClO<sub>4</sub> 0,1M (environ pH 1) et dans NaOH 0,1M (environ pH 13).</p> <p>EOR 0,5M dans 0,1M HClO<sub>4</sub> et 0,1M NaOH sur du platine polycristallin</p> <p>L'oxydation de l'éthanol 0,5M dans 0,1M des tampons phosphate (pH 1-12) sur du platine polycristallin.</p> <p>L'or polycristallin dans 0.1M HClO<sub>4</sub> et 0.1M NaOH en présence de 0.5M éthanol. Les voltammogrammes sont enregistrés à 50mVs<sup>-1</sup> et dans des tampons de phosphate 0.1M (pH 2-12) en présence d'éthanol 0.5M.</p> <p>Les expériences électrochimiques ont été menées à température ambiante.</p>

<p>Selon A.F.B. Barbosa et al (2015)</p>	<p>ER : Hg/HgO/OH saturé avec 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH</p> <p>ET : une feuille de nickel polycristallin</p> <p>EA : une feuille de platine</p>		<p>Tous les potentiels rapportés ici ont été convertis en électrode à hydrogène réversible (RHE)</p> <p>Les températures ont été maintenues constantes à T = 25, 15, 5, 5, 10 ou 15 ±1,0 °C.</p> <p>Un premier voltammogramme à blanc dans 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH a été réalisé entre E = 1,12 et 1,57 V pour chaque température.</p> <p>Des profils CV analogues ont été collectés dans une solution dégazée de 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH avec 0,5 mol L<sup>-1</sup> d'éthanol.</p> <p>v = 50 mV s<sup>-1</sup> pour chaque expérience, sauf indication contraire.</p> <p>L'influence de v (5 ≤ v ≤ 125 mVs<sup>-1</sup>) sur la réaction d'électrooxydation de l'éthanol à une T = 15 °C.</p>
<p>Selon Olmedo Guillén - Villafuerte et al (2015)</p>	<p>ER : Une électrode à hydrogène réversible (RHE).</p> <p>ET : (Pt/C) à 20 % en poids.</p> <p>EA : une rangée de carbone.</p>		<p>Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une solution d'éthanol 0,5 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.</p> <p>V = 5 mV s<sup>-1</sup> ; T = 25 °C, dans un milieu acide.</p> <p>Aucun pompage différentiel n'est nécessaire pendant la mesure en raison de la faible quantité de gaz qui entre dans le spectromètre de masse.</p>
<p>Selon Jonathán Flórez-Montaña et al (2016)</p>	<p>ER : une électrode à hydrogène réversible (RHE)</p> <p>ET : électrode en Pt mésoporeux MPt</p> <p>EA : une tige de carbone</p>	<p>Réduction électrochimique</p>	<p>La gamme de concentrations d'alcool est de 0,01 à 1 M.</p> <p>L'électrode de travail a d'abord été fixée à 0,05 V. L'analyse a été effectuée à 25 °C.</p> <p>Tous les potentiels dans ce travail sont donnés par rapport à la RHE.</p>
<p>Selon Elen Leal da Silva et al (2016)</p>	<p>ER : électrode de calomel saturée (SCE).</p> <p>ET : Pt-Sn supportée.</p> <p>EA : le platine.</p>	<p>Imprégnation /Réduction</p>	<p>Une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>+1,0 mol L<sup>-1</sup> éthanol avec un taux de balayage de 10 mVs<sup>-1</sup> dans la gamme de potentiel allant de -0,2 à 1,0V, T = 25 °C.</p>

Selon C.V.S. Almeida et al (2020)	ER : un fil de platine spiralé ET : Pt-Rh/C ; Pt-Rh-Ni/C EA : une barre de graphite		Toutes ces expériences ont été réalisées dans une solution de 0,5 mol L <sup>-1</sup> d'éthanol + 0,5 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .  Les potentiels rapportés dans cette étude sont exprimés sur l'échelle de l'électrode à hydrogène réversible (RHE).
Selon Klara Tarantsava et al (2021)	ER : électrode de chlorure d'argent saturée.  ET : M0 Cu avec une teneur en Cu d'au moins 99.9%.  EA : électrode de platine.	Processus redox	Le premier système a été obtenu à base d'éthanol et de solutions aqueuses de sels de phosphate de potassium, de pH = 11,8 (électrolyte n° 1).  Le second système a été obtenu à partir d'éthanol et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium, pH = 13,1 (Électrolyte N° 2)  Une vitesse de balayage du potentiel de 1 mV/s a été choisi comme limite inférieure du balayage, et la limite supérieure était de 100 mV/s. Une polarisation pulsée a été réalisée dans les deux électrolytes
Selon Lu Wei a,y et al (2021)	ER : Une électrode au calomel saturée (SCE).  ET : Nanocubes concaves en alliage Pt-Ru à facettes à indice élevé.	Électrodéposition	Une solution d'éthanol 0.1 M + 0.1 M HClO <sub>4</sub> à 25 °C. La solution a été désaérée par purge avec du gaz N <sub>2</sub> de haute pureté avant l'expérience.  L'extraction du CO ont été obtenus en oxydant le CO préadsorbé (CO <sub>ad</sub> ) dans une solution de HClO <sub>4</sub> 0,1 M à une vitesse de balayage de 50 mV s <sup>-1</sup> .  Tous les potentiels dans les tests de performances électrochimiques sont cités par rapport à l'échelle SCE.

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussion*

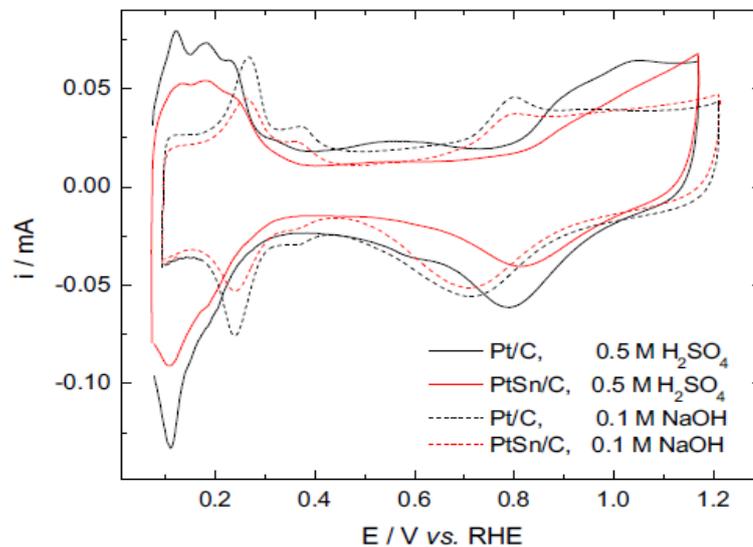
### III.1. Effet de la composition du catalyseur et de son milieu réactionnel

#### III.1.1. Electrooxydation de l'éthanol sur des catalyseurs Pt/C et Pt-Sn/C dans des solutions alcalines et acides

Les résultats des travaux de Richard G et al sont les suivants :

##### III.1.1.1. Caractérisation voltampérométrique sous gaz inerte

La figure III.1 montre les voltammogrammes cycliques (CV) de base de Pt/C et Pt-Sn/C enregistrés dans des solutions de NaOH 0,1 M et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M saturées en Ar. On observe que les pics d'hydrogène chimisorbé allant de 0,09 à 0,4 V sont environ 0,15 V plus positifs en solution alcaline qu'en solution acide. Les pics d'hydrogène en milieu alcalin sont mieux définis qu'en milieu acide [50].

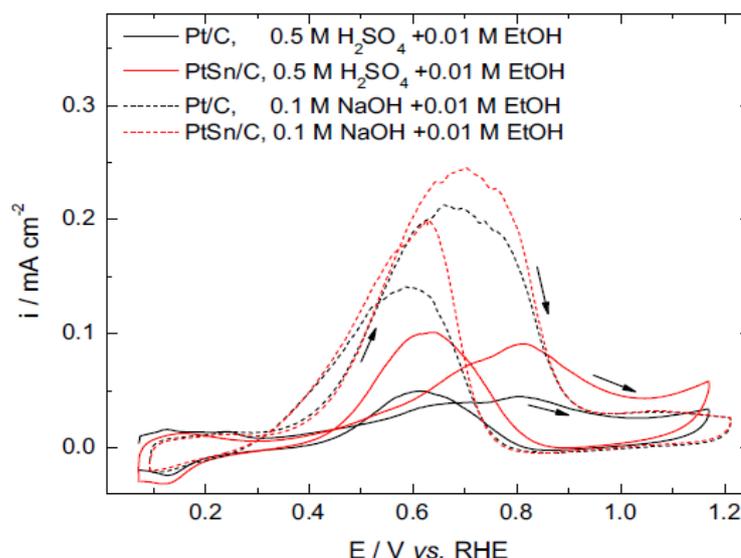


**Figure III.1 :** CV de base de Pt/C et Pt-Sn/C dans des solutions 0,1 M NaOH ou 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturées d'Ar.

##### III.1.1.2. Electrooxydation de l'éthanol : mesures potentiodynamiques

###### III.1.1.2.1. Activités de Pt/C et Pt-Sn/C pour l'EOR en solutions alcalines et acides

La figure III.2 montre les mesures potentiodynamiques de l'électrooxydation de l'éthanol sur Pt/C et Pt-Sn/C dans une solution 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou 0,1 M NaOH saturée en Ar et contenant 0,01 M éthanol à température ambiante. Les courants EOR sont normalisés par rapport aux surfaces actives, qui sont calculées à partir des charges intégrées des pics H<sub>upd</sub> [50].



**Figure III.2 :** Mesures potentiodynamiques de l'EOR sur Pt/C et Pt-Sn/C dans du NaOH 0,1 M saturé d'Ar

Les densités de courant EOR en milieu alcalin sont augmentées d'un facteur 4 et 5 environ par rapport à celles en milieu acide. Pour la réaction d'électrooxydation du méthanol (MOR), il a été rapporté que la cinétique de MOR reste la même sur les catalyseurs Pt/C et Pt<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>/C [50].

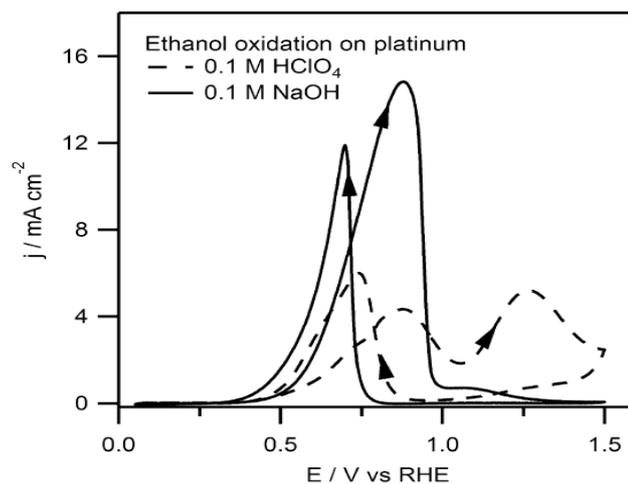
Un autre phénomène qui mérite d'être mentionné ici est que le courant de crête EOR se décale négativement dans une solution alcaline par rapport aux décalages dans une solution acide. Le pic de courant EOR est lié aux espèces OH<sub>ad</sub> adsorbées à la surface du catalyseur. En milieu alcalin, l'adsorption d'OH<sub>ad</sub> commence à un potentiel très négatif, même dans la région de H<sub>upd</sub> [50].

### III.2. Effets du pH et de la composition de l'électrolyte sur la réaction d'électrooxydation de l'éthanol

Les résultats des travaux de Stanley C.S. Lai et al sont les suivants :

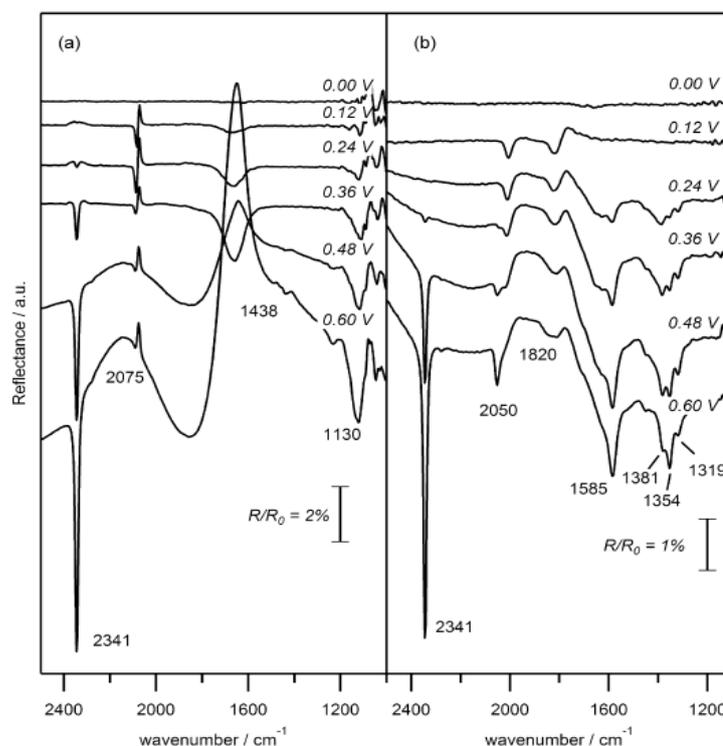
#### III.2.1. Oxydation de l'éthanol sur le platine

La figure III.3 montre des voltammogrammes cycliques typiques pour l'oxydation de l'éthanol sur du platine dans 0,1 M HClO<sub>4</sub> (environ pH 1) et 0,1 M NaOH (environ pH 13) Jusqu'à 1 V, les deux électrolytes présentent essentiellement les mêmes caractéristiques : à partir de faibles potentiels, l'électrode est bloquée par les espèces adsorbées issues de la dissociation de l'éthanol. Après décapage oxydatif de ces adsorbats de 0,4 à 0,5 V, une oxydation continue a lieu sur une surface d'électrode « propre » [51].



**Figure III.3 :** Voltammogrammes cycliques (premiers cycles) pour l'oxydation 0,5 M d'éthanol dans 0,1M HClO<sub>4</sub> et 0,1M NaOH sur du platine polycristallin

Pour mieux comprendre l'effet du pH de l'électrolyte sur les premières étapes de l'oxydation de l'éthanol, des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) in situ ont été collectés lors d'un balayage potentiel. Les spectres typiques enregistrés lors d'un balayage voltamétrique de 10 mVs<sup>-1</sup> sont présentés sur la figure III.4. Des bandes bipolaires ont été trouvées pour les espèces adsorbées qui sont présentes au potentiel de référence et d'échantillon [51].



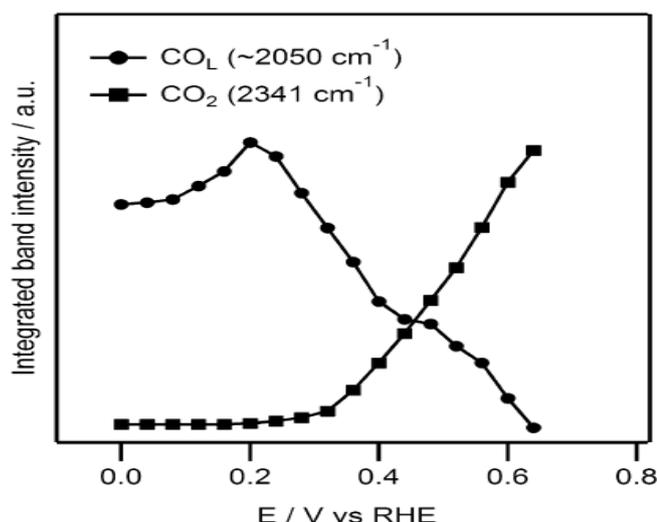
**Figure III.4 :** Spectres FTIR in situ pour l'électro-oxydation de l'éthanol sur le platine dans (a) 0.1M HClO<sub>4</sub> et (b) 0.1M NaOH.

Les spectres de référence ont été enregistrés à 0,0 V. Les fréquences et les attributions des bandes sont indiquées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Assignment des fréquences FTIR dans les spectres pour l'oxydation de l'éthanol.

Fréquence	Groupe ment fonctionnel	Mode
2341	CO <sub>2</sub>	O-C-O asymmetric stretching
2050-2075	CO <sub>l,ad</sub>	C=O Stretching
1800-1840	CO <sub>b,ad</sub>	C=O Stretching
1709	CHO	C=O Stretching
1640	H <sub>2</sub> O	H-O-H Bending
1585	COO <sub>ad</sub>	O-C-O asymmetric stretching
1550	COO <sup>-</sup>	O-C-O asymmetric stretching
1438	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Bending in acetic acid
1415	COO <sup>-</sup>	O-C-O asymmetric stretching
1381	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Bending in acetate
1354	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Bending in acetaldehyde
1319	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O-C-O asymmetric stretching
1280	COOH	coupling C-O stretching with O-H deformation
1130	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	O-Cl-O asymmetric stretch

À partir de la bande dipolaire autour de 2030-2080 cm<sup>-1</sup>, la figure III.5 montre qu'on peut voir que le CO lié linéairement existe déjà au potentiel de référence dans l'acide perchlorique. Cela indique que la rupture de la liaison carbone-carbone peut se produire à de faibles potentiels. Aux potentiels supérieurs à 0,20 V, le CO adsorbé est lentement oxydé, jusqu'à environ 0,60 V [50].



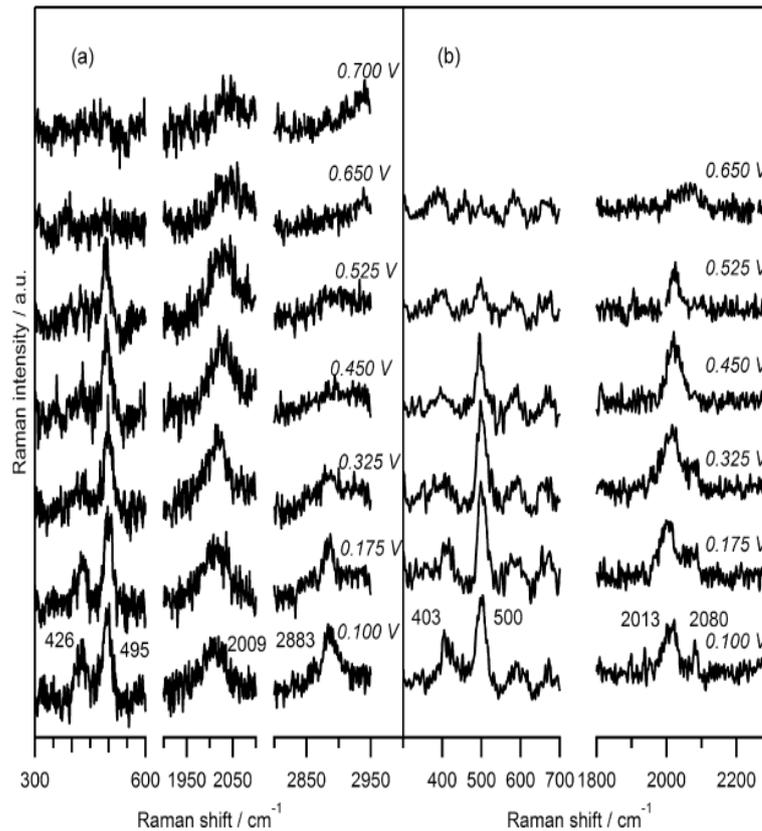
**Figure III.5 :** Intensité des bandes intégrées pour les bandes à  $\sim 2050\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_L$ ) et  $2341\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$ ) mesurées dans les expériences FTIR pour l'oxydation de l'éthanol dans 0.1M de  $\text{HClO}_4$  sur le platine.

Cette attribution est étayée par la dépendance potentielle de l'intensité de la bande. Une bande située à  $1438\text{cm}^{-1}$  commence à apparaître à 0,48 V, bien que son intensité reste assez faible. Sur la base de la fréquence, cette bande peut être attribuée au mode de flexion  $\text{CH}_3$  de l'acide acétique ou au mode d'étirement O-C-O de l'acétate adsorbé [51].

La figure III.4 (b) montre les spectres FTIR enregistrés lors d'un balayage voltamétrique dans 0,1 M du NaOH. Contrairement aux milieux à base d'acide perchlorique, ces bandes sont toujours présentes à 0,60 V. Cela indique qu'en milieu alcalin, la rupture des liaisons carbone-carbone est plus rapide que l'oxydation du CO. Les bandes des produits d'oxydation du  $\text{CO}_{\text{ad}}$  peuvent être trouvées à  $2341\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$ ) et  $1319\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HCO}_3^-$  adsorbé) [51].

Une explication possible de ce comportement est que, lors de l'oxydation du  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , le site est bloqué par le produit de la réaction, le (bi)carbonate, ce qui l'empêche de continuer. La conversion de l'éthanol en acétaldéhyde et en acide acétique pourrait encore se produire sur ces sites. En effet, le  $\text{CO}_{\text{ad}}$  nécessite la formation d'une liaison carbone-oxygène, qui devrait avoir des conditions plus strictes pour le site actif [51].

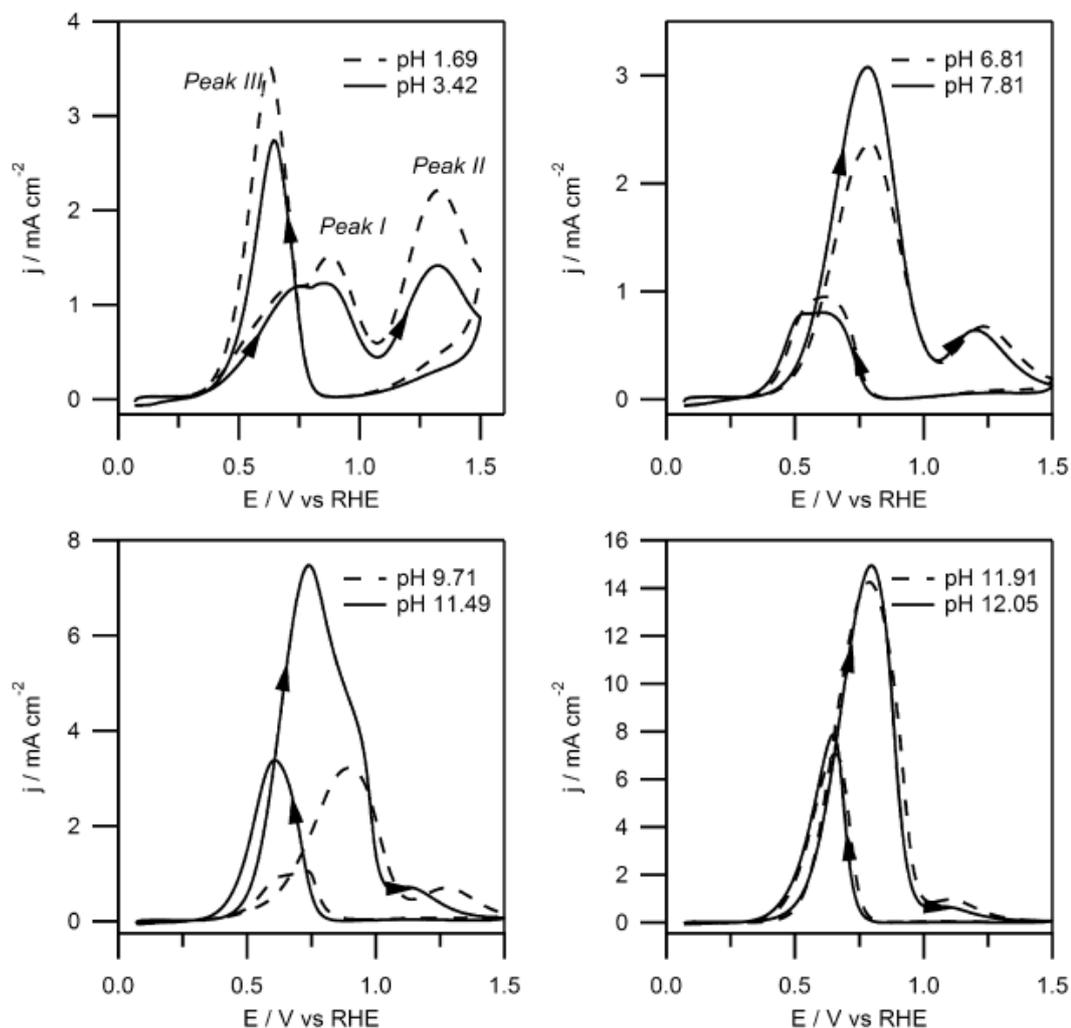
Les résultats des expériences de SERS dans 0,1 M du  $\text{HClO}_4$  sont présentés à la figure III.6.



**Figure III.6 :** Spectres Raman de surface des produits de dissociation (a) de l'éthanol et (b) de l'éthanol déterré (éthanol-d<sub>6</sub>) sur une électrode à film de Pt dans 0,1M du HClO<sub>4</sub>.

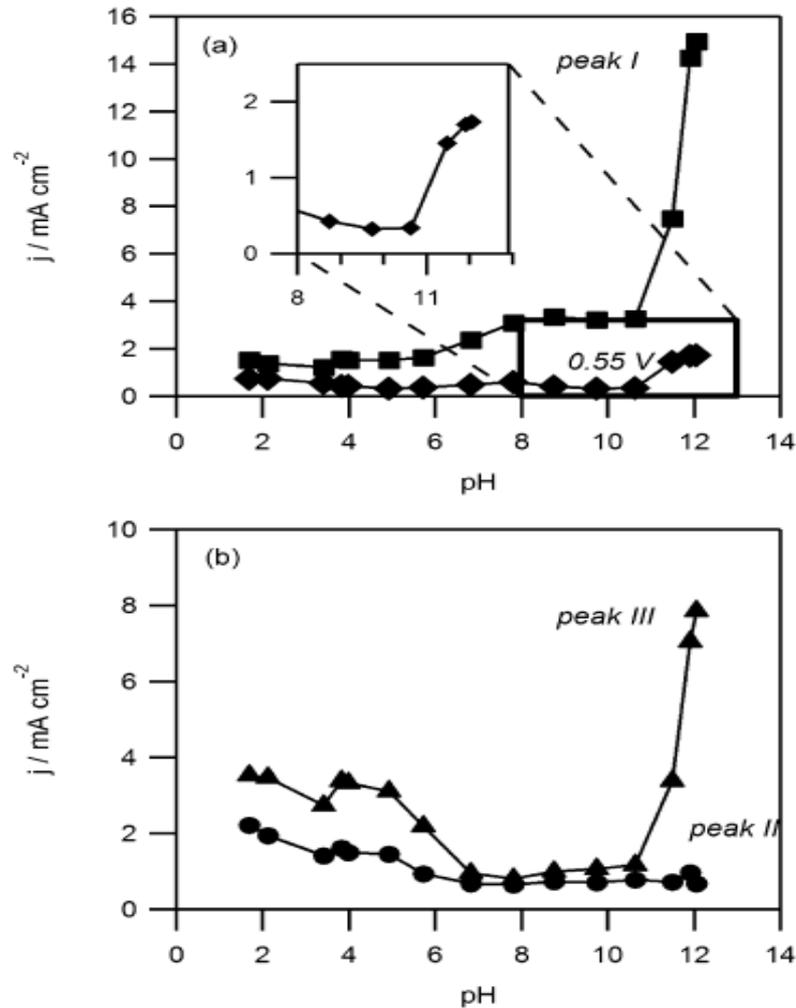
Il existe trois régions de nombre d'onde d'intérêt, à savoir la région de basse fréquence avec deux bandes à environ 425 et 500 cm<sup>-1</sup>, et une région avec un pic large autour de 2000 cm<sup>-1</sup>. Le pic à environ 500 cm<sup>-1</sup> montre la même dépendance potentielle comme le pic d'étirement C-O. Aux potentiels inférieurs à 0,45 V, son intensité augmente avec le potentiel, tandis qu'elle diminue au-dessus de 0,45 V.

L'oxydation de l'éthanol a également été étudiée dans des tampons phosphate 0,1 M de pH variable. La figure III.7 montre les voltammogrammes obtenus à différentes valeurs de pH. Le profil voltamétrique enregistré à pH 2 montre trois caractéristiques d'oxydation distinctes. Dans le balayage positif, il y a un pic entre 0,7 et 1,0 V (ci-après dénommé "pic I") et un pic entre 1,1 et 1,5 V (dénommé "pic II"). A pH 2, ces deux pics ont à peu près la même densité de courant. Dans le balayage en sens négatif, il y a un seul pic d'oxydation entre 0,7 et 0,4 V ("Pic III") [51].



**Figure III.7 :** Voltammogrammes cycliques pour l'oxydation de l'éthanol 0,5M dans 0,1M des tampons phosphate (pH 1-12) sur du platine polycristallin

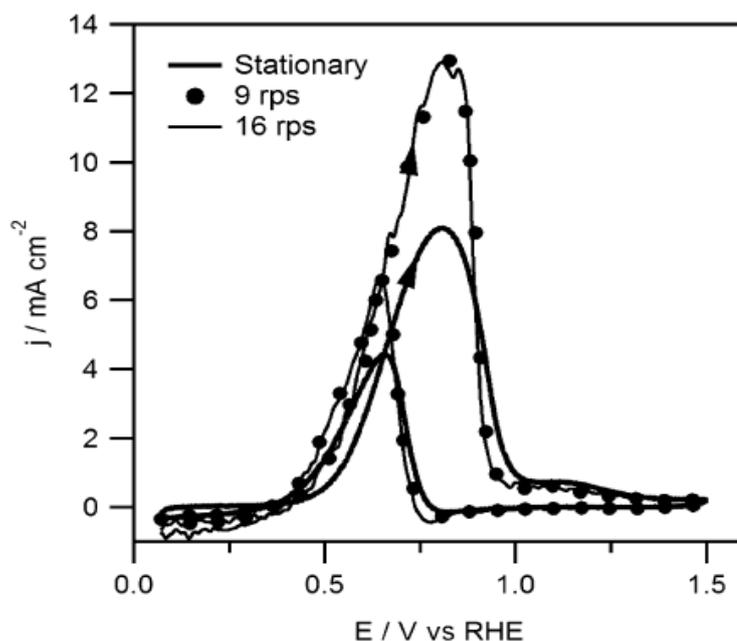
En comparant les voltammogrammes enregistrés les différentes valeurs de pH, on peut voir que le pH de l'électrolyte a une forte influence sur le profil voltammétrique. Ceci est illustré plus en détail dans la figure III.8, dans laquelle les densités de courant de pointe et la position des différents pics sont affichées en fonction du pH de l'électrolyte. On peut clairement voir que les trois pics montrent des dépendances de pH très différentes. La densité de courant de crête du pic I est plus ou moins indépendante du pH en dessous de pH 6. Pour un pH > 10, il y a une forte augmentation du courant de crête avec l'augmentation du pH. Le pic III, qui présente le courant de pic le plus élevé à faible pH, est fortement supprimé aux valeurs de pH intermédiaires [51].



**Figure III.8 :** Courants de pointe obtenus à partir des voltammogrammes pour l'oxydation de l'éthanol 0,5M dans 0,1M des tampons phosphate de pH 2-12.

Les pics I et II font référence au premier pic (environ 0,9 V) et au deuxième pic (environ 1,3 V) dans le balayage positif respectivement, tandis que le pic III fait référence au pic dans le balayage négatif. En outre, les courants obtenus à partir des voltammogrammes à un potentiel fixe de 0,55 V dans le balayage positif sont également inclus [51].

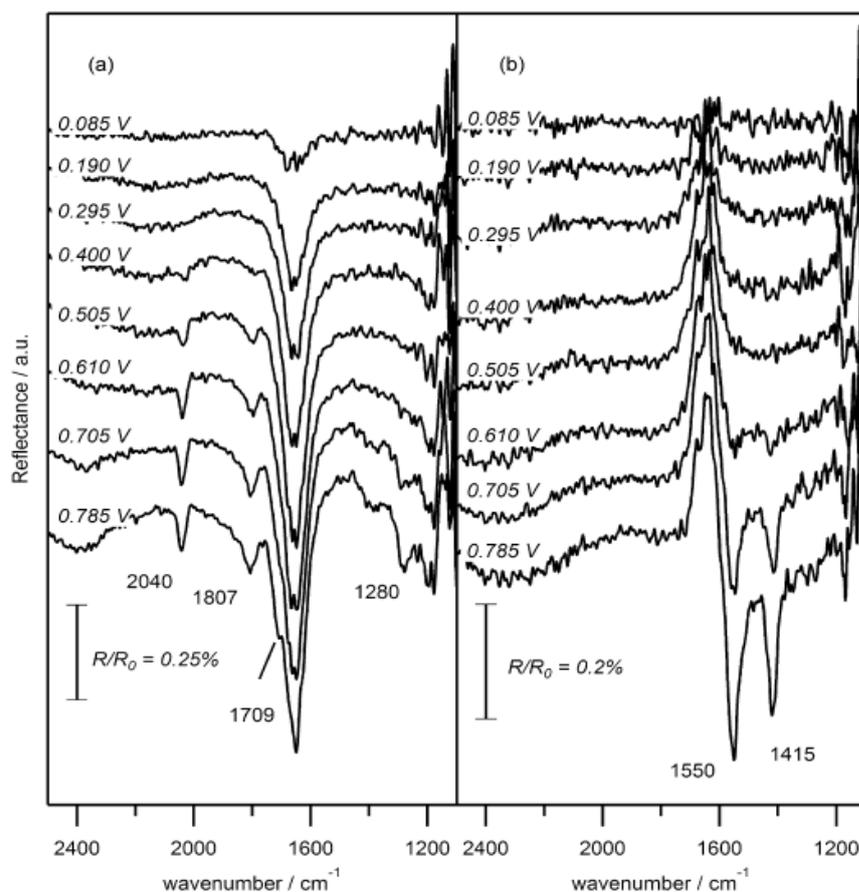
De plus, des mesures d'électrode à disque rotatif (RDE) ont été réalisées sur l'oxydation de l'éthanol dans 0.1M de tampon phosphate de pH 11.32 afin d'étudier les propriétés de diffusion du système à pH alcalin. Les profils voltampérométriques enregistrés en conditions stationnaires et à 9 et 16 rotations par seconde (rps) sont présentés dans la figure III.9. Le profil voltamétrique avec une rotation de 25 rps (non représenté) suit de près ceux de 9 et 16 rps. On peut constater que l'introduction de la convection forcée dans le système conduit à une légère augmentation des densités de courant par rapport aux conditions stationnaires. La modification de la vitesse de rotation de l'électrode n'a aucun effet sur la densité de courant [51].



**Figure III.9 :** Voltammogrammes cycliques pour l'oxydation de 0,5 Méthanol dans des tampons de 0,1M phosphate de pH 11,32 enregistrés dans des conditions stationnaires et à des taux de rotation de 9 et 16 rotations par seconde.

Les profils voltamétriques à pH 2 et pH 12 sont similaires à ceux de la figure III.3 (pH 1 et 13) Il est à noter que les courants d'oxydation dans les solutions tampons de phosphate sont généralement plus faibles que les courants dans les solutions d'acide perchlorique et de soude. Ces spectres FTIR sont présentés dans la figure III.10 [51].

A pH 2, des bandes correspondant à  $\text{CO}_{\text{ad}}$  ( $2040$  et  $1807 \text{ cm}^{-1}$ ) peuvent être trouvées à des potentiels supérieurs à  $0,40 \text{ V}$ . L'intensité de cette bande augmente jusqu'à  $0,785 \text{ V}$ , potentiel le plus élevé mesuré dans cette expérience. À pH 12, aucune bande de  $\text{CO}_{\text{ad}}$  ou de  $\text{CO}_2$  n'est visible à aucun potentiel. Au contraire, une paire de bandes à  $1550$  et  $1415 \text{ cm}^{-1}$  commence à se développer à  $0,60 \text{ V}$  [51].

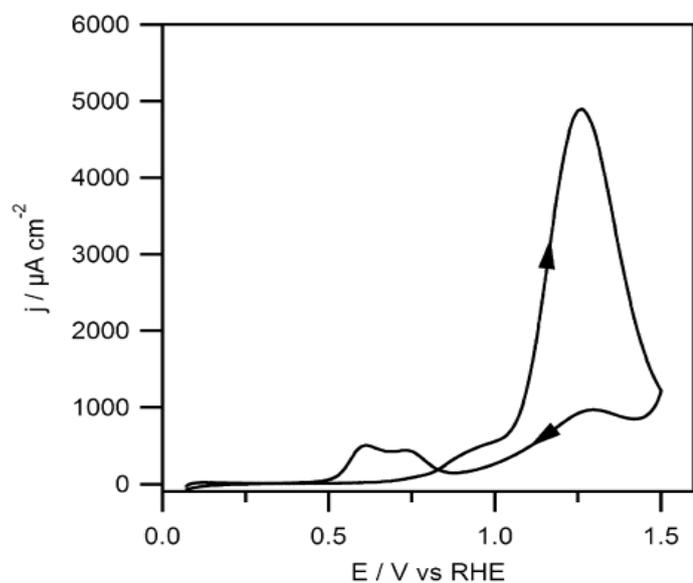


**Figure III.10** : Spectres FTIR in situ pour l'électro-oxydation de l'éthanol sur le platine dans un tampon phosphate 0.1M de (a) pH 2 et (b) pH 12

En comparant les spectres FTIR de la figure III.10 enregistrés dans des tampons de phosphate de pH 2 et 12 avec les spectres FTIR de la figure III.4 enregistrés dans 0,1M du HClO<sub>4</sub> et du 0,1M NaOH, La formation et l'oxydation de CO<sub>ad</sub> sont fortement inhibées dans les tampons phosphate à pH faible et élevé. Dans le cas du méthanol, il a été suggéré qu'un ensemble de sites de surface (vides) est nécessaire pour la scission de la liaison C-H, conduisant à la formation de CO<sub>ad</sub> [51].

L'acétaldéhyde (éthanal) n'est pas seulement un produit de réaction de l'électrooxydation de l'éthanol, mais aussi un intermédiaire pour une oxydation ultérieure en acide acétique ou en dioxyde de carbone. Dans une solution aqueuse, l'acétaldéhyde peut être hydraté en un diol géminé (CH<sub>3</sub>CH(OH)<sub>2</sub>). A l'équilibre, environ la moitié de l'acétaldéhyde existe sous sa forme hydratée [51].

Un profil voltammétrique typique pour l'oxydation de l'acétaldéhyde dans 0.1 M du HClO<sub>4</sub> est montré dans la figure III.11.



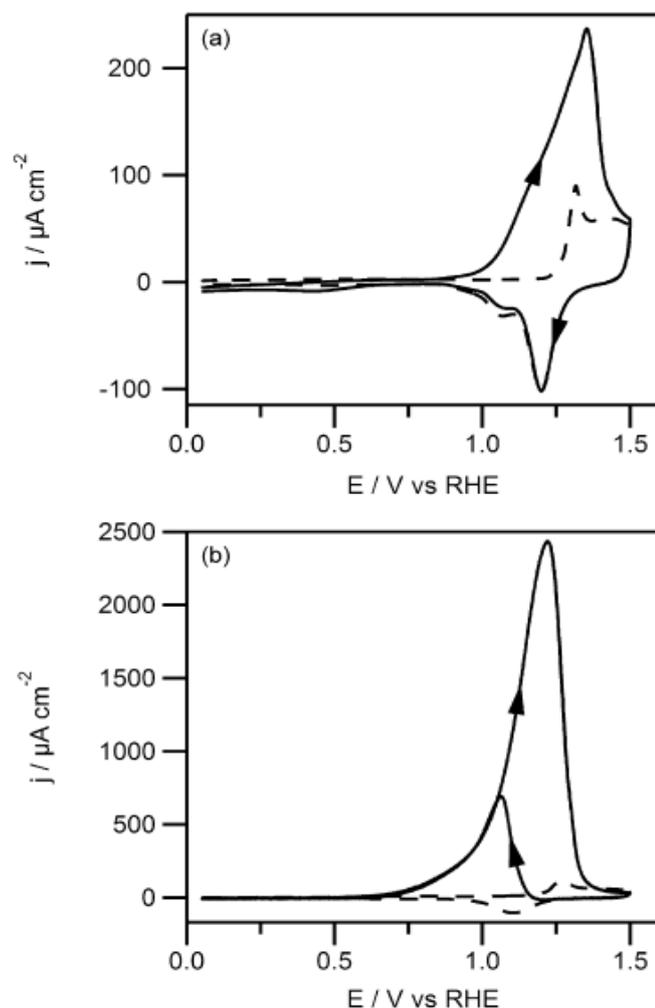
**Figure III.11 :** Voltammogramme cyclique pour l'oxydation de 0.5M d'acétaldéhyde dans 0.1M HClO<sub>4</sub> sur du platine polycristallin

Deux caractéristiques peuvent être distinguées dans le balayage anodique : à 0,8 V, il y a un petit épaulement, suivi du pic principal d'oxydation de l'acétaldéhyde entre 1,0 et 1,5 V. Le balayage dans le sens négatif montre un petit pic de réactivation autour de 0,6 V. Nous attribuons le deuxième pic d'oxydation dans l'oxydation acide de l'éthanol à l'oxydation de l'acétaldéhyde [51].

A de faibles concentrations d'acétaldéhyde, il est métastable, ce qui permet d'effectuer des mesures voltamétriques à des pH alcalins, des expériences ont été réalisées par Sibille et al sur du platine et de l'or dans des solutions de pH 9-14. Dans les solutions alcalines, l'espèce active dans l'oxydation de l'acétaldéhyde est l'anion géminale CH<sub>3</sub>CHOHO<sup>-</sup> [51].

#### II.4.2. Oxydation de l'éthanol sur l'or

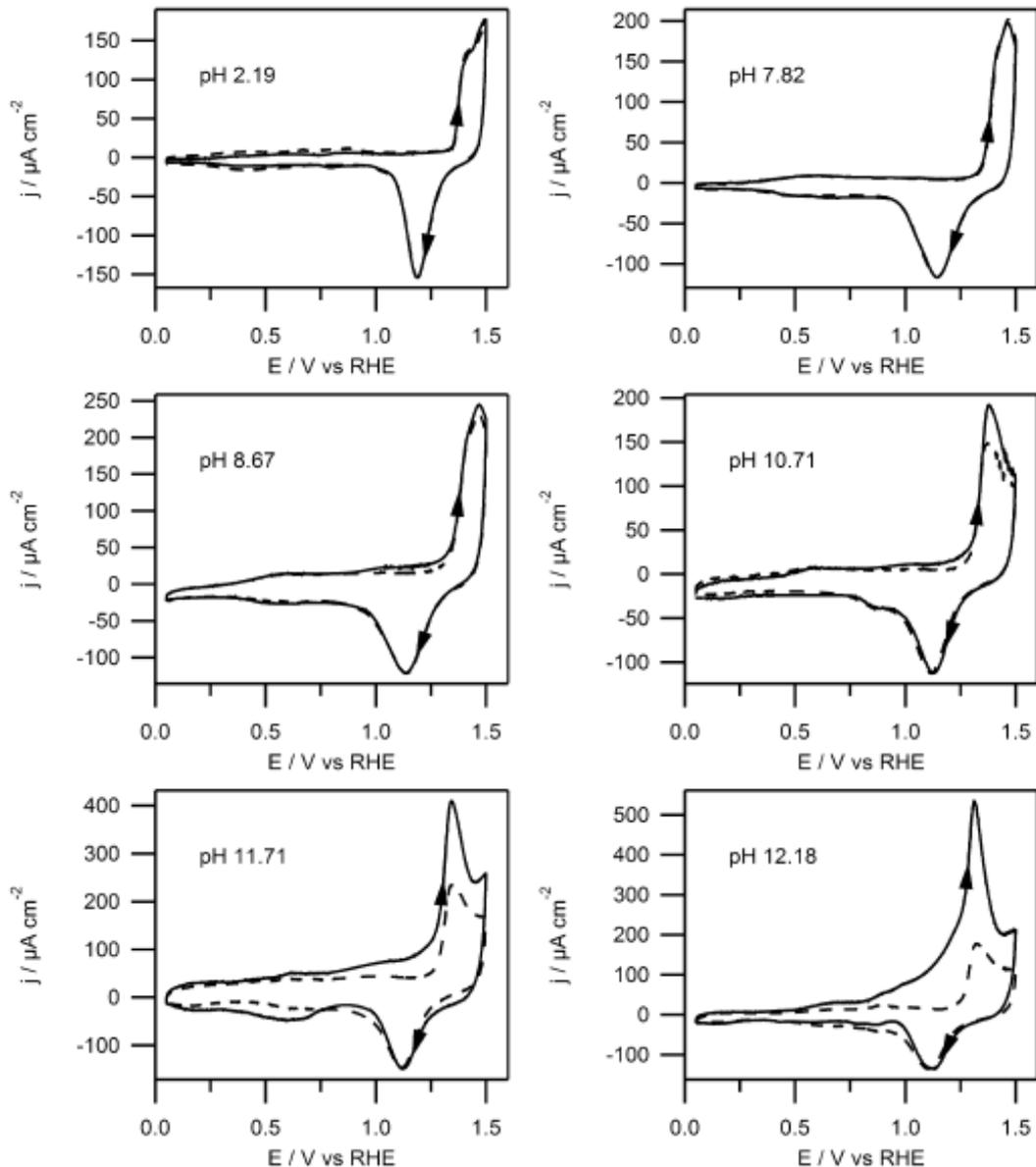
L'or est un mauvais catalyseur pour la rupture de la liaison carbone-carbone, ce qui conduit à des quantités négligeables de CO<sub>2</sub>, le produit de réaction souhaité pour la réaction d'oxydation de l'éthanol. En tant qu'électrocatalyseur modèle, l'or permet l'étude de la voie C2 de l'oxydation de l'éthanol (c'est-à-dire l'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde et finalement en acide acétique/acétate). Des voltammogrammes cycliques typiques pour l'oxydation de l'éthanol sur l'or sont présentés à la figure III.12 [51].



**Figure III.12 :** Voltammogrammes cycliques pour l'or polycristallin dans (a) 0.1M HClO<sub>4</sub> et (b) 0.1M NaOH en absence (lignes pointillées) et en présence de 0.5M éthanol (lignes solides)

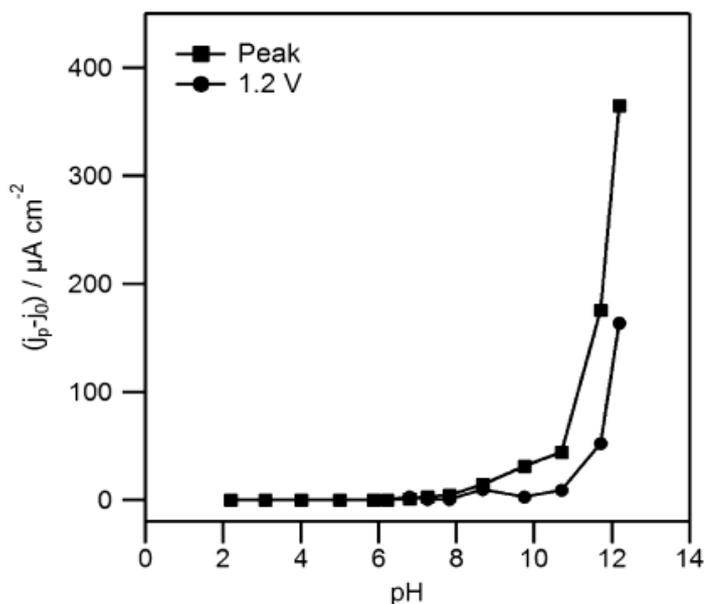
Un effet distinct du pH de l'électrolyte peut être observé en comparant le voltammogramme obtenu dans une solution d'acide perchlorique 0,1 M (environ pH 1) avec celui obtenu dans une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M (environ pH 13). Dans l'acide perchlorique, l'oxydation de l'éthanol commence à env. 0,9 V, avant le début de l'oxydation de surface, comme le montrent les voltammogrammes à blanc. Le courant maximal se produit à 1,35 V, coïncidant avec l'oxydation de la surface d'or, avant de chuter au niveau de l'électrolyte de support uniquement [51].

L'effet du pH de l'électrolyte sur la réaction d'oxydation de l'éthanol sur l'or est approfondi en utilisant des tampons de phosphate. Des voltammogrammes typiques à quelques valeurs de pH sélectionnées sont présentés à la figure III.13 [51].



**Figure III.13 :** Voltammogrammes cycliques pour l'or polycristallin dans des tampons de phosphate 0.1M (pH 2-12) en absence (lignes pointillées) et en présence d'éthanol 0.5M (lignes solides)

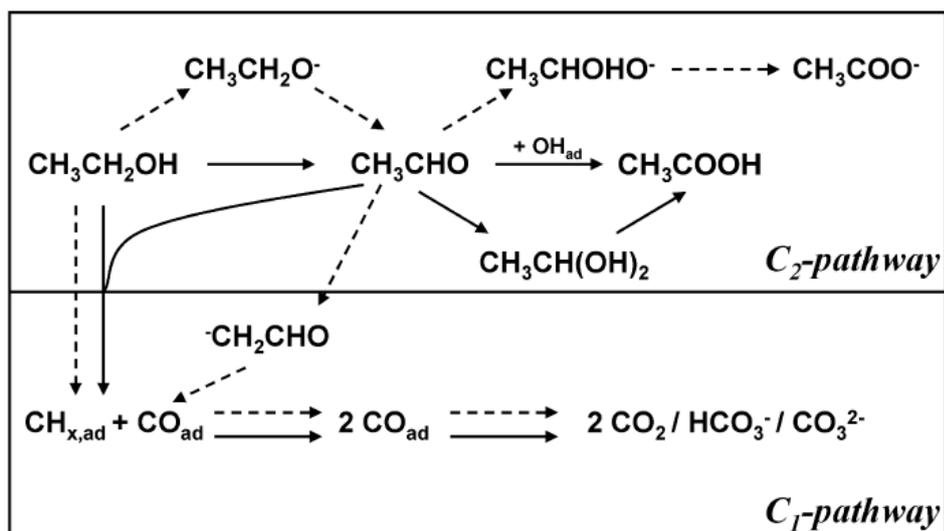
La réponse voltamétrique pour l'électro-oxydation de l'éthanol sur l'or dans des tampons phosphate peut être divisée en trois régions de pH. A  $\text{pH} < 6$ , les voltammogrammes avec de l'éthanol en solution se chevauchent avec un voltammogramme à blanc. L'oxydation de l'éthanol n ne se produit pas à une vitesse appréciable dans cette plage de pH. Ceci est illustré plus clairement dans la figure III.14 , qui montre les densités de courant de pointe corrigées (densités de courant de pointe des voltammogrammes avec l'éthanol moins la densité de courant correspondant au même potentiel dans le voltammogramme à blanc) et les densités de courant corrigées à un potentiel fixe de 1,2 V en fonction du Ph [51].



**Figure III.14 :** Courants de pointe corrigés et courants à 1,2V obtenus à partir des voltammogrammes cycliques pour l'oxydation de 0,5M d'éthanol dans des tampons de phosphate 0,1M de pH 2-12.

On peut voir qu'à un pH bas (<6), il n'y a pratiquement pas de courant en excès provenant de l'oxydation de l'éthanol. Pour un pH > 6, le courant (pic) corrigé de l'oxydation de l'éthanol augmente de manière exponentielle avec le pH. À des valeurs de pH plus élevées, une augmentation du courant est également visible à des surtensions plus faibles [51].

La figure III.15 présente le mécanisme de réaction proposé pour la réaction d'électrooxydation de l'éthanol selon le pH.



**Figure III.15 :** Mécanisme de réaction proposé pour la réaction d'électrooxydation de l'éthanol. Les flèches pleines indiquent le mécanisme à faible pH de l'électrolyte, tandis que les flèches en pointillés indiquent le mécanisme à pH élevé de l'électrolyte.

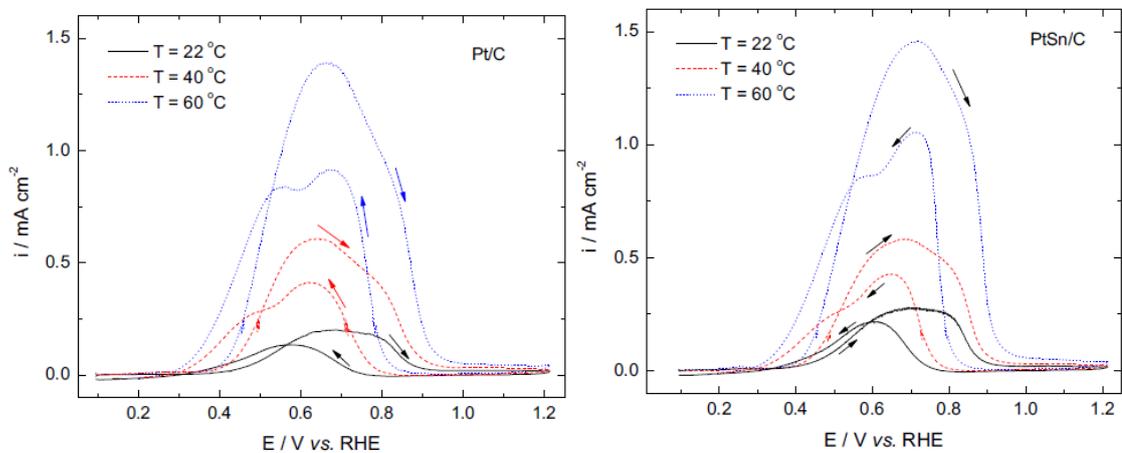
### III.3. Effets de la température et mécanisme de réaction

#### III.3.1. Electrooxydation de l'éthanol sur des catalyseurs Pt/C et Pt-Sn/C dans des solutions alcalines et acides

Les résultats des travaux de Richard G et al sont les suivants :

##### III.3.1.1. Effets de la température

La figure III.16 montre les courbes I-U pour EOR sur Pt/C et Pt-Sn/C dans du NaOH 0,1 M contenant de l'éthanol 0,01 M à des températures de 22, 40 et 60 °C. Le courant EOR augmente considérablement avec l'augmentation de la température. Avec l'augmentation de la température, le premier pic devient plus fort, suggérant un rendement en CO<sub>2</sub> plus élevé qu'à basse température [50].



**Figure III.16 :** Mesures potentiodynamiques de l'EOR sur Pt/C et Pt-Sn/C dans du NaOH 0,1 M saturé d'Ar ou 0,5 M du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant de l'éthanol 0,01 M à 22, 40 et 60 °C.

Pour comparer les activités du Pt/C et du Pt-Sn/C, les densités de courant EOR à 0.4, 0.5 et 0.6 V ont été recueillies et sont répertoriées dans le tableau III.2.

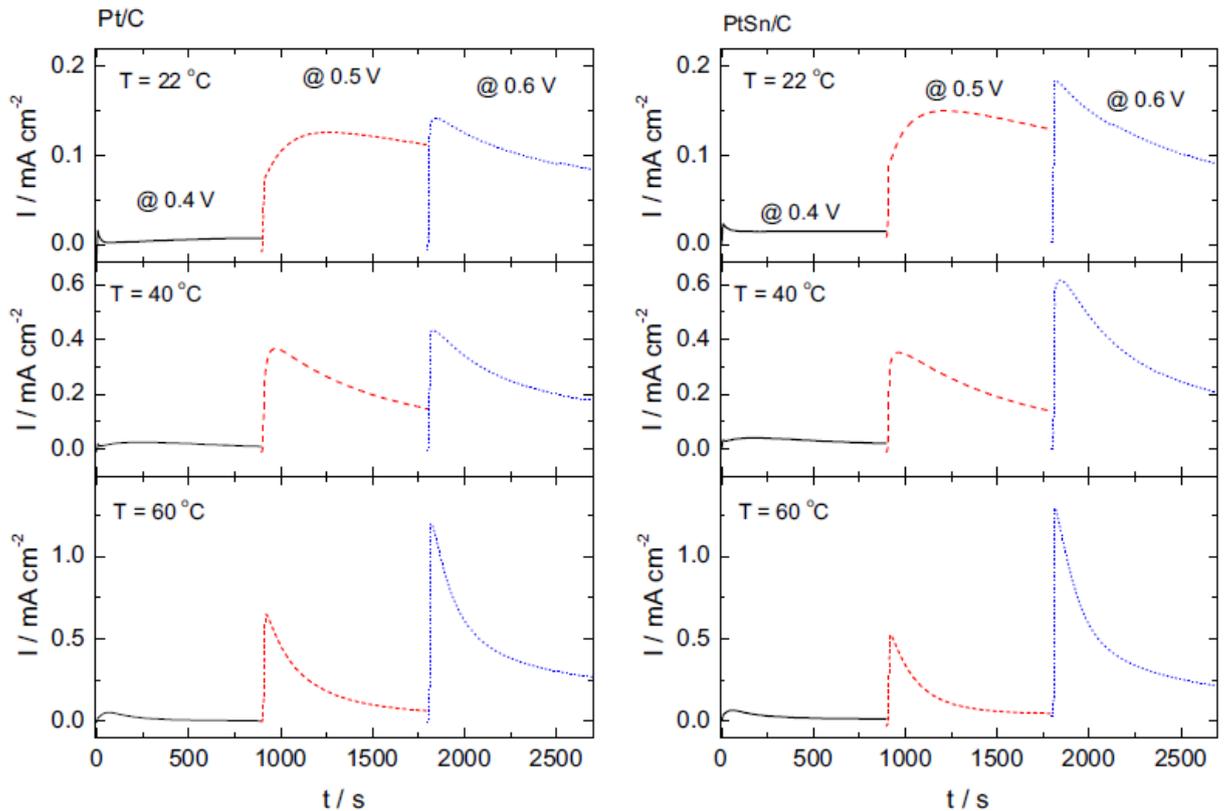
**Tableau III.2 :** Courants EOR issus de mesures potentiodynamiques (Figure III.16) et potentiostatiques (Figure III.17).

E/ V vs. RHE		i (mA cm <sup>-2</sup> )					
		Pt/C			PtSn/C		
		22°C	40°C	60°C	22°C	40°C	60°C
0.4	potentiodynamic	0.012	0.031	0.045	0.019	0.023	0.036
	potentiostatic	0.007	0.009	0.001	0.015	0.020	0.011
0.5	potentiodynamic	0.065	0.275	0.587	0.087	0.214	0.489
	potentiostatic	0.112	0.147	0.060	0.129	0.138	0.046
0.6	potentiodynamic	0.171	0.589	1.275	0.224	0.514	1.159
	potentiostatic	0.084	0.176	0.267	0.091	0.207	0.210

A 0,4 V, les densités de courant EOR sur Pt/C et Pt-Sn/C augmentent d'un facteur 4 environ (de 0,012 à 0,045 mA) lorsque la température passe de 22 à 60°C. Plus le potentiel augmente plus l'effet de la température est important [50].

### III.3.1.2. Electrooxydation de l'éthanol : mesures potentiostatiques

Afin d'obtenir des courants EOR stables, des mesures potentiostatiques d'EOR sur Pt/C et Pt-Sn/C ont été réalisées dans des solutions de NaOH 0,1 M contenant 0,01 M d'éthanol. Les potentiels étudiés comprennent 0,4, 0,5 et 0,6 V et les températures comprennent 22, 40 et 60°C [50].



**Figure III.17 :** Mesures potentiostatiques de l'EOR sur Pt/C et Pt-Sn/C dans 0,1 M du NaOH saturé d'Ar contenant de l'éthanol 0,01 M à 0,4, 0,5, 0,6 V et à 22, 40 et 60 °C.

Un pic initial a été observé à 0,5 et 0,6 V pour les deux catalyseurs. Les courants EOR ont augmenté lentement après l'application du pas de potentiel de 0,09 V, puis ont lentement diminué avec le temps. Le développement rapide de l'empoisonnement des espèces adsorbées dû à l'éthanol dissociatif est responsable de la décroissance rapide du courant faradique [50].

Les densités de courant en régime permanent au bout de 15 min de mesures potentiostatiques ont été recueillies et sont répertoriées dans le tableau 1. À 0,4 et 0,5 V, la densité de courant d'oxydation de l'éthanol sur les deux catalyseurs a légèrement augmenté avec la température de 22 à 40 °C, puis a diminué lorsque la température a augmenté

jusqu'à 60°C. Cependant, à 0,6 V, la densité de courant EOR augmentait de manière linéaire avec la température. Une explication de ces différences est la possible évaporation de l'éthanol.

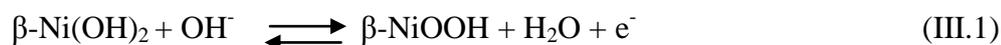
Il faut également noter que les densités de courant en régime permanent comparées aux densités de courant potentiodynamiques au même potentiel sont beaucoup plus faibles. Cela indique que les surfaces des catalyseurs Pt/C et Pt-Sn/C ont été partiellement bloquées par l'accumulation de l'espèce d'empoisonnement au fil du temps aux potentiels étudiés ici [50].

### **II.3.2. Réaction d'électrooxydation de l'éthanol à l'aide d'une électrode en nickel polycristallin en milieu alcalin : Influence de la température et mécanisme de réaction**

Les résultats des travaux de A.F.B. Barbosa et al sont les suivants :

#### **II.3.2.1. Le mécanisme d'oxydation de l'éthanol sur les électrodes de Ni en milieu alcalin**

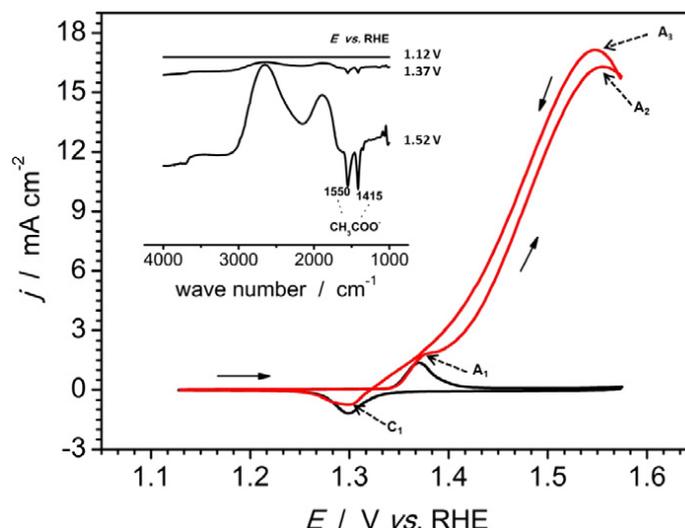
Comme mentionné ci-dessus, l'oxydation de l'éthanol et d'autres alcools simples à l'aide d'une anode en nickel a été étudiée par plusieurs groupes. Un mécanisme général pour la conversion de l'éthanol en acide acétique a été proposé par Fleischmann et al. Les équations (2) et (3) illustrent ce mécanisme [52].



La première étape (Eq. (III.1)), implique la conversion électrochimique du nickel en espèces avec un nombre d'oxydation plus élevé. Dans la seconde étape, l'espèce nickel formée ( $\beta\text{-NiOOH}$ ) favorise l'oxydation de l'éthanol dans une étape plus lente. Les taux relatifs de ces deux processus sont déduits sur la base de l'observation que la formation de NiOOH est presque complète au début de l'oxydation de l'éthanol [52].

#### **III.3.2.2. Le processus d'oxydation de l'éthanol à l'aide d'une électrode en nickel polycristallin en milieu alcalin**

La figure III.18 montre les profils CV de l'électrode de nickel polycristallin collectée en milieu alcalin à  $T = 25^\circ\text{C}$ . Le profil de la ligne noire  $j$  vs  $E$  montre le comportement électrochimique du nickel dans l'électrolyte de base. Lorsque  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  d'éthanol est ajouté au système, certains changements dans le profil CV sont observés [52].

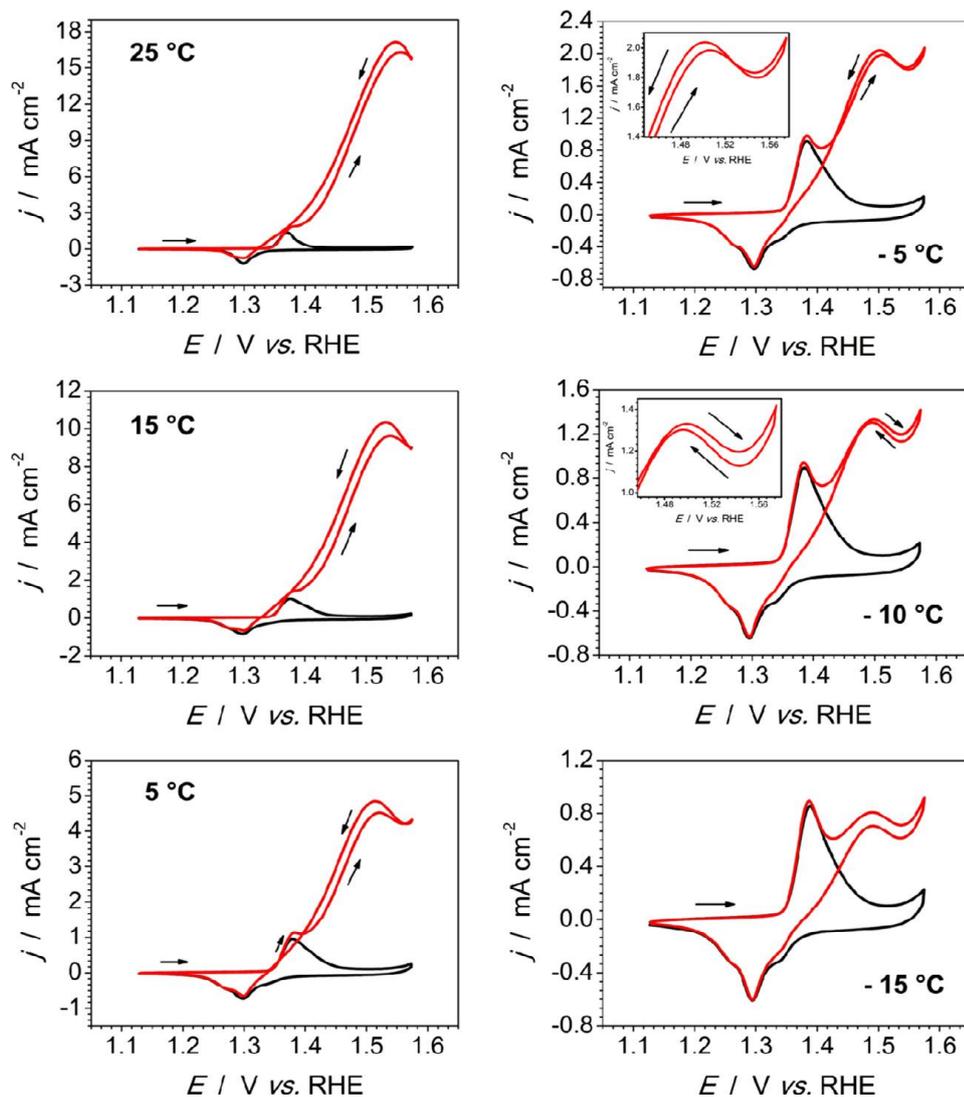


**Figure III.18** : Profils CV de l'électrode de nickel polycristallin recueillis dans une solution de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH sans (ligne noire) et en présence de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  d'éthanol (ligne rouge)

Des spectres infrarouges in situ sont collectés pour déterminer la relation entre le potentiel appliqué et les produits détectés dans l'électrolyte près de la surface de l'électrode. Cette méthode permet d'estimer le potentiel de début d'oxydation de l'éthanol qui correspond au potentiel où les premiers pics associés au produit acétate sont observés,  $E = 1,37 \text{ V}$ . Les mesures FTIR n'ont été effectuées qu'à température ambiante en raison des limites de la configuration instrumentale [52].

### III.3.2.3. Influence de la température sur la réaction d'oxydation de l'éthanol

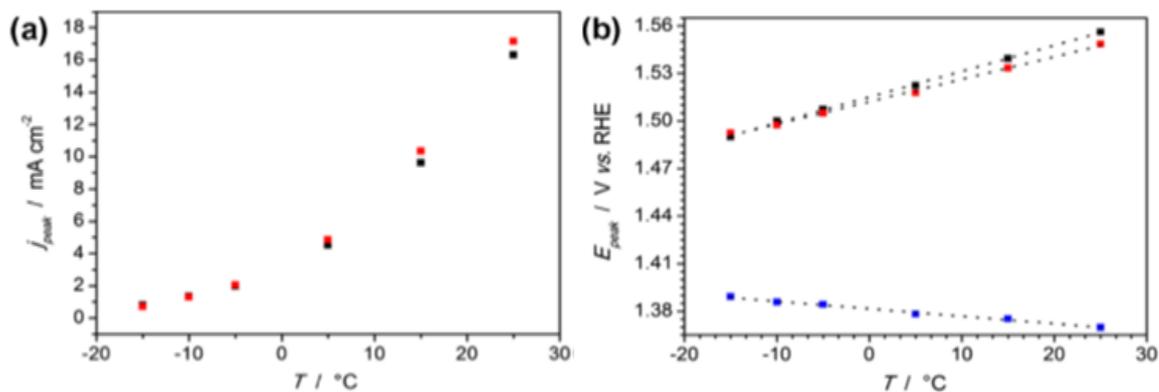
Afin d'étudier l'influence des variations de température sur l'oxydation de l'éthanol, une série d'expériences CV à différentes valeurs de température ont été réalisées. Les profils CV en présence d'éthanol révèlent les changements suivants qui se produisent avec la diminution de la température : (i) l'une des valeurs  $j_{\text{peak}}$  pour les pics A2 et A3 ; (ii) un déplacement des valeurs  $E_{\text{peak}}$  vers des potentiels moins positifs ; (iii) un déplacement de la valeur du potentiel de déclenchement de la réaction de dégagement d'oxygène (OER) [52].



**Figure III.19 :** Profils CV de l'électrode de nickel polycristallin recueillis dans une solution  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH sans (ligne noire) et en présence de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  d'éthanol (ligne rouge) à différentes températures et à un taux de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

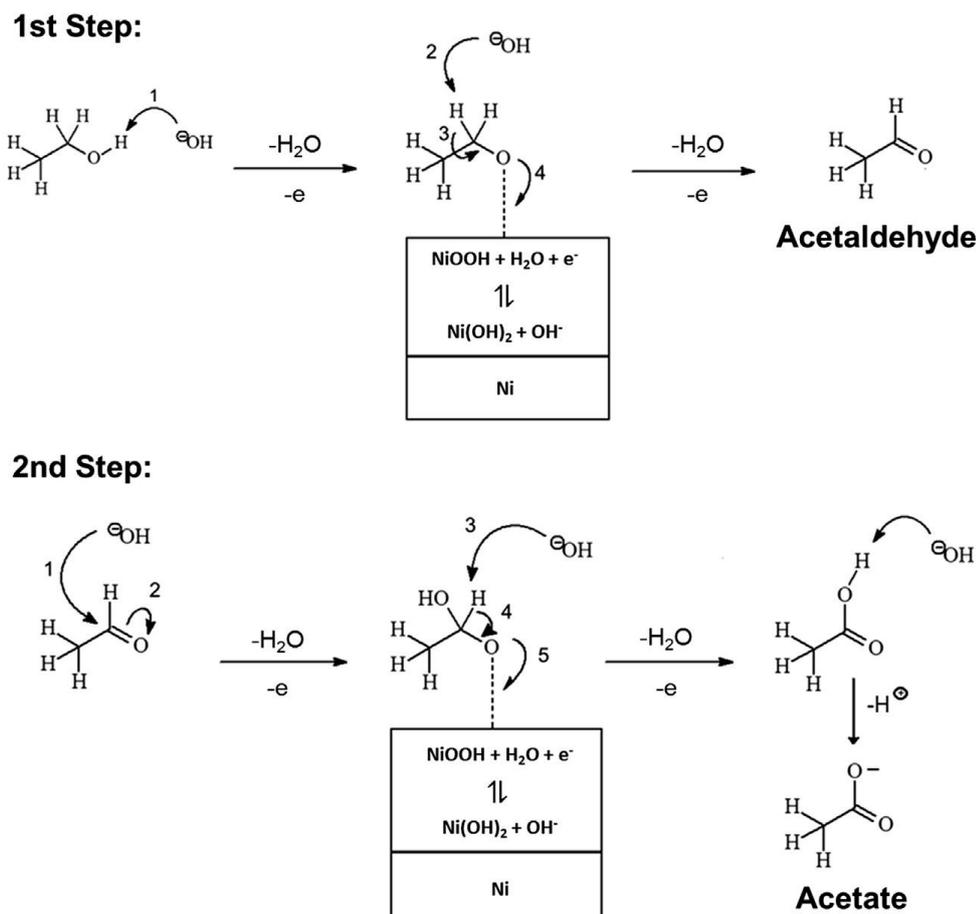
A des températures plus élevées ( $5\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), les valeurs  $j_{\text{peak}}$  pour le pic A3 sont légèrement supérieures à celles du pic A2. A des températures plus basses ( $15\text{-}10^\circ\text{C}$ ), les  $j$  valeurs maximales pour A2 sont légèrement inférieures à A3. Ceci est probablement dû à un taux d'oxydation plus faible de l'éthanol résultant d'un ralentissement du processus de transfert de charge [52].

La figure III.20(a) montre les valeurs  $j_{\text{peak}}$  des pics A2 et A3 en fonction de la température. À des températures plus élevées, la vitesse de réaction est augmentée et, par conséquent, plus d'énergie est nécessaire pour atteindre la densité de courant maximale ( $j_{\text{peak}}$ ). À des températures plus basses, la vitesse de réaction ralentit et  $E_{\text{peak}}$  passe à des valeurs inférieures [52].



**Figure III.20 :** (a) Relation entre la température et la densité de courant maximale ( $j_{peak}$ ) des pics d'oxydation de l'éthanol A<sub>2</sub> (carré noir) et A<sub>3</sub> (carré rouge). (b) Relation entre la température et le potentiel de pointe ( $E_{peak}$ ) des pics d'oxydation de l'éthanol A<sub>2</sub> (carré noir), A<sub>3</sub> (carré rouge), et du processus de formation du NiOOH (carré bleu).

La figure III.21 représente le mécanisme proposé pour l'électro-oxydation de l'éthanol sur une électrode en nickel polycristallin en milieu alcalin.



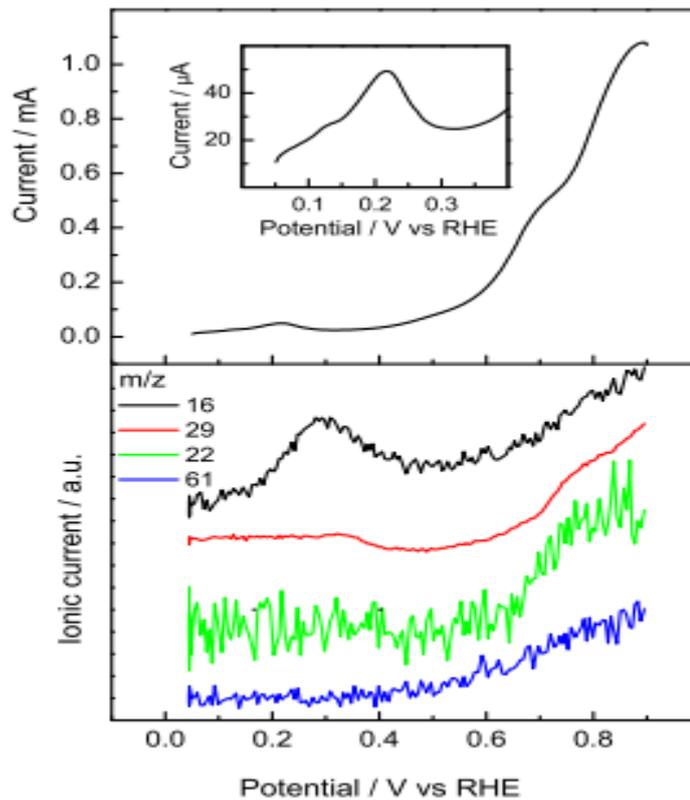
**Figure III.21 :** Mécanisme proposé pour l'électro-oxydation de l'éthanol sur une électrode en nickel polycristallin en milieu alcalin.

### III.4. Effet de voltage

#### III.4.1. Nouvelles connaissances sur l'oxydation électrochimique de l'éthanol sur une électrode de Pt supportée par du carbone grâce à une nouvelle configuration de spectrométrie de masse électrochimique

Les résultats des travaux de Olmedo Guillén-Villafuerte et al sont les suivants :

En appliquant un potentiel constant l'EC-ME. A 0,05 V, une adsorption compétitive entre l'hydrogène et l'éthanol est attendue et finalement l'alcool ne peut pas s'adsorber à ce potentiel initial. Au fur et à mesure que le potentiel augmente, lors du premier balayage de potentiel à partir de 0,05 V,  $H_{ad}$  est désorbé et des sites Pt libres sont disponibles, permettant l'adsorption d'éthanol [53].



**Figure III.22 :** Premier CV à potentiel pour l'électrooxydation de l'éthanol sur un catalyseur.

Panneau supérieur : CV.

Panneau du bas : MSCV pour  $m/z = 16, 29, 22$  et  $61$ .  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

En résumé, à partir des MSCV de la figure III.22 :

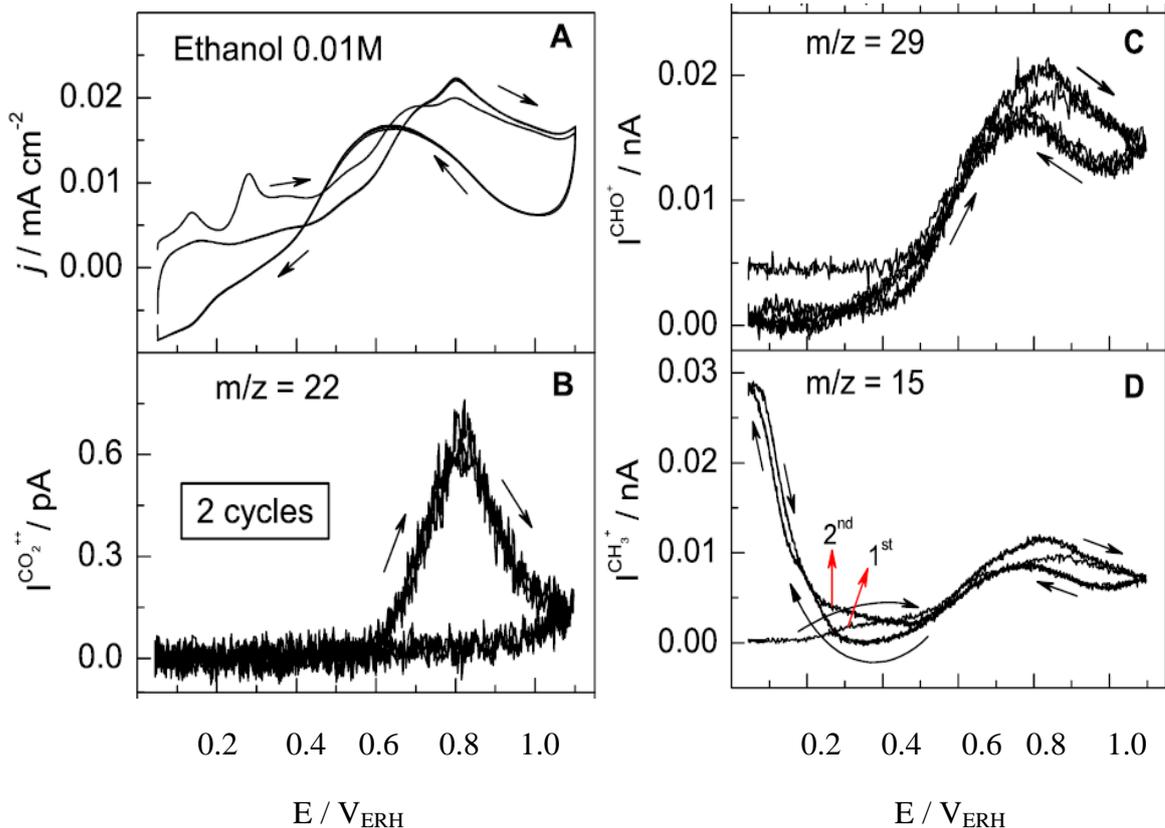
- Méthane ( $m/z = 16$ ) est produit pendant l'adsorption d'éthanol dans la plage de potentiel de 0,1 à 0,4
- L'électro oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde ( $m/z = 29$ ) est visible à  $E > 0,4 \text{ V}$
- L'électro oxydation de l'acétaldéhyde adsorbé pour produire de l'acide acétique ( $m/z = 61$ ) et des fragments d'éthanol (par ex.  $\text{CO}_{ad}$ ) pour produire du  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 22$ ) est apparente à  $E > 0,6 \text{ V}$  [53].

### III.4.2. Mécanisme d'électrooxydation de l'éthanol sur une électrode en Pt mésoporeux en milieu acide étudié par une nouvelle spectrométrie de masse électrochimique

Les résultats des travaux de Jonathan Flórez-Montaña et al sont les suivants :

#### III.4.2.1. Électroréactivité de l'éthanol

##### III.4.2.1.1. CVs et MSCVs pour MPt dans une solution de 0.01 M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$



**Figure III.23 :** Électrooxydation de l'éthanol sur le catalyseur MPt dans de l'éthanol 0,01 M + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . CVs (A) et MSCVs pour  $m/z = 22$  (B),  $m/z = 29$  (C) et  $m/z = 15$  (D).  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La figure III.23 montre les deux premiers CV et les MSCV correspondants pour les signaux  $m/z = 22$  ( $\text{CO}_2^{++}$ ),  $m/z = 29$  ( $\text{CHO}^+$ ) et  $m/z = 15$  ( $\text{CH}_3^+$ ) lors de l'électrooxydation de l'éthanol 0,01 M à l'électrode MPt en milieu acide enregistrée à  $2 \text{ mV s}^{-1}$ . Il est important de tenir compte du fait que la solution d'éthanol a été introduite dans la cellule à un potentiel d'électrode de travail contrôlé de 0,05 V. Une vue détaillée du premier balayage positif suggère deux régions potentielles, qui représentent les deux principales étapes de la réaction d'oxydation de l'éthanol [54].

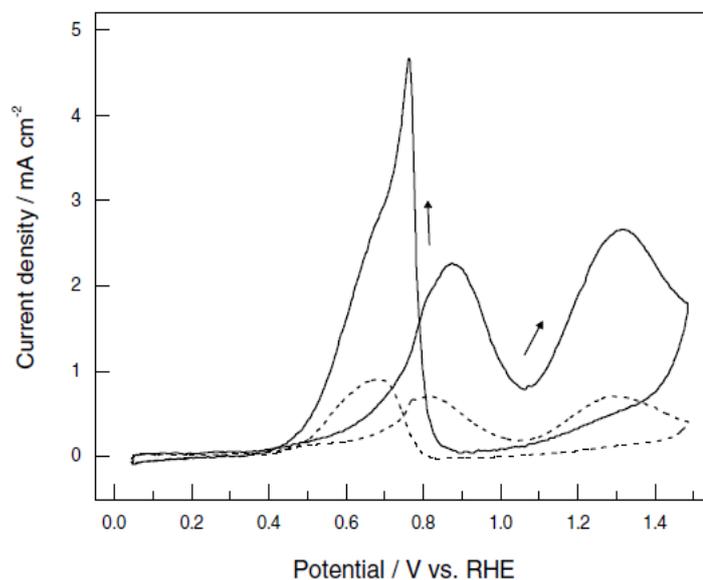
## III.5. Effet de la concentration en éthanol

### III.5.1. L'effet de la concentration d'éthanol

Les résultats des travaux de G.A. Camara et T. Iwasita sont les suivants :

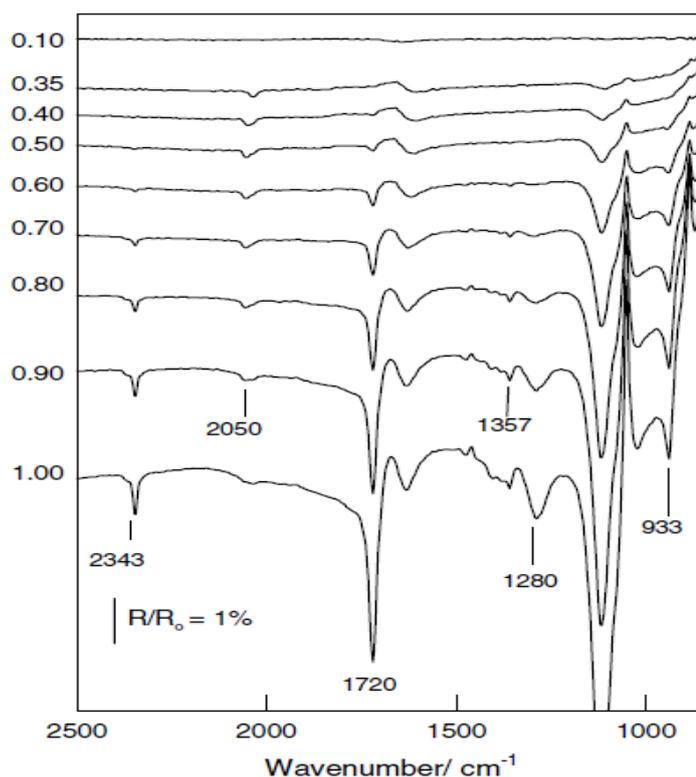
#### III.5.1.1. Données potentiodynamiques

La figure III.24 montre des voltammogrammes cycliques enregistrés à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  pour deux concentrations d'éthanol. Deux pics d'oxydation centrés à env. 0,8 et 1,3 V, sont observés pendant le balayage positif et un pic de réactivation qui devient plus proéminent dans la solution 1,0 M est observé sur le balayage négatif [49].



**Figure III.24:** Cyclic voltammograms at  $50 \text{ mV s}^{-1}$  pour électrooxydation de 0.1M (dashed line) + 1 M ethanol (full line) on smooth polycrystalline Pt.

Pour toutes les concentrations étudiées dans ce travail, les spectres FTIR in situ ont été mesurés à différents potentiels. A titre d'exemple, la série de spectres pour la solution 1.0 M est présentée dans figure III.25 [49].



**Figure III.25:** In situ FTIR spectra for a polished Pt electrode at different potentials as indicated. 1.0M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 0.1M HClO<sub>4</sub>.

Tout d'abord, un spectre de référence R<sub>0</sub> a été mesuré à 0,05 V, puis des spectres d'échantillons ont été collectés après avoir appliqué des étapes successives de potentiel de 50 mV jusqu'à un potentiel de 1,0 V. Les caractéristiques les plus importantes liées aux produits d'oxydation de l'éthanol sont listées dans le tableau III.3 [49].

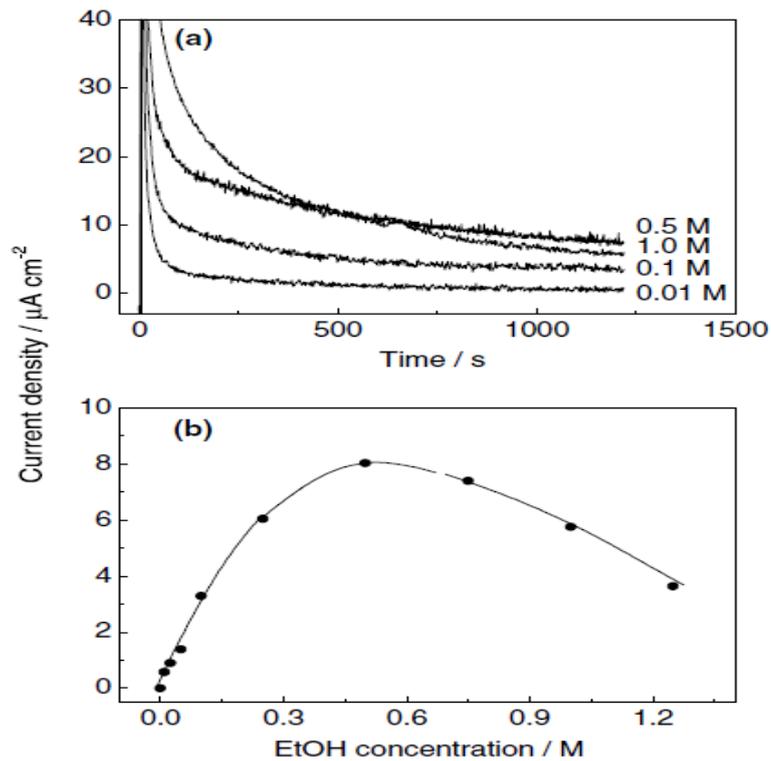
**Tableau III.3:** Band assignment for ethanol oxidation products

Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Species
2343	CO <sub>2</sub> (assym. str.)
2050	CO <sub>L</sub> (C-O str.)
1720	-CO str. (carbonyl group)
1280	Acetic acid (-COOH group)
1357	Acetaldehyde (CH <sub>3</sub> sym. bend)
933	Acetaldehyde (C-C-O assym. str.)

La bande CO<sub>2</sub> (2343 cm<sup>-1</sup>) est une caractéristique relativement faible dans les spectres. Tenant compte du fait que le CO<sub>2</sub> a la capacité d'absorption la plus élevée de tous les produits solubles, la faible intensité de la bande indique un faible niveau de formation de CO<sub>2</sub>. Ceci a été observé tout au long de la série de concentrations étudiées dans le présent travail [49].

### III.5.1.2. Données de courant quasi-stationnaire : Dépendance à l'égard de concentration d'éthanol

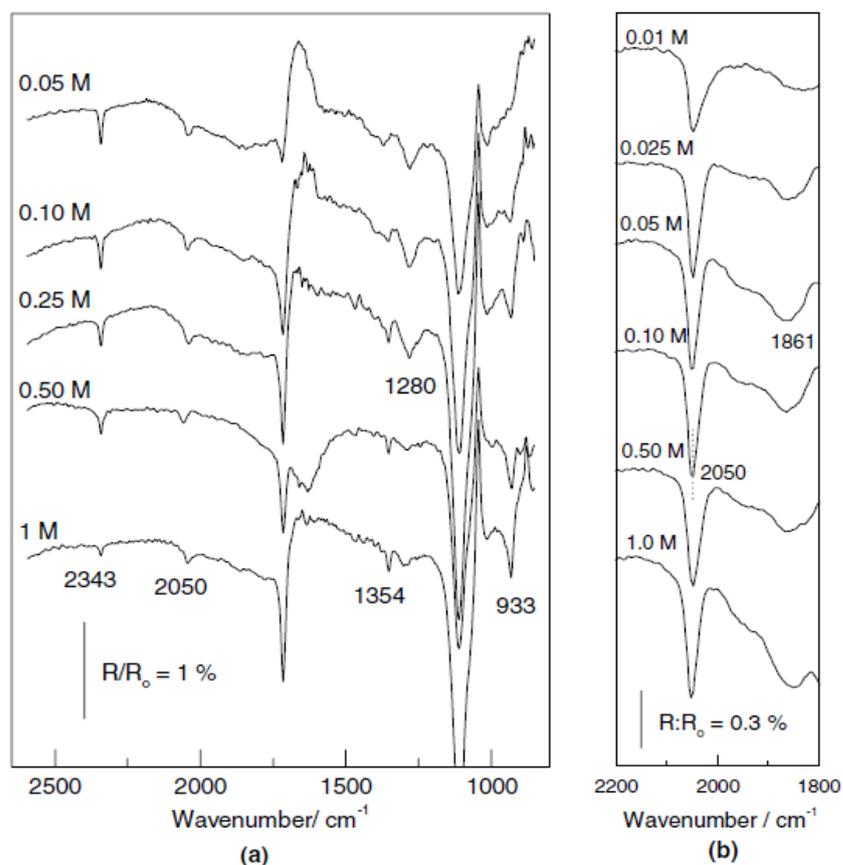
La dépendance à la concentration du courant pour l'oxydation de l'éthanol a été mesurée à un potentiel constant de 0,5 V. Les densités de courant se réfèrent à la surface réelle telle que déterminée à partir de la charge dans la région d'adsorption H du voltammogramme. La décroissance initiale du courant peut être largement attribuée à la couverture de surface accrue avec des intermédiaires partiellement oxydés [49].



**Figure III.26 :** Les courbes chronoampérométriques obtenues après l'application d'un échelon de potentiel de 0,05 à 0,50 V

### III.5.1.3. Quantification des produits solubles

Des spectres FTIR in situ ont été obtenus dans des solutions de différentes concentrations d'éthanol à un potentiel constant de 0,5 V. L'acétaldéhyde ( $933\text{ cm}^{-1}$ ) n'a pas été détecté aux concentrations les plus faibles (0,01-0,05 M). À première vue, le  $\text{CO}_L$  adsorbé ( $2056\text{ cm}^{-1}$ ), le  $\text{CO}_2$  ( $2343\text{ cm}^{-1}$ ) et l'acide acétique ( $1280\text{ cm}^{-1}$ ) sont présents pour toutes les concentrations [49].

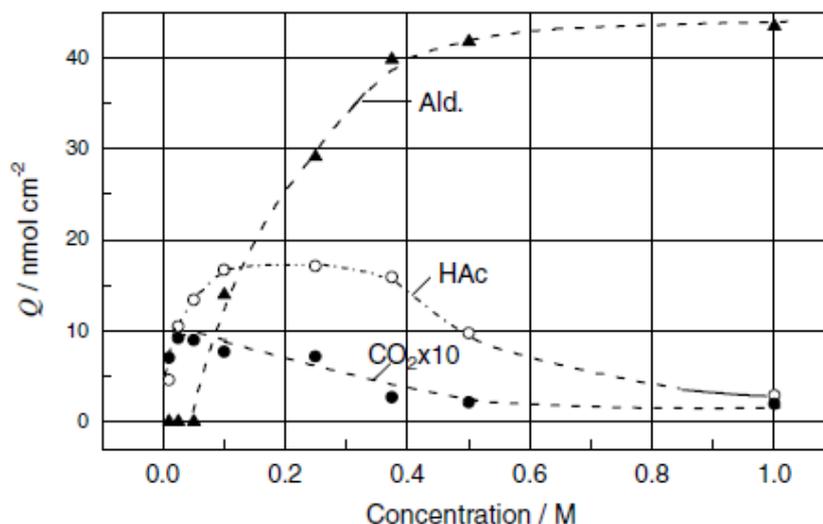


**Figure III.27 :** Des spectres FTIR in situ ont été obtenus dans des solutions de différentes concentrations d'éthanol à un potentiel constant de 0.5 V.

Les rendements individuels des produits solubles ont été calculés après évaluation de l'intensité des bandes intégrées respectives. Les valeurs du coefficient d'absorption effectif,  $\epsilon_{\text{eff}}$ , ont été tirées des travaux de Weaver et de ses collaborateurs; elles sont les suivantes :  $3,5 \times 10^4$ ,  $5,8 \times 10^3$  et  $2,2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  pour le  $\text{CO}_2$ , l'acide acétique et l'acétaldéhyde respectivement. La quantité ( $Q/\text{mol cm}^{-2}$ ) d'une espèce donnée à l'intérieur de la cavité en couche mince suit la relation suivante :

$$Q = A_i / \epsilon_{\text{eff}} \quad (\text{III. 3})$$

Les valeurs de  $Q$  ont été évaluées à partir de spectres résolus en temps pris après l'application d'un pas de potentiel de 0,05 à 0,5 V. Afin de vérifier tout effet dépendant du temps, soit inhérent au processus électrochimique, soit dû à la diffusion éventuelle de la couche mince, des spectres ont également été pris à des temps plus courts. Le comportement observé pour tous les temps était similaire à celui illustré à la figure III.28 [49].



**Figure III.28 :** Les valeurs de  $Q$  ont été évaluées à partir de spectres résolus dans le temps pris après l'application d'un échelon de potentiel de 0,05 à 0,5 V

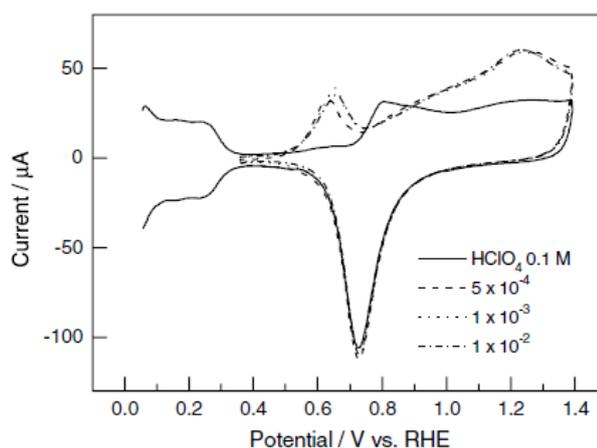
Les rendements en  $\text{CO}_2$  sont très faibles pour toutes les concentrations. La production de  $\text{CO}_2$  culmine à 0,025 M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , puis diminue lentement à mesure que la concentration d'éthanol augmente. L'oxydation de l'acétaldéhyde donne principalement de l'acide acétique. L'acide acétique montre un rendement maximum pour des concentrations d'éthanol comprises entre 0,1 et 0,4 M puis diminue [49].

#### III.5.1.4. Ethanol adsorbé et mécanisme d'oxydation

Un point remarquable dans les résultats présentés jusqu'à présent est le fait que les deux produits nécessitant de l'oxygène supplémentaire pour l'oxydation, à savoir le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , présentent un maximum pour la dépendance de  $Q$  par rapport à la concentration du réactif. Ce comportement peut être rationalisé par un mécanisme Langmuir-Hinshelwood (LH), qui est bien établi pour l'oxydation du  $\text{CO}$  adsorbé :



Pour l'acide acétique, une étape correspondante devrait impliquer l' $\text{OH}$  adsorbé et un intermédiaire non encore identifié. Dans un mécanisme LH, la vitesse de réaction doit dépendre de la couverture par les deux réactifs adsorbés. Mais les données spectroscopiques actuelles (Figure III.27(b)) indiquent une intensité de bande constante pour le  $\text{CO}$  adsorbé, qui est l'intermédiaire pour la formation de  $\text{CO}_2$  [49].

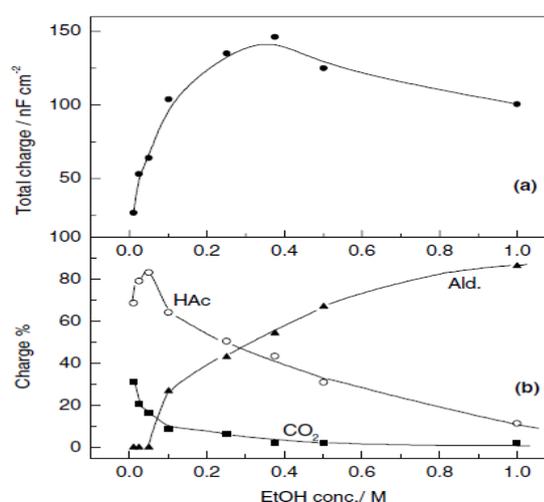


**Figure III.29 :** Quelques expériences de stripping pour l'éthanol adsorbé.

Nous affirmons que non seulement des espèces fortement adsorbées mais aussi des intermédiaires faiblement liés sont présents à la surface de Pt. Un comportement similaire a récemment été observé pour la production de formaldéhyde lors de l'oxydation du méthanol et a été interprété en termes de mécanisme inverse d'Eley-Rideal (ER). Un tel mécanisme pourrait également rationaliser les résultats obtenus ici pour l'acétaldéhyde.

### III.5.1.5. La charge impliquée dans les différentes voies

Puisque des différences de charge appréciables sont impliquées dans la formation des produits solubles, des informations supplémentaires sur les voies d'oxydation de l'éthanol peuvent être envisagées via le calcul des charges totales sur la base de 12, 4 et 2 e<sup>-</sup> par molécule pour le CO<sub>2</sub>, l'acide acétique et l'acétaldéhyde respectivement. Ces valeurs ont été additionnées pour obtenir la charge totale représentée sur la figure III.30(a) et le rendement de la charge individuelle de chaque produit représenté sur la figure III.30(b) [49].



**Figure III.30 :** Les voies d'oxydation de l'éthanol envisagées via le calcul des charges.

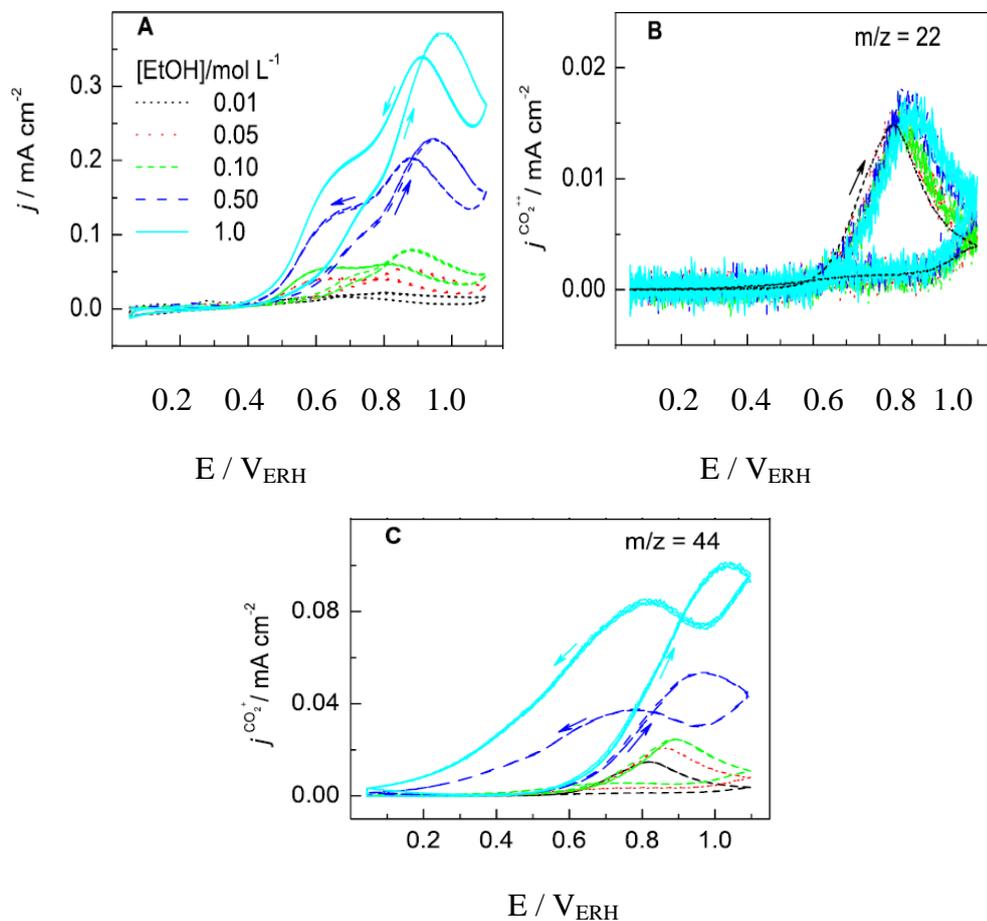
La courbe de charge totale correspond bien à la dépendance courant-concentration de la figure III.26 car la charge passe par un maximum à environ 0,4 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. La recherche

de catalyseurs permettant la production sélective de  $\text{CO}_2$  est aujourd'hui un objectif majeur des activités de recherche sur l'éthanol. Les résultats discutés jusqu'à présent montrent la puissance de la spectroscopie infrarouge pour suivre les voies d'oxydation parallèles de l'éthanol [49].

### III.5.2. Mécanisme d'électrooxydation de l'éthanol sur une électrode en Pt mésoporeux en milieu acide étudié par une nouvelle spectrométrie de masse électrochimique

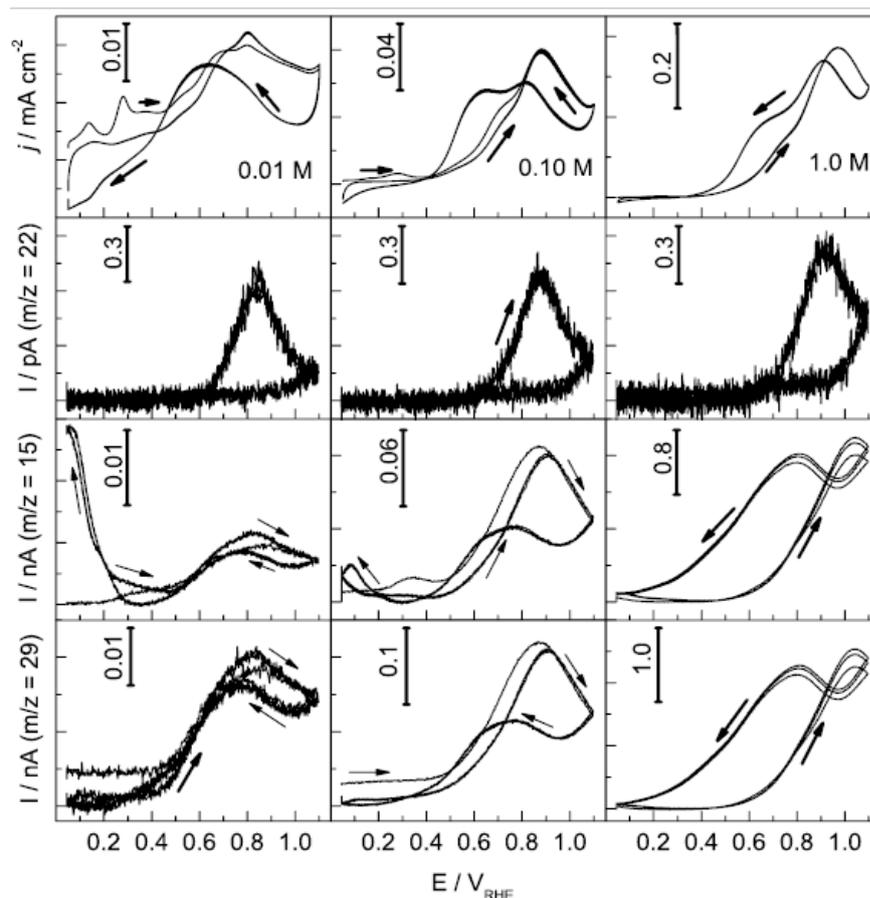
Les résultats des travaux de Jonathan Flórez-Montaño et al sont les suivants :

#### III.5.2.1. CVs et MSCVs pour MPPT dans une solution 0.01-1.0 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$



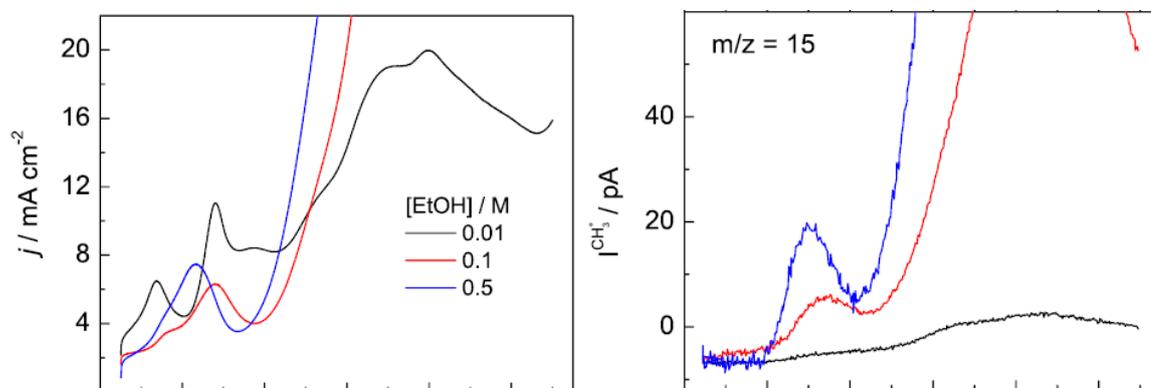
**Figure III.31 :** Électrooxydation de l'éthanol sur MPPT dans différentes concentrations d'éthanol comme indiqué. CVs (A) et MSCVs pour  $m/z = 22$  (B) et  $m/z = 44$  (C).

Afin d'étudier l'effet de la concentration en éthanol lors de la réaction d'oxydation de l'alcool à l'électrode MPPT, plusieurs solutions d'éthanol ont été utilisées. La figure III.3 représente les CVs et MSCVs ( $m/z = 22$  et 44) pour l'électrooxydation de l'éthanol (0,01-1,0 M) sur MPPT en milieu acide. Une forte augmentation du courant faradique et du signal  $m/z = 44$  peut être observée avec l'augmentation de la concentration en alcool [49].



**Figure III.32 :** CV (panneau supérieur) et MSCV (panneau inférieur :  $m/z = 15$ ) de l'électrooxydation de l'éthanol sur le MPPt dans une solution d'acide sulfurique 0,01, 0,1 et 0,5 M.  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Fait intéressant, la quantité de méthane formé ( $m/z = 15$ ) entre 0,2 et 0,45 V lors du premier balayage vers l'avant augmente également de 10 fois avec l'augmentation de la concentration d'éthanol. Ce dernier comportement indique que la formation de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$ , et par conséquent la rupture de la liaison C-C, est presque indépendante de la concentration d'éthanol après le premier balayage [49].

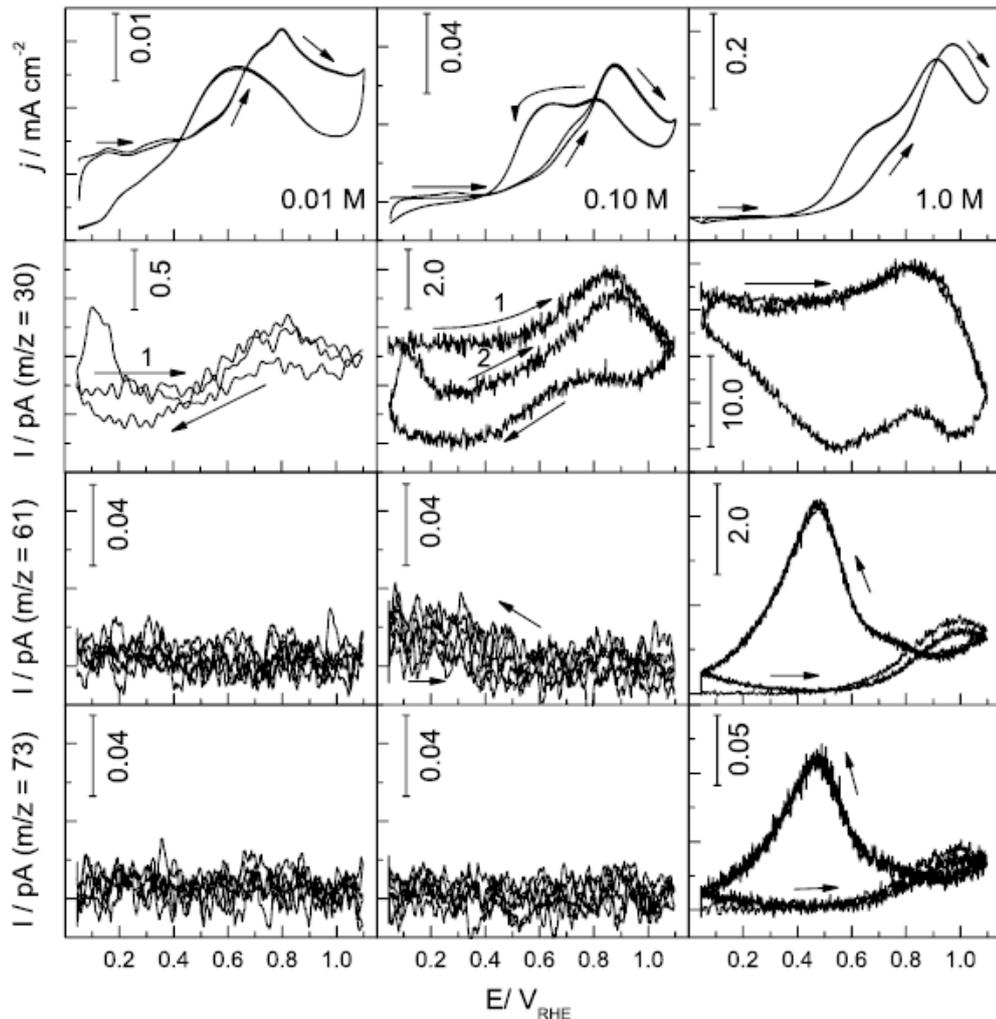


**Figure III.33 :** CV (panneaux à gauche) et MSCV (panneaux à droite :  $m/z = 22$  et  $15$  ; panneaux inférieurs :  $m/z = 29$ ) de l'électrooxydation de l'éthanol sur le MPPt dans une solution d'acide sulfurique 0.01, 0.1 et 1 M.  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La formation d'acide acétique à partir de la réaction d'oxydation de l'éthanol en milieu acide peut être suivie indirectement, par exemple par le signal pour  $m/z = 61$  ( $C_2H_5O_2^+$ ) (panneau central de la figure III.34) Comme décrit précédemment, la dissociation et la faible volatilité de l'acide acétique rend sa détection par ECMS impossible et donc une autre stratégie doit être adoptée [49].



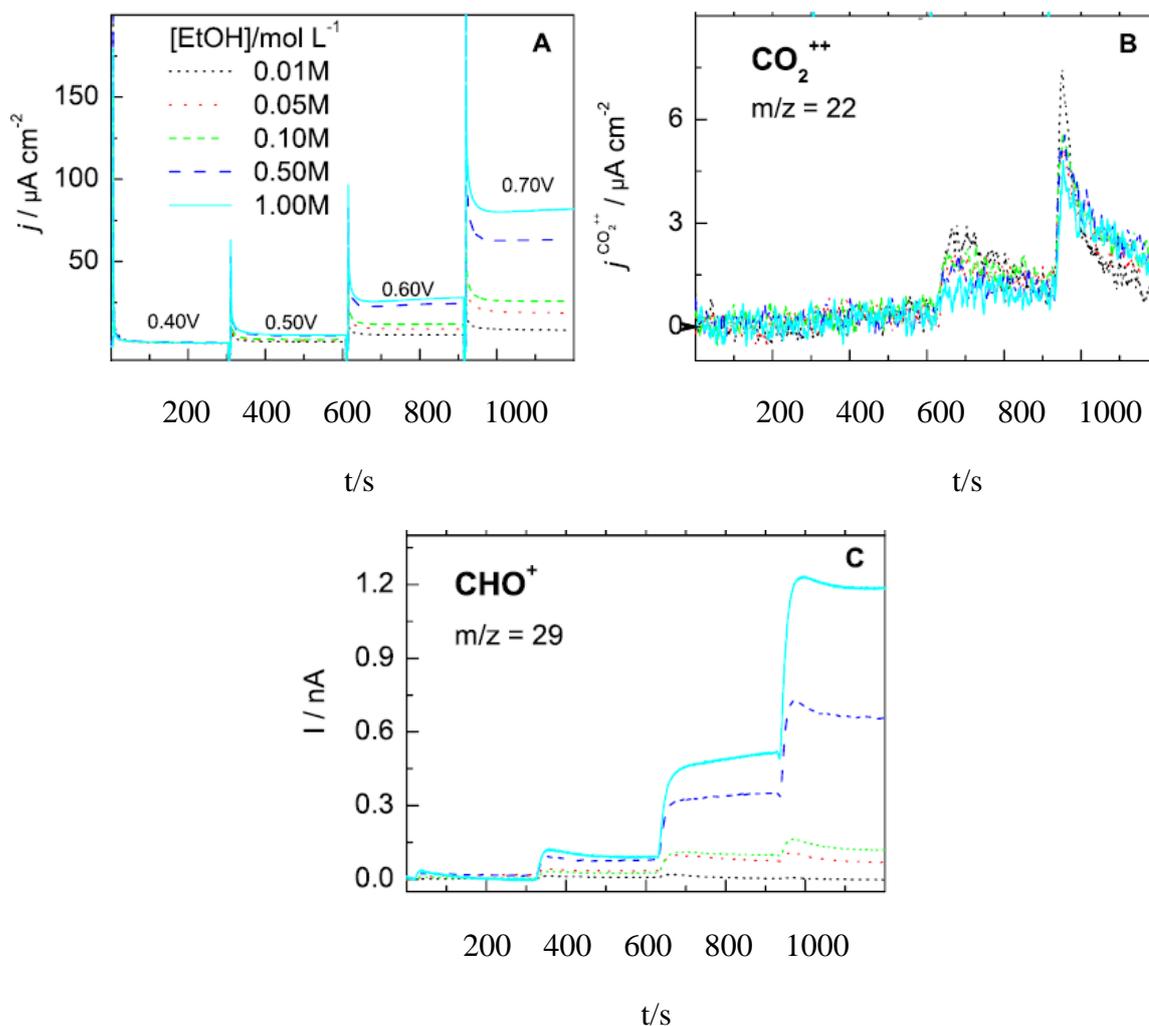
L'ester d'acétate d'éthyle est une molécule volatile qui peut être identifiée par ECMS. Cependant, le temps de détection du spectromètre de masse est assez élevé et une mesure précise n'est pas possible. La formation d'acide acétique ne peut être suivie qu'indirectement par EC-MS à une concentration de 1,0 M d'éthanol [49].



**Figure III.34 :** CV (panneaux supérieurs) et MSCV (panneaux centraux :  $m/z = 30$  et  $61$  ; panneaux inférieurs :  $m/z = 73$ ) de l'électrooxydation de l'éthanol sur le MPPT dans une solution d'acide sulfurique 0,01, 0,1 et 1 M.  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### III.5.2.2. Études chronoampérométriques pour l'électrode MPPT dans une solution de 0.01– 1.0 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Efficacités de conversion de l'éthanol en CO<sub>2</sub>

Les mesures potentiostatiques permettent une détermination plus précise de l'efficacité de conversion pour la réaction d'oxydation de l'éthanol. La formation de dioxyde de carbone n'est pas observée sur la figure III.34 à des potentiels inférieurs à 0,6 V. L'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde est la principale contribution au courant faradique global [49].



**Figure III.35 :** CTs (A) et MSCTs pour  $m/z = 22$  (panneau B) et  $m/z = 29$  (panneau C) de l'électrooxydation de l'éthanol 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 et 1 M sur le MPPT dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M.

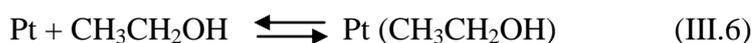
$E^{\text{CO}_2}$  le plus élevé (11,1%) est obtenu à 0,6 V avec la plus faible concentration d'éthanol utilisée (0,01 M) Dans ce contexte, une concentration d'alcool supérieure à 0,1 M peut diminuer la détection du signal de masse CO<sub>2</sub> dans la chambre de masse. De petites déviations d' $E^{\text{CO}_2}$  peuvent être obtenues à des concentrations élevées d'éthanol [49].

**Tableau III.4 :** Efficacité de la conversion de l'éthanol en CO<sub>2</sub> (E<sup>CO<sub>2</sub></sup>) au catalyseur MPt enregistré à 0,60 et 0,70 V dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M.

[EtOH]/mol L <sup>-1</sup>	E <sup>CO<sub>2</sub></sup> (0.60V)	E <sup>CO<sub>2</sub></sup> (0.70 V)
0.01	11.1	9.4
0.05	5.5	4.6
0.10	4.6	3.8
0.50	1.8	1.6
1.00	1.2	1.1

### III.5.2.3. Cinétique et mécanisme de réaction de l'électrooxydation de l'éthanol au MPt

En accord avec les résultats présentés ci-dessus. Nous sommes en mesure de donner une description globale des processus d'adsorption, d'oxydation et de réduction de l'éthanol à l'électrode MPt. Il est bien connu que les molécules d'alcool saturé possèdent deux sites réactifs, le groupe OH et l'atome de carbone α, qui peuvent interagir avec la surface du Pt pendant le processus d'adsorption [49] :



Ces réactions peuvent être considérées comme les étapes de départ de la réaction d'électrooxydation de l'éthanol. Ces processus se produisent pendant le balayage positif dès que des sites Pt libres sont disponibles, une fois que l'hydrogène commence à être désorbé. L'espèce éthoxés Pt-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> est relativement stable, alors que le dérivé alcoolique Pt-CHOHCH<sub>3</sub> se déshydrogène facilement pour finalement produire de l'acétaldéhyde :



Les deux intermédiaires éthoxés et C<sub>2</sub> alcoolique adsorbés ont été précédemment détectés sur le Pt polycristallin par FTIR. Les réactions (III.8) et (III.10) sont les principales responsables du courant délivré et de la production d'acétaldéhyde à des potentiels supérieurs à 0,38 V (en absence d'hydrogène adsorbé) et dépendent fortement de la concentration en éthanol [49].

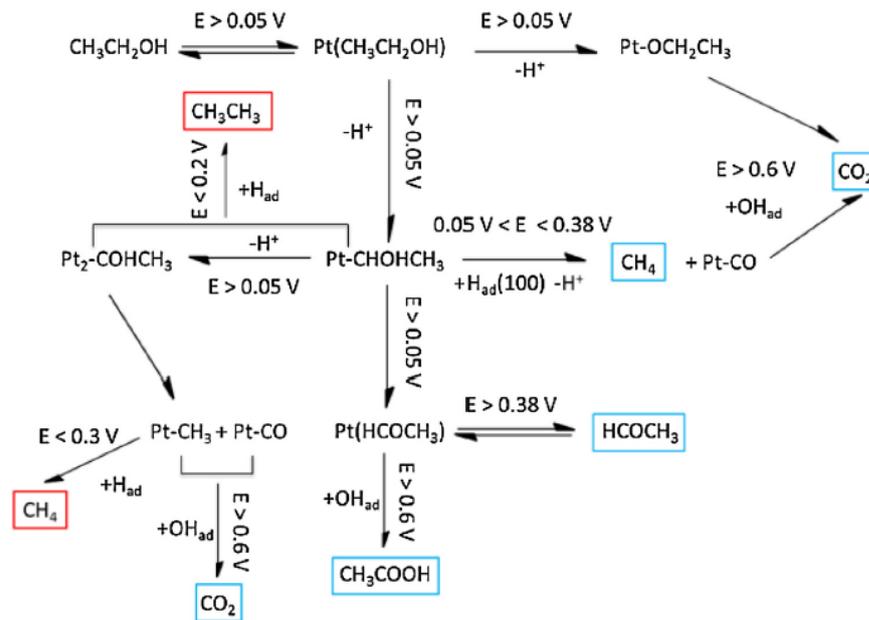
Cependant, pendant le premier balayage de potentiel positif allant de 0,05 à 0,38 V, on peut supposer que l'éthanol s'adsorbe initialement sur les sites Pt(110) dès que ces sites deviennent libres de H<sub>ad</sub> et que l'alcool intermédiaire formé dans la réaction (III.7) réagit avec le H<sub>ad</sub> encore présent sur les sites (100) en produisant du méthane :



Cette réaction explique la production de méthane observée lors du premier balayage anodique dans la gamme de potentiel de 0,2-0,4 V. Notez que la réaction (III.11) est en accord avec les expériences FTIRS dans lesquelles du monoxyde de carbone adsorbé sur des monocristaux de Pt a été détecté à potentiels similaires. Si des sites de Pt libres sont disponibles, une déprotonation supplémentaire de l'espèce alcoolique est possible en fonction de [49] :



Ce nouvel adsorbat ne peut pas être désorbé sous forme d'acétaldéhyde et sera finalement oxydé en CO<sub>2</sub> (voir figure III.36) dans le cycle positif.

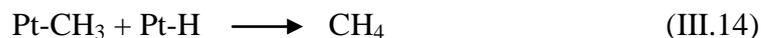


**Figure III.36 :** Mécanisme de réaction de l'oxydation de l'éthanol sur l'électrode MPt en milieu acide

De plus, une nouvelle scission de la liaison C-C peut se produire au cours de la réaction :

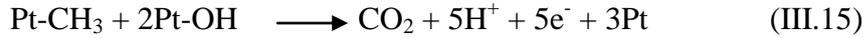


Lors du balayage inverse, l'adsorption et la déprotonation de l'éthanol peuvent se produire dès que la réduction des oxydes de Pt a lieu. La production de méthane dans la région du potentiel d'hydrogène pendant le balayage vers l'arrière peut être formée avec l'interaction du résidu méthyle formé dans la réaction (III.13) avec H<sub>ad</sub> [49].

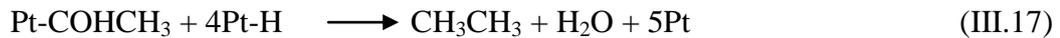
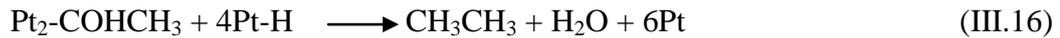


Il est remarquable que le rendement en méthane lors du balayage de potentiel négatif soit pratiquement indépendant de la concentration en éthanol. Le CO<sub>2</sub> est principalement produit à partir des espèces adsorbées (Pt-CH<sub>3</sub> et Pt-CO formées à partir de Pt<sub>2</sub>-COHCH<sub>3</sub>)

formées à la surface du MPPT. L'élimination du  $\text{CO}_{\text{ad}}$  se fait par les réactions (III.2) et (III.4)



La réaction (III.16) ne représente pas les étapes élémentaires de l'oxydation de l'espèce  $\text{CH}_3$  adsorbée, qui implique probablement un intermédiaire de type CO. D'autre part, il a été proposé que l'acétaldéhyde soit responsable de la formation d'éthane lors de l'excursion vers des potentiels négatifs. Mais dans cette étude, l'éthane n'a été détecté que lorsque le potentiel appliqué se situait dans la région de dégagement d'hydrogène [49].

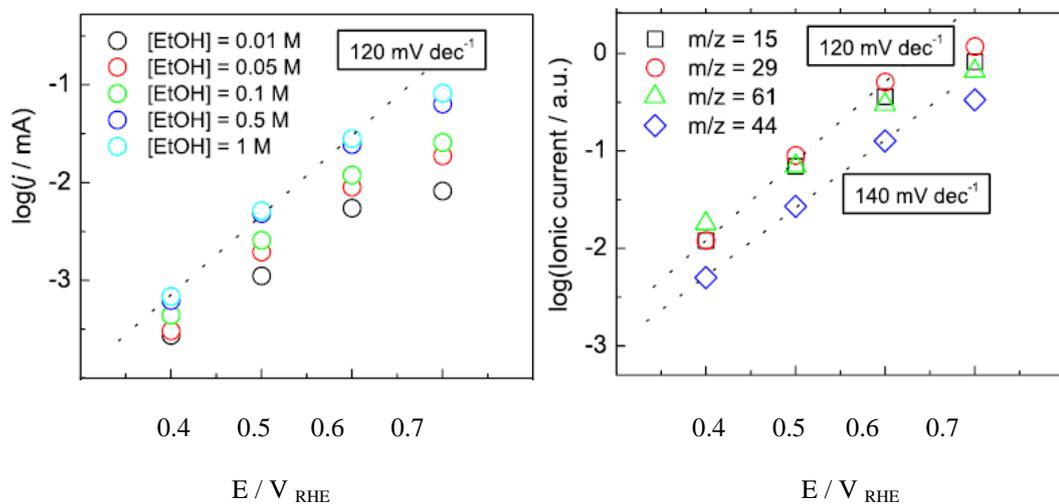


Enfin, la formation d'acide acétique est détectée par ECMS à  $E > 0.6$  V pendant le balayage avant et aussi pendant le balayage arrière. Ainsi, cette réaction peut être écrite comme une réaction directe de l'acétaldéhyde adsorbé avec les espèces oxygénées adsorbées ( $\text{OH}_{\text{ad}}$ ) sur le substrat métallique :



La figure III.37 permet de résumer les principales voies de réaction de la réactivité de l'éthanol sur le MPPT en milieu acide [49].

Les tracés de Tafel (Figure III.37) ont été calculés à partir des courants stationnaires faradiques (panneau supérieur) et ioniques (panneau inférieur) obtenus à 300 s au cours des expériences de temps courant. Les signaux  $m/z = 15$ , 29 et 44 ont été acquis dans une solution éthanolique 0,05 M. Afin d'obtenir des courants ioniques détectables, le signal associé à l'acide acétique a été obtenu dans une solution d'éthanol 1 M [49].



**Figure III.37 :** Diagrammes de Tafel des CTs (panneau supérieur) et des MCTs (panneau inférieur) sur l'électrode MPPT sur l'électrode MPPT.

Nous nous attendons à ce que l'éthanol s'adsorbe de manière dissociative sur l'électrode MPt à de faibles surtensions, entraînant l'adsorption de fragments de CO et de CH sur la surface du catalyseur. Ces résidus sont lentement oxydés à des potentiels inférieurs à 0,6 V, et ainsi la dissociation de l'eau (réaction (III.2)) apparaît comme le mécanisme de réaction pour l'ensemble de l'oxydation de l'éthanol [49].

### III.6. Effet du support

#### III.6.1. Influence du support sur le comportement des électrocatalyseurs Pt-Sn : performances d'électrooxydation de l'éthanol et études ATR-FTIRS in-situ.

Les résultats des travaux de Jonathan Flórez-Montaña et al sont les suivants :

##### III.6.1.1. Caractérisation du support

Les résultats de l'analyse texturale et élémentaire des aVC, des aBC et de leurs précurseurs sont présentés dans le tableau III.4. En général, les coups avaient une teneur en carbone et en cendres plus élevée, mais une teneur en oxygène plus faible. Les cendres trouvées dans un charbon actif préparé à partir de bois par activation physique avec du CO<sub>2</sub> comme échantillon de p-BC, ne peuvent provenir que de composants inorganiques de son propre bois [54].

**Tableau III.5 :** Analyse texturale et élémentaire des charbons activés et des biocarbones activés.

Sample	Textural Analysis				Elemental Analysis (mass percentage, dry basis)					
	V <sub>T</sub> or W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>p</sub> or L <sub>0</sub> (nm)	C	H	N	S	Ash	O <sup>a</sup>
Vulcan XC72	0.44	216	-	8.2	96.4	0.6	0.0	0.6	2.1	0.3
p-V	0.39	230	-	6.9	96.4	0.5	0.0	0.4	2.4	0.3
c-V	0.47	221	-	8.6	93.2	0.9	0.1	0.6	3.1	2.1
<i>E. grandis</i>	-	-	-	-	49.5	6.5	0.0	0.0	0.4	43.6
p-BC	0.47	787	-	2.4	82.2	1.7	0.0	0.0	6.1	10.0
c-BC	0.51	-	752	1.3	89.8	0.9	0.0	0.0	0.6	8.7

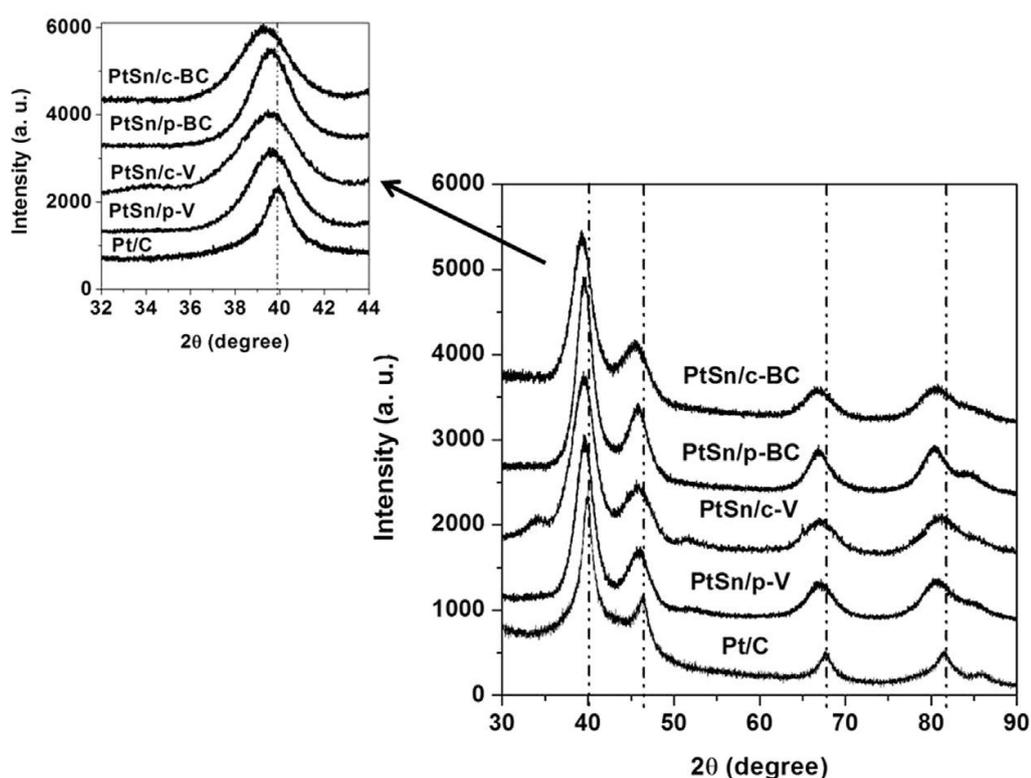
##### III.6.1.2. Caractérisation des électrocatalyseurs

Des analyses par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ont été réalisées afin de déterminer la composition en pourcentage des métaux dans les électrocatalyseurs. La composition déterminée par l'analyse RBS s'est avérée assez similaire aux décalages par rapport à la composition nominale. La quantité de catalyseurs supportés sur les différents charbons actifs est en accord avec la charge métallique (40% poids) utilisée dans la synthèse [54].

**Tableau III.6 :** Rapport atomique et pourcentage de masse des électrocatalyseurs.

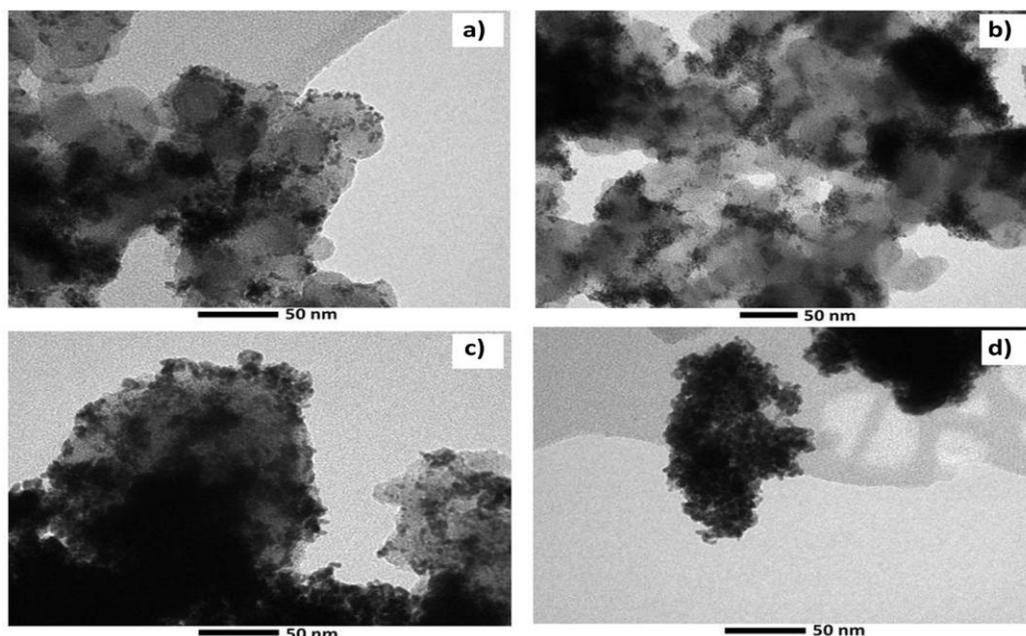
Sample	Nominal Composition (atomic, 100%)	Experimental Composition (atomic, 100%) <sup>a</sup>	PtSn (mass%)	Pt (mass ratio%)
PtSn/p-V	Pt:Sn 79:21	Pt:Sn 80:20	40	35
PtSn/c-V	Pt:Sn 79:21	Pt:Sn 72:28	40	32
PtSn/p-BC	Pt:Sn 79:21	Pt:Sn 76:24	40	34
PtSn/c-BC	Pt:Sn 79:21	Pt:Sn 81:19	44	38

L'analyse DRX des catalyseurs Pt-Sn/C et de la référence Pt/C ont été présentés dans la figure III.38.



**Figure III.38 :** Schémas de diffraction des rayons X des électrocatalyseurs Pt-Sn/C et de la référence Pt/C.

On voit les pics de diffraction situés en 39, 46, 68 et 81 qui correspondent aux plans (111) (200) (220) (311) du platine. Par rapport à la référence Pt/C, ces pics sont décalés vers des valeurs d'angle 2 inférieures dans les électrocatalyseurs étudiés [54].



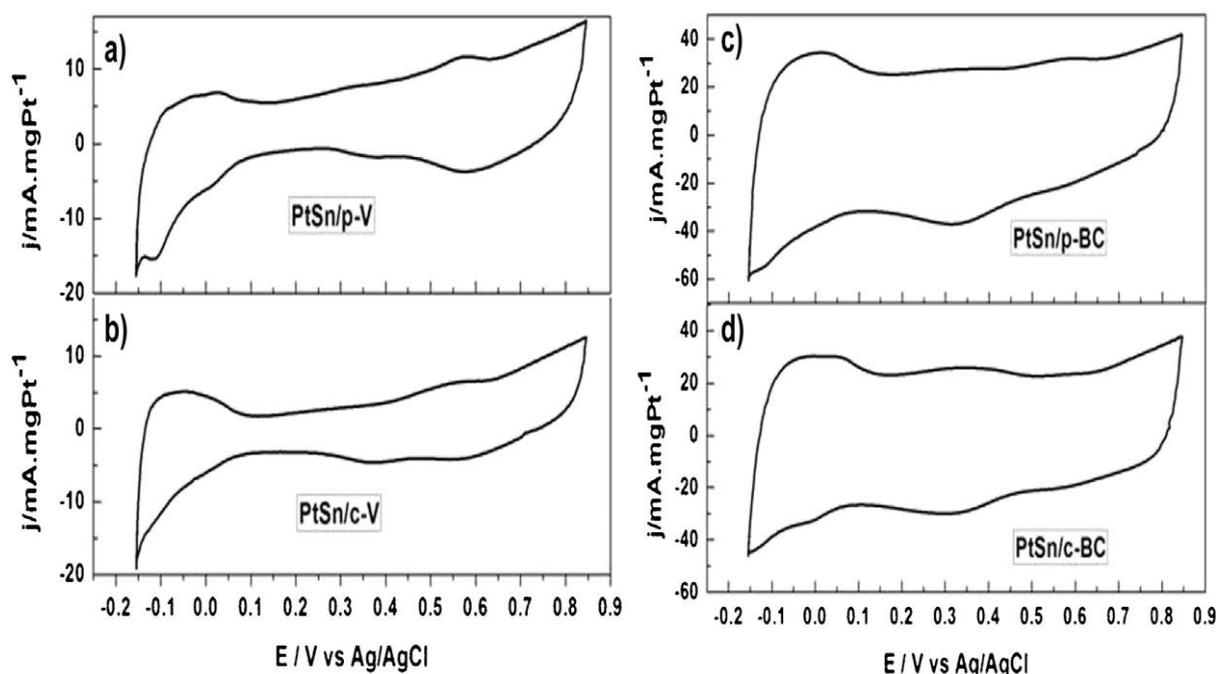
**Figure III.39 :** Images obtenues par TEM (a) Pt-Sn/p-V, (b) Pt-Sn/c-V, (c) Pt-Sn/p-BC et (d) Pt-Sn/c-BC.

En résumé, ces résultats montrent que la méthode de réduction de l'éthylène glycol produit des nanoparticules dans la gamme de taille souhaitée pour les applications DEFC. La dispersion de surface du support Pt-Sn et la taille des particules ont été estimées à partir de l'examen des images TEM présentées sur la figure 3, à l'aide du logiciel ImageJ [54].

L'hétérogénéité de la microstructure est également un facteur crucial pour la dispersion et l'agglomération du catalyseur. Selon Stoeckli, les carbones microporeux obtenus à partir de sources végétales ont tendance à être plus hétérogènes que les noirs de carbone. Avec des traitements thermiques comme ceux appliqués dans les procédés d'activation, l'ordre atteint est plus élevé [54].

### III.6.1.3. Performance électrocatalytique

La voltamétrie obtenue en l'absence d'éthanol, présentée à la figure III.40, montrent le profil typique d'absorption/désorption d'hydrogène sur du Pt-Sn supporté par du carbone. Tous les électrocatalyseurs ont montré un pic entre -0,155 V et 0,145 V par rapport à l'électrode Ag/AgCl, ce qui est en accord avec les rapports précédents. On peut également voir qu'il existe une différence dans la forme des courbes obtenues pour les catalyseurs supportés par les BC par rapport aux échantillons de catalyseurs supportés par Vulcan [54].

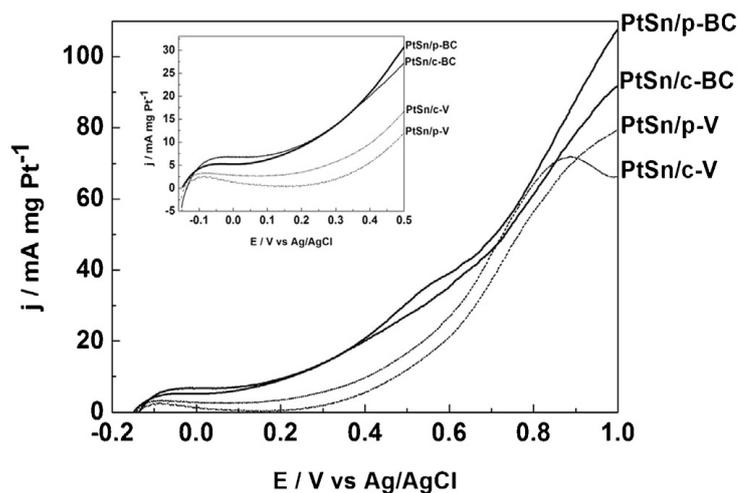


**Figure III.40 :** Voltammogrammes cycliques des électrocatalyseurs dans une solution de  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution à un taux de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ .

**Tableau III.7 :** Surface active des électrocatalyseurs, densité de courant maximale ( $i_{\text{max}}$ ) et potentiel d'amorçage ( $E_{\text{onset}}$ ) déterminés pour l'électrooxydation de l'éthanol dans  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  éthanol.

Sample	EASA ( $\text{m}^2 \text{ g Pt}^{-1}$ )	$i_{\text{max}}$ ( $\text{mA mg Pt}^{-1}$ )	$E_{\text{onset}}$ (V) vs. Ag/AgCl
PtSn/p-V	30.25	79.5	0.35
PtSn/c-V	22.91	72.0	0.32
PtSn/p-BC	200.40	106.6	0.10
PtSn/c-BC	100.23	91.5	0.15

Les catalyseurs supportés par des charbons physiquement activés ont un EASA légèrement supérieur à ceux supportés par des charbons activés chimiquement. Le potentiel d'amorçage de la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol (EEOR) sur le Pt-Sn supporté par le biocarbonate est inférieur aux valeurs déterminées pour les catalyseurs supportés par les aVC. Le taux d'augmentation de la densité de courant, de  $0,4 \text{ V}$  à environ  $0,74 \text{ V}$ , est plus élevé pour les catalyseurs supportés sur un VC que pour les aBC [54].

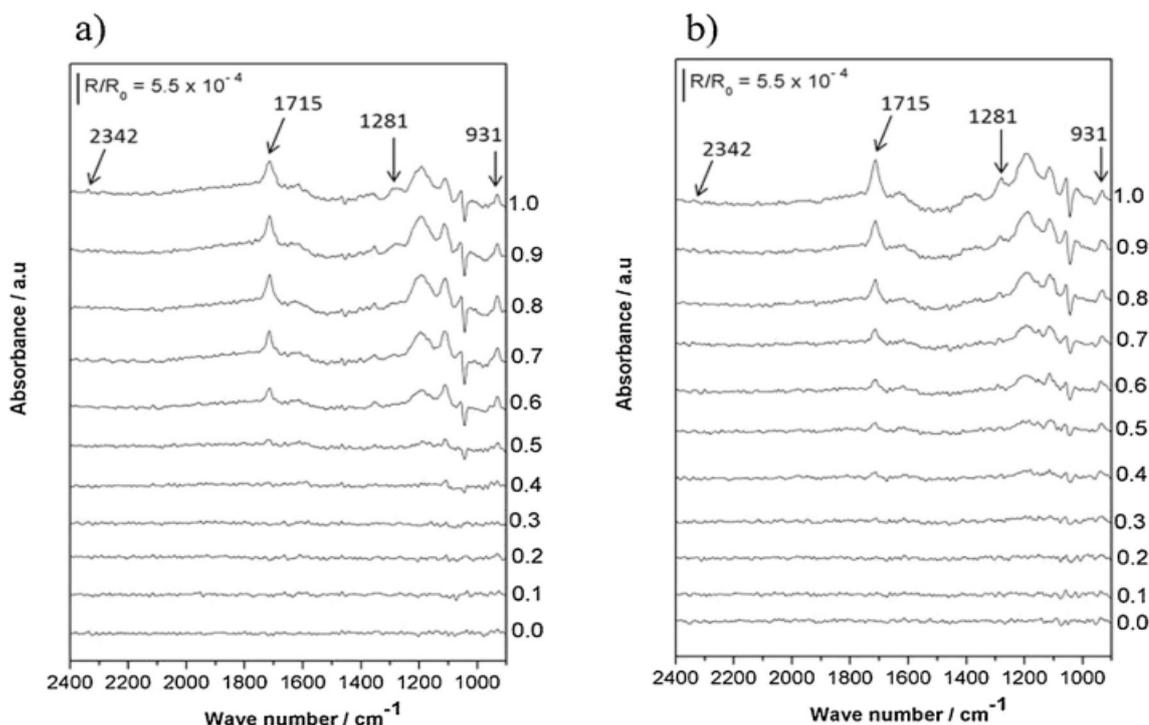


**Figure III.41** : Voltammogrammes à balayage linéaire de différents électrocatalyseurs.

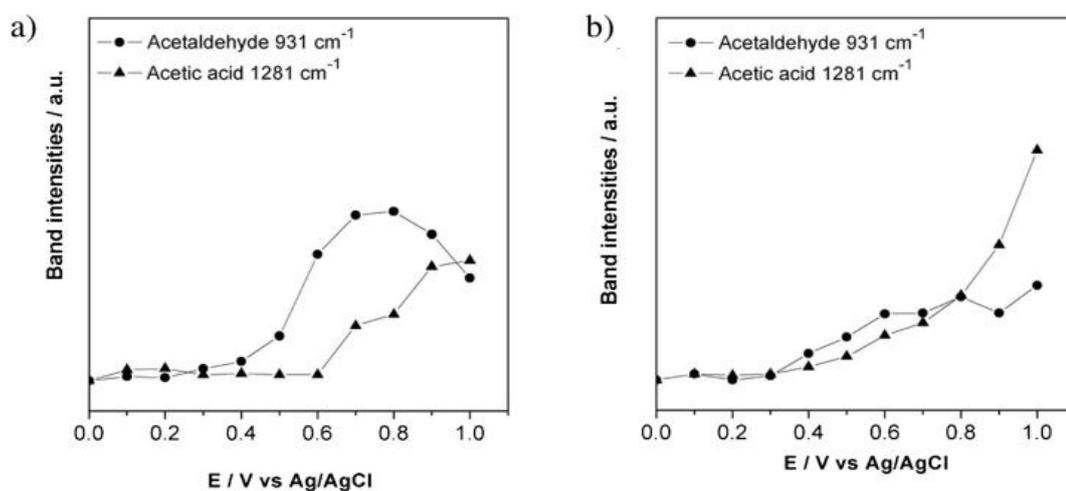
Les catalyseurs supportés par les BC ont montré une activité électrocatalytique similaire et ont développé une densité de courant et une stabilité plus élevée. Pour les échantillons supportés par Vulcan, une diminution de la densité de courant d'oxydation avec le temps est observée au-delà de 5 minutes. Ce fait est particulièrement marqué pour l'échantillon Pt-Sn/c-V, indiquant ainsi un possible empoisonnement du nanocatalyseur [54].

#### III.6.1.4. Résultats spectroélectrochimiques

La figure III.42 montre les spectres FTIR collectés pendant l'EOR pour les électrocatalyseurs en fonction du potentiel dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  d'éthanol. L'acide sulfurique comme électrolyte basique dans le but d'apporter une nouvelle contribution à l'état de l'art de l'électrooxydation de l'éthanol. ATR-FTIRS fournit des informations sur les produits de l'électrooxydation de l'éthanol à la surface du catalyseur et/ou en couche mince. Le potentiel auquel on commence à visualiser la présence d'acétaldéhyde et d'acide acétique varie selon l'électrocatalyseur utilisé. Ceci est cohérent avec les résultats de la voltamétrie à balayage linéaire où des valeurs  $E_{\text{onset}}$  plus faibles ont été observées pour les catalyseurs supportés par les BC. Bandes correspondant à l'étirement  $\text{C}=\text{O}$  du groupe carbonyle de l'acide acétique et de l'acétaldéhyde, du bisulfate d'acide sulfurique et de la vibration d'étirement du  $\text{C}-\text{O}$  dans l'éthanol ont été mesurées. Un pic à  $931 \text{ cm}^{-1}$  correspondants à la formation d'acétaldéhyde est clairement observé pour tous les échantillons. Dans les spectres FTIR, le pic autour de  $2342 \text{ cm}^{-1}$  est à peine visualisé. D'autres bandes spectrales peuvent être observées à  $1715\sim 1200$  et  $1041 \text{ cm}^{-1}$ . Une augmentation de l'intensité des bandes est attendue pour les deux espèces [54].



**Figure III.42 :** Spectres ATR-FTIR in situ pris à plusieurs potentiels (indiqués en volts sur l'axe y de droite) dans  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ éthanol}$  pour (a) p-V et (b) c-V. Les fonds ont été collectés à  $-0,15 \text{ V (Ag/AgCl)}$ .



**Figure III.43 :** Intensité des bandes d'acétaldéhyde et d'acide acétique en fonction du potentiel pour (a) PtSn/p-V, (b) PtSn/c-V.

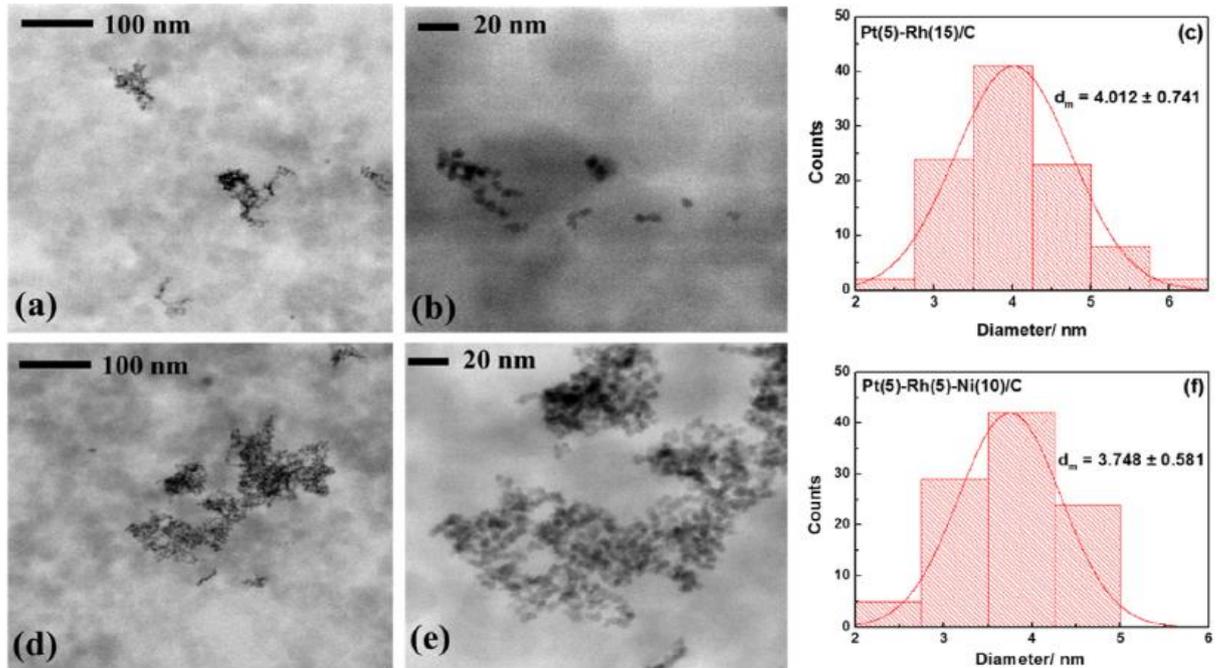
### III.7. Effet de la réorganisation de la surface sur les propriétés catalytiques des catalyseurs

#### III.7.1. Mise en évidence de la restructuration de surface sur les nanoparticules Pt-Rh/C et Pt-Rh-Ni/C appliquées à la réaction d'électrooxydation de l'éthanol

Les résultats des travaux de C.V.S. Almeida et al sont les suivants :

### III.7.1.1. La caractérisation physique

Les images TEM montrent que les deux configurations de nanoparticules ont une forme sphérique et sont apparemment dispersées de manière homogène à la surface du support carboné. La présence d'atomes de Ni n'a pas considérablement modifié l'organisation géométrique du rhodium-platine. Les atomes de Ni peuvent contribuer positivement aux propriétés électroniques, comme nous le verrons plus tard sur la base de données électrochimiques [56].



**Figure III.44 :** Images TEM de Pt(5)-Rh(15)/C (a, b) et Pt(5)-Rh(5)-Ni(10) (d, e) à différents grossissements. Histogrammes de distribution de la taille des particules pour Pt(5)-Rh(15)/C (c) et Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C (f).

Les rapports élémentaires Pt:Rh et Pt:Rh:Ni issus des mesures SEM EDX sont présentés dans le Tableau III.6 [56].

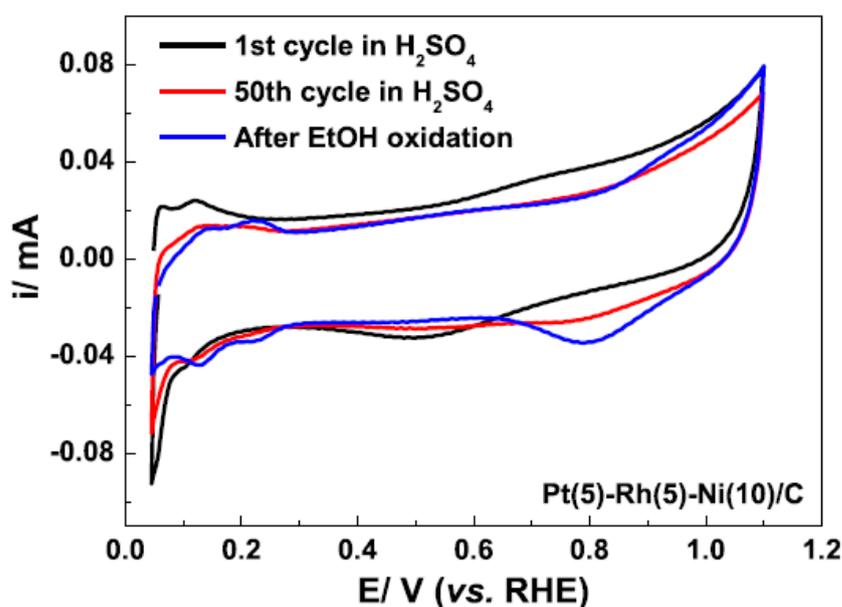
**Tableau III.8 :** Composition des catalyseurs et charge métallique obtenues respectivement à partir des données SEM-EDX et de l'analyse TGA.

Catalyst	Nominal (wt%)				Obtained by EDX (wt%)				Metallic Load/ % (TGA)
	C	Pt	Rh	Ni	C	Pt	Rh	Ni	
Pt(5)-Rh(5)/C	90	5	5	0	88.78 (±0.864)	7.35 (±0.325)	3.873 (±0.575)	0	12.76
Pt(5)-Rh(15)/C	80	5	15	0	80.29 (±1.632)	6.68 (±0.538)	13.03 (±1.104)	0	23.75
Ni(10)-Pt(5)-Rh(5)/C	80	5	5	10	77.74 (±1.247)	6.603 (±0.311)	4.007 (±0.112)	11.65 (±1.173)	21.65
Pt/C JM	80	20	0	0	-	-	-	-	23.75

Il est intéressant de noter que les charges métalliques obtenues par TGA sont proches des valeurs obtenues par EDX. Les paramètres de réseau trouvés pour les catalyseurs binaires et ternaires étaient inférieurs à ceux de Pt/C JM (3,918 Å). Ce fait indique qu'un alliage partiel ou une ségrégation de phase partielle entre l'alliage Pt-Rh et Ni est présent dans les électrocatalyseurs préparés [56].

### III.7.1.2. La caractérisation électrochimique

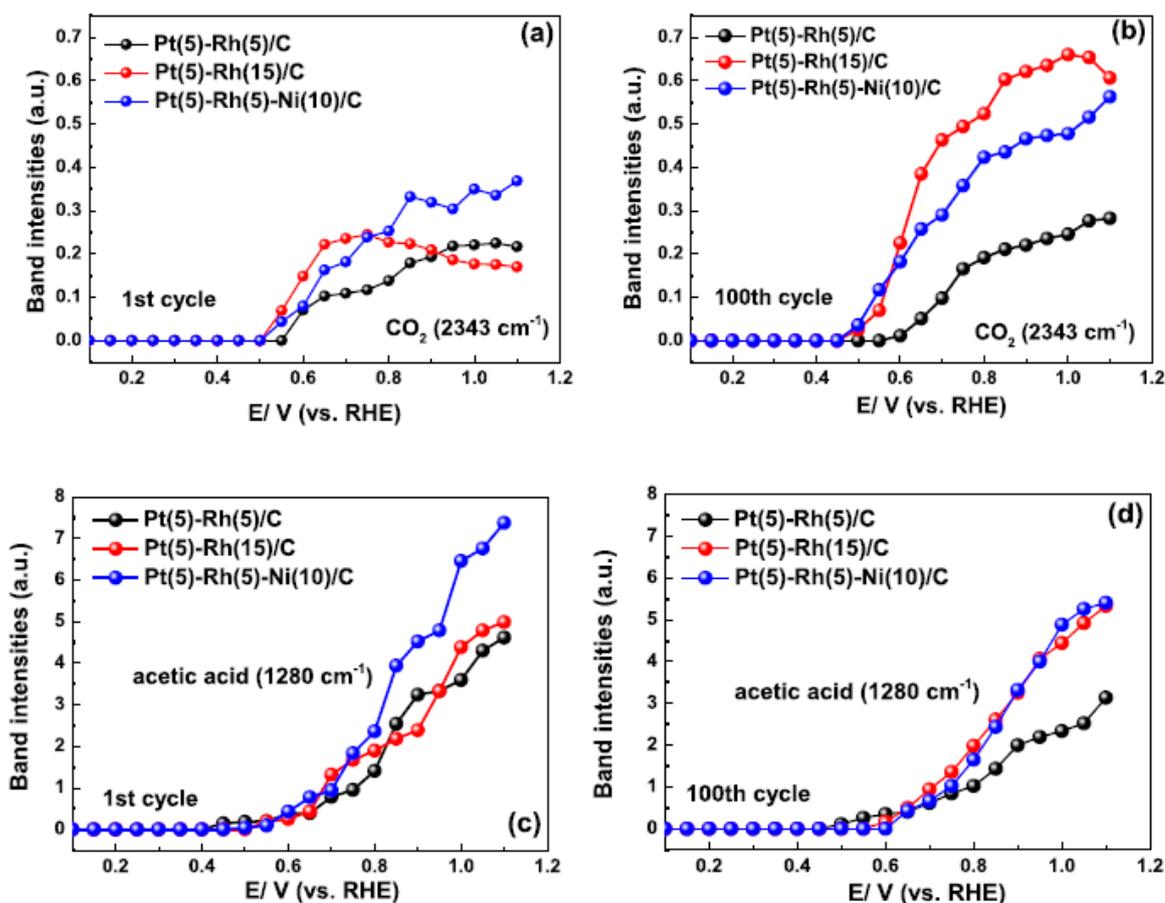
La figure III.45 montre les profils de voltamétrie cyclique de Pt/C JM, Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5) Rh(15)/C et Pt(5)- Rh(5) Ni(10)/ C enregistrée à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturée en Ar de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Les premiers profils voltamétriques des catalyseurs tels que préparés sont mal définis en raison de la forte capacité de double couche du support de carbone [56].



**Figure III.45 :** Voltammogrammes cycliques du 1er cycle (ligne noire), du 50e cycle (ligne rouge) dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  et après l'oxydation d'une solution d'éthanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (ligne bleue) à un taux de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  pour Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C.

Selon Parreira et al, Ni et ses formes hydroxydes sont relativement stables dans des conditions acides. La stabilité du Ni dans les catalyseurs binaires Pt-Ni et ternaires Pt-Sn-Ni a été évaluée par spectroscopie d'absorption atomique en four graphite. Pour le catalyseur contenant du Ni, aucun processus d'oxydation associé au Ni n'a été observé [56].

La voltamétrie dérivée représente la vitesse de variation du courant voltamétrique ( $i$ ) par rapport au potentiel de l'électrode  $E$  ( $di/dE$ ) L'évaluation de l'activité de différents catalyseurs pour l'oxydation de l'éthanol par cette procédure a été montrée dans la littérature [56].



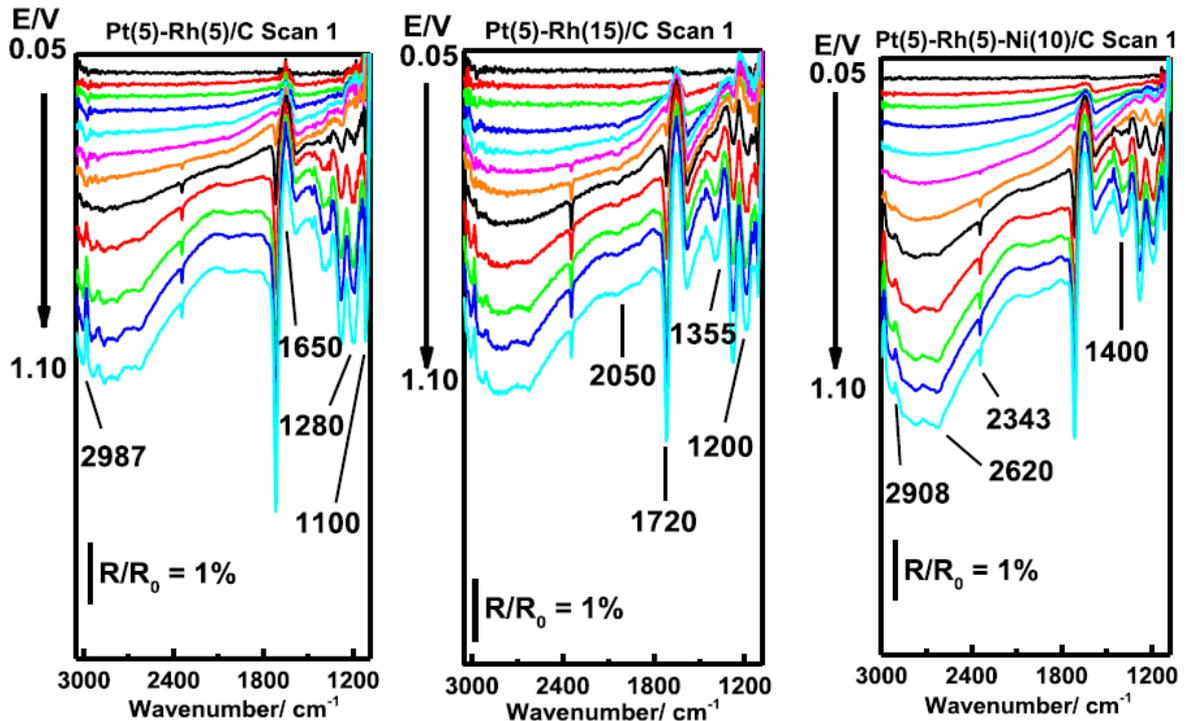
**Figure III.46 :** Intensité des bandes infrarouges intégrées en fonction du potentiel d'électrode du CO<sub>2</sub> (a) pour des électrodes fraîches (sans oxydation préalable de l'éthanol) et (b) après 100ème cycle dans une solution d'éthanol, et de l'acide acétique (c) pour des électrodes fraîches (sans oxydation préalable de l'éthanol) et (d) après 100ème cycle dans une solution d'éthanol, pour les catalyseurs Pt(5)-Rh(5)/C, Pt(5)-Rh(15)/C et Pt(5)-Rh(5)-Ni(10)/C.

Dans tous les catalyseurs, une meilleure définition de la région associée à l'adsorption/désorption d'hydrogène a été observée. La réorganisation de la surface des matériaux, entraînant une plus grande exposition de l'atome de Pt, s'explique par la différence d'énergie de surface entre les trois métaux. Rh a une énergie de surface plus élevée que Pt et Ni (2.90, 2.82 et 2.37 Jm<sup>2</sup>) [56].

### III.7.1.3. La caractérisation spectroélectrochimique

La figure III.47 montre des spectres de réflectance FTIR in situ pour des électrocatalyseurs frais (pas d'oxydation d'éthanol avant) dont chaque spectre a été obtenu au cours d'étapes de potentiel commençant à 0,05 V jusqu'à 1,10 V contre RHE. La production de CO<sub>2</sub> pour le catalyseur Pt(5)-Rh(15)/C présentait les intensités de bande de CO<sub>2</sub> les plus élevées parmi tous les catalyseurs étudiés à des potentiels plus élevés. Des expériences spectroélectrochimiques sur l'électrooxydation de l'éthanol ont été réalisées

afin de déterminer l'effet de la réorganisation de surface sur les propriétés catalytiques des catalyseurs. L'absence de bandes  $\text{CO}_L$  sur ces catalyseurs pourrait être une indication que l'oxydation du CO est plus rapide sur ces surfaces. La bande positive à  $1650\text{ cm}^{-1}$  était due à l'eau interfaciale présente à l'intérieur de la couche mince. Les bandes négatives à  $1100$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux ions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . La formation d'acide acétique a été observée à partir de l'apparition de bandes à  $1280$  et  $1393\text{ cm}^{-1}$ . Pour Pt(5)-Rh(5)/C (Figure III.47 (a), Pt(5)-Rh (15) Ni(10) C), le pic est lié aux terrasses (100) Les résultats précédents rapportaient un comportement similaire sur des films de Pt déposés sur des marches Au (hkl) surfaces [56].



**Figure III.47 :** Spectres infrarouges in situ enregistrés pour des électrodes fraîches (pas d'oxydation précédente de l'éthanol) dans  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  d'éthanol sur (a) Pt(5)-Rh(5)/C, (b) Pt(5)-Rh(15)/C et (c) Ni(10)-Pt(5)-Rh(5)/C

### III.8. Effet de la vitesse de balayage

#### III.8.1. Résistance chimique et activité catalytique du cuivre dans le processus de d'électrooxydation de l'éthanol en milieu fortement alcalin

Les résultats des travaux de Klara Tarantseva et al sont les suivants :

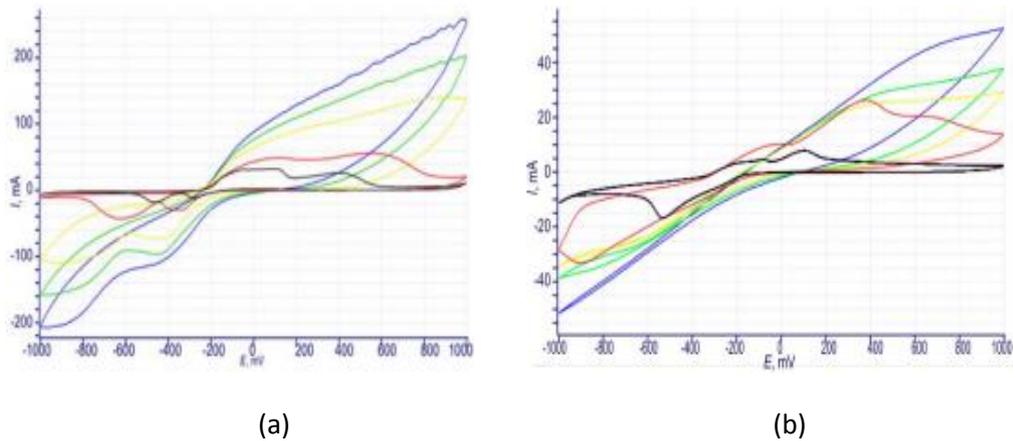
La figure III.48 montre les CVs de Cu dans les couches de sel et d'alcool de l'électrolyte n° 1 à différentes vitesses de balayage. Selon un diagramme de Pourbaix (Takeno, 2005) pour le Cu dans la phase aqueuse dans la gamme de potentiels et de pH considérée,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , qui est insoluble dans l'eau et l'alcool, s'est formé en premier (Équation III.18) [57] :



Sous une polarisation anodique supplémentaire, la réaction suivante a eu lieu, en fonction du pH de la solution :

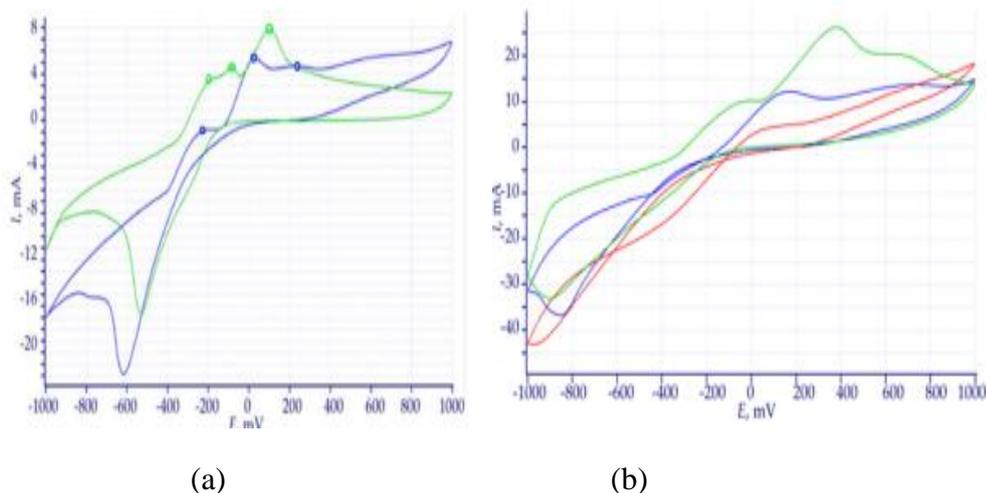


Avec la formation d'hydroxyde de cuivre (II) peu soluble ( $\text{Cu (OH)}_2$ ), qui est une base très faible et peut se dissoudre dans des solutions alcalines concentrées avec la formation de complexes de couleur bleu vif [57].



**Figure III.48 :** Voltammogrammes cycliques du cuivre dans la couche de sel (a) et la couche d'alcool (b) de l'électrolyte No.1 à différentes vitesses de balayage du potentiel : 1 mV/s (noir), 5 mV/s (rouge), 25 mV/s (jaune), 50 mV/s (vert) et 100 mV/s (bleu).

Sous polarisation cathodique à une vitesse de balayage potentiel de 1 mV/s, les restes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Cu(OH)}_2$  insolubles ont été réduits en Cu pur à des potentiels de -300 mV et -500 mV. Les pics plus prononcés dans la couche d'alcool par rapport à la couche de sel s'expliquent par la teneur en éthanol nettement plus élevée de cette dernière [57].



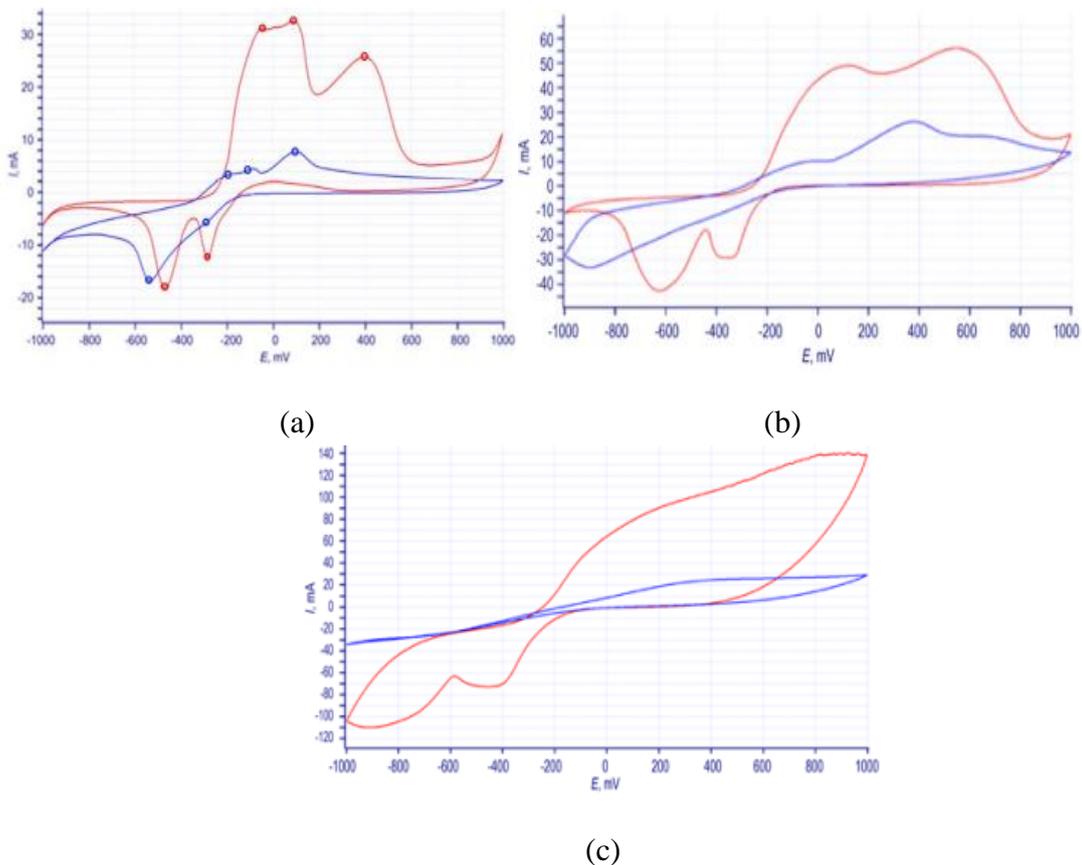
**Figure III.49 :** Voltammogrammes cycliques du cuivre dans la couche d'alcool de l'électrolyte n° 1 à une vitesse de balayage de 1 mV/s (a) et 5 mV/s (b) en l'absence d'un agent oxydant additionnel (vert), en présence de 0,5 ml de de 0,5 ml de peroxyde d'hydrogène (bleu), et en présence de 1,5 ml de peroxyde d'hydrogène (rouge).

Le premier pic, à un potentiel de -200 mV, était associé à la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en surface. En présence de l'oxydant supplémentaire, les premier et troisième pics se sont déplacés vers des potentiels négatifs de près de 100 mV. Le deuxième pic a complètement disparu, ce qui indique l'exclusion d'une des réactions [57].



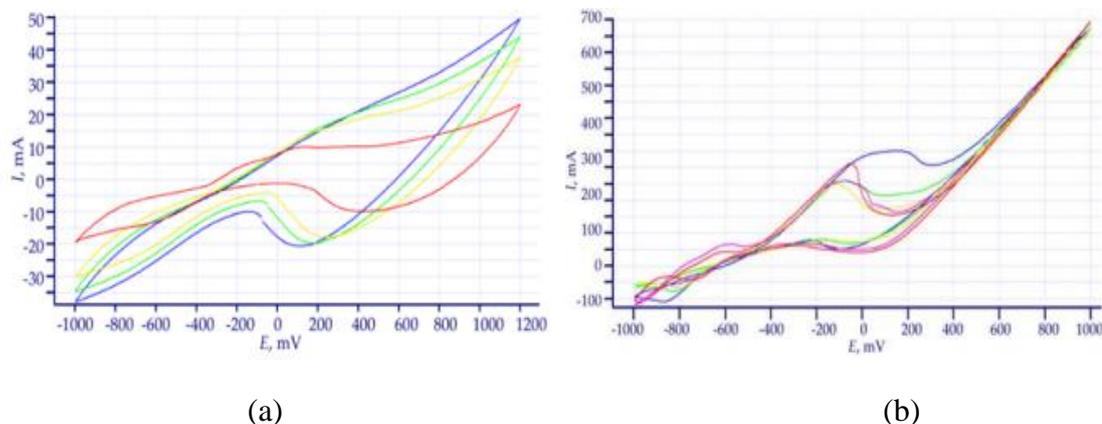
À des valeurs de pH inférieures à 12, la formation de  $\text{CuO}$  se produit à partir de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en contournant  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . En présence de l'agent oxydant supplémentaire dans la solution, notamment du peroxyde d'hydrogène, les courants de dissolution diminuent. La forme du CV de  $\text{Cu}$  dans la couche d'alcool a également changé avec l'augmentation de la vitesse de balayage [57].

Avec une polarisation inverse dans la couche de sel, les CV ont clairement montré deux pics dans la plage de potentiel de -300 mV et -550 mV (Figure III.50 a, ligne rouge). Le pic à -550 mV semblait correspondre à une réduction de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{Cu}$  métallique. Le pic à -300 mV était associé à la réduction de  $\text{Cu}(\text{OH})$  et  $\text{CuO}$ . Avec une nouvelle augmentation de la vitesse de balayage, les pics deviennent moins profonds [57].



**Figure III.50 :** Voltammogrammes cycliques du cuivre dans les couches d'alcool (bleu) et de sel (rouge) de l'électrolyte No.1 à des vitesses de balayage de 1 mV/s (a), 5 mV/s (b) et 25 mV/s (c).

Une couche d'oxyde a été obtenue par polarisation cyclique de Cu dans la couche de sel de l'électrolyte N°2 avec KOH. En présence de CuO sur la surface de Cu, les pics d'oxydation dans la région anodique aux potentiels de -200 mV et 50 mV étaient moins prononcés. Les courants de dissolution étaient presque deux fois plus faibles que ceux du Cu pur à la même vitesse de balayage.



**Figure III.51 :** Voltammogramme cyclique d'une électrode de cuivre avec une couche d'oxyde de cuivre (II) (a) et d'une électrode de cuivre sans couche d'oxyde (b) dans la couche d'alcool de l'électrolyte n° 2 à des vitesses de balayage de 1 mV/s (magenta), 5 mV/s (rouge), 25 mV/s (jaune), 50 mV/s (vert) et 100 mV/s (bleu).

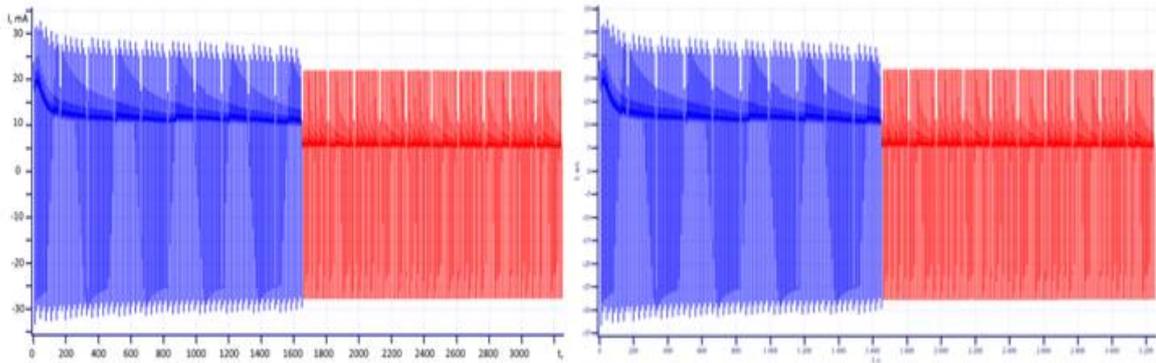
Cela a également été mis en évidence par l'augmentation de la pente des courbes dans la région de polarisation cathodique. Une comparaison des CV de Cu pour l'électrolyte N°1 (Figure III.48 b) et N°2 (Figure III.51 b) a montré que dans le deuxième électrolyte les courants de dissolution étaient 12 à 14 fois plus élevés que dans le premier. Cette découverte peut s'expliquer par l'effet inhibiteur des ions phosphate [57].

Abd El Haleem et Abd El Aal (2006) ont observé deux pics pendant l'oxydation anodique du Cu dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1 M et deux pics pendant le balayage inverse (c'est-à-dire lorsque les particules oxydées étaient réduites). Le premier pic de la courbe de polarisation était associé à la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par réaction (équation 1). Le deuxième pic de la courbe de polarisation était dû à l'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$  ou  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  selon la réaction Équation III.21 ou Équation III.22 :



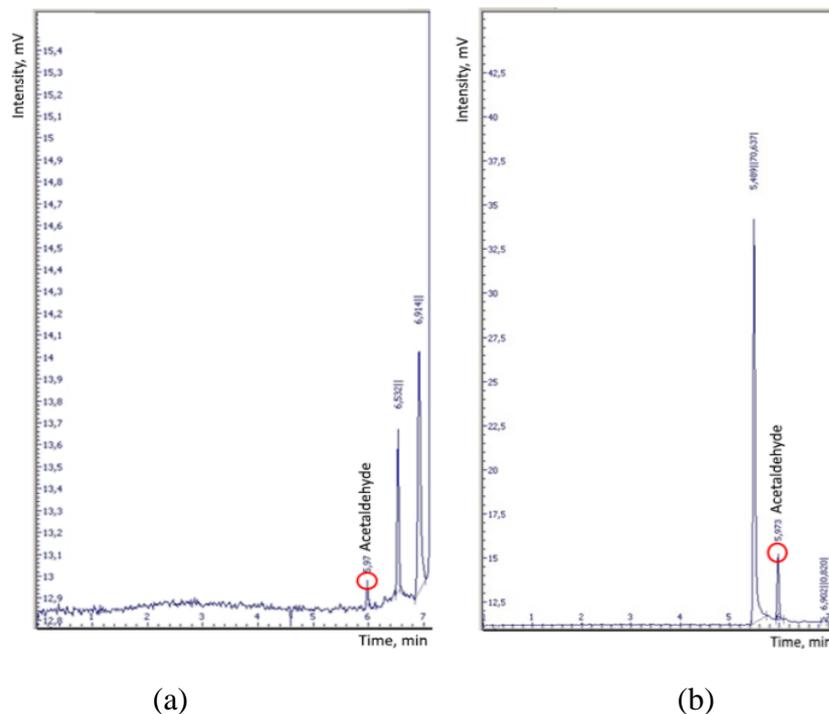
La courbe de réduction cathodique est également caractérisée par la présence de deux pics qui correspondent respectivement à la réduction de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ . On suppose que la formation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$  ne se produit pas à la suite d'une oxydation directe de Cu [57].

La variation du courant lors de la polarisation pulsée de l'électrode Cu dans l'électrolyte N° 1 est représentée sur la figure III.52.



**Figure III.52 :** Variation du courant pendant la polarisation pulsée de l'électrode de cuivre dans l'électrolyte N° 1 au premier cycle (bleu) et au dernier cycle (rouge).

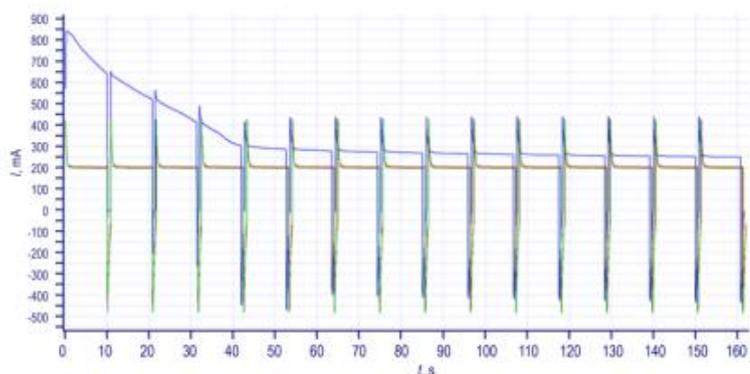
Comme on peut le voir sur la figure III.52, les amplitudes de courant ont diminué avec le temps. Après 2 heures de polarisation pulsée, la couche de sel inférieure de l'électrolyte a acquis une teinte bleue, et des points bleu brillant sont apparus à la surface de l'électrode Cu. L'analyse du chromatogramme du mélange d'alcools après oxydation sur l'électrode Cur dans l'électrolyte N°1 en mode de polarisation pulsée a révélé la présence d'acétaldéhyde comme produit de l'oxydation de l'éthanol (Figure III.53 a) [57].



**Figure III.53 :** Chromatogramme gaz-liquide après 900 impulsions de polarisation de la couche d'alcool de l'électrolyte N° 1 (a) et dilution de la couche d'alcool de l'électrolyte N° 2 par un facteur 5 (b)

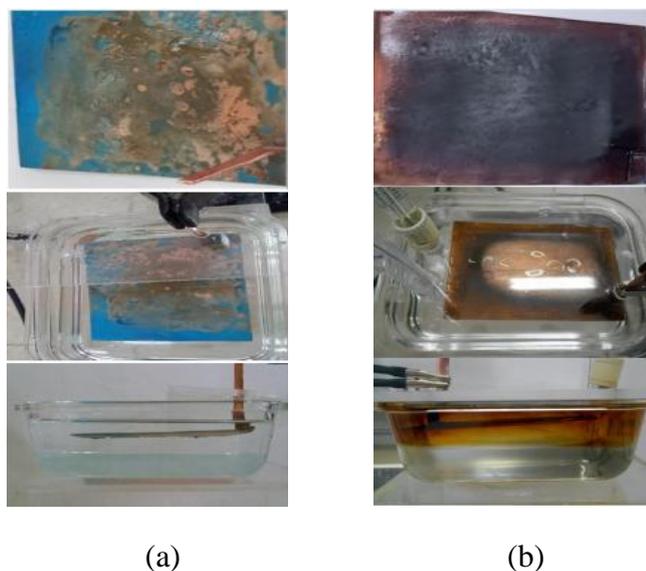
L'oxydation de l'éthanol sur l'électrode Cu dans l'électrolyte N°2 a été réalisée en mode pulsé de manière similaire. La polarisation a été réalisée par commutation pulsée du potentiel de l'électrode Cu de -400 mV (temps de maintien de 1 s) à +400 mV (temps de

maintien de 10 s). Comme le montre la figure III.54, les courants de dissolution dans la région anodique ont diminué de près de la moitié avec le temps [57].



**Figure III.54 :** Variation du courant pendant la polarisation pulsée de l'électrode de cuivre dans l'électrolyte N° 2 au premier (bleu) et au dernier cycle (vert).

En raison de la viscosité élevée de l'électrolyte N°2, tous les échantillons ont été dilués avec de l'eau d'un facteur 5 avant d'être placés dans la colonne chromatographique. La présence de produits d'oxydation de l'éthanol sous forme d'acétaldéhyde indique une voie C2 d'oxydation des alcools dans les systèmes étudiés. L'apparence des composés de surface sur les électrodes de Cu dans les électrolytes considérés diffère [57], comme le montre la figure III.55.



**Figure III.55 :** L'apparition des composés de surface sur les électrodes et les cellules de cuivre après polarisation pulsée dans la couche d'alcool de l'électrolyte N° 1 (a) et de l'électrolyte N° 2 (b)

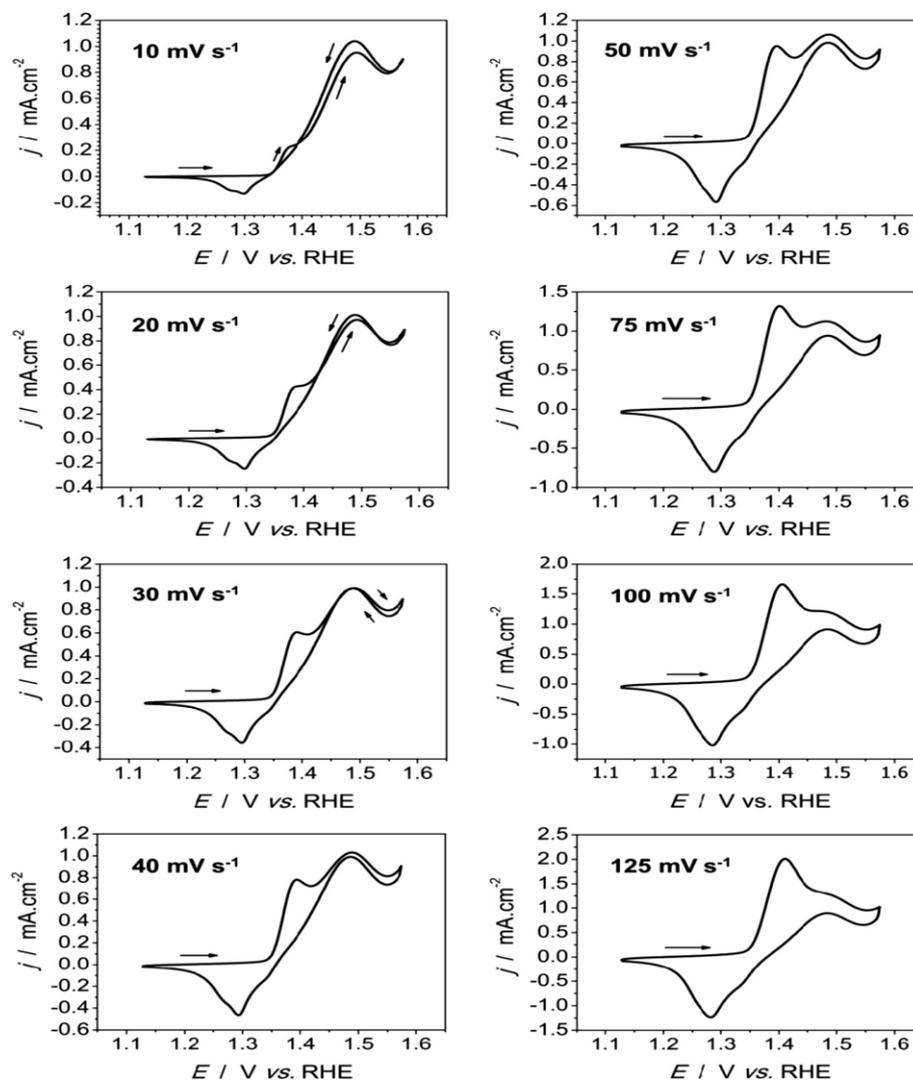
La possibilité d'utiliser Cu comme catalyseur pour l'oxydation de l'éthanol dans les systèmes biphasiques proposés a été prouvée. Pour augmenter encore l'activité catalytique du Cu et renforcer son attrait commercial, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser sa composition et sa structure. Électrodes bimétalliques et multimétalliques à base de cuivre, y compris les électrodes nanostructurées [57].

### III.8.2. Influence de la température et mécanisme de réaction 'électrooxydation de l'éthanol à l'aide d'une électrode en nickel polycristallin en milieu alcalin

Les résultats des travaux de A.F.B. Barbosa et al sont les suivants :

#### III.8.2.1. Effet de la vitesse de balayage sur le profil de voltamétrie cyclique pour l'oxydation d'éthanol à 15 °C

L'effet de la vitesse de balayage potentielle ( $v$ ) sur les pics d'oxydation de l'éthanol  $A_2$  et  $A_3$ , ainsi que sur les caractéristiques de formation et de réduction de la réduction de  $\beta$ -NiOOH, a été étudié à une température de 15°C. La figure III.56 montre huit profils CV acquis à différentes valeurs de  $v$  ( $v = 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100$  et  $125 \text{ mV s}^{-1}$ ) pour l'électrode de nickel polycristallin dans une solution de  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH avec  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  d'éthanol. Les courbes révèlent qu'une augmentation de  $v$  favorise une augmentation dans les valeurs de  $j_{\text{peak}}$  concernant la formation [57].



**Figure III.56 :** Profils CV pour une électrode de nickel polycristallin recueillis dans une solution  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH en présence de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  éthanol à plusieurs vitesses de balayage et à une température de 15°C.

### III.9. Effet de la rotation de l'électrode

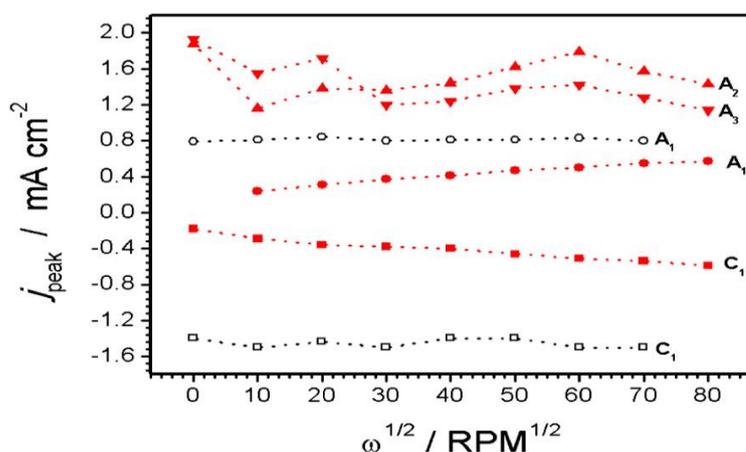
#### III.9.1. Influence de la température et mécanisme de réaction d'électrooxydation de l'éthanol à l'aide d'une électrode en nickel polycristallin en milieu alcalin

Les résultats des travaux de A.F.B. Barbosa et al sont les suivants :

##### III.9.1.1. Effet de la rotation de l'électrode sur le profil de voltampérométrie cyclique pour l'oxydation de l'éthanol à 15 °C

Les résultats des travaux de sont les suivants :

Une électrode à disque rotatif (RDE) a été utilisée pour étudier les effets de la diffusion sur le processus d'oxydation de l'éthanol à basse température (15°C) En l'absence d'éthanol, il n'y a pas d'effet de diffusion sur le système de formation et de réduction  $\beta$ -NiOOH . À des températures plus élevées (25 °C), le courant de crête pour C1 diminue lorsque de l'éthanol est ajouté au système [57].



**Figure III.57 :** Valeurs de densité de courant de pointe ( $j_{\text{peak}}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ( $\omega^{1/2}$ ) pour les pics d'oxydation de l'éthanol ( $A_2$ ,  $A_3$ ), les pics de formation et de réduction du NiOOH ( $A_1$ ,  $C_1$ ) dans 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH (noir) et 1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOH avec 0,5 mol L<sup>-1</sup> d'éthanol (rouge).

Un mécanisme pour la réaction d'oxydation de l'éthanol dans des conditions alcalines qui s'applique au régime de température étudié est présenté dans la figure III.58. Bien que l'analyse spectroscopique FTIR in situ présentée ici n'ait pas détecté la présence d'acétaldéhyde, l'acétaldéhyde est inclus dans le mécanisme. Ceci est probablement dû au fait que la vitesse d'oxydation de l'acétaldéhyde est plus rapide que celle de l'éthanol au niveau des électrodes en nickel [57].

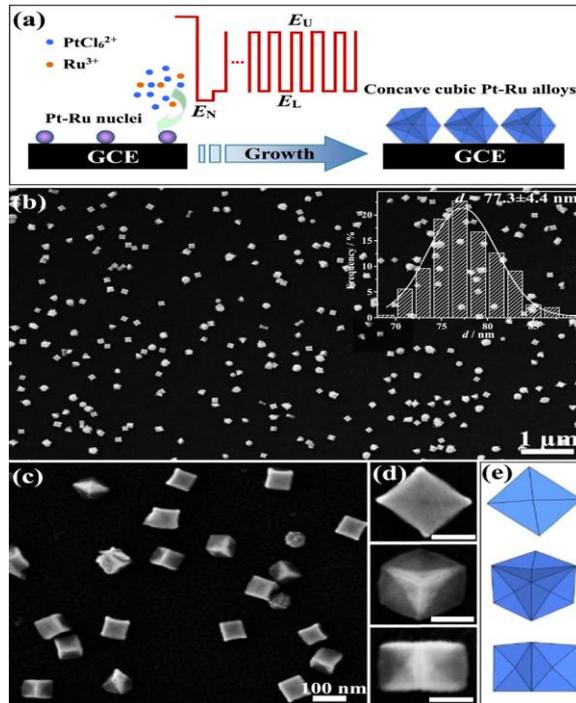
### III.10. Effet de la structure d'électrode

#### III.10.1. Nanocubes concaves en alliage Pt-Ru à facettes à indice élevé améliorant l'électrooxydation de l'éthanol et du CO

Les résultats des travaux de Lu Wei a, y et al sont les suivants :

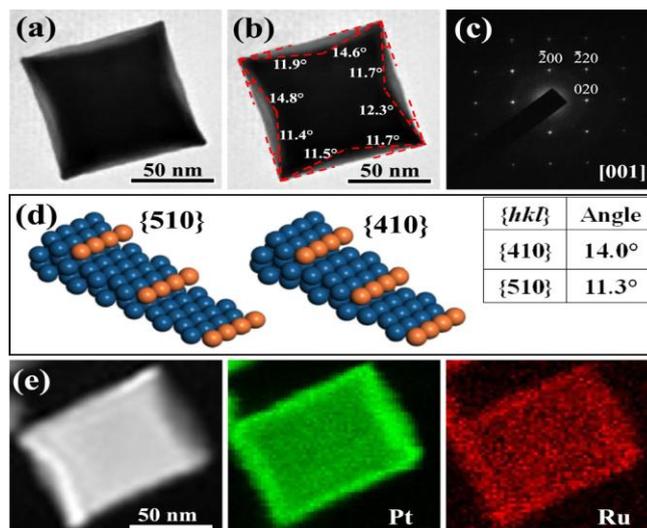
### III.10.1.1. Synthèse et caractérisation de nanocubes concaves en alliage Pt-Ru

La technique de potentiel électrochimique à onde carrée est une méthode alternative pour la synthèse à forme contrôlée de NC métalliques et d'alliages avec des HIF. La structure de surface des NC est manipulée en ajustant systématiquement la limite supérieure du potentiel ( $E_U$ ) et la limite inférieure du potentiel ( $E_L$ ). Les alliages Pt-Ru tels que synthétisés ont été systématiquement caractérisés par MEB [58].



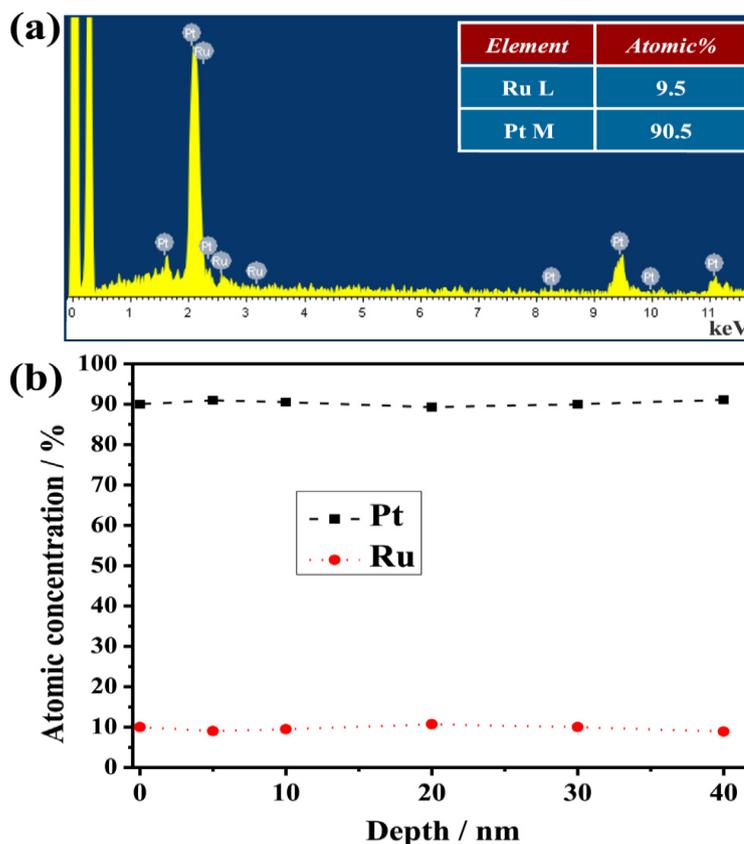
**Figure III.58 :** (a) Illustration schématique de la méthode d'électrodéposition programmée pour la préparation d'alliages Pt-Ru cubiques concaves. (b) Images MEB à faible grossissement d'alliages Pt-Ru cubiques concaves, (c, d) Images MEB à fort grossissement et (e) modèles d'alliages Pt-Ru cubiques concaves.

Il est bien connu que la surface des cubes concaves est généralement constituée de facettes à haut indice. Pour identifier l'indice de Miller de surface, les alliages Pt-Ru tels que synthétisés ont été soigneusement caractérisés par microscopie électronique à transmission (TEM). Les angles entre les facettes du cube concave projeté et les facettes  $\{100\}$  d'un cube idéal ont été mesurés [58].



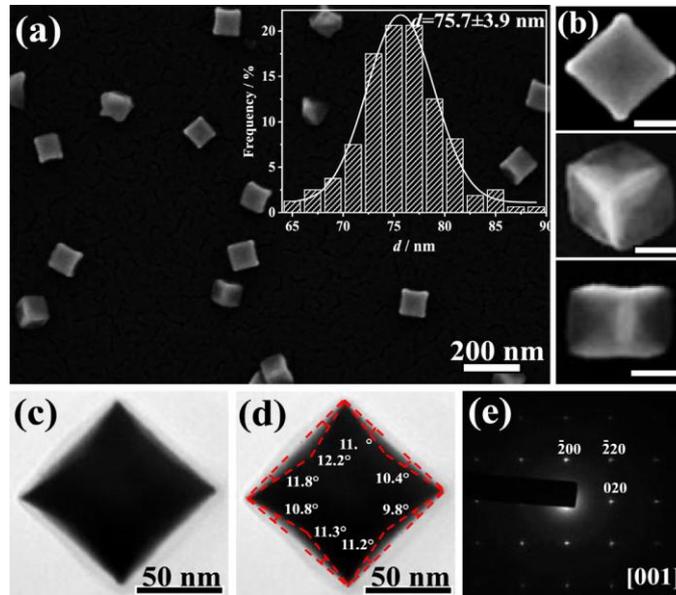
**Figure III.59 :** (a, b) image TEM et (c) motif SAED d'une CN unique cubique concave en alliage Pt-Ru projetée depuis la direction [001]. (d) Modèles atomiques des plans {410} et {510}. (e) Images HAADF-STEM et cartographie élémentaire.

La composition des alliages Pt-Ru a été analysée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Le rapport atomique de Pt/Ru calculé à partir de l'EDX est de 90.5/9.5, comme le montre la figure III.61.



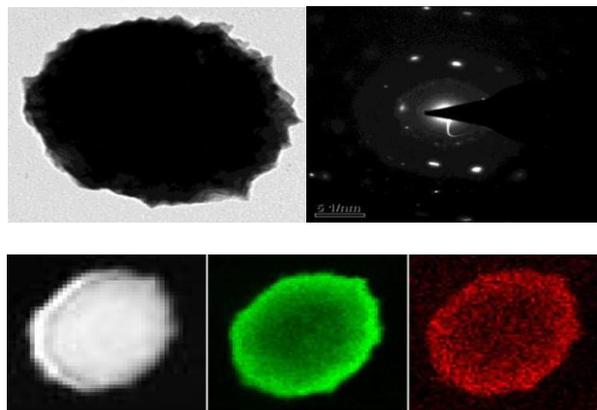
**Figure III.60 :** (a) image EDX et (b) profil de profondeur AES des alliages Pt-Ru cubiques concaves.

Le résultat du profil de profondeur AES démontre également que le rapport atomique Pt/Ru dans la nanoparticule entière est de 90/10. Il convient de noter que la teneur en Ru des alliages Pt-Ru tels que synthétisés est supérieure à celle de la solution précurseur ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{RuCl}_3 = 95/5$ ), ce qui suggère que le Ru se dépose facilement dans le réseau cristallin [58].



**Figure III.61 :** (a) Image MEB à faible grossissement de NCs de Pt cubiques concaves. L'encart montre l'histogramme de taille. (b) Images MEB à fort grossissement vues depuis différentes directions. La barre d'échelle de l'encart est de 50 nm. (c, d) Images HRTEM et (e) schéma SAED d'un seul NC de Pt cubique concave projeté depuis la direction [001].

Les facettes des NC Pt cubiques concaves sont principalement des facettes à haut indice {510}. Le changement de forme est probablement lié à l'augmentation de la proportion de Ru dans les alliages NC. Les nanocubes concaves parfaits ont été obtenus uniquement à  $E_L$  de -1,25 V [58].

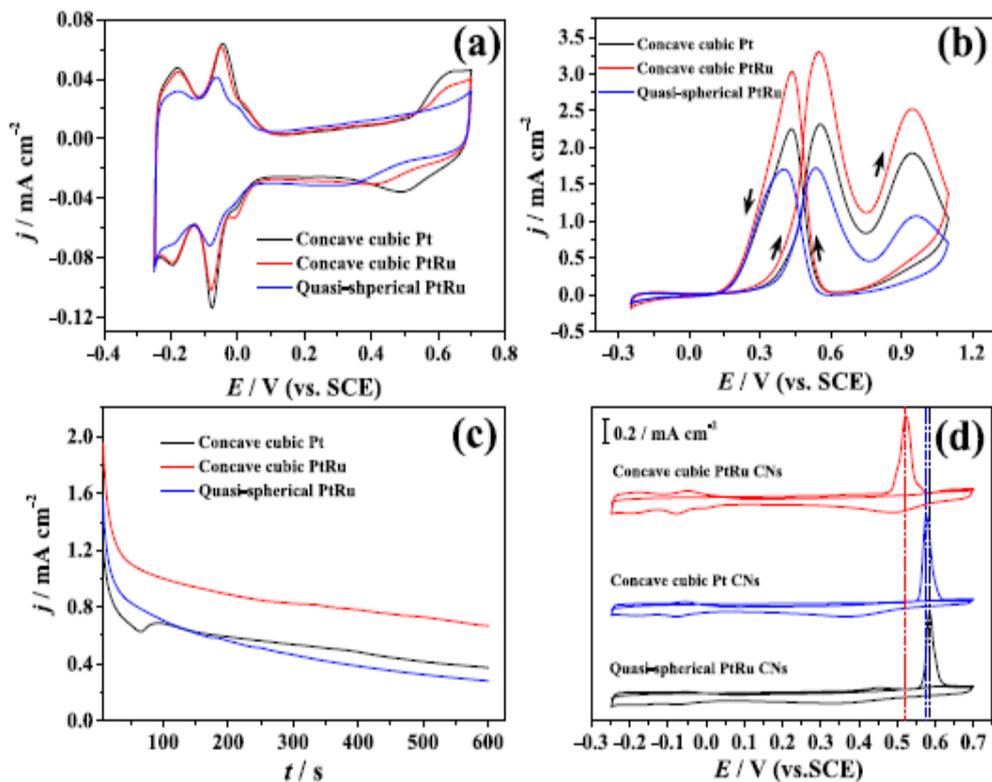


**Figure III.62 :** (a) Image MEB d'alliages Pt-Ru quasi-sphériques. Les encarts montrent l'histogramme de taille et l'image MEB à fort grossissement, la barre d'échelle de l'encart est de 50 nm. (b) Image TEM, (c) schéma SAED, (d) HAADF-STEM et images de cartographie élémentaire d'un alliage Pt-Ru NC quasi-sphérique.

Ces résultats indiquent que la formation de NCs Pt-Ru cubiques concaves avec des HIFs est contrôlée par l'interaction dynamique entre la croissance à  $E_L$  et l'adsorption en surface des espèces d'urée à  $E_U$  [58].

### III.10.1.2. Activités sur l'éthanol et le CO de nanocubes concaves en alliage Pt-Ru

La voltamétrie électrochimique est une méthode puissante pour sonder les structures de surface des CN de métaux précieux et d'alliages. Pour évaluer les performances électrocatalytiques des NC concaves cubiques en alliage Pt-Ru telles que synthétisées avec des facettes  $\{hk0\}$  à indice élevé, l'oxydation de l'éthanol a été choisie comme réaction de sonde [58].

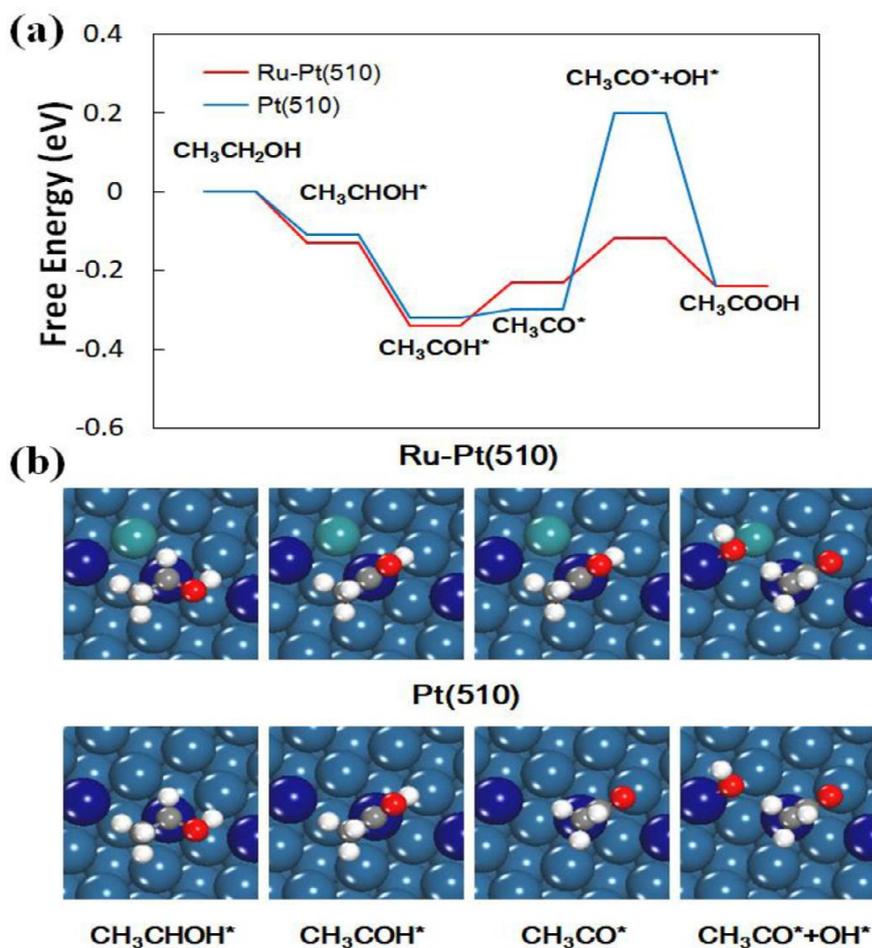


**Figure III.63 :** Voltampérogrammes cycliques ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) sur du Pt-Ru cubique concave, du Pt cubique concave et du Pt-Ru quasi-sphérique dans (a) des solutions 0.1 M de HClO<sub>4</sub> et (b) 0.1 M de l'éthanol + 0.1 M HClO<sub>4</sub>, (c) courbes chronoampérométriques mesurées à 0.45 V (vs. SCE). (d) Voltampérométrie par stripping du CO de Pt-Ru cubique concave.

Afin de déterminer la tolérance au CO, des voltammogrammes de décapage de CO<sub>ad</sub> ont été réalisés sur l'alliage Pt-Ru et les nanocubes de Pt monométalliques concaves. Comme le montre la figure III.64 (d), le potentiel de démarrage de l'électrooxydation du CO et des NC cubiques concaves de l'alliage Pt-Ru est de 0,47 V. Ceci est bien inférieur à celui des nanocubes de Pt concaves (0,55 V) et du Pt quasi sphérique alliages Ru (0,56 V) Ces résultats démontrent que l'introduction de Ru sur les plans décalés Pt (hk 0) favorisent significativement l'oxydation du CO [58].

### III.10.1.3. Études de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Pour révéler le rôle de Ru sur la surface de Pt étagée, des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués pour étudier les mécanismes EOR sur la surface de Pt(510) modifiée par Ru. Tout d'abord, nous avons identifié que l'atome de Ru préfère rester sur le site de la terrasse plutôt que sur le site de la marche ( $\Delta E = -0,29$  eV) [58].

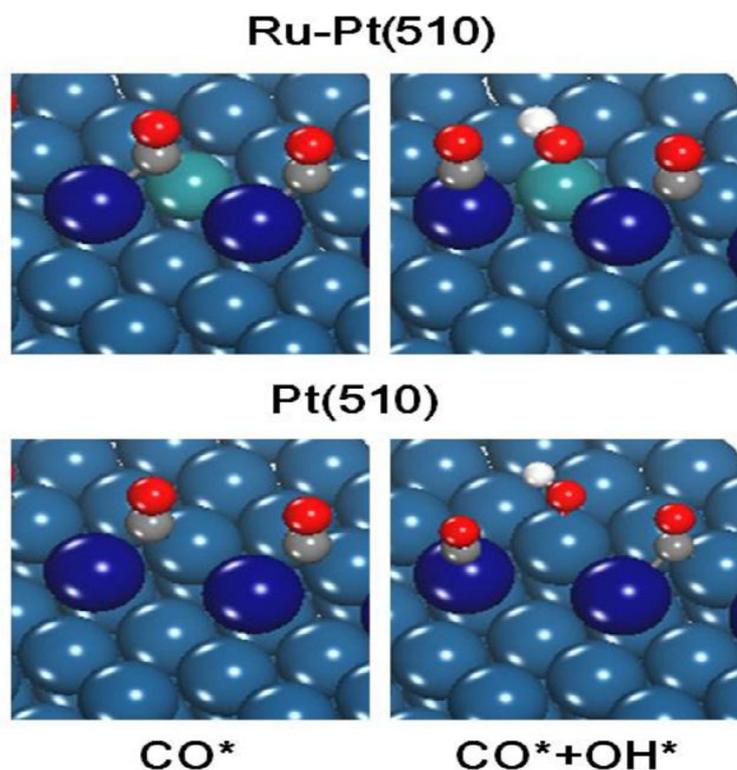


**Figure III.64 :** (a) Profils d'énergie libre pour les réactions d'électro-oxydation de l'éthanol sur les surfaces de Pt(510) et de Pt(510) modifié au Ru respectivement, dans les conditions standard des électrodes d'hydrogène. (b) Structures optimisées des intermédiaires pour les réactions d'électro-oxydation de l'éthanol sur les surfaces de Pt(510) et de Pt(510) modifié au Ru respectivement. Bleu : Pt ; bleu foncé : étape Pt ; vert : Ru ; rouge : O ; gris : C ; blanc : H.

**Tableau III.9 :** Energies de réaction libres de Gibbs calculées (unité en eV) des étapes élémentaires des réactions d'électrooxydation de l'éthanol sur les surfaces de Pt(510) et de Pt(510) modifié par Ru.

Reactions	Pt(510)	Ru-Pt(510)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-0.11	-0.13
$\text{CH}_3\text{CHOH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{COH}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-0.21	-0.21
$\text{CH}_3\text{COH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0.02	0.11
$\text{CH}_3\text{CO}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^* + \text{OH}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0.50	0.11
$\text{CH}_3\text{CO}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	-0.44	-0.12

La formation d'OH\* à partir de la dissociation de l'eau à la surface est apparemment l'étape déterminante de la vitesse. Avec des potentiels d'électrode croissants jusqu'à 0,58 V (par rapport à SHE), OH commence à se former sur le site Ru. Cependant, OH commence à se former jusqu'à 0,93 V (vs. SHE) (Figure III.66) [58].



**Figure III.65 :** Structures optimisées pour la surface couverte de CO\* et l'adsorption de OH\* sur les surfaces Pt(510) et Pt(510) modifié par Ru respectivement. Bleu : Pt ; bleu foncé : step Pt ; vert : Ru ; rouge : O ; gris : C ; blanc : H.

## CONCLUSION

Ce travail de recherche a été principalement axé sur une recherche bibliographique concerne l'élaboration et l'étude électrochimique des différents types des catalyseurs et leurs caractérisations physique, électrochimique et spectroélectrochimique. Ces catalyseurs ont été utilisés pour la réaction d'électrooxydation de l'éthanol. Ainsi, au cours de ce travail, les recherches réalisés montrent que la réaction d'électrooxydation de l'éthanol a été influencée par plusieurs paramètres, tels que ; l'effet de la composition du catalyseur et de son milieu réactionnel, l'effet pH, l'effet de la composition de l'électrolyte, l'effet de la température, l'effet de voltage, l'effet de concentration, effet du support, effet de la vitesse de balayage et l'effet de la structure d'électrode.

La conversion électrochimique de l'éthanol sur les différents catalyseurs montre la formation d'acétaldéhyde et d'acide acétique. Des mécanismes réactionnels pouvant avoir lieux sur les catalyseurs étudiées ont été proposées pour expliquer la formation majoritaire de ces deux produits : l'acétaldéhyde et l'acide acétique.

A partir des différents articles que nous avons consultés, nous pouvons tirer plusieurs conclusions :

- Les densités de courants appliqués au cours de l'EOR sur des catalyseurs supportés par du carbone dans les solutions alcalines sont beaucoup plus élevés que dans les solutions acides et les potentiels d'amorçage de l'EOR dans les solutions alcalines sont moins positifs que dans les solutions acides, ce qu'indique que la cinétique de l'EOR est améliorée dans les solutions alcalines.
- Le pH a un effet sur la stabilité et la réactivité des différents intermédiaires produit dans l'EOR.
- L'augmentation de la diffusion par la rotation de l'électrode n'a pas d'effet significatif sur l'oxydation de l'éthanol à basse température.
- La vitesse de balayage du potentiel a une influence considérable sur les caractéristiques de la voltampérométrie cyclique associées aux processus de formation et de la réduction du  $\beta$ -NiOOH.
- L'étude de l'effet de la vitesse de balayage montre que la réaction d'oxydation de l'éthanol est contrôlée par adsorption.
- Les profils de voltampérométrie cyclique démontrent que la réaction d'oxydation de l'éthanol continue même à une température de 15 °C.

- L'analyse des spectres FTIR in situ confirme que l'alcool (éthanol) a été converti de manière sélective en acide carboxylique correspondant (acide acétique) qui se présente finalement sous forme d'acétate selon le pH du système.
- L'acétaldéhyde n'a pas été détecté à des concentrations d'éthanol inférieures à 0,1 M, mais pour une concentration plus élevée d'éthanol, sa production est favorisée.
- FTIR in situ s'avère être une méthode efficace pour étudier les mécanismes complexes impliquant des mécanismes parallèles.
- L'activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol dépend fortement de la composition et de la morphologie des catalyseurs.
- Les données FTIR in situ révèlent que la distribution des produits est affectée par cette reconstruction. Dans tous les catalyseurs, on observe une augmentation de la production de CO<sub>2</sub> à partir de la rupture de la liaison C–C de l'éthanol.
- Les alliages Pt-Ru présentent une excellente activité dans l'électrooxydation de l'éthanol et une résistance au CO. La présence de Ru à la surface du Pt (510) favorise efficacement l'adsorption des espèces oxygénées. Cette étude est importante pour le développement de la synthèse contrôlée par la forme et la composition d'alliages à base de Pt.

Les résultats de ce travail permettent aux chercheurs de sélectionner les bonnes conditions opératoires en terme d'électrocatalyseur, la nature et la composition d'électrolyte ainsi que les paramètres électrochimiques pour la bonne sélectivité, donc d'approcher les résultats désirés.

## Références bibliographiques

- [1] M. Mohamed Lyamine CHELAGHMIA « Elaboration et caractérisation d'électrocatalyseurs pour l'oxydation anodique des alcools » Université 8 Mai 1945 Guelma, 2013.
- [2] BECHOU Razika, SEDDI Khadidja « Déshydrogénation de l'éthanol par des métaux mixtes » Université Saad Dahleb Blida, 2017.
- [3] BOUNOUD Zakaria, BAALI CHERIF Rania « Conversion électrochimique du glycérol par des électrodes modifiées » Université Saad Dahleb Blida, 2021.
- [4] BELGHADOUCHE Abderahmane « Electro oxydation du glycérol » Université Saad Dahleb Blida, 2018.
- [5] Roach J « 9000 Year Old Beer Re Created From Chinese Recipe » National Geographic News, 2007.
- [6] Al-Hassan, Ahmad Y «Alcohol and the Distillation of Wine in Arabic Sources from the 8th Century » Studies in al-Kimya, 2009.
- [7] Haw SG «Wine, women and poison » Marco Polo in China, 2006.
- [8] Habib, Irfan « Economic History of Medieval India » Pearson Education India, 2011.
- [9] Lowitz T « Anzeige eines, zur vollkommen Entwässerung des Weingeistes nothwendig zu beobachtenden » Handgriffs (German), 1796.
- [10] Couper AS « On a new chemical theory » Philosophical Magazine, 2007.
- [11] Faraday M « On new compounds of carbon and hydrogen, and on certain other products obtained during the decomposition of oil by heat » Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1825.
- [12] Hennell H «On the mutual action of sulphuric acid and alcohol, with observations on the composition and properties of the resulting compound » Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1826.
- [13] Sérullas G et al « De l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, et des produits qui en résultent » Annales de Chimie et de Physique, 1828.
- [14] Marcellin Berthelot « Sur la formation de l'alcool au moyen du bicarbure d'hydrogène » France, 1855.
- [15] Siegel R « Ethanol, Once Bypassed, Now Surging Ahead » NPR, 2007.
- [16] DiPardo J « Outlook for Biomass Ethanol Production and Demand » United States Department of Energy, 2015.

- [17] Myers RL « The 100 most important chemical compounds » Westport, 2007.
- [18] HASSAIN Chérifa « Contribution à l'étude des catalyseurs  $VO_x/ZrO_2$  Application à la conversion de l'éthanol en acétaldéhyde » Université Saad Dahleb Blida, 2020.
- [19] KACIMI Mohamed Mehdi « Analyse du secteur de l'éthanol selon les principes du développement durable » Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 2008.
- [20] CHAA Farouk « Production du bioéthanol. Analyse et modélisation par la loi de Michaelis-Menten » Université Abdelhamid Ibn Badis Mostghanem, 2019.
- [21] J. E. Logsdon et al « Ethanol » Encyclopedia of Chemical Technology, 2004.
- [22] G. McDonnell, A. D. Russell « Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance » Clin. Microbiol, 1999.
- [23] D. G. Barceloux, G. R. Bond et al « American Academy of Clinical Toxicology Practice Guidelines on the Treatment of Methanol Poisoning ».
- [24] BOUSSANDEL Sara « Etude comparative de l'électro oxydation de l'éthanol et de l'éthylène glycol sur une électrode modifiée » Mohamed Seddik Ben Yahia Jijel, 2020.
- [25] BAKHALED Nassima « Elaboration de matériaux d'électrode à base de pâte de carbone modifiée par des complexes de métaux de transition- Application à l'électrocatalyse » Université Kasdi Merbah Ouargla, 2020.
- [26] ABDYOU Imene « Développement et comparaison de techniques analytiques pour le dosage de polluantes et de micropolluants dans l'eau » Université Hadj Lakhdar Batna, 2020.
- [27] Josee-Anne Cote « Etude de l'oxydation de l'éthanol en milieu alcalin sur des catalyseurs de Ru-Ni » Université de Sherbrooke, Quebec, Canada, 2008.
- [28] Marie-Lise Tremblay « Caractérisation de l'activité intrinsèque de catalyseurs à base de platine pour l'électrooxydation de l'éthanol à l'aide des microélectrodes à cavité et de la spectroscopie d'impédance électrochimique » Université du Québec, 2011.
- [29] TANAKA, S et al « Preparation and evaluation of a multi-component catalyst by using a co-sputtering system for anodic oxidation of ethanol » Journal of Power Sources, 2005.
- [30] LEMOS, S. G et al « Electrocatalysis of methanol, ethanol and formic acid using a Ru/Pt metallic bilayer » Journal of Power Sources, 2007.
- [31] WANG, H et al « Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, Pt-Ru and Pt-Sn catalysts : A quantitative DEMS study » Journal of Power Sources, 2006.
- [32] ANGELUCCI, C. A et al « Preparation of platinum-ruthenium alloys supported on carbon by a sonochemical method » Electrochimica Acta, 2007.

- [33] BOMMERSBACH, P et al « Ethanol Electrooxidation on Pt-Sn Catalysts Deposited by Pulsed Laser Ablation » ECS Transactions, 2008.
- [34] LAMY, C et al « Recent progress in the direct ethanol fuel cell : development of new platinum-tin electrocatalysts » Electrochimica Acta, 2004.
- [35] WANG, Q et al « Adsorption and oxidation of ethanol on colloid-based Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts : In situ FTIR spectroscopy and on-line DEMS studies » Physical Chemistry Chemical Physics, 2007.
- [36] LI, L et al « Pt<sub>x</sub>Sn/C electrocatalysts synthesized by improved microemulsion method and their catalytic activity for ethanol oxidation » Journal of Power Sources, 2011.
- [37] VIGIER, F et al « Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell » Journal of Applied Electrochemistry, 2004.
- [38] DOS ANJOS, D et al « Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt–Mo bimetallic electrodes in acid medium » Journal of Applied Electrochemistry, 2006.
- [39] TANAKA, S et al « Preparation and evaluation of a multi-component catalyst by using a co-sputtering system for anodic oxidation of ethanol » Journal of Power Sources, 2005.
- [40] LIMA, F. H. B. et E. R. GONZALEZ « Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles » Electrochimica Acta, 2008.
- [41] OLIVEIRA NETO, A et al « Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method » Journal of the European Ceramic Society, 2003.
- [42] NETO, A. O et al « Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process » Journal of Power Sources, 2007.
- [43] SIÑ, G., et al « Microemulsion synthesized Pt/Ru/Sn nanoparticles on BDD for alcohol electro-oxidation », Journal of the Electrochemical Society, 2007
- [44] BAGCHI, J. et S. K. BHATTACHARYA « The effect of composition of Ni supported Pt-Ru binary anode catalysts on ethanol oxidation for fuel cells », Journal of Power Sources, 2007.
- [45] BAI, Y., et al « Electrochemical characterization of Pt-CeO<sub>2</sub>/C and Pt-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/C catalysts for ethanol electro-oxidation », Applied Catalysis B : Environmental, 2007.
- [46] SONG, H., et al « Ethanol electro-oxidation on catalysts with TiO<sub>2</sub> coated carbon nanotubes as support », Electrochemistry Communications, 2007.

[47] SUFFREDINI, H. B et al « Electro-oxidation of methanol and ethanol using a Pt-RuO<sub>2</sub>/C composite prepared by the sol-gel technique and supported on boron-doped diamond », *Journal of Power Sources*, 2006.

[48] Ashley M. Topper BS « Oxydation Électrochimique de l'éthanol dans les liquides ioniques et ses utilisations possible dans les piles à combustible » Université d'État de Wright, 2006.

[49] G.A. Camara, T. Iwasita « Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration » *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005.

[50] Richard G et al « Ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pt-Sn/C catalysts in alkaline and acid solutions » *International journal of hydrogen energy*, 2010.

[51] Stanley C.S. Lai et al « Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction » *Journal of Catalysis Today*, 2010.

[52] A.F.B. Barbosa et al « Ethanol electro-oxidation reaction using a polycrystalline nickel electrode in alkaline media: Temperature influence and reaction mechanism » *Journal of Electro analytical Chemistry*, 2015.

[53] Olmedo Guillén-Villafuerte et al « New insights on the electrochemical oxidation of ethanol on carbon-supported Pt electrode by a novel electrochemical mass spectrometry configuration » *Journal of Electrochemistry Communications*, 2016.

[54] Jonathan Flórez-Montaña et al « Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up » *Journal of Electrochimica Acta*, 2016.

[55] Elen Leal da Silva et al « Influence of the support on Pt-Sn electrocatalysts behavior: Ethanol electro-oxidation performance and in-situ ATR-FTIRS studies » *Journal of applied Catalysis B: Environmental*, 2016.

[56] C.V.S. Almeida et al « Evidence of surface restructuring on Pt-Rh/C and Pt-Rh-Ni/C nanoparticles applied to ethanol electrooxidation reaction » *Journal of Electrochimica Acta*, 2020.

[57] Klara Tarantseva et al « Chemical Resistance and Catalytic Activity of Copper in the Process of Electrooxidation of Ethanol in Strong Alkaline Media » *International Journal of Technology*, 2021.

[58] Lu Wei et al « High-index faceted Pt-Ru alloy concave nanocubes with enhancing ethanol and CO electro-oxidation » *Electrochimica Acta*, 2021.