

**ÉLECTROCATALYSE DE LA RÉDUCTION DU DIOXYDE  
DE CARBONE PAR UNE MONOCOUCHE DE CUIVRE  
SUR UN SUBSTRAT DE PALLADIUM**

par

Maxime Leclerc

Mémoire présenté au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de Maître en Sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Mai 2020  
Sherbrooke, Canada

Le 26 mai 2020

*le jury a accepté le mémoire de monsieur Maxime Leclerc  
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeure Gessie Brisard  
Directrice de recherche  
Département de chimie

Professeur Andrzej Lasia  
Examineur interne  
Département de chimie

Professeur Patrick Ayotte  
Examineur interne et président rapporteur  
Département de chimie

## SOMMAIRE

La conversion du CO<sub>2</sub> en produit à valeur ajoutée est une avenue technologique apportant des solutions concrètes à divers problèmes contemporains tels que la dépendance aux combustibles fossiles, l'émission du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, puis l'entreposage de l'énergie de source renouvelable. La conversion du CO<sub>2</sub> par voie électrochimique est largement étudiée dans la perspective d'applications à grande échelle en raison des conditions douces de température et pression qu'elle nécessite, en plus de la possibilité d'orienter la sélectivité de la réaction vers les hydrocarbures et alcools simples.

Ce projet de recherche s'intéresse aux phénomènes associés à la conversion du CO<sub>2</sub> par réduction sur les surfaces métalliques servant d'électrocatalyseurs. La combinaison de métaux à ces surfaces est une stratégie commune utilisée pour optimiser leur performance catalytique et orienter la sélectivité de la réaction vers différents produits. L'objectif de ce projet est d'étudier les phénomènes microscopiques de réduction du CO<sub>2</sub> sur un matériau bimétallique modèle pour être en mesure de comprendre l'influence du caractère bimétallique de cette surface sur les dynamiques moléculaires qui s'y produisent durant la catalyse. Ce type de compréhension, peu répandue dans la littérature pour l'instant, permettra de contribuer à faciliter la conception intelligente des catalyseurs de type bimétallique dans le futur.

La surface modèle choisie dans le cadre de ce projet est une monocouche de Cu sur un substrat de Pd. Ce choix est motivé par la diversité et la complémentarité des phénomènes catalytiques promus par ces deux surfaces; le Cu étant efficace pour la réduction du CO<sub>2</sub> vers les alcools et les hydrocarbures, puis le Pd étant efficace pour la réduction de H<sup>+</sup> et la sorption de H neutre à sa surface et dans sa structure cristalline. La combinaison du Cu et du Pd est d'intérêt pour vérifier comment les fonctions catalytiques de chacun des métaux sont influencées par leur combinaison et, de manière particulière, si ces fonctions peuvent interagir pour générer un comportement bifonctionnel ou synergique. Le comportement bifonctionnel visé pour le catalyseur bimétallique modèle est la coopération entre la fonction de réduction du CO<sub>2</sub> du Cu et l'environnement chimique riche en H atomique

promu par le Pd, qui favoriseraient ensemble l'hydrogénation accrue des produits de réduction du CO<sub>2</sub>.

La première partie du projet comprend la fabrication et l'étude sommaire de la surface catalytique modèle par une variété de techniques et d'expériences électrochimiques. Le phénomène de déposition sous-Nernstienne du Cu sur le Pd a premièrement été exploré électrochimiquement pour le différencier de la déposition en masse du Cu et pour développer une méthodologie de fabrication de la monocouche de Cu sur le substrat de Pd. Cette monocouche étant sensible à l'oxydation, deux méthodes de transfert du catalyseur bimétallique depuis la solution de préparation vers d'autres environnements ont été développées. La première méthode, qui comprend une dilution de la solution de fabrication de la monocouche et un contrôle serré du potentiel appliqué à l'électrode, permet de transférer le catalyseur vers les solutions aqueuses nécessaires à sa caractérisation électrochimique. La seconde méthode, qui correspond plutôt à une technique de compensation de la charge de Cu oxydé, a été développée pour assurer le transfert du catalyseur vers l'environnement gazeux nécessaire à sa caractérisation spectroscopique.

Conduite par une série de balayages cathodiques, de voltampérométries cycliques et d'électrolyses, la caractérisation électrochimique a démontré que la fonction de réduction et d'absorption de H dans la structure du Pd est conservée dans le matériau bimétallique. La conservation de la fonction de réduction du CO<sub>2</sub> au Cu de la monocouche de Cu, ainsi que le comportement général du matériau bimétallique pour la réduction de cette molécule, n'ont pas pu être étudiés efficacement en raison de la réaction rapide de réduction de l'eau qui se produit dans les mêmes conditions que la réaction de réduction du CO<sub>2</sub>. Le développement de méthodes analytiques suffisamment sensibles pour mesurer les produits de réaction tels que la spectrométrie de masse différentielle électrochimique serait nécessaire pour une évaluation plus efficace des capacités de réduction du CO<sub>2</sub> des catalyseurs d'intérêt.

La seconde partie du projet comprend l'étude du catalyseur bimétallique modèle et des métaux purs qui le composent par spectroscopie photoélectronique X à pression ambiante. Plusieurs catalyseurs bimétalliques modèles composés de la monocouche partielle ou

complète de Cu sur le substrat de Pd, ainsi que des catalyseurs de Pd et de Cu, ont fait l'objet d'une première caractérisation spectroscopique pour en confirmer la structure. Ces surfaces ont ensuite été étudiées spectroscopiquement alors qu'elles étaient exposées au CO<sub>2</sub> et au CO pour déterminer comment les populations de ces molécules et de leurs différents intermédiaires de conversion adsorbés y évoluent. H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, deux molécules de première importance lors de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>, ont été ajoutées dans l'environnement chimique des catalyseurs durant cette étude pour entraîner la réaction des molécules carbonées adsorbées à leur surface et mettre en évidence les différentes fonctions catalytiques qui y prennent place.

Les données spectrales ont révélé que la surface de Cu favorise efficacement l'adsorption du CO<sub>2</sub> sous deux configurations distinctes, alors que la surface de Pd favorise la conversion du CO<sub>2</sub> vers les intermédiaires adsorbés COOH<sub>(ads)</sub> et CO<sub>(ads)</sub>. Une première observation d'importance est que ces deux fonctions catalytiques sont conservées aux surfaces bimétalliques. Une seconde observation importante concerne l'adsorption du COOH<sub>(ads)</sub> aux surfaces bimétalliques modèles, qui est significativement plus importante sur les surfaces bimétalliques qu'à la surface des métaux purs. Bien que cette capacité d'adsorption non intermédiaire représente un constat important en soi, il est intéressant de noter que cette capacité d'adsorption suit une relation de type volcan avec l'affinité des surfaces pour les molécules carbonées de différents degrés d'oxydation. Une dernière observation importante est celle de l'interaction directe entre les adsorbats situés sur le Cu et le Pd à la surface bimétallique. Cette interaction, qui mène à la formation du CO<sub>2</sub>, a été observée entre le CO adsorbé préférentiellement sur les atomes de Pd et une molécule oxydante, soit H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup>, adsorbée préférentiellement sur les atomes de Cu.

Les observations réalisées à l'aide des expériences spectroscopiques répondent à l'objectif de ce projet de recherche en caractérisant l'influence de la bimétallicité sur les phénomènes microscopiques de conversion du CO<sub>2</sub> par l'entremise de trois cas de figure; la conservation par le matériau bifonctionnel des fonctions catalytiques individuelles des métaux purs, l'apparition d'une capacité catalytique non intermédiaire suivant une relation de type volcan, puis l'interaction directe entre les molécules adsorbées sur les deux métaux.

**Mots clés :** réduction du CO<sub>2</sub>, électrocatalyse, déposition sous-Nernstienne, matériaux bifonctionnels, catalyseur bimétallique, monocouche de Cu sur Pd, absorption d'hydrogène, spectroscopie des photoélectrons X à pression ambiante

Une partie de ce travail a été présenté oralement au 235<sup>e</sup> congrès de l'Electrochemical Society à Dallas en mai 2019 sous le titre « H Sorption Based Materials for the Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Added Value Fuel Products ».

Une partie de ce travail a été soumis pour publication dans le Journal of Physical Chemistry C sous le titre « An APXPS probe of Cu/Pd bimetallic catalysts surface chemistry of CO<sub>2</sub> toward CO in the presence of H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub> ».

## REMERCIEMENTS

Je remercie la Pr Gessie Brisard pour son support soutenu, sa collaboration et son aide généreuse dans la conduction de ce projet de recherche, le Pr Andrzej Lasia pour ses conseils scientifiques avisés, le Dr Ethan Crumlin pour ses enseignements sur la spectroscopie photoélectronique X et les professeurs du département de chimie de l'Université de Sherbrooke pour le legs d'une solide formation académique en chimie.

Je remercie René Gagnon, Michel Trottier, Dany René, Benoît Couture, Daniel Auger, Philip Richter, Solange Thériault, Jean-Marc Chapuzet, François Rivard et Maurice Luc pour leur support scientifique, technique et administratif.

Je remercie mes collègues Valérie Charbonneau, Walter Wakem, Ludovic Kuitche, Martin Gélinas, Karine Major, Marc-André Lecours, Flor María Rivas Esquivel et Thomas Dequivre pour les échanges productifs et leur aide au laboratoire.

Je remercie ma famille et particulièrement Christian Leclerc, Johanne Côté, Jason Rozumalski, Alexandre Rainville et Mathieu Corbeil pour leur support dans la poursuite, la réalisation et l'achèvement de mes études universitaires et de ce projet de recherche.

Je remercie l'Université de Sherbrooke et le Lawrence Berkeley National Laboratory pour leur soutien institutionnel et financier, puis le Conseil de Recherche en Science Naturelles et Génie du Canada, le Fonds Nature et Technologie du Québec, l'entreprise Rio Tinto Alcan, le programme d'aide financière aux études du Gouvernement du Québec, l'entreprise Kruger, le Fonds de la Famille Jolicoeur et le Centre Québécois des Matériaux Fonctionnels pour le support financier apporté à ce projet.

## TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE .....	II
REMERCIEMENTS .....	VI
TABLE DES MATIÈRES .....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES .....	XI
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART DE L'ÉLECTRORÉDUCTION DU DIOXYDE DE CARBONE.....	5
1.1. Principes généraux de l'électroréduction du CO <sub>2</sub> .....	5
1.1.1. Efficacité énergétique du processus d'électroréduction du CO <sub>2</sub> .....	7
1.1.2. Sélectivité de la réaction d'électroréduction du CO <sub>2</sub> .....	11
1.1.3. Cinétique de réaction.....	16
1.1.4. Autres facteurs influençant la réaction du CO <sub>2</sub> .....	23
1.2. Réduction du CO <sub>2</sub> sur catalyseurs de Cu .....	25
1.2.1. Mécanisme de l'électroréduction du CO <sub>2</sub> sur le Cu.....	25
1.2.2. Optimisation de l'électroréduction du CO <sub>2</sub> sur le Cu .....	30
1.2.2.1. Faces cristallines .....	30
1.2.2.2. Effet de la modification d'état de surface par la formulation de l'électrolyte .....	32
1.2.2.3. Modification de surface par inclusion d'un second métal .....	34
1.3. Influence de la bimétallité sur la réduction du CO <sub>2</sub> sur les catalyseurs bimétalliques à base de Cu et Pd.....	38
CHAPITRE 2. INSTRUMENTATION, RÉACTIFS ET MÉTHODOLOGIE .....	43
2.1. Expériences électrochimiques .....	43
2.1.1. Électrodes de travail et préparation des électrodes .....	43
2.1.2. Instrumentation et produits chimiques.....	45
2.2. Spectroscopie des photoélectrons X à pression ambiante .....	48
2.2.1. Instrumentation .....	48
2.2.2. Utilisation du spectromètre, méthodologie et traitement du signal.....	51



## CHAPITRE 3. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS

ÉLECTROCATALYTIQUES DE LA MONOCOUCHE DE CU SUR Pd .....	56
3.1. Dépôt de la monocouche de Cu sur Pd.....	56
3.2. Augmentation d'aire de surface des catalyseurs par déplacement du Cu par le Pd.	70
3.3. Méthode de transfert de la monocouche de Cu sur substrat de Pd.....	73
3.3.1. Transfert vers une solution exempte de $\text{Cu}^{2+}$ par dilution .....	73
3.3.2. Transfert en environnement oxydant par compensation de la charge de Cu ....	82
3.4. Comportement électrochimique de la monocouche de Cu sur Pd .....	86
3.4.1. Comportement électrochimique de la monocouche de Cu sur Pt pour la réduction du $\text{CO}_2$ .....	89
3.4.2. Comportement électrochimique de la monocouche de Cu sur Pd pour la réduction de $\text{H}^+$ .....	91
3.5. Fabrication par voie électrochimique des catalyseurs étudiés en spectroscopie photoélectronique X .....	95

## CHAPITRE 4. ANALYSE DES PHÉNOMÈNES CATALYTIQUES SUR LES

### MATÉRIAUX BIMÉTALLIQUES PAR SPECTROSCOPIE DES

### PHOTOÉLECTRONS X.....

4.1. Introduction à la spectroscopie des photoélectrons X.....	100
4.2. Caractérisation des surfaces catalytiques .....	102
4.2.1. Développement de la méthodologie de nettoyage des surfaces .....	104
4.2.2. Composition et environnement chimique des surfaces catalytiques .....	107
4.2.2.1. Établissement des paramètres de décomposition spectrale du signal SPX issu des électrons occupant les orbitales des éléments métalliques des catalyseurs .....	107
4.2.2.2. Étude de la surface de CuO/Cu.....	110
4.2.2.3. Étude de la surface de Pd.....	112
4.2.2.4. Étude des surfaces bimétalliques Cu/Pd.....	114
4.2.3. Modélisation des surfaces bimétalliques cuivre-palladium .....	116
4.2.4. Variation de la fonction de travail des surfaces .....	126
4.3. Phénoménologie de l'adsorption et de la conversion des gaz sur les surfaces catalytiques cuivre – palladium.....	131

4.3.1. Variation des populations d'espèces carbonées sur les surfaces catalytiques sous diverses conditions expérimentales .....	133
4.3.1.1. Établissement des paramètres de décomposition spectrale des espèces carbonées	
133	
4.3.1.2. Normalisation du signal .....	139
4.3.1.3. Populations d'espèces adsorbées initialement sur les surfaces.....	141
4.3.1.4. Évolution des populations d'espèces carbonées lors du changement d'environnement chimique .....	142
4.3.2. Efficacité des phénomènes d'adsorption et de conversion des espèces carbonées aux surfaces catalytiques.....	145
4.3.2.1. Adsorption du CO <sub>2</sub> sur les surfaces de CuO/Cu.....	148
4.3.2.2. Réduction du CO <sub>2</sub> sur les surfaces de Pd.....	151
4.3.2.3. Adsorption et réduction du CO <sub>2</sub> sur les surfaces bimétalliques Cu/Pd.....	153
4.3.2.4. Adsorption et oxydation du CO sur les surfaces bimétalliques Cu/Pd.....	158
4.3.3. Influence rétroactive des adsorbats sur les surfaces catalytiques.....	161
4.4. Mécanismes réactionnels potentiels de la réduction du CO <sub>2</sub> sur la surface catalytique cuivre - palladium .....	164
CONCLUSION.....	168
BIBLIOGRAPHIE.....	171

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Sélectivité de l'électrolyse d'une solution de NaHCO <sub>3</sub> saturée en CO <sub>2</sub> à 5 mA/cm <sup>2</sup> catalysée par une série d'électrodes métalliques, tiré de Hori <sup>3</sup> . .....	14
Tableau 2 : Détails des transitions mécanistiques apparaissant dans la Figure 8. ....	28
Tableau 3 : Sélectivité des faces cristallines du Cu lors de l'électrolyse d'une solution saturée en CO <sub>2</sub> à 5 mA/cm <sup>3</sup> . .....	31
Tableau 4 : Sélectivité de l'électrolyse d'une solution de MHCO <sub>3</sub> de 0,1 M saturée en CO <sub>2</sub> à 5 mA/cm <sup>2</sup> sur le Cu en fonction des différents cations M, tiré de Murata et Hori <sup>58</sup> . .....	32
Tableau 5 : Performances électrocatalytiques des catalyseurs bimétalliques. ....	37
Tableau 6 : Détails des montages utilisés pour les expériences électrochimiques. ....	46
Tableau 7 : Informations colligées sur les différentes surfaces étudiées en SPX. ....	104
Tableau 8 : Paramètres de décomposition spectrale du signal SPX issu des électrons occupant l'orbitale Cu 3p. ....	108
Tableau 9 : Paramètres utilisés dans le MAP. ....	124
Tableau 10 : Paramètres de décomposition spectrale de l'orbitale C 1s. ....	134

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Diagramme d'énergie simplifié de l'électroréduction du CO <sub>2</sub> vers le CH <sub>4</sub> . ....	7
Figure 2 : Relation potentiel de réduction du CO <sub>2</sub> - énergie d'interaction métal-CO <sub>(ads)</sub> . .	10
Figure 3 : Mécanisme réactionnel gouvernant la sélectivité de la réaction de réduction par voie électrochimique du CO <sub>2</sub> sur les surfaces métalliques, construit à partir de Hori <sup>3</sup> et de Feaster <i>et al.</i> <sup>17</sup> .....	12
Figure 4 : Relation courant-potentiel de la réaction d'électroréduction du CO <sub>2</sub> sur le Cu. ....	17
Figure 5 : Diminution de la concentration du CO <sub>2</sub> dans l'axe normal à l'électrode en fonction du temps d'électrolyse lors de la réduction du CO <sub>2</sub> limitée par la diffusion du CO <sub>2</sub> .....	20
Figure 6 : Diminution du courant de réduction du CO <sub>2</sub> vers CO en fonction du temps d'électrolyse pour un système limité exclusivement par le transport de masse diffusif du CO <sub>2</sub> .....	20
Figure 7 : Comparaison du transfert de masse du CO <sub>2</sub> par diffusion seule et par diffusion-convection modélisée simplement. ....	22
Figure 8 : Mécanisme de réduction du CO et du COO <sup>δ-</sup> <sub>(ads)</sub> (encerclés d'une ligne bleue pleine) vers le CH <sub>4</sub> , le C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , le CH <sub>3</sub> OH et le CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (encerclés d'une ligne verte pointillée). Les détails et les références des transitions apparaissent dans le Tableau 2. ....	27
Figure 9 : Classification des métaux considérés pour la formation de catalyseurs bimétalliques avec le Cu en fonction de leur affinité pour les atomes de H ou de O. ....	35
Figure 10 : Représentation schématique du spectromètre photoélectronique X.....	50
Figure 11 : Voltampérométrie cyclique d'une surface de Pd dans une solution acide exempte de Cu <sup>2+</sup> (ligne rouge pointillée) et contenant des ions Cu <sup>2+</sup> (ligne noire pleine). ....	57
Figure 12 : Diagramme de Frost du Cu en solution contenant 1 mM de Cu <sup>2+</sup> et de Cl <sup>-</sup> ....	60
Figure 13 : Discrimination des régimes Nernstien et sous-Nernstien de déposition du Cu. ....	62

Figure 14 : Courant réel au disque et courant associé à la consommation ou l'émission des espèces $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{H}_2$ et $\text{Br}^-$ au disque calculé à partir du courant de l'anneau dans la région de la déposition sous-Nernstienne. (suite de la figure à la page suivante) .....	65
Figure 15 : Activité de surfaces de Cu modifiée par déplacement par le Pd pour la réduction de $\text{H}^+$ en milieu acide. ....	72
Figure 16 : Forme exponentielle du courant de réduction du $\text{Cu}^{2+}$ lors de la dilution d'une solution de $\text{Cu}^{2+}$ par ajouts répétés de 1 mL de solution exempte de $\text{Cu}^{2+}$ .....	75
Figure 17 : Variation de potentiel de déposition du $\text{Cu}^{2+}$ sur le Pd lors de la dilution d'une solution de $\text{Cu}^{2+}$ par ajouts répétés de 100 mL de solution exempte de $\text{Cu}^{2+}$ .....	78
Figure 18 : Comparaison de la déposition de la monocouche de Cu sur Pt avant la dilution de la solution, puis de la dissolution de ces monocouches après la dilution. ....	81
Figure 19 : Équivalence entre le recouvrement de Cu sur un substrat de Pd et le potentiel dans une solution de 1 mM de $\text{Cu}^{2+}$ .....	85
Figure 20 : Activité électrochimique d'une monocouche de Cu sur Pd dans la région de réduction du $\text{CO}_2$ comparée à l'activité des surfaces de Cu et de Pd. ....	88
Figure 21 : Activité électrochimique d'une monocouche de Cu sur Pt dans la région de réduction du $\text{CO}_2$ comparée à l'activité des surfaces de Cu et de Pt. ....	90
Figure 22 : Isotherme de sorption du H dans une couche mince de 45 nm de Pd dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 M.....	92
Figure 23 : Balayage anodique permettant de détecter la présence de H atomique absorbé dans la structure d'une couche mince de Pd recouverte d'une monocouche de Cu. .	94
Figure 24 : Préparation de la surface de Pd étudiée ultérieurement par spectroscopie photoélectronique X.....	96
Figure 25 : Préparation de la surface de Pd recouverte par une déposition sous-Nernstienne de Cu de 0,8 monocouche étudiée ultérieurement par spectroscopie photoélectronique X.....	98
Figure 26 : Préparation de la surface de Pd recouverte par une déposition sous-Nernstienne de Cu d'au moins 18 nm étudiée ultérieurement par spectroscopie photoélectronique X.....	99
Figure 27 : Représentation atomique de l'effet photoélectrique sur l'orbitale 1s d'un atome de C. ....	101

Figure 28 : Spectre SPX expérimental d'une monocouche de Cu adsorbée sur un substrat de Pd.....	103
Figure 29 : Évolution de l'état de surface de la surface 4/5 MC Pd/Cu lors de la procédure de nettoyage. ....	105
Figure 30 : Agrandissements des régions des spectres de SPX correspondant au seuil de l'orbitale Cu 3p menant à l'identification des différentes espèces de Cu. ....	109
Figure 31 : Élucidation d'éléments de structure et de la composition de la surface du catalyseur de CuO/Cu. ....	111
Figure 32 : Élucidation d'éléments de structure et de la composition de la surface du catalyseur de Pd. ....	113
Figure 33 : Élucidation d'éléments de structure et de la composition de la surface 4/5 MC Cu/Pd.....	115
Figure 34 : Représentation en couche des catalyseurs bimétalliques Cu/Pd utilisée pour le MAP.....	117
Figure 35 : Représentation de la variation de l'énergie de liaison apparente des molécules gazeuses dans le spectromètre SPX. ....	128
Figure 36 : Variation de l'énergie de liaison de l'orbitale C 1s du CO <sub>2(g)</sub> selon la surface d'intérêt étudiée. ....	130
Figure 37 : Spectres issus des électrons occupant l'orbitale C 1s servant à l'attribution des paramètres de décomposition spectrale des espèces l-CO <sub>2(ads)</sub> et p-CO <sub>2(ads)</sub> . ....	135
Figure 38 : Spectres issus des électrons occupant l'orbitale C 1s servant à l'attribution des paramètres de décomposition spectrale de l'espèce CO <sub>(ads)</sub> lors de l'addition du CO <sub>(g)</sub> dans l'environnement chimique des surfaces. ....	136
Figure 39 : Spectres issus des électrons occupant l'orbitale C 1s servant à l'attribution des paramètres de décomposition spectrale de l'espèce COOH <sub>(ads)</sub> . ....	137
Figure 40 : Composition initiale des adsorbats carbonés à la surface des catalyseurs Pd, 4/5 MC Cu/Pd CuO/Cu. ....	141
Figure 41 : Variation des populations d'espèces carbonées d'intérêt sur les surfaces Pd, 4/5 MC Cu/Pd et CuO/Cu lors de leur exposition à CO <sub>2(g)</sub> , H <sub>2(g)</sub> et/ou H <sub>2O(g)</sub> . ....	144

Figure 42 : Variation des populations d'espèces carbonées d'intérêt sur les surfaces Pd, 2/5 MC Cu/Pd, 3/5 MC Cu/Pd et 1 MC Cu/Pd et CuO/Cu lors de l'exposition des surfaces au CO <sub>(g)</sub> .	146
Figure 43 : Variation de population des espèces carbonées d'intérêt sur les surfaces Pd, 4/5 MC Cu/Pd et CuO/Cu lors de leur exposition à CO <sub>2(g)</sub> , H <sub>2(g)</sub> et/ou H <sub>2O(g)</sub> .	147
Figure 44 : Variation de population des espèces carbonées d'intérêt sur les surfaces Pd, 2/5 MC Cu/Pd, 3/5 MC Cu/Pd, 1 MC Cu/Pd et CuO/Cu lors de l'exposition à CO <sub>(g)</sub> .	148
Figure 45 : Modification du signal issu des électrons occupant l'orbitale Pd 3d de la surface Pd lors de l'apparition de COOH <sub>(ads)</sub> et CO <sub>(ads)</sub> .	162
Figure 46 : Modification du signal issu des électrons occupant les orbitales Cu 3p et Pd 3d de la surface 4/5 MC Cu/Pd lors de l'apparition de CO <sub>(ads)</sub> .	163
Figure 47 : Mécanismes potentiels de réduction du CO <sub>2</sub> associés à la fonctionnalité de la surface 4/5 MC Cu/Pd.	166

## INTRODUCTION

Le carbone est un élément primordial à l'activité humaine; il représente à la fois un matériau structurel et fonctionnel, ainsi qu'un vecteur énergétique dans les systèmes biologiques, technologiques et économiques. Malgré son importance, la chimie du carbone, et particulièrement l'habilité à modifier sa spéciation de manière thermodynamiquement réversible, sont très limitées. Ces limites entraînent des conséquences lourdes. La combustion de composés organiques fossiles génère sur Terre environ cent millions de tonnes de CO<sub>2</sub> par jour<sup>1</sup>, qui rejoignent l'atmosphère et contribuent à l'effet de serre, ou encore gagnent les océans où ils participent à l'acidification des masses d'eau de surface. Ces phénomènes découlent directement de l'utilisation irréversible des ressources carbonées riches en énergie, qui ne peuvent être régénérées efficacement en raison du manque de maîtrise des réactions de conversion du carbone et particulièrement du CO<sub>2</sub>.

La conversion du CO<sub>2</sub> par réduction électrochimique est une des technologies les plus prometteuses permettant le recyclage de cette molécule en produit carboné à valeur ajoutée. Lors de la réaction, le CO<sub>2</sub> prélevé de l'atmosphère, ou soustrait des émissions d'un procédé industriel, est converti en une diversité de produits carbonés d'intérêt. Les produits fortement hydrogénés, tels que le méthane, le méthanol et l'éthanol, représentent une forme de vecteur énergétique dense en termes de masse et de volume. La production de ces molécules par la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> requiert un investissement d'énergie électrique considérable qui se retrouve emmagasiné sous forme chimique dans les liens C-C et C-H. Cette énergie peut être facilement libérée par la réaction inverse d'oxydation de ces molécules, qui restitue alors le CO<sub>2</sub> consommé initialement sans en alourdir le bilan net d'émission de gaz à effet de serre. L'utilisation de méthane et d'alcools simples produits par électroréduction du CO<sub>2</sub>, qui sont généralement compatibles avec les technologies d'exploitation énergétique actuelles, offre donc une alternative environnementalement bénigne et pratique aux combustibles fossiles. Certains produits d'électroréduction du CO<sub>2</sub> tels que l'acétylène, le monoxyde de carbone et l'acide formique ont un intérêt autre qu'énergétique et sont désirables pour leur utilisation dans le secteur industriel chimique. La production de ces molécules par conversion électrochimique contribue dans ce cas à une soustraction nette au bilan anthropique de production de CO<sub>2</sub>. La réduction de ce bilan motive



parfois à elle seule la conduction de la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> vers des produits de réaction tels que les sels d'oxalate, qui se prêtent bien à la séquestration du carbone.

Les principaux avantages de la réduction du CO<sub>2</sub> par voie électrochimique sont la capacité de mener la réaction en milieux aqueux, à température et pression ambiantes, d'investir l'énergie requise directement à partir d'une source électrique, puis d'orienter relativement facilement l'identité des produits de réaction. Malgré ces avantages importants, les industriels sont réticents à adopter les technologies de conversion du CO<sub>2</sub> en raison de coûts importants reliés à l'efficacité énergétique, à la sélectivité et à la cinétique de la réaction<sup>2</sup>. Ces coûts sont dus aux pertes d'énergie électrique lors de la réaction thermodynamiquement irréversible, à la multiplication des unités de production nécessaire pour compenser la cinétique lente de la réaction et aux investissements dans des systèmes de séparation des produits de réaction découlant d'une sélectivité imparfaite. L'optimisation de ces paramètres de réaction est la clé de la viabilité économique de la technologie de réduction électrochimique du CO<sub>2</sub>.

La catalyse est au cœur de l'optimisation de la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub>. La surface catalytique détermine, par la stabilisation qu'elle offre aux molécules impliquées dans la réaction, le profil thermodynamique et les paramètres cinétiques des mécanismes réactionnels menant à la production des différentes espèces carbonées à valeur ajoutée, et par ce fait la sélectivité et la vitesse de la réaction. Si des surfaces métalliques simples étaient utilisées comme catalyseurs lors de la découverte de la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub><sup>3</sup>, la communauté scientifique se tourne aujourd'hui vers des catalyseurs plus complexes offrant une large flexibilité d'interactions avec les espèces carbonées afin d'optimiser des paramètres de réaction précis. Les modifications de surface d'un métal englobent entre autres la fonctionnalisation par des anions spécifiquement adsorbés<sup>4,5</sup>, l'alliage ou une autre forme de combinaison avec un ou plusieurs autres métaux<sup>6</sup>, le recours aux nanostructures<sup>7-9</sup> et la sélection de faces cristallines<sup>10,11</sup>. Le projet de recherche présenté dans ce mémoire s'intéresse particulièrement à la combinaison non homogène de métaux comme stratégie d'optimisation des surfaces catalytiques.

Le domaine de recherche des catalyseurs multimétalliques à des fins de réduction du CO<sub>2</sub> est exceptionnellement vaste du fait de la diversité de métaux actifs pour cette réaction, puis de la

diversité des structures et des échelles spatiales de combinaison de ces métaux<sup>6</sup>. La communauté scientifique explore ce domaine de manière partiellement hétéroclite, concevant et étudiant une diversité importante d'électrocatalyseurs multimétalliques dont elle caractérise généralement les structures et les capacités catalytiques. L'accumulation des études de surfaces catalytiques permet aujourd'hui d'obtenir un portrait général de la relation composition/structure-performances des catalyseurs multimétalliques. La performance catalytique des catalyseurs étant le plus souvent décrite à l'aide de variables macroscopiques, en termes de sélectivité, de potentiel et de courant de réduction, ces relations sont majoritairement empiriques et offrent une compréhension limitée des phénomènes microscopiques par lesquels la structure et la composition des catalyseurs multimétalliques influencent la réduction du CO<sub>2</sub>. Ce manque de compréhension mécanistique représente un obstacle important à la conception de catalyseurs de ce type, qui est souvent faite par essai-erreur.

L'objectif principal de ce présent projet de recherche est de contribuer à la compréhension de l'influence de la bimétallicité des surfaces sur la réduction du CO<sub>2</sub> à un niveau microscopique. Cette compréhension vise à appuyer et expliquer, par des arguments fondamentaux, les relations empiriques qui relient la structure des surfaces catalytiques à leur performance, dans le but de faciliter la conception et d'optimisation rationnelle de catalyseurs bimétalliques.

Une des questions majeures dans le domaine des catalyseurs bimétalliques concerne la conservation et l'interaction de l'activité catalytique de différents métaux lors de leur combinaison. Dans le cadre de ce projet, un catalyseur bimétallique modèle combinant du cuivre et du palladium sera utilisé pour aborder cette question. Ces métaux sont choisis en raison de la différence et de la complémentarité de leur activité catalytique respective; le Cu est efficace pour la catalyse de la réduction du CO<sub>2</sub> vers les alcools et les hydrocarbures simples, tandis que le Pd présente une activité catalytique particulière pour l'hydrogène atomique. L'hypothèse de travail reliée au catalyseur modèle avance que la combinaison du Cu et du Pd à la surface du matériau bimétallique permettrait de combiner leur activité catalytique respective pour la réduction du CO<sub>2</sub> et pour la formation de H atomique afin de créer un environnement chimique favorisant la conversion du CO<sub>2</sub> vers des produits fortement hydrogénés.

La méthodologie employée dans le cadre de ce projet se divise en deux axes principaux. Le premier correspond au développement de techniques électrochimiques de synthèse pour la fabrication du catalyseur bimétallique modèle et à la caractérisation des phénomènes électrochimiques associés à ce catalyseur. Les méthodes de préparation du catalyseur par déposition sous-Nernstienne et par déplacement seront étudiées. Bien que la première méthode soit retenue pour la fabrication du catalyseur modèle, composé d'une monocouche de Cu sur un substrat de Pd, la seconde méthode sera discutée comme une avenue d'augmentation d'aire de surface. La formation du catalyseur modèle sera étudiée en détail et deux techniques de transfert de ce catalyseur sensible à l'oxydation vers différents environnements de caractérisation seront proposées. La caractérisation des phénomènes électrochimiques associés au catalyseur modèle comprendra une caractérisation macroscopique sommaire de ses performances électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction du CO<sub>2</sub> et une comparaison avec le comportement catalytique du Cu et Pd purs. L'influence de la bimétallité sur les phénomènes liés à la production d'hydrogène, normalement attribuée au Pd, et à la réduction du CO<sub>2</sub>, normalement plus efficace sur le Cu, seront également étudiés. Cette démarche aura pour but d'aborder la conservation d'une fonction catalytique d'un métal lors de sa combinaison avec un second métal à la surface d'un catalyseur bimétallique.

L'étude spectroscopique des phénomènes microscopiques de conversion du CO<sub>2</sub> à la surface du catalyseur bimétallique constitue le second axe de recherche. Une caractérisation spectroscopique de la structure et de la composition chimique du catalyseur bimétallique modèle et de catalyseurs de Cu et de Pd purs est d'abord conduite. L'évolution des intermédiaires de réaction du CO<sub>2</sub> vers le CO sur ces surfaces exposées à différents environnements chimiques est ensuite étudiée en regard de leurs propriétés de composition et de structure. Cette analyse mènera à la déclinaison des phénomènes bifonctionnels potentiels participant à la réduction du CO<sub>2</sub> aux surfaces bimétalliques de Cu et Pd. Une emphase particulière sera portée au potentiel d'interaction et de coopération des fonctions catalytiques de ces deux métaux dans l'optique de la démonstration de comportements bifonctionnels.

# CHAPITRE 1.

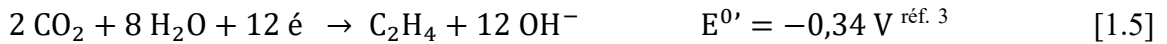
## ÉTAT DE L'ART DE L'ÉLECTRORÉDUCTION DU DIOXYDE DE CARBONE

### 1.1. Principes généraux de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>

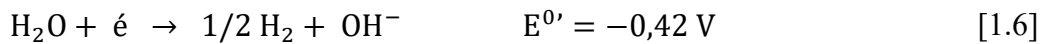
La réaction électrochimique de réduction du CO<sub>2</sub> peut être conduite en solution aqueuse ou organique par une diversité de processus catalytiques hétérogènes et homogènes. La catalyse hétérogène en milieu aqueux, étant l'avenue suscitant généralement le plus d'intérêt dans la communauté scientifique et chez les industriels, est privilégiée dans le cadre de ce mémoire. L'eau est préférée aux autres solvants pour son abondance naturelle, son impact environnemental nul, la sécurité de son utilisation en contexte industriel, en plus de sa capacité à agir comme solvant efficace dans la réaction de réduction du CO<sub>2</sub>. Le choix de la catalyse hétérogène est pour sa part motivé par la flexibilité qu'offre une surface catalytique solide, qui peut être facilement fonctionnalisée par une grande diversité de techniques. Pour les industriels, l'utilisation de matériaux solides permet un contrôle précis de la surface catalytique, qui peut être facilement générée, modifiée et potentiellement régénérée au besoin.

Une diversité intéressante de produits résulte de la réaction de réduction du CO<sub>2</sub> selon la nature du catalyseur et les conditions expérimentales. Les principales demi-réactions de réduction du CO<sub>2</sub> et les potentiels de réduction conditionnels E<sup>0'</sup> associés vont comme suit. Ces potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et sont valides pour la réduction du CO<sub>2</sub> à 25 °C dans une solution neutre.





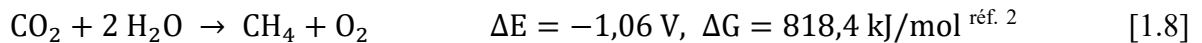
La réaction de réduction de l'eau se produit souvent dans des conditions similaires à celles qui promeuvent la réduction du CO<sub>2</sub>. Cette réaction, qui forme de l'hydrogène gazeux, entre en compétition et/ou en interaction avec la réaction de réduction du CO<sub>2</sub> selon la nature de la surface catalytique utilisée.



La réaction d'oxydation de l'eau à la contre-électrode accompagne généralement les réactions de réduction CO<sub>2</sub> ou de l'eau à la cathode.



Couplées ensemble, les demies-réactions de réduction du CO<sub>2</sub> et d'oxydation de l'eau résultent en une réaction totale endergonique. La formation du CH<sub>4</sub>, comme celle de tous les autres produits de réduction du CO<sub>2</sub>, nécessite par exemple l'application d'un potentiel thermodynamique largement négatif.



L'énergie libre de Gibbs positive associée à la réaction correspond à l'énergie nécessaire pour effectuer la réduction du CO<sub>2</sub>. Cette énergie, qui se retrouve emmagasinée sous forme chimique dans les produits de réactions, est la source première du coût énergétique associée à la production de molécules carbonées à valeur ajoutée par la réaction de réduction du CO<sub>2</sub>.

Expérimentalement, la réduction du CO<sub>2</sub> consomme plus d'énergie que ne le prévoient les calculs thermodynamiques. Cette efficacité énergétique réduite résulte de pertes énergétiques significatives, qui elles-mêmes prennent source dans plusieurs phénomènes : la nature irréversible du mécanisme réactionnel de réduction du CO<sub>2</sub>, la présence de la réaction concurrente de réduction de l'eau et le transport de masse des espèces carbonées en solution. Ces phénomènes, qui influencent les dynamiques réactionnelles à l'interface de la surface catalytique durant la réduction du CO<sub>2</sub>, déterminent en grande partie l'efficacité énergétique, la sélectivité et les paramètres cinétiques de la réaction.

### 1.1.1. Efficacité énergétique du processus d'électroréduction du CO<sub>2</sub>

L'efficacité énergétique de toute conversion énergétique correspond au ratio des énergies investie pour opérer le processus de conversion et récupérée ou emmagasinée à son terme. Plus ces valeurs d'énergie sont rapprochées, plus le processus est efficace. De manière inverse, plus l'énergie investie surpasse l'énergie récupérée ou emmagasinée, moins le processus est efficace.

Dans le cas de la conversion électrochimique du CO<sub>2</sub> en molécule à valeur ajoutée, l'énergie est investie dans la réaction à partir d'une source électrique et elle est emmagasinée sous forme chimique. La Figure 1 représente le diagramme d'énergie de la conversion du CO<sub>2</sub> vers le méthane. L'énergie chimique emmagasinée lors de la réaction est illustrée en B et correspond au gain d'énergie libre entre les produits et les réactifs. Cette valeur demeure constante indépendamment du processus de réduction. La valeur de l'énergie électrique investie en A est cependant variable. Celle-ci dépend fortement du mécanisme réactionnel parce que certaines étapes élémentaires comportent des intermédiaires de réaction et des états de transitions hautement énergétiques dont la formation demande un investissement énergétique considérable.

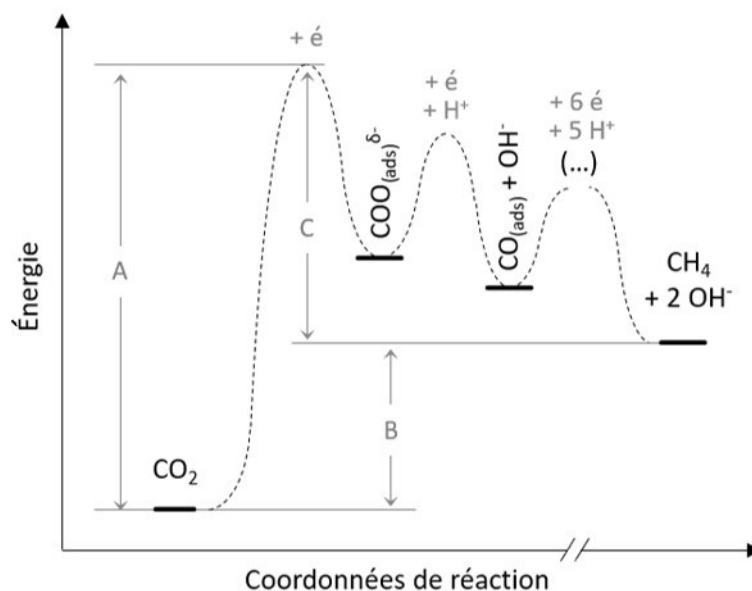


Figure 1 : Diagramme d'énergie simplifié de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> vers le CH<sub>4</sub>.

L'énergie en C représente le surplus d'énergie investi qui n'est pas emmagasiné au terme de la réaction. Cette énergie qui est nécessaire à la formation des états de transition et des intermédiaires

de réaction énergétiques est restituée lors de la relaxation des états de transition et lors des étapes élémentaires exergoniques de la réaction sous forme d'énergie cinétique et potentielle dans les degrés de liberté des produits de réaction et du solvant. Cette énergie est ensuite transférée à l'environnement chimique de la réaction sous forme d'énergie thermique. La conversion de l'excès d'énergie électrique investie dans la réaction en énergie thermique en C correspond à la perte énergétique du processus de conversion d'énergie que constitue l'électroréduction du CO<sub>2</sub>. Le passage d'une forme d'énergie électrique ordonnée à une forme d'énergie thermique désordonnée représente également une augmentation irréversible d'entropie du système définissant un processus thermodynamiquement irréversible.

L'amplitude de la perte d'énergie en C est liée à l'énergie libre des états de transition et intermédiaires de réaction les plus énergétiques qui figurent dans le mécanisme de réaction. Bien que le mécanisme d'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur les surfaces métalliques ne soit pas totalement élucidé, plusieurs groupes de recherche identifient l'adsorption initiale du CO<sub>2(aq)</sub> associée au transfert d'une charge partielle ou complète comme l'étape limitante de la réaction<sup>3,12-14</sup>. De manière générale, la molécule de COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub> résultant de cette étape est l'espèce énergétique dont la formation demande le plus d'énergie dans l'ensemble du mécanisme réactionnel de réduction du CO<sub>2</sub><sup>15-19</sup>. La formation de la molécule de CO<sub>(ads)</sub> sur la surface métallique demande parfois une quantité similaire ou supérieure d'énergie<sup>20</sup>. Comme la formation de COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub> et de CO<sub>(ads)</sub> représentent les étapes les plus limitantes et endergoniques de la réaction de réduction du CO<sub>2</sub>, les états de transitions qui précède ces intermédiaires constituent les espèces les plus énergétiques dans le profil de la réaction. Conséquemment, la stabilisation de ces états de transition détermine directement la quantité d'énergie nécessaire à la réduction du CO<sub>2</sub>. Le postulat de Hammond indique l'énergie libre de COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub> et de CO<sub>(ads)</sub> est fortement associée à celle des états de transition critiques et permet donc de conclure que l'énergie libre de ces deux intermédiaires influence largement l'amplitude des pertes et de l'efficacité énergétique de la réduction du CO<sub>2</sub>.

La corrélation entre la perte énergétique lors du processus de réduction du CO<sub>2</sub> et l'énergie libre des espèces COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub> et CO<sub>(ads)</sub> confère au catalyseur un rôle primordial dans la régulation de l'efficacité énergétique de la réaction. En effet, la stabilité de ces espèces critiques dépend fortement de leur niveau d'interaction avec le catalyseur. Ces interactions et la stabilisation qui en

résulte déterminent la capacité d'une surface catalytique à mitiger les pertes énergétiques. L'analyse théorique des formes d'énergie impliquées dans le mécanisme d'électroréduction du CO<sub>2</sub> représentées dans la Figure 1 indique que les pertes énergétiques sont minimisées et que l'efficacité énergétique est maximisée lorsque les interactions entre le catalyseur et les molécules de COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub> et CO<sub>(ads)</sub> sont augmentées.

Plusieurs équipes de recherche ont mis en évidence la relation entre les propriétés catalytiques des métaux et l'efficacité énergétique de la réduction du CO<sub>2</sub>. Kuhl *et al.*<sup>21</sup> ont démontré la relation directe entre le potentiel initial expérimental de la réduction du CO<sub>2</sub> et l'énergie d'interaction du CO<sub>(ads)</sub> avec les surfaces métalliques sur lesquelles il est adsorbé. Le potentiel de réduction est une mesure de l'efficacité énergétique parce qu'il contribue à la différence de potentiel totale, et donc à l'énergie électrique, nécessaire à la réalisation de la réaction. Plus le potentiel de réduction tend vers les valeurs négatives, plus la différence de potentiel entre l'anode et la cathode sera élevée, et moins la réaction sera efficace énergétiquement.

Les résultats extraits de Kuhl *et al.*<sup>21</sup> dans la Figure 2 montrent que le potentiel initial de la réaction de réduction du CO<sub>2</sub> sur une surface métallique varie selon deux régimes avec la force d'interaction du CO<sub>(ads)</sub> avec le métal M pour former un graphique de type volcan. Le premier régime décrivant la relation potentiel – énergie d'interaction M-CO<sub>(ads)</sub> pour Zn, Ag, Au et Cu représente la corrélation prévue par l'analyse théorique stipulant que le potentiel de réduction augmente vers les valeurs positives et les pertes énergétiques diminuent lorsque les interactions de la surface avec le CO<sub>(ads)</sub> augmentent. Le second régime décrivant la relation potentiel – énergie d'interaction M-CO<sub>(ads)</sub> pour Cu, Fe, Ni et Pt est inverse. Les données de potentiel de ce second régime, qui semblent à première vue contredire l'analyse théorique, sont probablement un mauvais indicateur du potentiel initial de réduction du CO<sub>2</sub>. Comme le prédit l'analyse théorique, la réduction du CO<sub>2</sub> est probablement très efficace et s'effectue probablement à des potentiels peu négatifs pour former la molécule adsorbée de CO<sub>(ads)</sub> sur les surfaces ayant une large affinité pour cette dernière molécule. Des potentiels beaucoup plus négatifs que le potentiel initial de réduction du CO<sub>2</sub> sont ensuite probablement nécessaires pour désorber le CO<sub>(ads)</sub> très stable sur ces surfaces<sup>22</sup> et permettre la détection de produits de réaction. Une étude menée par Januszewska *et al.*<sup>23</sup> sur une série de catalyseurs bimétalliques confirme ces suppositions en démontrant que la réduction du CO<sub>2</sub> sur les



surfaces ayant une grande affinité pour le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  s'effectue, comme l'analyse théorique le prédit, à des potentiels très peu négatifs.

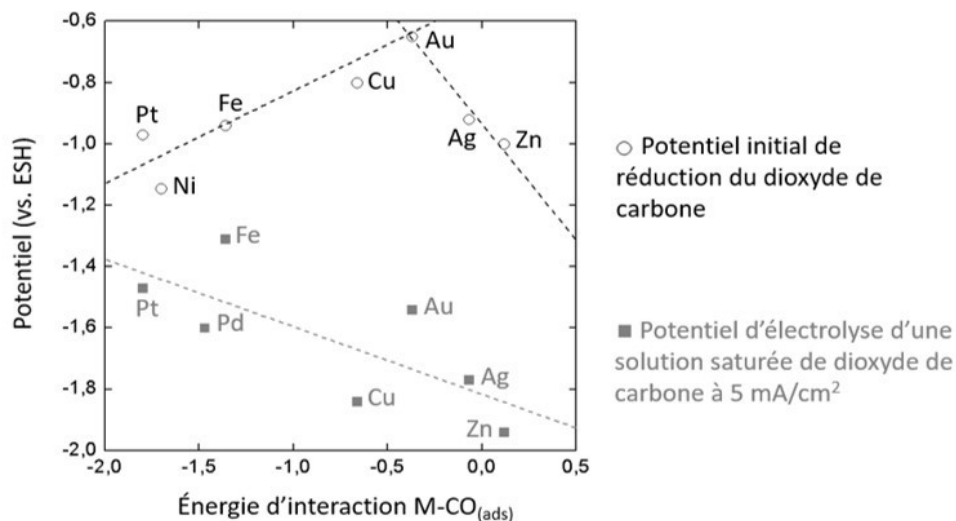


Figure 2 : Relation potentiel de réduction du  $\text{CO}_2$  - énergie d'interaction métal- $\text{CO}_{(\text{ads})}$ .

Description : Cette figure met en évidence la relation entre l'efficacité énergétique de la réduction du  $\text{CO}_2$  et la capacité catalytique des surfaces métalliques. La première série de valeurs (haut de la figure, points blancs encadrés en noir), tirée de Kuhl *et al.*<sup>21</sup>, présente le potentiel initial de détection de produits d'électroréduction du  $\text{CO}_2$  en solution. La seconde série de valeurs (bas de la figure, carrés gris), tirée de Hori<sup>3</sup>, indique le potentiel de réduction lors de l'électroréduction d'une solution de  $\text{KHCO}_3(\text{aq})$  0,1 M saturée de  $\text{CO}_2(\text{g})$  à 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Les énergies d'interaction métal- $\text{CO}_{(\text{ads})}$  ont été calculées par Kuhl *et al.*<sup>21</sup> en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le type de relation potentiel de réduction – énergie d'interaction métal-adsorbat décrite par Kuhl *et al.* et Januszewska *et al.* pour le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  n'est pas démontée dans la littérature pour la molécule de  $\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$ , dont la mesure expérimentale d'interaction avec les surfaces métalliques n'est malheureusement pas disponible. La stabilité des adsorbats est généralement évaluée par l'énergie relâchée par l'adsorption de la molécule gazeuse associée, mais cette technique se révèle inutile pour le  $\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$  qui ne présente pas d'équivalent gazeux. Malgré le manque de mesure expérimentale de la stabilité ou l'énergie d'interaction du  $\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$  avec un métal spécifique, il est possible d'évaluer la variation de celles-ci pour une série de différents métaux à partir des données de stabilité ou d'énergie d'interaction du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . La stabilisation des molécules

chimisorbées de  $\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  devrait varier sur les différentes surfaces métalliques de manière similaire parce que les propriétés électroniques des métaux de transition qui entraînent cette stabilisation sont les mêmes pour ces deux adsorbats<sup>24</sup>, puis parce que le  $\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$  est une espèce intermédiaire entre le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CO}$ . Il découle de cette équivalence que la relation dégagée par Kuhl *et al.*<sup>21</sup> et Januszewska *et al.*<sup>23</sup> entre l'interaction adsorbat-surface et l'efficacité du processus d'électroréduction du  $\text{CO}_2$  est valide pour la molécule de  $\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$  comme de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ .

La Figure 2 présente en gris les résultats de potentiels d'électrolyse d'une réduction du  $\text{CO}_2$  en milieu pratiquement neutre à  $5 \text{ mA/cm}^2$  colligés par Hori<sup>3</sup>. Le maintien d'un tel courant de réaction force les réactions à adopter des cinétiques rapides dans le système. L'imposition de cinétiques de réaction importantes nécessite l'abaissement des potentiels de réduction initiaux du  $\text{CO}_2$  observés sur les métaux vers les valeurs négatives, comme le désignent de manière générale les relations de Tafel<sup>25</sup>. Il peut résulter de la cinétique rapide une modification significative de la sélectivité de la réaction<sup>21</sup>. Les potentiels d'électrolyse à courant élevée, bien que peu descriptifs de l'efficacité énergétique optimale de la réaction en raison de l'influence rétroactive de la cinétique et de la sélectivité réactionnelle, représentent l'efficacité énergétique des processus d'électroréduction du  $\text{CO}_2$  dans des conditions expérimentales semblables à celles rencontrées dans l'industrie. Malgré une variabilité importante attribuable aux contributions différentes de la cinétique et de la sélectivité sur chaque métal, les potentiels d'électrolyse rapportés par Hori<sup>3</sup> suivent de manière générale l'analyse théorique reliant l'interaction métal- $\text{CO}_{(\text{ads})}$  et l'efficacité de la réaction.

L'analyse théorique et les résultats expérimentaux servent d'outils prédictifs lors de la conception d'une surface catalytique pour des fins d'électroréduction du  $\text{CO}_2$ . Pour optimiser l'efficacité énergétique, ces outils indiquent de favoriser les surfaces qui ont une forte interaction avec les espèces carbonées intermédiaires, dont particulièrement le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  et le  $\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$ . Le Cu, métal d'intérêt dans ce mémoire, catalysera la réduction du  $\text{CO}_2$  avec une efficacité énergétique moindre que le Pd et le Pt en raison d'une énergie d'interaction avec  $\text{CO}$  plus faible que ces derniers<sup>21</sup>.

### 1.1.2. Sélectivité de la réaction d'électroréduction du $\text{CO}_2$

La sélectivité de la réaction d'électroréduction du  $\text{CO}_2$ , tout comme l'efficacité énergétique, dépend du mécanisme réactionnel emprunté par les molécules de  $\text{CO}_2$  à la surface du catalyseur

lors de leur conversion en produits. La nature et l'état de surface du catalyseur sont les facteurs premiers qui orientent ces mécanismes.

La Figure 3 présente les étapes initiales des différents mécanismes d'électroréduction du CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O catalysée sur les surfaces métalliques. Plusieurs sont d'avis que l'affinité relative d'une surface pour les molécules adsorbées de COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub>, CO<sub>(ads)</sub> et H<sub>(ads)</sub> détermine l'identité du mécanisme favorisé et la nature des produits qui résulteront de l'électroréduction. Trois catégories de métaux peuvent être différenciées selon leur affinité pour les adsorbats mentionnés et la sélectivité qui en découle. Les métaux appartenant à ces catégories et leur sélectivité en termes d'efficacité faradique sont présentés dans le Tableau 1.

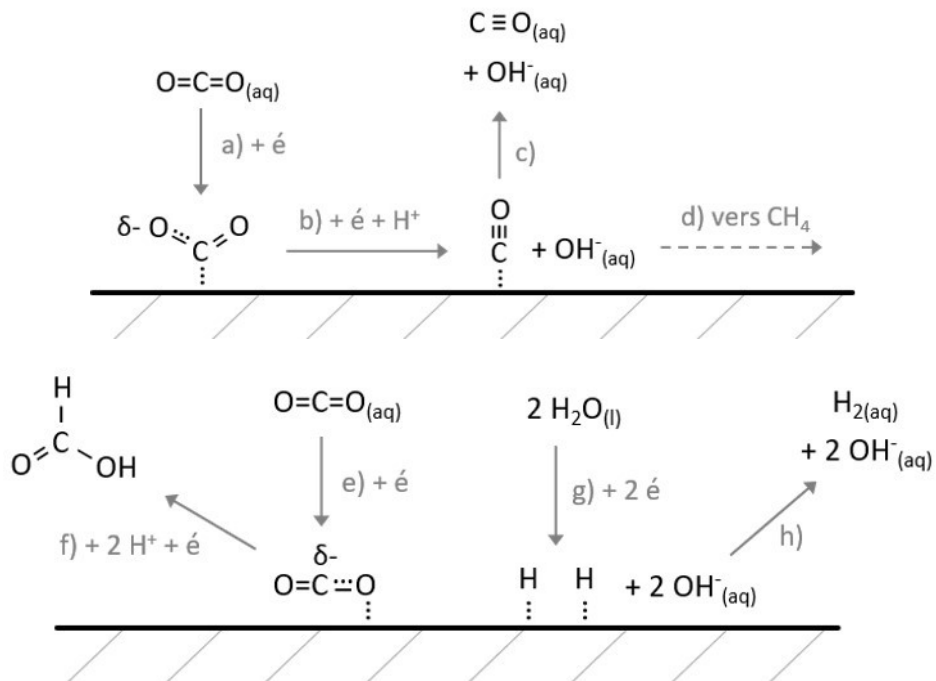


Figure 3 : Mécanisme réactionnel gouvernant la sélectivité de la réaction de réduction par voie électrochimique du CO<sub>2</sub> sur les surfaces métalliques, construit à partir de Hori<sup>3</sup> et de Feaster *et al.*<sup>17</sup>

Le premier groupe de métaux, dont Pd, Fe, Pt et Ni font partie, est caractérisé par une grande affinité pour le CO<sub>(ads)</sub>. À la surface de ces métaux, la réduction du CO<sub>2</sub> emprunte initialement les étapes a) et b) illustrées dans la Figure 3 pour former les molécules de \*COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub> et \*CO<sub>(ads)</sub>.

L'utilisation de l'astérisque \* identifie l'atome de l'adsorbat qui interagit avec la surface catalytique. La littérature confirme que le  $*\text{CO}_{(\text{ads})}$  est largement stabilisé sur les surfaces du premier groupe<sup>22</sup>. Cette stabilisation est si importante que les molécules adsorbées de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  à la surface de ces métaux représentent un puits d'énergie libre dans le profil énergétique de la conversion du  $\text{CO}_2$ , qui n'évolue pas vers d'autres espèces carbonées. La stabilité du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  est également trop grande pour qu'un équilibre permettant sa désorption efficace vers son équivalent aqueux prenne place. Il résulte de cette situation que les surfaces du groupe 1 se retrouvent couvertes par une couche virtuellement passivante de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  dans les conditions d'électroréduction du  $\text{CO}_2$ . Ce  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  ne pouvant pas être relargué en solution, il ne constitue pas un produit réactionnel important. La seule autre réaction de réduction qui peut se produire sur les quelques sites actifs accessibles à la solution est la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) (en g) et h). Malgré le nombre réduit de sites de réaction, une production de  $\text{H}_2$  considérable peut être atteinte lors de l'abaissement du potentiel de l'électrode vers les potentiels négatifs. Cette molécule est donc, comme le montre le Tableau 1, le produit majeur de réduction lors de la polarisation cathodique des métaux du premier groupe en présence de  $\text{CO}_2$ .

La nature de la charge et de la probabilité de protonation de la molécule de  $*\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$  est matière à discussion. Durant l'adsorption du  $\text{CO}_2$  (en a), une charge partielle ou complète est transmise de la surface au carbone<sup>26</sup> pour former une interaction avec la molécule de  $*\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$ <sup>27</sup>. Les orbitales moléculaires du  $\text{CO}_2$  se réorganisent lors de ce transfert pour localiser l'excès de densité électronique sur un ou les deux oxygènes terminaux, dont la force du lien avec le carbone central diminue. La charge sur l'oxygène peut ensuite engendrer la protonation d'un oxygène terminal, ce qui est nécessaire à l'évolution de la molécule vers le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  représenté en b). La quantité de charge et le degré de protonation de l'intermédiaire réactionnel  $*\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$  semble varier selon les métaux. Sur une surface de Pt, qui fait partie des métaux du premier groupe, la détection de bandes d'élongations C-O et O-H par spectroscopie infrarouge lors de la réduction du  $\text{CO}_2$  vers CO en milieu acide semble indiquer que l'adsorbat protoné  $*\text{COOH}_{(\text{ads})}$  correspond à l'intermédiaire réactionnel<sup>28</sup>.

Le deuxième groupe regroupe les métaux qui présentent une affinité modérée pour le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  tel que Cu, Ag, Zn et Au. Comme pour les métaux du premier groupe, la réduction du  $\text{CO}_2$  sur les

surfaces métalliques du deuxième groupe forme d'abord les adsorbats  $*\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  par les étapes a) et b) de la Figure 3. La stabilité du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sur la surface est une force motrice importante qui contribue à favoriser la réduction du  $\text{CO}_2$  vers  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  pour les métaux des deux premiers groupes, mais elle est cependant suffisamment modérée sur les métaux du second groupe pour ne pas constituer un obstacle à la désorption du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . Contrairement aux métaux du premier groupe, l'équilibre entre le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sur la surface et le  $\text{CO}_{(\text{aq})}$  libre dans solution aqueuse n'est pas totalement déplacé vers la forme adsorbée pour les métaux du second groupe. Lors de la réduction du  $\text{CO}_2$  sur ces métaux, la désorption du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  qui résulte de cet équilibre cause le relargage continu de CO dissout dans la solution. Le CO représente donc un produit de réaction important pour les métaux du second groupe.

Tableau 1 : Sélectivité de l'électrolyse d'une solution de  $\text{NaHCO}_3$  saturée en  $\text{CO}_2$  à 5 mA/cm<sup>2</sup> catalysée par une série d'électrodes métalliques, tiré de Hori<sup>3</sup>.

Métal	Efficacité faradique (%)						
	HCOOH	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	alcools	H <sub>2</sub>	
Groupe 1	Pd	2,8	28,3	2,9	0,0	0,0	26,2*
	Fe	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	94,8
	Pt	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	95,7
	Ni	1,4	0,0	1,8	0,1	0,0	88,9
Groupe 2	Cu	9,4	1,3	33,3	25,5	8,7	20,5
	Ag	0,8	81,5	0,0	0,0	0,0	12,4
	Zn	6,1	79,4	0,0	0,0	0,0	9,9
	Au	0,7	87,1	0,0	0,0	0,0	10,2
Groupe 3	Pb	97,4	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0
	In	94,9	2,1	0,0	0,0	0,0	3,3
	Sn	88,4	7,1	0,0	0,0	0,0	4,6
	Cd	78,4	13,9	1,3	0,0	0,0	9,4

\* La quantité de H<sub>2</sub> détectée lors de l'électrolyse de la solution sur Pd est probablement sous-estimée en raison de l'absorption de l'hydrogène au sein du palladium.

Le H<sub>2</sub> est également un produit de réduction des métaux du second groupe parce que la RDH se produit généralement dans les mêmes échelles de potentiel que la réduction du CO<sub>2</sub>. Cave *et al.*<sup>29</sup>

ont démontré que la présence de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sur la surface affecte l'affinité de cette surface pour les adsorbats  $\text{H}_{(\text{ads})}$ , qui est une espèce clé dans les processus de RDH, par le biais d'interactions adsorbat-adsorbat. La capacité des surfaces à catalyser la réduction de l'eau est généralement diminuée lors de la réduction simultanée du  $\text{CO}_2$ <sup>30</sup>, ce qui limite la quantité de  $\text{H}_2$  produit lors de l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  sur les métaux du deuxième type sous les 25 %<sup>3</sup>.

Comme le montre le Tableau 1, le Cu est le seul métal du deuxième type sur lequel l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  mène à la production d'une quantité considérable d'hydrocarbures et d'alcools. Ces produits de réactions sont générés à partir de l'intermédiaire  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  qui évolue ensuite par une série d'étapes pour former des liens C-H et C-C. Cette série d'étapes réactionnelles est indiquée par la réaction d) dans la Figure 3. Le chemin réactionnel qui permet la réduction du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  comprend un grand nombre d'intermédiaires de réaction. Plusieurs équipes de recherche ont démontré que la stabilisation de ces intermédiaires est critique dans le processus de production des hydrocarbures et des alcools<sup>31-33</sup>. Chaque intermédiaire doit présenter une affinité pour la surface à la fois suffisamment élevée pour favoriser énergétiquement sa production et suffisamment modérée pour permettre cinétiquement et thermodynamiquement sa réaction vers l'intermédiaire ou le produit de réaction suivant dans le mécanisme de réaction. Le Cu est le seul métal qui présente une série adéquate d'affinité envers les intermédiaires de réaction pour permettre la production d'hydrocarbures et d'alcools.

Les métaux qui présentent peu d'affinité pour le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  tels que Pb, Sn, In et Cd composent le troisième groupe. La réduction initiale du  $\text{CO}_2$  pour former l'adsorbat  $^*\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$ , représentée dans la Figure 3 à l'étape a), est peu favorisée sur ces surfaces. Il en est de même pour la formation de  $\text{H}_{(\text{ads})}$  représentée à l'étape g). En raison de ces réactions défavorables, la surface des métaux du troisième groupe demeure initialement exempte d'adsorbats carbonés et d'hydrogène atomique à de faibles potentiels lors d'une polarisation cathodique. Si le potentiel est diminué, le  $\text{CO}_2$  se réduit sur la surface et crée un adsorbat  $^*\text{OCO}_{(\text{ads})}^{\delta-}$  qui interagit alors avec la surface par un ou les deux oxygènes terminaux. Cette étape est représentée à l'étape e) de la Figure 3. La stabilité de l'adsorbat  $^*\text{OCO}_{(\text{ads})}^{\delta-}$  sur les surfaces du troisième groupe, qui agit comme force motrice à l'adsorption du  $\text{CO}_2$ , a notamment été démontrée dans les travaux de Feaster *et al.*<sup>17</sup>

À la suite de l'adsorption et de la réduction initiale, le fragment  $*\text{OCO}_{(\text{ads})}^{\delta-}$  réagit pour former l'acide formique, qui est le produit principal de l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  sur les métaux du troisième groupe. Il est probable que cette réaction débute par la protonation du carbone central du  $*\text{OCO}_{(\text{ads})}^{\delta-}$  pour former  $*\text{OCHO}_{(\text{ads})}$ , suivie du transfert d'un second électron et de la désorption de la molécule pour libérer l'anion formiate  $\text{OCHO}^-_{(\text{aq})}$ . La protonation de cette molécule dépend du pH de la solution et est régie par l'équilibre acido-basique de l'acide formique. Dans l'ensemble, le processus d'adsorption du  $\text{CO}_2$  pour former l'adsorbat  $*\text{OCO}_{(\text{ads})}^{\delta-}$  à l'étape e) et sa protonation à l'étape f) s'accompagnent du transfert de deux électrons.

### 1.1.3. Cinétique de réaction

La cinétique de la réaction d'électroréduction du  $\text{CO}_2$  est influencée par un nombre important de facteurs. Les plus importants sont la cinétique de transfert de charge pour la réaction d'électroréduction elle-même, les cinétiques de transfert de masse du  $\text{CO}_2$  vers l'électrode, puis la désorption des produits de réaction.

Le transfert de charge lors d'une réaction électrochimique décrit le phénomène de transfert des électrons de l'électrode aux molécules impliquées dans la réaction. À un potentiel donné, le transfert de charge se produit à une vitesse donnée, qui détermine la cinétique maximale de la réaction électrochimique. Le nombre d'électrons transférés par unité de temps aux espèces impliquées dans la réaction, équivalent à la mesure du courant électrique, est une mesure directe de la vitesse de cette réaction.

La Figure 4 représente les différentes relations courant-potentiel associées à l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  sur le Cu. La courbe A représente la courbe courant-potentiel qui définit l'intensité du courant relié au transfert de charge en fonction du potentiel appliqué à la cathode. Pour la réduction du  $\text{CO}_2$  vers le CO, le potentiel thermodynamique de  $-0,52 \text{ V vs ESH}$  figure au point II et correspondrait au potentiel d'initiation de la réaction si elle était thermodynamiquement réversible. Comme pour l'ensemble des produits de réaction issus de l'électroréduction du  $\text{CO}_2$ , la formation du CO est irréversible et nécessite donc une surtension importante. La surtension est désignée  $\eta$  et correspond au potentiel excédentaire au potentiel thermodynamique devant être appliqué à la cathode pour entraîner l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  vers CO. La surtension minimale nécessaire pour

entraîner une réaction observable définit le potentiel expérimental de début de réaction, qui correspond au point III dans la Figure 4. Lors de la polarisation cathodique d'un catalyseur, la cinétique de réaction est approximée comme nulle lorsque le potentiel est moins négatif que le potentiel de début de la réaction. L'application d'un potentiel plus négatif que le potentiel de début de la réaction résulte en une cinétique de réaction non-nulle, qui varie en fonction de la différence de potentiel entre le potentiel appliqué à la cathode et le potentiel thermodynamique de la réaction selon l'équation [1.9]. Cette équation est dérivée de l'équation classique de Butler-Volmer et néglige l'effet du transport de masse, qui sera abordé par la suite, et la contribution de la réaction inverse d'oxydation du CO<sub>2</sub>, qui est négligeable aux potentiels négatifs poussés nécessaires à la réaction de réduction.

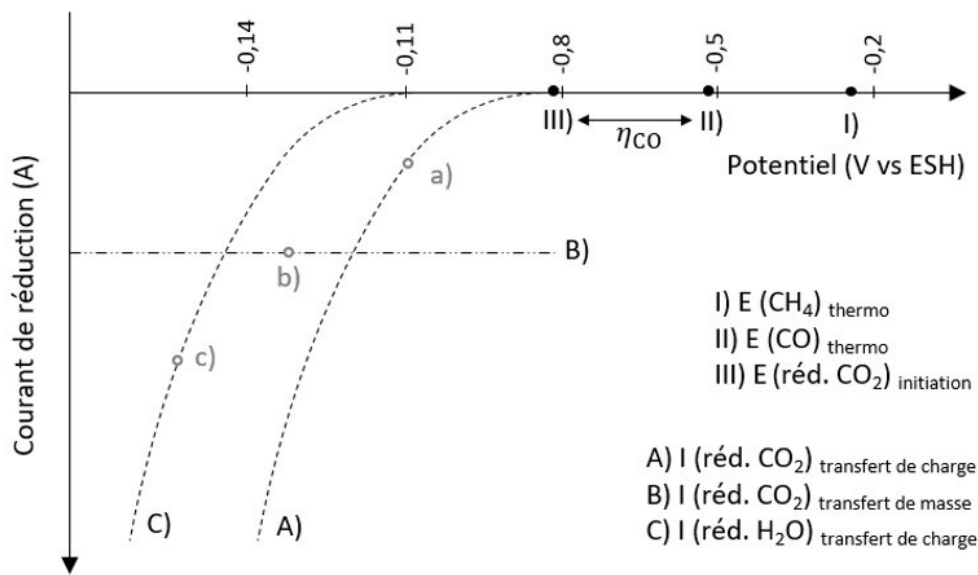


Figure 4 : Relation courant-potentiel de la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur le Cu.

Description : Les potentiels thermodynamiques I et II de réduction du CO<sub>2</sub> vers CO et CH<sub>4</sub> sont tirés de Hori<sup>3</sup>. Le potentiel d'initiation de la réduction du CO<sub>2</sub> en III est tiré de Kuhl *et al.*<sup>21</sup> Les courbes courant-potentiel A) à C) sont illustrées à titre indicatif seulement. Les points a) à c) apparaissent pour références ultérieures dans le texte.

$$i_{rdn.} \sim \exp \frac{\alpha n F}{RT} (E_{thermo} - E_{appl.}) \quad \text{réf. 34} \quad [1.9]$$



L'équation [1.9] est d'une importance primordiale à l'optimisation de la cinétique de la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub> parce qu'elle définit d'une part les variables influençant la vitesse de réaction, et révèle d'autre part le caractère exponentiel de la dépendance du courant de réaction par rapport au potentiel. Cette dépendance exponentielle est d'intérêt pour l'optimisation de la cinétique de réaction parce qu'elle indique qu'il suffit d'augmenter le potentiel d'une valeur donnée pour entraîner une multiplication du courant par un facteur donné. Cette relation est généralement décrite par la pente de Tafel, qui indique le nombre de mV d'augmentation de potentiel nécessaire à la multiplication du courant par un facteur 10. La pente de Tafel pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub> varie en fonction du catalyseur et se situe généralement entre 60 mV/décade et 120 mV/décade de courant. Elle est décrite par l'équation suivante.

$$\frac{d(\log I_{rdn.})}{dE} = \frac{2.303 * RT}{\alpha n F} \quad \text{réf. 34} \quad [1.10]$$

$R$  et  $F$  correspondent respectivement aux constantes des gaz parfaits et de Faraday. Les paramètres qui influencent la pente de Tafel sont la température  $T$  et le coefficient de transfert de charge  $\alpha$ . Ce coefficient correspond au ratio du travail qui participe à l'abaissement de l'énergie d'activation de la réaction sur le travail total fourni sous forme électrique à l'électrode par un changement de potentiel.  $\alpha$  demeure de généralement inchangé pour une réaction donnée.  $n$  correspond au nombre d'électrons transférés lors de l'étape de transfert de charge qui limite la cinétique de la réaction. Le catalyseur influence ce nombre parce qu'il peut favoriser différents mécanismes de réaction comportant le transfert d'un nombre différent d'électrons lors de leur étape élémentaire la plus lente. La réduction du CO<sub>2</sub> vers le CO par un mécanisme comportant deux transferts de charge successifs, similaires aux étapes mécanistiques a) et b) de la Figure 3, mène généralement à un paramètre  $n$  de 1 parce que la cinétique de transfert de charge la plus lente est généralement associée à l'étape a) ou b) seulement. Un mécanisme de réduction comportant un transfert simultané de deux électrons afficherait un paramètre  $n$  de 2. La relation entre la dépendance du courant en fonction du potentiel et le nombre d'électrons transférés lors de l'étape limitante de la réduction du CO<sub>2</sub> fait des courbes de Tafel un outil intéressant pour la détermination des mécanismes de réduction<sup>13,35,36</sup>.

Bien que la vitesse du transfert de charge à l'électrode puisse être augmentée facilement avec la polarisation cathodique selon la relation [1.10], la cinétique de la réaction de réduction du CO<sub>2</sub> ne peut atteindre cette vitesse que si l'interface électrode-solution apporte suffisamment de molécules de CO<sub>2</sub> pour soutenir le taux de réduction. Le transfert des réactifs d'une réaction électrocatalysée du sein de la solution vers la surface de l'électrode définit le transfert de masse et, dans le cas de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>, représente un facteur limitant important à la cinétique de la réaction.

Le transfert de masse du CO<sub>2</sub> vers l'électrode lors de la réaction d'électroréduction de cette molécule est déterminé par les mécanismes de diffusion et de convection. La diffusion correspond au transfert de la matière dans un système en réponse à l'existence d'une différence de concentration. Lors de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>, la consommation de cette molécule par la réaction d'électroréduction à l'électrode cause la diminution de sa concentration dans la solution à proximité de l'interface électrode-solution. Un gradient de concentration  $\partial[\text{CO}_2]/\partial x$  est par ce fait créé dans l'axe x normal au plan de l'électrode. Ce gradient représente la force motrice à la diffusion du CO<sub>2</sub> du sein de la solution vers l'électrode. Cet apport de nouveau CO<sub>2</sub> à l'électrode, nommé le flux diffusif  $J$ , s'opère de manière proportionnelle au gradient de concentration de CO<sub>2</sub> selon la première loi de Fick, énoncée à l'équation [1.11]. Lors d'une expérience de réduction du CO<sub>2</sub> soutenue dans le temps, la magnitude du flux diffusif de CO<sub>2</sub> diminue progressivement parce que le phénomène de diffusion cause la déplétion du CO<sub>2</sub> dans la solution sur une plage de distance de plus en plus grande, ce qui diminue la magnitude du gradient de concentration. Ce phénomène est représenté pour la réduction du CO<sub>2</sub> dans une solution saturée de cette molécule à la Figure 5. Le flux diffusif constitue une limite importante au courant et à la cinétique de la réaction de réduction du CO<sub>2</sub> sous un régime diffusif. La Figure 6 montre en exemple l'amplitude de cette limitation cinétique pour la formation du CO.

$$J_{\text{CO}_2} = -D_{\text{CO}_2} \frac{\partial[\text{CO}_2]}{\partial x} \quad \text{réf. 34} \quad [1.11]$$

Pour pallier aux limitations cinétiques associées à la diffusion du CO<sub>2</sub>, la réduction de cette molécule est généralement effectuée sous un régime de convection. La convection est un mode de transport résultant d'une différence de pression dans le système et elle permet le renouvellement rapide de la solution qui s'appauvrit en CO<sub>2</sub> près de l'électrode par un mouvement mécanique.

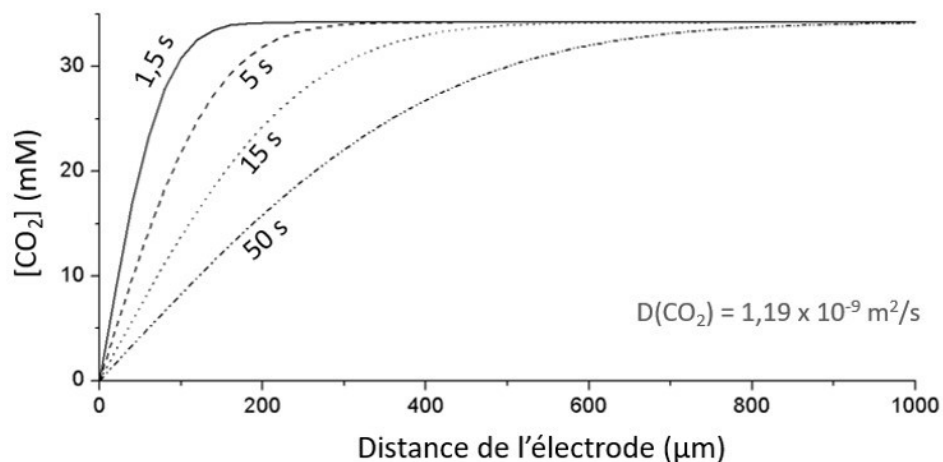


Figure 5 : Diminution de la concentration du CO<sub>2</sub> dans l'axe normal à l'électrode en fonction du temps d'électrolyse lors de la réduction du CO<sub>2</sub> limitée par la diffusion du CO<sub>2</sub>.

Description : Les données de cette figure ont été modélisées à partir de l'équation [1.11] et des données de concentrations initiales et de coefficient de diffusion tirées de Gupta *et al.*<sup>37</sup>

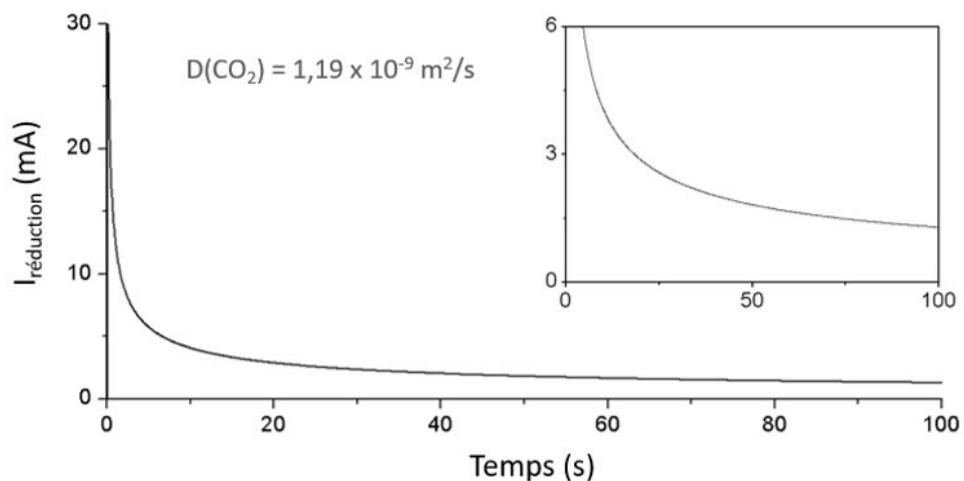


Figure 6 : Diminution du courant de réduction du CO<sub>2</sub> vers CO en fonction du temps d'électrolyse pour un système limité exclusivement par le transport de masse diffusif du CO<sub>2</sub>.

Description : Les données de cette figure ont été modélisées à partir de l'équation [1.11] et des données de concentrations initiales et de coefficient de diffusion tirées de Gupta *et al.*<sup>37</sup> Le courant de réduction considère un transfert de 2 électrons lors de la réaction. Le graphique inséré représente les mêmes données que le graphique principal avec une vue rapprochée sur l'ordonnée.

Expérimentalement, la convection est assurée par agitation mécanique et/ou, le plus souvent, par le barbotage de  $\text{CO}_{2(g)}$  gazeux qui permet de saturer et d'agiter la solution. Ces sources ne déplacent généralement pas directement la solution à l'interface électrode-liquide sur une échelle moléculaire parce que la vitesse de convection des liquides diminue généralement pour devenir nulle aux points de contact avec une interface solide. Néanmoins, elles renouvellent suffisamment la solution à proximité de celle-ci de manière à contrer la déplétion du  $\text{CO}_2$  près de l'électrode et à assurer le maintien d'un gradient aigu de concentration pour en maximiser la diffusion vers l'électrode.

Une manière simplifiée de représenter ce phénomène est de supposer un transport de masse par diffusion du  $\text{CO}_2$  aux abords de l'électrode et un domaine de convection renouvelant la solution saturée en  $\text{CO}_2$  dans le reste de la solution. La modélisation de la diffusion du  $\text{CO}_2$  à partir d'une solution renouvelée par la convection à une distance arbitraire de  $200\ \mu\text{m}$  de l'électrode est illustrée dans la Figure 7 a). La conséquence de la combinaison de la diffusion et de la convection par rapport à la diffusion seule sur la cinétique de réaction est le rehaussement du courant de réduction maximal de la réaction sous la forme d'un plateau, visible dans la Figure 7 b). La hauteur de ce plateau varie avec l'intensité de l'agitation, qui influence directement l'épaisseur de la couche de diffusion près de l'électrode<sup>38</sup>. Le plateau de transfert de masse du  $\text{CO}_2$  atteint dans le régime de diffusion-convection est représenté dans la Figure 4 par la courbe B. L'augmentation du courant de réduction par l'agitation de la solution, et la dépendance de ce courant à l'efficacité de celle-ci, ont été confirmées expérimentalement par une diversité d'auteurs<sup>37,39,40</sup>.

La polarisation cathodique graduelle de l'électrode représentée dans la Figure 4 indique que le courant de réduction du  $\text{CO}_2$  peut être limité par la cinétique de transfert de charge, représenté par la courbe A, ou de transfert de masse, représenté par la courbe B. Le point a) figure dans le domaine de potentiel dans lequel le courant de réduction est limité par la cinétique de transfert de charge, qui comprend l'ensemble des potentiels plus positif que le potentiel de croisement des courbes A et B. Le point b) figure dans le domaine dans lequel le courant de réduction est limité par la cinétique de transfert de masse, qui prend place à des potentiels plus négatifs que le potentiel de ce croisement. La courbe C représente la courbe de réduction de l'eau vers l'hydrogène. Au potentiel du point c), le courant de réduction de l'eau (courbe C) est plus élevé que le courant de

réduction du  $\text{CO}_2$  limité par le transfert de masse (courbe B) et il est donc possible de conclure que la sélectivité pour la réduction du  $\text{CO}_2$  par rapport à la formation de  $\text{H}_2$  sera faible à ce potentiel.

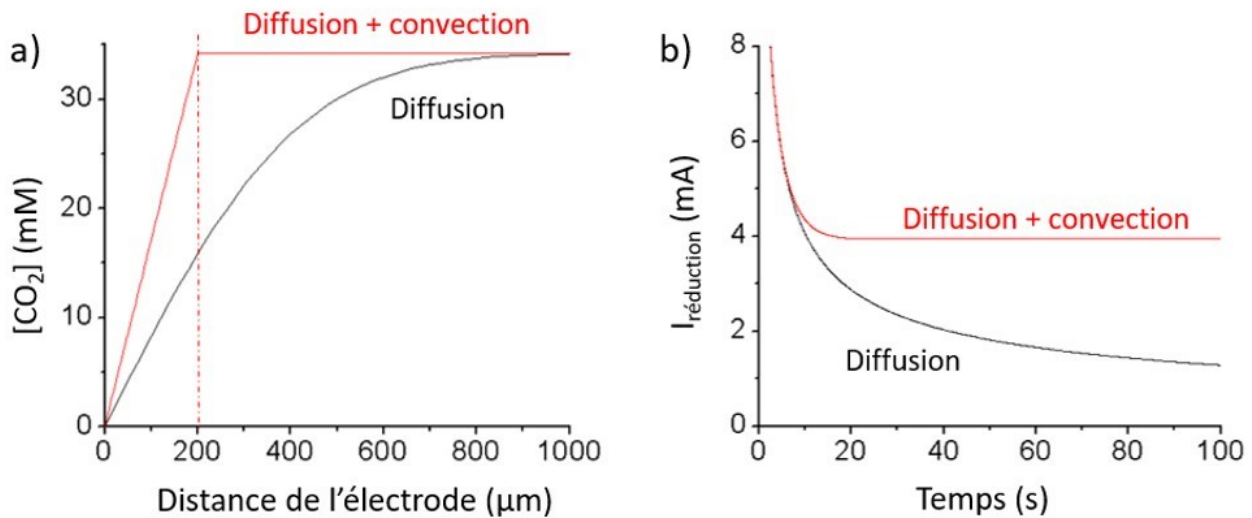


Figure 7 : Comparaison du transfert de masse du  $\text{CO}_2$  par diffusion seule et par diffusion-convection modélisée simplement.

Description : La figure a) compare la concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'axe normal à l'électrode après 50 s de réduction limitée par le transfert de masse dans un régime de diffusion seule (ligne noire) et dans le régime de diffusion-convection (ligne rouge). La figure b) compare la cinétique de la réduction de  $\text{CO}_2$  vers  $\text{CO}$  limitée par le transfert de masse dans les mêmes régimes. Les données de cette figure ont été modélisées à partir de l'équation [1.11] et des données de concentrations initiales et de coefficient de diffusion ( $1,19 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) tirées de Gupta *et al.*<sup>37</sup> Le régime de diffusion-convection utilise l'approximation simple d'une couche de solution de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur adjacente à l'électrode dans laquelle le transfert de masse s'opère exclusivement par diffusion, bordée de solution dont la concentration en  $\text{CO}_2$  est continuellement renouvelée par convection. Le courant de réduction considère un transfert de 2 électrons lors de la réaction.

Une stratégie populaire pour permettre l'augmentation de la cinétique de réaction est le recours à la nanostructuration des catalyseurs. Ces structures sont assez communes dans la conception d'électrocatalyseurs pour la réduction du  $\text{CO}_2$  à des fins appliquées, mais elles sont moins souvent

utilisées dans le cadre d'études fondamentales mécanistiques, pour lesquelles sont généralement préférées des électrocatalyseurs de structure simple et définie, tel un monocristal orienté. De manière générale, l'utilisation d'une nanostructure permet d'une part d'augmenter largement l'aire de surface tout en minimisant la masse de métal contenue dans le catalyseur. Certaines nanostructures permettent également d'augmenter l'efficacité du transport de masse<sup>41</sup>. Dans le cas des nanoaiguilles, la diffusion du CO<sub>2</sub> vers leurs extrémités peut par exemple être augmentée parce qu'elle s'effectue à partir d'une couche de diffusion hémisphérique plutôt que planaire.

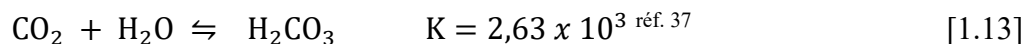
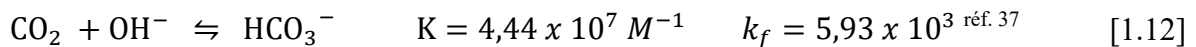
#### 1.1.4. Autres facteurs influençant la réaction du CO<sub>2</sub>

Une diversité de phénomènes influence la réaction de réduction du CO<sub>2</sub>. Bien que les mécanismes par lesquels ces facteurs affectent l'efficacité énergétique, la sélectivité et la cinétique de la réaction puissent être étudiés séparément, la combinaison de ces mécanismes et de leurs effets lors d'une expérience révèle une complexité importante. Cette section propose un survol rapide de ces phénomènes.

Le premier est le degré d'agitation. Bien que l'augmentation du degré d'agitation résulte en une hausse du transport de masse du CO<sub>2</sub> vers l'électrode et rehausse donc la cinétique de la réaction à courant élevé, ce facteur peut également influencer la sélectivité de la réduction du CO<sub>2</sub>. Certains intermédiaires réactionnels tels que le CO peuvent être convertis vers des produits plus réduits ou être désorbés de la surface, comme le montrent les transitions c) et d) de la Figure 3. L'équilibre entre la quantité de produits adsorbés et la quantité de produits libre dans la solution à son interface avec l'électrode détermine largement la vitesse de désorption nette de ces intermédiaires. Une agitation trop importante peut perturber cet équilibre en transportant les intermédiaires réactionnels désorbés au sein de la solution, où ils se retrouvent dilués. Cette perturbation favorise alors les processus de désorption des intermédiaires réactionnels solubles par rapport à leur conversion, changeant ainsi la sélectivité. Ces changements affectent généralement à la baisse la production de molécules complexes, et particulièrement les molécules nécessitant le couplage d'atomes de carbone. L'utilisation de nanostructures présentant des structures partiellement fermées a le potentiel d'influencer la sélectivité de manière inverse. En diminuant la diffusion des

intermédiaires de réaction de la solution près de l'électrode vers le sein de la solution, des nanostructures en sphères inverses peuvent par exemple contribuer à formation de produits de réaction plus complexes par la réaction accrue ou successive de ces intermédiaires<sup>42</sup>.

Un second phénomène affectant la réaction de réduction du CO<sub>2</sub> est l'effet de la réaction sur le pH et la rétroaction du pH sur la concentration du CO<sub>2</sub> près de l'interface. L'ensemble des réactions d'électroréduction du CO<sub>2</sub> contribue à l'augmentation du pH par la production d'anion OH<sup>-</sup>, comme le montre les réactions [1.1] à [1.5] en milieu neutre ou basique, ou par la consommation de H<sup>+</sup> en milieu acide. La présence d'anions OH<sup>-</sup> près de la surface affecte la concentration de CO<sub>2</sub> par la réaction [1.12]. Cette réaction en milieu basique est beaucoup plus favorable que la réaction entre le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O figurant en [1.13] et peut donc consommer rapidement une partie importante du CO<sub>2</sub> près de l'électrode, entrant ainsi en compétition avec la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub> elle-même. La quantité de OH<sup>-</sup> près de l'électrode, et du même coup la mesure du pH, varie en fonction du courant de réduction du CO<sub>2</sub> à l'électrode, qui reflète la vitesse de production de ces anions, et du transfert de masse des ions OH<sup>-</sup> vers le sein de la solution. Dans une solution neutre, la production de ces anions durant l'électrolyse peut facilement causer l'augmentation du pH de 2 à 4 unités à l'interface électrode-liquide<sup>3,37</sup>. En plus de consommer le CO<sub>2</sub>, cette augmentation du pH défavorise thermodynamiquement la réduction du CO<sub>2</sub> qui s'opère plus facilement en milieu acide lorsqu'un transfert de proton est impliqué<sup>43</sup>. Les stratégies utilisées pour mitiger les effets néfastes de l'accumulation du OH<sup>-</sup> près de l'électrode sont d'augmenter la convection et d'utiliser un tampon en solution. Le bicarbonate agissant comme tampon est souvent utilisé comme électrolyte support de concert avec les ions alcalins ayant des propriétés acides<sup>44</sup>.



Un dernier paramètre influençant la cinétique de la réaction est l'interaction directe ou indirecte entre les adsorbats. Les adsorbats sur une surface peuvent facilement interagir entre eux par des interactions intermoléculaires directes, mais la présence d'un adsorbat peut également affecter l'adsorption d'un autre adsorbat par l'influence qu'il a sur la surface. Un adsorbat particulièrement

électroattracteur peut par exemple causer une déplétion de densité électronique à la surface qui peut défavoriser ou favoriser l'adsorption d'un second adsorbat. Ce type d'interaction se transpose également aux réactions sur la surface, qui peuvent être considérablement influencées par la présence de certains adsorbats. Le domaine de recherche s'intéressant à ce type d'interaction est complexe par le nombre d'adsorbats potentiels et la diversité des catalyseurs propres à la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub>. L'influence mutuelle des adsorbats H<sub>(ads)</sub>, résultant de la réduction de l'eau, et CO<sub>(ads)</sub> est probablement le sujet le plus étudié dans ce domaine<sup>30</sup>.

## 1.2. Réduction du CO<sub>2</sub> sur catalyseurs de Cu

Le Cu est le métal le plus intéressant pour la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub> à l'échelle industrielle. Il est le seul métal pur à permettre la production d'hydrocarbures et d'alcools comme le montre le Tableau 1 et il représente un choix économique comparativement aux métaux nobles tels que Au, Pd or Pt. Bien que les principes généraux de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur les métaux présentés dans la section 1.1 s'appliquent également au Cu, la réaction sur ce métal comporte des spécificités importantes qui sont présentées dans la section suivante.

### 1.2.1. Mécanisme de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur le Cu

Le mécanisme de réduction sur le Cu est plus complexe que sur les autres métaux parce qu'il cesse au CO sur ces derniers alors qu'il se poursuit vers des produits plus hydrogénés sur le Cu<sup>3</sup>. Les mécanismes de formation du COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub> et du CO prennent place sur le Cu comme sur les autres métaux<sup>17</sup> par les étapes a) et b) de la Figure 3. Le mécanisme de réduction qui suit la production du CO pour former le CH<sub>4</sub>, le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, le CH<sub>3</sub>OH et le CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH fait encore aujourd'hui l'objet d'études poussées<sup>4,14,49,50,15,25,32,33,45-48</sup>. Bien que la majorité des équipes de recherche concentre leurs efforts sur l'élucidation des mécanismes de formation des produits majeurs à 1 ou 2 carbones, certains chercheurs proposent également des mécanismes menant à des produits de réduction plus complexes qui sont produits en faible quantité lors de l'électroréduction du CO<sub>2</sub><sup>51</sup>. La Figure 8 présente les mécanismes proposés pour la formation des produits les plus communs de réduction du CO ou du \*COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub>. Les références et les détails pour les différentes transitions proposées sont compilés dans le Tableau 2. Le type de réaction qui y figure décrit par quel mécanisme se



déroulent les étapes élémentaires. Pour les réactions de réduction nécessitant le gain d'un atome de H, deux modes de transfert sont proposés. La réduction peut s'opérer par une réaction électrochimique-chimique, correspondant à un transfert d'un électron accompagné ou suivi d'un transfert de proton<sup>51</sup>, ou encore par une réaction d'hydrogénation électrocatalytique qui consiste au transfert direct d'un atome de H neutre à partir de la surface<sup>4</sup>.

Le mécanisme illustré dans la Figure 8 montre que plusieurs voies de réactions peuvent mener à la formation du CH<sub>4</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> par la réduction du CO. En raison de la multiplicité des voies de réaction en compétition et de la sensibilité de l'ensemble des étapes élémentaires à une série de paramètres expérimentaux peu consistants entre les différentes équipes de recherches<sup>38</sup>, il est difficile de dériver analytiquement les lois de vitesse qui décrivent la réduction du CO. Il est également difficile dans ce contexte d'acquérir une compréhension approfondie des étapes critiques à la sélectivité de la surface.

Malgré ces obstacles, il est possible de tirer des conclusions générales sur l'influence du mécanisme de réaction sur la sélectivité de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur le Cu. Les résultats de modélisation moléculaire des équipes de recherche de Nørskov<sup>32</sup> et de Strasser<sup>31</sup> suggèrent que le premier transfert de charge à l'étape 2 de la Figure 8 représente une étape limitante dans le mécanisme réactionnel de réduction du CO et que les étapes subséquentes sont plus rapides. Kuhl *et al.*<sup>51</sup> ont proposé que le contrôle ardu de la sélectivité de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur la surface de Cu constaté par différents auteurs, dont Hori<sup>3</sup>, prend origine dans la difficulté de discriminer les étapes subséquentes à ce premier transfert. Ces étapes, qui mènent à la fois à la formation de produits hydrogénés à un carbone et de produits à plusieurs carbones issus de la dimérisation, semblent généralement être favorisées thermodynamiquement et requérir une faible énergie d'activation, ce qui prévient leur discrimination dans les étapes du mécanisme qui succèdent l'étape limitante<sup>51</sup>. Malgré cette explication logique au manque de sélectivité du Cu, Dubé et Brisard<sup>4</sup> ont démontré qu'il est possible de défavoriser cinétiquement certaines étapes de la réaction pour modifier la sélectivité par des modifications simples à l'état de surface du Cu. Cette démonstration a contribué à initier la discussion de stratégie d'optimisation des performances catalytiques des catalyseurs par la modification de l'état de surface dans le domaine de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur le Cu.

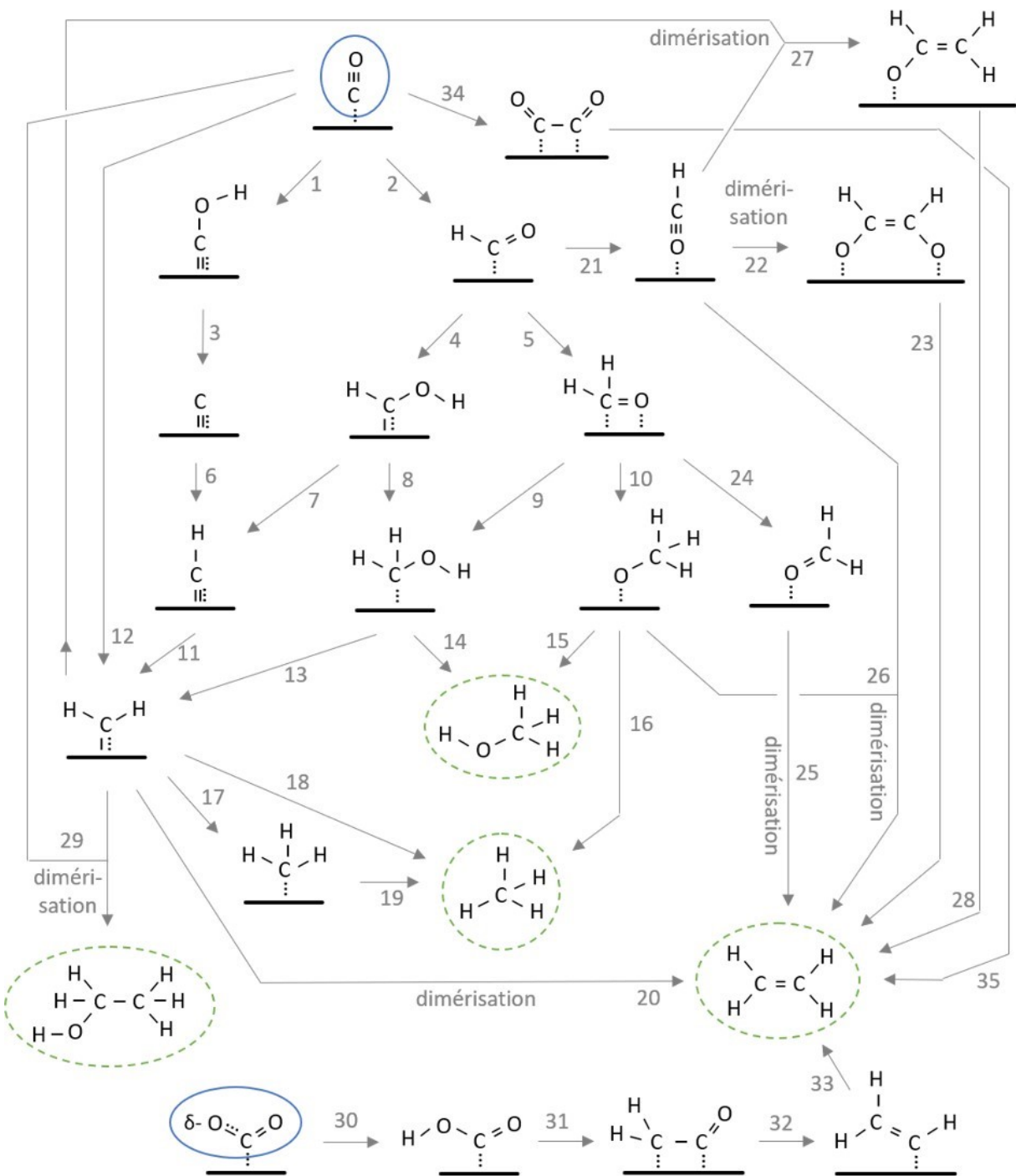


Figure 8 : Mécanisme de réduction du CO et du COO $\delta^-$ (<sub>ads</sub>) (encerclés d'une ligne bleue pleine) vers le CH<sub>4</sub>, le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, le CH<sub>3</sub>OH et le CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (encerclés d'une ligne verte pointillée). Les détails et les références des transitions apparaissent dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Détails des transitions mécanistiques apparaissant dans la Figure 8.

#	Transition	électrons transférés	Type de réaction	Autres réactifs	Autres produits	Références
1	*CO → *COH	2 → 3	EC	H <sup>+</sup> + é	-	32,45,46
2	*CO → *CHO	2 → 3	HEC/EC	H <sub>(ads)}/H<sup>+</sup> + é</sub>	-	14,15,32,33,47,48
3	*COH → *C	3 → 4	E	é	OH <sup>-</sup>	32
4	*CHO → *CHOH	3 → 4	HEC/EC	H <sub>(ads)}/H<sup>+</sup> + é</sub>	-	14,15,32,33
5	*CHO → *CH <sub>2</sub> *O	3 → 4	EC	H <sup>+</sup> + é	-	15,32,33
6	*C → *CH	4 → 5	EC	H <sup>+</sup> + é	-	32
7	*CHOH → *CH	4 → 5	HEC/E	H <sub>(ads)}/ é</sub>	H <sub>2</sub> O/OH <sup>-</sup>	14,32
8	*CHOH → *CH <sub>2</sub> OH	4 → 5	EC	H <sup>+</sup> + é	-	32
9	*CH <sub>2</sub> *O → *CH <sub>2</sub> OH	4 → 5	EC	H <sup>+</sup> + é	-	32
10	*CH <sub>2</sub> *O → *OCH <sub>3</sub>	4 → 5	EC	H <sup>+</sup> + é	-	15,32,33
11	*CH → *CH <sub>2</sub>	5 → 6	HEC/EC	H <sub>(ads)}/H<sup>+</sup> + é</sub>	-	14,32
12	*CO → *CH <sub>2</sub>	2 → 6	HEC/EC	4H <sub>(ads)}/4H<sup>+</sup> + 4é</sub>	-	4,25
13	*CH <sub>2</sub> OH → *CH <sub>2</sub>	5 → 6	E	é	OH <sup>-</sup>	32
14	*CH <sub>2</sub> OH → CH <sub>3</sub> OH	5 → 6	EC	H <sup>+</sup> + é	-	32
15	*OCH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> OH	5 → 6	EC	H <sup>+</sup> + é	-	32
16	*OCH <sub>3</sub> → CH <sub>4</sub>	5 → 8	EC	H <sup>+</sup> + 3é	*O <sup>2-</sup>	32,48
17	*CH <sub>2</sub> → *CH <sub>3</sub>	6 → 7	EC	H <sup>+</sup> + é	-	32
18	*CH <sub>2</sub> → *CH <sub>4</sub>	6 → 8	HEC/EC	2H <sub>(ads)}/2H<sup>+</sup> + 2é</sub>	-	4,25
19	*CH <sub>3</sub> → *CH <sub>4</sub>	7 → 8	EC	H <sup>+</sup> + é	-	32
20	2 *CH <sub>2</sub> → *C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12 → 12	D	-	-	4,45
21	*CHO → *OCH	3 → 3	DA	-	-	15
22	2 *OCH → *OCHCH*O	6 → 6	D	-	-	15

Tableau 2 : Détails des transitions mécanistiques apparaissant dans la Figure 8. (suite)

#	Transition	Électrons transférés	Type de réaction	Autres réactifs	Autres produits	Références
23	$*\text{OCHCH}^*\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	6 → 12	EC	$2\text{H}^+ + 6\text{é}$	$2 * \text{O}^{2-}$	15
24	$*\text{CH}_2^*\text{O} \rightarrow * \text{OCH}_2$	4 → 4	DA	-	-	15
25	$2 * \text{OCH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	8 → 12	EC	4 é	$2 * \text{O}^{2-}$	15
26	$*\text{OCH}_3 + * \text{OCH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	8 → 12	EC	4 é	$2 * \text{O}^{2-}$	15
27	$*\text{CH}_2 + * \text{OCH} \rightarrow * \text{OCHCH}_2$	9 → 9	D	-	-	15
28	$*\text{OCHCH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	9 → 12	EC	$\text{H}^+ + 3\text{é}$	$* \text{O}^{2-}$	15
29	$*\text{CO} + * \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	8 → 12	HEC	$4\text{H}_{(\text{ads})}$	-	4
30	$*\text{COO}^{\delta-} \rightarrow * \text{COOH}$	1 → 1	C	$\text{H}^+$	-	25
31	$2 * \text{COOH} \rightarrow * \text{CH}_2^* \text{CO}$	2 → 8	EC	$6\text{H}^+ + 6\text{é}$	$3 \text{H}_2\text{O}$	25
32	$*\text{CH}_2^* \text{CO} \rightarrow * \text{CHCH}_2$	8 → 11	EC	$3\text{H}^+ + 3\text{é}$	$\text{H}_2\text{O}$	25,45,46
33	$*\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	11 → 12	EC	$\text{H}^+ + \text{é}$	-	25,45,46
34	$2 * \text{CO} \rightarrow \text{O}^* \text{C}^* \text{CO}$	4 → 4	E	-	-	49,50
35	$\text{O}^* \text{C}^* \text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	4 → 12	EC	$8\text{H}^+ + 8\text{é}$	$2 \text{H}_2\text{O}$	-

E : électrochimique, EC : électrochimique et chimique (transfert de proton), HEC : hydrogénation électrocatalytique, D : dimérisation chimique, DA : désorption-adsorption ou changement de site d'adsorption

En plus de sa sélectivité faible, l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  sur le Cu présente une efficacité énergétique et une vitesse de réaction modérée. Ces deux mesures de performance électrocatalytique dépendent peu du mécanisme de réduction illustré à la Figure 8, mais plutôt de la partie la plus défavorable du mécanisme de réduction du  $\text{CO}_2$  consistant en sa conversion en CO. Pour cette raison, le Cu adopte un comportement similaire aux métaux du groupe 2, pour

lesquels l'affinité et l'énergie d'activation modérée pour le CO apportent des surpotentiels importants qui diminuent à la fois l'efficacité énergétique et la vitesse de transfert de charge.

### 1.2.2. Optimisation de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur le Cu

Plusieurs stratégies peuvent être adoptées pour optimiser les performances de la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur le Cu et en altérer la sélectivité. Premièrement, il est possible d'optimiser la réaction par la sélection des faces cristallines et des sites les plus efficaces pour la catalyse. Dans un second temps, il est possible de modifier la composition de l'électrolyte pour promouvoir sélectivement certains chemins réactionnels et permettre l'établissement de nouveaux mécanismes de réaction, notamment par l'adsorption spécifique d'anions et la fonctionnalisation chimique de l'électrode. Finalement, il est possible de recourir à une modification de la structure et composition chimique des catalyseurs de Cu par la combinaison avec différents métaux pour former un catalyseur bimétallique, ce qui correspond à la stratégie adoptée dans le cadre de ce projet de recherche. L'ensemble de ces stratégies sont décrites dans les sections suivantes.

#### 1.2.2.1. Faces cristallines

Les faces cristallines du Cu présentent des activités différentes pour la réduction du CO<sub>2</sub> en raison de leurs différences de géométrie et de propriété électroniques. La géométrie influence la capacité de deux atomes voisins de Cu sur une surface à interagir avec certains intermédiaires de réaction qui sont doublement liés à la surface tels que le \*OCO, \*CH<sub>2</sub>\*O ou \*OCHCH\*O. Les propriétés électroniques affectent l'ensemble des étapes élémentaires et varient en fonction du degré de coordination des atomes de surface. Les données expérimentales de sélectivité de différentes faces cristallines du Cu sont représentées dans le Tableau 3.

Les données de sélectivité présentées dans ce tableau montrent clairement que l'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur la face cristalline (100) du Cu produit le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> beaucoup plus largement que la face (111). Ce changement de sélectivité vers un produit de réaction résultant de certains mécanismes de dimérisation est fréquent pour les faces cristallines présentant des atomes faiblement

coordonnés<sup>11,52</sup>. Cette différence provient de l'influence du niveau de coordination des atomes de Cu sur le mécanisme favorisé pour la réduction du CO. Les atomes de Cu largement coordonnés favorisent la formation de \*COH par la réaction 1 de la Figure 8 tandis que les atomes moins coordonnés favorisent la formation de \*CHO par la réaction 2. Bien que la réduction de ces deux intermédiaires puisse mener aux mêmes produits de réaction, la réduction de CHO\* génère davantage de produit de dimérisation que la réduction du \*COH, ce qui permet une production plus large de produits à plus d'un carbone sur les faces cristallines faiblement coordonnées<sup>53</sup>. Un mécanisme de réaction menant à la formation de produits à deux carbones par dimérisation du \*CO, représentée à réaction 34, serait également possible sur les surfaces moins coordonnées telles que la face (100)<sup>49</sup>. Ce type de mécanisme serait très sensible à la géométrie des atomes de Cu des faces cristallines, alors que la formation préférentielle de \*COH ou \*CHO serait plus sensible aux propriétés électroniques reliées au niveau de coordination des atomes de Cu. La coordination semble également influencer la sélectivité de la surface pour les hydrocarbures, qui sont des produits de réaction totalement hydrogénés, et pour les alcools ou les acides, pour lesquels des liens C-O ou C=O subsistent. Les faces cristallines les moins coordonnées semblent encourager la production de ces molécules partiellement oxygénées dans certaines conditions expérimentales<sup>52</sup>.

Tableau 3 : Sélectivité des faces cristallines du Cu lors de l'électrolyse d'une solution saturée en CO<sub>2</sub> à 5 mA/cm<sup>3</sup>.

Face cristalline	E (V)	Efficacité faradique (%)					Référence
		H <sub>2</sub>	CO	HCOOH	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
(100)	-1,40 (vs SHE)	7	1	3	30	40	11
	-1,39 (vs SHE)	10	1	11	20	40	54
	-1,42 (vs NHE)	23	0	5	25	32	55
(110)	-1,55 (vs NHE)	19	0	7	50	15	55
	-1,55 (vs SHE)	16	6	12	46	8	11
(111)	-1,52 (vs SHE)	13	5	16	50	8	54
	-1,56 (vs NHE)	57	0	5	39	5	55
polycristallin	-1,44 (vs NHE)	21	1	9	33	26	55

La sélection de certaines faces cristallines est une stratégie de contrôle de la sélectivité de la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub>. Cette stratégie s'applique relativement facilement aux nanostructures, dont la synthèse peut être optimisée pour la production de structures exposant préférentiellement certaines faces cristallines<sup>56</sup>. Le groupe de recherche de Strasser<sup>10</sup> a mis en évidence la relation entre le nombre de coordination des atomes de surface de Cu et leur activité catalytique pour l'adsorption de CO<sub>(ads)</sub> et H<sub>(ads)</sub>, qui influence largement la sélectivité lors de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>, à l'aide de nanoparticules sphériques de taille variable. L'utilisation de surfaces à haute densité de grains est également utilisée comme stratégie de contrôle de la sélectivité<sup>35,57</sup>. Les joints de grains représentent dans ce cas une source d'atomes de Cu faiblement coordonnés.

#### 1.2.2.2. Effet de la modification d'état de surface par la formulation de l'électrolyte

La formulation de l'électrolyte influence de manière importante et multiple le mécanisme réactionnel de réduction du CO<sub>2</sub> à l'électrode. Murata et Hori<sup>58</sup> ont démontré expérimentalement que l'identité du cation composant l'électrolyte support influence largement la sélectivité de la réaction. Leurs résultats, reportés dans le Tableau 4, indiquent que la formation de H<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> est favorisée par la présence de cations alcalins de faible masse tels que Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>, tandis que la présence de cations alcalins plus lourds tels que K<sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup> favorise la formation de produits de réaction à plusieurs carbones tels que C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH et CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

Tableau 4 : Sélectivité de l'électrolyse d'une solution de MHCO<sub>3</sub> de 0,1 M saturée en CO<sub>2</sub> à 5 mA/cm<sup>2</sup> sur le Cu en fonction des différents cations M, tiré de Murata et Hori<sup>58</sup>.

Cation	E (V vs ESH)	Efficacité faradique (%)							Ratio C <sub>1</sub> : C <sub>2</sub>
		H <sub>2</sub>	CO	HCOOH	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	EtOH	PrOH	
Li <sup>+</sup>	-1,45	61	-	5	32	5	2	-	6,2
Na <sup>+</sup>	-1,45	25	1	7	55	13	4	1	4,3
K <sup>+</sup>	-1,39	15	1	8	32	30	11	2	1,1
Cs <sup>+</sup>	-1,38	24	2	16	16	31	7	4	0,5

Resasco *et al.*<sup>59</sup> et Clark *et al.*<sup>38</sup> ont proposé que l'effet des cations lourds sur la sélectivité provient de la création d'un champ électrique stabilisant l'adsorption et la formation de molécules polaires à la surface, tel que  $*\text{COOH}_{(\text{ads})}$ ,  $*\text{CO}$  et certains des produits de dimérisation menant à la production de produits à plusieurs carbones. Ce champ est plus fort dans le cas des cations lourds et larges, qui s'accumulent de manière plus favorable près de la cathode que les cations légers lors de l'électrolyse en raison de la différence de densité de charge qui accompagne leur différence de taille. L'identité du cation affecte également la cinétique de la réaction d'électroréduction du  $\text{CO}_2$ <sup>60</sup>. Schizodimou et Kyriacou<sup>20</sup> ont démontré expérimentalement que les cations hypervalents tels que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$  permettent d'augmenter significativement la vitesse de la réaction pour les étapes élémentaires limitées cinétiquement par le transfert d'un proton à partir d'une molécule d'eau. Ces cations à charge élevée permettent de faciliter le transfert d'un proton à partir de molécules d'eau polarisées dans leur sphère de solvatation. Ce transfert facilité favorise, dans certaines conditions de potentiel, l'étape la plus lente cinétiquement de l'électroréduction du  $\text{CO}_2$ , soit la formation du  $\text{CO}$  à partir de  $*\text{COO}^{\delta-}_{(\text{ads})}$ .

Resasco *et al.*<sup>5</sup> ont également rapporté que le choix de l'anion permet d'influencer la cinétique de réaction au même titre que le choix du cation. Il semblerait que la vitesse de formation de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{H}_2$  soit particulièrement augmentée par l'utilisation de l'anion borate ou phosphate, dont les acides conjugués peuvent contribuer à certaines étapes mécanistiques en cédant directement un proton. L'anion bicarbonate présente des propriétés moins acides que les acides conjugués des anions borate et phosphates, et est donc moins efficace pour contribuer directement aux étapes mécanistiques nécessitant l'apport d'un proton. Les anions sulfates et perchlorates, qui sont totalement ou pratiquement totalement déprotonés en solution, ne participent pas à ces étapes.

D'autres types d'interactions ions-adsorbats peuvent influencer la sélectivité de l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  sur le Cu. Ogura *et al.*<sup>13,25</sup> ont rapporté que l'adsorption spécifique des anions sur la surface peut influencer dramatiquement la sélectivité de la réaction en créant de nouveaux types de sites d'adsorption pour le  $\text{CO}_2$  à la surface du Cu. L'adsorption spécifique d'un ion correspond à son adsorption à la surface de l'électrode accompagnée de l'expulsion de certaines molécules d'eau composant sa sphère de solvatation. En raison de la proximité de l'ion et de l'électrode, les



interactions intermoléculaires participent au même titre que l'interaction électrostatique à ce type d'adsorption<sup>61</sup>. Selon le résultat de Ogura et al.<sup>13,25</sup>, le Br<sup>-</sup> adsorbé spécifiquement à la surface de l'électrode représenterait un site d'adsorption pour les espèces carbonées qui mèneraient à l'orientation de la sélectivité de la réaction favorisant le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. La réaction d'électroréduction serait assistée par la stabilisation du \*COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub> lors des premières étapes de la réduction du CO<sub>2</sub> par une interaction électrostatique avec le cation K<sup>+</sup>. Cette stratégie permet, lors de l'électrolyse de la réduction du CO<sub>2</sub>, d'augmenter la production de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> à près de 80% dans une solution concentrée de KBr tout en minimisant la production du H<sub>2</sub> sous les 10%.

Les anions spécifiquement adsorbés peuvent également influencer la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub> sans interagir directement avec les adsorbats. Dubé et Brisard<sup>4</sup> ont démontré, par une étude des produits de réaction, que la présence d'anions adsorbés spécifiquement peut agir comme barrière physique à l'interaction entre les adsorbats sur les différents sites d'adsorption. La limitation de ces interactions semble décourager les mécanismes de dimérisation des espèces carbonées, ce qui entraîne une augmentation de la sélectivité pour les produits composés d'un seul carbone. Li *et al.*<sup>50</sup> ont rapporté que l'effet de la limitation des interactions entre le CO adsorbé à l'électrode de Cu et les molécules d'eau de la solution causé par certains cations encombrés stériquement peut également défavoriser les processus de dimérisation par le mécanisme de la réaction 34 de la Figure 8.

### *1.2.2.3. Modification de surface par inclusion d'un second métal*

La modification de la surface par l'inclusion d'un second métal au catalyseur de Cu peut mener à une modification drastique de l'efficacité énergétique, de la cinétique et de la sélectivité de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>. Cette stratégie, souvent alliée à la nanostructuration, est très commune pour le développement d'électrocatalyseurs à des fins appliquées. Vasileff *et al.*<sup>6</sup> ont établi un système de classification des différents matériaux bimétalliques à base de Cu en fonction de l'affinité du second métal pour l'adsorption et la liaison avec les atomes de O et de H. La Figure 9 illustre la répartition des différents métaux considérés pour la combinaison avec le Cu selon ces critères.

La classification proposée par Vasileff *et al.*<sup>6</sup> permet de rationaliser la sélectivité d'un matériau bimétallique à base de Cu et d'un métal secondaire à l'aide du mécanisme de réaction. De manière très générale, les catalyseurs bimétalliques qui combinent le Cu et un métal secondaire qui a plus d'affinité pour les atomes de O que le Cu peuvent faciliter les étapes du mécanisme de réaction lors desquelles sont produits des intermédiaires réactionnels dont au moins un atome de O interagit avec la surface. Ces métaux regroupent Pt, Ni, Sn et In. La stabilisation accrue des intermédiaires de réaction oxygénés interagissant avec ces métaux par l'atome de O a le potentiel de modifier la sélectivité de la réaction en changeant les mécanismes de réaction favorisés à la surface, puis de maximiser la cinétique et l'efficacité de la réaction en facilitant l'adsorption du CO<sub>2</sub> et la formation de \*COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub>. L'étape réactionnelle a) du mécanisme présenté à la Figure 3 et les étapes 5, 10, 21, 22, 24, 27 et 30 présentées à la Figure 8 peuvent notamment être favorisées.

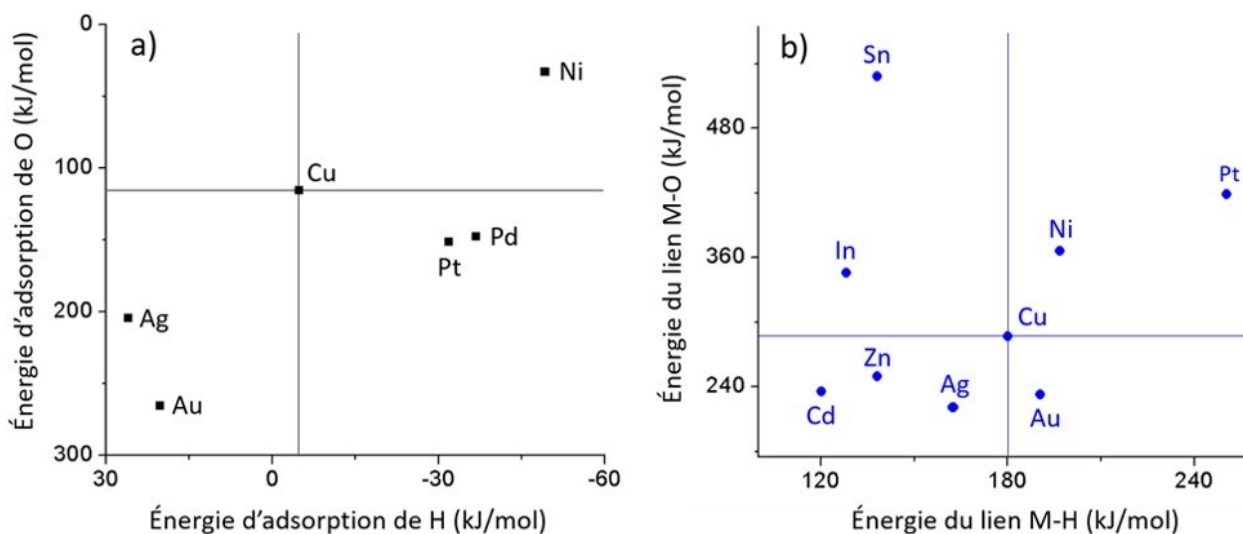


Figure 9 : Classification des métaux considérés pour la formation de catalyseurs bimétalliques avec le Cu en fonction de leur affinité pour les atomes de H ou de O.

Description : Le graphique a) compare les énergies d'adsorption de O et de H sur les métaux, calculées par Nørskov *et al.*<sup>62</sup> Le graphique b) compare l'énergie de liaison M-O et M-H. L'énergie du lien M-O est approximée à l'énergie de dissociation de l'oxyde métallique colligée par Kepp<sup>63</sup>. L'énergie du lien M-H est tirée de Trassati<sup>64</sup>. La figure est adaptée à partir de Vasileff *et al.*<sup>6</sup>

L'utilisation d'un métal dont l'affinité pour H est plus grande que l'affinité du Cu pour H mène à l'obtention d'un catalyseur qui peut plus facilement adsorber l'atome de H réduit à partir de H<sub>2</sub>O, ou de H<sup>+</sup>, et ainsi faciliter les étapes du mécanisme se produisant par hydrogénation électrocatalytique. Ces métaux regroupent Pt, Ni et Pd. Pratiquement toutes les étapes mécanistiques figurant dans la Figure 8 peuvent potentiellement être facilitées par le processus d'hydrogénation électrocatalytique, la littérature proposant que le transfert d'un proton et d'un électron menant à la réduction des espèces carbonées puisse se faire par le transfert séparé de H<sup>+</sup> et d'un électron<sup>14,32</sup>, ou par le transfert de H neutre à partir de H<sub>(ads)</sub><sup>4,14</sup>. Il est probable que le niveau d'hydrogénation des produits augmente avec l'augmentation de la disponibilité de H<sub>(ads)</sub>.

Comme l'affinité des métaux pour O et pour H représente deux variables indépendantes, les métaux peuvent être regroupés en quatre groupes distincts. Le groupe I représente les métaux dont l'affinité pour O et pour H est supérieure à celle du Cu. Pt et Ni appartiennent à ce groupe. Le groupe II contient les métaux dont l'affinité pour O est supérieure à celle du Cu, mais dont l'affinité pour H est inférieure à celle de Cu. Ce groupe regroupe In et Sn. Les métaux dont l'affinité pour O et H est inférieure à celle de Cu constituent le groupe III, dont Ag, Au, Cd et Zn font partie. Le groupe IV est constitué des métaux dont l'affinité pour O est inférieure à celle du Cu, mais dont l'affinité pour H est supérieure à celle de Cu. Pd appartient à ce groupe. Le Tableau 5 collige et classifie selon ces groupes différents catalyseurs bimétalliques présentés dans la littérature et offre des commentaires sur leur sélectivité pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub>.

Les données de sélectivité du Tableau 5 montrent que les catalyseurs bimétalliques composés du Cu et de métaux du groupe I montrent de manière générale peu de gains en termes de sélectivité pour la réduction du CO<sub>2</sub> comparativement au Cu seul. Les catalyseurs intégrant les métaux du groupe II permettent d'orienter la sélectivité vers le CO de manière efficace. Les catalyseurs composés du Cu et de métaux du groupe III et IV mènent pour la plupart à des produits de réduction généralement plus complexes et hydrogénés que le Cu seul. Une orientation de la sélectivité vers CO est également observée pour ces catalyseurs bimétalliques. Plusieurs phénomènes résultant de la combinaison des métaux peuvent expliquer la sélectivité particulière des catalyseurs bimétalliques. Ces phénomènes sont abordés en regard des catalyseurs bimétalliques de type IV à partir de Cu et de Pd, sur lesquels porte plus spécifiquement ce projet de recherche.

Tableau 5 : Performances électrocatalytiques des catalyseurs bimétalliques.

Matériau bimétallique	Sélectivité	Commentaire	Réf.
Groupe I			
Nanocristal de Cu-Pt (3:1)	21% CH <sub>4</sub> 10% H <sub>2</sub>	-	9
1 monocouche (MC) de Cu sur Pt(111)	~ 7% CH <sub>4</sub> ~ 75% H <sub>2</sub>	Sélectivité pour CH <sub>4</sub> intermédiaire entre Pt et Cu.	65
~50 µg/cm <sup>3</sup> Cu électrodéposé sur Ni	10% CH <sub>4</sub> 68% H <sub>2</sub>	Sélectivité pour les produits carbonés plus élevée que Cu.	66
Groupe II			
Particule cœur-coquille Cu-SnO <sub>2</sub>	~ 95% CO	Sélectivité pour CO plus élevée que Cu et Sn.	67
Sn électrodéposé sur Cu	~ 95% CO	Sélectivité pour CO plus élevée que Cu et Sn.	68
Cu et In électrodéposé simultanément	~ 90% CO	Sélectivité pour CO plus élevée que Cu.	69
Groupe III			
Cu <sub>0,64</sub> Au <sub>0,36</sub> déposé sur un film nanoporeux (FNP)	16% CH <sub>3</sub> OH, 12% CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Sélectivité pour les alcools plus élevée que Cu.	8
1/3 MC de Cu sur Au	~ 75% CO	Sélectivité pour CO plus élevée que Cu.	70
7-40 MC de Cu déposées sur nanocube d' Au	~ 5-20% CH <sub>4</sub> ~ 5-20% H <sub>2</sub>	Sélectivité pour CH <sub>4</sub> et C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> plus élevée qu' Au.	71
Nanocube de Au <sub>3</sub> Cu	~ 37% CH <sub>4</sub> ~ 7% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Sélectivité pour CH <sub>4</sub> et C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> plus élevée qu' Au.	72
Particule cœur-coquille Ag-Cu	jusqu'à ~ 83% CO jusqu'à ~ 20% CH <sub>4</sub> jusqu'à ~ 20% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Sélectivité pour CO, CH <sub>4</sub> et C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> plus élevée que Ag et Cu.	73
Alliage de surface Cu <sub>0,8</sub> Ag <sub>0,2</sub>	~ 45% hydrocarbures ~ 40% produits carbonés oxygénés	Sélectivité pour les produits oxygénés plus élevée que Cu.	74

Tableau 5 : Performances électrocatalytiques des catalyseurs bimétalliques. (suite)

Matériau bimétallique	Sélectivité	Commentaire	Réf.
Groupe III (suite)			
Nanocorail de Cu <sub>0,99</sub> Ag <sub>0,01</sub>	~ 20% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ~ 20% alcools	-	75
Nanostructure Cu <sub>2</sub> Zn	jusqu'à ~ 30% CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Sélectivité pour CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH plus élevée que Cu.	76
Cd électrodéposé sur Cu	~ 10% CH <sub>4</sub> ~ 60% CO	Sélectivité pour CO plus élevée que Cu, et sélectivité pour CH <sub>4</sub> inférieure au Cu.	77
Groupe IV			
Pd déposé par déplacement sur le Cu	~ 45% CH <sub>4</sub> ~ 10% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Sélectivité pour CH <sub>4</sub> plus élevée que Cu	78
Nanosphère de CuPd ordonné	jusqu'à ~ 80% CO	Sélectivité pour CO plus élevée que Cu	79
Nanosphère de CuPd désordonné	jusqu'à ~ 75% CO jusqu'à ~ 20% de produits à 2 C	Sélectivité pour CO plus élevée que Cu	79
Nanosphère de domaine Cu et Pd ségrégué	jusqu'à ~ 60% de produits à 2 C	-	79
Pd <sub>7</sub> Cu <sub>3</sub> mésoporeux	~ 75% CO	Sélectivité pour CO plus élevée que Cu	80,81
Nanoalliage Cu <sub>2</sub> Pd	~ 50% CH <sub>4</sub>	Sélectivité pour CH <sub>4</sub> plus élevée que Cu	82
Cu réduit à partir de CuO en présence de PdCl <sub>2</sub>	~ 30% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Sélectivité pour C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> plus élevée que Cu	83

### 1.3. Influence de la bimétallicité sur la réduction du CO<sub>2</sub> sur les catalyseurs bimétalliques à base de Cu et Pd

Les quatre phénomènes les plus importants influençant l'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur les surfaces bimétalliques sont l'effet électronique, l'effet de contraintes mécaniques, l'effet géométrique et la

bifonctionnalité. L'importance et l'influence de chacun de ces phénomènes dépendent largement des interactions entre les métaux combinés pour former la surface catalytique.

L'effet électronique résulte de l'influence mutuelle des propriétés électroniques des différents métaux lors de leur combinaison dans un matériau bimétallique. Cet effet résulte généralement pour un atome métallique en la modification du degré et/ou du type de ses interactions avec les adsorbats durant un phénomène catalytique. La théorie du centre de la bande d est utile pour décrire l'influence de l'effet électronique sur les interactions d'un métal avec les adsorbats. Cette théorie, élaborée par Hammer, Morikawa et Nørskov<sup>84</sup>, s'appuie sur la théorie des orbitales moléculaires pour prévoir le degré d'interaction d'un adsorbat avec la surface. Lors de cette interaction, les orbitales d du métal et l'orbitale de l'adsorbat interagissant avec le métal se combinent pour former une orbitale liante et une orbitale antiliante. La force de l'interaction résultant de ces nouvelles orbitales moléculaires correspond à la différence de population électronique entre ces deux orbitales, qui elle-même dépend de l'occupation des états électroniques de la bande d du métal avant son interaction avec l'adsorbat. Si la bande d du métal est initialement largement peuplée, les orbitales liante et antiliante formées avec l'adsorbat le sont également, puis la faible différence de population entre les deux orbitales résulte en une interaction faible. Lorsque la bande d du métal est initialement moins peuplée, la population d'électrons dans l'orbitale antiliante diminue, ce qui augmente la différence de population avec l'orbitale liante et permet l'établissement d'une interaction plus forte.

Cette logique mène à l'utilisation de la position du niveau de Fermi par rapport au centre de la bande d, qui représente le degré d'occupation électronique des orbitales d sur une surface donnée, comme outil comparatif et prédictif de la force d'interaction d'un adsorbat donné avec cette surface. Pour les métaux avec une bande d occupée plus qu'à moitié comme le Cu ou le Pd, cette interaction augmente lorsque la position de la bande d s'approche du niveau de Fermi ou lorsque le niveau de Fermi diminue. Pettersson et Nilsson<sup>24</sup> ont montré que ce modèle s'applique autant à l'adsorption de molécules diatomiques, telles que le CO, qu'aux atomes individuels, tels que H<sub>(ads)</sub> et C<sub>(ads)</sub>, qu'aux fragments adsorbés de type radicalaire tels que \*COO<sup>δ-</sup><sub>(ads)</sub> ou \*COOH<sub>(ads)</sub>. Ces

trois cas de figure regroupent l'ensemble des réactifs, intermédiaires et produits qui apparaissent dans le mécanisme d'électroréduction du CO<sub>2</sub>.

Dans le cas du catalyseur bimétallique à base de Cu et de Pd, l'effet électronique peut être important. Lors de la combinaison de ces deux métaux, Takashima *et al.*<sup>85</sup> ont noté un transfert de densité électronique du Pd au Cu. Ce transfert de charge causant une augmentation de la population d'électrons sur le Cu, il faut prévoir que l'effet électronique de Pd sur Cu va causer l'augmentation du niveau de Fermi de celui-ci. Le centre de la bande d du Cu peut également varier en raison de son contact avec Pd. Long *et al.*<sup>86</sup> ont calculé que le centre de la bande d du Cu s'élève et se rapproche du niveau de Fermi lorsque l'influence électronique de Pd s'accroît. La théorie de la bande d prédit à partir de ce changement que la force des interactions du Cu avec les adsorbats va augmenter. Takashima *et al.*<sup>85</sup> ont montré que la présence de Cu sur une nanoparticule de Pd accentue la différence entre le centre de la bande d et le niveau de Fermi, ce qui tend à indiquer que le Pd subit l'effet électronique inverse du Cu et interagit donc moins avec les adsorbats en raison de l'influence de ce dernier. Il est possible de noter que l'effet électronique réciproque de deux métaux cause l'atténuation de leur différence initiale de force d'interaction avec les adsorbats, qui est plus faible sur le Cu pur que sur le Pd pur pour CO<sup>22</sup>. Les résultats de Januszewska *et al.*<sup>23</sup> abondent dans le même sens en démontrant la modulation de l'affinité pour le CO de couches minces de Cu et de Pd par effet électronique.

L'effet de contraintes mécaniques dépend de la répartition spatiale des atomes dans le catalyseur. Lors de la combinaison de deux métaux, la différence de rayon atomique peut causer une contrainte mécanique importante dans la structure cristalline du matériau résultant. Ces contraintes sont plus élevées près des joints entre deux domaines métalliques de composition différente, ou près des inclusions d'un atome de métal donné dans la structure cristalline d'un autre métal. Ces contraintes mécaniques affectent les interactions orbitales entre les nuages électroniques des atomes métalliques, ce qui résulte en l'altération positive ou négative de leur capacité d'interaction avec les substrats. L'influence de la contrainte mécanique appliquée aux catalyseurs bimétalliques à base de Cu et Pd est peu étudiée, mais il est possible de référer à des catalyseurs bimétalliques à base de métaux de rayon atomique plus large que Cu tel que Pt ou Ag pour évaluer l'effet de

contraintes mécaniques. Reske *et al.*<sup>87</sup> ont montré que l'effet de contraintes mécaniques de dilatation induit sur une couche mince de Cu par un substrat de Pt peut influencer significativement la sélectivité de l'électroréduction du Cu en modifiant l'affinité pour les différents intermédiaires de réduction de CO<sub>2</sub>. Clark *et al.*<sup>74</sup> ont expliqué que le changement de sélectivité observé lors de l'inclusion d'atomes de Ag dans une structure de Cu résulte directement de la contrainte compressive induite par la présence de métaux larges dans la structure du Cu, qui modifie les propriétés électroniques de la bande de valence et diminue l'interaction avec les adsorbats.

L'effet géométrique est déterminé, comme l'effet de contraintes mécaniques, par la répartition spatiale des atomes dans le catalyseur. Cet effet dépend de la concordance des positions physiques des molécules adsorbées sur la surface et des sites d'adsorption de celle-ci. Pour un adsorbat lié à la surface par deux atomes ou plus, la modification de la distance entre les sites d'adsorption de la surface résultant de la conception d'une surface bimétallique peut affecter à la hausse ou à la baisse la force des interactions orbitales. Ces interactions impliquant le plus souvent des orbitales d spatialement diffuses, le changement de distance entre les sites d'adsorption doit être important pour éliminer complètement une interaction ou en créer une autre. Cet effet est difficilement prévisible parce que la structure et les interactions des catalyseurs bimétalliques et des intermédiaires de réduction du CO<sub>2</sub> sont rarement connues de manière précise.

La bifonctionnalité est le phénomène par lequel les fonctions distinctes de deux métaux sont combinées ou interagissent positivement à la surface d'un catalyseur bimétallique pour promouvoir la catalyse d'une réaction. L'hypothèse de ce projet de recherche est que l'association du Cu et du Pd en une surface bimétallique permettrait d'engendrer un comportement bifonctionnel résultant de l'association de la capacité catalytique du Pd à favoriser la formation et la sorption de H atomique<sup>88,89</sup> et de la capacité du Cu à adsorber les intermédiaires de réduction du CO<sub>2</sub> et à promouvoir efficacement leur conversion. Dans le cas où ces deux capacités catalytiques seraient préservées lors de la combinaison du Cu et du Pd, l'environnement chimique riche en H<sub>(ads)</sub> promu par le Pd pourrait influencer les processus de réduction des intermédiaires carbonés adsorbés sur le Cu pour permettre de former davantage de produits hydrogénés. Pour l'hydrogénation de molécules organiques insaturées, Kiriakou *et al.*<sup>90</sup> ont démontré l'efficacité de ce type de stratégie



dans un régime de catalyse hétérogène solide-gaz sur une surface composée de Cu et de Pd exposée à H<sub>2</sub>. Le débordement d'hydrogène, qui est un phénomène par lequel le H<sub>(ads)</sub> produit sur le Pd par électroréduction de l'eau ou dissociation du H<sub>2</sub> est transféré par diffusion de la surface de Pd aux surfaces adjacentes, semble jouer un rôle important dans l'approvisionnement en H<sub>(ads)</sub> des sites de réduction des espèces carbonés sur le Cu. Les résultats et l'analyse de Long *et al.*<sup>86</sup>, qui ont observé l'hydrogénation accrue du CO<sub>2</sub> vers CH<sub>4</sub> atteignant 95% de sélectivité par photocatalyse sur un catalyseur de nanoalliage CuPd<sub>7</sub>, tendent à indiquer que la stratégie mise de l'avant par Kiriakou *et al.*<sup>90</sup> pour la catalyse sur des interfaces catalyseur-gaz est transférable aux systèmes de réduction électrocatalysée du CO<sub>2</sub>.

Dans ce travail, une approche fondamentale orientée sur la compréhension de la coopération entre les fonctions promues par le Cu et le Pd est adoptée. Ces fonctions seront sommairement caractérisées électrochimiquement sur le catalyseur bimétallique modèle, puis étudiées spectroscopiquement pour déterminer si la bimétallicité du catalyseur permet leur coopération au niveau mécanistique ou entraîne d'autres phénomènes intéressants à l'échelle microscopique.

## CHAPITRE 2.

### INSTRUMENTATION, RÉACTIFS ET MÉTHODOLOGIE

#### 2.1. Expériences électrochimiques

##### 2.1.1. Électrodes de travail et préparation des électrodes

Les électrodes utilisées dans les expériences électrochimiques sont de deux types. Le premier type regroupe des disques de métal polycristallin de 5,0 mm de diamètre et de 4,0 mm d'épaisseur. Dans le cadre de cette étude, des disques de Pd, Pt, Au et Cu ont été utilisés. Les disques de Pd (Pine research, 99.95 %, # AFED050P040PD) et de Pt (Pine research, 99.99 %, # AFED050P040PT) étaient montés lors de leur utilisation dans une électrode tournante à disque et à anneau (ETDA) (Pine research, # AFE6R1PT) de forme cylindrique avec un diamètre extérieur de 15 mm. Les électrodes de Cu ont été usinées à partir d'une tige de Cu (AlfaAesar, 99,999 %, # 11444) en disque qui peuvent être montés dans l'ETDA comme les disques de Pt et Pd. Le disque d'au était encastré de manière permanente dans une électrode tournante sans anneau (Pine research, > 99 %, # AFE5T050AU) de forme cylindrique avec un corps de polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 15 mm de diamètre extérieur. L'ensemble de ces électrodes étaient montées sur un support motorisé (Pine research, # AFMSRCE) pour en assurer la rotation. Le contact électrique entre le rotor et le stator de ce support étaient assurés par des brosses de graphite. Un arbre de rotation (Pine research, # AFE6MB) était nécessaire pour relier le support motorisé aux électrodes.

L'ETDA (Pine research, # AFE6R1PT) est une pièce techniquement complexe. Le corps extérieur de l'électrode est constitué de PTFE. Encastrée dans ce corps extérieur se trouve un anneau de Pt (99,99 %). L'espace à l'intérieur de cet anneau est laissé vacant pour accueillir le disque métallique et un embout de PTFE (Pine research, # AKUCUP) lors du montage de l'électrode. Cet embout sert à isoler électriquement le disque de l'anneau. Le contact électrique de l'anneau avec l'arbre de rotation se produit à l'aide de filets qui sont serrés lors du montage de l'électrode sur l'arbre. Le contact électrique du disque est assuré par un support avec embout conducteur (Pine research, # ACE6R1DH) qui s'appuie sur l'électrode par l'effet d'un ressort et s'installe à l'intérieur de l'électrode à disque et à anneau. Ce support, qui est en contact électrique avec le disque, entre lui-

même en contact électrique avec l'arbre de rotation par l'effet d'un second ressort une fois que l'ETDA est montée sur l'arbre. Le montage du disque et du support du disque à l'intérieur de l'ETDA, puis son démontage après utilisation, était effectué à l'aide d'un ensemble prévu à cet effet (Pine research, # AFE6K050) selon une technique standardisée et documentée par Pine research.

L'ETDA peut être utilisée comme une électrode simple ou double. Lorsque l'utilisation de l'anneau n'est pas désirée, celui-ci est déconnecté électriquement du potentiostat et l'électrode agit alors comme une électrode tournante à disque (ETD) simple. Lorsque l'utilisation de l'anneau est désirée, l'électrode est alors connectée au potentiostat et le signal du disque et de l'anneau est alors collecté simultanément. L'intérêt de l'utilisation de l'électrode à disque et à anneau est la détection à l'anneau de l'émission ou de la consommation d'espèces électroactives d'intérêt par le disque. Ces espèces sont transportées par convection du disque à l'anneau sous l'effet de la rotation de l'électrode. La proportion de la quantité de molécules produites au disque pouvant être détectées à l'anneau correspond au coefficient de capture de l'ETDA. Les dimensions du disque et de l'anneau sont les variables influençant ce coefficient de capture pour une électrode donnée. L'électrode AFE6R1PT de Pine research présente un anneau de 6,5 mm de diamètre intérieur et de 7,5 mm de diamètre extérieur. La combinaison de cet anneau avec les disques de 5,0 mm de diamètre dans l'ETDA résulte en un coefficient de capture  $N$  de 0,25. Ce coefficient peut être calculé par une série d'équations complexes<sup>91</sup>, mais il est également spécifié par le fabricant dans le cas de l'électrode utilisée.

Le second type d'électrode est un feuillet de Pd polycristallin qui est réservé pour la préparation par voie électrochimique d'échantillons aux fins d'analyse par spectroscopie photoélectronique X. Ces feuillets ont été découpés manuellement d'un feuillet de Pd (American Element, 99.999 %, ~ 0,5 mm d'épaisseur) en pièces de 1,0 cm de hauteur par 0,8 cm de largeur. Une languette de métal de 5 mm sur 1,5 mm était laissée en surplus en un des coins des pièces découpées pour permettre la tenue et le contact électrique de l'électrode par une pince de type crocodile durant les expériences électrochimiques sur les feuillets.

L'ensemble des électrodes de métaux purs étaient préparées par polissage avant leur utilisation. Pour se faire, les électrodes étaient polies manuellement à l'aide de suspensions de particules

d'alumine (Buehler, 5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$  et 0,05  $\mu\text{m}$ ) de différentes tailles dans l'eau reposant sur des tapis de polissage (Buehler) distincts. Les particules les plus grossières étaient utilisées en premier, puis les plus fines étaient utilisées en dernier. Des mouvements en forme de 8 étaient effectués en pressant la face du disque ou du feuillet à polir contre le tapis de polissage durant une durée de 15 s à 5 min pour chaque taille de particules. La durée du polissage est ajustée pour permettre l'obtention d'un fini de type miroir pour les disques. La durée du polissage est d'environ 5 min par grosseur de particules pour les feuillets. Entre chaque taille de particules et après le polissage, le disque ou feuillet est rincé à l'eau. Pour les feuillets, le rinçage final a été alterné avec 3 périodes de 5 minutes d'exposition aux ultrasons dans l'eau pour déloger les inclusions d'alumine à la surface du métal. Ces inclusions ont un effet négligeable sur les expériences électrochimiques, mais elles peuvent produire un signal détectable en spectroscopie des photoélectrons X.

Le polissage est évité sur les surfaces bimétalliques produites électrochimiquement parce que celles-ci présentent des structures de surface sensible à l'abrasion. Ces surfaces regroupent les monocouches de Cu sur Pd ou Pt, les surfaces contenant des microparticules de Pd obtenues par déplacement du Cu et les couches minces de Pd sur l'électrode d' Au. Les surfaces conçues pour l'analyse en spectroscopie des photoélectrons X ne sont également pas polies après leur préparation électrochimique.

### 2.1.2. Instrumentation et produits chimiques

L'ensemble des expériences électrochimiques ont été menées dans 7 différents montages, qui sont présentés dans le Tableau 6. Chaque montage est composé d'un potentiostat, d'une cellule électrochimique, de l'électrode de référence et de la contre-électrode. L'électrode de travail n'est pas définie pour un montage électrochimique parce que plusieurs électrodes de travail ont été utilisées dans différents montages. Les électrodes de références et les contre-électrodes reposaient respectivement dans l'eau et dans une solution de  $\text{HClO}_4$  0,1 M lorsqu'elles n'étaient pas montées dans les cellules électrochimiques. Celles-ci étaient lavées à l'eau avant et après utilisation.

Tableau 6 : Détails des montages utilisés pour les expériences électrochimiques.

#	Potentiostat	Cellule	Contre-	Électrode de référence
		électrochimique	électrode	
		matériau / volume / nombre de compartiments	matériau / aire / séparation du compartiment principal	couple rédox / fabrication / potentiel / séparation du compartiment principal
1	Biologic SP-300	verre / ~ 25 mL / 3	feuillet de Pt / ~ 2 cm <sup>2</sup> / fritté	Ag/AgCl dans KCl 3,4 M / EDAQ modèle ET072 / 0,206 V vs ESH / capillaire de Luggin
2	Bipotentiostat Pine AFCBP1 ou Biologic SP-50	verre / ~ 15 mL / 3	feuillet de Pt / ~ 15 cm <sup>2</sup> / fritté	Ag/AgCl dans KCl 3,4 M / EDAQ modèle ET069 / 0,206 V vs ESH / capillaire de Luggin
3	Bipotentiostat Pine AFCBP1	verre / ~ 50 mL / 3	feuillet de Pt / ~ 15 cm <sup>2</sup> / fritté	Ag/AgCl dans KCl 3,4 M / EDAQ modèle ET069 / 0,206 V vs ESH / capillaire de Luggin
4	Biologic SP-50	PTFE et verre / ~ 4 mL (fixé pour la dilution)* / 3	feuillet de Pt / ~ 15 cm <sup>2</sup> / fritté	Ag/AgCl dans KCl 3,4 M / EDAQ modèle ET069 / 0,206 V vs ESH / fritté
5	Bipotentiostat Pine AFCBP1	Verre / ~ 125 mL (fixé pour la dilution)* / 3	feuillet de Pt / ~ 15 cm <sup>2</sup> / fritté	Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,00 M /électrode maison / 0,616 V vs ESH/ double pont salin
6	Biologic SP-300	Verre / ~ 10 mL / 1	feuillet de Pt / ~ 5 cm <sup>2</sup> / non séparé	Ag/AgCl dans KCl 3,4 M / EDAQ modèle ET072 / 0,206 V vs ESH / non séparé
7	Biologic SP-50	Verre / ~ 10 mL / 1	feuillet de Pt / ~ 5 cm <sup>2</sup> / non séparé	aucune électrode de référence / connectée sur la contre-électrode

\* Le volume était fixé malgré l'ajout de solution dans la cellule par un orifice qui permettait à la solution excédant le volume fixé d'être évacué de la cellule par gravité ou par succion.

La propreté des cellules électrochimiques a été assurée par un lavage initial avant leur utilisation, puis par une série de lavages ponctuels lorsqu'une impureté était détectée lors de leur utilisation ou lorsque la nature de la solution à utiliser variait de manière importante. Deux types de lavages ont été utilisés selon le matériau de la cellule. Les cellules de verre étaient d'abord immergées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95,0-98,0 % (Anachemia, pureté de grade ACS, # 88366-463) pour au moins 2 h afin de permettre la solubilisation des ions métalliques potentiellement adhérents aux parois intérieures de la cellule. Les cellules étaient ensuite transférées dans un bain d'eau pure maintenue à ébullition pour un minimum de 1 h, puis dans un bain d'eau pure à température pièce pour 1 journée afin de les rincer. Les cellules étaient finalement rincées sous un abondant jet d'eau. Le deuxième type de lavage a été réservé à la cellule de PTFE. Celle-ci était immergée pour une durée de 15 min dans une solution Piranha composée de 25 % v/v de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % (Fisher Chemicals, pureté de grade ACS, # 1136) et de 75 % v/v de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95,0-98,0 % (Anachemia, pureté de grade ACS, # 88366-463). Cette solution oxydante était utilisée pour retirer les molécules d'huile déposées à la surface du polymère durant l'usinage de la cellule. La préparation de la solution piranha par mélange progressif de petites portions de la solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  était effectuée juste avant le lavage de la cellule parce que son caractère oxydant diminue rapidement après sa préparation. Après son rinçage, la cellule de PTFE était rincée sous jet d'eau.

L'ensemble de l'eau utilisée pour le rinçage des cellules électrochimique et la préparation des solutions est filtrée à l'aide d'un système Mili-Q (Gradient, modèle ZMQS6V001) pour en retirer les ions. Sa résistivité est de  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ . Les solutions d'électrolytes supports acides ont été préparées à l'aide de  $\text{HClO}_4$  65-71 % dans  $\text{H}_2\text{O}$  (Seastar Chemicals, pureté analytique, [métaux] < 50 ppt, # BA-02-0500) et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  93-98% dans  $\text{H}_2\text{O}$  (VWR, pureté analytique, [métaux] < 50 ppt, # 85028-270). Lorsque nécessaire, le  $\text{Cu}^{2+}$  et le  $\text{Cl}^-$  ont été ajoutés aux solutions de deux manières. La première était la dissolution de  $\text{CuCl}_2$  anhydre (Sigma Aldrich, 99,999%, # 46-784-7). La seconde était la dissolution électrochimique d'un fil de Cu (AlfaAesar, 99,9999 %, # 42979) et l'ajout de  $\text{HCl}$  32-35 % dans  $\text{H}_2\text{O}$  (VWR, pureté analytique, [métaux] < 50 ppt, # 87003-216). Lorsque l'expérimentation nécessitait l'utilisation de  $\text{Br}^-$  à la place de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HBr}$  48 % dans  $\text{H}_2\text{O}$  (Johnson Matthey, 99,9999 %, # 10991) était substitué au  $\text{HCl}$  32-35 %. Pour l'ajout de ces deux halogénures, une première solution de 0,1 M était produite à partir des acides concentrés

et elle était ensuite utilisée pour les ajouts vers les solutions diluées de l'ordre du mM. Les gaz utilisés pour le barbotage dans les solutions lors des expériences électrochimiques sont le N<sub>2</sub> (Praxair, 99,999 %, # NI K), le Ar (Praxair, 99,999 %, # Ar T) et le CO<sub>2</sub> (Praxair, 99,999 %, # CD 50).

Pour la préparation des solutions de déplacement de Pd sur Cu, la source de Pd<sup>2+</sup> était le PdCl<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, 99 %, # 205885) et l'électrolyte support était HClO<sub>4</sub> 65-71 % dans H<sub>2</sub>O (Seastar Chemicals, pureté analytique, [métaux] < 50 ppt, # BA-02-0500). Pour la solution de déposition du Pd sur Au, la source de Pd<sup>2+</sup> était le PdCl<sub>2</sub> (AlfaAesar, 99,999 %, # 43085) et l'électrolyte support était LiCl (VWR, 99,995 %, # 44762-06).

L'électrode maison de calomel utilisée dans le montage électrochimique 4 a été fabriquée à partir de Hg<sub>(l)</sub> (triplement distillé, source non identifiée), de Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Anachemia, # AC-5706) et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 93-98% dans H<sub>2</sub>O (VWR, pureté analytique, [métaux] < 50 ppt, # 85028-270) dilué précisément à une concentration de 1,00 M.

Lors des expériences nécessitant la dilution des solutions, le liquide de dilution était mu à l'aide d'une pompe péristaltique (Cole-Parmer, Masterflex, modèle 7014-21) munie d'une tubulure de Tygon de 1,6 mm de diamètre intérieur (Cole-Parmer, Masterflex, # 06475-14).

## **2.2. Spectroscopie des photoélectrons X à pression ambiante**

### **2.2.1. Instrumentation**

Les données de spectroscopie des photoélectrons X à pression ambiante ont été collectées au poste de mesure 9.3.2 du synchrotron Advanced Light Source au Lawrence Berkeley National Laboratory. Le spectromètre utilisé est construit sur mesure et comprend une série de chambres à vide permettant l'insertion, la préparation et l'exposition de l'échantillon au rayonnement X, puis l'analyse des électrons émis par celui-ci. La source de rayonnement au poste 9.3.2 permet le réglage de l'énergie des rayons X entre 200 et 900 eV avec un flux lumineux plus importante entre 400 et 700 eV. Le flux lumineux définit premièrement la quantité de photons du faisceau par unité de surface et de temps. Cette mesure inclut les photons dont l'énergie se situe dans un intervalle

(IE) de 0,1 % de l'énergie de photon pour laquelle elle est définie et qui possèdent une orientation spécifique, de sorte que le flux lumineux est exprimé en  $\text{photon}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{IE} \cdot 0,1\% \cdot \text{mrad}^2)$ . Le flux lumineux du faisceau de rayons X généré par le synchrotron au poste 9.3.2 dépasse  $5 \times 10^{15}$  photons /  $(\text{mm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{IE} \cdot 0,1\% \cdot \text{mrad}^2)$ . Ce flux est réduit par un filtre et un monochromateur avant d'atteindre l'échantillon, mais il demeure considérablement plus élevé que le flux lumineux des spectromètres photoélectroniques à source conventionnelle.

La Figure 10 représente schématiquement les différentes composantes du spectromètre. La chambre de chargement y apparaissant représente le port d'entrée de l'échantillon dans le spectromètre. Suit une chambre de préparation des échantillons par bombardement de gaz de Ar ionisé ou par déposition de métaux en phase vapeur. Aucune de ces techniques n'a été retenue dans le cadre des mesures présentées dans ce document. Une chambre d'analyse où l'échantillon peut être exposé au faisceau de rayons X suit la chambre de préparation. Le faisceau atteint la surface de l'échantillon avec un angle de  $15^\circ$  par rapport au plan de celui-ci. Les électrons sont émis dans toutes les directions, mais seulement ceux émis avec un angle normal au plan peuvent progresser vers l'analyseur par un orifice dans la paroi conique de la chambre. Le trajet des électrons parcourt une série de quatre chambres de pompage différentiel dont les parois sont trouées pour lui permettre d'atteindre l'analyseur (Scienta R4000 HiPP Analyzer), où ils sont séparés en fonction de leur énergie cinétique et comptés. Les informations à propos des électrons sont ensuite transmises à l'ordinateur pour être enregistrées.

Toutes les chambres du spectromètre sont équipées d'une pompe turbomoléculaire individuelle. Ces pompes sont arrêtées ou les portes mécaniques qui les séparent des chambres auxquelles elles sont associées sont refermées lorsque du gaz est directement inséré dans celles-ci. Les trois chambres dans lesquelles il est possible de maintenir une pression de gaz significativement plus élevé qu'un vide poussé sont les chambres de chargement, de préparation et d'analyse de l'échantillon. La chambre de chargement peut être exposée à l'atmosphère ambiante, tandis que les chambres de préparation et d'analyse peuvent supporter des pressions de gaz d'au plus quelques dixièmes de Torr. Les gaz sont introduits dans ces deux chambres avec des valves à fuite contrôlée (leak valve).



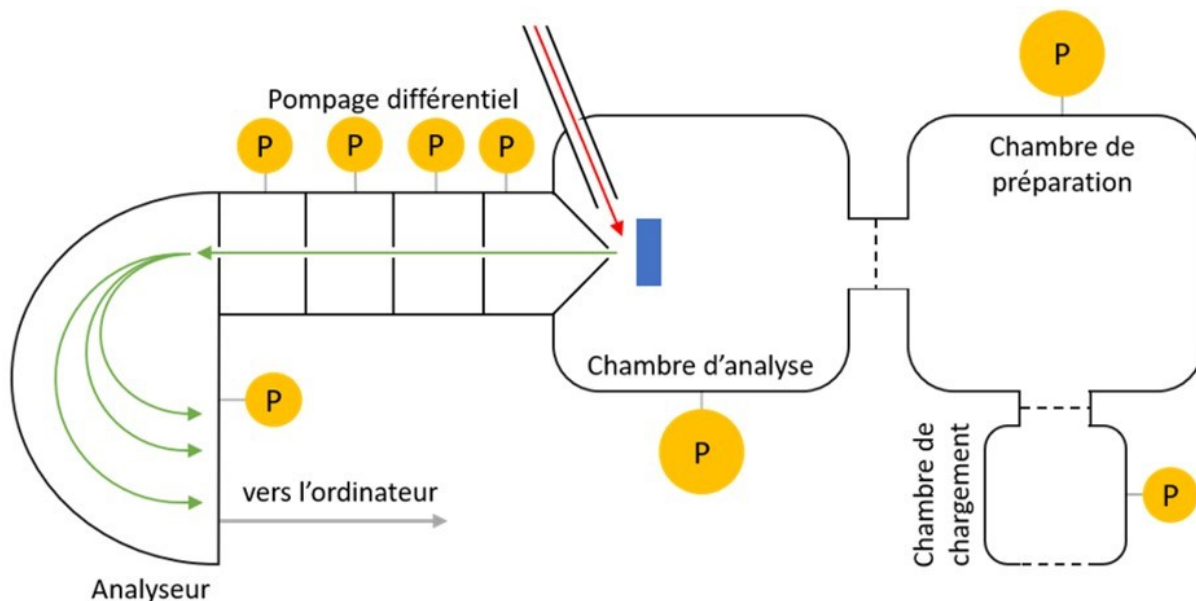


Figure 10 : Représentation schématique du spectromètre photoélectronique X.

Description : L'échantillon est représenté par le rectangle bleu dans le schéma. Le faisceau de rayons X incident est représenté par la flèche rouge. Les électrons expulsés de la surface sont représentés en vert. Les portes mécaniques séparant les chambres sont représentées par des lignes pointillées. Les pompes sont représentées par les ronds jaunes.

Les pompes turbomoléculaires fonctionnent en permanence dans les chambres de pompage différentiel et l'analyseur. Celles-ci permettent de maintenir une pression basse sur la longueur du trajet des électrons de l'échantillon à l'analyseur. La pression de gaz dans ce trajet est importante parce que les électrons sont absorbés ou déviés lorsqu'ils entrent en collision avec une molécule de gaz, ce qui atténue le signal. L'atténuation est complète pour une pression de quelques dixièmes de Torr sur une distance de trajet de plus de quelques cm. Lorsque du gaz est inséré dans la chambre d'analyse, il pénètre par effusion dans les chambres de pompage différentiel par les trous destinés au passage des électrons. La pression chute rapidement d'une chambre à l'autre sous l'effet du pompage pour atteindre un vide poussé à l'analyseur. Le signal est généralement atténué d'au plus 25% lors de l'ajout de gaz dans la chambre d'analyse. La contribution la plus importante à cette atténuation est celle qui se produit dans la chambre d'analyse, où la pression est élevée. La contribution des différentes chambres de pompage différentiel diminue d'une chambre à l'autre

lors du parcours des électrons vers l'analyseur en raison de leur pression décroissante. L'atténuation du signal dans l'analyseur lui-même est peu importante en raison du maintien du vide poussé.

### 2.2.2. Utilisation du spectromètre, méthodologie et traitement du signal

Pour collecter des données spectroscopiques des catalyseurs étudiés dans ce projet, l'échantillon les contenant est d'abord monté sur un support métallique et inséré dans la chambre de chargement à pression ambiante. Celle-ci est ensuite refermée, puis l'application d'un premier vide permet de désorber la majorité des molécules de gaz de l'échantillon et de son support. Une fois celles-ci désorbées, la porte mécanique entre les chambres de chargement et de préparation est ouverte, l'échantillon est transféré de la chambre de chargement à la chambre de préparation, puis la porte mécanique est refermée. Comme aucune préparation n'est nécessaire pour les catalyseurs, les échantillons sont immédiatement transférés de la chambre de préparation à la chambre d'analyse de manière analogue. Un système de manutention des échantillons mus par des bras mécaniques automatisés permet de contrôler la position de l'échantillon dans les chambres de préparation et d'analyse. Ce système assure, notamment par une série de contact électrique la mise à la terre de l'échantillon, le branchement d'un élément chauffant situé sous la surface de l'échantillon et le branchement d'un thermocouple pour en mesurer la température. Le transfert entre les chambres de chargement, de préparation et d'analyse s'opère à partir de bras de contrôle mus manuellement. L'ensemble de ces composantes de manutention est étanche aux gaz et ne permet pas aux molécules gazeuses de l'atmosphère de pénétrer dans les chambres du spectromètre. Toutes les opérations de transfert sont généralement menées sous un vide poussé.

Une fois que le transfert de l'échantillon vers la chambre d'analyse est complété, celui-ci est positionné grossièrement à 8 mm devant l'orifice de la paroi conique trouée qui permet de récolter les électrons. Le spectromètre est conçu de telle sorte que le faisceau de rayons X irradie l'échantillon à cet endroit. Un ajustement fin de la position de l'échantillon est effectué pour maximiser le signal du faisceau d'électrons reçu à l'analyseur lors de son irradiation. Comme chaque échantillon présente plusieurs catalyseurs à sa surface, la position spécifique de chacun de ces catalyseurs est déterminée et enregistrée pour être accessible facilement durant l'expérience.

Deux expériences distinctes dont les résultats sont rapportés dans les sections 4.2 et 4.3 ont été effectuées. La première comprenait une série de 5 échantillons, soit les surfaces catalytiques dénommées Pd, 2/5 MC Cu/Pd, 3/5 MC Cu/Pd, 1 MC Cu/Pd et CuO/Cu. Les surfaces catalytiques dénommées Pd, 4/5 MC Cu/Pd et CuO/Cu ont été étudiées dans la seconde expérience. Les caractéristiques de ces surfaces sont énoncées dans le Tableau 7 et leur préparation par voie électrochimique est décrite dans la section 3.5. Les deux expériences ont été menées en suivant une séquence prédéfinie d'évènement. Les évènements qui y figurent sont le nettoyage des surfaces, la collection de différentes régions du spectre photoélectronique X des surfaces, l'addition d'un gaz dans la chambre d'analyse et le retour à un vide poussé.

La première expérience a débuté par le nettoyage des surfaces, suivi de l'addition de 200 mTorr de CO<sub>2</sub> (Praxair, 99.999%), puis de 50 mTorr de H<sub>2</sub> (Praxair, 99.999%) avant de retourner au vide poussé. Les spectres ont été collectés dans le vide poussé après le nettoyage, puis après l'addition de chaque gaz. Les surfaces ont été nettoyées de nouveau, puis la séquence d'addition de gaz et de prise de spectre a été répétée en substituant le CO (Praxair, 99.999%) au CO<sub>2</sub>. Les catalyseurs étant trop nombreux lors de cette expérience pour les étudier tous en même temps, ils ont été étudiés en deux groupes pour lesquels exactement la même méthodologie a été utilisée.

La seconde expérience a débuté comme la première par le nettoyage des surfaces, l'addition de 200 mTorr de CO<sub>2</sub>, puis de 50 mTorr de H<sub>2</sub> ainsi que la collection des spectres après le nettoyage et l'addition de chaque gaz. Cette séquence a été répétée après le retour au vide poussé en utilisant CO à la place de CO<sub>2</sub>. Par la suite, les surfaces ont été nettoyées de nouveau avant d'ajouter 200 mTorr de CO<sub>2</sub>, 50 mTorr de H<sub>2</sub>O et 50 mTorr de H<sub>2</sub>, puis de retourner à un vide poussé. Encore une fois, des spectres ont été collectés après le nettoyage initial et chaque addition de gaz. Finalement, cette seconde séquence d'addition contenant l'ajout de H<sub>2</sub>O a été répétée en utilisant le CO à la place du CO<sub>2</sub>. Bien que tous les spectres aient été collectés, seulement ceux qui permettent de détecter et une activité catalytique importante sont présentés dans les sections 4.2 et 4.3 de ce travail.

Le procédé de nettoyage des surfaces a été développé spécifiquement pour les échantillons utilisés dans ce projet. Le développement de ce procédé et la méthodologie associée sont présentés à la

section 4.2.1. Celle-ci comprend notamment l'introduction de  $O_{2(g)}$  (Praxair, 99.999%) et de  $H_{2(g)}$ , puis le chauffage de l'échantillon par l'élément chauffant positionné sous sa surface.

La collecte de données sur une région du spectre photoélectronique X comprend un balayage à l'analyseur de l'énergie cinétique de passage des électrons analysés lors duquel l'intensité du faisceau d'électrons émis par la surface pour chaque énergie cinétique est mesurée et portée en graphique. Cette intensité est la variable dépendante et l'énergie cinétique est la variable indépendante. Pour chaque région, le balayage est répété entre 2 et 15 fois pour réduire à l'aide d'une moyenne le ratio bruit / signal de la mesure d'intensité du faisceau d'électrons. Le nombre de répétitions est choisi arbitrairement par l'utilisateur du spectromètre en fonction de la qualité des données recherchées. L'analyse des métaux en masse génère généralement des signaux intenses par rapport au bruit instrumental et peu de répétitions de balayage sont nécessaires pour l'analyse de ces éléments. L'analyse du carbone adsorbé sur les surfaces catalytiques génère un signal moins intense et demande généralement plus de répétitions. Pour chaque échantillon, les régions du spectre où apparaissent les signaux issus des électrons occupant les orbitales Pd 3d, Cu 3p, C 1s et O 1s sont collectées de manière systématique. Les régions où figurent les signaux issus des électrons occupant orbitales Cl 2p et S 2p sont parfois également collectées.

L'énergie du faisceau de rayons X incident est un paramètre expérimental important de l'analyse SPX. Ce paramètre influence entre autres l'énergie cinétique des électrons expulsés et permet, par l'entremise de cette dernière, de moduler la profondeur de sonde pour les différents éléments étudiés. La relation entre l'énergie des photons, l'énergie cinétique des électrons et la profondeur de sonde est expliquée dans la section 4.1. Pour fixer des profondeurs de sonde similaires pour les différents éléments sondés, l'énergie du faisceau de rayons X a été ajustée pour permettre l'obtention d'énergie cinétique d'environ 150 eV et 300 eV pour les électrons expulsés de chacun de ces éléments. Pour ce faire, les énergies de photons suivantes ont été utilisées pour sonder les différentes orbitales : 240 eV pour l'orbitale Cu 3p, 480 eV pour les orbitales Cu 3p, Pd 3d et C 1s, 660 eV pour l'orbitale Pd 3d, 670 eV pour les orbitales C 1s et O 1s, puis 820 eV pour l'orbitale O 1s. Les orbitales 2p des éléments S et Cl, dont l'étude est moins importante dans le cadre de ce projet, sont sondées avec des énergies respectives de rayon X de 660 eV et 670 eV pour permettre

l'obtention d'électrons d'énergie cinétique d'environ 300 eV seulement. Le Cu 3p est également étudié à 670 eV pour obtenir l'analyse de tous les éléments dans la braquette d'énergie de photon de 660 eV et 670 eV à des fins de comparabilité. Finalement, un feuillet d'Au (AlfaAesar, 99.9999%), dont le spectre associé à l'orbitale Au 4f est analysé pour servir de référence à l'échelle d'énergie cinétique des électrons expulsés, est étudié à toutes les énergies de photons mentionnées précédemment. L'ensemble des énergies de photons et des orbitales collectées est donc : 240 eV (Au 4f, Cu 3p), 480 eV (Au 4f, Cu 3p, Pd 3d et C 1s), 660 eV (Au 4f, Pd 3d et S 2p), 670 eV (Au 4f, Cu 3p, C 1s, O 1s et Cl 2p) et 820 eV (Au 4f et O 1s).

Il a été évalué que l'irradiation prolongée d'un point aux surfaces étudiées, nécessaire pour la collecte de l'ensemble des spectres associés aux différents éléments avec différentes énergies de photons, ne modifie pas la surface de manière importante. Les spectres issus des électrons occupant les orbitales des métaux ne montrent aucune modification après une période d'irradiation de l'ordre de l'heure, suggérant que la structure des catalyseurs étudiée n'est pas affectée par l'exposition aux rayons X. Les spectres issus des électrons occupant les orbitales C 1s et O 1s sont légèrement modifiés par l'irradiation. Une comparaison des espèces identifiées par SPX sur deux points, l'un étant irradié pendant une période de 30 min et l'autre ne l'étant pas, a permis de constater que l'exposition au faisceau de rayons X en présence de  $\text{CO}_{2(g)}$  provoque la photocatalyse du  $\text{CO}_{2(ads)}$  en un groupement  $\text{CO}_3$ . Aucune autre modification de composition chimique associée à l'irradiation n'a été détectée.

Plusieurs étapes de traitement sont requises pour être en mesure de tirer de l'information pertinente d'un spectre portant en graphique l'intensité d'électrons émis sur la surface par rapport à leur énergie cinétique. L'échelle d'énergie cinétique des électrons est convertie en échelle d'énergie de liaison pour chaque spectre à l'aide de l'équation [4.1]. La calibration de l'échelle d'énergie de liaison est ensuite effectuée à l'aide des spectres associés à l'orbitale Au 4f. Pour chaque spectre collecté durant l'expérience, un spectre issu des électrons occupant l'orbitale Au 4f a été collecté avec la même énergie de photons et dans les mêmes conditions environnementales dans un intervalle de temps d'au plus 20 minutes. Le maximum du pic Au 4f<sub>7/2</sub> figurant dans ces spectres est ajusté à 84,00 eV, qui est une valeur de référence pour ce pic. Cette opération permet de voir

l'amplitude du décalage de l'échelle d'énergie de liaison mesurée expérimentalement par rapport aux valeurs de références de cette échelle. Pour chaque spectre issu des électrons occupant l'orbitale Au 4f, le décalage observé est utilisé pour ajuster l'échelle d'énergie de liaison des spectres associés aux autres éléments collectés avec la même énergie de photons et dans les mêmes conditions expérimentales. Cet ajustement s'appuie sur l'approximation que l'erreur sur les échelles expérimentales d'énergie de liaison de chaque spectre ajusté et du spectre associé à l'orbitale Au 4f avec lequel il est ajusté est la même.

Une fois la calibration effectuée, les spectres peuvent être traités par décomposition spectrale. Lors de celle-ci, les pics figurant sur les spectres sont représentés par une courbe basée sur une fonction mathématique. Cette fonction, dénotée  $GL(x)$ , est un produit pondéré des fonctions gaussienne et lorentzienne comprenant  $x$  % de fonction lorentzienne. La courbe de représentant chaque pic est positionnée en son centre sur une valeur particulière d'énergie de liaison et respecte une largeur donnée. La décomposition spectrale du signal effectuée avec le logiciel Casa XPS permet de spécifier une valeur ou un intervalle de valeur possible pour ces deux paramètres. Si l'orbitale étudiée a un moment angulaire orbital nul, elle apparaît sur le spectre en un seul pic et peut-être modélisée par une seule fonction. Lorsque le moment angulaire orbital d'une orbitale est non-nul, le signal issu des électrons occupant cette orbitale est séparé en une paire de pics sur l'échelle d'énergie cinétique en raison du couplage entre le moment angulaire de spin électronique et le moment angulaire orbital de l'électron. La magnitude de ce couplage pour une orbitale particulière définit la séparation entre les deux pics et la valeur du moment angulaire total définit le ratio entre l'aire des deux pics par le biais de la dégénérescence des sous-niveaux  $J$ . Le processus mathématique de décomposition du signal prend en compte ces paramètres de séparation et d'aire. L'établissement des paramètres de décomposition spectrale et les spectres décomposés figurent dans les sections 4.2 et 4.3 de ce travail.

# CHAPITRE 3.

## SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCATALYTIQUES DE LA MONOCOUCHE DE CU SUR PD

### 3.1. Dépôt de la monocouche de Cu sur Pd

La mise au point de la méthodologie de dépôt d'une monocouche atomique de Cu sur un substrat de Pd nécessite plusieurs étapes. Le comportement du substrat de Pd en présence de  $\text{Cu}^{2+}$  en solution a d'abord été exploré pour mettre en évidence le phénomène de dépôt sous-Nernstienne du Cu. Le rôle des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et des halogénures dans cette dépôt a été étudié brièvement en utilisant une électrode tournante à disque et à anneau (ETDA).

Le comportement électrochimique d'un disque de Pd dans une solution acide contenant du  $\text{Cu}^{2+}$  sondé par voltampérométrie cyclique, de même que le comportement de ce disque dans une solution exempte de ce cation, est illustré dans la Figure 11. Des différences significatives peuvent être observées entre les deux voltampérogrammes.

Le comportement du Pd dans la solution exempte de  $\text{Cu}^{2+}$  montre que plusieurs réactions électrochimiques se produisent à sa surface. Durant le balayage cathodique, un courant de réduction est détecté aux potentiels en dessous de 0,25 V vs ESH. Ce courant est relié à la réduction de  $\text{H}^+$ , qui est largement favorisée sur le Pd. Les atomes de H neutres produits par cette réaction peuvent s'adsorber à la surface du disque de Pd ou être absorbés et diffuser dans sa structure<sup>88</sup>. Une fois le potentiel d'inversion atteint, le balayage anodique débute et les atomes de H adsorbés sur la surface ou absorbés près de celle-ci peuvent être oxydés. Le faible courant d'oxydation détecté aux potentiels en dessous de 0,35 V vs ESH correspond à cette oxydation. Le phénomène de diffusion de  $\text{H}_{(\text{abs})}$  dans la structure du Pd influence la forme du pic d'oxydation de H parce qu'il limite l'apport des atomes de  $\text{H}_{(\text{abs})}$  transportés depuis le sein du disque de Pd vers la surface où l'oxydation prend place. La charge issue de l'oxydation de H est généralement plus faible que la charge issue de sa réduction parce qu'une partie des atomes réduits lors du balayage cathodique diffuse vers l'intérieur du disque et ne retourne pas à la surface lors de la réaction d'oxydation.

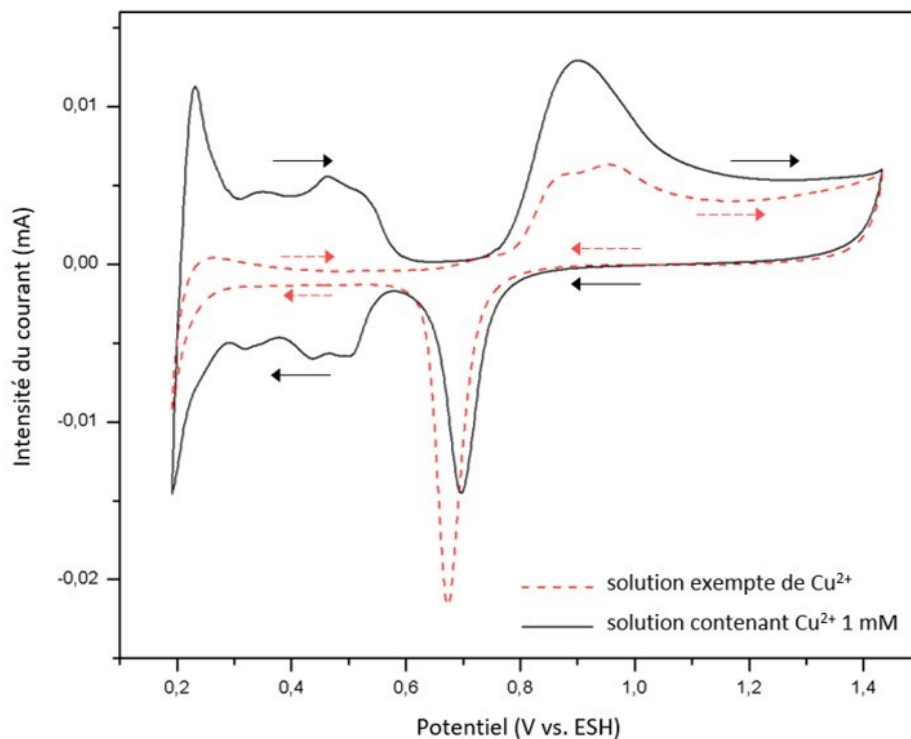


Figure 11 : Voltampérométrie cyclique d'une surface de Pd dans une solution acide exempte de  $\text{Cu}^{2+}$  (ligne rouge pointillée) et contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (ligne noire pleine).

Description : Les voltampérogrammes présentés dans cette figure ont été mesurés avec une vitesse de balayage de 10 mV/s en utilisant le disque de Pd de 4,0 mm d'épaisseur dans le montage électrochimique 1, une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M et un barbotage de  $\text{N}_2$ . La solution est utilisée sans modification pour le voltampérogramme présenté en rouge.  $\text{Cu}^{2+}$  1 mM et  $\text{Cl}^-$  1 mM sont ajoutés pour la mesure du voltampérogramme en noir.

Entre 0,35 et 0,55 V vs ESH, il est possible d'observer une zone de double couche électrique, qui désigne la région du voltampérogramme exempte de réaction électrochimique. Le faible courant qui peut y être observé est de nature capacitive et correspond à un faible transfert d'électrons qui s'effectue vers ou depuis la surface de l'électrode lorsque le potentiel de l'électrode varie pour contrebalancer la variation de charge qui s'opère dans la solution près l'interface solide-liquide. Ces électrons ne sont pas impliqués dans une réaction électrochimique, mais s'accumulent plutôt pour former une distribution de densité de charge analogue à un condensateur. L'intensité du courant capacitive dans la zone de double couche dépend de la composition de la solution puis de

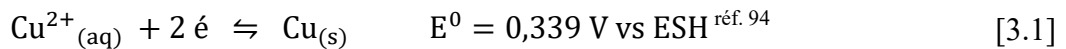


la vitesse de balayage du potentiel. Durant le balayage anodique, une légère variation de courant est visible à 0,70 V vs ESH. Cette variation s'explique par le fait qu'à des potentiels inférieurs à 0,70 V vs ESH, une faible quantité de  $O_{2(aq)}$  diffusant depuis la solution vers l'électrode est réduite en permanence. Cette réaction est indésirable dans le cadre de la présente étude et elle crée un plateau de courant légèrement négatif dans la région de potentiels en dessous de 0,70 V vs ESH. Le barbotage de  $N_{2(g)}$  en solution est utilisé pour réduire la concentration de  $O_{2(aq)}$  et diminuer l'amplitude de ce plateau, mais une faible quantité semble néanmoins demeurer en solution.

Le courant d'oxydation qui figure dans balayage anodique du voltampérogramme à des potentiels plus élevés que 0,8 V vs ESH correspond à l'oxydation de la surface de Pd pour former le PdO ou le Pd-OH. Ce processus d'oxydation s'étend jusqu'au potentiel d'inversion anodique, où débute à environ 1,4 V vs ESH la réaction d'oxydation de  $H_2O$  vers  $O_2$ . L'oxyde formé durant le balayage anodique est réduit durant le balayage cathodique dans une mince plage de potentiel de 0,75 V à 0,6 V vs ESH, formant ainsi un pic intense de réduction. La position de ce pic sur l'échelle de potentiel varie avec la quantité d'oxyde formé et pourrait figurer à des potentiels légèrement supérieurs si le potentiel d'inversion anodique était diminué. Une oxydation plus poussée de la surface de Pd mène à un déplacement du pic de réduction de l'oxyde vers les potentiels négatifs et une oxydation moins poussée mène au déplacement de ce pic vers les potentiels positifs.

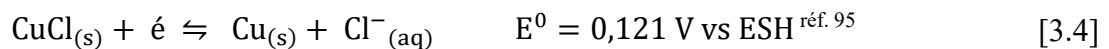
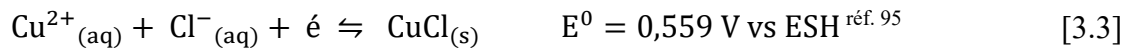
L'ajout de  $Cu^{2+}$  et de  $Cl^-$  en solution modifie dramatiquement le comportement électrochimique de la surface de Pd. Le voltampérogramme illustré par une ligne noire pleine dans la Figure 11 montre l'apparition de courant de réduction et d'oxydation formant une série de pics à des potentiels en dessous de 0,6 V vs ESH. Le potentiel d'équilibre de déposition du Cu, dont l'équation est représentée en [3.1], est de 0,25 V vs ESH pour une solution contenant 1mM de  $Cu^{2+}$ . Ce potentiel, calculé à l'aide de l'équation de Nernst énoncée en [3.2], définit le potentiel auquel les processus de réduction et d'oxydation du couple  $Cu/Cu^{2+}$  sur une surface de Cu métallique s'opèrent à la même vitesse. À un potentiel plus négatif que ce potentiel d'équilibre, le processus de réduction domine sur le processus d'oxydation, ce qui engendre une déposition nette du Cu sur une surface de Cu. À un potentiel plus positif que le potentiel d'équilibre, le processus d'oxydation prédomine et aucune déposition ne peut être observée sur une surface de Cu. Une déposition peut cependant être observée sur une surface sur laquelle les atomes de Cu sont plus

stables que sur la surface de Cu elle-même. Ce type de déposition s'opérant à un potentiel plus positif que le potentiel thermodynamique définit le phénomène de déposition sous-Nernstienne et se produit généralement pour un métal donné sur une surface métallique présentant une fonction de travail plus élevée, ou sur un métal plus noble. Le Cu, qui a une fonction de travail plus faible que le Pd<sup>64</sup>, peut être déposé sur la surface de Pd dans le régime de déposition sous-Nernstienne<sup>92,93</sup>. Cette déposition mène à la formation d'une seule monocouche atomique parce que la seconde couche ne bénéficie pas de la stabilisation apportée par le substrat de Pd, et ne peut donc pas être formée dans le régime sous-Nernstien. La différenciation entre le régime sous-Nernstien permettant la déposition d'une seule couche de Cu et le régime Nernstien entraînant la déposition du Cu en masse constitue le principe de base sur lequel repose la fabrication d'une monocouche de Cu sur le substrat de Pd.



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)^{\text{réf. 34}} \quad [3.2]$$

Les réactions de réduction électrochimiques qui peuvent être en compétition avec la réduction désirée du  $\text{Cu}^{2+}$  vers le Cu métallique par le transfert de deux électrons est la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  vers le cation  $\text{Cu}^+$  par le transfert de seulement un électron. En présence de  $\text{Cl}^-$ , la formation de  $\text{Cu}^+$  à l'électrode mène à la précipitation du  $\text{CuCl}$ . Le cation  $\text{Cu}^+$  de ce sel peut être réduit à son tour vers le Cu métallique par le transfert d'un second électron. Les équations correspondant à ces deux réactions et leur potentiel de demi-réaction dans les conditions standard sont énoncées en [3.3] et [3.4]. Les potentiels de demi-réaction conditionnels, calculés à l'aide de l'équation de Nernst considérant les concentrations de 1 mM d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ , sont de 0,204 V vs ESH pour la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  vers  $\text{CuCl}$  et de 0,298 V vs ESH pour la réduction de  $\text{CuCl}$  vers Cu métallique.



Les potentiels conditionnels des équations [3.1] et [3.3] permettent de construire le diagramme de Frost des différentes des espèces de Cu dans la solution utilisée expérimentalement. La représentation des énergies de chaque espèce de différent degré d'oxydation dans la Figure 12

permet de constater que le CuCl est moins stable que l'espèce Cu et que le couple des espèces Cu et Cu<sup>2+</sup>. Cette information nous indique que le CuCl potentiellement formé dans le système devrait rapidement en être éliminé, en supposant une cinétique de réaction rapide, par une réduction électrochimique vers Cu ou par dismutation vers Cu et Cu<sup>2+</sup>. Pour cette raison, la contribution de la réaction de réduction de Cu<sup>2+</sup> vers le CuCl va être négligée dans le cadre de ce travail.

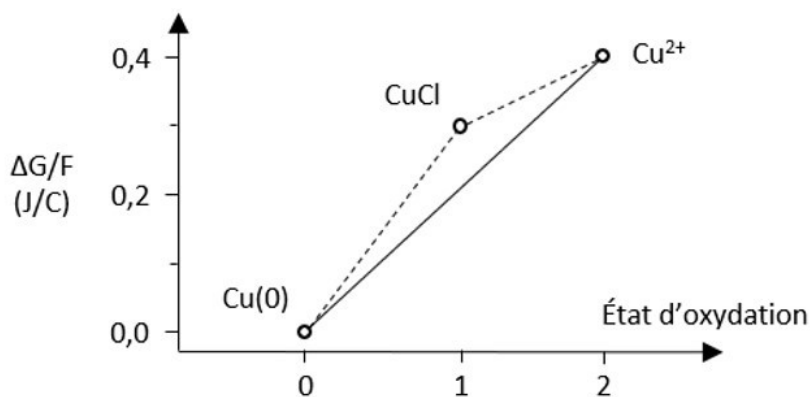


Figure 12 : Diagramme de Frost du Cu en solution contenant 1 mM de Cu<sup>2+</sup> et de Cl<sup>-</sup>.

Lors de la réduction du Cu<sup>2+</sup> menant à la déposition de Cu, le potentiel qui sépare les régimes de déposition Nernstienne et sous-Nernstienne correspond théoriquement au potentiel d'initiation du régime Nernstien, soit le potentiel d'équilibre de déposition du Cu<sup>2+</sup> sur une surface de Cu. Bien que cette valeur théorique de 0,25 V vs ESH calculée par l'équation de Nernst soit connue, il est possible de la confirmer expérimentalement. Une caractéristique qu'il est possible d'exploiter pour différencier les deux régimes est leur état d'équilibre. Lorsqu'un potentiel donné est appliqué dans le régime de déposition Nernstienne, la déposition du Cu révèle l'état de non-équilibre du système. Cette déposition se poursuit en théorie jusqu'à ce que le système atteigne de nouveau un équilibre, ce qui se produit lorsque la concentration de cations Cu<sup>2+</sup> consommés par le processus de déposition diminue suffisamment pour ajuster le potentiel d'équilibre au potentiel appliqué. La déposition du Cu en masse est un phénomène lent aux faibles courants utilisés dans le cadre des voltampérométries cycliques, et donc l'atteinte de l'état d'équilibre nécessite expérimentalement un temps très long. Pour cette raison, sur une échelle de temps limitée, de l'ordre de la minute, le régime de déposition Nernstienne n'atteint pas l'équilibre. Cette condition est différente pour le régime de déposition sous-Nernstienne. Lors de l'application d'un potentiel dans ce régime, le

système est initialement hors équilibre, mais la déposition de  $\text{Cu}^{2+}$  sur la surface en recouvre rapidement une partie jusqu'à atteindre un état d'équilibre entre les processus de réduction et d'oxydation du Cu. Cet état d'équilibre, qui apparaît rapidement après l'imposition d'un potentiel, se caractérise par un courant nul. La Figure 13 illustre, superposé au voltampérogramme du disque de Pd dans la région de déposition du Cu, le courant résiduel observé après stabilisation à différents potentiels. Ce graphique permet d'observer que la déposition en masse, caractérisée par un courant non nul, est initiée au potentiel de 0,28 V vs ESH, soit légèrement supérieur au potentiel théorique.

Le voltampérogramme de la Figure 13 montre le comportement électrochimique de la région du Pd dans la même solution que le voltampérogramme en noir de la Figure 11, mais les potentiels balayés sont plus limités. En évitant les potentiels d'oxydations, il est possible d'observer la présence d'une zone de double couche électrique entre 0,6 V et 0,7 V vs ESH. Pour préparer une monocouche de Cu sur Pd, la procédure la plus simple est de balayer l'échelle de potentiel à partir d'un potentiel initial compris dans cette zone vers les potentiels négatifs. Un potentiel de la zone double couche électrique est choisi comme potentiel initial parce que le système y est dépourvu de réaction électrochimique. Le balayage vers les potentiels négatifs permet la déposition progressive d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur la surface pour former la monocouche. Le balayage est arrêté au potentiel limite séparant les régions de déposition sous-Nernstienne et Nernstienne pour éviter la déposition en masse de Cu et ainsi préserver la structure de la monocouche.

Le courant mesuré lors de la réaction associée à la déposition sous-Nernstienne du Cu sur l'électrode de Pd ne forme pas sur le voltampérogramme un pic clair, mais une série de pics se recouvrant, dont les plus intenses ont leur maxima à 0,32 V, 0,43 V, et 0,52 V vs ESH. La multiplicité des pics concorde avec les données rapportées dans la littérature décrivant la déposition du  $\text{Cu}^{2+}$  en présence d'halogénures par déposition sous-Nernstienne. Les travaux de Marković *et al.*<sup>96</sup> ont démontré clairement que le  $\text{Cu}^{2+}$  se dépose sur une surface de Pt (111) en une série d'étapes lors desquelles il déplace les halogénures adsorbés. Ces étapes de la réaction sont initiées à des potentiels distincts, ce qui cause l'apparition de plusieurs pics de courant sur le voltampérogramme bien que la déposition s'effectue sur une seule face cristalline. Zei<sup>92</sup> a confirmé qu'un phénomène similaire se produit sur les surfaces de Pt (110) et Pd (110). L'électrode de Pd utilisée expérimentalement est polycristalline et ne présente initialement pas d'orientation

préférentielle. La superposition des pics de déposition du Cu sur les différentes faces cristallines explique la présence de nombreux pics se chevauchant dans la Figure 13.

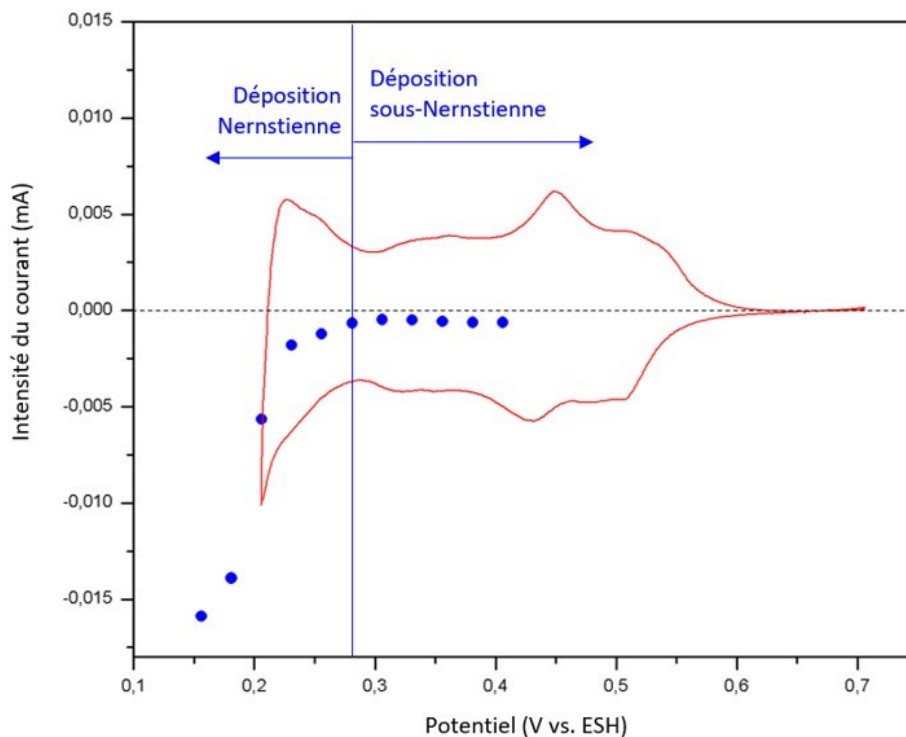


Figure 13 : Discrimination des régimes Nernstien et sous-Nernstien de déposition du Cu.

Description : Les points en bleu représentent le courant résiduel stable sur une durée de plus de 30 s à potentiel constant. La ligne verticale bleue représente la distinction entre les régions de déposition Nernstienne et sous-Nernstienne. Le voltampérogramme présenté en rouge est collecté avec une vitesse de balayage de 10 mV/s en utilisant le disque de Pd dans le montage électrochimique 1, une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M,  $\text{Cu}^+$  1 mM,  $\text{Cl}^-$  1 mM et un barbotage de  $\text{N}_2$ . La ligne horizontale pointillée en noir indique l'intensité du courant nul.

La nature progressive de la formation de la monocouche de Cu par une série d'étapes de déplacement des atomes d'halogène par le Cu influence les modalités de la synthèse de la monocouche. Pour permettre la fabrication d'une monocouche ordonnée, les différentes étapes de déposition doivent se produire de manière réversible ou quasi réversible. Lors d'un processus réversible, les atomes de Cu sont déposés sur les sites et dans les conformations les plus thermodynamiquement stables. Le balayage des potentiels permet de favoriser la réaction sur un

nombre croissant de sites de déposition qui sont comblés progressivement par les atomes de Cu. Ce processus assure la production d'une monocouche de Cu ordonnée. Lors d'un processus irréversible, la force motrice que constitue le potentiel favorise la déposition des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur une multitude de sites potentiels. Les atomes qui se déposent alors à la surface le font sur des sites et dans des conformations aléatoires. Cette déposition non progressive conduit à la production d'une monocouche métastable et désordonnée. Pour éviter la formation d'une telle monocouche, le potentiel de l'électrode est balayé à une vitesse lente durant la déposition, de 1 mV/s à 10 mV/s. Cette vitesse lente permet la déposition continue du Cu sur les sites de déposition les plus favorables tout au long de la fabrication de la monocouche.

L'intégration du courant de réduction apparaissant dans la Figure 13 montre que la charge de Cu déposée pour constituer la monocouche est de  $602 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Les monocouches fabriquées expérimentalement dans des conditions similaires sur le même substrat polycristallin de Pd présentent des charges déterminées par intégration du courant entre  $490 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $610 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Cette braquette de charge est plus élevée que la charge attendue pour le recouvrement d'une surface de métal noble polycristallin<sup>97</sup> par le Cu, dont la valeur calculée est de  $427 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  dans le cas du substrat de Pd. La différence entre la mesure expérimentale et la valeur théorique est probablement due à la différence d'aire de surface géométrique et spécifique des électrodes utilisées durant l'expérimentation. Il est probable que celles-ci présentent une certaine rugosité de surface qui augmente l'aire réelle de métal exposé à la solution, correspondant à l'aire spécifique, par rapport à l'aire calculée à partir des dimensions de l'électrode, correspondant à l'aire géométrique. La divergence entre ces deux types d'aires a pour effet d'augmenter la charge par unité de surface géométrique alors que la charge par unité de surface spécifique devrait en théorie demeurer inchangée. La charge de dissolution de la monocouche dans la Figure 13 est de  $578 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , ce qui est légèrement plus faible que la charge associée à la déposition. La différence résulte probablement de la contribution de la réduction de  $\text{O}_2$  en solution qui, bien que faible, peut participer à augmenter artificiellement la charge calculée pour la déposition du  $\text{Cu}^{2+}$ , et diminuer artificiellement la charge calculée pour la dissolution du  $\text{Cu}^{2+}$ .

Tout comme la vitesse de balayage, la composition de la solution influence de manière importante la déposition sous-Nernstienne de la monocouche de Cu. Le courant de réduction associé à cette

déposition est observé expérimentalement en présence d'halogénures tels que  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ , mais il n'est pas observé lorsque la solution en est exempte. Pour explorer le rôle des anions dans le processus de déposition sous-Nernstienne du Cu sur Pd, une ETDA a été utilisée. Cette électrode de forme cylindrique est composée d'un disque de Pd en son bout bordé, mais électriquement isolée, d'un anneau concentrique de Pt légèrement plus large. Lors de la rotation de l'électrode, un mouvement de convection est induit dans la solution en contact avec celle-ci, permettant le transport de masse des espèces interagissant avec le disque central vers l'anneau. Ces espèces peuvent être produites, consommées ou encore sorbées ou désorbées de la surface du disque de Pd. La géométrie particulière de l'électrode, décrite dans la section 2.1.1, permet la récupération, ou capture à l'anneau de Pt, du quart de la quantité d'espèces émises par le disque dans la solution. Lorsque le disque consomme une espèce présente en solution, la diminution de la quantité de cette espèce atteignant l'anneau correspond également au quart de la quantité d'espèces consommées au disque. Le courant  $I_A$  associé à la réduction ou à l'oxydation des espèces électroactives à l'anneau peut être utilisé selon l'équation [3.5] pour reconstituer directement le courant  $I_D$  associé à leur émission ou consommation au disque à l'aide du coefficient de capture  $N$  de 0,25.

$$I_D = \frac{I_A}{N} \quad [3.5]$$

La formation de la monocouche de Cu sur le disque de Pd dans une solution contenant les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Br}^-$  a été répétée à trois reprises avec l'ETDA dans le but de mesurer la contribution de trois espèces au courant du disque lors du processus de déposition et de dissolution du Cu dans le régime sous-Nernstien. Ces contributions ont été quantifiées à partir des courants mesurés à l'anneau. La concentration du cation  $\text{Cu}^{2+}$  a été mesurée à l'anneau lors du premier essai à l'aide d'un potentiel de -0,005 V vs ESH permettant sa déposition en  $\text{Cu}_{(s)}$ . La présence de  $\text{H}_2$  dissout en solution a été mesurée à l'anneau au second essai à l'aide d'un potentiel de 0,805 V vs ESH permettant son oxydation et la formation de  $\text{H}^+_{(aq)}$ . La présence de  $\text{Br}^-$  a été mesurée à l'anneau lors du troisième essai à l'aide d'un potentiel de 1,205 V vs ESH, qui permet son oxydation et la formation de  $\text{Br}_{2(aq)}$ . La Figure 14 présente le courant réel du disque et le courant associé à la consommation ou l'émission de ces trois différentes espèces au disque de Pd durant la formation de la monocouche de Cu, calculé à partir du courant de l'anneau à ces trois potentiels.

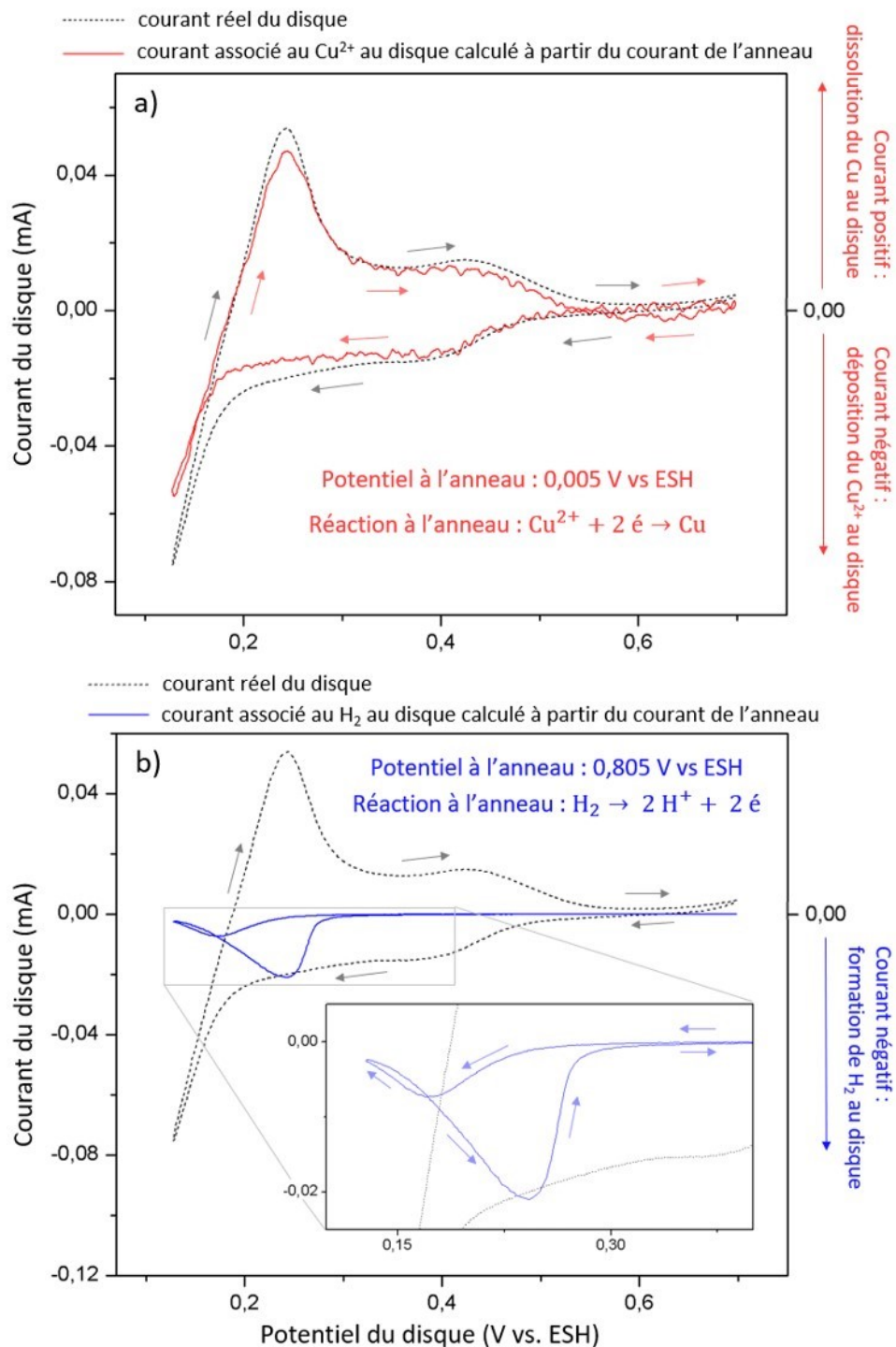


Figure 14 : Courant réel au disque et courant associé à la consommation ou l'émission des espèces  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{Br}^-$  au disque calculé à partir du courant de l'anneau dans la région de la déposition sous-Nernstienne. (suite de la figure à la page suivante)



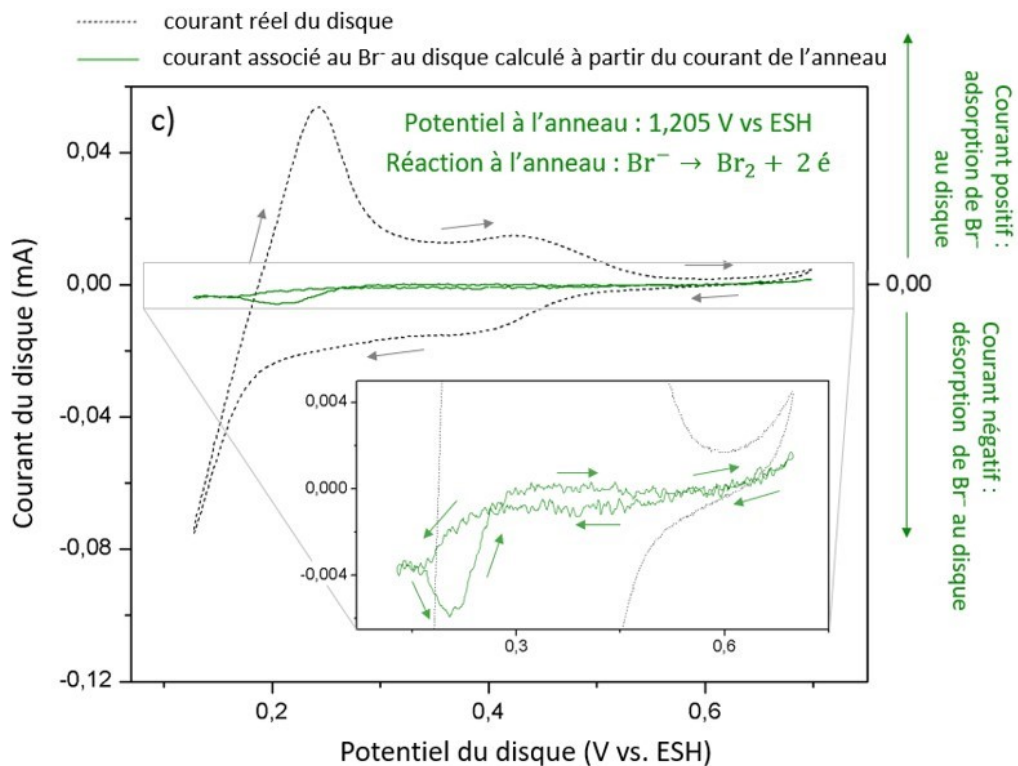


Figure 14 : Courant réel au disque et courant associé à la consommation ou l'émission des espèces  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{Br}^-$  au disque calculé à partir du courant de l'anneau dans la région de la déposition sous-Nernstienne. (suite de la figure)

Description : Ce graphique montre les résultats d'expériences menées à l'aide d'une ETDA effectuées à une vitesse de rotation de 1600 rpm dans une solution de  $\text{HClO}_4$  0,1 M,  $\text{Cu}^{2+}$  1 mM et  $\text{Br}^-$  1 mM barbotée avec  $\text{Ar}_{(g)}$  dans le montage électrochimique 2. L'ensemble des graphiques montre la voltampérométrie cyclique au disque de Pd à une vitesse de balayage de 20 mV/s par une ligne noire pointillée. Les lignes pleines de couleurs désignent l'intensité du courant du disque attribuable aux phénomènes consommant ou émettant a)  $\text{Cu}^{2+}$ , b)  $\text{H}_2$  et c)  $\text{Br}^-$  calculé à partir du courant mesuré à l'anneau. Les graphiques insérés représentent les mêmes données que les graphiques principaux avec une vue rapprochée. La manipulation du signal de l'anneau nécessaire au calcul du courant du disque comprend une compensation pour la dérive du signal de base à l'anneau et la soustraction de ce dernier. Le courant résultant est ensuite inversé et utilisé pour le calcul du courant du disque à l'aide de l'équation [3.5]. Le signal du disque dérivé du signal de l'anneau en c) a également été lissé par une moyenne sur 5 points pour faciliter sa lecture.

La Figure 14 a) montre le courant calculé à partir du signal de l'anneau attribuable au  $\text{Cu}^{2+}$  consommé ou émis par le disque de Pd lors du balayage dans la région de déposition sous-Nernstienne du Cu. Lors du balayage cathodique, ce courant associé à la consommation de  $\text{Cu}^{2+}$ , indiqué en rouge, est égal ou légèrement moins intense que le courant mesuré directement au disque, indiqué en noir. Il est possible de conclure de cette similarité que la grande majorité du courant de réduction observé sur le disque dans la région de déposition sous-Nernstienne du Cu est bel et bien associé à la réaction de réduction du  $\text{Cu}^{2+}$  et à la formation active de la monocouche de Cu. Cette concordance est également observée pour le phénomène de déposition en masse, qui débute à des potentiels inférieurs à 0,20 V vs ESH. Lors du balayage retour, la grande majorité du courant d'oxydation au disque semble également être associé à la dissolution du Cu pour former  $\text{Cu}^{2+}$  selon le courant calculé à partir des données récoltées à l'anneau. À des potentiels en dessous de 0,40 V vs ESH lors du balayage cathodique, puis dans les intervalles de 0,22 à 0,28 V et de 0,35 à 0,55 V vs ESH lors du balayage anodique, le courant calculé associé à la réaction du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  est plus bas que le courant réel du disque, indiquant que d'autres réactions prennent probablement place dans ces plages de potentiels.

La Figure 14 b) semble indiquer qu'une production non négligeable de  $\text{H}_2$  s'opère durant les processus de déposition et de dissolution du Cu à l'électrode de Pd. La variation de la quantité de  $\text{H}_2$  détecté à l'anneau apparaît à des potentiels en dessous de 0,30 V. La Figure 11 montre que ce potentiel correspond au potentiel initial de la réduction de  $\text{H}^+$  dans les solutions acides utilisées pour la déposition du Cu. Lors du balayage cathodique, il semblerait que du  $\text{H}_2$  soit émis par le disque à partir de potentiels sous 0,25 V vs ESH. Cette émission s'intensifie vers 0,17 V vs ESH et diminue ensuite aux potentiels inférieurs. Il est possible que la monocouche de Cu complètement formée ou en voie d'être complètement formée sur le disque à 0,25 V vs ESH partage la capacité de la surface de Pd à réduire  $\text{H}^+$  pour former  $\text{H}_{(\text{ads})}$ . Sur une surface de Pd, le  $\text{H}_{(\text{ads})}$  pénètre généralement dans la surface par absorption<sup>88</sup> si celle-ci n'en est pas saturée, mais il semble que la réaction évolue au moins en partie vers  $\text{H}_{2(\text{aq})}$  sur la monocouche de Cu parce que cette dernière espèce est détectée à l'anneau. Le recouvrement de la monocouche de Cu par le Cu en masse aux potentiels en dessous de 0,20 V vs ESH pourrait expliquer pourquoi la réduction du  $\text{H}^+$  pour former  $\text{H}_{2(\text{aq})}$  cesse au disque lorsque le potentiel diminue en dessous de 0,17 V vs ESH. Il est probable

que la surface du disque de Pd perde la capacité de réduire  $H^+$  sans surtension importante lorsque plus d'une couche atomique de Cu y est déposée. Lors du balayage anodique, un large courant relié à l'émission de  $H_2$  au disque peut être observé à l'anneau. La projection de ce courant montre que cette émission de  $H_2$  est corrélée avec le phénomène de dissolution du Cu en masse, mais une étude plus poussée serait nécessaire pour fournir une explication concrète à ce phénomène.

La mesure du courant d'oxydation de  $H_2$  est un outil utile, mais incomplet, pour visualiser les phénomènes de réduction de  $H^+$  à la surface du disque. La détection de  $H_2$  à l'anneau implique que la combinaison de  $H_{(ads)}$  s'opère à la surface du disque pour produire  $H_2$ , mais elle ne permet pas de détecter la réduction de  $H^+$  vers  $H_{(ads)}$  ni de caractériser l'absorption du  $H_{(abs)}$  au sein de la masse de Pd. Pour mesurer les phénomènes de réduction de  $H^+$  vers  $H_{(ads)}$ , il faudrait utiliser un potentiel largement négatif à l'anneau. Deux obstacles se présenteraient alors, soit la co-réduction du  $Cu^{2+}$  et la difficulté instrumentale de mesurer une petite variation de la concentration de  $H^+$ , alors qu'il représente le cation de l'électrolyte support et que sa concentration est très large.

La Figure 14 c) illustre les phénomènes d'adsorption et de désorption reliés au  $Br^-$  sur le disque à partir du courant d'oxydation de cette espèce détectée à l'anneau. En raison du choix de potentiel de l'anneau, deux phénomènes distincts peuvent se produire et altérer les résultats. Le premier est la co-oxydation partielle du  $H_2$ . Comme la Figure 14 b) montre que  $H_2$  est produit à des potentiels en dessous de 0,30 V vs ESH, les résultats de la Figure 14 c) en dessous de ce potentiel ne sont donc pas exclusivement représentatifs des phénomènes associés au  $Br^-$ . Ces résultats ne seront conséquemment pas analysés. Le second phénomène est l'oxydation seulement partielle des anions  $Br^-$  à l'anneau polarisé au potentiel de 1,205 V vs ESH. Une oxydation complète de cette espèce aurait pu être obtenue à des potentiels plus positifs, mais l'augmentation du courant relié à l'oxydation de l'eau est problématique. Cette augmentation de courant n'affecte pas la variation de courant associée à l'oxydation de  $Br^-$ , mais cette variation est difficile à mesurer avec précision au niveau instrumental lorsque le courant de base associé à l'oxydation de l'eau est élevé.

Une différence nette de courant associé à une variation de concentration du  $Br^-$  en solution est observé dans la Figure 14 c) lors des balayages cathodique et anodique dans la zone de déposition sous-Nernstienne, soit entre 0,30 et 0,55 V vs ESH. Cette différence provient du fait que la

concentration de  $\text{Br}^-$  atteignant l'anneau augmente lors de la déposition sous-Nernstienne par rapport à la concentration de cet ion lors de la dissolution de la monocouche dans le régime sous-Nernstien. Cette différence de concentration révèle soit un phénomène de désorption des  $\text{Br}^-$  au disque lors de la déposition sous-Nernstienne du  $\text{Cu}^{2+}$  ou encore un phénomène d'adsorption des  $\text{Br}^-$  au disque lors de la dissolution de la monocouche. Il n'est pas possible de discriminer avec certitude lequel de ces phénomènes prédomine sur la base du signe du courant calculé dans la Figure 14 c) parce que la magnitude de ce courant est faible en regard de l'incertitude non négligeable sur sa position par rapport à la valeur nulle de l'échelle de courant. La faible variation de courant mesuré à l'anneau et le bruit dans la mesure, qui ne permettent pas la détermination précise du courant de base à l'anneau utilisé dans le calcul du courant du disque, sont les facteurs premiers qui engendrent cette incertitude. Bien qu'il soit difficile de distinguer les phénomènes d'adsorption et de désorption de  $\text{Br}^-$  dans la région de déposition sous-Nernstienne du Cu, une adsorption nette de  $\text{Br}^-$  est néanmoins observée au disque lors de l'oxydation de la surface de Pd. Elle débute avec un courant très faible à des potentiels aussi bas que 0,60 V vs ESH et s'intensifie progressivement à des potentiels supérieurs. La pente du courant associé au couple  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$  au disque calculé à partir des mesures à l'anneau est similaire à la pente du courant réel observé sur le disque lors de l'oxydation du Pd. Cette similarité indique probablement que l'oxydation du Pd observée en présence de  $\text{Br}^-$  est associée à l'adsorption de cet anion sur la surface.

Peu de documents dans la littérature traitent des phénomènes de désorption et d'adsorption du  $\text{Br}^-$  lors de la déposition ou de la dissolution sous-Nernstienne du Cu sur un substrat de Pd. Néanmoins, ces phénomènes peuvent être évalués à titre comparatif à l'adsorption et la désorption de cet anion sur les substrats de Pt, qui sont davantage documentés. Lors de la comparaison, il est approximé que les cations de  $\text{Cu}^{2+}$  et les anions de  $\text{Br}^-$  interagissent de manières similaires avec des substrats de Pd et de Pt. Marković *et al.*<sup>96</sup> ont démontré en utilisant l'ETDA et une technique de saut de potentiel que la quantité de  $\text{Br}^-$  adsorbée sur une surface de Pt(111) demeure sensiblement la même avant et après la déposition sous-Nernstienne d'une monocouche de Cu. Malgré cette stabilité, les mêmes auteurs indiquent que le  $\text{Br}^-$  est émis et consommé à différentes étapes de la déposition sous-Nernstienne. Ce phénomène de consommation et d'émission de  $\text{Br}^-$  n'est pas observé durant le balayage cathodique de la région de déposition sous-Nernstienne du Cu dans la Figure 14 c).

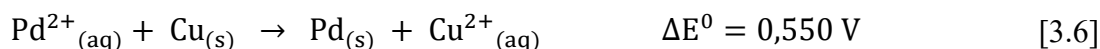
L'utilisation du balayage plutôt qu'une technique de saut de potentiel, de même que la nature polycristalline de la surface, sur laquelle les différentes faces cristallines entraînent une multiplicité de potentiels d'émission et de consommation des anions  $\text{Br}^-$  durant la déposition sous-Nernstienne, peuvent expliquer le manque de sensibilité des résultats expérimentaux. Marković *et al.*<sup>98</sup> ainsi que Gasteiger *et al.*<sup>99</sup> ont élucidé les isothermes d'adsorption du  $\text{Br}^-$  sur les surfaces de Pt(100) et Pt(111). Leurs résultats montrent que le  $\text{Br}^-$  s'adsorbe sur la surface à partir de 0,00 V à 0,05 V vs ESH et s'accumulent progressivement pour atteindre un recouvrement de surface d'environ 0,35 monocouche à 0,30 V vs ESH et 0,40 monocouche à 0,70 V vs ESH. La légère différence de courant observée dans la Figure 14 c) entre les balayages cathodique et anodique dans la région 0,30 V et 0,55 V vs ESH pourrait correspondre au léger changement de recouvrement de surface par les  $\text{Br}^-$  mis en lumière par Marković *et al.*<sup>98</sup> et Gasteiger *et al.*<sup>99</sup> dans cette plage de potentiel.

La magnitude respective de la contribution des couples  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}_2/\text{H}^+$  et  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$  au courant observé lors du balayage de la région de déposition sous-Nernstienne du Cu sur Pd dans Figure 14 montre que la déposition et la dissolution du Cu est le phénomène associé au transfert de la majorité de la charge. Une charge moins importante est associée à la réduction de  $\text{H}^+$ , malgré que celle-ci n'ait pas été mesurée de manière complète lors des expériences utilisant l'ETDA. La charge attribuée à l'adsorption et à la désorption du  $\text{Br}^-$  durant la déposition et la dissolution de la monocouche de Cu est minime, mais la littérature insiste néanmoins sur l'interaction forte entre le processus de déposition de cette monocouche et des étapes spécifiques de sorption/désorption du  $\text{Br}^-$ . Le comportement de l'anion  $\text{Cl}^-$ , qui est utilisé fréquemment lors de la fabrication de monocouche de Cu, est probablement similaire à celui de  $\text{Br}^-$  comme ces deux anions monoatomiques sont chargés de manière identique et ne sont pas limités par leur rayon ionique lors de la déposition sur la surface de Pd. La contribution du  $\text{Cl}^-$  ne peut pas être étudiée en utilisant l'ETDA de manière analogue au  $\text{Br}^-$  parce que son potentiel d'oxydation est supérieur au potentiel d'oxydation de l'eau en solution acide.

### **3.2. Augmentation d'aire de surface des catalyseurs par déplacement du Cu par le Pd**

Une stratégie alternative de fabrication de matériau bimétallique de type hétérogène composé de Cu et de Pd est la production de nanoparticules de Pd sur une surface de Cu par déplacement. La

réaction de déplacement est un type de réaction d'oxydoréduction par laquelle le transfert d'électron d'un métal initialement non oxydé composant une surface solide vers un métal initialement oxydé en solution cause la déposition du métal en solution et la solubilisation du métal composant la surface. Pour que cette réaction ait lieu de manière spontanée, le potentiel de réduction du métal oxydé doit être supérieur au potentiel de réduction du métal composant la surface. La réaction de déplacement permettant la déposition du Pd<sup>2+</sup> sur une surface de Cu apparaît dans l'équation [3.6].



Lorsqu'une surface de Cu est immergée dans une solution de Pd<sup>2+</sup>, la réaction de déplacement permet la déposition spontanée et graduelle de Pd. Ghodbane *et al.*<sup>100</sup> ont montré par microscopie électronique que le Pd déposé par déplacement en présence de Cu métallique dans une solution conductrice forme des particules de taille micrométrique. Ces particules forment des réseaux poreux de particules interconnectées caractéristiques de réactions rapides de déposition limitées par le transfert de masse. L'aire de surfaces de ces particules augmente avec le temps de déplacement pour les systèmes dans lesquels la quantité de Cu initiale n'est pas un facteur limitant.

La Figure 15 montre les courbes de polarisation cathodique de surfaces de Cu ayant été préalablement modifiées par déplacement par le Pd dans une solution de HClO<sub>4</sub> 0,1 M, comparées à celle d'une surface de Cu non modifiée. La réaction de déplacement a été conduite par l'immersion des surfaces de Cu à modifier dans une solution de PdCl<sub>2</sub> 5 mM et HClO<sub>4</sub> 0,1 M. Le temps d'immersion dans la solution correspond au temps alloué à la réaction de déplacement pour former les nanoparticules de Pd à la surface du Cu. Plusieurs durées d'immersion ont été sélectionnées pour obtenir une braquette de temps de réaction entre 20 s et 300 s.

Il est possible d'observer que l'activité des différentes surfaces pour la réduction de H<sup>+</sup> en milieu acide varie grandement avec la présence de microparticules de Pd sur la surface. La réduction du H<sup>+</sup> débute à des potentiels plus positifs et est plus intense sur les surfaces ayant été modifiées par déplacement que sur la surface de Cu. Ces changements s'intensifient également lorsque le temps alloué à la réaction de déplacement préalable au balayage cathodique augmente. Ces observations suggèrent que l'aire de surface de Pd, qui présente une grande activité pour la réduction de H<sup>+</sup>

comparativement à la faible activité de la surface de Cu, augmente significativement avec la durée de la réaction de déplacement. Malgré le contrôle de la charge de dépôt de Pd<sup>100</sup> qu'il est possible d'atteindre avec le contrôle de la durée d'immersion, de la quantité initiale de Cu sur la surface et de la concentration de la solution de Pd<sup>2+</sup>, le contrôle de la morphologie et de l'aire de surface du matériau produit par déplacement demeure moins aisé que dans le cas de la monocouche atomique produite par dépôt sous-Nernstienne. Pour cette raison, la monocouche de Cu sur Pd obtenue par cette dernière méthode est préférée aux nanoparticules obtenues par déplacement du Cu sur Pd comme matériau bimétallique dans le cadre de ce projet de recherche.

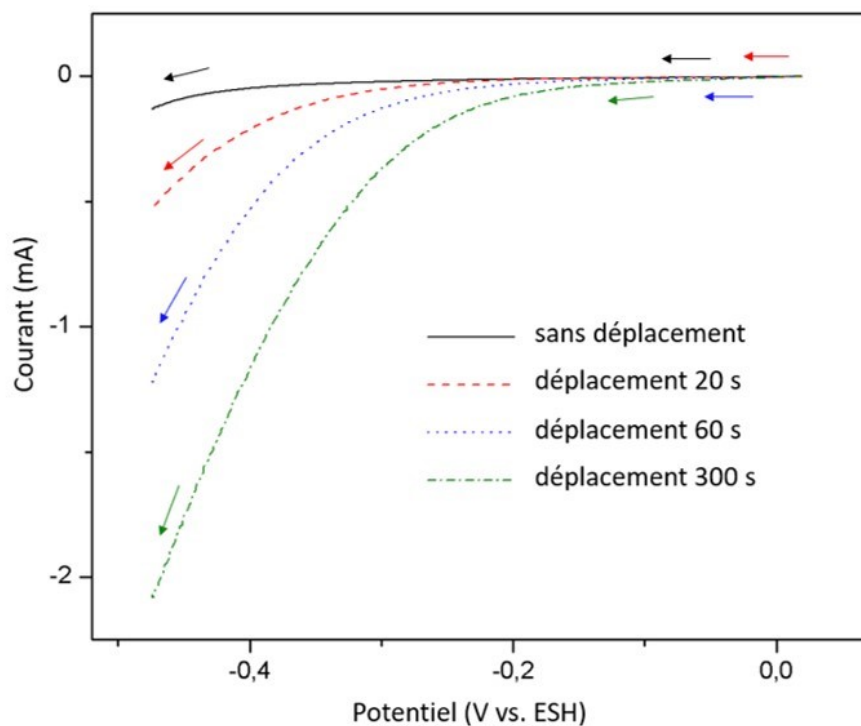


Figure 15 : Activité de surfaces de Cu modifiée par déplacement par le Pd pour la réduction de H<sup>+</sup> en milieu acide.

Description : Le balayage cathodique d'une surface de Cu non-modifiée (ligne noire pleine) et de surfaces de Cu ayant préalablement subi un déplacement dans une solution de PdCl<sub>2</sub> 5 mM et HClO<sub>4</sub> 0,1 M pendant 20 s (ligne rouge pointillée), 60 s (ligne bleue pointillée) et 300 s (ligne verte pointillée) sont illustrés. Les mesures ont été collectées dans une solution de HClO<sub>4</sub> 0,1 M avec barbotage de Ar<sub>(g)</sub> dans le montage électrochimique 3.

Bien que la fabrication de particules de Pd ne soit pas retenue comme méthode de synthèse de matériau bimétallique modèle, cette méthode pourrait être utile dans une optique de fabrication de catalyseurs bimétalliques à base de Cu et de Pd à aire de surface élevée appropriés pour l'électroréduction à courant élevé. Les particules agrégées et poreuses de tailles micrométriques fabriquées par déplacement optimisent de manière beaucoup plus efficace le rapport surface/masse de Pd qu'un disque de Pd, dans lequel une quantité importante du métal n'est pas exposée à la surface. Kumar et Buttry<sup>93</sup> ont démontré que des particules de taille nanométrique de Pd peuvent être recouvertes d'une monocouche de Cu par déposition sous-Nernstienne de manière analogue à une surface de Pd de taille macroscopique. La similarité de la déposition sous-Nernstienne du Cu sur les particules de petite taille et sur les surfaces macroscopiques permettrait d'adapter facilement la méthode de préparation d'une monocouche de Cu sur Pd développée dans la section 3.1 aux particules de Pd produites par déplacement. Le matériau résultant serait intéressant dans l'optique de travaux futurs portant sur l'augmentation de l'aire de surface de la monocouche de Cu sur Pd.

### **3.3. Méthode de transfert de la monocouche de Cu sur substrat de Pd**

La monocouche de Cu sur un substrat de Pd est sensible à l'oxydation par  $O_{2(aq)}$  dissout en solution et par  $O_{2(g)}$  présent dans l'air. Pour contrer l'oxydation, deux techniques permettant le transfert de la monocouche de Cu sur Pd vers deux types d'environnement de tests ont été développées.

#### **3.3.1. Transfert vers une solution exempte de $Cu^{2+}$ par dilution**

Dans une solution contenant du  $Cu^{2+}$ , la présence d'une monocouche de Cu sur une surface polarisée de Pd représente un état d'équilibre précis. Cet état d'équilibre, qui se caractérise par la déposition et à la dissolution simultanée d'un nombre équivalent d'atomes de Cu lors du recouvrement de la surface de Pd par exactement 1 monocouche de Cu, est associé à un potentiel précis correspondant au potentiel limite entre les régions de déposition sous-Nernstienne et de déposition en masse. À première vue, la dépendance de la présence d'une monocouche de Cu à la surface d'une électrode de Pd au maintien de ce potentiel d'équilibre ne permet pas d'étudier la surface par des techniques électrochimiques nécessitant des variations de potentiels de plus de quelques mV. Une variation de potentiel vers les potentiels négatifs conduirait à la déposition en



masse de Cu, ce qui augmenterait le recouvrement du Cu au-delà d'une monocouche. Une variation de potentiel vers les potentiels positifs conduirait à la dissolution de la monocouche.

Pour être en mesure d'étudier le comportement de la monocouche de Cu sur Pd sans l'altérer, une technique de dilution est proposée. Cette technique permet de diminuer la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment faible pour que le transport de masse par diffusion du  $\text{Cu}^{2+}$  vers l'électrode soit négligeable. Lorsque cette condition est atteinte, l'électrode peut être polarisée vers les potentiels négatifs qui entraînent la déposition en masse du Cu sans que celle-ci soit ne s'opère à une vitesse suffisante pour influencer significativement le recouvrement de Cu sur une échelle de temps de l'ordre des minutes. La technique de dilution permet donc d'accéder expérimentalement aux potentiels plus négatifs que le potentiel d'équilibre de la monocouche de Cu sur Pd sans dégrader celle-ci. Les potentiels plus positifs que le potentiel d'équilibre demeurent cependant hors d'atteinte malgré la dilution.

La méthodologie développée pour permettre la dilution comprend le maintien d'un volume fixe de solution dans une cellule électrochimique et son agitation permanente. Lorsqu'un volume de solution exempte de  $\text{Cu}^{2+}$  donné est ajouté dans la cellule, un volume équivalent de solution en ressort. Lorsque l'agitation est forte et les volumes de solution ajoutée dans la cellule sont faibles, il est possible de faire l'approximation que la solution qui ressort de la cellule est totalement homogène. En considérant cette approximation, la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  diverge de sa valeur initiale  $[\text{Cu}^{2+}]_0$  pour atteindre une valeur finale  $[\text{Cu}^{2+}]'$  légèrement plus basse selon l'équation [3.7] lorsqu'un volume  $\Delta V$  de solution exempte de  $\text{Cu}^{2+}$  est ajouté à une solution de volume initial  $V_0$ . Pour un ajout de solution répété  $n$  fois, la concentration finale  $[\text{Cu}^{2+}]'$  obtenue prend une forme exponentielle, exprimée en [3.8]. Cette équation linéarisée en fonction de  $n$  par l'apposition du logarithme naturel est exprimée en [3.9].

$$[\text{Cu}^{2+}]' = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0 * V_0}{V_0 + \Delta V} \quad [3.7]$$

$$[\text{Cu}^{2+}]' = [\text{Cu}^{2+}]_0 \left( \frac{V_0}{V_0 + \Delta V} \right)^n \quad [3.8]$$

$$\ln([\text{Cu}^{2+}]') = \ln\left(\frac{V_0}{V_0 + \Delta V}\right) * n + \ln([\text{Cu}^{2+}]_0) \quad [3.9]$$

Les formes respectives exponentielle et linéaire des équations [3.8] et [3.9] correspondent bien aux données de dilution de la Figure 16. Celle-ci représente le courant de réduction du  $\text{Cu}^{2+}$  dans le domaine de déposition en masse lors des ajouts répétés de volumes de 1,0 mL de solution exempte de  $\text{Cu}^{2+}$  dans une solution de volume fixe contenant initialement ce cation. Ce courant est proportionnel à la concentration de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution lors de cette expérience parce que l'agitation par rotation de l'électrode permet le renouvellement constant par convection de la solution à son interface avec l'électrode. L'extraction de la valeur de  $V_0$  à partir de la pente de la Figure 16 b) et de l'équation [3.9] fournit une valeur de  $(3,7 \pm 0,3)$  mL, qui est raisonnablement près du volume d'environ 4 mL de la cellule utilisée durant les mesures.

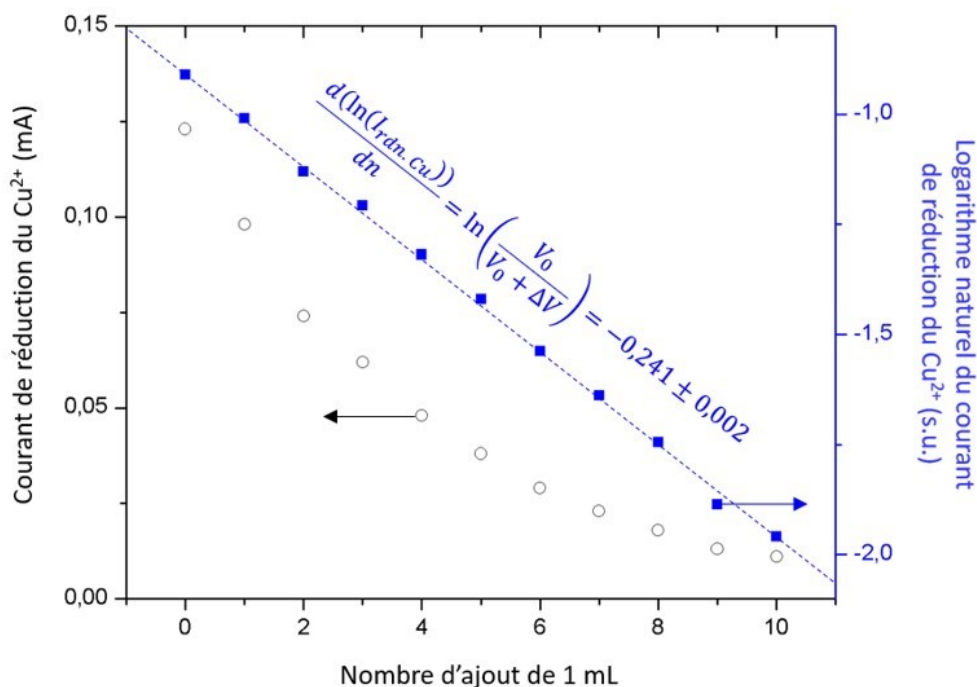


Figure 16 : Forme exponentielle du courant de réduction du  $\text{Cu}^{2+}$  lors de la dilution d'une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  par ajouts répétés de 1 mL de solution exempte de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Description : La mesure du courant de réduction du  $\text{Cu}^{2+}$  a été prise à des potentiels favorisant largement la réduction du  $\text{Cu}^{2+}$  sur disque de Pt tournant à 500 rpm pour assurer le transport de masse des cations. La solution de départ contenait  $\text{HClO}_4$  0,1 M,  $\text{Cu}^{2+}$  1 mM et  $\text{Cl}^-$  1 mM. La solution de dilution contient  $\text{HClO}_4$  0,1 M. Les mesures ont été conduites dans le montage électrochimique 4 sous barbotage de  $\text{N}_{2(g)}$ .

Lorsqu'un volume de solution exempte de  $\text{Cu}^{2+}$  est ajouté de manière continue à la solution, l'expression de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  devient une fonction du temps durant lequel cet ajout est maintenu. La concentration, alors notée  $[\text{Cu}^{2+}](t)$ , prend alors la forme énoncée en [3.10] pour inclure les variables de débit  $dV/dt$  et de temps  $t$ . Cette dernière équation peut être manipulée mathématiquement pour aboutir à l'équation [3.11].

$$[\text{Cu}^{2+}](t) = [\text{Cu}^{2+}]_0 \left( \frac{V_0}{V_0 + \Delta V} \right)^{\frac{dV}{dt} t / \Delta V} \quad [3.10]$$

$$[\text{Cu}^{2+}](t) = [\text{Cu}^{2+}]_0 * \exp \left( \frac{\left( \frac{dV}{dt} t * \ln \left( \frac{V_0}{V_0 + \Delta V} \right) \right)}{\Delta V} \right) \quad [3.11]$$

En raison de l'approximation initiale de l'ajout de faibles volumes de solution exempte de  $\text{Cu}^{2+}$  lors de la dilution, l'équation [3.11] peut être évaluée en considérant que le volume ajouté  $\Delta V$  tend vers une valeur nulle. La résolution de cette évaluation par l'application d'une limite est décrite dans la démarche présentée de [3.12] à [3.16]. Cette dernière équation est utile parce qu'elle permet de calculer en fonction du temps la concentration d'une solution en ions  $\text{Cu}^{2+}$  lors de sa dilution exclusivement à partir de variables mesurables ou déterminées expérimentalement.

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0^+} ([\text{Cu}^{2+}](t)) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0^+} \left( [\text{Cu}^{2+}]_0 * \exp \left( \frac{\left( \frac{dV}{dt} t * \ln \left( \frac{V_0}{V_0 + \Delta V} \right) \right)}{\Delta V} \right) \right) \quad [3.12]$$

$$[\text{Cu}^{2+}](t) = [\text{Cu}^{2+}]_0 * \exp \left( \frac{dV}{dt} t * \lim_{\Delta V \rightarrow 0^+} \left( \frac{\ln \left( \frac{V_0}{V_0 + \Delta V} \right)}{\Delta V} \right) \right) \quad [3.13]$$

$$[\text{Cu}^{2+}](t) = [\text{Cu}^{2+}]_0 * \exp \left( \frac{dV}{dt} t * \lim_{\Delta V \rightarrow 0^+} \left( \frac{d \left( \ln \left( \frac{V_0}{V_0 + \Delta V} \right) \right) / d\Delta V}{d(\Delta V) / d\Delta V} \right) \right) \quad [3.14]$$

$$[\text{Cu}^{2+}](t) = [\text{Cu}^{2+}]_0 * \exp\left(\frac{dV}{dt} t * \lim_{\Delta V \rightarrow 0^+} \left(\frac{-1}{V_0 + \Delta V}\right)\right) \quad [3.15]$$

$$[\text{Cu}^{2+}](t) = [\text{Cu}^{2+}]_0 * \exp\left(-\frac{dV}{dt} t\right) \quad [3.16]$$

Lors d'une dilution continue d'une solution contenant des cations  $\text{Cu}^{2+}$ , la diminution de leur concentration provoque le déplacement sur l'échelle de potentiel des différents processus de déposition du Cu vers des valeurs plus négatives tel qu'il est possible d'observer dans la Figure 17. Le potentiel d'équilibre de la monocouche de Cu sur Pd suit ce déplacement lors de la dilution et glisse également vers les potentiels négatifs. Pour assurer le maintien de la monocouche durant l'ensemble de ce processus, le potentiel appliqué à l'électrode de Pd doit être ajusté de manière continue durant la dilution au potentiel d'équilibre.

Bien que le potentiel d'équilibre de la monocouche ne soit pas une valeur thermodynamique tabulée, sa variation de position sur l'échelle de potentiel lors d'une variation de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  devrait théoriquement suivre l'équation de Nernst, énoncée en [3.2]. La mention du potentiel d'équilibre apparaît dans l'équation de Nernst adaptée en [3.17], dans laquelle  $E_{\text{éq. monocouche}}$  représente le potentiel d'équilibre de la monocouche dépendant de la concentration et  $E_{\text{éq. monocouche}}^0$  représente le potentiel d'équilibre de la monocouche aux conditions standard. En substituant la valeur de concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  dépendante du temps obtenu dans l'équation [3.16] dans l'équation de Nernst en [3.17], il est possible d'obtenir l'équation décrivant l'évolution du potentiel d'équilibre dans le temps lors d'une dilution continue énoncée en [3.18]. Cette équation peut être simplifiée pour aboutir à l'équation [3.19]. La dérivée de cette équation par rapport au temps, figurant en [3.20], représente la variation du potentiel d'équilibre de la monocouche lors de la dilution. Cette variation est constante lors d'une opération de dilution parce qu'elle dépend seulement de paramètres expérimentaux constants, soit la température  $T$ , le débit de dilution  $dV/dt$  et le volume fixe de la solution  $V_0$ . Il est aisé de calculer cette variation parce que l'ensemble de ces paramètres est également connu.

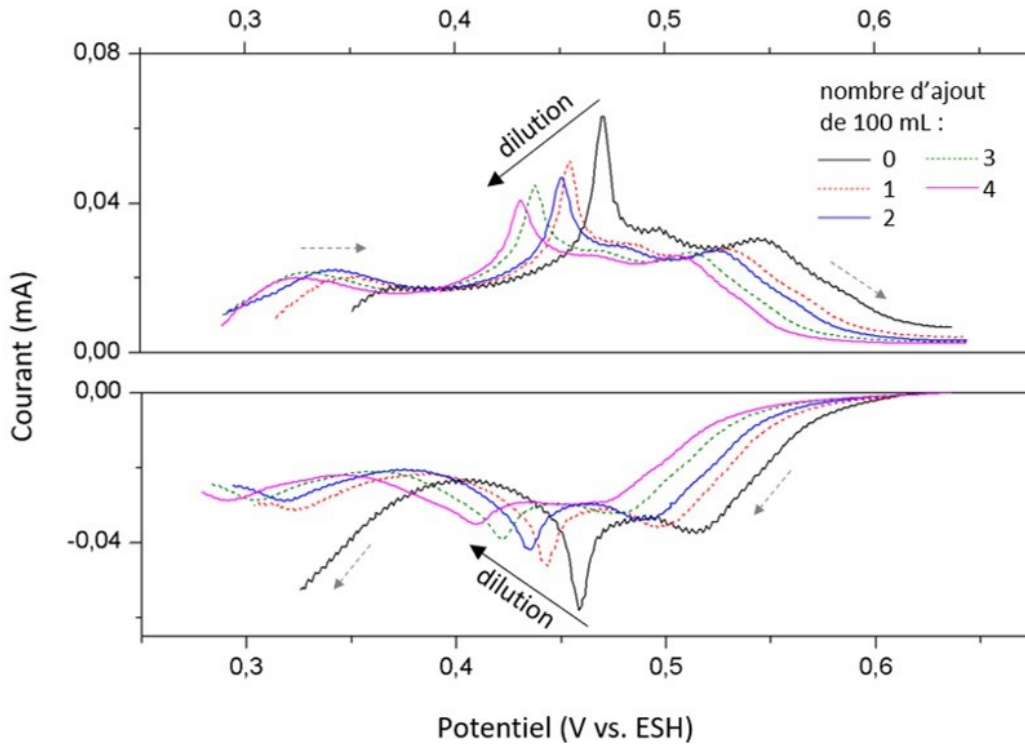


Figure 17 : Variation de potentiel de déposition du  $\text{Cu}^{2+}$  sur le Pd lors de la dilution d'une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  par ajouts répétés de 100 mL de solution exempte de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Description : Sont présentés des balayages cathodiques et anodiques effectués avec un disque de Pd tournant à 900 rpm pour assurer le transport de masse du  $\text{Cu}^{2+}$ . Le sens du balayage est indiqué par les flèches grises pointillées. La solution de départ contenait  $\text{HClO}_4$  0,1 M,  $\text{Cu}^{2+}$  1 mM et  $\text{Cl}^-$  2 mM. La solution de dilution contient  $\text{HClO}_4$  0,1 M. Le sens de la variation de potentiel des phénomènes de déposition et dissolution du  $\text{Cu}^{2+}$  lors des dilutions est marqué d'une flèche noire pleine annotée dilution. Le nombre d'ajouts de 100 mL de solution de dilution est indiqué en légende. Les mesures ont été conduites dans le montage électrochimique 5 sous barbotage de  $\text{Ar}_{(g)}$ .

$$E_{\text{éq. monocouche}} = E_{\text{éq. monocouche}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) \quad [3.17]$$

$$E_{\text{éq. monocouche}} = E_{\text{éq. monocouche}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_0 * \exp \left( -\frac{dV}{V_0} t \right)} \quad [3.18]$$

$$E_{\text{éq. monocouche}} = E_{\text{éq. monocouche}}^0 - \frac{RT}{2F} \left( \frac{dV}{dt} t - \ln[\text{Cu}^{2+}]_0 \right) \quad [3.19]$$

$$\frac{d(E_{\text{éq. monocouche}})}{dt} = \frac{d \left( E_{\text{éq. monocouche}}^0 - \frac{RT}{2F} \left( \frac{dV}{dt} t - \ln[\text{Cu}^{2+}]_0 \right) \right)}{dt} = - \frac{RT}{2FV_0} \quad [3.20]$$

Lors d'une dilution suivant la fabrication de la monocouche, il faut, pour éviter que le potentiel appliqué à l'électrode ne diverge du potentiel d'équilibre de la monocouche, prendre en compte la variation de ce dernier. La variation constante de ce potentiel d'équilibre lors d'une dilution à volume fixe est utile parce qu'il est facile de faire varier expérimentalement le potentiel appliqué à l'électrode avec un taux de variation constant par un simple balayage. Le signe négatif apparaissant dans l'équation [3.20] indique que le balayage est dirigé vers les potentiels négatifs. Cette direction vers les potentiels négatifs concorde avec les observations de la Figure 17, montrant que les phénomènes de déposition du  $\text{Cu}^{2+}$  sur le Pd se déplacent vers les potentiels négatifs lors de la dilution.

Bien que la dilution puisse théoriquement être conduite en utilisant un volume très large de solution de dilution, certaines contraintes expérimentales limitent le degré de dilution maximal qui puisse être atteint. Premièrement, l'exploration du comportement électrochimique de la monocouche de Cu sur Pd vis-à-vis de la réduction du  $\text{CO}_2$  ou de  $\text{H}^+$  est limitée du côté des potentiels positifs par le potentiel d'équilibre de la monocouche. Or, plus la solution est diluée, plus ce potentiel d'équilibre glisse vers les valeurs négatives et limite la fenêtre de potentiel pouvant être utilisée pour explorer le comportement de la monocouche. La seconde considération limitant le degré de dilution est de nature empirique. Il a été observé que diluer la solution initiale de déposition de la monocouche de  $\text{Cu}^{2+}$  par plus de 10 fois son volume résulte en la dissolution de la monocouche de Cu malgré l'application de son potentiel d'équilibre à l'électrode. Cette dissolution n'a pas été observée lors de la dilution par 8 fois le volume initial de la solution. Cette valeur de 8 fois le volume initial a été choisie comme volume de dilution standard utilisé dans la méthodologie de dilution employée pour la fabrication des monocouches de Cu sur Pd et Pt dans ce travail.

L'utilisation de ce volume dans un régime de dilution lente à volume fixe et sous forte agitation entraîne une diminution de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  en solution d'un facteur de près de 3000 et une diminution du potentiel d'équilibre de la monocouche de 103 mV. Le facteur de diminution de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  permet d'atteindre une concentration finale de  $\text{Cu}^{2+}$  d'environ 0,35  $\mu\text{M}$  par la dilution de la solution typique de fabrication de la monocouche dont la concentration initiale en  $\text{Cu}^{2+}$  est de 1 mM. À ces concentrations, la déposition maximale de  $\text{Cu}^{2+}$  pouvant s'effectuer dans la solution diluée, même sous forte convection par rotation de l'électrode à 500 rpm, est d'environ 12  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  par minute. La charge déposée sous un régime de transport de masse par diffusion serait beaucoup moins importante. Pour ces deux régimes, la charge de  $\text{Cu}^{2+}$  potentiellement déposée sur l'électrode durant les expériences qui suivent la dilution est petite comparativement aux charges des monocouches de Cu s'étendant de 490  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  à 610  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  sur le Pd, considérant que ces expériences durent au plus quelques minutes.

Pour une expérience complète comprenant une monocouche de Cu sur Pd ou Pt, le programme de potentiel utilisé doit comprendre trois étapes principales, soit la préparation de la monocouche telle que définie dans la section 3.1, un balayage cathodique pour assurer le maintien de la monocouche durant la dilution de la solution, puis enfin l'exploration du comportement électrochimique de la monocouche par voltampérométrie cyclique, balayage ou électrolyse. Le balayage cathodique est ajusté en fonction du débit de dilution et du volume initial de solution. Il a été déterminé qu'un débit correspondant à l'ajout de la moitié du volume initial de solution par minute est suffisamment lent en regard de l'agitation par rotation de l'électrode à 500 rpm dans les cellules utilisées dans les montages électrochimiques 4 et 5 pour respecter l'approximation initiale utilisée pour la construction des équations de dilution, qui assure que la solution de dilution soit ajoutée à la cellule suffisamment lentement pour que la solution sortant de la cellule de volume fixe soit homogène.

Afin de vérifier que la technique de dilution fonctionne adéquatement, il est possible de comparer la charge de la monocouche avant et après la dilution. Ceci permet de vérifier si la monocouche est conservée durant la dilution et d'observer si ce processus s'accompagne de la déposition de  $\text{Cu}^{2+}$  supplémentaire ou de la dissolution du Cu de la monocouche. La Figure 18 illustre le balayage cathodique associé à la formation d'une monocouche de Cu sur Pt et le balayage anodique associé à la dissolution de la même monocouche après le processus de dilution. Le Pt a été préféré au Pd

comme substrat pour éviter la contribution potentielle à la charge d'oxydation de H atomiques qui pourraient être absorbés dans la structure de ce dernier métal durant la dilution.

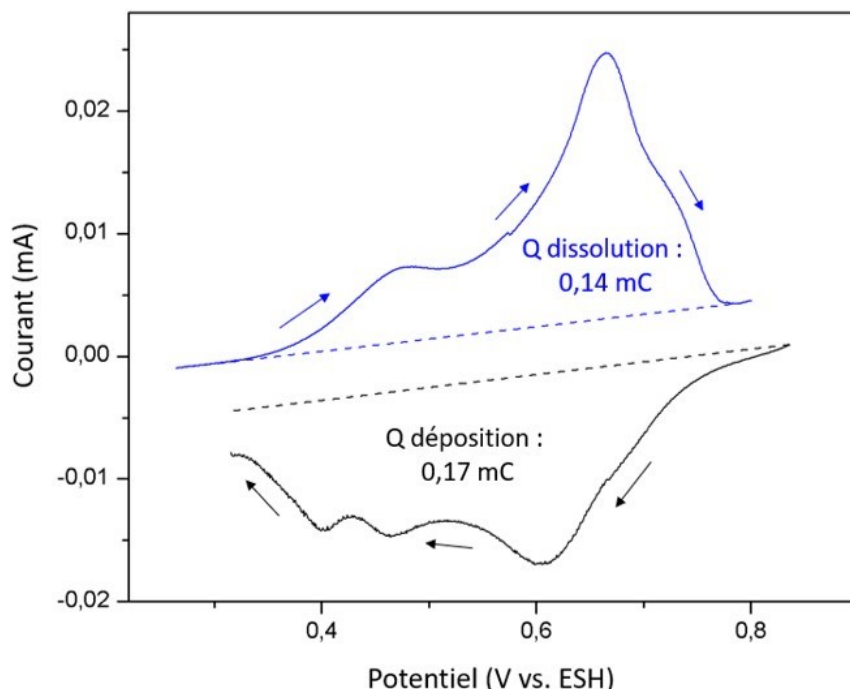


Figure 18 : Comparaison de la déposition de la monocouche de Cu sur Pt avant la dilution de la solution, puis de la dissolution de ces monocouches après la dilution.

Description : Les courbes pleines correspondent au balayage cathodique (en noir, courbe du bas) et anodique (en bleu, courbe du haut) associé à la déposition et à la dissolution de la monocouche. Les lignes pointillées correspondent aux lignes de base utilisées pour le calcul de la charge, établies pour simuler approximativement le courant qui aurait été attendu en excluant les phénomènes de déposition et à la dissolution de la monocouche. La charge pour la déposition et pour la dissolution du Cu correspond à l'aire de surface entre la courbe pleine et la ligne de base pointillée. Les balayages ont été menés avec un disque de Pt à une vitesse de 25 mV/s dans une solution de  $\text{HClO}_4$  0,1 M,  $\text{Cu}^{2+}$  1 mM et  $\text{Cl}^-$  1 mM barbotée au  $\text{N}_2(\text{g})$  dans le montage électrochimique 4.

Il est possible de voir qu'une partie de la charge de la monocouche équivalant à environ 20 % de la charge déposée initialement est perdue durant la dilution. Une incertitude importante accompagne ce résultat en raison de l'imprécision potentielle du tracé arbitraire des lignes de base



pointillées représentant le courant attendu sans la déposition de la monocouche. La contribution de la réaction de réduction de l'oxygène, qui augmente artificiellement la charge de déposition de la monocouche de Cu et diminue artificiellement sa charge de dissolution, représente une source d'incertitude importante dans le positionnement de la ligne de base. Il est probable que la mesure de 20 % de charge perdue durant la dilution ne soit pas majoritairement attribuable au processus de dilution parce qu'une expérience de dissolution immédiate d'une monocouche de Cu sur Pt sans étape de dilution dans le même montage électrochimique montre une perte de charge similaire par rapport à sa déposition.

La répétition de l'expérience conduite dans la Figure 18 montre que la dilution entraîne la perte d'une charge variable de Cu à la monocouche. Cette charge correspond le plus souvent à 10 à 25 % de la charge déposée initialement. Malgré un certain manque de contrôle et l'incertitude importante des mesures, ces résultats indiquent que le processus de dilution permet de préserver en grande partie l'intégrité de la monocouche de Cu sur le Pt. Les phénomènes de déposition sous-Nernstienne du Cu étant similaires sur le Pt et sur le Pd, cette conclusion peut être transposée à la monocouche de Cu sur le Pd. Le Pt a été choisi dans le cadre de cette expérience pour éviter que l'absorption de H dans la structure du Pd ne fausse le bilan de charge.

### 3.3.2. Transfert en environnement oxydant par compensation de la charge de Cu

Le second type de méthode de transfert a été exploré dans le cadre des expériences de spectroscopie photoélectronique X pour transférer les échantillons de monocouche partielle ou complète depuis leur solution de préparation vers les chambres à vide du spectromètre. Une fois produit, chaque échantillon est transféré rapidement vers une solution de rinçage barbotée au  $N_{2(g)}$  dans laquelle il demeure pour 3 s avant d'être séché rapidement avec un jet de  $N_{2(g)}$ . Le processus de transfert est conduit sous atmosphère normale et la monocouche peut donc être oxydée par le  $O_{2(aq)}$  présent dans les solutions avant le séchage malgré le barbotage au  $N_{2(g)}$ , ou par le  $O_{2(g)}$  présent dans l'air après le séchage. Il n'est pas nécessaire de contrer l'oxydation par  $O_{2(g)}$  dans l'air parce qu'elle ne modifie pas la charge de Cu de la monocouche. Bien qu'elle produise  $Cu_2O$  ou  $CuO$  à la surface du Pd, ces oxydes peuvent être réduits dans le spectromètre sous une atmosphère de  $H_{2(g)}$ . L'oxydation par le  $O_{2(aq)}$  affecte néanmoins significativement la charge de la monocouche parce

qu'en milieu aqueux acide, le  $\text{Cu}_{(s)}$  est oxydé vers  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  et quitte la monocouche solide pour passer en solution lors de son oxydation. Ce phénomène ne peut pas être contrôlé par protection cathodique par l'application d'un potentiel d'équilibre durant le transfert et le rinçage de l'électrode parce que la solution qui entoure alors l'électrode n'est pas en contact avec l'électrode de référence et la contre-électrode. Comme il est difficile de contrôler le processus d'oxydation, la stratégie adoptée dans le cadre de ce travail pour remédier à la perte de charge de la monocouche est de compenser cette perte par l'addition lors de la préparation des catalyseurs d'une charge supplémentaire destinée à être oxydée durant leur transfert.

La compensation de la charge a été étudiée de manière systématique en utilisant un principe simple. Une monocouche de Cu sur Pd est premièrement préparée par un balayage cathodique et le maintien du potentiel d'équilibre de la monocouche. Le processus de transfert et de rinçage est ensuite effectué. À la place de l'étape finale de séchage de l'électrode, celle-ci est replongée dans la cellule électrochimique où sa charge est évaluée par dissolution lors d'un balayage anodique. Cette évaluation permet de quantifier la perte de charge par oxydation durant l'étape de transfert et de rinçage de l'électrode. Cette méthode est ensuite répétée en ajustant la charge déposée lors de la préparation de la monocouche à la hausse pour compenser la perte de charge par oxydation. Le transfert et le rinçage sont ensuite effectués de nouveau, puis l'électrode est plongée dans la solution pour vérifier la charge par dissolution. Le processus de préparation, rinçage, dissolution est répété en ajustant la charge de compensation jusqu'à ce que la charge de dissolution corresponde à la charge de la monocouche désirée. Lorsque cette condition est remplie, la méthode de préparation avec la charge de compensation peut être utilisée pour préparer une dernière monocouche de Cu sur Pd aux fins de l'étude spectroscopique, qui sera transférée, rincée et séchée seulement.

La méthode de préparation répétée de la monocouche de Cu sur Pd et d'itération de la charge de compensation est fonctionnelle en théorie, mais elle se montre largement imprécise dans le cas de la préparation d'électrodes pour les expériences spectroscopiques. Ces électrodes sont des feuillets de Pd partiellement immergés dont il est difficile de contrôler l'aire de surface en contact avec la solution de manière reproductible. Cette aire de surface influence directement la charge de la

monocouche. La variation de l'aire de surface immergée des feuillets cause une variation de charge importante et irréproducible entre les étapes de déposition et de dissolution de la monocouche de Cu qui n'est pas due à l'oxydation, ce qui invalide systématiquement les résultats de charge de compensation qui peuvent être récoltés par la méthode de préparation répétée de la monocouche.

Pour remédier au problème de variabilité de charge de la monocouche, une variable alternative facilement mesurable est proposée. Cette variable est le potentiel de l'électrode en solution à circuit ouvert, qui semble varier lorsqu'une monocouche de Cu est déposée sur le Pd en fonction du recouvrement de celle-ci. La courbe de la Figure 19 permet de confirmer que, sur un substrat de Pd immergé dans une solution de concentration stable de  $\text{Cu}^{2+}$ , le niveau de recouvrement par la monocouche de Cu dépend du potentiel appliqué à l'électrode. De plus amples essais ont démontré que le potentiel à circuit ouvert de cette électrode, même retirée de la solution et est réintroduite, est fixé par le niveau de recouvrement du Pd par la monocouche de Cu selon la même relation. Ces résultats montrent que le potentiel à circuit ouvert de l'électrode de Pd plongée dans une solution contenant le cation  $\text{Cu}^{2+}$  peut être utilisé pour évaluer le recouvrement de la monocouche de Cu à la place de la mesure de la charge. L'équivalence recouvrement - potentiel dans le circuit ouvert suggère que ce dernier est fixé par l'équilibre du couple  $\text{Cu}_{(\text{s, monocouche})}/\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ .

Pour utiliser la mesure du potentiel lors de la méthode de déposition et de dissolution répétée de la monocouche de Cu réalisée pour déterminer la charge de compensation, la méthodologie de cette dernière doit être légèrement modifiée. La déposition et le rinçage sont effectués de la même façon que lorsque le recouvrement était évalué par la charge de dissolution, mais le circuit est ouvert avant de replonger l'électrode dans la solution dans laquelle elle avait été produite. La mesure du potentiel à circuit ouvert est comparée avec une courbe analogue à celle de la Figure 19, produite avant la déposition répétée, pour déterminer le recouvrement. La monocouche est ensuite dissoute par un balayage anodique avant de répéter la prochaine déposition.

Lorsqu'une valeur de charge de compensation a été déterminée, il est possible de répéter le processus de déposition de la monocouche compensée avec cette charge suivie du transfert et du rinçage de l'électrode quelques fois pour déterminer la variabilité du recouvrement du Cu sur le Pd après ces opérations. La plus grande source de variabilité provient des étapes de transfert et de

rinçage en raison du facteur humain associé avec les opérations manuelles qu'elles requièrent. Sur un temps de transfert sous la seconde et un temps de rinçage de 3 s, le temps de réflexe humain est important et peut influencer significativement le temps durant lequel la monocouche de Cu est exposée aux processus d'oxydation en solution. Pour une série de plus de 10 essais avec la même charge de compensation pour la production d'une monocouche complète, l'écart type sur le recouvrement après dilution atteint 0,2 monocouche.

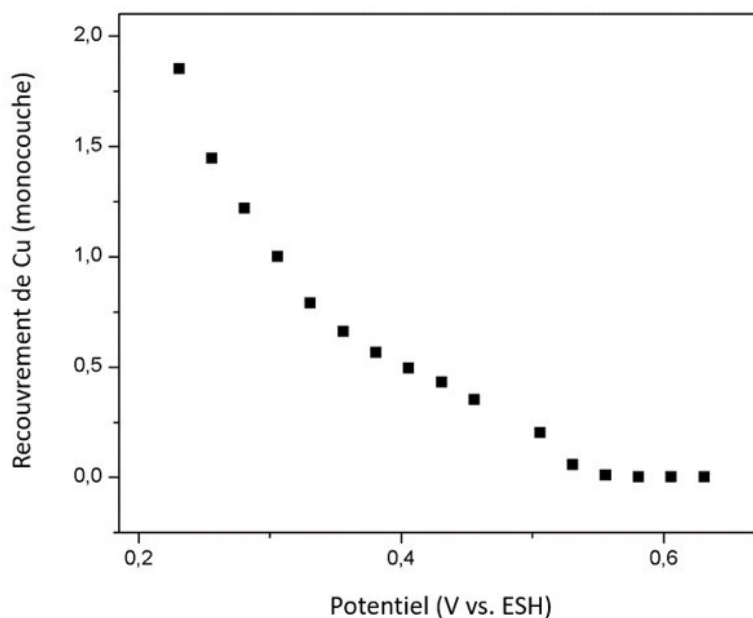


Figure 19 : Équivalence entre le recouvrement de Cu sur un substrat de Pd et le potentiel dans une solution de 1 mM de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Description : Chaque point de la courbe correspond à une expérience de dépôt suivie d'une dissolution du Cu. La monocouche est déposée par un balayage cathodique à partir d'un potentiel dans la zone de double couche électrique vers un potentiel final de dépôt donné, indiqué en abscisse. Ce potentiel a été maintenu pour 10 s. Le dépôt de Cu formé était ensuite dissout en fixant le potentiel à 0,655 V vs ESH pour 20 s. Le recouvrement de la surface par le Cu a été évalué pour chaque point par le ratio de la charge de dissolution obtenue sur la charge de dissolution d'une monocouche complète produite avec la démarche décrite dans la section 3.1. Les mesures ont été effectuées avec le disque de Pd immergé dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M,  $\text{Cu}^+$  1 mM et  $\text{Cl}^-$  1 mM barbotée au  $\text{N}_2(\text{g})$  en utilisant le montage électrochimique 1.

Même si un échantillon produit par déposition d'une monocouche de Cu sur Pd auquel s'ajoute une charge de compensation, suivie d'un transfert, d'un rinçage et d'un séchage, présente un recouvrement de Cu de près de 1 monocouche, il est probable que sa structure ne soit pas exactement celle d'une monocouche conventionnelle sur un substrat polycristallin. La déposition sous-Nernstienne permet de produire une monocouche atomique de Cu sur le Pd, mais la déposition de la charge de compensation qui suit la déposition initiale modifie la structure du dépôt de sorte que l'échantillon présente, avant d'être transféré, des sites où plus d'une couche atomique de Cu est présente, et des sites où une seule couche atomique de Cu est présente. Lors de l'exposition à O<sub>2</sub>, il est possible que l'oxydation affecte des atomes appartenant à ces deux types de sites. L'oxydation d'atomes de Cu dans des domaines ou plus d'une couche atomique de Cu est présente ne cause pas l'exposition du substrat de Pd, mais celui-ci est exposé lorsque l'oxydation affecte les atomes de Cu dans des domaines où seulement une couche atomique de Cu est présente. Le matériau bimétallique obtenu après le rinçage et le transfert sur le substrat de Pd montre donc potentiellement des domaines où le Cu n'est pas présent, des domaines où une monocouche de Cu est présente et des domaines où plus d'une couche atomique de Cu est présente. Cette structure diffère de la structure conventionnelle de la monocouche de Cu sur Pd. L'effet de cette différence sur les résultats de l'analyse spectroscopique à laquelle sont destinés les échantillons dont la charge est compensée pour le transfert et le rinçage semble faible. Les résultats de spectroscopie photoélectronique X dans la section 4.2.2.4 montrent en effet que la majorité des atomes de Cu demeurent liés au substrat de Pd et qu'une quantité faible de Cu peuplent les domaines composés de couches atomiques multiples.

### **3.4. Comportement électrochimique de la monocouche de Cu sur Pd**

La vérification du comportement électrochimique de la monocouche de Cu sur le substrat de Pd a un double but. Le premier est d'évaluer si le catalyseur bimétallique de Cu sur Pd montre un comportement différent du Cu, et du Pd, vis-à-vis de la réduction du CO<sub>2</sub>. Le second but est d'évaluer si la nature bimétallique de la surface affecte les propriétés catalytiques désirées de chaque métal, soit l'activité pour la réduction du CO<sub>2</sub> pour le Cu, et l'affinité pour la sorption du H atomique pour le Pd.

Une série de voltampérométries cycliques a été effectuée pour vérifier le comportement électrochimique de la monocouche de Cu sur Pd en présence de CO<sub>2</sub>. La Figure 20 présente le balayage cathodique extrait du voltampérogramme du matériau bimétallique en comparaison avec ceux du Cu et du Pd. Pour l'ensemble des courbes, un mur de réduction de H<sup>+</sup> caractérisé par un courant négatif est visible. Le potentiel d'initiation de la réduction du H<sup>+</sup> varie selon la surface, montrant que cette réaction s'effectue plus facilement sur le Pd que sur la monocouche de Cu sur Pd et plus facilement sur cette dernière que sur le Cu. Le potentiel d'initiation de la réduction du H<sup>+</sup> pour la monocouche est légèrement plus près de celui du Pd que de celui du Cu. Il est possible d'apercevoir que, pour les deux métaux en masse, une région de double couche électrique précède l'apparition du mur de réduction de H<sup>+</sup>. Pour la monocouche de Cu sur Pd, il n'est pas possible d'observer la région de double couche électrique, qui est remplacée par un courant positif. Il est peu probable que ce courant soit associé à la dissolution de la monocouche de Cu, car ce phénomène est généralement observé dans la solution diluée à des potentiels supérieurs à 0,20 V vs ESH. La seule autre espèce potentiellement oxydable présente est le H atomique qui peut avoir été absorbé lors des cycles précédents de la voltampérométrie cyclique par le substrat de Pd. L'oxydation de cette espèce explique probablement la présence du courant d'oxydation observé pour le matériau bimétallique entre 0,05 V et 0,20 V vs ESH.

Pour l'ensemble des matériaux, la réduction du CO<sub>2</sub> ne peut pas être observée directement en raison du mur de réduction intense de H<sup>+</sup>. La voltampérométrie cyclique est donc, dans le cas de ces catalyseurs, une technique de mesure inefficace pour évaluer l'activité de la réduction du CO<sub>2</sub> en milieu acide. Pour obtenir une caractérisation efficace de cette activité, une méthode analytique de détection des produits de réaction en temps réel serait plus efficace. Le développement de la spectroscopie de masse couplée à directement à une cellule électrochimique de réduction du CO<sub>2</sub> par une interface liquide-gaz et un pompage différentiel exploré par Dubé et Brisard<sup>4</sup>, ou encore la détection des produits de réaction par l'utilisation d'une ETDA proposée par Co et Zhang<sup>101</sup> sont intéressants à ce sujet. La technique de caractérisation proposée par Januszewska *et al.*<sup>23</sup> de l'activité de la conversion du CO<sub>2</sub> vers le CO par oxydation de ce produit de réduction représente également une avenue analytique intéressante, malgré sa limitation à la détection de produits de réduction fortement adsorbés sur l'électrode.

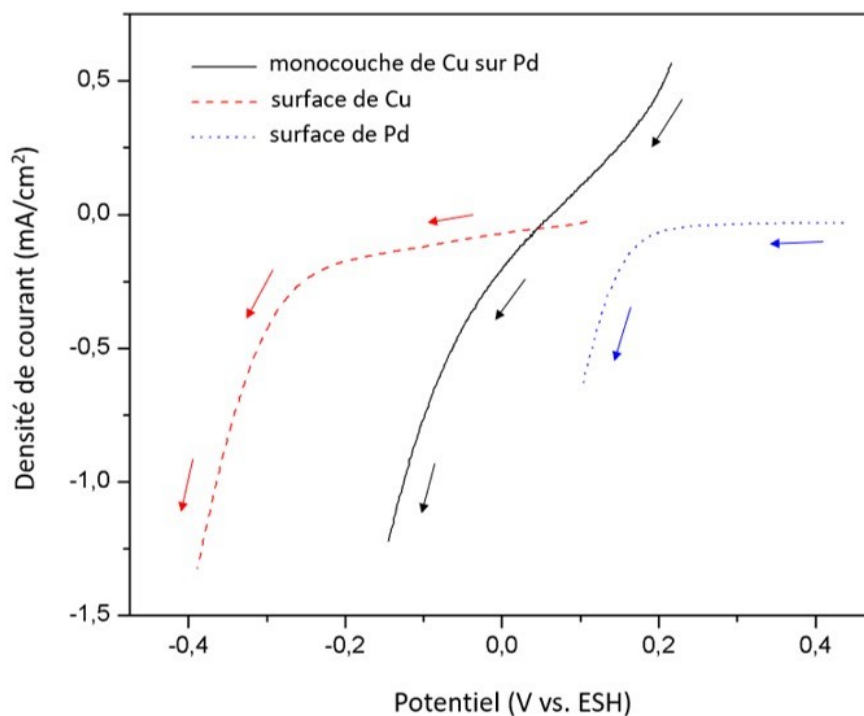


Figure 20 : Activité électrochimique d'une monocouche de Cu sur Pd dans la région de réduction du CO<sub>2</sub> comparée à l'activité des surfaces de Cu et de Pd.

Description : Balayages cathodiques extraits de voltampérométries cycliques de la monocouche de Cu sur Pd (ligne noire pleine), du Cu (ligne rouge pointillée grossièrement) et du Pd (ligne bleue pointillée finement) dans la solution de HClO<sub>4</sub> 0,1 M barbotée au CO<sub>2(g)</sub> dans le montage électrochimique 5. Cette solution est issue de la solution de préparation de la monocouche diluée dans le cas de la surface bimétallique. Les vitesses de balayage utilisées sont de 25 mV/s pour la monocouche de Cu sur Pd et le Cu, puis de 50 mV/s dans le cas du Pd. Le disque de Cu a été utilisé comme surface de Cu. Le disque de Pd a été utilisé comme surface de Pd et comme substrat pour la monocouche de Cu.

Pour répondre au second but de la caractérisation du comportement électrochimique de la monocouche de Cu sur Pd, qui est de vérifier si les fonctions catalytiques du Cu et du Pd sont conservées par le matériau bimétallique, deux expériences distinctes sont menées afin d'isoler les deux propriétés catalytiques de chaque métal. D'abord, le phénomène de réduction du CO<sub>2</sub> est étudié sur le catalyseur composé d'une monocouche de Cu sur Pt. Ce catalyseur est utilisé en

substitution à la monocouche de Cu sur Pd afin de limiter les phénomènes d'absorption de H atomique dans le Pd pour mettre en évidence les phénomènes de réduction du  $\text{CO}_2$ . Comme le Pt et le Pd sont des métaux nobles de la même famille avec des paramètres de rayon atomique semblable par rapport au Cu, il est probable que les effets électroniques et de contraintes mécaniques de ces deux métaux sur la monocouche de Cu soient semblables. Le phénomène de sorption d'hydrogène au Pd est pour sa part étudié à la surface de la monocouche de Cu sur un substrat mince de Pd. Cette étude est menée dans une solution exempte de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  pour prévenir la réduction de celui-ci et isoler les phénomènes dus à la sorption de H. Le choix d'utiliser une couche mince de Pd est motivé par la facilité de saturer cette couche par l'absorption de H dans un temps court et avec une charge faible.

#### 3.4.1. Comportement électrochimique de la monocouche de Cu sur Pt pour la réduction du $\text{CO}_2$

Le comportement de la monocouche de Cu sur Pt en présence de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  en solution est comparé aux comportements du Cu et du Pt purs dans les mêmes conditions dans la Figure 21. Il est possible d'y constater que, contrairement à la monocouche de Cu sur Pd, la monocouche de Cu sur Pt montre un comportement de double couche électrique. Ce comportement de double couche peut être observé à des potentiels au-dessus de 0,12 V vs ESH parce que le phénomène d'oxydation du H absorbé qui se produisait à ces potentiels sur le Pd ne peut pas se produire sur le Pt, qui n'est pas actif pour l'absorption de H. La courbe de courant du balayage de potentiel de la monocouche de Cu sur Pt présente une certaine descente à partir de 0,12 V vs ESH jusqu'à l'initiation du mur de réduction de  $\text{H}^+$  à -0,05 V vs ESH. Il est possible que cette descente progressive soit associée à un processus d'adsorption de H atomique. Ce phénomène demeure incertain et est difficile à caractériser par un simple balayage cathodique parce que la charge qui y est associée est faible, beaucoup moins importante que pour les phénomènes reliés à l'absorption du H dans le cas d'un substrat de Pd. L'adsorption de H atomique est bien définie sur la surface de Pt, sur laquelle elle se produit entre 0,00 V et 0,25 V vs ESH. Dans l'éventualité où la monocouche de Cu sur Pt démontre une faible adsorption de H atomique, il est probable que ce comportement soit induit par le Pt. Une telle induction de comportement se produirait probablement pour le substrat de Pd également, qui adsorbe également le H atomique<sup>89</sup>.



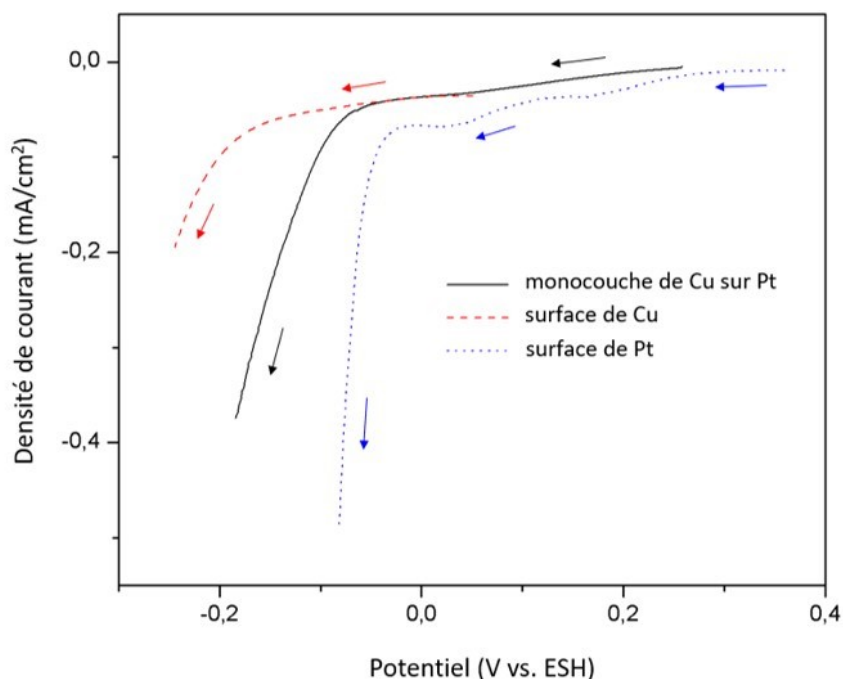


Figure 21 : Activité électrochimique d'une monocouche de Cu sur Pt dans la région de réduction du CO<sub>2</sub> comparée à l'activité des surfaces de Cu et de Pt.

Description : Balayage cathodique de la monocouche de Cu sur Pt (ligne noire pleine), du Cu (ligne rouge pointillée grossièrement) et du Pd (ligne bleue pointillée finement) dans la solution de HClO<sub>4</sub> 0,1 M barbotée au CO<sub>2(g)</sub> dans le montage électrochimique 4. Cette solution est issue de la solution de préparation de la monocouche diluée dans le cas de la surface bimétallique. Les vitesses de balayages utilisées sont de 25 mV/s pour la monocouche de Cu sur Pt et le Pt, puis de 50 mV/s dans le cas du Cu. Le disque de Cu a été utilisé comme surface de Cu. Le disque de Pt a été utilisé comme surface de Pt et comme substrat pour la monocouche de Cu.

Comme dans le cas de la monocouche de Cu sur Pd, la monocouche de Cu sur Pt montre un potentiel d'initiation de la réduction de H<sup>+</sup> intermédiaire aux potentiels d'initiation de ce phénomène sur les deux surfaces des métaux purs qui le composent. Le potentiel d'initiation du matériau bimétallique semble être plus près de celui du substrat de métal noble que de celui du Cu comme dans le cas de la monocouche de Cu sur Pd. L'intensité de la réduction du H<sup>+</sup> camoufle la réduction du CO<sub>2</sub>, ce qui empêche de confirmer ou d'infirmer si la nature bimétallique du matériau de monocouche de Cu sur Pt influence la capacité du Cu à réduire le CO<sub>2</sub>. Bien qu'il ne soit pas

possible d'arriver à une conclusion concernant cette question avec les expériences menées dans le cadre de ce travail, la littérature fournit des exemples qui montrent qu'une monocouche de Cu déposée sur un substrat de métal noble ne perd pas la capacité caractéristique du Cu pur à réduire le CO<sub>2</sub>. Les travaux de Januszewska *et al.*<sup>23</sup> avec des monocouches de Cu déposées sur divers substrats d'au et de Pd montre que la monocouche convertit effectivement le CO<sub>2</sub> vers le CO.

### 3.4.2. Comportement électrochimique de la monocouche de Cu sur Pd pour la réduction de H<sup>+</sup>

Une des caractéristiques de Pd en masse est l'adsorption de H atomique à sa surface et l'absorption de H atomique dans sa structure. La quantité d'hydrogène impliquée dans ces deux phénomènes de sorption dépend étroitement de l'environnement chimique du Pd. En milieu aqueux acide, l'application d'un potentiel négatif favorise la réduction de H<sup>+</sup> et la sorption des atomes de H neutres produits vers H<sub>(ads)</sub> et H<sub>(abs)</sub>. Ces deux espèces sont importantes dans le cadre de la réaction d'électroréduction du CO<sub>2</sub> parce qu'elles peuvent participer au phénomène d'hydrogénation électrocatalytique décrit dans la section 1.2.1.

L'isotherme de sorption de H dans une masse de Pd présentée à la Figure 22 indique la proportion de H dans une couche mince de Pd métallique en fonction du potentiel appliqué à ce métal. La courbe montre que la réduction de H<sup>+</sup> permet la sorption du H à des potentiels aussi élevés que 0,15 V vs ESH, mais que la proportion de H sorbé dans la structure reste faible, sous une valeur de 1 % par rapport à la quantité de Pd, dans la structure au-dessus de 0,025 V vs ESH. La sorption du H augmente significativement avec le potentiel diminuant entre 0,025 V et -0,025 V vs ESH. Au-dessous de -0,025 V vs ESH, la proportion de H par rapport à la quantité de Pd demeure au-dessus de 30 %. Elle atteint 50 % à -0,15 V vs ESH. Ces résultats de sorption sont semblables à ceux obtenus par Duncan et Lasia<sup>88</sup> dans les mêmes conditions.

La couche mince de Pd utilisée pour les mesures est déposée sur un substrat d'au. Ce substrat est choisi parce que la large surtension d'au pour la réduction de H<sup>+</sup> prévient la contribution de ce métal aux phénomènes de sorption aux potentiels étudiés dans cette figure. La déposition du Pd sur un disque d'au menant à la couche mince utilisée dans la Figure 22 est conduite selon une méthodologie adaptée à partir des travaux de Duncan et Lasia<sup>88</sup> par électrolyse à -0,75 mA/cm<sup>2</sup> dans une solution de PdCl<sub>2</sub> 0.1 M et LiCl 0.3 M dans le montage électrochimique 6. L'épaisseur

de déposition de 45 nm a été contrôlée avec la mesure de la charge. L'électrodéposition a été arrêtée à cette fin lorsque la charge déposée eut atteint 8,39 mC.

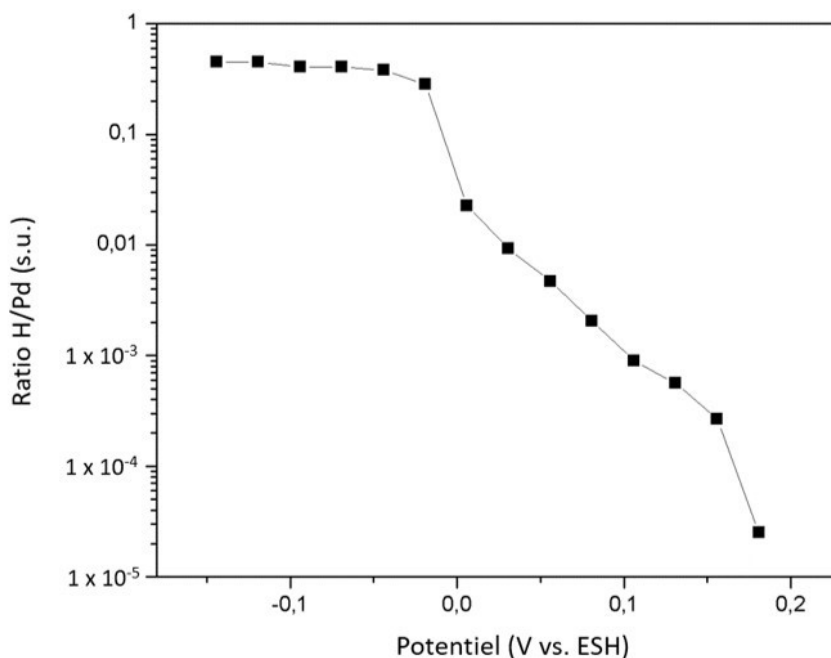


Figure 22 : Isotherme de sorption du H dans une couche mince de 45 nm de Pd dans une solution de  $H_2SO_4$  0,1 M.

Description : Le ratio molaire H/Pd est calculé à partir de la charge de ces deux éléments à l'électrode. L'électrode est composée d'une couche mince de 45 nm d'épaisseur de Pd recouvrant un disque d'au de 5,0 mm de diamètre. La quantité de Pd sur cette électrode est de  $8,70 \times 10^{-8}$  mol. La quantité de H sorbée à l'électrode est obtenue pour chaque potentiel par une procédure en deux temps. L'électrode est premièrement chargée en H en balayant les potentiels depuis la zone de double couche du Pd jusqu'au potentiel d'intérêt, qui est maintenu jusqu'à ce que le courant se stabilise. Le  $H_{2(g)}$  à la surface de l'électrode est retiré avec un jet de  $N_{2(g)}$ . La désorption du H sorbé à l'électrode est ensuite effectuée par un balayage cathodique jusqu'à 0,55 V vs ESH et le maintien de ce potentiel jusqu'à ce que le courant soit nul. La charge de H est calculée par intégration de la charge désorbée lors de cette dernière étape. Le montage électrochimique 1 est utilisé pour les mesures électrochimiques.

Pour vérifier si la monocouche de Cu déposée sur le substrat de Pd influence la capacité de la surface à promouvoir l'adsorption et l'absorption de H, une expérience de chargement et de

déchargement en H atomique d'une couche mince de Pd recouverte d'une monocouche de Cu a été conçue. La déposition de la monocouche de Cu sur la couche mince de Pd est la même que sur un disque de Pd. Après dilution pour retirer les ions  $\text{Cu}^{2+}$  de la solution, la couche mince de Pd recouverte de la monocouche est polarisée à  $-0,15$  V vs ESH jusqu'à l'obtention d'un courant stable. À ce potentiel, l'isotherme de sorption du H dans le Pd de la Figure 22 indique que la structure du Pd sans monocouche de Cu serait quasiment saturée en H atomique avec un ratio H/Pd d'environ 0,5. La Figure 20 montre qu'à ce potentiel, la réduction des  $\text{H}^+$  s'effectue également avec une intensité non négligeable sur la monocouche de Cu sur Pd, bien qu'avec une intensité moindre que la surface de Pd exempte de recouvrement de Cu. Dans ces conditions, la structure de la couche mince de Pd recouverte de Cu devrait se saturer de H atomique si la monocouche de Cu est perméable au H atomique et permet son absorption. Si la monocouche de Cu ne permet l'absorption, la structure de la couche mince de Pd sous-jacente devrait demeurer exempte de H.

La présence de H atomique dans le matériau bimétallique après la polarisation à  $-0,15$  V vs ESH est détectée par un balayage vers les potentiels positifs permettant d'oxyder le H atomique. La Figure 23 montre que ce balayage s'accompagne d'un courant d'oxydation important ayant son maximum au  $0,36$  V vs ESH pour la monocouche de Cu sur la couche mince. La même couche mince non recouverte de Cu montre également un courant d'oxydation important lors du balayage cathodique suivant l'application d'un potentiel  $-0,15$  V vs ESH. Ce courant apparaît vers les potentiels plus négatifs que dans le cas de la monocouche de Cu avec son maximum à  $0,23$  V vs ESH. En intégrant les deux courbes de courant en fonction du temps, il est possible de constater que les charges sous ces deux courbes sont très similaires, avec  $(6,83 \pm 0,08)$  mC oxydé pour la couche mince de Pd recouverte d'une monocouche de Cu comparativement à  $(6,78 \pm 0,08)$  mC dans le cas de la couche mince de Pd exempte de Cu. Dans le cas de la couche mince de Pd sans recouvrement de Cu, la charge oxydée est due exclusivement à l'oxydation du H atomique préalablement sorbé dans le catalyseur. L'atteinte d'une charge aussi élevée par la couche mince de Pd recouverte de la monocouche de Cu indique que ce matériau peut également promouvoir l'absorption de H, et donc que la monocouche de Cu est perméable au passage de H. La monocouche de Cu sur la couche mince de Pd est également oxydée aux potentiels utilisés durant le balayage cathodique, mais l'oxydation d'une monocouche de Cu seule sur une couche mince de

Pd non préalablement chargée en H atomique montre que la charge associée à la dissolution du Cu, ( $0,16 \pm 0,02$ ) mC, est minime par rapport à la charge d'oxydation du H atomique.

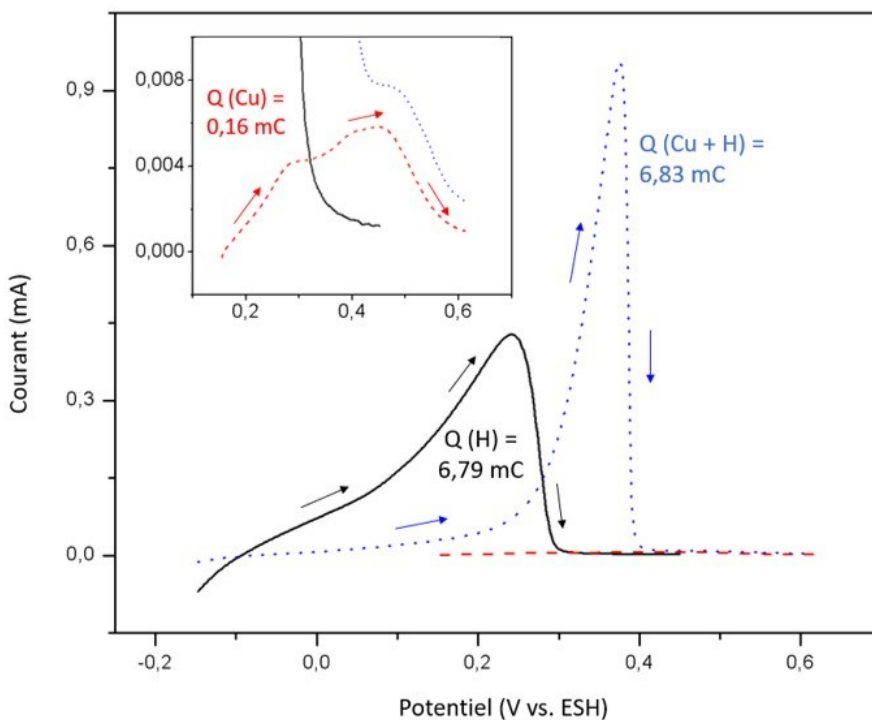


Figure 23 : Balayage anodique permettant de détecter la présence de H atomique absorbé dans la structure d'une couche mince de Pd recouverte d'une monocouche de Cu.

Description : Le balayage anodique d'une monocouche de Cu adsorbée sur une couche de 50 nm d'épaisseur de Pd préalablement polarisée à  $-0,15 \text{ V vs ESH}$  pour permettre la réduction de  $H^+$  est illustré par la ligne bleue pointillée finement. La ligne noire pleine illustre le balayage anodique de la couche de 50 nm d'épaisseur de Pd, sans monocouche de Cu, préalablement polarisée de manière identique. La ligne rouge pointillée grossièrement illustre le balayage anodique d'une monocouche de Cu adsorbée sur une couche de 50 nm d'épaisseur de Pd n'ayant pas été polarisée, pour éviter la réduction de  $H^+$ . Les balayages cathodiques sont réalisés à une vitesse de  $10 \text{ mV/s}$  dans une solution de  $HClO_4$   $0,1 \text{ M}$  barbotée à l'Ar dans le montage électrochimique 4. La couche mince de Pd a été fabriquée sur un disque d'Ar par une électrolyse à courant constant de  $-1,5 \text{ mA}$  dans une solution de  $PdCl_2$   $0,1 \text{ M}$  et  $LiCl$   $0,3 \text{ M}$  dans le montage électrochimique 7. Le graphique inséré représente les mêmes données que le graphique principal avec une vue rapprochée.

Bien que le bilan de charge de la Figure 23 montre que l'absorption de H dans le substrat de Pd se déroule malgré la présence de la monocouche de Cu, la présence de celle-ci affecte tout de même les phénomènes reliés au couple  $H_{(abs/ads)}/H^+$ . La Figure 20 et la Figure 21 montrent clairement que la présence d'une monocouche à la surface du Pd ou du Pt diminue le potentiel auquel la réduction de  $H^+$  est initiée. La courbe de balayage cathodique de la surface de monocouche de Cu sur Pd apparaissant dans la Figure 23 montre également que la monocouche entraîne une augmentation du potentiel initial permettant l'oxydation du H atomique sur le Pd. Ces deux changements associés à la présence de la monocouche de Cu dévoilent une augmentation de l'irréversibilité thermodynamique des réactions d'oxydoréduction reliées au couple  $H_{(abs/ads)}/H^+$ . La présence de la monocouche ne prévient donc pas complètement les phénomènes d'oxydoréduction associés au H caractéristiques au Pd, mais entraîne néanmoins une réduction de leur efficacité thermodynamique.

### **3.5. Fabrication par voie électrochimique des catalyseurs étudiés en spectroscopie photoélectronique X**

Les différentes surfaces catalytiques préparées pour l'étude en spectroscopie photoélectronique X regroupent des surfaces de Pd pur, des surfaces de Pd avec des dépôts de 0,4, 0,6, 0,8 et 1,0 monocouche de Cu, puis une surface de Pd recouverte par une couche de Cu de plusieurs nm.

L'ensemble des surfaces catalytiques a été préparé par groupe de 3 sur des feuillets de Pd. Pour ce faire, une première surface catalytique est préparée en solution sur la totalité de l'aire du Pd, rincée 3 s dans l'eau barbotée au  $N_{2(g)}$  et séchée. Le feuillet de Pd est ensuite immergé au 2/3 de son aire de surface dans une seconde solution électrolytique. La première surface catalytique préparée y est dissoute et la seconde surface catalytique y est fabriquée. Cette nouvelle surface catalytique est rincée dans l'eau barbotée au  $N_{2(g)}$  et séchée. Le feuillet de Pd est finalement immergé au 1/3 de son aire de surface dans une troisième solution électrolytique. La seconde surface catalytique préparée y est dissoute et la troisième surface catalytique y est fabriquée. Cette nouvelle surface catalytique est rincée dans l'eau barbotée au  $N_{2(g)}$  et séchée. Le feuillet résultant de cette technique de préparation de surfaces en série permet d'obtenir la première surface catalytique sur le premier tiers de l'aire du feuillet de Pd, la deuxième surface catalytique sur le second tiers, puis la troisième surface catalytique sur le troisième tiers. Cette stratégie de regroupement des surfaces catalytiques a été adoptée parce que l'appareillage spectroscopique ne supporte qu'un seul échantillon à la fois.

La disposition et le recouvrement approximatif des trois surfaces catalytiques a été vérifié par en spectroscopie photoélectronique X une fois l'échantillon transféré dans le spectromètre.

La surface de Pd a été préparée par une simple voltampérométrie cyclique, montrée dans la Figure 24. Cette voltampérométrie n'est pas nécessaire pour la déposition de Cu parce que cette surface contient seulement du Pd, mais le contact prolongé de la surface avec la solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permet d'adsorber des anions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Cette méthodologie permettant l'adsorption du  $\text{SO}_4^{2-}$  est adoptée par souci de consistance avec les autres surfaces, sur lesquelles ces anions peuvent être adsorbés durant la déposition du Cu. Cette précaution est prise au cas où la présence du  $\text{SO}_4^{2-}$  sur la surface influencerait les phénomènes de surfaces sondés par spectroscopie photoélectronique X.

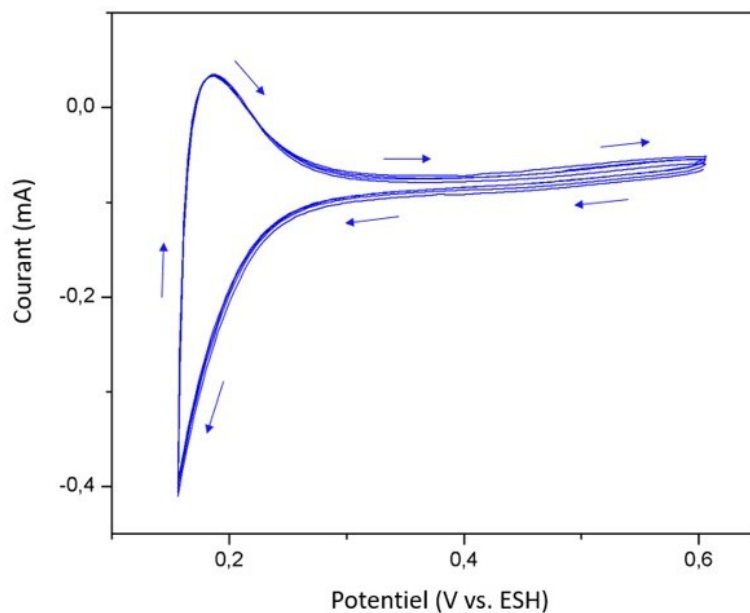


Figure 24 : Préparation de la surface de Pd étudiée ultérieurement par spectroscopie photoélectronique X.

Description : Voltampérométrie cyclique à 10 mV/s du feuillet de Pd dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M barbotée au  $\text{N}_2(\text{g})$  effectuée dans le montage électrochimique 1. La fenêtre de potentiel utilisée couvre la région de réaction électrochimique du couple  $\text{H}_{(\text{ads}/\text{abs})}/\text{H}^+$  et la région de la double couche. La voltampérométrie a été arrêtée au potentiel de 0,605 V vs ESH. La contribution de la réduction électrochimique du  $\text{O}_2(\text{aq})$  présent en solution lors de la préparation de l'électrode déplace les courants observés vers les courants négatifs d'environ 0,07 à 0,10 mA.

La surface catalytique contenant un recouvrement de 0,8 monocouche de Cu sur Pd a été préparée à l'aide d'un balayage de la région de déposition sous-Nernstienne, montré dans la Figure 25. L'ajustement au recouvrement désiré est effectué à l'aide de la courbe de la Figure 19 indiquant l'équivalence potentiel-recouvrement de Cu. Pour un recouvrement de 0,8 monocouche, cette figure montre qu'il faut préparer une monocouche qui présente un potentiel de 0,330 V vs ESH lorsqu'elle est placée dans une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  1 mM. Ce potentiel est plus positif que le potentiel d'équilibre d'une monocouche complète. Comme le transfert de la monocouche en milieu oxydant est inévitable lors du rinçage, la charge est compensée à l'aide de la technique décrite dans la section 3.3.2 par un dépassement de 125 mV du potentiel désiré de 0,330 V vs ESH.

Le principe de préparation est le même pour les dépositions de Cu avec 0,4, 0,6 et 1,0 monocouche de recouvrement que pour la déposition avec 0,8 monocouche, mais le potentiel désiré lorsque la monocouche est placée dans une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  1 mM change. Il est de 0,425 V vs ESH pour un recouvrement de 0,4 monocouche, de 0,375 V vs ESH pour un recouvrement de 0,6 monocouche et de 0,300 V vs ESH pour un recouvrement de 1,0 monocouche. Le potentiel de compensation est ajusté séparément pour chaque préparation de monocouche.

La surface catalytique contenant une couche mince de Cu en masse sur le feuillet de Pd est préparée par une électrolyse à courant continu montrée dans la Figure 26. Une partie importante du courant lors de cette électrolyse est attribuable à la réduction de  $\text{O}_{2(\text{aq})}$ , de manière qu'il est difficile d'évaluer la charge de Cu déposée à partir de cette figure. Lors de la dissolution d'une couche mince de Cu préparée dans les mêmes conditions, il a été possible de constater que la charge de Cu déposée n'atteint que 27 % de la charge totale obtenue par intégration de la courbe du courant en fonction du temps. Cette charge correspond, en regard avec la charge de la monocouche sur la même surface, à au moins 80 monocouches de Cu déposées. L'épaisseur associée à ce nombre de monocouches est de 18 nm. Ces valeurs représentent un minimum au nombre potentiel de couches atomiques déposées et d'épaisseurs de Cu, parce que la charge de la monocouche utilisée dans leur calcul est probablement surévaluée en raison de la contribution du courant de réduction de  $\text{O}_{2(\text{aq})}$ .



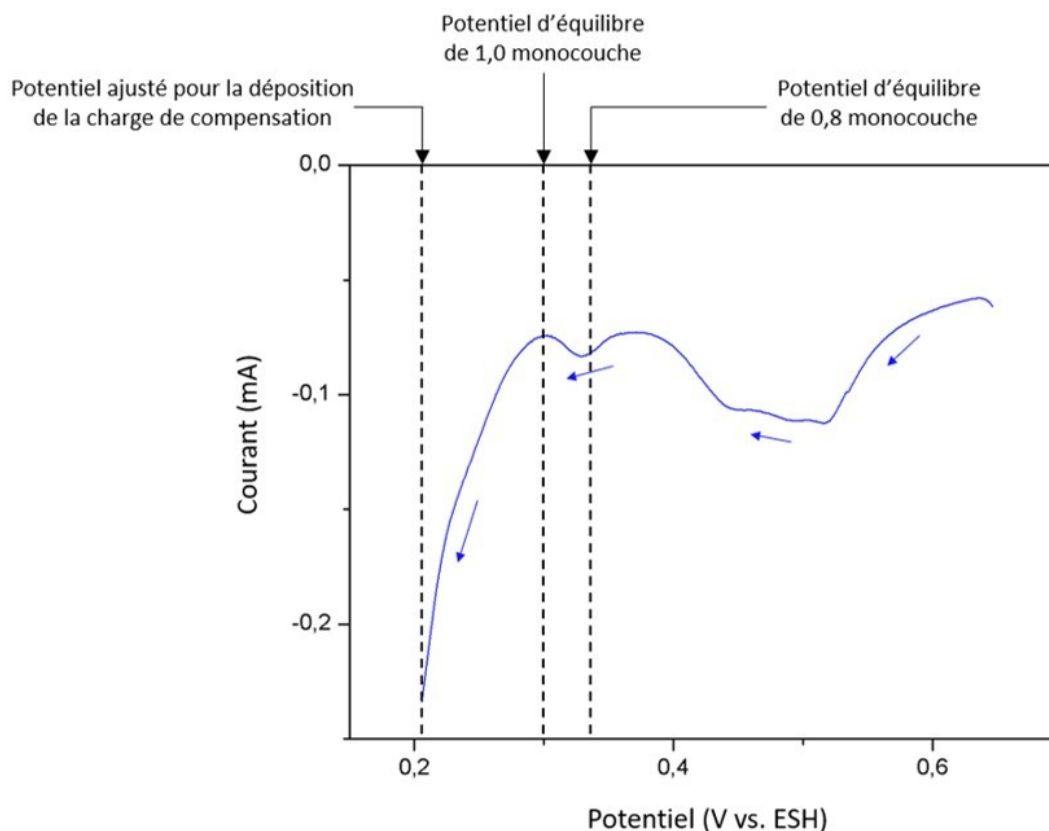


Figure 25 : Préparation de la surface de Pd recouverte par une déposition sous-Nernstienne de Cu de 0,8 monocouche étudiée ultérieurement par spectroscopie photoélectronique X.

Description : Balayage cathodique à 10 mV/s de la région de déposition sous-Nernstienne avec le feuillet de Pd dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M,  $\text{Cu}^{2+}$  1 mM et  $\text{Cl}^-$  1 mM barbotée au  $\text{N}_{2(\text{g})}$  effectué dans le montage électrochimique 1. Le balayage commence à un potentiel figurant dans la région de la double couche électrique et se termine à 0,206 V vs ESH au début de la région de déposition en masse du Cu. Ce potentiel est maintenu 3 s avant le rinçage de l'électrode. Le potentiel d'équilibre de 0,8 monocouche de Cu est de 0,330 V vs ESH, mais la déposition est poursuivie à des potentiels inférieurs pour compenser la charge perdue en raison de l'oxydation par  $\text{O}_{2(\text{aq})}$  lors du rinçage. La contribution de la réduction électrochimique du  $\text{O}_{2(\text{aq})}$  présent en solution lors de la préparation de l'électrode déplace les courants observés vers les courants négatifs d'environ 0,03 à 0,05 mA.

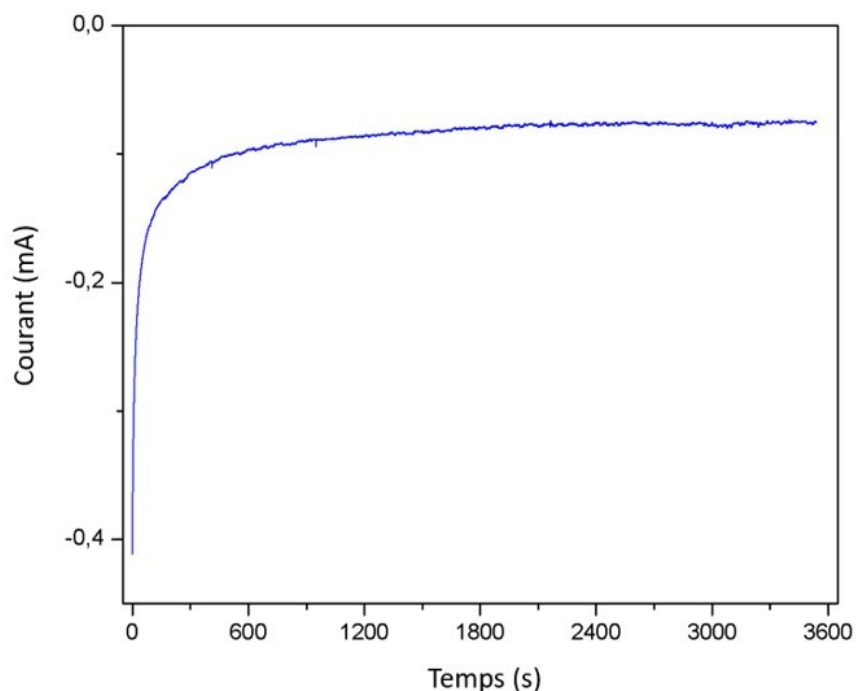


Figure 26 : Préparation de la surface de Pd recouverte par une déposition sous-Nernstienne de Cu d'au moins 18 nm étudiée ultérieurement par spectroscopie photoélectronique X.

Description : Déposition en masse du Cu sur le feuillet de Pd par électrolyse à 0,005 V vs ESH dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M,  $\text{Cu}^{2+}$  1 mM et  $\text{Cl}^-$  1 mM barbotée au  $\text{N}_{2(\text{g})}$  effectuée dans le montage électrochimique 1. Le transport de masse s'opère sous mode diffusif. La contribution de la réduction électrochimique du  $\text{O}_{2(\text{aq})}$  présent en solution lors de la préparation de l'électrode déplace les courants observés vers les courants négatifs d'environ 0,07 à 0,09 mA.

# CHAPITRE 4. ANALYSE DES PHÉNOMÈNES CATALYTIQUES SUR LES MATÉRIAUX BIMÉTALLIQUES PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOÉLECTRONS X

## 4.1. Introduction à la spectroscopie des photoélectrons X

La spectroscopie des photoélectrons X (SPX) est une technique de caractérisation conventionnellement utilisée en science des matériaux pour caractériser la composition élémentaire et moléculaire des surfaces. La méthode expérimentale de la SPX repose sur l'irradiation d'une surface par un rayonnement X et sur l'analyse des électrons qui sont expulsés de la surface par effet photoélectrique.

L'effet photoélectrique, illustré dans la Figure 27, décrit le comportement de la matière lors de l'exposition au rayonnement X. Lorsqu'un photon X atteint un atome, la composante électrique du rayonnement électromagnétique peut interagir avec les électrons de l'atome et engendrer l'absorption du photon. Une quantité importante d'énergie est gagnée par l'atome durant ce processus, qui peut ensuite relaxer en expulsant un électron. L'énergie cinétique de cet électron, décrite par l'équation [4.1], correspond à l'énergie du photon absorbé de laquelle est soustraite l'énergie d'interaction de l'atome avec le noyau de l'atome, ou l'énergie de liaison. La probabilité d'interaction entre un photon X et un électron dans une orbitale donnée est exprimée par une section efficace, notée  $\sigma$ . Pour un atome et une orbitale donnée, la section efficace varie selon l'énergie du photon.

$$E_{\text{cinétique électron}} = E_{\text{photon}} - E_{\text{interaction électron}} \quad [4.1]$$

La collecte des informations sur la nature d'une surface par SPX se base sur l'analyse de l'énergie de liaison des électrons expulsés de la surface lors de l'irradiation. L'énergie d'interaction d'un électron est fortement dépendante de l'orbitale électronique qu'il occupe et de la charge du noyau atomique. Cette énergie varie également, mais dans une moindre mesure, selon la densité électronique ajoutée ou soustraite de l'atome auquel il appartient par les interactions chimiques avec d'autres atomes ou molécules. La sensibilité de l'énergie d'interaction à ces différents

facteurs permet, par l'analyse SPX, d'identifier la composition élémentaire et l'environnement chimique à la surface d'un matériau irradié.

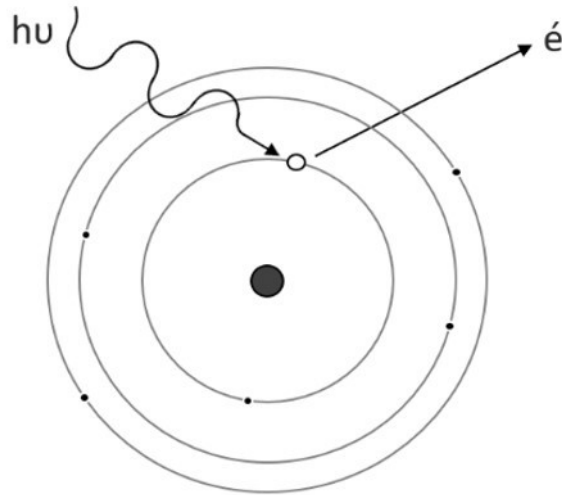


Figure 27 : Représentation atomique de l'effet photoélectrique sur l'orbitale 1s d'un atome de C.

Une caractéristique importante de l'analyse SPX est que son volume de sonde se limite aux premières couches atomiques constituant la surface des matériaux. Cette spécificité provient des propriétés des différentes particules impliquées dans l'effet photoélectrique. Bien que les photons X puissent traverser une distance considérable dans les matériaux denses et irradier ceux-ci sur une profondeur de plusieurs microns ou millimètres, il n'en est pas de même pour les électrons énergétiques dont ils causent l'expulsion. Ces électrons libres interagissent fortement avec les atomes qu'ils rencontrent par des collisions inélastiques, ce qui limite leur déplacement dans les matériaux denses à quelques nanomètres au plus, considérant une énergie cinétique d'une centaine d'eV. La spécificité de la SPX aux surfaces résulte des collisions inélastiques, car elles dégradent l'information sur la nature chimique des éléments situés au sein du matériau en modifiant l'énergie cinétique des électrons qui en émanent, alors qu'elles influencent peu les électrons générés près de la surface du matériau et l'information qu'ils transportent.

Le libre parcours moyen désigne la distance moyenne que peuvent parcourir les électrons dans la matière condensée et varie en fonction de l'énergie cinétique de l'électron et, dans une moindre mesure, de la composition de la matière traversée. L'équation [4.2] décrit la relation empirique qui

relie le libre parcours moyen (en nm), désigné  $\lambda$ , à l'énergie cinétique de l'électron (en eV) et au numéro atomique moyen  $Z$  de la matière qu'il traverse.

$$\lambda = \frac{(0,73 + 0,0095 * E_{\text{cinétique électron}}^{0,872})}{Z^{0,3}} \quad \text{réf. 102} \quad [4.2]$$

## 4.2. Caractérisation des surfaces catalytiques

Une variété de surfaces catalytiques a été étudiée par SPX. Ces surfaces comprennent une série de monocouches partielles et complète de Cu sur un substrat de Pd, en plus des métaux purs de Cu et de Pd étudiés à des fins de comparaison. Le but de la caractérisation physique de ces surfaces est d'acquérir suffisamment de connaissances sur leur composition et sur certains éléments de leur structure pour être en mesure d'établir les liens qui relient ces caractéristiques à différentes propriétés catalytiques pertinentes à la réduction du CO<sub>2</sub>.

L'acquisition d'un spectre sur les catalyseurs permet d'identifier les éléments présents à leur surface. La Figure 28 illustre le spectre complet d'une surface de catalyseur bimétallique. Les principaux éléments identifiés sont le O, le C, le Cu, le Pd, le S et le Cl. Le Pd et le Cu sont présents en grande quantité parce qu'ils constituent les matériaux premiers des catalyseurs. Le S et le Cl proviennent des SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cl<sup>-</sup> utilisés lors de la préparation des surfaces par divers techniques électrochimiques. Le C et le O sont attribuables aux espèces carbonées adsorbées sur les surfaces. Le O peut également provenir d'oxyde ou d'hydroxydes métalliques à la surface des catalyseurs.

Plusieurs étapes sont nécessaires pour acquérir les informations nécessaires à la description des surfaces catalytiques. Une méthodologie a été développée pour nettoyer les surfaces avant leur caractérisation. Certains éléments de structure et l'environnement chimique de ces surfaces sont ensuite décrits à partir de l'étude des orbitales Cu 3p et Pd 3d effectuée sur les surfaces nettoyées. Un modèle est appliqué aux résultats de SPX obtenus sur les surfaces bimétalliques pour calculer le recouvrement du substrat de Pd par la monocouche de cuivre. Finalement, le signal issu des électrons occupant les orbitales C 1s des molécules de CO<sub>2</sub> introduites dans la chambre d'analyse est utilisé pour étudier et différencier la fonction de travail des différentes surfaces.

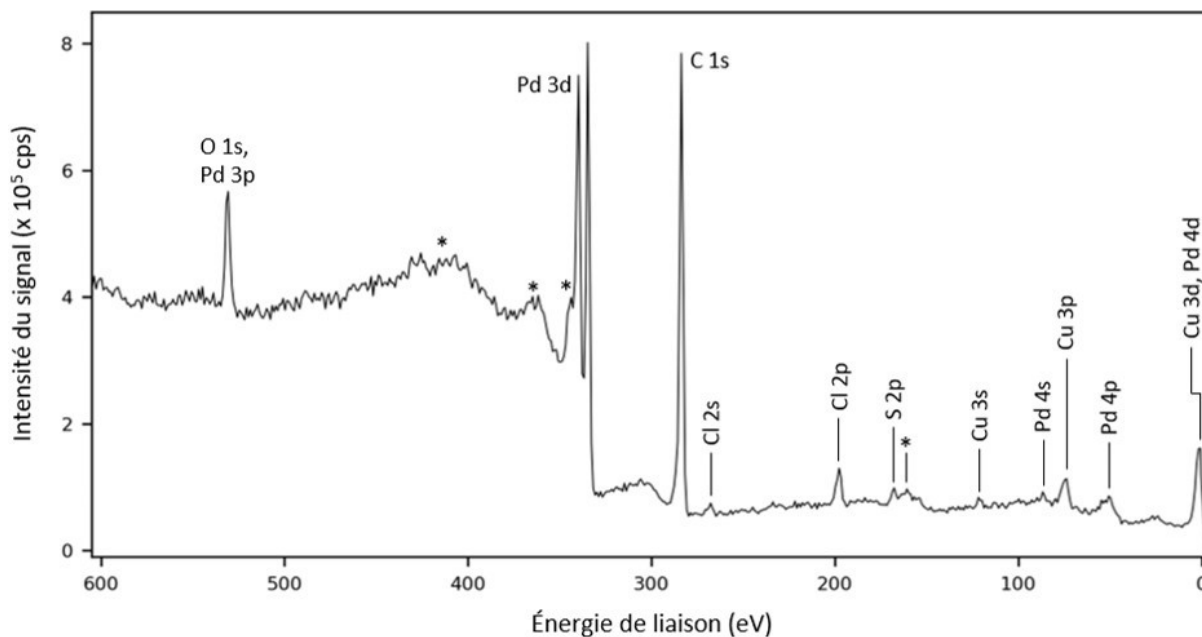


Figure 28 : Spectre SPX expérimental d'une monocouche de Cu adsorbée sur un substrat de Pd.

Description : L'énergie des photons X est de 670 eV. Les pics annotés par l'astérisque \* proviennent d'électrons Auger, qui ne sont pas considérés dans le cadre de la présente analyse. L'unité d'intensité du signal décrit la quantité d'électrons provenant de la surface détectés par unité de temps, exprimé en compte par seconde (cps).

Le Tableau 7 désigne les différentes surfaces qui sont étudiées par SPX, ainsi que les caractéristiques révélées par cette étude en termes de composition élémentaire et chimique, puis d'éléments de structure qualitative et quantitative. Trois types de surfaces sont présentées, désignées Pd, x MC Cu/Pd et CuO/Cu. Le premier type est constitué de surfaces de Pd métallique homogène sur l'ensemble de son épaisseur. Ces surfaces sont issues d'une électrode de Pd n'ayant subi aucune déposition de Cu. Le second type de surfaces regroupe les catalyseurs bimétalliques composés de Cu et Pd. Les données SPX suggèrent que ces surfaces adoptent les éléments de structure conventionnels d'une monocouche (MC) partielle ou complète de Cu sur substrat de Pd préparée par déposition sous-Nernstienne. La variable x dans la désignation de ces surfaces indique le recouvrement du substrat de Pd par le Cu en termes de monocouche. Les surfaces du troisième type sont constituées de Cu métallique déposé sur le substrat de Pd par électrolyse à potentiel constant. La surface de la couche de Cu déposée est oxydée partiellement ou complètement. Les

techniques de préparation des catalyseurs sont présentées dans la section 3.5. Les données de compositions chimiques et de répartitions spatiales proviennent des analyses de spectres SPX présentés dans la section 4.2.2, puis les valeurs de recouvrements de Cu sont issues de l'application d'un modèle d'atténuation des photoélectrons présenté dans la section 4.2.3.

Tableau 7 : Informations colligées sur les différentes surfaces étudiées en SPX.

Désignation de la surface	Méthode de préparation	Composition et répartition spatiale	Recouvrement de Cu à la surface (MC)
Pd	Substrat de Pd non modifié	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pd métallique (uniformément réparti)</li> </ul>	-
2/5 MC Cu/Pd	Déposition sous-Nernstienne de Cu sur substrat de Pd	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pd métallique, en profondeur</li> </ul>	0,4
3/5 MC Cu/Pd		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cu lié au Pd, en surface</li> </ul>	0,6
4/5 MC Cu/Pd		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cu métallique (faible quantité), en surface</li> </ul>	0,8
1 MC Cu/Pd		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cu oxydé (faible quantité), en surface</li> </ul>	1,0
CuO/Cu	Déposition en masse de Cu sur substrat de Pd	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cu métallique, en profondeur</li> <li>• Cu oxydé, en surface</li> </ul>	-

#### 4.2.1. Développement de la méthodologie de nettoyage des surfaces

Les surfaces catalytiques doivent être nettoyées parce qu'elles présentent initialement une quantité trop élevée d'espèces adsorbées à leur surface. Ces espèces, majoritairement carbonées, atténuent le signal provenant des surfaces métalliques sous-jacentes, ce qui complique son analyse et la déduction d'informations structurales. De plus, ces espèces peuvent interférer avec les phénomènes d'adsorption et de conversion décrites dans la section 4.3 et nuire à leur détection.

Une procédure a été mise au point pour nettoyer les surfaces introduites dans le spectromètre sans endommager les monocouches fragiles de Cu. Le principe de cette procédure en deux temps est d'exposer les surfaces à un environnement oxydant pour favoriser la désorption des éléments non métalliques, puis à un environnement réducteur pour restituer la composition initiale des éléments métalliques qui auraient pu être oxydés. Un suivi étroit de l'état des surfaces est réalisé tout au long de la procédure par l'acquisition du signal issu des électrons occupant les orbitales O 1s, C 1s

et Cu 3p. La Figure 29 illustre l'état de surface d'une monocouche de Cu sur un substrat de Pd durant le nettoyage.

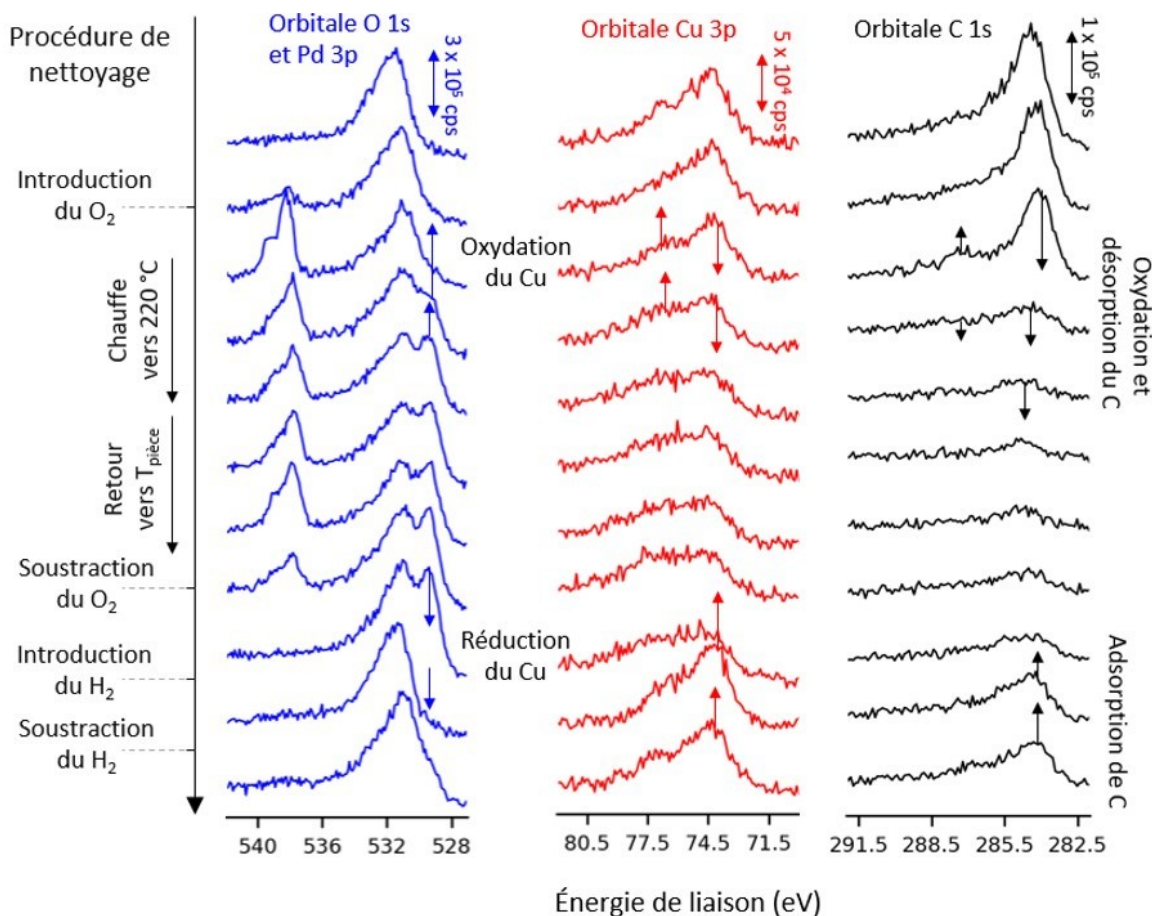


Figure 29 : Évolution de l'état de surface de la surface 4/5 MC Pd/Cu lors de la procédure de nettoyage.

Description : L'état de la surface est suivi à l'aide de l'agrandissement des régions des spectres SPX correspondant aux seuils des orbitales O 1s (gauche), Cu 3p (centre) et C 1s (droite) sondées avec une énergie de photon de 670 eV. L'ordonnée indique les événements prenant place durant la procédure de nettoyage de manière chronologique. L'état de surface initial apparaît en haut de la figure et l'état final apparaît en bas.

Pour débuter, 200 mTorr d'oxygène gazeux  $O_{2(g)}$  est introduit dans la chambre contenant les catalyseurs. La température est ensuite augmentée graduellement jusqu'à 220 °C pour permettre aux réactions d'oxydation du carbone de prendre à leur surface. La combinaison de la température



élevée et de la présence de  $O_{2(g)}$  est maintenue jusqu'à l'atteinte d'un état de surface stable pratiquement exempt de carbone, après quoi les conditions oxydantes sont retirées en diminuant la température, puis en retirant  $O_{2(g)}$  de la chambre principale. L'état de surface stable, tel qu'indiqué par l'intensité constante du signal issu des électrons occupant l'orbitale C 1s, apparaît après la période de chauffe dans la Figure 29. Cette figure montre, en plus de la réduction du signal issu des électrons occupant l'orbitale C 1s, une modification des profils des signaux issus des électrons occupant les orbitales Cu 3p<sup>103</sup> et O 1s qui correspond à la création d'un oxyde de cuivre. L'apparition de cet oxyde durant la phase d'oxydation est commune à tous les échantillons contenant du cuivre durant leur nettoyage.

La température maximale qu'il est possible d'utiliser pour la désorption du carbone est limitée par la perte de Cu à la surface des monocouches de Cu sur substrat Pd. Cette perte, qui peut résulter de l'évaporation des adatoms de Cu ou de leur migration dans le substrat de Pd, survient à 230 °C. Cette température diminue lorsque la chauffe est réalisée sans la présence de  $O_{2(g)}$ . Il est probable que l'espèce d'oxyde de cuivre  $Cu_xO$  créée lorsque les surfaces de Cu sont exposées à  $O_{2(g)}$  représente un composé plus stable que le Cu métallique vis-à-vis des phénomènes de migration dans le substrat et d'évaporation.

Une fois les conditions oxydantes retirées, 10 mTorr à 30 mTorr de  $H_{2(g)}$  est introduit dans la chambre contenant les catalyseurs pour réduire les oxydes de Cu présents sur leur surface. Cette réduction s'opère rapidement sur les monocouches de Cu, mais les oxydes ne semblent pas être réduits à la surface de Cu pur, sur laquelle la couche probablement plus épaisse d'oxyde semble stable ou métastable par rapport au Cu métallique. La restitution d'un signal issu des électrons occupant l'orbitale Cu 3p identique après le nettoyage au signal mesuré avant le nettoyage pour les surfaces bimétalliques suggère que la monocouche de Cu ne subit pas une agrégation irréversible lors de ce processus. La diminution des températures et l'introduction de conditions réductrices utilisées dans le but de restituer l'état initial des surfaces catalytiques participent à la création d'espèces carbonées insaturées dans la chambre contenant les catalyseurs et à l'adsorption de celles-ci à leur surface. L'augmentation du signal issu des électrons occupant l'orbitale C 1s dans les derniers spectres de la Figure 29 résulte de cette adsorption.

Pour retirer le plus de carbone possible des surfaces, les phases d'oxydation et de réduction sont alternées de manière répétitive. Le niveau de redéposition d'espèces carbonées sur les surfaces lors du refroidissement des surfaces et de l'introduction de  $H_{2(g)}$  diminue lors des premières répétitions. De manière générale, 2 à 5 répétitions sont nécessaires pour atteindre un niveau stable de redéposition de carbone d'un cycle d'oxydation/réduction à l'autre. La redéposition lors des dernières répétitions n'est pas négligeable et représente une limite à la propreté des surfaces accessible à la méthode de préparation des échantillons proposée dans ce travail.

#### 4.2.2. Composition et environnement chimique des surfaces catalytiques

Trois types d'informations peuvent être tirés du signal SPX issu des électrons occupant les orbitales Cu 3p et Pd 3d. La première est la composition élémentaire de la surface, qui dépend du ratio entre le signal issu des électrons provenant du Cu et du Pd. La variation de ce ratio selon la profondeur de sonde permet de déterminer des éléments de structure, qui est le second type d'information. Le troisième est l'environnement chimique des atomes, qui peut être étudié par décomposition spectrale des bandes d'émission des métaux.

##### *4.2.2.1. Établissement des paramètres de décomposition spectrale du signal SPX issu des électrons occupant les orbitales des éléments métalliques des catalyseurs*

Les paramètres de décomposition spectrale sont établis à partir de spectres expérimentaux de surfaces de composition connue et confirmés à l'aide de données de la littérature. Trois espèces ont été identifiées dans les spectres issus des électrons occupant l'orbitale Cu 3p, soit une espèce de cuivre tel que retrouvée dans un matériau de cuivre métallique en masse, dénommé  $Cu_{(m)}$ , une espèce de cuivre étroitement liée un substrat de palladium, dénommé Cu-Pd, et une espèce de cuivre oxydé correspondant probablement à l'oxyde de cuivre(II), dénommé Cu-O. Les paramètres de décomposition spectrale pour les pics associés à chacune de ces espèces, et la comparaison de leur équivalent retrouvé dans la littérature, apparaissent dans le Tableau 8. Les spectres ayant servi à l'identification des pics sont représentés dans la Figure 30.

Tableau 8 : Paramètres de décomposition spectrale du signal SPX issu des électrons occupant l'orbitale Cu 3p.

Espèce	fonction	Paramètres expérimentaux			Paramètres de la littérature <sup>103</sup>
		largeur à mi-hauteur (eV)	couplage spin-orbite (eV; s.u.)	position (eV)	position (eV)
Cu <sub>(m)</sub>	GL(30)	2,0 – 3,0	2,35; 1:2	75,0 – 74,9	74,2
Cu-O	GL(30)	2,0 – 3,0	2,35; 1:2	76,9 – 76,6	76,1
Cu-Pd	GL(30)	2,0 – 3,0	2,35; 1:2	74,25 – 74,1	-

Le pic de l'espèce Cu<sub>(m)</sub> a été identifié sur le spectre de la surface du catalyseur Cu avant son oxydation par le processus de nettoyage des surfaces. Le pic de Cu-O a été identifié sur cette même surface après son oxydation par le processus de nettoyage. L'énergie de liaison du pic de Cu-O dépasse de 1,8 eV l'énergie de liaison de l'espèce de cuivre métallique Cu<sub>(m)</sub>. Cette différence concorde avec les observations d'Ertl *et al.*<sup>103</sup>, qui a comparé le signal SPX associé au cuivre métallique à celui associé à l'oxyde de cuivre(II).

Le pic Cu-Pd a été introduit dans la décomposition spectrale des signaux issus des électrons occupant l'orbitale Cu 3p pour expliquer la diminution d'énergie de liaison observée pour les adatoms de Cu directement déposés sur un substrat de Pd dans les matériaux bimétalliques. Ce pic a été identifié clairement sur le catalyseur 2/4 MC Pd/Cu, pour lequel le faible contenu en Cu déposé sur le substrat de Pd maximise les interactions Cu-Pd et minimise les interactions Cu-Cu. L'espèce Cu-Pd montre une énergie de liaison diminuée de 0,8 eV en comparaison avec l'espèce Cu<sub>(m)</sub>. Bien que ce déplacement d'énergie de liaison de l'orbitale Cu 3p n'ait pas été rapporté dans la littérature auparavant, ce déplacement négatif concorde avec les observations de Takashima *et al.*<sup>85</sup> et de Reilly *et al.*<sup>104</sup>. Ces équipes de recherche ont rapporté un déplacement positif de l'énergie du pic SPX issu des électrons occupant l'orbitale 3d du Pd en contact avec des atomes de Cu dans des matériaux bimétalliques, ce qui indique un transfert de densité électronique du Pd vers le Cu lorsque ces deux atomes sont en contact. La diminution de l'énergie de liaison des orbitales

observée pour les atomes de Cu composant les monocouches de cuivre est la conséquence de ce transfert électronique<sup>85</sup>.

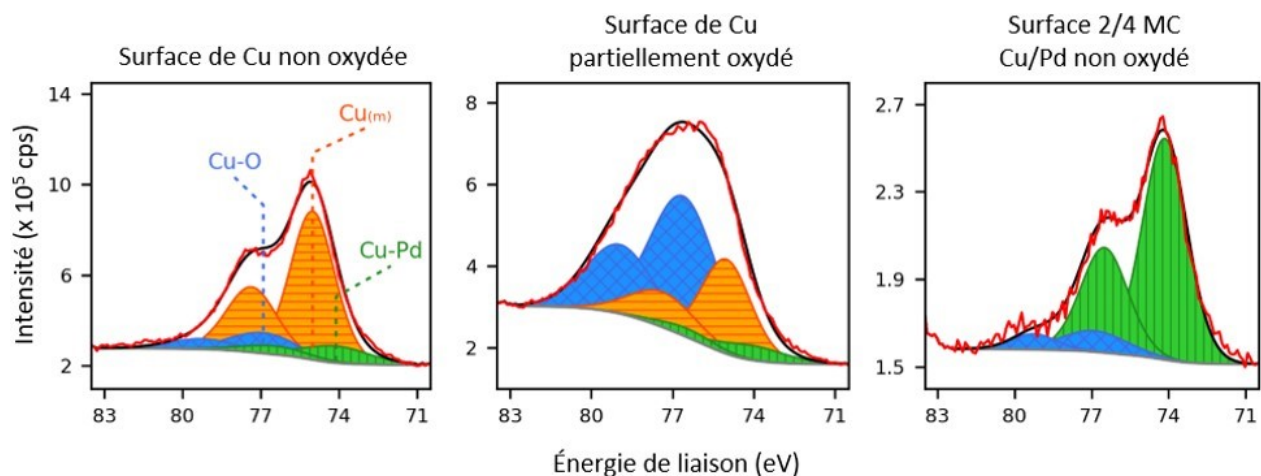


Figure 30 : Agrandissements des régions des spectres de SPX correspondant au seuil de l'orbitale Cu 3p menant à l'identification des différentes espèces de Cu.

Description : La surface de Cu non oxydée (à gauche) permet de situer l'énergie de liaison de l'espèce  $\text{Cu}_{(m)}$  (orange, hachurée horizontalement). La surface de Cu oxydée (au milieu) permet de situer l'énergie de liaison de l'espèce Cu-O (bleue, quadrillée). La surface 2/4 MC Cu/Pd non oxydée (à droite) permet d'identifier l'énergie de liaison de l'espèce Cu-Pd (verte, hachuré verticalement). La ligne rouge représente les données expérimentales, la ligne noire représente l'enveloppe générée par la modélisation des espèces et la ligne grise représente la ligne de base.

La caractérisation systématique du signal issu des électrons provenant du Pd n'a pas été le sujet d'une étude aussi poussée que le Cu parce que l'identification des espèces à partir de l'orbitale Pd 3d et leur quantification par le processus de décomposition spectrale sont trop incertaines. Les principales espèces de Pd identifiables par SPX qui peuvent être présente sur les surfaces sont le palladium métallique tel que retrouvé dans le métal en masse, noté  $\text{Pd}_{(m)}$ , le palladium dans un état oxydé ou lié à un groupement hydroxyle, noté Pd-O ou Pd-OH, le palladium lié à une espèce carbonée électroattractrice telle que le  $\text{CO}_{(ads)}$ , noté Pd-R, puis le palladium lié à un atome de cuivre, noté Pd-Cu. L'espèce  $\text{Pd}_{(m)}$  composant le substrat se positionne à 335,0 eV sur l'échelle des énergies de liaison selon la littérature<sup>105,106</sup>, alors que l'ensemble des espèces de surface du Pd

polycristallin apparaissent entre 334,8 eV et 335,8 eV<sup>85,104-106</sup>. La multiplicité des espèces et leur position concentrée dans un intervalle restreint d'énergie de liaison empêche l'analyse du signal par décomposition spectrale parce que la superposition des pics prévient leur identification la quantification de leur aire.

#### 4.2.2.2. *Étude de la surface de CuO/Cu*

La surface de Cu est constituée d'une couche d'oxyde de cuivre Cu-O en surface, qui recouvre du cuivre métallique Cu<sub>(m)</sub>. Cette surface est schématisée dans la Figure 31 a). Les spectres qui permettent de décrire la surface sont illustrés dans cette même figure de b) à e).

Le signal intense issu des électrons occupant l'orbitale 3p du Cu dans le spectre présenté en b) montre que la surface contient une large quantité de cuivre, alors que le signal nul issu des électrons occupant l'orbitale 3d du Pd présenté en c) indique l'absence de ce métal. La décomposition spectrale des signaux des spectres en d) et e) indique que le Cu est présent dans ses formes métallique et oxydée à la surface du catalyseur. Le ratio Cu-O : Cu<sub>(m)</sub> varie selon l'énergie du rayon X incident. Cette énergie, qui influence l'énergie cinétique des électrons expulsés de l'orbitale Cu 3p, et donc le libre parcours moyen inélastique de ces électrons dans le catalyseur, définit la profondeur de sonde de l'analyse SPX. Les spectres d) et e) montrent que le ratio Cu-O : Cu<sub>(m)</sub> augmente lorsque l'énergie des rayons X et la profondeur de sonde diminuent. Cette augmentation indique que la concentration d'oxyde dans le matériau est plus grande à la surface du catalyseur qu'en son sein. Le niveau de certitude de cette information structurelle est acceptable dans le cadre de l'analyse réalisée. Bien que les spectres dont la décomposition spectrale est utilisée pour conclure à la présence de l'oxyde en surface du catalyseur semblent similaires à l'œil nu, leur superposition révèle une différence réelle de profil selon la profondeur de sonde, qui, telle la quantification des espèces Cu-O et Cu<sub>(m)</sub>, est reproductible sur l'ensemble des spectres acquis après les premiers cycles d'oxydation de la surface.

La présence d'une couche d'oxyde à la surface du catalyseur de Cu est causée par le processus de nettoyage des surfaces. Les données spectroscopiques montrent que l'exposition à O<sub>2(g)</sub> à température élevée engendre l'oxydation des premières couches atomiques de Cu à la surface du catalyseur. Il n'est pas possible de vérifier expérimentalement par SPX si les atomes de surface

sont totalement oxydés ou si quelques domaines métalliques sont recréés à la surface lors de l'exposition à  $H_{2(g)}$ .

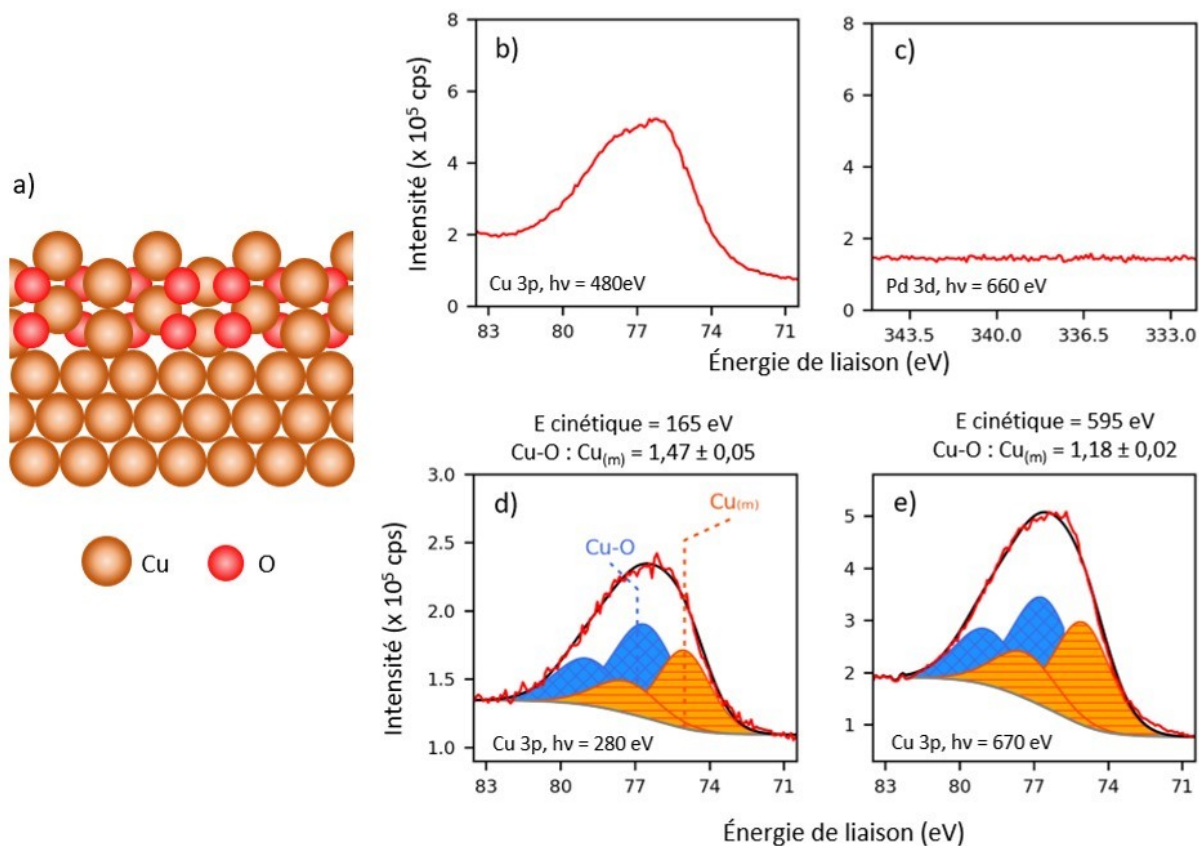


Figure 31 : Élaboration d'éléments de structure et de la composition de la surface du catalyseur de CuO/Cu.

Description : Une représentation schématique de la surface réalisée à partir des informations révélées par l'analyse SPX est illustrée en a). Les signaux expérimentaux SPX issus des électrons occupant les orbitales Cu 3p et Pd 3d présentés respectivement dans les graphiques b) et c) indiquent que le Cu est le seul métal composant la surface. Le changement des abondances relatives du Cu-O (quadrillé, bleu) et du  $Cu_{(m)}$  (hachuré, orange) avec l'augmentation de la distance de sonde en d) ( $\lambda = 0,56$  nm) et e) ( $\lambda = 1,2$  nm) indique que les espèces oxydées se trouvent en surface.

L'absence de signal associé à l'espèce Cu-Pd dans les spectres issus des électrons occupant l'orbitale Cu 3p en d) et e) et l'absence de signal issu des électrons occupant l'orbitale Pd 3d en c)

indique que la couche de Cu déposée sur le substrat de Pd pour créer la surface de Cu est suffisamment épaisse pour atténuer complètement le signal SPX provenant du substrat. L'épaisseur de la couche de Cu déposée calculée à partir des données électrochimiques est de 18 nm, ce qui dépasse largement le libre parcours moyen des électrons émis par le Pd, qui est de 0,68 nm dans le Cu métallique pour l'énergie de photon maximale de 660 eV utilisée pour l'étude de l'orbitale Pd 3d.

L'épaisseur de la couche de Cu est suffisamment grande pour raisonnablement écarter la possibilité d'effets électroniques par le substrat de Pd<sup>87</sup>. Cependant, l'effet de contraintes mécaniques du substrat pourrait affecter la capacité catalytique de la surface de Cu parce que ces contraintes peuvent subsister sur des échelles de quelques nanomètres d'une interface métal-métal<sup>107</sup>. Reske *et al.*<sup>87</sup> ont démontré que la contrainte mécanique d'un substrat de Pt affecte légèrement les capacités catalytiques d'une couche de Cu de 15 nm. Malgré le fait que la différence de rayon atomique du Cu soit environ la même avec Pd et Pt<sup>108</sup>, il est probable que l'effet de contraintes mécaniques sur les capacités catalytiques de la surface CuO/Cu soit négligeable en raison de la présence d'oxyde de surface. D'une part, la présence d'oxyde perturbe la structure du Cu par l'introduction d'atomes de O, ce qui permet aux contraintes induites par le Pd de relaxer aux interfaces entre le Cu métallique et le Cu oxydé. D'autre part, la présence d'oxyde change radicalement la géométrie et les propriétés électroniques de la surface de Cu, ce qui affecte sans doute les capacités catalytiques davantage que l'effet de contraintes mécaniques du Pd déjà atténué par l'épaisseur de la couche de Cu. Dans le cadre de ce travail, l'effet de contraintes mécaniques est négligé pour la surface CuO/Cu.

#### 4.2.2.3. Étude de la surface de Pd

La surface de Pd est constituée majoritairement d'espèces de Pd<sub>(m)</sub>, sans traces d'atomes de Cu. Le schéma de cette surface apparaît dans la Figure 32 a) aux côtés des spectres issus des électrons occupant les orbitales Pd 3d et Cu 3p, présentés en b) et c), qui permettent de décrire la surface. Le signal dans le spectre b) est composé de deux pics intenses et asymétriques. L'intensité importante de ces pics par rapport aux signaux associés aux autres éléments indique que la surface est largement composée d'atomes de Pd. L'asymétrie et le dédoublement de pics, qui résultent de

l'effet de couplage entre le moment angulaire de spin électronique et le moment angulaire orbital, sont caractéristiques du signal issu des électrons occupant l'orbitale Pd 3d. Le couplage sera consigné dans le cadre de ce mémoire immédiatement après la désignation de l'orbitale occupée par les électrons. Le maximum du signal issu des électrons occupant l'orbitale Pd 3d<sub>3/2</sub> se situe à 335,0 eV, ce qui correspond au signal associé au Pd<sub>(m)</sub> métallique. Aucun pic clair n'est observé pour l'oxyde Pd-O ou Pd-Cu, confirmant que ces espèces ne sont pas présentes en quantité importante sur la surface du catalyseur de Pd. Il n'est pas possible d'exclure totalement la présence de ces deux espèces par cette simple observation, car dans l'éventualité ou de faibles quantités de ces espèces seraient présentes, les pics peu intenses qui leur correspondraient pourraient facilement être camouflés par l'asymétrie des pics principaux associés au Pd<sub>(m)</sub>. L'étroitesse de ces pics principaux, et la présence de structures de résonance vers 346,0 eV, représentent néanmoins des caractéristiques typiques des matériaux de Pd peu altérés par la présence d'oxydes.

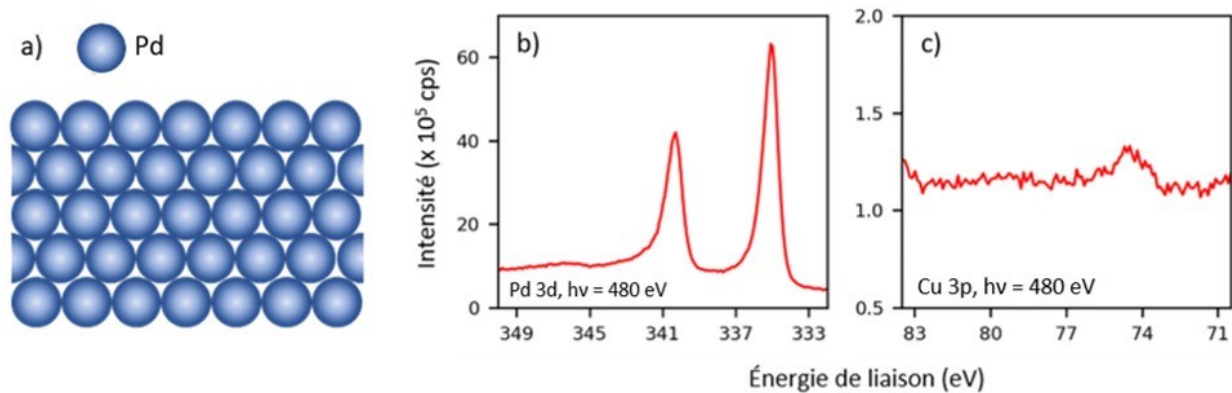


Figure 32 : Élucidation d'éléments de structure et de la composition de la surface du catalyseur de Pd.

Description : Une représentation schématique de la surface réalisée à partir des informations révélées par l'analyse SPX est illustrée en a). Les signaux expérimentaux SPX issus des électrons occupant les orbitales Pd 3d et Cu 3p, présentés respectivement dans les graphiques b) et c), indiquent que la surface est composée de Pd et de quelques impuretés d'alumine.

Le spectre c) présente, dans la région d'énergie de liaison normalement associée à l'orbitale Cu 3p, un signal d'intensité très faible par rapport au signal associé au Pd. La position de ce signal et la forme du pic ne correspondent pas à une espèce de Cu, mais présente plutôt les caractéristiques



du signal issu des électrons occupant l'orbitale Al 2p. Il est probable que le signal peu intense prenne son origine dans une contamination de la surface par l'alumine utilisée pour le polissage. Si des atomes de Cu sont présents, leur quantité demeure faible parce qu'aucun signal ne dépasse l'amplitude du bruit dans le spectre c) hormis le signal de l'alumine. La limite de détection est évaluée à environ 1/15 de MC de Cu en regard du bruit du signal rapporté dans ce spectre. Comme l'intensité du signal relié aux impuretés de Cu et d'Al demeure restreinte et que la présence d'une quantité significative d'oxyde de palladium est écartée, il est possible de faire que l'approximation dans le cadre de ce travail que la surface du catalyseur de Pd ne contient que l'espèce métallique Pd<sub>(m)</sub>.

#### 4.2.2.4. Étude des surfaces bimétalliques Cu/Pd

Les surfaces bimétalliques Cu/Pd sont constituées d'une couche partielle ou complète d'atomes de Cu sur le substrat de palladium. La Figure 33 présente une schématisation de la structure des surfaces bimétalliques en a) et les spectres issus de l'analyse de la surface 4/5 MC Cu/Pd, qui permettent de déduire des éléments de structure et la composition des catalyseurs bimétalliques, de b) à d).

Le signal issu des électrons occupant l'orbitale Cu 3p est moins intense que le signal issu des électrons occupant l'orbitale Pd 3d dans les spectres présentés en c), indiquant que les atomes de Pd prédominent dans le volume de sonde. Les graphiques c) et d) indiquant que le ratio entre les signaux associés aux orbitales Cu 3p et Pd 3d diminue lorsque l'énergie cinétique des électrons et le libre parcours moyen qui en découle augmentent. Cette variation de ratio indique que les atomes de Cu ne sont pas répartis de manière homogène dans la matrice de Pd, mais qu'ils sont plutôt concentrés en surface.

La décomposition spectrale du signal issu des électrons occupant l'orbitale Cu 3p provenant de la surface 4/5 MC Cu/Pd illustrée en b) indique que  $(92 \pm 3)$  % des atomes de Cu sont en contact avec les atomes de Pd du substrat. Le reste du signal représente les espèces de Cu<sub>(m)</sub> ou de Cu-O. La contribution d'atomes de Pd liés au Cu, formant l'espèce Pd-Cu, n'est pas visible dans le spectre issu des électrons occupant l'orbitale Pd 3d. Le signal issu des électrons occupant cette orbitale est

plutôt semblable à celui de la surface de Pd et ne montre visuellement que la présence de l'espèce Pd<sub>(m)</sub>. L'invariance apparente du signal associé à l'orbitale Pd 3d à la présence d'atomes de Cu sur le spectre issu de la surface 4/5 MC Cu/Pd n'exclut pas leur présence parce que le signal associé à l'espèce Pd-Cu peut être dissimulé par la présence du large signal asymétrique associé à l'espèce Pd<sub>(m)</sub> provenant du substrat qui se trouve dans une région d'énergie de liaison similaire.

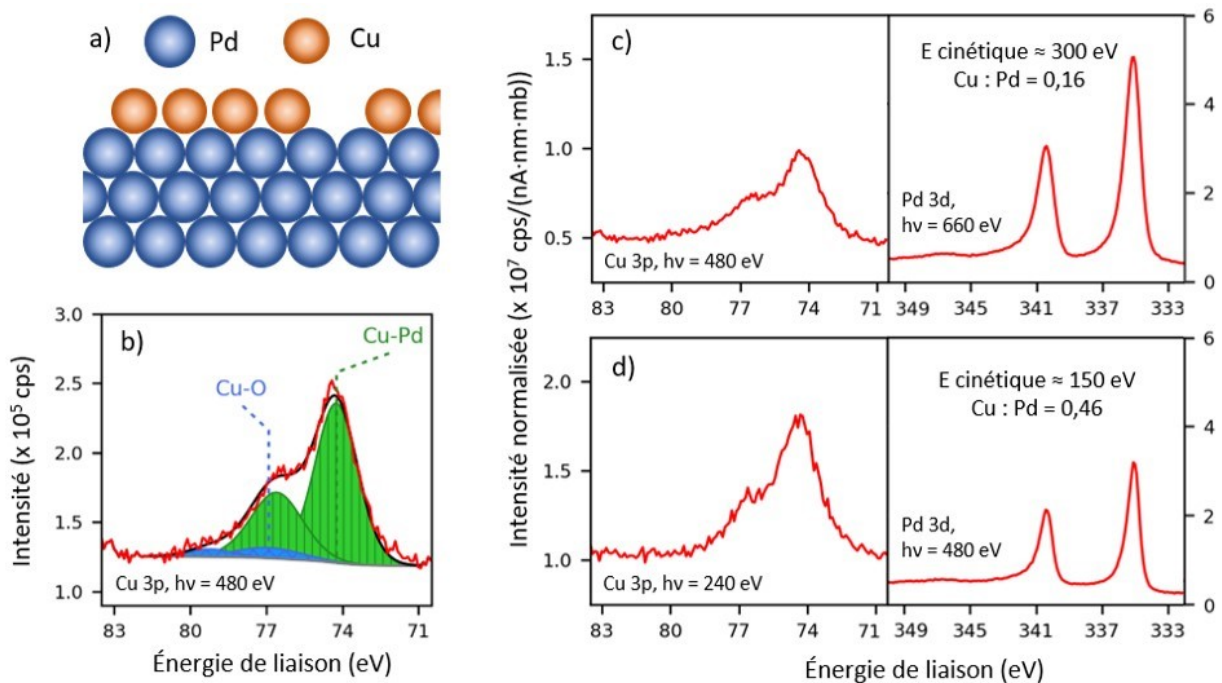


Figure 33 : Élaboration d'éléments de structure et de la composition de la surface 4/5 MC Cu/Pd.

Description : Une représentation schématique de la surface réalisée à partir des informations révélées par l'analyse SPX est illustrée en a). La décomposition spectrale du signal issu des électrons occupant l'orbitale Cu 3p en b) indique que la majorité du Cu est lié au substrat de Pd. Les spectres présentés en c) et d) comparent les intensités normalisées du signal issu des électrons occupant les orbitales Cu 3p et Pd 3d sur deux différentes profondeurs de sonde. La normalisation corrige le signal par une division par trois facteurs qui affectent son intensité sans dépendre du nombre d'atomes présents, soit le libre parcours moyen des électrons en nm, la section efficace des orbitales Cu 3p et Pd 3d en mb, puis l'intensité du faisceau de rayons X en nA.

La présence, à la surface, d'une large proportion d'atomes de Cu liés au substrat de Pd, et la disposition de ces atomes en surface du catalyseur, concordent avec la structure attendue de la déposition par déposition sous-Nernstienne du Cu sur les métaux nobles, qui correspond au substrat recouvert par une monocouche atomique de Cu<sup>93,109</sup>. La faible quantité d'espèces Cu-O détectées dans le spectre issu des électrons occupant l'orbitale Cu 3p révèle quelques imperfections dans cette couche, qui présente probablement plus d'une couche atomique de Cu sur le substrat de Pd à certains endroits. Ces imperfections sont probablement formées lors du processus de transfert de l'échantillon décrit en 3.3.2 et lors du nettoyage des surfaces dans la chambre SPX, qui entraîne des changements de composition importants lors des cycles d'oxydation et de réduction de la couche de Cu à la surface du substrat de Pd. Une fois la composition modifiée par le premier processus de nettoyage, les spectres issus des électrons occupant l'orbitale Cu 3p montrent que les processus de nettoyage subséquents ne la modifient pas davantage, mais recycle plutôt la surface et sa composition chimique à leur état initial. Ces spectres montrent également que les processus de nettoyage successifs ne modifient pas, ou dans une très faible mesure, la quantité totale de Cu à la surface du substrat.

Les signaux issus des électrons occupant les orbitales Cu 3p et Pd 3d des catalyseurs 2/5 MC Cu/Pd, 3/5 MC Cu/Pd et 1 MC Cu/Pd indiquent que leur surface est organisée sous forme de monocouche partielle ou complète de Cu adsorbée à la surface du substrat de Pd à l'instar du catalyseur 4/5 MC Cu/Pd. Pour l'ensemble de ces catalyseurs, la couche d'atomes de surface qui peut interagir avec des adsorbats et participer à la catalyse est donc composée à la fois de Cu et de Pd. La proportion de ces métaux dans la couche superficielle dépend directement du recouvrement de la surface par la monocouche de Cu. La quantification du recouvrement de la surface des différents catalyseurs bimétalliques par la monocouche de Cu est l'objet de la section 4.2.3.

#### 4.2.3. Modélisation des surfaces bimétalliques cuivre-palladium

La répartition spatiale des atomes de Cu en monocouche déposée sur le substrat de Pd à la surface des catalyseurs bimétalliques cuivre-palladium permet d'approximer leur structure à une série de couches superposées. La Figure 34 illustre cette approximation par la représentation de ces

surfaces par trois couches distinctes parfaitement lisses et homogènes. La couche de fond est constituée de Pd métallique d'épaisseur virtuellement infinie sur les échelles sondées en SPX. Du Cu métallique compose la deuxième couche, qui est d'épaisseur finie et variable. Une diversité d'espèces carbonées organique et inorganique compose la troisième couche, qui est également d'épaisseur finie et variable. Cette dernière couche est introduite dans la représentation des surfaces bimétalliques pour prendre en compte la quantité non négligeable de carbone qui s'adsorbe et se convertit sur la surface après le processus de nettoyage. Les atomes de O n'entrant pas dans la composition des espèces carbonées, le S et le Cl sur la surface sont négligés dans le modèle proposé. Cette approximation est justifiée pour les atomes de S et Cl, dont l'intensité des signaux issus des électrons occupant les orbitales S 2p et Cl 2p provenant de la surface des catalyseurs bimétalliques est très faible. Dans le cas de O, les seules espèces contenant cet atome, autres que les espèces carbonées, sont des oxydes et hydroxydes métalliques. Les signaux issus des électrons occupant les orbitales Pd 3d et Cu 3p indiquent que la quantité de ces atomes d'oxygène interagissant avec les surfaces métalliques est faible.

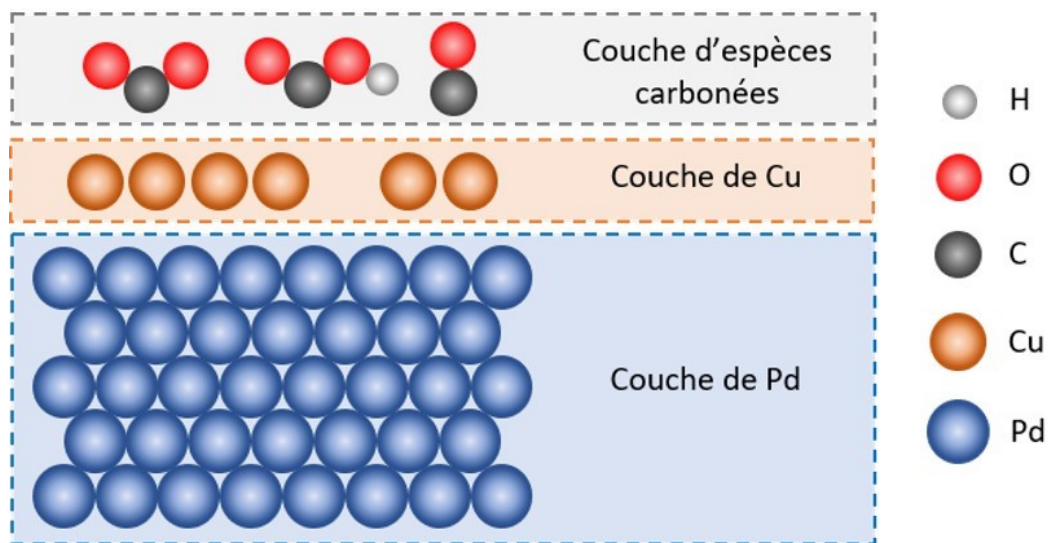


Figure 34 : Représentation en couche des catalyseurs bimétalliques Cu/Pd utilisée pour le MAP.

L'intérêt de la représentation de la structure en une série de couches planes et homogènes est qu'elle facilite l'application d'un modèle simple en une dimension pour l'analyse de l'atténuation

des photoélectrons (MAP). Ce modèle se base sur la description mathématique du phénomène d'atténuation du signal provenant des différentes couches par la matière composant les couches supérieures pour évaluer leur épaisseur respective et, dans le cas des monocouches atomiques, leur recouvrement<sup>110</sup>. L'intensité  $I$  du signal provenant des trois différentes couches est exprimé dans les équations [4.3] à [4.5]. Cette intensité est proportionnelle à une constante  $N_A$  représentant l'amplitude du signal émis par un matériau A par unité de volume. Les facteurs  $\beta_A$  et  $\alpha_{A/B}$  sont limités mathématiquement entre 0 et 1 et modulent la valeur de  $N_A$ . Le facteur  $\beta_A$  représente la proportion de signal émis par une couche A d'une épaisseur finie par rapport à un matériau A d'épaisseur infinie. Le facteur  $\alpha_{A/B}$  représente la proportion du signal émis par la couche A qui peut traverser la couche B, ce qui correspond à la mesure inverse de l'atténuation du signal.

$$I_{Pd} \sim N_{Pd} * \beta_{Pd} * \alpha_{Pd/Cu} * \alpha_{Pd/C} \quad [4.3]$$

$$I_{Cu} \sim N_{Cu} * \beta_{Cu} * \alpha_{Cu/C} \quad [4.4]$$

$$I_C \sim N_C * \beta_C \quad [4.5]$$

L'expression de la quantité de signal  $N_A$  émise par un matériau A, décrite dans l'équation [4.6], dépend de la concentration de la matière  $c_A$  par unité de volume dans ce matériau, de la section efficace  $\sigma_A$  de l'orbitale sondée dans la couche A, du libre parcours moyen  $\lambda_{A/A}$  des électrons émis par les atomes de la couche A dans cette même couche, exprimée en [4.2], puis de l'intensité  $X_A$  du faisceau de rayons X utilisé pour sonder la couche A. La valeur de  $N_A$  est constante si la composition de la couche A et l'intensité du faisceau de rayons X demeurent fixes durant la collecte des données.

$$N_A = c_A * \sigma_A * \lambda_{A/A} * X_A \quad [4.6]$$

Pour la couche d'espèce carbonée, la quantité de signal de la couche  $N_{C,i}$  est spécifiée pour chaque espèce carbonée  $i$ . La représentation mathématique de  $N_{C,i}$  demeure inchangée par rapport à l'équation [4.6], mais les valeurs de concentration  $c_i$  et de libre parcours moyen  $\lambda$  qui entrent dans le calcul sont affectées par la composition de la couche. La concentration  $c_i$  d'une espèce  $i$ , exprimée dans l'équation [4.7], est fonction de la quantité de cette espèce dans la totalité du volume

occupé par les différentes espèces. Dans cette équation, la quantité de chaque espèce est approximée à l'intensité de leur signal SPX  $I_i$ , puis leur volume respectif  $V_i$  est évalué à l'aide du paramètre  $b$  de van der Waals décrivant le volume moléculaire de molécules identiques ou semblables à l'état de gaz. La dépendance du libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons traversant la couche d'espèces carbonées à la composition de celle-ci s'explique par le fait que le niveau d'interaction des électrons expulsés avec les atomes d'un matériau est influencé du numéro atomique de ceux-ci. Pour tenir compte de ce phénomène, le numéro atomique figurant dans l'équation [4.2] utilisée pour le calcul du libre parcours moyen des électrons traversant la couche de carbone est approximé au numéro atomique moyen  $Z_C$  des atomes qui composent celle-ci. Cette moyenne est pondérée en [4.8] par la quantité de chaque espèce carbonée dans la couche de carbone, puis par la quantité  $n_i$  et le numéro atomique moyen  $Z_i$  des atomes constituant ces espèces. Encore une fois, la quantité de chaque espèce est approximée à l'intensité de leur signal SPX  $I_i$ .

$$c_i = \frac{I_{C,i}}{\sum_i (V_i * I_{C,i})} \quad [4.7]$$

$$Z_C = \frac{\sum_i (I_{C,i} * Z_i * n_i)}{\sum_i (I_{C,i} * n_i)} \quad [4.8]$$

L'expression des facteurs  $\beta_A$  et  $\alpha_{A/B}$  est décrite dans les équations [4.9] et [4.10]. Le facteur  $\beta_A$ , qui module l'intensité du signal provenant d'un matériau en fonction de l'épaisseur de la couche qui le contient, relie l'épaisseur  $l_A$  de la couche A au libre parcours moyen des électrons  $\lambda_{A/A}$  émis par le matériau A lors de la traversée de ce même matériau. Le facteur  $\beta_A$  augmente non-linéairement avec l'épaisseur de la couche A parce que l'atténuation du signal par les collisions inélastiques dans la couche elle-même est plus importante lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Cette variation non linéaire limite le signal produit par les couches épaisses davantage que par les couches minces. Pour une couche d'une largeur dépassant largement la valeur du libre parcours moyen des électrons qu'elle émet, le facteur  $\beta_A$  est limité à 1. Le comportement du facteur  $\alpha_{A/B}$ , qui peut être associé à la transmittance du signal de la couche A traversant la couche B, se comporte de manière inverse au facteur  $\beta_A$ .  $\alpha_{A/B}$  est associé au ratio entre l'épaisseur de la couche

B et le libre parcours moyen des électrons émis par la couche A dans le matériau composant la couche B. Une couche B épaisse prévient, par les collisions inélastiques, le passage d'une large proportion des électrons émis par la couche A, causant un facteur  $\alpha_{A/B}$  qui tend vers 0. Au contraire, une couche B très mince affecte peu le passage des électrons provenant des couches inférieures et la valeur de  $\alpha_{A/B}$  est près de 1. La variation de  $\alpha_{A/B}$  en fonction de l'épaisseur de la couche B est non linéaire, avec les couches minces atténuant plus de signal, par unité d'épaisseur, que les couches épaisses.

$$\beta_A = \left( 1 - \exp\left(-\frac{l_A}{\lambda_{A/A}}\right) \right) \quad [4.9]$$

$$\alpha_{A/B} = \exp\left(-\frac{l_B}{\lambda_{A/B}}\right) \quad [4.10]$$

Le développement de l'expression mathématique de la constante  $N_A$  et des facteurs  $\beta_A$  et  $\alpha_{A/B}$  dans les équations décrivant l'intensité du signal émanant des différentes couches en [4.3], [4.4] et [4.5] mènent aux équations [4.11] à [4.13].

$$I_{Pd} \sim c_{Pd} * \sigma_{Pd} * \lambda_{Pd/Pd} * X_{Pd} * \left( 1 - \exp\left(-\frac{l_{Pd}}{\lambda_{Pd/Pd}}\right) \right) * \exp\left(-\frac{l_{Cu}}{\lambda_{Pd/Cu}}\right) * \exp\left(-\frac{l_C}{\lambda_{Pd/C}}\right) \quad [4.11]$$

$$I_{Cu} \sim c_{Cu} * \sigma_{Cu} * \lambda_{Cu/Cu} * X_{Cu} * \left( 1 - \exp\left(-\frac{l_{Cu}}{\lambda_{Cu/Cu}}\right) \right) * \exp\left(-\frac{l_C}{\lambda_{Cu/C}}\right) \quad [4.12]$$

$$1 \sim \frac{\sigma_C * \lambda_{C/C} * X_C}{\sum_i (V_i * I_{C,i})} * \left( 1 - \exp\left(-\frac{l_C}{\lambda_{C/C}}\right) \right) \quad [4.13]$$

Les équations [4.11] à [4.13] représentent un ensemble de trois équations contenant seulement deux inconnues. Dans les variables connues figurent l'intensité  $I_{Pd}$ ,  $I_{Cu}$  et  $I_{C,i}$  du signal SPX provenant des différentes couches, l'intensité  $X_{Pd}$ ,  $X_{Cu}$  et  $X_C$  des faisceaux de rayons X et leur énergie, qui sont déterminées expérimentalement. Les intensités  $I_{Pd}$  et  $I_{Cu}$  correspondent à l'aire sous la courbe des signaux SPX bruts issus des électrons occupant respectivement les orbitales Pd 3d et Cu 3p, tandis que l'intensité  $I_{C,i}$  correspond à l'aire sous la courbe du pic associé à une

espèce carbonée  $i$  donnée, déterminée par décomposition spectrale du spectre issu des électrons occupant l'orbitale C 1s. Durant l'analyse, l'énergie du faisceau de rayons X a été modulée à 240 eV pour sonder l'orbitale Cu 3p, puis à 480 eV pour sonder les orbitales Pd 3d et C 1s, de manière à contraindre l'énergie cinétique des électrons expulsés de ces orbitales à des valeurs similaires et ainsi réduire la disparité de profondeur de sonde pour les différents éléments. Ce changement d'énergie de photon se reflète par une valeur différente d'intensité de faisceau  $X$  pour l'étude du signal associé au Cu et pour l'étude des signaux au Pd et au C.

Figurent également dans les équations [4.11] à [4.13] un ensemble de paramètres connus. Les valeurs de concentration  $c$  dans les couches métalliques et de libre parcours moyen  $\lambda$  sont calculées à partir de données expérimentales ou de valeurs tirées d'ouvrages de référence. Les valeurs de volume moléculaire  $V_i$  pour les espèces carbonées et de section efficace  $\sigma$  pour les différentes orbitales étudiées sont tirées d'ouvrages de référence. Le modèle spécifie également l'approximation de la valeur d'épaisseur  $l_{Pd}$  du substrat comme infinie sur l'échelle spatiale étudiée en SPX. Les variables inconnues sont l'épaisseur des deux couches supérieures  $l_{Cu}$  et  $l_C$ , dont la détermination est l'objectif du MAP.

Il est possible de noter que le terme d'intensité  $I_{C,i}$  n'apparaît pas à gauche de l'égalité dans l'équation [4.13] comme le font les termes  $I_{Pd}$  et  $I_{Cu}$  dans les équations [4.11] et [4.12]. Le terme  $I_{C,i}$  est annulé lors du développement mathématique de l'équation [4.13] par la forme particulière du paramètre de concentration d'une espèce carbonée dans la couche de carbone  $c_i$ , pour lequel le terme  $I_{C,i}$  apparaît également au numérateur. La forme de l'équation [4.13] est néanmoins similaire à celle des équations [4.11] et [4.12], pour lesquelles figurent l'intensité  $I$  dans le terme de gauche et la concentration  $c$  dans le terme de droite. Dans l'équation [4.13], ces variables se retrouvent dans le dénominateur  $\sum_i(V_i * I_{C,i})$  du terme de droite, considérant que la concentration  $c$  correspond à l'inverse du volume moléculaire  $V$ . Il est intéressant de noter que le traitement mathématique menant à l'équation [4.13] permet l'obtention d'une équation unique décrivant simultanément la contribution de l'ensemble des espèces carbonées  $i$  plutôt qu'à un ensemble d'équations multiples décrivant la contribution spécifique de chacune des espèces carbonées  $i$ .



Les développements en [4.14] et [4.15] sont le résultat de la résolution des équations [4.11] à [4.13] et permettent le calcul des valeurs inconnues d'épaisseur des deux couches supérieures  $l_{Cu}$  et  $l_C$ . L'équation initiale en [4.14] est obtenue par la division des termes de l'équation [4.12] par leurs équivalents dans l'équation [4.11]. De manière similaire, l'équation initiale en [4.15] est obtenue par la division des termes de l'équation [4.13] par leurs équivalents dans l'équation [4.12].

$$\frac{I_{Cu}}{I_{Pd}} = \frac{c_{Cu} * \sigma_{Cu} * \lambda_{Cu/Cu} * X_{Cu}}{c_{Pd} * \sigma_{Pd} * \lambda_{Pd/Pd} * X_{Pd}} * \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{l_{Cu}}{\lambda_{Cu/Cu}}\right)\right) * \exp\left(-\frac{l_C}{\lambda_{Cu/C}}\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{l_{Pd}}{\lambda_{Pd/Pd}}\right)\right) * \exp\left(-\frac{l_{Cu}}{\lambda_{Pd/Cu}}\right) * \exp\left(-\frac{l_C}{\lambda_{Pd/C}}\right)}$$

$$\Rightarrow l_{Cu} = \lambda_{Pd/Cu} * \ln \left[ \frac{I_{Cu} * c_{Pd} * \sigma_{Pd} * \lambda_{Pd} * X_{Pd}}{I_{Pd} * c_{Cu} * \sigma_{Cu} * \lambda_{Cu} * X_{Cu}} + \exp\left(l_{Cu} * \left(\frac{1}{\lambda_{Pd/Cu}} - \frac{1}{\lambda_{Cu/Cu}}\right)\right) \right] \quad [4.14]$$

$$* \exp\left(l_C * \left(\frac{1}{\lambda_{Pd/C}} - \frac{1}{\lambda_{Cu/C}}\right)\right)$$

$$\frac{1}{I_{Cu}} = \frac{\sigma_C * \lambda_{C/C} * X_C}{\sum_i (V_i * I_{C,i}) * c_{Cu} * \sigma_{Cu} * \lambda_{Cu/Cu} * X_{Cu}} * \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{l_C}{\lambda_{C/C}}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{l_{Cu}}{\lambda_{Cu/Cu}}\right)\right) * \exp\left(-\frac{l_C}{\lambda_{Cu/C}}\right)}$$

$$\Rightarrow l_C = \lambda_{Cu/C} * \ln \left[ \frac{\sum_i (V_i * I_{C,i}) * c_{Cu} * \sigma_{Cu} * \lambda_{Cu/Cu} * X_{Cu} * \left(1 - \exp\left(-\frac{l_{Cu}}{\lambda_{Cu/Cu}}\right)\right)}{I_{Cu} * \sigma_C * \lambda_{C/C} * X_C} \right] \quad [4.15]$$

$$+ \exp\left(l_C * \left(\frac{1}{\lambda_{Cu/C}} - \frac{1}{\lambda_{C/C}}\right)\right)$$

Bien que la démarche de résolution des équations [4.14] et [4.15] est similaire à la démarche standard de résolution du MAP proposée par Stoerzinger *et al.*<sup>110</sup> dans le cadre d'une étude de la croissance de monocouches de carbonate et d'hydroxyde de lithium sur un substrat de lithium métallique, le traitement mathématique des équations finales est plus complexe dans le cas des

monocouches de Cu sur substrat de Pd en raison de l'introduction de deux éléments nouveaux dans le MAP. Le premier est l'analyse de couches dont la composition ne peut pas être déterminée par l'analyse d'un élément commun. La présence de différents atomes et orbitales cause une variabilité importante d'énergie cinétique pour les électrons expulsés de la surface. Les termes de forme  $\exp\left(l_A * \left(\frac{1}{\lambda_{B/A}} - \frac{1}{\lambda_{C/A \text{ ou } A/A}}\right)\right)$  dans les équations [4.14] et [4.15] apparaissent pour corriger la différence d'atténuation des signaux SPX causée par la variation de l'énergie cinétique des électrons. Ces termes contiennent les valeurs des inconnus  $l_{Cu}$  et  $l_C$ , ce qui prévient la résolution analytique des équations [4.14] et [4.15]. Les exponentielles sont approximées à une valeur de 1 lors de la résolution initiale des équations, ce qui permet de calculer des valeurs initiales de  $l_{Cu}$  et  $l_C$ . Ces valeurs sont réinsérées dans les équations dont elles sont issues et les solutions sont obtenues de manière itérative. Ce processus mène, après quelques itérations, à l'obtention de valeurs finales de  $l_{Cu}$  et  $l_C$ . Le second élément qui a été introduit dans le MAP conventionnel pour analyser la monocouche est la présence d'une couche composée de plus d'une espèce, soit la couche supérieure composée d'espèces carbonées. L'apparition du terme  $\sum_i(V_i * I_{C,i})$  dans l'équation [4.15] résulte de la multiplicité des espèces dans cette couche.

L'obtention de la valeur d'épaisseur de la couche de cuivre  $l_{Cu}$  composant un catalyseur bimétallique permet d'exprimer le recouvrement  $\theta_{Cu}$  des adatoms de Cu disposés en monocouche sur le substrat de Pd. Le recouvrement, exprimé dans l'équation [4.16], correspond au rapport entre l'épaisseur de la couche de cuivre et l'épaisseur effective d'une monocouche atomique de Cu. L'utilisation d'une telle relation découle d'une approximation intrinsèque au MAP. Les équations utilisées pour calculer la valeur d'épaisseur  $l_{Cu}$  sont construites sur la considération que la monocouche de Cu agit vis-à-vis de l'atténuation du signal comme une couche recouvrant de manière uniforme le substrat, dans laquelle les noyaux atomiques sont répartis de manière homogène et dont l'épaisseur finie peut prendre n'importe quelle valeur positive décimale. La monocouche réelle n'est pas uniforme sur le substrat, mais composée de domaines dans lesquels les noyaux adoptent des positions précises, et dont l'épaisseur prend des valeurs finies correspondant à des multiples entiers de l'épaisseur d'une monocouche atomique de Cu. Le calcul du recouvrement de la monocouche réelle par l'équation [4.16] repose sur l'approximation que la

monocouche réelle de Cu, caractérisée par une valeur donnée de recouvrement, agit de manière similaire vis-à-vis de l'atténuation du signal du substrat de Pd qu'une couche de Cu modélisée dont l'épaisseur, exprimée en multiple de l'épaisseur effective d'une monocouche atomique de Cu, adopte la même valeur.

$$\theta_{Cu} = l_{Cu}/d_{Cu} \quad [4.16]$$

L'ensemble des variables utilisées pour le calcul des valeurs de recouvrement de la monocouche de Cu est présenté dans le Tableau 9. Les valeurs de recouvrement calculées de Cu sur le substrat de Pd pour les différents catalyseurs bimétalliques sont reportées dans le Tableau 7.

Tableau 9 : Paramètres utilisés dans le MAP.

Paramètre	Atome/Fragment								
	Pd	Cu	CO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	COOH	CO	-CHOH-	-(CH <sup>2</sup> )-	=(CH)-
$Z$ ou $Z_i$	46	29	7,50	7,33	5,75	7,00	4,00	2,67	3,50
$n_i$	-	-	4	3	4	2	4	3	2
$E_{ciné}$ (eV)	145	165	195						
$c$ (x 10 <sup>28</sup> ato./m <sup>3</sup> )	7,04	7,48	-						
$V_i$ (x 10 <sup>-29</sup> m <sup>3</sup> )	-	-	7,6	7,1	12,4	6,6	7,1	4,6	3,7
$\sigma$ (mb) <sup>réf. 111</sup>	3,471	0,247	0,2988						
$X$ (nA)	0,082	0,019	0,082						
$d$ (x 10 <sup>-10</sup> m)	-	2,28	-						

La valeur de concentration d'atome  $c$  présenté dans le Tableau 9 a été calculé à partir du volume molaire<sup>112</sup> par l'équation [4.17] dans le cas de Pd. Pour la concentration de Cu, l'équation [4.17] a été modifiée en l'équation [4.18] pour prendre en compte la structure de la monocouche de Cu, qui est similaire en dimensions à celle du substrat de Pd sur les deux axes définissant la surface et s'apparente davantage à celle du Cu sur l'axe normal.

$$c_{Pd} = N_A / V_{molaire Pd} \quad [4.17]$$

$$c_{Cu} = N_A / \left( \sqrt[3]{V_{molaire Cu}} * \sqrt[3]{V_{molaire Pd}^2} \right) \quad [4.18]$$

Le paramètre  $b$  de van der Waals<sup>113</sup> est utilisé comme valeur de volume moléculaire  $V_i$  pour les espèces carbonées. Ce paramètre est utilisé directement dans le cas de CO<sub>2</sub> et CO, ou évalué à partir de molécules gazeuses de structure et composition similaires dans le cas des autres espèces. L'épaisseur  $d_{Cu}$  d'une monocouche atomique de Cu a été évaluée à partir du volume molaire<sup>112</sup> du Cu dans l'équation [4.19]. Cette épaisseur effective calculée ne correspond pas au diamètre de l'atome, mais à une valeur moyenne de l'épaisseur occupée par l'atome dans une couche atomique de Cu, qui correspond également à la distance entre deux plans parallèles et adjacents dans la structure cristalline de Cu. Le calcul de l'épaisseur effective  $d_{Cu}$  d'une monocouche de Cu mène à l'obtention d'une valeur intermédiaire entre la distance interplan des principaux plans cristallographiques 100, 110 et 111.

$$d_{Cu} = \sqrt[3]{V_{molaire Cu}} \quad [4.19]$$

Les résultats du MAP ont un caractère approximatif parce que la démarche utilisée pour la modélisation des monocouches comprend l'utilisation d'approximations et de certaines données incertaines. La plus importante approximation est que le matériau est composé de couches parfaitement lisses dans lesquelles les espèces sont réparties de manière homogène. D'une part, la disposition des atomes en monocouche parfois partielle et la présence d'amas de Cu sur le substrat, qui représentent des défauts, ne respectent pas le caractère lisse. Le substrat de Pd polycristallin et les espèces carbonées ne forment également pas des surfaces lisses à l'échelle atomique. D'autre part, la répartition des noyaux atomiques, qui représentent l'unité causant l'atténuation du signal, n'est pas homogène dans les éléments de structure des monocouches de Cu et des adsorbats carbonés. L'introduction de données incertaines dans le modèle se fait au niveau de la résolution des équations [4.14], [4.15] et [4.16]. L'évaluation des paramètres de concentration  $c_{Cu}$  et d'épaisseur effective  $d_{Cu}$  des atomes de Cu disposés en monocouche sur le substrat de Pd présente un léger degré d'incertitude. L'utilisation d'une relation empirique pour le calcul du libre parcours moyen introduit une erreur potentielle d'au plus 15% dans le calcul. Finalement, l'évaluation des

volumes moléculaires des espèces carbonées non gazeuses par l'utilisation du paramètre  $b$  de van der Waals présente un degré d'incertitude qui affecte la fiabilité du calcul de l'épaisseur de la couche de carbone, mais qui influence peu le calcul de l'épaisseur de la couche de Cu.

L'utilisation de données incertaines et des approximations dans le MAP affecte la précision et l'exactitude des résultats de recouvrement de la couche de Cu présentés dans le Tableau 7 d'une manière difficile à quantifier. Les recouvrements calculés concordent néanmoins avec un écart de  $\pm 20\%$  avec la quantité de Cu déposé électrochimiquement, ce qui confirme que l'ordre de grandeur des résultats du MAP est fiable. Bien que l'incertitude introduite par les approximations et l'utilisation de données incertaines affecte l'exactitude des résultats de recouvrement en tant que valeurs absolues, la comparaison des valeurs relatives entre elles présente un degré de fiabilité plus grand parce que le biais introduit par les sources d'incertitudes est approximativement le même pour l'ensemble des monocouches partielles ou complètes de Cu sur le Pd.

#### 4.2.4. Variation de la fonction de travail des surfaces

La fonction de travail correspond, pour une surface conductrice, à la stabilité énergétique des électrons au niveau de Fermi par rapport au vide. Dans le cas de la réduction du  $\text{CO}_2$  sur les catalyseurs métalliques, la fonction de travail est une donnée utile parce qu'elle permet d'évaluer la position du niveau de Fermi de la surface. De concert avec la position énergétique des orbitales  $d$ , cette valeur permet d'évaluer la force d'interaction des adsorbats avec la surface en utilisant la théorie du centre de la bande  $d$ , brièvement expliquée dans la section 1.3. Hyman et Medlin<sup>114</sup> ont mis en évidence, à partir de données modélisées, l'influence de la position relative du niveau de Fermi et des bandes  $d$  sur l'interaction de différents adsorbats avec des surfaces bimétalliques. Bien que la position des bandes  $d$  n'ait pas été formellement étudiée dans ce travail, la fonction de travail demeure une donnée intéressante pour la discussion de l'influence de la combinaison de deux métaux sur les propriétés électroniques et la capacité catalytique d'une surface.

Le principe expérimental qui permet d'évaluer la fonction de travail des catalyseurs par les données SPX repose sur l'étude de la variation apparente d'énergie de liaison des électrons contenus dans les molécules gazeuses présentes dans le spectromètre. Axnanda *et al.*<sup>115</sup> ont démontré qu'une

corrélation expérimentale peut être établie entre cette énergie de liaison apparente et la fonction de travail des surfaces d'intérêt en raison de la variation du potentiel de référence des gaz dans l'espace entre ces surfaces et l'appareillage du spectromètre. Ce phénomène de variation de potentiel de référence est illustré dans la Figure 35.

Il est possible d'observer dans cette figure que l'énergie de Fermi du spectromètre SPX et de la surface étudiée sont égales. Cette égalité résulte de l'équilibration des niveaux de Fermi de ces deux éléments conducteurs imposée par la connexion électrique qui les relie expérimentalement. Le niveau de Fermi équilibré sert de référence à l'échelle l'énergie de liaison des électrons provenant de la surface qui sont analysés par le spectromètre. Or, ce niveau de Fermi n'est pas une référence adéquate pour agir comme référence pour l'énergie de liaison des électrons provenant des molécules gazeuses situées entre la surface et l'analyseur. D'une part, le niveau de Fermi est un concept qui s'applique difficilement aux molécules gazeuses parce qu'elles ne constituent pas un matériau dans lequel les propriétés électroniques des atomes présentent un caractère collectif. D'autre part, aucune forme de propriété ne permet aux molécules de gaz d'être en équilibre électronique avec le corps métallique du spectromètre SPX.

La référence correcte de l'échelle d'énergie de liaison des électrons des molécules gazeuses est le potentiel de ces molécules dans le vide entre la surface catalytique et l'analyseur, indiquée par la ligne dénommée  $E_{V,G}$  dans la figure Figure 35. Ce potentiel est fixé par l'amplitude relative des fonctions de travail  $\Phi_S$  et  $\Phi_A$  de la surface et de l'analyseur. Le potentiel des molécules au-dessus de l'un ou l'autre de ces éléments correspond à leur niveau de Fermi additionné de leur fonction de travail. Dans l'espace séparant la surface catalytique et l'analyseur, le potentiel des molécules gazeuses  $E_{V,G}$  varie linéairement entre le potentiel qu'elles présentent au-dessus de chacun de ces éléments. Lors d'une expérience, le potentiel moyen des molécules gazeuses qui subissent l'excitation par les rayons X dépend seulement de la fonction de travail de la surface  $\Phi_S$  parce que le niveau de Fermi  $E_{F,A}$  imposé par l'importante masse métallique du spectromètre et la fonction de travail de l'analyseur  $\Phi_A$  demeurent constants.

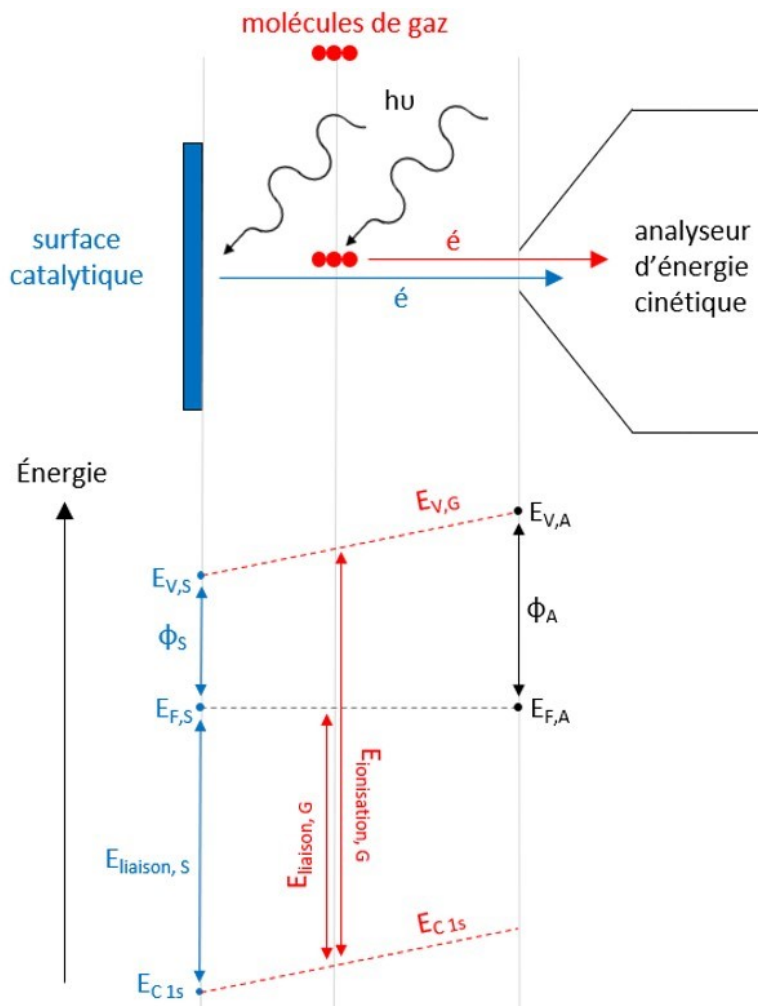


Figure 35 : Représentation de la variation de l'énergie de liaison apparente des molécules gazeuses dans le spectromètre SPX.

Description :  $E_V$  représente respectivement l'énergie du vide au-dessus des surfaces d'intérêt (dénommée S) et de l'analyseur d'énergie cinétique (dénommé A).  $E_{V,G}$  représente l'énergie du vide dans l'espace entre la surface et l'analyseur occupé par les molécules gazeuses (dénommées G).  $E_F$  représente les énergies de Fermi des surfaces et de l'analyseur, qui sont égales en raison de la connexion électrique entre ces deux éléments conducteurs.  $E_{C 1s}$  est un exemple de niveau d'énergie de l'orbitale 1s d'un atome de C présent sur la surface et dans une molécule de gaz. Les énergies de liaison et d'ionisation des électrons occupant cette orbitale sont représentées respectivement par  $E_{liaison}$  et  $E_{ionisation}$ . Cette figure est adaptée des travaux d'Axnanda *et al.*<sup>115</sup>

L'expression de l'énergie de liaison des électrons provenant des molécules gazeuses dont le potentiel dans le vide est variable sur une échelle référencée par rapport à une énergie de Fermi fixe crée un décalage dans les données expérimentales d'énergie de liaison. La magnitude de ce décalage est proportionnelle à la variation du potentiel des molécules dans le vide et dépend exclusivement, comme cette dernière, de la fonction de travail  $\Phi_S$  de la surface catalytique étudiée. Lorsque la fonction de travail  $\Phi_S$  change, le décalage des données d'énergie de liaison des électrons issus des molécules gazeuses change également. La relation linéaire empirique entre ces deux variables, exprimée en [4.20], sert de base à la quantification de la fonction de travail d'une surface à partir de la variation d'énergie de liaison des électrons issus de molécules gazeuses.

$$E_{liaison} = \frac{d(E_{liaison})}{d\Phi_S} \Phi_S + E_{liaison 0} \quad [4.20]$$

Pour déterminer de manière exacte la fonction de travail d'une surface donnée, les paramètres de pentes et d'ordonnée à l'origine de l'équation doivent être déterminés. Ce processus nécessite généralement une calibration à l'aide de surfaces ayant des fonctions de travail connues avec certitude. Une telle calibration n'a pas été possible dans le cadre de ce travail parce que la fonction de travail des métaux de calibration est faussée par la présence d'adsorbats. Les techniques de nettoyage conventionnelles permettant de retirer ces adsorbats nécessitent des températures très élevées ou le bombardement de la surface par des molécules de Ar ionisées. Ces conditions n'ont pas été utilisées parce qu'elles sont trop agressives pour les monocouches fragiles de Cu sur Pd.

Malgré l'impossibilité de déterminer les paramètres de l'équation [4.20] et de déterminer exactement les fonctions de travail des différentes surfaces étudiées, il est possible de comparer les données d'énergie de liaison des gaz pour chacune des surfaces afin d'étudier la variation de la fonction de travail en fonction de la composition de la surface. La Figure 36 présente l'énergie de liaison de l'orbitale C 1s des molécules de CO<sub>2</sub> à l'état gazeux situées au-dessus de la surface des différents catalyseurs étudiés par SPX. Les données sont séparées en deux groupes qui ont été acquis lors de deux expériences distinctes. Entre les expériences, la fonction de travail de l'analyseur peut être modifiée, ce qui influence les paramètres de l'équation [4.20] et explique le



décalage entre les données expérimentales. La fonction de travail de l'analyseur demeure constante lors d'une même expérience, ce qui assure que l'énergie de l'orbitale C 1s des molécules de gaz à l'intérieur d'un même groupe varie exclusivement en fonction de travail de la surface d'intérêt.

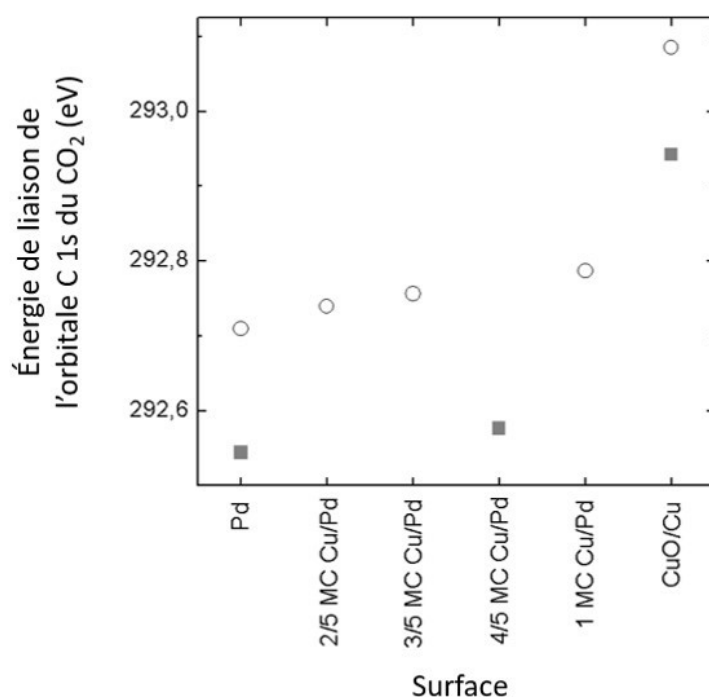


Figure 36 : Variation de l'énergie de liaison de l'orbitale C 1s du  $\text{CO}_2(\text{g})$  selon la surface d'intérêt étudiée.

Description : Les données en cercle ou carrés ont été collectées lors de deux expériences distinctes. L'incertitude sur les valeurs rapportées d'énergie de liaison est évaluée à 0,05 eV.

Les deux groupes de données de la Figure 36 contiennent les surfaces Pd et CuO/Cu, qui servent de référence aux surfaces bimétalliques. L'écart important d'énergie de liaison de l'orbitale C 1s du  $\text{CO}_2$  au-dessus des surfaces Pd et CuO/Cu, approximativement constant dans les deux groupes, indique que les fonctions de travail de ces deux surfaces sont passablement différentes. L'analyse de la Figure 35, appuyée par les résultats de calibration d'Axnanda *et al.*<sup>115</sup> révèle qu'une variation positive de l'énergie de liaison apparente des orbitales des molécules gazeuses est associée avec une variation négative de magnitude plus importante de la fonction de travail de la surface, ce qui

correspond dans l'équation [4.20] à une pente négative dont la magnitude se situe entre 0 et -1. Cette relation permet de déduire à partir des données de la Figure 36 que la fonction de travail de la surface de Pd est supérieure à celle de la surface de CuO/Cu de plus de 0,4 eV. Bien que la fonction de travail de la surface CuO/Cu lui soit propre en raison de sa nature non homogène, il est probable qu'elle soit semblable à celle du Cu en raison de la quantité relativement faible d'oxyde de surface. Les données répertoriées dans la littérature confirment que la fonction de travail des surfaces de Pd, qui est de 5,6 eV pour le plan cristallin (111), est plus grande que celle des surfaces de Cu métallique, qui est de 4,94 pour le même plan<sup>116</sup>.

Le premier groupe de données contient les surfaces 2/5, 3/5 et 1 MC Cu/Pd. L'énergie de liaison de l'orbitale C 1s du CO<sub>2</sub> au-dessus de ces surfaces est près de celle observée au-dessus de la surface de Pd, mais elle augmente légèrement, de quelques dixièmes de eV, avec le recouvrement de la surface par le Cu. Cette observation révèle que la fonction de travail de ces surfaces bimétalliques est similaire à celle du Pd, mais diminue légèrement lorsque le recouvrement de Cu augmente. Cette relation semble être similaire dans le second groupe de données, dans lequel figure la surface 4/5 MC Cu/Pd. La diminution de la fonction de travail du substrat de Pd avec l'ajout de Cu semble démontrer que cette propriété électronique adopte, sur une surface bimétallique, une valeur médiane à celle des métaux purs qui la composent. Ce phénomène constitue une démonstration de la modulation de propriétés électroniques aux surfaces bimétalliques en fonction de leur composition. La proximité de la fonction de travail des surfaces bimétalliques avec la fonction de travail du Pd est attribuable à la quantité importante de Pd composant ces surfaces par rapport aux faibles quantités de Cu qui y sont présentes. Peljo *et al.*<sup>117</sup> ont démontré que la modulation des propriétés électroniques de deux métaux par les phénomènes de transfert de charge est largement influencée par leur quantité relative dans la matrice d'un matériau bimétallique.

### **4.3. Phénoménologie de l'adsorption et de la conversion des gaz sur les surfaces catalytiques cuivre – palladium**

Les phénomènes d'adsorption et de conversion des gaz sur les surfaces catalytiques sont étudiés à partir de l'observation minutieuse des espèces détectées en SPX sous différentes conditions environnementales. Pour répertorier l'évolution des différentes populations d'espèces carbonées

en fonction de ces conditions changeantes, le signal issu des électrons occupant l'orbitale C 1s provenant des surfaces catalytiques est mesuré et analysé par décomposition spectrale. Les informations spectroscopiques collectées permettent de visualiser les phénomènes de surfaces impliquant les espèces carbonées et d'identifier les conditions expérimentales qui les favorisent. Le  $\text{CO}_{2(g)}$  et le  $\text{CO}_{(g)}$  sont utilisés comme sources de carbones dans le système. Le  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  et le  $\text{H}_{2(g)}$  sont insérés dans l'environnement chimique des surfaces catalytiques pour déplacer les équilibres d'adsorption des gaz carbonés et favoriser leur réaction. Ces molécules ont été choisies parce qu'elles permettent de reproduire certaines conditions de l'environnement chimique aqueux présent lors de l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  dans le cas de  $\text{H}_2\text{O}$ , puis d'introduire un environnement chimique réducteur dans le cas de  $\text{H}_2$ . L'ordre d'addition des gaz sur les différentes surfaces est spécifié dans la section 2.2.2.

Les informations obtenues sur les dynamiques moléculaires à la surface des différents catalyseurs par l'étude de l'interface solide-gaz des catalyseurs n'est pas transférable systématiquement à l'interface solide-liquide d'intérêt dans le cadre de l'électroréduction du  $\text{CO}_2$ . Dans un système électrochimique interviennent plusieurs facteurs absents du système étudié en SPX qui influence la stabilité des différents adsorbats et leur processus d'interconversion, tel que l'application d'un potentiel électrique, l'interaction de la surface et des espèces réactives avec le solvant, la présence d'espèces ioniques et l'apparition de limitations de transfert de masse ou d'apport de réactifs. Il est probable que certains des phénomènes qui seront observés ou conclus lors de l'analyse SPX se produisent également en milieux aqueux, mais il n'est pas possible de le présumer de manière systématique. L'étude par SPX du comportement des espèces carbonées sur les catalyseurs bimétalliques est néanmoins pertinente dans le cadre de ce travail pour plusieurs raisons. La première est que l'étude par SPX permet d'aborder les dynamiques moléculaires des espèces carbonées en excluant plusieurs facteurs dont l'influence sur le système est complexe, par exemple la présence d'un solvant, et ainsi d'obtenir plus facilement de l'information fondamentale sur l'influence de paramètre d'intérêt tel la bimétallicité ou la contribution de molécules particulières comme  $\text{H}_2\text{O}$  ou le H atomique. Cette connaissance fondamentale du système étudié peut ensuite servir de base comparative à l'explication et la rationalisation de certains phénomènes observés en milieux aqueux ou, du moins, être utilisée pour faire des liens entre différents phénomènes. La

seconde utilité de l'étude SPX de l'interface solide-gaz est qu'elle permet de se familiariser les informations spectroscopiques associées au système et aux molécules qui y jouent un rôle clé. Ces informations sont précieuses pour pouvoir poursuivre l'étude du système dans des conditions électrochimiques *in operando* par SPX. La faisabilité de ce type d'études et leur pertinence expérimentale ont été démontrées par Ross et Crumlin<sup>118</sup>. Bien que ce type d'études ne soit pas abordé dans ce travail, elles représentent une avenue de recherche intéressante à la compréhension de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> sur les surfaces monométalliques et bimétalliques.

#### 4.3.1. Variation des populations d'espèces carbonées sur les surfaces catalytiques sous diverses conditions expérimentales

L'étude de la variation des populations d'espèces carbonées sur les surfaces à partir du signal issu des électrons occupant l'orbitale C 1s nécessite plusieurs étapes. Les paramètres de décomposition spectrale de ce signal doivent être établis pour chaque espèce carbonée dans un premier temps. Les signaux provenant de chaque surface sont ensuite normalisés afin d'assurer leur comparabilité. Les espèces adsorbées initialement sont caractérisées, puis leur évolution est suivie alors que les surfaces sont exposées aux différents gaz et combinaisons de gaz.

##### 4.3.1.1. Établissement des paramètres de décomposition spectrale des espèces carbonées

Les paramètres de décomposition spectrale de l'orbitale C 1s sont déterminés à partir d'observations expérimentales et vérifiés à l'aide des données de la littérature. Le Tableau 10 présente les espèces carbonées utilisées dans la décomposition spectrale et les paramètres des pics qui leur correspondent. De la plus oxydée à la moins oxydée, ces espèces sont le groupement carbonate (CO<sub>3</sub>), la molécule adsorbée de dioxyde de carbone (l-CO<sub>2(ads)</sub> et p-CO<sub>2(ads)</sub>), le groupement carboxyle (COOH<sub>(ads)</sub>), la molécule de monoxyde de carbone adsorbé (CO<sub>(ads)</sub>), le groupement alcool (C-O(H)), le carbone aliphatique d'hybridation sp<sup>3</sup> (C-C) et le carbone aliphatique d'hybridation sp<sup>2</sup> (C=C). La position d'une espèce donnée sur l'échelle d'énergie de liaison est propre à chaque surface sur laquelle elle s'adsorbe en raison de différents modes d'adsorption et de la magnitude du transfert électronique s'opérant entre les atomes de la surface catalytique et les adsorbats<sup>119</sup>. En raison de la dépendance de la position du pic à la nature de la

surface, les valeurs de positions expérimentales et tirées de la littérature sont spécifiées pour chacune des surfaces modèles dans le Tableau 10. L'incertitude expérimentale associée aux valeurs d'énergie de liaison mesurées expérimentalement est estimée à 0,05 eV, ce qui limite la précision des paramètres de décomposition spectrale définis dans ce tableau à la seconde décimale.

Tableau 10 : Paramètres de décomposition spectrale de l'orbitale C 1s.

Espèce	fonction	Paramètres expérimentaux				Paramètre de la littérature		
		largeur à mi-hauteur (eV)	position (eV)			position (eV)		
			CuO/Cu	Cu/Pd	Pd	Cu <sup>120</sup>	Cu <sup>121</sup>	Pd <sup>106</sup>
CO <sub>3</sub>	GL(30)	0,75 - 0,95	289,25	289,10	289,10	289,4	289,3	-
l-CO <sub>2</sub>	GL(30)	0,75 - 0,95	288,42	288,15	288,10	288,4	288,4*	-
p-CO <sub>2</sub>	GL(30)	0,75 - 0,95	287,92	287,65	287,60	287,9		-
COOH	GL(30)	0,75 - 0,95	287,05	286,95	286,85	287,3	287,3	-
CO <sub>(ads)</sub>	GL(30)	0,75 - 0,95	286,40	286,11	286,05	-	-	285,9
C-O(H)	GL(30)	0,75 - 0,95	286,10	285,80	285,70	286,3	285,2	-
C-C	GL(30)	0,85 - 1,15	284,95	284,65	284,55	285,2	284,4‡	-
C=C	GL(30)	0,85 - 1,15	284,30	284,00	284,00	284,5†		-

\* Un seul pic est proposé dans ce modèle pour les deux formes de CO<sub>2</sub>.

† Ce pic est identifié comme du carbone graphitique.

‡ Un seul pic est proposé dans ce modèle pour les espèces C-C et C=C.

Les espèces CO<sub>2(ads)</sub>, CO<sub>(ads)</sub> et COOH<sub>(ads)</sub> représentent les espèces d'intérêt dans le cadre de l'analyse de l'évolution des populations d'adsorbats à la surface des catalyseurs parce que leur variation dépend virtuellement exclusivement de l'environnement chimique utilisé. Le signal associé à ces espèces est étudié minutieusement pour déterminer leurs paramètres de décomposition spectrale.

Favaro *et al.*<sup>120</sup> ont suggéré récemment que le pic de CO<sub>2</sub> incorpore deux espèces adsorbées selon des modes distincts. La première est une molécule de CO<sub>2</sub> physisorbée dans une configuration

linéaire, dénommée l-CO<sub>2(ads)</sub>. La seconde correspond à une molécule de CO<sub>2</sub> chimisorbée dans une configuration pliée, dénommée p-CO<sub>2(ads)</sub>. L'espèce chimisorbée figure sur l'échelle d'énergie de liaison à une valeur inférieure à l'espèce physisorbée parce que la chimisorption du CO<sub>2</sub> s'accompagne d'un transfert de densité électronique vers le carbone alors que la physisorption ne permet pas d'interaction électronique importante entre l'adsorbat et la surface. Une différence d'énergie de liaison de l'orbitale C 1s de 0,5 eV résulte de la différence de densité électronique entre l'espèce chimisorbée et l'espèce physisorbée. De manière analogue aux observations de Favaro *et al.*<sup>120</sup>, la présence de ces deux espèces est déduite sur les surfaces Pd, Cu/Pd et CuO/Cu par la variation de la position du pic de CO<sub>2(ads)</sub> en fonction de l'environnement chimique gazeux dans la chambre SPX et la composition de surface. La Figure 37 illustre la présence des espèces l-CO<sub>2(ads)</sub> et p-CO<sub>2(ads)</sub>, puis la variation que ces espèces apportent à la position du pic de CO<sub>2</sub> sur les surfaces 4/5 Cu/Pd et CuO/Cu. Les paramètres de décomposition spectrale des pics de l-CO<sub>2(ads)</sub> et de p-CO<sub>2(ads)</sub> ont été identifiés majoritairement à l'aide des spectres des surfaces contenant du Cu sur lesquelles le CO<sub>2</sub> s'adsorbe davantage.

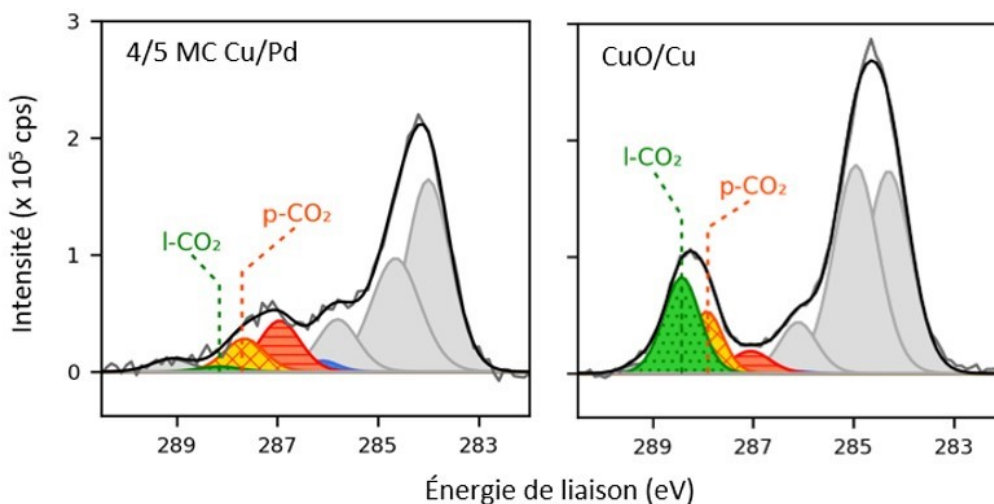


Figure 37 : Spectres issus des électrons occupant l'orbitale C 1s servant à l'attribution des paramètres de décomposition spectrale des espèces l-CO<sub>2(ads)</sub> et p-CO<sub>2(ads)</sub>.

Description : Les spectres ont été obtenus de l'analyse des surfaces 4/5 MC Cu/Pd (à gauche) et CuO/Cu (à droite) exposées à 200 mTorr de CO<sub>2(g)</sub> et 50 mTorr H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>. L'espèce l-CO<sub>2(ads)</sub> est représentée en vert pointillé et l'espèce p-CO<sub>2(ads)</sub> est représentée en orange quadrillé.

Les paramètres de décomposition spectrale du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  et  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  sont attribués en observant le spectre issu des électrons occupant l'orbitale C 1s des surfaces Pd et Cu/Pd, sur lesquelles ces espèces apparaissent le plus clairement. L'attribution des paramètres du CO s'effectue par le suivi du signal durant l'addition de  $\text{CO}_{(\text{g})}$  dans l'environnement chimique des surfaces, ce qui provoque l'apparition de l'espèce  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . La Figure 38 illustre l'apparition de cette espèce sur les surfaces 4/5 MC Cu/Pd et Pd.

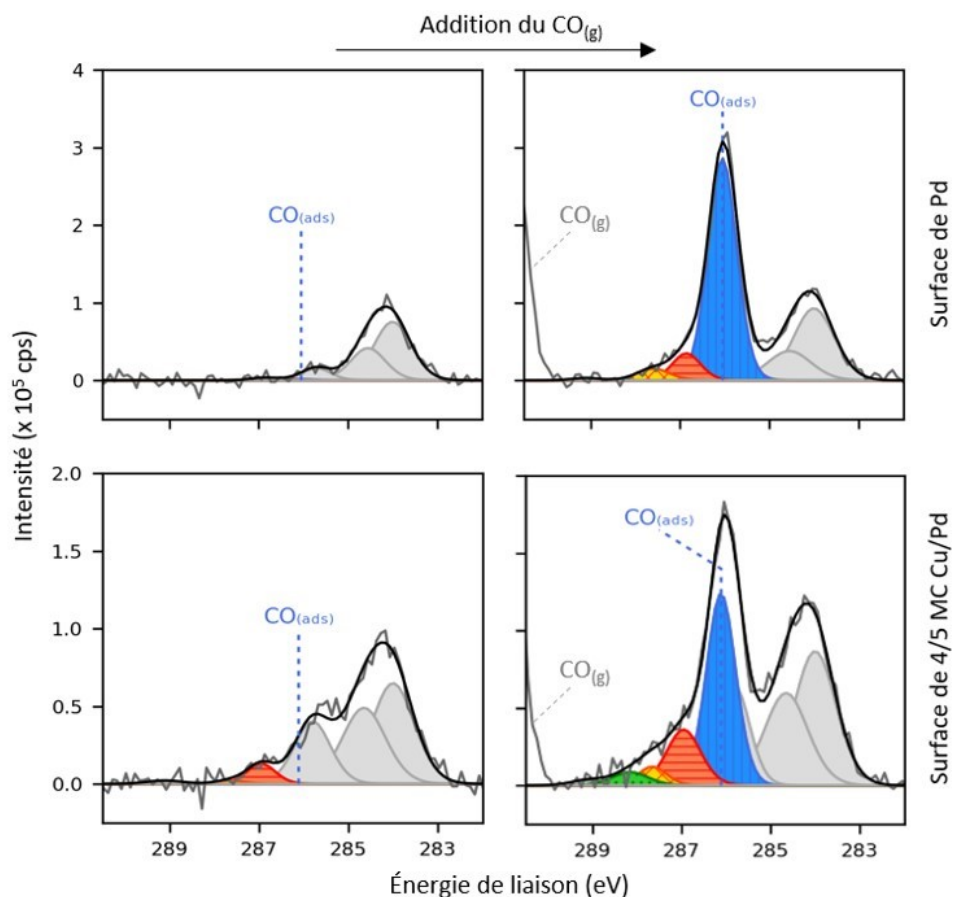


Figure 38 : Spectres issus des électrons occupant l'orbitale C 1s servant à l'attribution des paramètres de décomposition spectrale de l'espèce  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  lors de l'addition du  $\text{CO}_{(\text{g})}$  dans l'environnement chimique des surfaces.

Description : Les spectres ont été obtenus de l'analyse des surfaces Pd (en haut) et 4/5 MC Cu/Pd (en bas). L'espèce  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  est représentée en bleu hachuré verticalement. Le pic figurant à l'extrémité élevée de l'échelle d'énergie de liaison dans les spectres de droite correspond au  $\text{CO}_{(\text{g})}$ .

Le pic de l'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  apparaît sur l'échelle des énergies de liaison entre les espèces de gaz adsorbé  $\text{p-CO}_{2(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . Cette espèce représente un groupement carboxyle probablement dans sa forme protonée dont le carbone central a une densité électronique intermédiaire entre celle du  $\text{CO}_2$  et celle du  $\text{CO}$ . La Figure 39 illustre la présence du pic relié à l'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  sur les surfaces 4/5 MC Cu/Pd et Pd. Les caractéristiques des pics sont suffisamment claires dans ces spectres pour établir les paramètres de décomposition spectrale de l'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ .

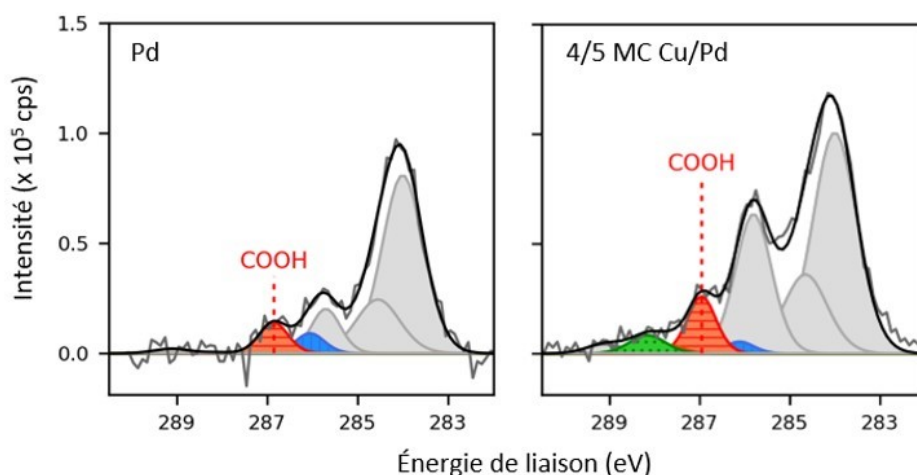


Figure 39 : Spectres issus des électrons occupant l'orbitale C 1s servant à l'attribution des paramètres de décomposition spectrale de l'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ .

Description : Les spectres ont été obtenus de l'analyse des surfaces Pd (à gauche) et 4/5 MC Cu/Pd (à droite). L'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  est représentée en rouge, hachuré horizontalement.

La comparaison des paramètres de décomposition spectrale avec les paramètres rapportés dans la littérature pour les espèces  $\text{l-CO}_{2(\text{ads})}$ ,  $\text{p-CO}_{2(\text{ads})}$ ,  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  montre un accord généralement satisfaisant pour les valeurs de position. Pour le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  adsorbé sur les surfaces de Pd comme pour les espèces de  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  adsorbées sur les surfaces de CuO/Cu, la comparaison avec les valeurs de Favaro *et al.*<sup>120</sup>, Deng *et al.*<sup>121</sup> et Blomberg *et al.*<sup>106</sup> montre une différence très acceptable d'au plus 0,15 eV. Cette différence est plus marquée pour l'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ , dont la différence avec les résultats de Favaro *et al.*<sup>120</sup> et Deng *et al.*<sup>121</sup> est de 0,25 eV sur les surfaces de Cu. La cause de la différence entre les positions observées et rapportées dans la littérature pour une même espèce peut être une différence dans la méthode de calibration des données, qui peut aisément introduire un décalage dans l'échelle des énergies de liaison de quelques dixièmes de eV.



La comparaison des paramètres de décomposition spectrale des adsorbats sur les surfaces bimétalliques, dont la position est décalée par rapport aux autres surfaces, est difficile parce que de telles surfaces ne sont pas mentionnées dans la littérature.

Les espèces  $\text{CO}_3$ , C-O(H), C-C et C=C ne sont pas d'intérêt dans l'analyse de l'évolution des populations d'adsorbats à la surface des catalyseurs parce que leur intensité varie selon des paramètres expérimentaux difficiles à contrôler. L'espèce  $\text{CO}_3$  est un groupement anionique formé par photocatalyse du  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  sur les catalyseurs lorsque leur surface est exposée au faisceau de rayons X. Les populations de cette espèce sur les différentes surfaces varient donc en fonction du temps de collecte des données et ne sont pas représentatives d'un phénomène de conversion se produisant dans les conditions normales de la réduction électrochimique du  $\text{CO}_2$ . Les espèces C-O(H), C-C et C=C, en plus d'être formées par la réduction du  $\text{CO}_2$  sur les surfaces, peuvent être formées par l'adsorption et la conversion sur les surfaces catalytiques d'espèces carbonées insaturées provenant de la chambre d'analyse principale du spectromètre SPX. Les populations de ces espèces varient substantiellement en fonction des impuretés présentes dans cette chambre même sous condition de vide poussé, ce qui ne permet pas de restreindre leur variation aux seules conditions de nature des catalyseurs et d'environnement chimique. La détermination des paramètres de décomposition spectrale des espèces qui ne sont pas d'intérêt doit être effectuée, parce que le signal qui y est associé est adjacent, et parfois même recouvre, le signal associé aux espèces d'intérêt. Ces paramètres sont déterminés par observation des spectres expérimentaux et par comparaison avec les données de la littérature de manière analogue aux paramètres de décomposition spectrale des espèces d'intérêt. De manière générale, les énergies de liaison identifiées pour les espèces  $\text{CO}_3$ , C-O(H), C-C et C=C concordent avec les données de la littérature dans un intervalle de 0,25 eV.

La fiabilité des paramètres de décomposition spectrale déterminés par l'observation des spectres expérimentaux est jugée suffisante en regard de l'erreur acceptable. Il est probable que pour la majorité des espèces, la position attribuée par décomposition respecte la position réelle en termes d'énergie de liaison dans un intervalle d'au plus 0,15 eV. La quantification de l'aire d'un pic est peu sensible à une erreur de 0,15 eV sur l'attribution de la position sur l'échelle d'énergie de liaison lorsque les pics adjacents sont éloignés de plus de 0,5 eV les uns des autres.

Les pics d'intérêt qui sont les plus sujets à une quantification faussée en raison de leur proximité avec les pics adjacents sur l'échelle d'énergie de liaison sont les deux pics des espèces  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ , qui sont séparés par 0,50 eV, puis le pic de l'espèce  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , qui est séparé du pic de l'espèce  $\text{C-O(H)}_{(\text{ads})}$  par environ 0,30 eV. Dans le cas des deux pics de  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ , il est possible de vérifier la fiabilité des paramètres de décomposition spectrale à l'aide de données de la littérature. L'identification des modes d'adsorption révélés par l'aire relative des espèces  $\text{l-CO}_{2(\text{ads})}$  et  $\text{p-CO}_{2(\text{ads})}$  est identique à celle de Favaro *et al.*<sup>120</sup> sur les surfaces de Cu légèrement oxydées dans plusieurs conditions d'environnement chimique, ce qui tend à confirmer la position attribuée à ces espèces dans le modèle de décomposition spectrale sur la surface CuO/Cu. Dans le cas des pics des espèces  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  et  $\text{C-O(H)}_{(\text{ads})}$ , le changement important et net du profil de signal issu des électrons occupant l'orbitale C 1s illustrée dans la Figure 38 permet l'identification des positions de ces pics sur l'échelle d'énergie avec une précision d'environ 0,05 eV. Cette faible erreur potentielle écarte la possibilité de quantification largement erronée des deux pics due à une erreur sur leur paramètre de position.

Les paramètres de décomposition spectrale des espèces carbonées apparaissant sur le signal issu des électrons occupant l'orbitale O 1s n'ont pas été déterminés parce que plusieurs pics intenses apparaissent déjà sur la région d'énergie de liaison de cette orbitale, ce qui complique passablement la décomposition spectrale. Sur les catalyseurs CuO/Cu, le signal issu des électrons occupant l'orbitale O 1s de l'oxyde de Cu est très intense et recouvre le signal issu des électrons occupant l'orbitale O 1s des espèces carbonées oxygénées. Sur les catalyseurs contenant du Pd, le signal issu des électrons occupant l'orbitale Pd 3p<sub>3/2</sub> recouvre le signal issu des électrons occupant l'orbitale O 1s des espèces carbonées oxygénées.

#### 4.3.1.2. Normalisation du signal

Pour être en mesure de comparer les spectres SPX les uns aux autres, l'intensité du signal doit être normalisée en raison de l'insertion de gaz dans le spectromètre. La présence de ces gaz cause l'atténuation du signal en raison des collisions entre une certaine quantité d'électrons émis par la surface et les molécules de gaz présentes entre la surface et l'analyseur. Cette atténuation prévient la comparaison directe de l'aire associée à chaque pic entre les différentes surfaces et conditions

parce que le signal des pics est atténué à différents degrés selon la composition de l'atmosphère gazeuse, puis selon la distance entre la surface et l'analyseur. Pour remédier à la situation, le signal issu des électrons occupant l'orbitale C 1s des espèces carbonées adsorbées sur la surface est normalisé en fonction de l'intensité du signal provenant de la surface elle-même, dont l'atténuation par collisions avec les atomes de l'atmosphère gazeuse est similaire.

L'équation [4.21] décrit la normalisation du signal issu des électrons occupant l'orbitale C 1s. L'intensité du signal brut associé à l'orbitale C 1s est divisée par le signal provenant des atomes métalliques de la surface. Les signaux provenant des atomes de Cu et de Pd sont eux-mêmes ajustés pour que leur amplitude par quantité d'atomes soit comparable. Cet ajustement comprend le libre parcours moyen des électrons en m, la section efficace des orbitales Cu 3p et Pd 3d en Barn, puis l'intensité du faisceau de rayons X en A.

$$I_{N C 1s} = \frac{I_{C 1s}}{\frac{I_{Pd 3d}}{\lambda_{Pd 3d} * \sigma_{Pd 3d} * X_{Pd 3d}} + \frac{I_{Cu 3p}}{\lambda_{Cu 3p} * \sigma_{Cu 3p} * X_{Cu 3p}}} \quad [4.21]$$

L'utilisation de la normalisation du signal issu des électrons occupant l'orbitale C 1s par le signal issu des électrons occupant les orbitales Cu 3p et Pd 3d peut causer l'introduction d'une erreur dans le signal normalisé lorsque les surfaces contiennent une quantité appréciable d'espèces carbonées. Dans ce cas, le signal provenant des métaux composant la surface est lui-même atténué par la couche de molécules adsorbées. Cette diminution du terme apparaissant au dénominateur de l'équation [4.21] cause la surévaluation du signal normalisé associé à l'orbitale C 1s. Cette surévaluation est plus élevée sur les surfaces très chargées d'adsorbats et moins élevée sur les surfaces métalliques en contenant peu, ce qui cause une augmentation de l'erreur avec l'augmentation du signal issu des électrons occupant l'orbitale C 1s. La surévaluation du signal normalisé associé aux espèces carbonées sur les surfaces très chargées en carbone est estimée à 10 % par rapport aux surfaces peu chargées en carbone. Dans le but de minimiser le phénomène de surévaluation du signal normalisé, l'énergie des photons X a été augmentée le plus possible durant la collecte du signal issu des électrons occupant les orbitales Pd 3d et Cu 3p, ce qui maximise leur énergie cinétique. Cette maximisation cause une augmentation du signal provenant des métaux en profondeur et une réduction de l'atténuation par les atomes de surface.

#### 4.3.1.3. Populations d'espèces adsorbées initialement sur les surfaces

Une quantité non négligeable d'espèces carbonées sont initialement présentes sur les surfaces catalytiques dans le vide poussé. Ces espèces proviennent d'impuretés gazeuses carbonées dans la chambre de SPX qui se redéposent à la suite de la procédure de nettoyage. Le PAM permet d'évaluer que la couche de surface formée par ces espèces sur le catalyseur bimétallique 4/5 MC Cu/Pd présente une épaisseur entre 2 et 4 Å après les différentes procédures de nettoyage effectuées. Les espèces C-C, C=C et C-O(H) composent majoritairement la couche d'adsorbat initiale sur les différentes surfaces, bien que des fragments plus oxydés soient également visibles lorsque celles-ci contiennent du Cu. Des adsorbats hydroxyles  $\text{OH}_{(\text{ads})}$  sont probablement également présents sur les surfaces en raison de l'utilisation répétée de  $\text{H}_2(\text{g})$  et de  $\text{O}_2(\text{g})$  durant le processus de nettoyage. Les spectres complets issus des électrons occupant l'orbitale C 1s sur les surfaces Pd, 4/5 MC Cu/Pd et CuO/Cu sont présentés dans la Figure 40.

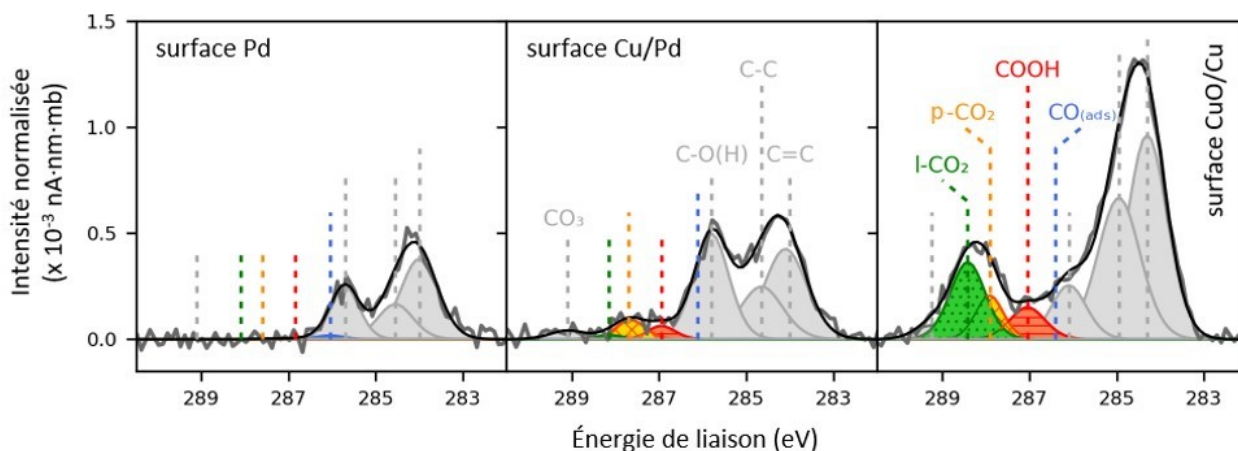


Figure 40 : Composition initiale des adsorbats carbonés à la surface des catalyseurs Pd, 4/5 MC Cu/Pd CuO/Cu.

Description : Les surfaces Pd, Cu/Pd et CuO/Cu apparaissent respectivement à gauche, au centre et à droite.

Le spectre issu des électrons occupant l'orbitale C 1s des surfaces montre que certaines d'entre elles présentent initialement des quantités non négligeables d'espèces d'intérêt. C'est le cas de la surface de CuO/Cu, où les deux espèces de  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  sont présentes avec le signal associé à l'espèce

physisorbée l-CO<sub>2(ads)</sub> prédominant sur le signal associé à l'espèce chimisorbée p-CO<sub>2(ads)</sub>. Une faible quantité de l'espèce COOH<sub>(ads)</sub> est également présente sur la surface CuO/Cu. La surface 4/5 MC Cu/Pd présente les mêmes espèces initiales que la surface CuO/Cu, mais dans des proportions différentes. L'espèce chimisorbée p-CO<sub>2(ads)</sub> y prédomine sur l'espèce physisorbée l-CO<sub>2(ads)</sub>, puis la quantité d'espèces COOH<sub>(ads)</sub> y est plus élevée. La surface de Pd présente peu d'espèces carbonées initialement. Seulement quelques traces de CO<sub>(ads)</sub> peuvent y être détectées.

L'influence des espèces de surfaces initialement présentes sur les surfaces n'est pas totalement élucidée. Ces espèces ne forment pas une couche passivante parce que l'addition de gaz dans l'environnement chimique des catalyseurs montre que les phénomènes d'adsorption et de conversion se produisent à leur surface. Néanmoins, les espèces initiales peuvent influencer les processus catalytiques qui se déroulent lorsque les gaz sont ajoutés de deux façons distinctes. La première influence potentielle des espèces initiales est de bloquer l'accès à certains types de sites catalytiques sur lesquels ils seraient adsorbés préférentiellement. La présence des espèces initiales orienterait dans ce cas les réactions sur la surface en diminuant ou augmentant la quantité de sites actifs pour une réaction spécifique. La seconde influence potentielle est la réaction directe d'une espèce adsorbée initialement avec une espèce ajoutée lors de l'introduction de gaz dans l'environnement chimique de la surface. L'espèce initialement adsorbée la plus susceptible de réagir est le groupement OH<sub>(ads)</sub>, qui peut céder un atome de H et ainsi contribuer aux phénomènes de réduction du CO<sub>2</sub>.

#### *4.3.1.4. Évolution des populations d'espèces carbonées lors du changement d'environnement chimique*

La population des espèces d'intérêt varie de manière importante sur les différents catalyseurs lorsque leur surface est exposée aux différents environnements. Ces changements sont décrits qualitativement dans les paragraphes suivants, avec un changement important correspondant à une variation de plus de  $0,5 \times 10^{-3} \text{ nA}\cdot\text{nm}\cdot\text{mb}$  du signal normalisé au maximum du pic associé à une espèce, un changement modéré correspondant à une variation entre  $0,25 \times 10^{-3} \text{ nA}\cdot\text{nm}\cdot\text{mb}$  et  $0,5 \times 10^{-3} \text{ nA}\cdot\text{nm}\cdot\text{mb}$ , puis un changement léger ou mineur correspondant à une variation de moins  $0,25 \times 10^{-3} \text{ nA}\cdot\text{nm}\cdot\text{mb}$ .

Le premier gaz à être inséré dans le spectromètre après le nettoyage des surfaces est le  $\text{CO}_2(\text{g})$ . La surface CuO/Cu est celle dont les populations d'espèces sont les plus stables, avec seulement une légère augmentation de l'espèce  $\text{p-CO}_2(\text{ads})$ . Une augmentation modérée de la population de l'espèce  $\text{COOH}(\text{ads})$  accompagné d'une légère variation des populations des deux espèces de  $\text{CO}_2(\text{ads})$  est observée sur la surface 4/5 MC Cu/Pd. Les populations de  $\text{COOH}(\text{ads})$  et de  $\text{CO}(\text{ads})$  augmentent légèrement sur la surface Pd.

La Figure 41 présente la variation des espèces carbonées sur les surfaces Pd, 4/5 MC Cu/Pd et CuO/Cu alors que  $\text{H}_2(\text{g})$  et/ou  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  sont ajoutés à l'environnement gazeux du spectromètre contenant déjà du  $\text{CO}_2(\text{g})$ . L'ajout de  $\text{H}_2$  cause des variations de populations sur les trois surfaces. Une légère augmentation de l'espèce physisorbée  $\text{l-CO}_2(\text{ads})$  et une augmentation mineure de l'espèce  $\text{COOH}(\text{ads})$  sont observées sur la surface CuO/Cu. La surface 4/5 MC Cu/Pd présente une augmentation modérée de l'espèce  $\text{CO}(\text{ads})$  et une augmentation mineure des deux espèces de  $\text{CO}_2(\text{ads})$ . La surface de Pd montre une augmentation importante de l'espèce  $\text{CO}(\text{ads})$  et une diminution mineure de l'espèce  $\text{COOH}(\text{ads})$ .

L'addition de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  plutôt que  $\text{H}_2(\text{g})$  à l'atmosphère du spectromètre contenant le  $\text{CO}_2(\text{g})$  influence radicalement la population des différentes espèces à la surface des trois catalyseurs. Sur la surface CuO/Cu, une augmentation importante de l'espèce physisorbée  $\text{l-CO}_2(\text{ads})$  et une augmentation modérée de l'espèce chimisorbée  $\text{p-CO}_2(\text{ads})$  accompagnée d'une légère augmentation de l'espèce  $\text{COOH}(\text{ads})$  sont observées. Une augmentation modérée des espèces  $\text{p-CO}_2(\text{ads})$  et  $\text{COOH}(\text{ads})$  est constatée sur la surface bimétallique 4/5 MC Cu/Pd. Sur la surface Pd, une légère augmentation des populations de  $\text{COOH}(\text{ads})$  et de  $\text{CO}(\text{ads})$  est observée.

Une légère augmentation des populations des deux espèces de  $\text{CO}_2(\text{ads})$  est observée sur la surface de CuO/Cu lorsque le  $\text{H}_2(\text{g})$  est ajouté à l'atmosphère du spectromètre contenant déjà  $\text{CO}_2(\text{g})$ , et  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Une augmentation importante de l'espèce  $\text{CO}(\text{ads})$  et une légère diminution de l'espèce  $\text{p-CO}_2(\text{ads})$  sont observées à la surface du catalyseur 4/5 MC Cu/Pd. La population de l'espèce  $\text{l-CO}_2(\text{ads})$  augmente également légèrement sur cette surface. La surface de Pd présente une augmentation modérée de l'espèce  $\text{CO}(\text{ads})$  et une légère diminution de la population de l'espèce  $\text{COOH}(\text{ads})$ .

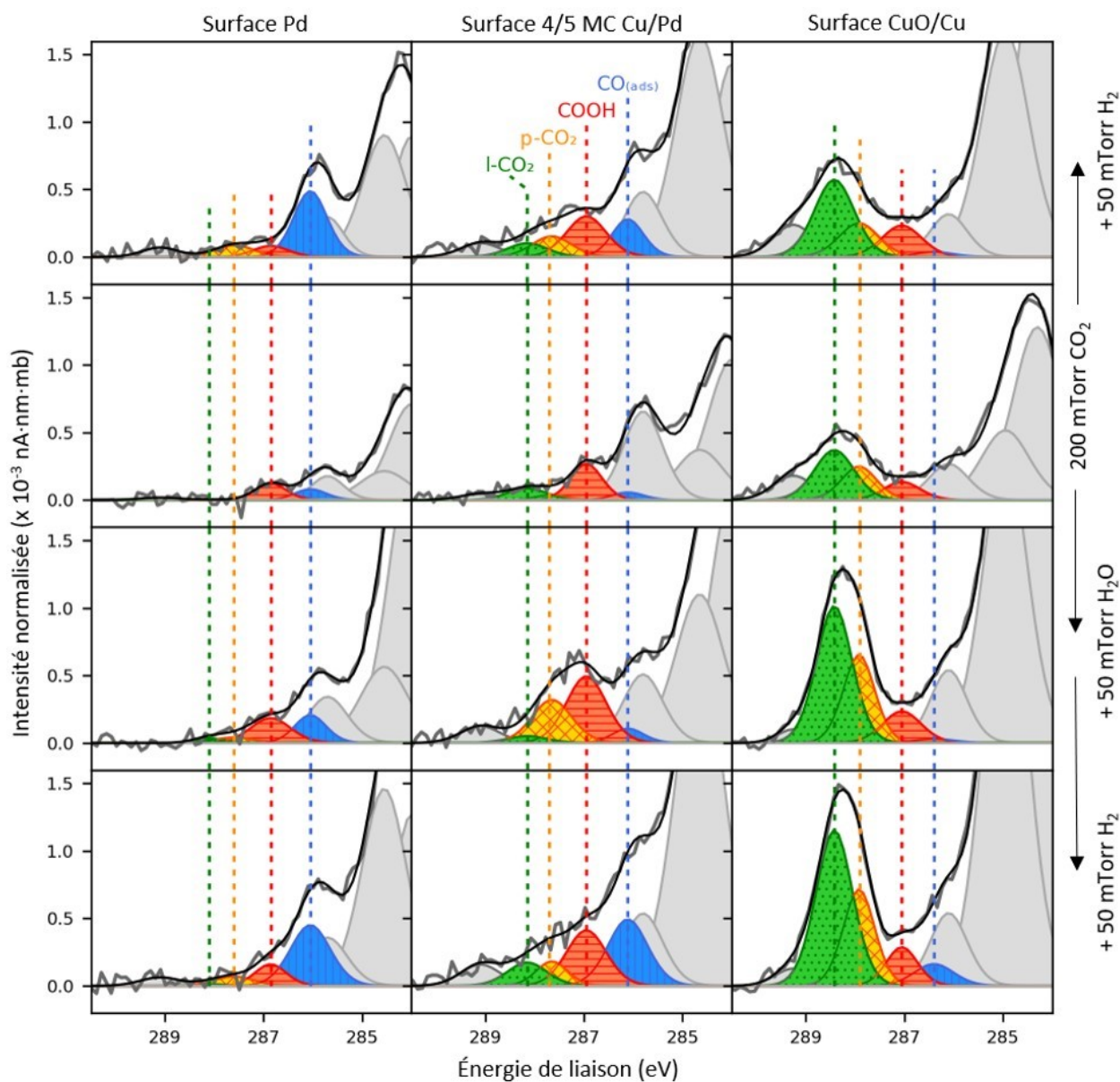


Figure 41 : Variation des populations d'espèces carbonées d'intérêt sur les surfaces Pd, 4/5 MC Cu/Pd et CuO/Cu lors de leur exposition à  $\text{CO}_{2(g)}$ ,  $\text{H}_{2(g)}$  et/ou  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ .

Description : Les surfaces Pd (gauche), 4/5 MC Cu/Pd (centre) et CuO/Cu (gauche) figurent en colonne de la figure. Les rangées énumèrent les conditions d'exposition au  $\text{CO}_{2(g)}$  et à  $\text{H}_{2(g)}$  (première rangée de graphiques), au  $\text{CO}_{2(g)}$  (deuxième rangée de graphiques), au  $\text{CO}_{2(g)}$  et à  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  (troisième rangée de graphiques) et au  $\text{CO}_{2(g)}$ , à  $\text{H}_{2(g)}$  et à  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  (dernière rangée de graphiques).

Les changements de populations d'espèces carbonées sont différents lorsque la source de carbone est le  $\text{CO}_{(g)}$  plutôt que le  $\text{CO}_{2(g)}$ . L'exposition des surfaces propres au  $\text{CO}_{(g)}$  cause peu de différences pour la surface CuO/Cu, mais une augmentation importante de l'espèce  $\text{CO}_{(ads)}$  et une augmentation légère à modérée des espèces  $\text{COOH}_{(ads)}$  et  $\text{l-CO}_{2(ads)}$  sont observées sur les surfaces contenant du Pd. La Figure 42 illustre les variations des espèces carbonées sur des surfaces de Pd présentant différents recouvrements de Cu et sur la surface CuO/Cu. Il est possible d'y observer que de manière générale l'augmentation de la quantité de  $\text{CO}_{(ads)}$  est plus marquée sur les surfaces contenant le moins de Cu et que l'augmentation de la quantité de  $\text{l-CO}_{2(ads)}$  est plus marquée sur les surfaces en contenant le plus. Pour les autres espèces carbonées d'intérêt, aucune tendance claire de variation n'est observée en fonction du recouvrement du substrat de Pd par le Cu. L'introduction des gaz  $\text{H}_{2(g)}$  et/ou  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  à l'atmosphère du spectromètre contenant déjà du  $\text{CO}_{(g)}$  ne cause pas de changements importants de population.

#### 4.3.2. Efficacité des phénomènes d'adsorption et de conversion des espèces carbonées aux surfaces catalytiques

L'analyse de l'évolution des populations d'espèces carbonées sur les surfaces exposées aux différentes conditions chimiques permet de déduire la fonction catalytique pour la réduction du  $\text{CO}_2$  que les différents métaux promeuvent. L'évolution de la population  $\Delta P_i$  d'une espèce  $i$  lors de l'exposition à un nouvel environnement chimique est définie à partir des données expérimentales comme le changement d'aire de surface normalisée  $\Delta A_i$  du pic de décomposition spectrale représentant cette espèce dans les spectres collectés avant et après le changement d'environnement chimique. Cette relation apparaît dans l'équation [4.22].

$$\Delta P_i \sim \Delta A_i = A_{i \text{ finale}} - A_{i \text{ initiale}} \quad [4.22]$$

L'évolution des populations d'espèces carbonées sur les surfaces CuO/Cu, 4/5 MC Cu/Pd et Pd lors de leur exposition au  $\text{CO}_{2(g)}$ , à  $\text{H}_{2(g)}$  et à  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  est illustrée dans les graphiques à barres de la Figure 43. Les graphiques à barres de la Figure 44 présente l'évolution des populations d'espèces carbonées sur les surfaces CuO/Cu, 1 MC Cu/Pd, 3/5 MC Cu/Pd, 2/5 MC Cu/Pd et Pd lors de leur exposition au  $\text{CO}_{(g)}$ .



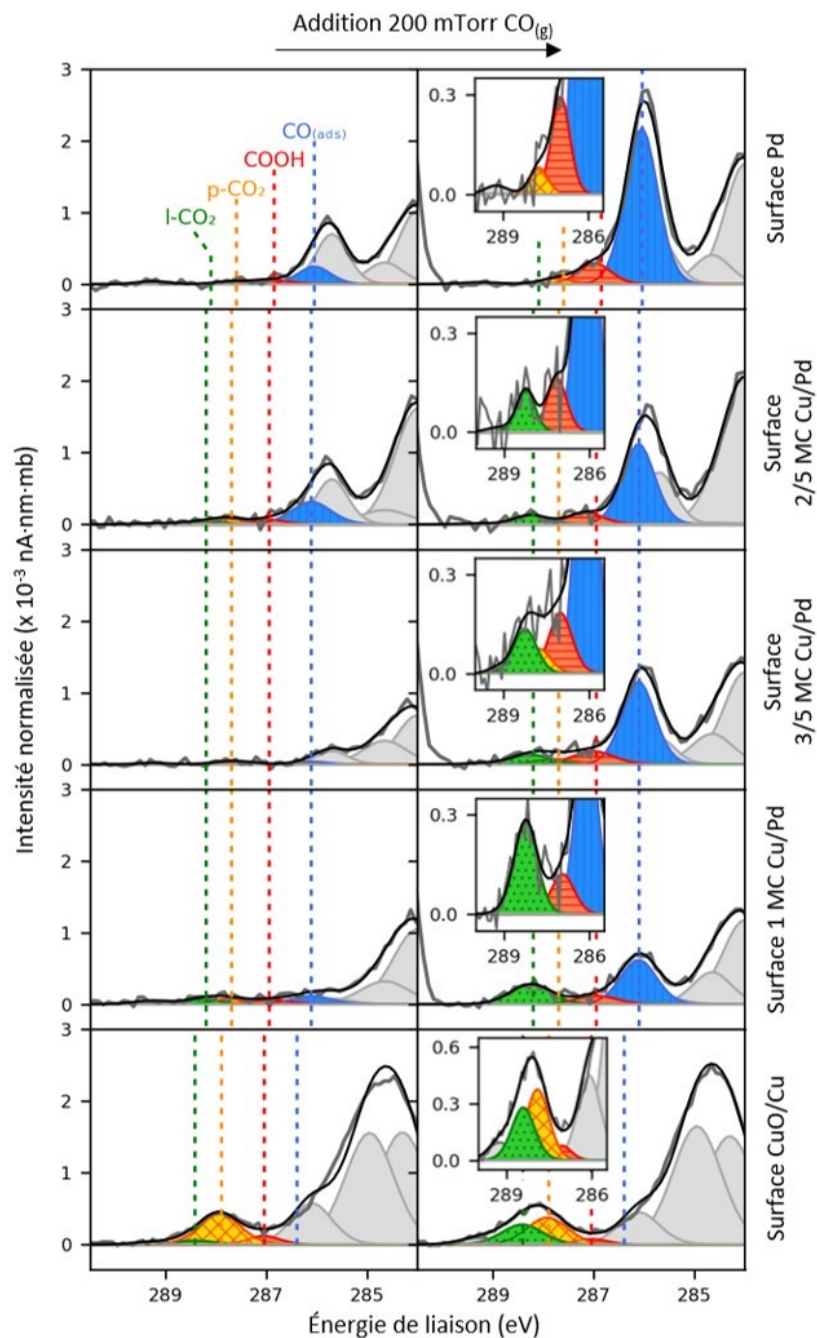


Figure 42 : Variation des populations d'espèces carbonées d'intérêt sur les surfaces Pd, 2/5 MC Cu/Pd, 3/5 MC Cu/Pd et 1 MC Cu/Pd et CuO/Cu lors de l'exposition des surfaces au  $\text{CO}_{(g)}$ .

Description : Les rangées énumèrent les surfaces Pd (première rangée), 2/5 MC Cu/Pd (deuxième), 3/5 MC Cu/Pd (troisième), 1 MC Cu/Pd (quatrième) et CuO/Cu (dernière rangée). Les colonnes représentent l'état des surfaces avant (droite) et après (gauche) l'exposition au  $\text{CO}_{(g)}$ .

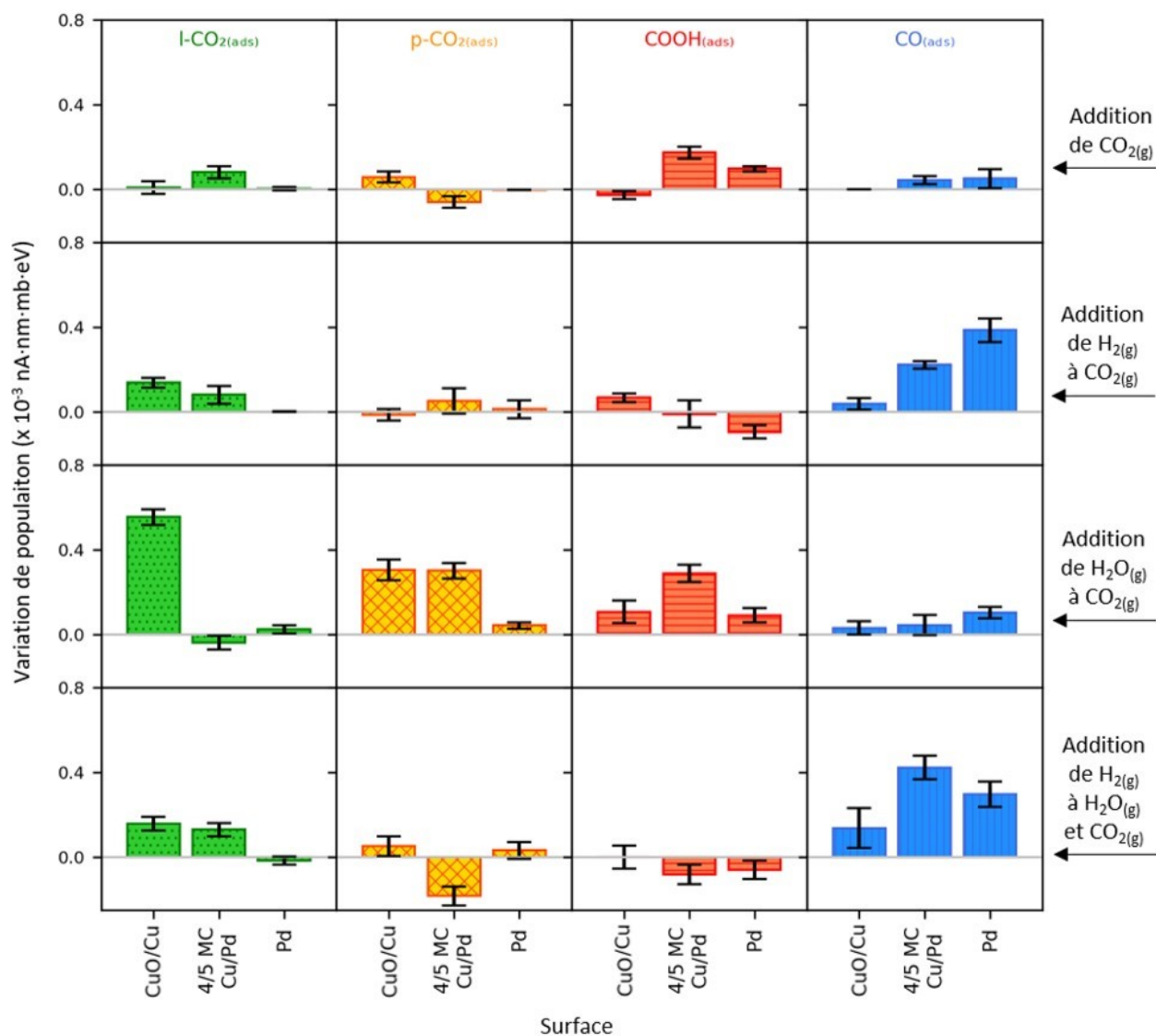


Figure 43 : Variation de population des espèces carbonées d'intérêt sur les surfaces Pd, 4/5 MC Cu/Pd et CuO/Cu lors de leur exposition à CO<sub>2(g)</sub>, H<sub>2(g)</sub> et/ou H<sub>2O(g)</sub>.

Description : Les surfaces Pd, 4/5 MC Cu/Pd et CuO/Cu figurent en abscisse des graphiques à barres. Les espèces l-CO<sub>2(ads)</sub> (gauche), p-CO<sub>2(ads)</sub> (centre gauche), COOH<sub>(ads)</sub> (centre droit) et CO<sub>(ads)</sub> (droite) figurent en colonne dans la figure. Les rangées représentent l'addition de CO<sub>2(g)</sub> à l'environnement chimique exempt de gaz (première rangée), de H<sub>2(g)</sub> (deuxième rangée) ou de H<sub>2O(g)</sub> (troisième rangée) à l'environnement chimique contenant initialement du CO<sub>2(g)</sub>, puis de H<sub>2(g)</sub> à l'environnement chimique contenant initialement du CO<sub>2(g)</sub> et H<sub>2O(g)</sub> (quatrième rangée).

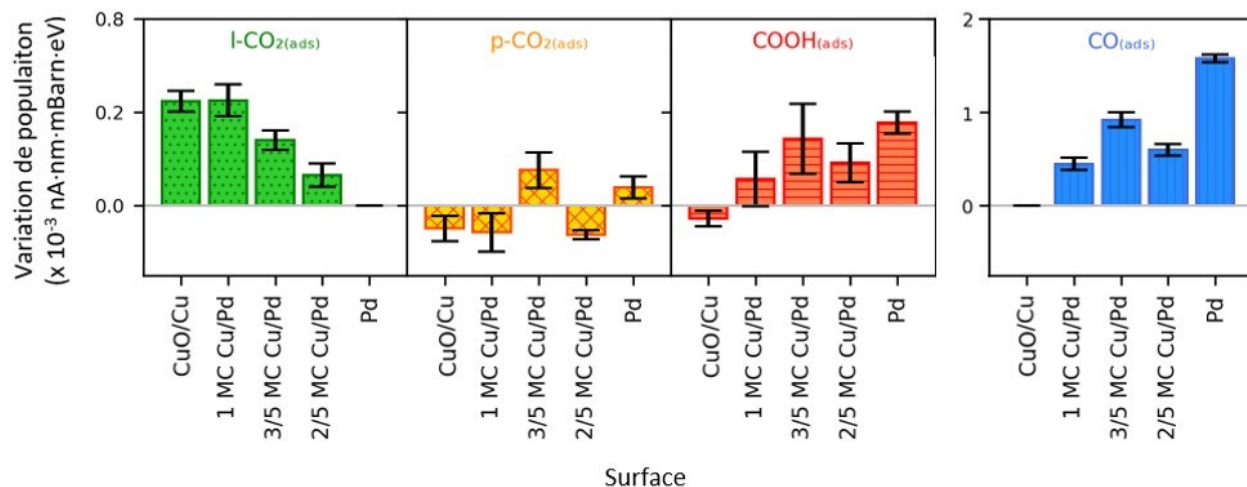


Figure 44 : Variation de population des espèces carbonées d'intérêt sur les surfaces Pd, 2/5 MC Cu/Pd, 3/5 MC Cu/Pd, 1 MC Cu/Pd et CuO/Cu lors de l'exposition à  $\text{CO}_{(\text{g})}$ .

Description : Les espèces  $\text{l-CO}_{2(\text{ads})}$ ,  $\text{p-CO}_{2(\text{ads})}$ ,  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  apparaissent dans des graphiques distincts de gauche à droite. Les surfaces Pd, 2/5 MC Cu/Pd, 3/5 MC Cu/Pd, 1 MC Cu/Pd et CuO/Cu figurent en abscisse des graphiques à barres.

#### 4.3.2.1. Adsorption du $\text{CO}_2$ sur les surfaces de CuO/Cu

L'augmentation de population la plus marquée sur la surface CuO/Cu dans la Figure 43 est celle des espèces  $\text{l-CO}_{2(\text{ads})}$  et  $\text{p-CO}_{2(\text{ads})}$ , ce qui révèle que le phénomène d'adsorption du  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  peut se produire efficacement sur cette surface. Cette augmentation est peu marquée lors de l'introduction de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ , mais elle est beaucoup plus intense lorsque  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  est ajouté dans l'environnement chimique contenant déjà du  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ . Cette observation indique que la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  participe probablement au processus d'adsorption du  $\text{CO}_2$  à la surface CuO/Cu, ce qui est en accord avec une étude comparative de l'adsorption du  $\text{CO}_2$  sur les surfaces de Cu et Ag réalisée par Yifan *et al.*<sup>119</sup> Les résultats présentés par ces derniers mettent en lumière la présence de liaisons H entre les molécules de  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$  et de  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  sur la surface de Cu, ce qui stabilise cette dernière molécule et favorise son adsorption. La variation des populations d'espèces  $\text{l-CO}_{2(\text{ads})}$  et  $\text{p-CO}_{2(\text{ads})}$  dans la Figure 43 montre que la physisorption est favorisée sur la surface CuO/Cu par rapport à la chimisorption. Cette observation concorde avec les résultats de Favaro *et al.*<sup>120</sup>, qui indiquent la

prédominance de la physisorption du CO<sub>2</sub> sur les surfaces de Cu oxydées, alors que les surfaces de Cu métalliques favorisent plutôt la chimisorption.

La différence d'interaction entre l'adsorbat et la surface suggère que les molécules de CO<sub>2</sub> s'adsorbent premièrement par physisorption et évoluent ensuite vers l'espèce chimisorbée avant d'être réduites sur les surfaces métalliques. La physisorption est le phénomène qui se produit lors de l'approche du CO<sub>2(g)</sub> de la surface. La stabilisation de la molécule physisorbée est limitée parce que ce type d'adsorption implique exclusivement des interactions de van der Waals de faible intensité. La chimisorption permet une stabilisation plus importante de la molécule adsorbée en raison de l'établissement d'interactions orbitales entre le carbone du CO<sub>2</sub> et la surface. Ce phénomène s'accompagne du changement de configuration de la molécule initialement linéaire de CO<sub>2</sub> pour former l'adsorbat de géométrie pliée p-CO<sub>2(ads)</sub>. Des arguments cinétiques et thermodynamiques suggèrent que la configuration chimisorbée du CO<sub>2</sub> est probablement celle qui peut réagir le plus facilement lors d'un processus de réduction. D'abord, l'analyse du diagramme de Walsh du CO<sub>2</sub> réalisée par Freund et Robert<sup>26</sup> indique que la diminution de l'ordre de liaison entre les atomes de C et de O par l'addition d'électrons lors de la réduction demande moins d'énergie sur la molécule dans sa configuration pliée, obtenue par chimisorption, que dans sa configuration linéaire, obtenue par physisorption. La molécule dans sa configuration chimisorbée présente également une interaction considérablement plus élevée avec les atomes de la surface que dans sa configuration physisorbée, ce qui peut potentiellement permettre une stabilisation plus efficace des états de transition formés par la molécule chimisorbée lors de la catalyse d'une réaction et augmenter la cinétique réactionnelle.

La Figure 43 montre une augmentation des populations des espèces COOH<sub>(ads)</sub> et CO<sub>(ads)</sub> sur la surface de CuO/Cu nettement moins marquée que sur les autres surfaces lors de l'addition de H<sub>2(g)</sub> ou de H<sub>2O(g)</sub>, mais tout de même non négligeable. Le mécanisme le plus probable menant à la réduction du CO<sub>2</sub> sur les surfaces métalliques est le transfert d'atomes de H à partir de l'environnement chimique de la surface vers l'adsorbat de p-CO<sub>2(ads)</sub>. La population d'espèce COOH<sub>(ads)</sub> augmente le plus lorsque H<sub>2O(g)</sub> est ajouté dans l'environnement chimique de la surface CuO/Cu, ce qui suggère que l'atome de H dont le transfert s'opère pour réduire l'ordre de liaison

du lien C=O du  $p\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  et former le groupement C-O-H provient d'une molécule adsorbée de  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ . Le transfert de l'atome de H d'une molécule de  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$  participant à une liaison H avec l'adsorbat  $p\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  est probable comme cet atome interagit déjà avec un des atomes de O terminaux du  $p\text{-CO}_{2(\text{ads})}$ . Il n'est également possible que la surface intervienne dans ce processus et que le transfert de l'atome de H vers la molécule de  $\text{CO}_2$  se fasse depuis celle-ci après la dissociation de la molécule de  $\text{H}_2\text{O}$ . La modélisation de l'interaction de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$  sur une surface de Cu(111) non oxydée par Gokhale *et al.*<sup>122</sup> indique que ces deux chemins réactionnels nécessitent une énergie d'activation similaire, soit de 163 kJ/mol pour le transfert direct de l'atome de H depuis  $\text{H}_2\text{O}$  et 131 kJ/mol pour le transfert du H par la surface après la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  sur celle-ci. La similarité de ces valeurs, qui varient probablement de quelques dizaines de kJ/mol sur la surface oxydée du Cu polycristallin étudiée par SPX dans ce travail par rapport à la surface de Cu(111) modélisée par Gokhale *et al.*<sup>122</sup>, ne permettent pas de confirmer quel mécanisme prédomine sur les surfaces étudiées par SPX.

La Figure 43 indique également que, contrairement à l'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  dont la formation nécessite seulement la présence de  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  et  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ , la formation l'espèce  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se produit lorsque  $\text{H}_{2(\text{g})}$  est ajouté à l'environnement chimique de la surface CuO/Cu contenant déjà ces deux gaz. Le mécanisme réactionnel proposé dans ce travail pour la formation du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  est le transfert d'un second atome de H à l'adsorbat  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ . L'espèce qui cède cet atome est nécessairement générée sur la surface de manière directe ou indirecte par la présence de  $\text{H}_{2(\text{g})}$ , mais son identité demeure incertaine. Une étude par substitution isotopique serait utile pour confirmer la réaction de formation de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  et élucider la nature des adsorbats qui y participent. Les espèces potentiellement oxydées par la réduction du  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  vers  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  à cette étape sont les fragments  $\text{OH}^{\cdot}_{(\text{ads})}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$  adsorbés sur la surface ou encore, directement la molécule de  $\text{H}_2$ .

L'adsorption du  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  en molécules physisorbées  $l\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  et chimisorbées  $p\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  est beaucoup plus marquée que la formation des espèces adsorbées  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sur la surface de CuO/Cu. Ce contraste indique que la fonction catalytique du Cu pour la réduction du  $\text{CO}_2$  est davantage reliée aux premières étapes d'adsorption de la molécule qu'à sa conversion vers les molécules réduites. Cette fonction catalytique d'adsorption est favorisée par la présence de molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.3.2.2. Réduction du CO<sub>2</sub> sur les surfaces de Pd

Les changements les plus marqués sur la surface de Pd dans la Figure 43 sont l'augmentation de la population de CO<sub>(ads)</sub> et les variations de populations de COOH<sub>(ads)</sub>. Le COOH<sub>(ads)</sub> apparaît en faible quantité lorsque la surface est exposée au CO<sub>2(g)</sub>. Comme pour la surface de Cu, le mécanisme de réduction du CO<sub>2</sub> procède probablement sur le Pd par transfert d'un atome de H. Lorsque la surface est exposée au CO<sub>2(g)</sub> seulement, les atomes de H permettant ce mécanisme ne peuvent provenir que des espèces déjà présentes sur la surface. Après le processus de nettoyage qui précède l'exposition de la surface aux gaz, il est probable que le groupement OH<sup>-</sup><sub>(ads)</sub> représente la source de H la plus importante. Cette espèce semble avoir un caractère peu réducteur parce que la quantité d'espèces réduites sur la surface demeure faible lors de l'exposition au CO<sub>2(g)</sub> seulement. Davantage de COOH<sub>(ads)</sub> et de CO<sub>(ads)</sub> sont observés lorsque les molécules de H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> sont ajoutées dans l'environnement chimique de la surface de Pd. Ces molécules peuvent s'adsorber à la surface du Pd et représentent une source de H supplémentaire, qui semble présenter un caractère plus réducteur que les adsorbats de OH<sup>-</sup><sub>(ads)</sub>. Une augmentation majeure de la quantité de CO<sub>(ads)</sub> présent sur la surface est observée lorsque le H<sub>2(g)</sub> est introduit dans son environnement chimique, indiquant que cette molécule est une espèce beaucoup plus réductrice que les adsorbats de OH<sup>-</sup><sub>(ads)</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>(ads)</sub>. Une diminution de la quantité de COOH<sub>(ads)</sub> est également observée lors de l'introduction de H<sub>2(g)</sub>. La consommation de COOH<sub>(ads)</sub> menant à la formation de CO<sub>(ads)</sub> est observée seulement lors de l'ajout de H<sub>2(g)</sub>, apportant une preuve supplémentaire que cette molécule est plus réductrice que les adsorbats de OH<sup>-</sup><sub>(ads)</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>(ads)</sub>.

Aux pressions de 50 mTorr de H<sub>2(g)</sub> utilisées dans le spectromètre, une faible quantité d'hydrogène atomique se retrouve absorbée au sein du métal constituant la surface de Pd. Le ratio H : Pd est en dessous de 0,02 dans ces conditions<sup>123</sup>. Malgré la diffusion rapide des atomes de H dans le Pd<sup>124</sup>, il est peu probable que les atomes absorbés au sein du catalyseur soient la source de H principale permettant la réduction du CO<sub>2</sub> parce que les atomes de H adsorbés en surface sont de manière générale plus nombreux et présentent une mobilité significative. Duncan et Lasia<sup>88</sup> ont montré que le phénomène d'adsorption est favorisé sur une surface de Pd lors de la réduction électrochimique de H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> en milieu acide à des potentiels moins négatifs que les phénomènes d'absorption. Cette

expérience dévoile qu'en présence d'une faible quantité de H, l'équilibre thermodynamique favorise l'adsorption sur la surface davantage que l'absorption au sein du matériau de Pd. Cet équilibre suggère que le processus d'adsorption du H sur la surface de Pd après la dissociation catalytique de  $H_{2(g)}$  est plus efficace que le processus d'absorption à une pression aussi faible que 50 mTorr. Les atomes  $H_{(ads)}$  qui résultent de l'adsorption ont une mobilité considérable sur les surfaces métalliques. Peu d'exemples de quantification de la diffusion de ces espèces directement sur la surface du Pd figurent dans la littérature parce que ce phénomène est expérimentalement difficilement dissociable des phénomènes d'absorption et de diffusion dans le métal. Malgré cette difficulté expérimentale, il est possible d'évaluer que la diffusion des atomes  $H_{(ads)}$  est relativement rapide sur la surface de Pd par l'exemple du phénomène de débordement<sup>90</sup>. Ce phénomène, qui correspond à la dissociation de  $H_{2(g)}$  sur une surface catalytique telle que Pd suivie de la diffusion des atomes dissociés  $H_{(ads)}$  sur une surface voisine n'ayant pas la capacité de dissocier le  $H_{2(g)}$ , montre que la mobilité des  $H_{(ads)}$  sur les surfaces métalliques est considérable.

La production des espèces  $CO_{(ads)}$  et  $COOH_{(ads)}$  sur la surface de Pd à partir du  $CO_{2(g)}$  gazeux présent dans l'environnement chimique de cette surface implique nécessairement une étape d'adsorption du  $CO_2$ . Cette étape d'adsorption semble défavorable parce qu'une quantité quasi nulle de l- $CO_{(ads)}$  et p- $CO_{(ads)}$  est observée sur cette surface exposée au  $CO_{2(g)}$  seulement dans la Figure 41. L'adsorption du  $CO_2$  semble également être défavorisée sur les surfaces de Pd dans les systèmes électrochimiques en solution aqueuse selon les conclusions de Czerwinski<sup>125</sup> et Grden *et al.*<sup>126</sup> Il est possible de déduire que le caractère défavorable l'adsorption du  $CO_2$  à l'interface gaz-solide provient de limitations thermodynamiques parce que la cinétique de la réaction totale de réduction du  $CO_{2(g)}$ , et donc l'étape d'adsorption, est rapide lors de l'ajout de  $H_{2(g)}$  à l'environnement chimique contenant déjà le  $CO_{2(g)}$ . L'équilibre d'adsorption de  $CO_{2(g)}$  défavorisé sur la surface de Pd contraste avec l'équilibre de sorption favorisé sur la surface de Cu. Cette observation expérimentale est partagée par Freund et Roberts<sup>26</sup> qui ont colligé plusieurs articles sur le sujet. L'énergie de la molécule gazeuse de  $CO_{2(g)}$  étant la même lors de l'exposition de la surface de Pd et de Cu, la différence d'équilibre d'adsorption de cette molécule sur les deux surfaces révèle que les adsorbats l- $CO_{2(ads)}$  et p- $CO_{2(ads)}$  sont plus stables sur la surface de Cu que sur la surface de Pd. Cette différence de stabilité contraste également avec la capacité de ces

surfaces à catalyser la réduction de ces molécules. La surface de Pd est très efficace pour catalyser la réduction parce qu'il est possible d'y former une quantité importante de produits  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  malgré le fait que l'équilibre d'adsorption sur cette surface ne permette pas à un grand nombre de molécules de  $\text{CO}_2$  d'être présentes à la surface. De manière contraire, la surface de Cu est peu efficace à catalyser la réduction parce que peu de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sont produits malgré la prévalence d'une large quantité de  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  sur cette surface.

La différence d'efficacité des fonctions d'adsorption du  $\text{CO}_2$  et de la fonction de réduction vers  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sur la surface de Pd font de la réduction la fonction première de ce métal. L'efficacité de ce processus de réduction dépend de la nature des espèces réductrices à la surface du Pd, qui augmente de  $\text{OH}^-_{(\text{ads})}$  à  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$  à  $\text{H}_{(\text{ads})}$ . La présence de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  est la condition expérimentale favorisant le plus la production d'espèces carbonées réduites.

#### 4.3.2.3. Adsorption et réduction du $\text{CO}_2$ sur les surfaces bimétalliques Cu/Pd

L'évolution des espèces carbonées d'intérêt sur la surface 4/5 MC Cu/Pd illustrée dans la Figure 43 met en évidence un comportement catalytique intermédiaire entre celui des surfaces CuO/Cu et Pd. Comme pour la surface de CuO/Cu, l'adsorption du  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  est observée par l'apparition des espèces adsorbées de  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  sur la surface 4/5 MC Cu/Pd. Le ratio des espèces adsorbées est largement déplacé vers l'espèce chimisorbée p- $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  sur cette surface, ce qui diffère de la surface CuO/Cu sur laquelle l'espèce physisorbée l- $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  prévaut. Cette différence indique possiblement que la stabilisation qui se produit lors du processus de chimisorption de la molécule initialement physisorbée l- $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  pour former la molécule chimisorbée p- $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  est plus grande sur la surface 4/5 MC Cu/Pd que sur la surface CuO/Cu. Cette différence peut résulter de l'effet de la combinaison du Cu et du Pd à la surface bimétallique ou de la différence d'état d'oxydation entre le Cu métallique de la surface 4/5 MC Cu/Pd et le Cu oxydé de la surface CuO/Cu. La littérature supporte ces deux possibilités. Favaro *et al.*<sup>120</sup> ont démontré la stabilisation diminuée de l'espèce chimisorbée par rapport à l'espèce physisorbée sur les surfaces de Cu en présence d'oxyde. L'effet électronique de Pd sur les atomes de Cu de la surface bimétallique, rationalisée dans la section 1.3 par la théorie du centre de la bande d, indique également une augmentation de la stabilisation des espèces chimisorbées. Indépendamment de la source de la stabilisation de



l'espèce chimisorbée  $p\text{-CO}_{2(\text{ads})}$ , l'augmentation de sa présence par rapport à l'espèce physisorbée  $l\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  favorise le processus de réduction parce que seule l'espèce chimisorbée est stabilisée sur la surface de manière à permettre l'évolution catalysée vers les espèces  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ .

Comme sur la surface CuO/Cu, l'augmentation de la population d'espèces adsorbées  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  se produit majoritairement sur la surface 4/5 MC Cu/Pd lorsque  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  est ajouté à l'environnement chimique, indiquant que cette molécule a un rôle important pour l'adsorption du  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ . L'intensité de l'augmentation de la population de l'espèce chimisorbée  $p\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  alors que  $\text{H}_2\text{O}$  est ajouté est comparable sur ces deux surfaces, mais cette augmentation se reflète en une production significative d'espèces  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  seulement dans le cas de la surface bimétallique. En considérant l'augmentation de l'espèce chimisorbée  $p\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  non réduite et de son produit de réduction  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ , il est possible de déduire que l'addition de  $\text{H}_2\text{O}$  à l'environnement chimique des surfaces promeut davantage le processus de chimisorption sur la surface 4/5 MC Cu/Pd que sur la surface CuO/Cu malgré la similarité de l'évolution nette de la population de  $p\text{-CO}_{2(\text{ads})}$ .

En observant la variation de la population de l'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  sur les différentes surfaces dans la Figure 43, il est possible d'observer une augmentation importante sur la surface 4/5 MC Cu/Pd lors de l'ajout du  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  et de  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$  qui ne se produit pas sur les surfaces CuO/Cu et Pd. Cette augmentation unique à la surface 4/5 MC Cu/Pd crée une distribution de type volcan dans les graphiques de la variation de population de l'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et expose clairement le comportement non intermédiaire la surface bimétallique par rapport aux surfaces composées de métaux purs. Comme les conditions de réaction sont les mêmes pour toutes les surfaces, le comportement non linéaire est nécessairement relié à une différence de capacité catalytique entre les surfaces. Cette différence peut être due à leur capacité à favoriser thermodynamiquement ou cinétiquement la réaction de formation de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  entre le  $p\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  et le  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$  ou à leur capacité à adsorber les molécules gazeuses de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  pour fournir les réactifs adsorbés.

Dans le cas de la surface de CuO/Cu, la faible capacité de la surface à produire l'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  peut être attribuée à la réaction elle-même parce qu'elle ne semble pas être limitée par la capacité de la surface à adsorber les réactifs. La Figure 41 montre que l'espèce  $p\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  est largement présente sur la surface CuO/Cu lors de l'exposition au  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  et à  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ . Bien que la molécule de

H<sub>2</sub>O ne puisse pas être directement observée comme le p-CO<sub>2(ads)</sub>, l'adsorption de ce dernier adsorbat dépend largement de la participation de l'adsorbat H<sub>2</sub>O<sub>(ads)</sub> sur la surface CuO/Cu, tel que discuté dans la section 4.3.2.1. L'augmentation de l'adsorbat p-CO<sub>2(ads)</sub> sur cette surface lors de l'exposition au CO<sub>2(g)</sub> et à H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> implique donc la présence de l'adsorbat H<sub>2</sub>O<sub>(ads)</sub> ou d'un produit de dégradation issu de l'adsorption dissociative. La présence de H<sub>2</sub>O<sub>(ads)</sub> a été confirmée spectroscopiquement par Andersson *et al.*<sup>127</sup> sur le Cu dans l'intervalle de pressions partielles utilisées pour l'exposition au H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>. Les travaux de Hodgson et Hak<sup>128</sup> relèvent que l'adsorption dissociative de H<sub>2</sub>O est possible sur les surfaces de Cu et Pd, mais il est difficile de déterminer si elle se produit dans les conditions adoptées dans le cadre de l'étude spectroscopique de la surface bimétallique.

Dans le cas de la surface de Pd, la faible production de COOH<sub>(ads)</sub> en présence de CO<sub>2(g)</sub> et de H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> est attribuable à la faible quantité de réactifs adsorbés sur la surface et à la faible capacité de la surface à catalyser la réaction. Bien que la présence de H<sub>2</sub>O n'ait pas été vérifiée spectroscopiquement, la littérature s'accorde pour attribuer une énergie d'adsorption favorable sur le Pd, ce qui laisse prévoir que certaines molécules de H<sub>2</sub>O<sub>(ads)</sub> sont probablement présentes sur la surface<sup>128,129</sup>. Les résultats explorés dans la section 4.3.2.2 mettent par contre en évidence la très faible quantité d'adsorbat CO<sub>2(ads)</sub> sur la surface de Pd résultant de l'équilibre défavorable d'adsorption du CO<sub>2(g)</sub>. La réduction du CO<sub>2(ads)</sub> lors de l'exposition de Pd à CO<sub>2(g)</sub> et H<sub>2(g)</sub> démontre que la faible quantité de CO<sub>2(ads)</sub> à sa surface n'est pas un obstacle à la réaction de réduction, mais il semble que dans le cas de l'exposition à H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>, la réaction entre le CO<sub>2(ads)</sub> et le H<sub>2</sub>O<sub>(ads)</sub> n'est pas assez favorable pour déplacer l'équilibre vers les produits.

L'observation de l'évolution de la population de CO<sub>(ads)</sub> dans la Figure 43 permet d'observer que le phénomène de réduction du CO<sub>2(ads)</sub> vers cette espèce sur la surface 4/5 MC Cu/Pd est plus semblable à celui qui prend place sur la surface de Pd que sur le CuO/Cu. Comme pour la surface de Pd, l'exposition de la surface de 4/5 MC Cu/Pd au CO<sub>2(g)</sub> et au H<sub>2(g)</sub> engendre une production importante de CO<sub>(ads)</sub>. Lorsque seulement ces deux gaz sont présents dans l'environnement chimique, cette production est plus faible sur la surface bimétallique que sur la surface de Pd. Cette différence peut résulter d'une capacité réduite de la surface 4/5 MC Cu/Pd à fournir le réactif H<sub>(ads)</sub>

ou d'une efficacité réduite à opérer le transfert d'un atome de H à partir de  $H_{(ads)}$  vers  $CO_{2(ads)}$  et  $COOH_{(ads)}$  pour former  $CO_{(ads)}$ .

Il n'est pas possible de confirmer lequel de ces facteurs est prédominant, mais il est probable que la disponibilité d'atomes  $H_{(ads)}$  est réduite sur la surface bimétallique parce qu'elle présente moins d'atomes de Pd agissant comme site de dissociation et d'adsorption pour les molécules de  $H_{2(g)}$ . Lorsque  $H_2O_{(g)}$  est présent dans l'environnement chimique des surfaces avec  $CO_{2(g)}$  et  $H_{2(g)}$ , la production de  $CO_{(ads)}$  augmente sur la surface 4/5 MC Cu/Pd pour égaler la quantité de  $CO_{(ads)}$  produite sur la surface de Pd en présence de  $CO_{2(g)}$  et  $H_{2(g)}$  seulement. Cette quantité de  $CO_{(ads)}$  produite par le Pd en présence de  $CO_{2(g)}$  et  $H_{2(g)}$  demeure cependant peu influencée par la présence de  $H_2O_{(ads)}$ . Cette différence démontre que la molécule de  $H_2O$  joue un rôle déterminant dans les processus de réduction sur la surface bimétallique. Ce rôle peut être de faciliter l'adsorption du  $CO_2$  comme sur la surface CuO/Cu ou d'agir comme source d'atomes de H.

La dynamique des réactions et l'identité des gaz qui favorisent la réduction du  $CO_{2(ads)}$  en  $CO_{(ads)}$  sur la surface 4/5 MC Cu/Pd permet de discuter de l'effet de la bimétallicité de la surface sur cette réaction. La conversion du  $CO_{2(ads)}$  et du  $COOH_{(ads)}$  en  $CO_{(ads)}$  est efficace sur cette surface lorsqu'elle est exposée à  $H_{2(g)}$ , ce qui est similaire à la fonction de réduction du  $CO_2$  observée sur le Pd dans la section 4.3.2.2. L'influence de la présence du  $H_2O_{(g)}$  dans l'environnement chimique de la surface 4/5 MC Cu/Pd sur l'adsorption du  $CO_{2(g)}$  est davantage similaire au comportement de la surface CuO/Cu décrit dans la section 4.3.2.1. La démonstration par la surface bimétallique des deux fonctions d'adsorption et de réduction du  $CO_2$  montre que la combinaison des métaux à cette surface résulte en la combinaison de leur capacité catalytique. L'amplitude comparable de la production de  $CO_{(ads)}$  sur la surface bimétallique et la surface de Pd exposées au  $CO_{2(g)}$ , à  $H_{2(g)}$  et à  $H_2O_{(g)}$ , puis l'amplitude comparable de l'adsorption de  $p-CO_{2(ads)}$  lors de l'exposition de la surface bimétallique et de la surface de CuO/Cu au  $CO_{2(g)}$  et à  $H_2O_{(g)}$  montre que l'efficacité des fonctions combinées sur la surface bimétallique ne semble pas être diminuée par rapport à l'efficacité des fonctions distinctes sur les métaux purs. Cette conclusion est significative parce qu'elle met en lumière l'addition des fonctions catalytiques de deux métaux lors de leur combinaison plutôt que l'obtention d'une fonction catalytique exclusivement intermédiaire.

En comparant la distribution et l'évolution de l'ensemble des espèces carbonées d'intérêt sur la surface 4/5 MC Cu/Pd, il est possible d'observer que l'affinité de cette surface envers l'adsorption de molécules oxydées ou réduites est intermédiaire entre l'affinité des surfaces CuO/Cu et Pd. L'intensité des espèces les plus oxydées du système dans la Figure 41, soit les deux espèces de  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  adsorbé, montre qu'elles présentent une grande affinité pour la surface de CuO/Cu et une faible affinité pour la surface de Pd. Le contraire peut être observé pour l'espèce la plus réduite étudiée, soit le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , qui a une large affinité pour la surface de Pd et s'adsorbe peu sur la surface de CuO/Cu. L'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ , qui montre un degré d'oxydation intermédiaire, s'adsorbe généralement sur les métaux purs avec une intensité intermédiaire à celle observée pour les espèces oxydées de  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  et l'espèce réduite  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . Ces observations permettent d'affirmer que la surface de CuO/Cu favorise donc largement l'adsorption des espèces les plus oxydées du système d'intérêt alors que le Pd favorise au contraire l'adsorption des espèces les plus réduites. La tendance sur la surface bimétallique est intermédiaire entre les deux surfaces de métaux purs. D'après l'analyse des signaux SPX associés aux différentes espèces, il semble que la surface favorise l'adsorption de l'espèce d'oxydation intermédiaire  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  davantage que l'adsorption des espèces oxydées de  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  dans toutes les conditions, puis davantage que l'adsorption de l'espèce réduite  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sauf lors de l'utilisation de conditions fortement réductrices. À la lumière de ces observations, il semble que l'affinité respective pour les espèces réduites et les espèces oxydées des surfaces Pd et CuO/Cu soit modulée lors de la combinaison des métaux de Pd et de Cu sur une même surface pour résulter en une affinité augmentée pour l'espèce d'état d'oxydation intermédiaire et une affinité réduite pour les espèces largement réduites ou oxydées. Cette conclusion est significative parce qu'elle montre que la combinaison des métaux peut mener à la modulation de leur affinité pour l'adsorption de différentes espèces.

Une relation de type volcan relie généralement l'augmentation des propriétés catalytiques de deux métaux par leur combinaison sur une surface à la modulation de leur affinité pour différents adsorbats. Ce type de relation s'applique en partie à la surface 4/5 MC Cu/Pd, sur laquelle la modulation de l'affinité pour les différents adsorbats semble mener à l'augmentation des propriétés catalytiques du Cu et du Pd. Cette augmentation se traduit par une quantité totale de  $\text{CO}_2$  réduit en  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  supérieure sur la surface bimétallique par rapport au Cu et au Pd dans les

conditions les plus réductrices. Elle se traduit également par l'addition des propriétés d'adsorption et de réduction du CO<sub>2</sub> associées respectivement au Cu et au Pd. L'association de ces propriétés assure l'adsorption en quantité considérable de toutes les espèces d'intérêt sur la surface bifonctionnelle dans les conditions optimales à la réduction du CO<sub>2</sub>. Ces espèces montrent d'ailleurs une quantité importante d'espèces réduites. Ces deux paramètres font de la surface 4/5 MC Cu/Pd une surface théoriquement bien adaptée à la réduction du CO<sub>2</sub> vers le CO.

#### 4.3.2.4. Adsorption et oxydation du CO sur les surfaces bimétalliques Cu/Pd

L'évolution des espèces lors l'exposition des surfaces CuO/Cu, 2/5, 3/5, 1 MC Cu/Pd et Pd au CO<sub>(g)</sub> illustrée dans la Figure 44 permet de tirer des conclusions à propos des réactions d'oxydation possibles à ces surfaces. Le phénomène le plus intense qui s'y produit est l'augmentation de la population de CO<sub>(ads)</sub>, qui dévoile une forte adsorption du CO<sub>(g)</sub>. Malgré quelques variations, cette adsorption montre une tendance générale à la hausse avec la diminution du recouvrement des surfaces par le Cu. Il est probable que les atomes de Cu participent peu à l'adsorption du CO<sub>(ads)</sub> sur les surfaces bimétalliques comme sur la surface de CuO/Cu, dont la surface demeure exempte de quantité significative de CO<sub>(ads)</sub> indépendamment de la composition gazeuse de son environnement chimique. De manière contraire, les atomes de Pd participent probablement largement à l'adsorption du CO<sub>(ads)</sub>, avec la surface de Pd favorisant davantage le processus d'adsorption de cette molécule que l'ensemble des autres surfaces. Ces différences de comportement entre le Cu et le Pd vis-à-vis de l'adsorption du CO<sub>(g)</sub> concordent avec la stabilisation énergétique associée à ce processus, qui est beaucoup plus favorable sur le Pd, avec une large stabilisation d'environ 150 kJ/mol<sup>22,130</sup>, que sur le Cu, sur lequel la stabilisation d'environ 50 kJ/mol est beaucoup plus modeste<sup>22,131</sup>.

L'augmentation des populations de COOH<sub>(ads)</sub> sur les différentes surfaces exposées au CO<sub>(g)</sub> dans la Figure 44 suit, comme pour la population de CO<sub>(ads)</sub>, une tendance générale à la hausse lorsque la diminution du contenu en Cu des surfaces. La similitude remarquable entre les profils d'évolution des populations entre le COOH<sub>(ads)</sub> et de CO<sub>(ads)</sub> sur toutes les surfaces indique que ces deux espèces sont reliées. Il est possible qu'un équilibre réactionnel s'établisse entre ces deux espèces de manière à fixer approximativement leur ratio sur les différentes surfaces. Cet équilibre

résulterait de la conversion, par un processus d'oxydation conduisant au  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ , d'une faible proportion des adsorbats de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  dont la population augmente lors de l'exposition en  $\text{CO}_{(\text{g})}$ . La réaction n'est pas connue de manière précise, mais une attaque de l'atome de C du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  par  $\text{OH}^-_{(\text{ads})}$ <sup>122</sup> ou  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$  est probable. Il est difficile de déterminer si le Cu ou le Pd sont exclusivement engagés dans la catalyse de ce processus parce que la magnitude des barres d'erreur sur les données de variation de l'espèce  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  ne permet pas de conclure avec certitude si la diminution de la couverture de Cu sur les surfaces déplace l'équilibre  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ - $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ . Il serait néanmoins étonnant que cet équilibre demeure complètement inchangé par la variation de nature de la surface parce que les précédentes analyses de la section 4.3.2 ont dévoilé que l'adsorption et la conversion des molécules sur les surfaces catalytiques sont très sensibles à la structure et composition de ces dernières.

Il est probable que l'évolution observée de la population de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  observée lors de l'exposition des surfaces au  $\text{CO}_{(\text{g})}$  dans la Figure 42 soit en partie gouvernée par un artefact de la variation intense du pic voisin de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . Comme cette dernière espèce est largement plus intense que le  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et que leurs pics respectifs sont suffisamment rapprochés sur l'échelle des énergies de liaison pour partager un domaine d'aire de surface, il est probable que l'augmentation du pic de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  mène à une surévaluation de l'aire du pic de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  lors de la décomposition spectrale. Cette surévaluation crée un artefact dans l'analyse des données qui tend à calquer le profil d'évolution du pic de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en fonction des différentes surfaces sur le profil d'évolution de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ . Bien que ce phénomène ne puisse pas être négligé, son importance demeure limitée parce que l'épaulement formé sur le pic associé au  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en raison de la présence du pic associé au  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  dans la Figure 42 n'est pas totalement recouvert par le pic associé au  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  et présente une forme distincte de la forme de ce dernier. La singularité de cet épaulement par rapport au profil gaussien ou lorentzien des pics permet de contenir la confusion entre les signaux associés au  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et au  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  à un niveau acceptable sans toutefois la prévenir complètement.

Les populations des espèces adsorbées de  $\text{CO}_2_{(\text{ads})}$  varient différemment sur les différentes surfaces lors de l'exposition au  $\text{CO}_{(\text{g})}$  que les populations des espèces de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . La Figure 44 illustre que la variation de l'espèce chimisorbée  $\text{p-CO}_2_{(\text{ads})}$  est très faible sur les différentes surfaces

et présente une magnitude similaire à son incertitude. Cette similarité entre l'ordre de grandeur des données et de leur incertitude résulte de la faiblesse du signal associé au  $p\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  sur les différentes surfaces, dont l'intensité dépasse de peu l'amplitude du bruit associé au signal expérimental dans la Figure 42. Pour l'espèce physisorbée  $l\text{-CO}_{2(\text{ads})}$ , la variation des données de la Figure 44 dépasse significativement l'incertitude qui lui est associée sur les surfaces contenant du Cu. Cette variation montre une hausse des populations de  $l\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  lors de l'addition du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sur les surfaces bimétalliques, qui s'intensifie lorsque le recouvrement de Cu augmente.

L'augmentation non négligeable de la population de  $l\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  sur les surfaces exposées exclusivement à  $\text{CO}_{(\text{g})}$  implique que la production de cet adsorbat découle de la réaction d'oxydation du  $\text{CO}_{(\text{g})}$ . Cette réaction puise nécessairement dans le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  adsorbé sur les atomes de Pd de la surface comme réactifs parce que peu de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  est adsorbé sur le Cu. L'oxydation du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se produit par sa réaction avec une espèce oxygénée, qui semble en revanche être reliée étroitement au Cu comme la production de  $l\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  dépend du recouvrement de ce métal sur la surface catalytique. Il est probable que la contribution du Cu soit l'apport de l'atome de O par un groupement  $\text{OH}^{\text{-(ads)}}$ , ou par la molécule  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ , qui peuvent tous deux résulter du processus de nettoyage de la surface. Nørskov *et al.* ont calculé que le groupement  $\text{OH}^-$  s'adsorbe en effet beaucoup plus facilement sur le Cu que sur le Pd, avec une différence de  $50 \text{ kJ/mol}^{62}$ . La molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  serait également légèrement plus stable sur le Cu que sur le Pd, avec une différence d'environ  $5 \text{ à } 20 \text{ kJ/mol}^{128,129,132}$ . Ces différences de stabilité pourraient expliquer pourquoi ces espèces potentiellement oxydantes se retrouveraient adsorbées sur le Cu davantage que sur le Pd après le processus de nettoyage. Le groupement  $\text{OH}^-$  est potentiellement un oxydant plus efficace que  $\text{H}_2\text{O}$  parce que la réaction avec  $\text{OH}^-$  nécessite moins de transfert d'atomes de H. Sur le Cu, l'énergie d'activation pour la combinaison de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  et de  $\text{OH}^{\text{-(ads)}}$  pour former  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et l'énergie d'activation de la déprotonation de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  sont toutes deux d'environ  $60 \text{ à } 70 \text{ kJ/mol}^{122}$ .

La réaction entre le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  adsorbé sur le Pd et le  $\text{OH}^{\text{-(ads)}}$  adsorbé sur le Cu pour former le  $l\text{-CO}_{2(\text{ads})}$  est un exemple éloquent de comportement bifonctionnel, où les fonctions catalytiques des deux métaux composant la surface bimétallique collaborent pour permettre une réaction chimique.

### 4.3.3. Influence rétroactive des adsorbats sur les surfaces catalytiques

L'exposition des catalyseurs aux différents gaz cause une modification de leur surface visible dans les spectres issus des électrons occupant les orbitales Pd 3d et Cu 3p. Les changements de signal issu des électrons occupant ces deux orbitales semblent être associés à l'apparition des espèces  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sur les surfaces catalytiques. La Figure 45 et la Figure 46 illustrent des exemples de changement du signal provenant des atomes métalliques des surfaces Pd et 4/5 MC Cu/Pd en fonction du recouvrement des espèces carbonées.

La Figure 45 montre que le signal issu des électrons occupant l'orbitale Pd  $3d_{5/2}$  varie significativement lors de la présence de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sur la surface du catalyseur. Lors de l'apparition de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ , ce pic est déplacé vers les énergies de liaison plus élevées, s'élargit et perd en intensité maximale. Ces variations du signal s'intensifient légèrement lorsque  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  apparaît sur la surface. L'ensemble des changements observés correspondent à la décroissance du pic de Pd à 335,0 eV et à la croissance d'un pic situé à une énergie de liaison plus élevée. Ce pic correspond aux atomes de Pd de surface servant de site d'adsorption à un adsorbat électro attractif, qui émettent un signal déplacé sur l'échelle d'énergie d'adsorption par rapport au signal habituellement associé au Pd en raison du déficit de densité électronique résultant de l'adsorption. Ce phénomène est bien documenté pour l'adsorption de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , qui provoque une élévation de l'énergie de liaison de l'orbitale Pd 3d entre 0,5 eV et 1,1 eV<sup>105,106</sup>. La littérature offre peu d'information à propos de l'effet de l'adsorption du  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  sur le Pd, mais l'observation d'un effet similaire sur le signal associé à l'orbitale Pd 3d lors de l'adsorption de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  indique que le  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  représente probablement une espèce électro attractive tout comme le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ .

Le déplacement du signal issu des électrons occupant l'orbitale Pd 3d est moins marqué à la surface 4/5 MC Cu/Pd, observée dans la Figure 46, qu'à la surface de Pd malgré la création sur la surface bimétallique de davantage de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . Cette différence résulte probablement de l'exposition réduite des atomes de Pd aux adsorbats électro attractifs en raison de la présence de la monocouche partielle de Cu recouvrant le substrat de Pd. Le signal issu des électrons occupant



l'orbitale Cu 3p montre également un déplacement vers les énergies de liaison élevées lorsque le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  apparaît sur la surface bimétallique, mais aucun changement de signal provenant du Cu n'est observé lors de l'apparition de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$ .

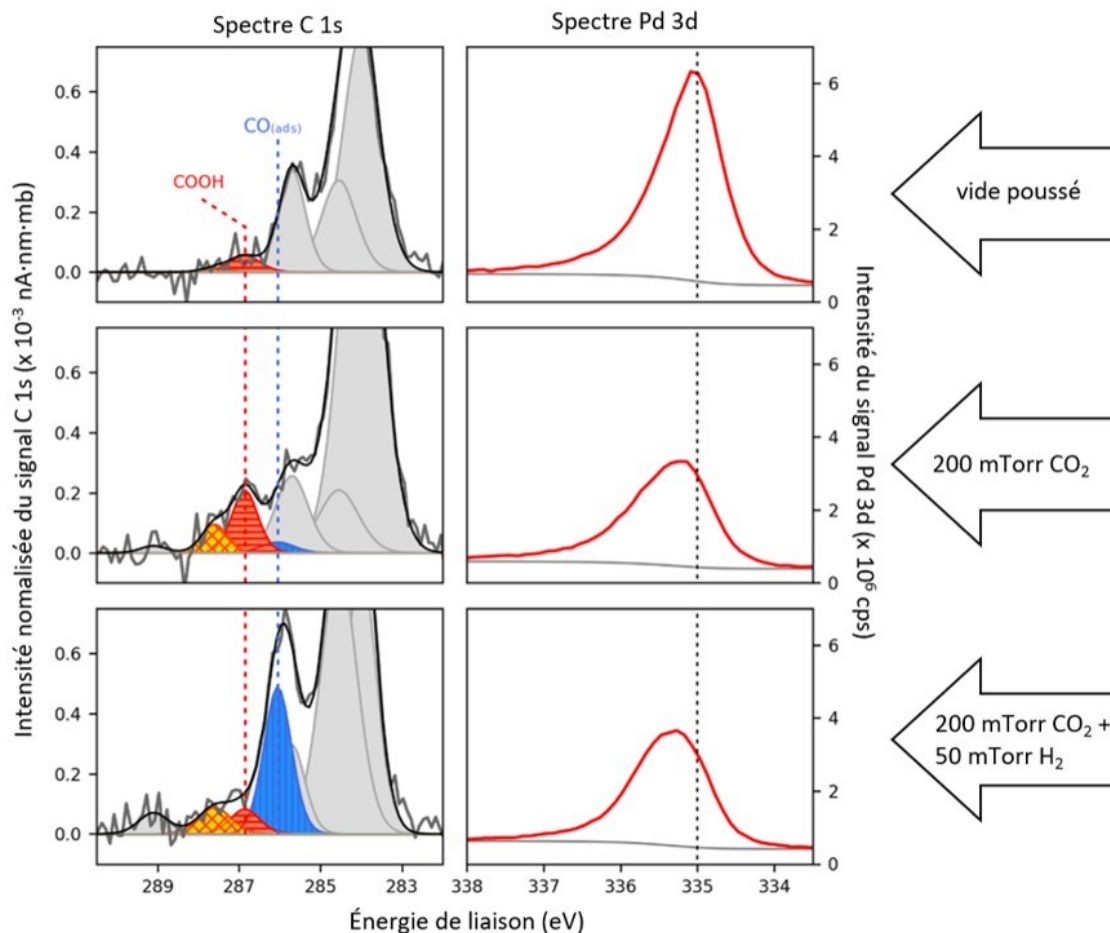


Figure 45 : Modification du signal issu des électrons occupant l'orbitale Pd 3d de la surface Pd lors de l'apparition de  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  et  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ .

Description : Les rangées de la figure énumèrent les conditions d'exposition au vide poussé (première rangée), au  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  (seconde rangée), et au  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  et  $\text{H}_{2(\text{g})}$  (troisième rangée). La ligne pointillée figurant dans le spectre associé à l'orbitale Pd 3d apparaît comme repère visuel seulement. L'ensemble des spectres ont été mesurés à l'aide d'un faisceau de rayons X de 480 eV.

La littérature traitant de l'adsorption de molécules carbonées sur le Cu ne fournit pas de mention de la sensibilité de l'orbitale Cu 3p à l'adsorption de différentes molécules<sup>120,121</sup>. Cette insensibilité

peut être rationalisée par le rôle minime ou inexistant que cette orbitale de cœur assure dans les processus d'adsorption. Un phénomène alternatif à l'adsorption qui peut expliquer la sensibilité du signal issu des électrons occupant l'orbitale Cu 3p à la présence de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  est la ségrégation des atomes de Cu à la surface. Ce phénomène consiste en la perturbation de la disposition spatiale des adatoms de la monocouche de Cu, dont certains sont déplacés du substrat pour se rassembler en îlots de plus d'un atome d'épaisseur. Le mouvement des atomes de Cu lors de la ségrégation peut expliquer un changement de signal associé à l'orbitale Cu 3p parce que le signal des atomes subissant la ségrégation passe du signal associé à l'espèce Cu-Pd au signal associé à l'espèce  $\text{Cu}_{(\text{m})}$  lorsqu'ils sont séparés du substrat de Pd et s'accumulent en îlots.

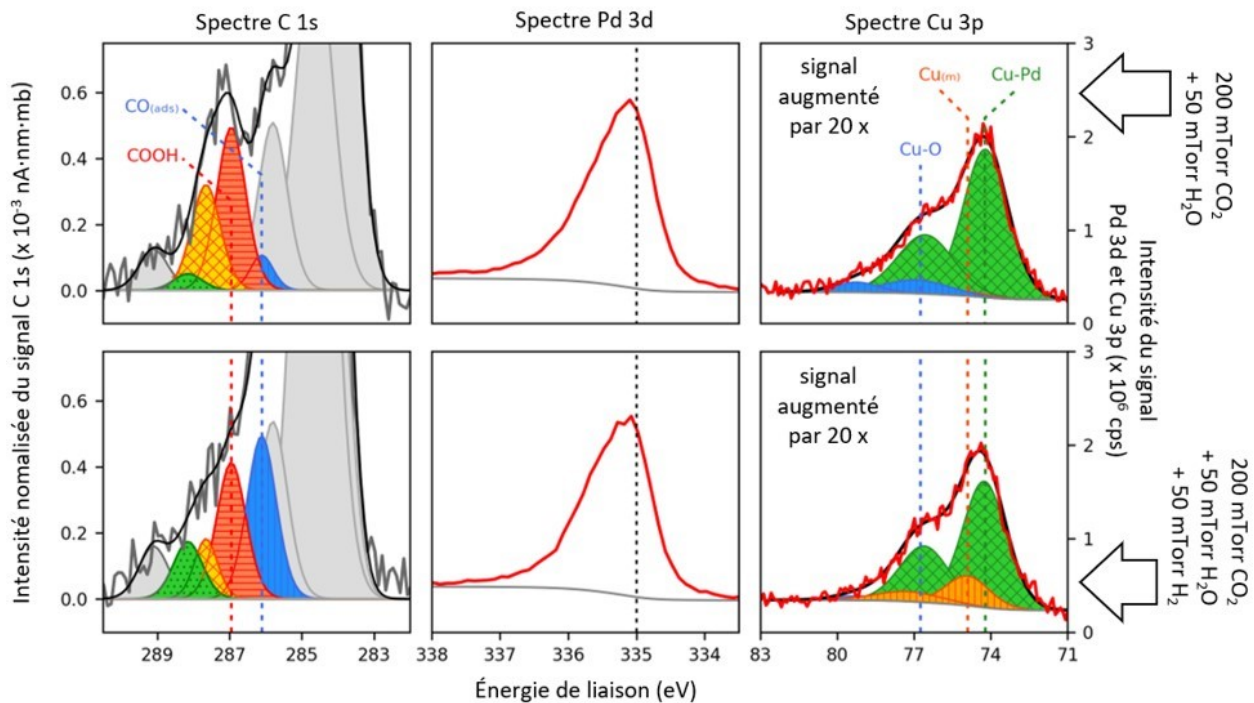


Figure 46 : Modification du signal issu des électrons occupant les orbitales Cu 3p et Pd 3d de la surface 4/5 MC Cu/Pd lors de l'apparition de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ .

Description : Les rangées de la figure énumèrent les conditions d'exposition au  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  (première rangée), et au  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  et  $\text{H}_{2(\text{g})}$  (seconde rangée). La ligne pointillée figurant dans le spectre associé à l'orbitale Pd 3d apparaît comme repère visuel seulement. L'ensemble des spectres ont été mesurés à l'aide d'un faisceau de rayons X de 480 eV.

La ségrégation de la monocouche semble mieux expliquer le changement de signal issu des électrons occupant l'orbitale Cu 3p que la présence d'adsorbats électroattractifs pour plusieurs raisons. La première est que le changement de signal devrait se produire lors de l'apparition du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  et du  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  si l'adsorption en était la cause, parce que les résultats associés à la Figure 45 indiquent que ces deux adsorbats ont un caractère électroattractif similaire. La seconde est que la ségrégation d'une monocouche est un phénomène relativement commun lorsqu'elle est exposée à un adsorbat qui présente une grande affinité pour le substrat. Schlaup *et al.*<sup>133</sup> et Varela *et al.*<sup>65</sup> ont démontré que le phénomène de ségrégation s'applique aux monocouches de Cu sur Pt en présence de  $\text{CO}_{(\text{aq})}$  en solution aqueuse. La force motrice de la ségrégation est l'adsorption très favorisée du CO sur le Pt dont la surface est libérée par le mouvement de ségrégation des atomes de Cu. L'énergie d'adsorption du CO sur le Pd, qui est similaire à l'énergie d'adsorption sur le Pt<sup>22,84</sup>, représente une force motrice importante qui pourrait expliquer la ségrégation du Cu de la surface 4/5 MC Cu/Pd lors de l'exposition à  $\text{CO}_{(\text{g})}$ . Cette ségrégation demeure cependant limitée, le signal issu des électrons occupant l'orbitale Cu 3p démontrant qu'au plus 20% des atomes adoptent le signal de l'espèce  $\text{Cu}_{(\text{m})}$  lors de l'apparition du  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sur la surface.

Le signal provenant des métaux constituant le catalyseur CuO/Cu ne semble pas varier en fonction de la présence d'adsorbats carbonés à sa surface.

#### **4.4. Mécanismes réactionnels potentiels de la réduction du $\text{CO}_2$ sur la surface catalytique cuivre - palladium**

Différents mécanismes sont proposés pour expliquer les différences de comportement pour l'adsorption et la réduction du  $\text{CO}_2$  observé dans la section 4.3.2 entre la surface bimétallique 4/5 MC Cu/Pd et les surfaces Cu et Pd. La Figure 47 présente deux mécanismes de réaction potentiels sur la surface bimétallique en présence de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  et  $\text{H}_{2(\text{g})}$ .

Le premier mécanisme débute par l'adsorption en 1a) du  $\text{CO}_2$  sur les atomes Pd de la surface bimétallique. Bien que la discussion de la section 4.3.2.2 permette de conclure que l'adsorption du  $\text{CO}_2$  sur les atomes de Pd de la surface pure soit défavorisée, il peut en être autrement sur la surface

bimétallique en raison de la contribution du Cu au phénomène d'adsorption. Des simulations menées par Long *et al.*<sup>86</sup> à l'interface liquide-solide de matériaux bifonctionnels à base de Cu et de Pd montrent que le CO<sub>2</sub> peut effectivement s'adsorber par l'atome central de C sur le Pd lorsqu'un atome de Cu adjacent stabilise un des deux O terminaux de la molécule. Il est difficile d'évaluer la transférabilité de l'adsorption du CO<sub>2</sub> par des interactions C-Pd et O-Cu à l'interface gaz-solide, mais ce mode d'adsorption représente néanmoins une interaction potentielle entre le CO<sub>2</sub> et la surface 4/5 MC Cu/Pd. Cette interaction met en évidence une première contribution potentielle du caractère bifonctionnel de la surface aux mécanismes de réduction du CO<sub>2</sub>. La réduction du CO<sub>2</sub> adsorbé par l'atome de C sur le Pd vers COOH<sub>(ads)</sub> à l'étape 1b) s'effectue probablement par le transfert de H<sub>(ads)</sub> adsorbé sur la surface de Pd, qui a été identifiée à la section 4.3.2.2 comme la source de H la plus réductrice comparativement au H<sub>2</sub>O adsorbé sur le Pd ou sur le Cu. La littérature ne présente pas de preuve de la stabilisation de la molécule de COOH<sub>(ads)</sub> aux interfaces bimétalliques à base de Cu et de Pd, mais il est probable qu'un des O terminaux de la molécule de COOH<sub>(ads)</sub> interagisse toujours avec le Cu. La réaction de réduction du COOH<sub>(ads)</sub> vers CO<sub>(ads)</sub> en 1c) se produit probablement par le même type de transfert d'atome de H à partir de H<sub>(ads)</sub> adsorbé sur le Pd que la réaction 1b). Cette dernière étape est probablement énergétiquement très favorable parce que la molécule de CO<sub>(ads)</sub> est très stabilisée sur le Pd<sup>22,84</sup>.

Le second mécanisme débute par l'adsorption du CO<sub>2</sub> en 2a) sur un atome de Cu du matériau bimétallique. La discussion de la section 4.3.2.1 a mis en évidence la participation du Cu et du H<sub>2</sub>O<sub>(ads)</sub> dans l'adsorption du CO<sub>2</sub>. Cette adsorption est davantage favorisée sur les atomes de Cu du matériau bimétallique en raison de l'effet électronique du substrat de Pd, décrit dans la section 1.3 à l'aide de la théorie du centre de la bande d. La magnitude de l'effet électronique favorisant l'adsorption du CO<sub>2(ads)</sub>, mais également du COOH<sub>(ads)</sub> et du CO<sub>(ads)</sub>, sur les atomes de Cu du catalyseur 4/5 MC Cu/Pd devrait être considérable parce que le ratio Cu : Pd composant la surface est largement déplacé vers le Pd. Le travail de Peljo *et al.*<sup>117</sup> a démontré la dépendance du transfert de charge, dont résulte l'effet électronique, à la quantité relative des métaux dans un matériau bimétallique. Long *et al.*<sup>86</sup> ont confirmé que l'effet électronique du Pd sur le Cu augmente lorsque la proportion de Cu diminue dans un catalyseur bimétallique avec Pd.

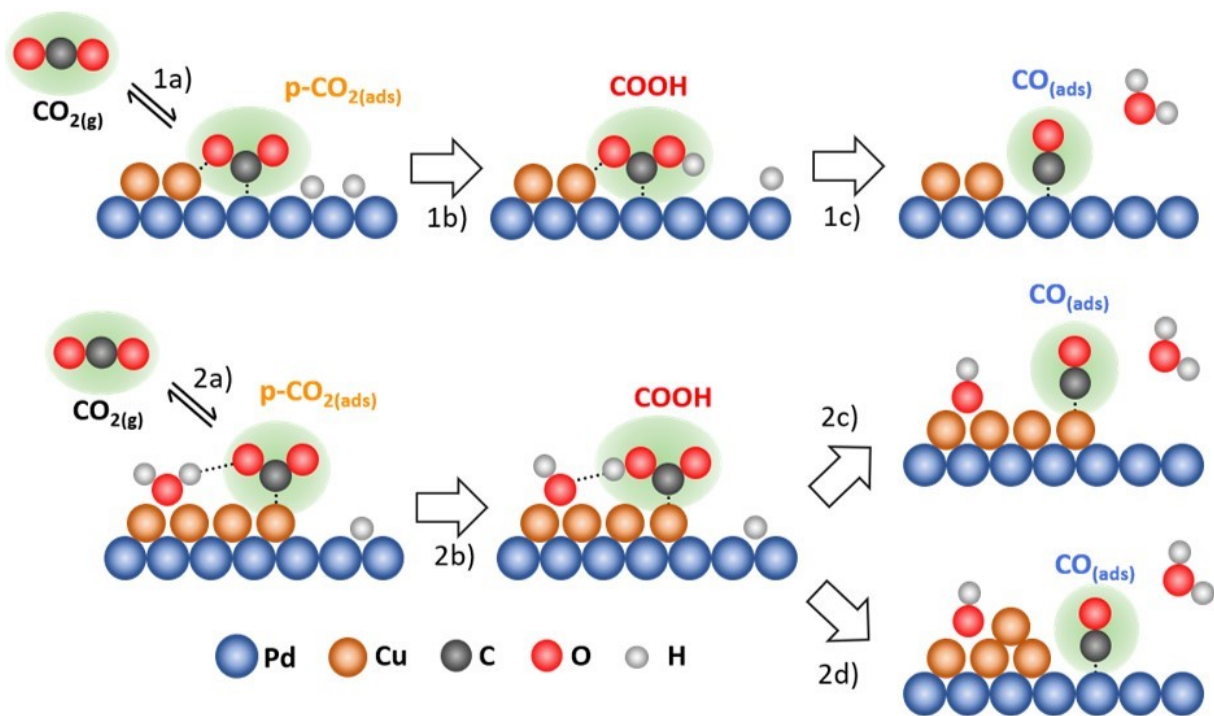


Figure 47 : Mécanismes potentiels de réduction du  $\text{CO}_2$  associés à la fonctionnalité de la surface 4/5 MC Cu/Pd.

La réduction 2b) qui suit l'adsorption initiale du  $\text{p-CO}_2(\text{ads})$  sur la surface bimétallique peut se produire par le transfert de H à partir de  $\text{H}_2\text{O}(\text{ads})$  et de  $\text{H}(\text{ads})$ . La discussion de la section 4.3.2.3 a montré que le  $\text{H}_2\text{O}(\text{ads})$  coadsorbé avec le  $\text{p-CO}_2(\text{ads})$  peut agir comme une source efficace d'atomes de H sur la surface bimétallique contrairement aux autres surfaces. Par contre, la Figure 43 montre que la réduction du  $\text{p-CO}_2(\text{ads})$  est accentuée lors de l'addition de  $\text{H}_2(\text{g})$ . La discussion des sections 4.3.2.1 et 4.3.2.2 a mis en évidence que le  $\text{H}(\text{ads})$  généré sur le Pd est une source efficace d'atomes de H pour la réduction du  $\text{CO}_2(\text{ads})$ , mais que cette espèce n'est pas générée sur les atomes de Cu. Une explication raisonnable à la réduction des espèces carbonées adsorbées sur les atomes de Cu du catalyseur bimétallique lors de l'ajout de  $\text{H}_2(\text{g})$  est le phénomène de débordement d'hydrogène. Kiriakou *et al.*<sup>90</sup> ont démontré que ce phénomène permet le transfert par diffusion de  $\text{H}(\text{ads})$  produit sur le Pd aux surfaces adjacentes, incluant les surfaces Cu. La coopération entre la fonction d'adsorption du  $\text{H}(\text{ads})$  du Pd et de réduction du  $\text{CO}_2$  au Cu représente un second apport potentiel de la bifonctionnalité de la surface aux mécanismes de réduction du  $\text{CO}_2$ . Des modélisations

Gokhale *et al.*<sup>122</sup> indiquent d'ailleurs que le mécanisme de réduction du p-CO<sub>2</sub> vers COOH<sub>(ads)</sub> à partir de H<sub>(ads)</sub> promu par la bifonctionnalité de la surface nécessite une énergie d'activation beaucoup moins élevée que le mécanisme puisant les atomes de H dans une molécule de H<sub>2</sub>O sur une surface de Cu(111) pur.

L'analyse de la production du CO<sub>(ads)</sub> sur la surface bimétallique présentée dans la section 4.3.2.3 indique que les étapes de conversion du COOH<sub>(ads)</sub> vers CO<sub>(ads)</sub> (en 2c) et 2d) utilisent quasi exclusivement le H<sub>(ads)</sub> comme source de H. Le CO<sub>(ads)</sub> produit lors de cette réaction peut demeurer adsorbé sur le Cu (mécanisme 2c) ou peut se déplacer de son site d'adsorption initial sur un atome de Cu pour rejoindre un site d'adsorption sur un atome de Pd (mécanisme 2d). Ce déplacement, abordé dans la section 4.3.3, s'effectue en raison de la différence d'affinité significative du CO pour ces deux métaux<sup>22,84</sup> et explique la ségrégation observée de la monocouche de Cu à la surface du substrat de Pd. Le transfert du CO<sub>(ads)</sub> peut se faire durant la réaction de conversion du COOH<sub>(ads)</sub> au CO<sub>(ads)</sub> ou après celle-ci. Le couplage de la réaction de conversion avec le transfert de l'espèce carbonée augmenterait la favorabilité thermodynamique du processus de conversion parce qu'il résulterait alors en une molécule de CO<sub>(ads)</sub> adsorbée de manière très stable sur un atome de Pd plutôt qu'en une molécule de CO<sub>(ads)</sub> adsorbée de manière moins stable sur un atome de Cu. Ce couplage représente une troisième contribution potentielle de la bifonctionnalité de la surface au mécanisme de réduction du CO<sub>2</sub> sur la surface bimétallique.

## CONCLUSION

Ce travail sur l'électrocatalyse de la réduction du CO<sub>2</sub> par un catalyseur bimétallique a produit une série de résultats intéressants pour mieux comprendre l'influence de la bimétallicité d'une surface sur les phénomènes catalytiques qu'elle promeut. La démarche pour atteindre ces résultats a nécessité une série complexe d'expériences.

La déposition de la monocouche de Cu sur Pd comme catalyseur bimétallique modèle a d'abord été explorée pour comprendre la participation des halogénures dans ce phénomène et permettre l'établissement d'une méthodologie simple de production de ce matériau. La fabrication d'un catalyseur modèle par déplacement du Cu par le Pd a été écartée en raison du manque de contrôle des caractéristiques structurelles de la surface. Il a néanmoins été conclu que cette méthode constitue une avenue intéressante à explorer pour l'augmentation de l'aire de surface de la monocouche de Cu, qui pourrait être facilement déposée sur des microparticules de Pd produites par déplacement. Pour répondre à la problématique du transfert de la monocouche de Cu sur Pd sensible à l'oxydation vers des techniques de caractérisation *ex situ*, deux méthodes de transfert ont été développées. La première méthode utilise la dilution de la solution de préparation de la monocouche couplée à un contrôle serré du potentiel appliqué au catalyseur pour permettre le transfert de celui-ci vers une solution où la réduction du CO<sub>2</sub> et de H<sup>+</sup> peut être étudiée. La seconde méthode constitue une stratégie de compensation de la charge de Cu déposée qui permet la conservation de la charge de recouvrement de Cu désirée sur le Pd lors des étapes de rinçage et de transfert de l'électrode vers la phase gazeuse, qui sont nécessaires à l'étude spectroscopique.

L'étude des propriétés électrocatalytiques du catalyseur bimétallique modèle a été conduite en deux temps. Le premier était la vérification de l'activité du catalyseur bimétallique pour la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>, comparée à celle du Cu et du Pd purs, par une série de balayages cathodiques. Ces expériences n'ont pas été concluantes parce que la réduction du H<sup>+</sup> en solution est très intense dans les conditions propices à la réduction du CO<sub>2</sub> et camoufle cette dernière lors des mesures électrochimiques. Une méthode analytique mesurant les produits de réaction carbonés en temps réel, telle que la spectrométrie de masse différentielle électrochimique,

serait nécessaire pour caractériser adéquatement l'activité des catalyseurs pour la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>. La deuxième étape de l'étude des propriétés électrocatalytiques de la surface bimétallique était d'isoler les phénomènes catalytiques de conversion du CO<sub>2</sub> au Cu et de sorption de H au Pd pour vérifier si la bimétallicité du matériau les influence. Pour étudier exclusivement l'activité du Cu de la monocouche pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub> sans la contribution de l'absorption du H atomique par Pd, celle-ci est étudiée par balayage cathodique sur la monocouche de Cu déposée sur un substrat de Pt. Cette étude électrochimique n'a pas été concluante pour la même raison que pour la monocouche de Cu sur Pd. Pour étudier exclusivement l'activité du matériau bimétallique pour l'absorption du H atomique dans le Pd sans la contribution de la réduction du CO<sub>2</sub> par le Cu, celle-ci est étudiée dans des solutions exemptes de CO<sub>2</sub>. Ces expériences ont montré que la monocouche de Cu est perméable au passage de H atomique et permet l'absorption de cette espèce dans le substrat de Pd qu'elle recouvre. La présence de la monocouche de Cu sur le Pd réduit néanmoins la réversibilité des réactions d'oxydoréduction du couple rédox H/H<sup>+</sup>.

Les phénomènes microscopiques de conversion du CO<sub>2</sub> sur la surface bimétallique ont été étudiés par spectroscopie des photoélectrons X. Premièrement, le signal de la surface bimétallique a été étudié par décomposition spectrale des espèces de Cu présentes et à l'aide d'un modèle d'atténuation des photoélectrons X pour confirmer qu'il correspond bien à celui d'une couche atomique de Cu sur un substrat de Pd. Les surfaces de Pd et de Cu ont également été caractérisées. L'étude spectroscopique des surfaces lors de leur exposition au CO<sub>2(g)</sub>, à H<sub>2(g)</sub> et à H<sub>2O(g)</sub> a montré que les phénomènes d'adsorption du CO<sub>2</sub> et des premiers intermédiaires de réduction du CO<sub>2</sub> sont dramatiquement différents sur les surfaces de métaux purs et la surface bimétallique. Il a été possible d'observer que la surface de Cu a une grande affinité pour les molécules de CO<sub>2</sub>, qui s'y co-adsorbent avec le H<sub>2</sub>O. La surface de Pd est pour sa part plus active pour la réduction du CO<sub>2</sub> vers les intermédiaires COOH<sub>(ads)</sub> et CO<sub>(ads)</sub> avec l'aide de H<sub>2(g)</sub>. Il a été possible d'observer sur la surface bimétallique des phénomènes d'adsorption du CO<sub>2</sub> caractéristiques du Cu et des phénomènes de réduction du CO<sub>2</sub> vers le COOH<sub>(ads)</sub> et le CO<sub>(ads)</sub> caractéristiques du Pd.

La conservation de deux fonctions catalytiques promues par deux métaux purs distincts lors de leur combinaison dans un matériau bimétallique est une conclusion importante de ce travail



contribuant à la compréhension de l'effet de la bimétallicité d'un catalyseur sur la réduction du  $\text{CO}_2$ . Deux autres phénomènes intéressants à ce sujet ont été observés. Le premier est l'observation d'une adsorption de l'intermédiaire  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  plus efficace sur la surface bimétallique que sur les métaux purs de Cu et de Pd. Cette efficacité suit une courbe de type volcan et dépend de l'affinité des surfaces pour l'adsorption de molécules carbonées. La surface bimétallique semble à ce titre présenter une affinité pour les adsorbats de degré d'oxydation intermédiaire à l'affinité du Cu pour les molécules carbonées oxydées et à l'affinité du Pd pour les molécules carbonées davantage réduites. Cette relation de type volcan aboutissant à l'adsorption efficace du  $\text{COOH}_{(\text{ads})}$  comme intermédiaire de réduction critique pour la réduction du  $\text{CO}_2$  constitue une seconde démonstration de la contribution de la bimétallicité à cette réaction. Le dernier phénomène est l'observation d'une interaction sur la surface bimétallique entre les fragments moléculaires adsorbés sur deux métaux distincts. Cette interaction, qui a été observée entre le  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  adsorbé sur le Pd et le  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$  ou le  $\text{OH}_{(\text{ads})}^-$  adsorbé sur le Cu, résulte en la formation de  $\text{CO}_2$ . Cette réaction constitue une démonstration directe de phénomènes bifonctionnels entre le Cu et le Pd à la surface bimétallique. La démonstration d'un tel phénomène représente un dernier apport à la compréhension de la nature de l'influence de la bimétallicité d'un matériau sur la catalyse des réactions. La diversité des phénomènes bifonctionnels possibles aux surfaces bimétalliques a été soulignée en proposant deux mécanismes de réduction du  $\text{CO}_2$  à la monocouche de Cu sur le Pd consistants avec l'évolution des populations d'espèces carbonées observées en SPX.

En conclusion, ce travail aura produit une série de résultats électrochimiques et spectroscopiques importants. Une expertise pour la fabrication et la manipulation par voie électrochimique d'un catalyseur bimétallique modèle à base de Cu et de Pd a d'abord été développée. L'étude spectroscopique de ce catalyseur en présence de différents gaz a ensuite permis de démontrer, par l'observation de plusieurs phénomènes distincts, que la bimétallicité de la surface influence bel et bien les phénomènes microscopiques de réduction du  $\text{CO}_2$ . Cette conclusion et la mise en évidence de différents types d'influence de la bimétallicité sur les phénomènes catalytiques permettront de contribuer à la compréhension nécessaire à la conception rationnelle de catalyseurs bimétalliques pour diverses réactions d'intérêt.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) Organisation des Nations Unies. *Emissions Gap Report 2019*; 2019.
- (2) Durst, J.; Rudnev, A.; Dutta, A.; Fu, Y.; Herranz, J.; Kaliginedi, V.; Kuzume, A.; Paratcha, Y.; Permyakova, A. A.; Schmidt, T. J.; Paratcha, Y.; Broeckmann, P.; Schmidt, T. J. *Chimia* **2015**, *69* (12), 769.
- (3) Hori, Y. In *Modern Aspects of Electrochemistry, Number 42*; Vayenas, C. G., Ed.; Springer: New-York, 2008; pp 89–189.
- (4) Dubé, P.; Brisard, G. M. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *582* (1–2), 230.
- (5) Resasco, J.; Lum, Y.; Clark, E.; Zeledon, Z. *ChemElectroChem* **2018**, *5* (7), 1064.
- (6) Vasileff, A.; Xu, C.; Jiao, Y.; Zheng, Y.; Qiao, S. Z. *Chem* **2018**, *4* (8), 1809.
- (7) Raciti, D.; Livi, K. J.; Wang, C. *Nano Lett.* **2015**, *15* (10), 6829.
- (8) Jia, F.; Yu, X.; Zhang, L. *J. Power Sources* **2014**, *252*, 85.
- (9) Guo, X.; Zhang, Y.; Deng, C.; Li, X.; Xue, Y.; Yan, Y.; Sun, K. *ChemComm* **2015**, *51* (7), 1345.
- (10) Reske, R.; Mistry, H.; Behafarid, F.; Cuenya, B. R.; Strasser, P. *JACS* **2014**, *136* (19), 6978.
- (11) Hori, Y.; Takahashi, I.; Koga, O.; Hoshi, N. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *199* (1–2), 39.
- (12) Hao, J.; Shi, W. *Chinese J. Catal.* **2018**, *39* (7), 1157.
- (13) Ogura, K.; Ferrell, J. R.; Cugini, A. V.; Smotkin, E. S.; Salazar-Villalpando, M. D. *Electrochim. Acta* **2010**, *56* (1), 381.
- (14) Schouten, K. J. P.; Kwon, Y.; Ham, C. J. M. Van Der; Qin, Z.; Koper, M. T. M. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (10), 1902.
- (15) Peterson, A. A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Nørskov, J. K. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3* (9), 1311.
- (16) Cave, E. R.; Montoya, J. H.; Kuhl, K. P.; Abram, D. N.; Hatsukade, T.; Shi, C.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2017**, *19* (24), 15856.

- (17) Feaster, J. T.; Shi, C.; Cave, E. R.; Hatsukade, T.; Abram, D. N.; Kuhl, K. P.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F. *ACS Catal.* **2017**, *7* (7), 4822.
- (18) Hori, Yoshio; Suzuki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55* (3), 660.
- (19) Gao, D.; Zhou, H.; Cai, F.; Wang, D.; Hu, Y.; Jiang, B.; Cai, W.-B.; Chen, X.; Si, R.; Yang, F.; Miao, S.; Wang, J.; Wang, G.; Bao, X. *Nano Res.* **2017**, *10* (6), 2181.
- (20) Schizodimou, A.; Kyriacou, G. *Electrochim. Acta* **2012**, *78*, 171.
- (21) Kuhl, K. P.; Hatsukade, T.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Kibsgaard, J.; Jaramillo, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 14107.
- (22) Gajdos, M.; Eichler, A.; Hafner, J. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16* (8), 1141.
- (23) Januszevska, A.; Jurczakowski, R.; Kulesza, P. J. *Langmuir* **2014**, *30* (47), 14314.
- (24) Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. *Top. Catal.* **2014**, *57* (1–4), 2.
- (25) Ogura, K. *J. CO2 Util.* **2013**, *1*, 43.
- (26) Freund, H.-J.; Roberts, M. W. *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *25* (8), 225.
- (27) *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide*, CRC Press.; Qiao, J., Liu, Y., Zhang, J., Eds.; Boca Raton (FL), USA, 2016.
- (28) Iwasita, T.; Nart, F. C.; Lopez, B.; Viiutich, W. *Electrochim. Acta* **1992**, *37* (12), 2361.
- (29) Cave, E. R.; Shi, C.; Kuhl, K. P.; Hatsukade, T.; Abram, D. N.; Hahn, C.; Chan, K.; Jaramillo, T. F. *ACS Catal.* **2018**, *8* (4), 3035.
- (30) Zhang, Y.; Sethuraman, V.; Michalsky, R.; Peterson, A. A. *ACS Catal.* **2014**, *4* (10), 3742–3748.
- (31) Ju, W.; Bagger, A.; Wang, X.; Tsai, Y.; Luo, F.; Möller, T.; Wang, H.; Rossmeisl, J.; Varela, A. S.; Strasser, P. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (7), 1663.
- (32) Shi, C.; Chan, K.; Yoo, J. S.; Nørskov, J. K. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20* (8), 1424.
- (33) Peterson, A. A.; Nørskov, J. K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (2), 251.
- (34) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2nd

edition; 2001.

- (35) Lu, Q.; Jiao, F. *Nano Energy* **2016**, *29*, 439.
- (36) Chen, Y.; Kanan, M. W. *JACS* **2012**, *134* (4), 1986.
- (37) Gupta, N.; Gattrell, M.; Macdougall, B. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36* (2), 161.
- (38) Clark, E. L.; Resasco, J.; Landers, A.; Lin, J.; Chung, L.; Walton, A.; Hahn, C.; Jaramillo, T. F.; Bell, A. T. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 6560.
- (39) Dunwell, M.; Yang, X.; Setzler, B. P.; Anibal, J.; Yan, Y.; Xu, B. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 3999.
- (40) Raciti, D.; Mao, M.; Wang, C. *Nanotechnology* **2018**, *29* (4), 044001/1.
- (41) Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (2), 631.
- (42) Hall, A. S.; Yoon, Y.; Wuttig, A.; Surendranath, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (47), 14834.
- (43) Schouten, K. J. P.; Pérez Gallent, E.; Koper, M. T. M. M.; Gallent, E. P.; Koper, M. T. M. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *716*, 53.
- (44) Singh, M. R.; Kwon, Y.; Lum, Y.; Ager, J. W.; Bell, A. T. *JACS* **2016**, *138* (39), 13006.
- (45) Yano, J.; Morita, T.; Shimano, K. *J solid State Electrochem* **2006**, *11* (4), 554.
- (46) Yano, J.; Yamasaki, S. *J Appl Electrochem* **2008**, *38* (12), 1721.
- (47) Shi, C.; Hansen, H. a; Lausche, A. C.; Nørskov, J. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (10), 4720.
- (48) Katayama, Y.; Nattino, F.; Giordano, L.; Hwang, J.; Rao, R. R.; Andreussi, O.; Marzari, N.; Shao-horn, Y. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (10), 5951.
- (49) Sandberg, R. B.; Montoya, J. H.; Chan, K.; Nørskov, J. K. *Surf. Sci.* **2016**, *654*, 56.
- (50) Li, J.; Li, X.; Gunathunge, C. M.; Waegele, M. M. *PNAS* **2019**, *116* (19), 9220.
- (51) Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (5), 7050.

- (52) Hahn, C.; Hatsukade, T.; Kim, Y.-G.; Vailionis, A.; Baricuatro, J. H.; Higgins, D. C.; Nitopi, S. A.; Soriaga, M. P.; Jaramillo, T. F. *PNAS* **2017**, *114* (23), 5918.
- (53) Luo, W.; Nie, X.; Janik, M. J.; Asthagiri, A. *ACS Catal.* **2016**, *6* (1), 219.
- (54) Hori, Y.; Takahashi, I.; Koga, O.; Hoshi, N. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (1), 15.
- (55) Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O. *Surf. Sci.* **1995**, *335* (1–3), 258.
- (56) Kas, R.; Kortlever, R.; Milbrat, A.; Koper, M. T. M.; Mul, G.; Baltrusaitis, J. *PCCP* **2014**, *16* (24), 12194.
- (57) Li, C. W.; Kanan, M. W. *JACS* **2012**, *134* (17), 7231.
- (58) Murata, A.; Hori, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64* (1), 123.
- (59) Resasco, J.; Chen, L. D.; Clark, E.; Tsai, C.; Hahn, C.; Jaramillo, T. F.; Chan, K.; Bell, A. T. *JACS* **2017**, *139* (32), 11277.
- (60) Albo, J.; Castaño, P.; Irabien, A. *Green Chem* **2015**, *17* (4), 2304.
- (61) Damaskin, B. B.; Petrii, O. A. *Encyclopedia of Electrochemistry*; 2007; pp 327–348.
- (62) Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Logadottir, A.; Kitchin, J. R.; Chen, J. G.; Pandelov, S.; Stimming, U. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (3), J23.
- (63) Kepp, K. P. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (18), 9461.
- (64) Trasatti, S. *J. Electroanal. Chem.* **1972**, *39* (1), 163.
- (65) Varela, A. S.; Schlaup, C.; Jovanov, Z. P.; Malacrida, P.; Horch, S.; Stephens, I. E. L.; Chorkendor, I. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (40), 20500.
- (66) Knaeco, S.; Sakaguchi, Y.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K. *Bull. Catal. Society India* **2007**, *6*, 74.
- (67) Li, Q.; Fu, J.; Zhu, W.; Chen, Z.; Shen, B.; Wu, L.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (12), 4290.
- (68) Sarfraz, S.; Garcia-esparza, A. T.; Jedidi, A.; Cavallo, L.; Takanabe, K. *ACS Catal.* **2016**, *6* (5), 2842.

- (69) Rasul, S.; Anjum, D. H.; Jedidi, A.; Minenkov, Y.; Cavallo, L.; Takanahe, K. *Angew. Chemie* **2015**, *54* (7), 2146.
- (70) Ross, M. B.; Dinh, C. T.; Li, Y.; Kim, D.; Luna, P. De; Sargent, E. H.; Yang, P. *JACS* **2017**, *139* (27), 9359.
- (71) Monzó, J.; Malewski, Y.; Kortlever, R.; Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Koper, M. T. M.; Rodriguez, P. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (47), 23690.
- (72) Zhao, W.; Yang, L.; Yinc, Y.; Jin, M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (4), 902.
- (73) Chang, Z.; Huo, S.; Zhang, W.; Fang, J.; Wang, H. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (21), 11368.
- (74) Clark, E. L.; Hahn, C.; Jaramillo, T. F.; Bell, A. T. *JACS* **2017**, *139* (44), 15848.
- (75) Gurudayal; Bullock, J.; Sranko, D. F.; Towle, C. M.; Lum, Y.; Hettick, M.; Scott, M. C.; Javey, A.; Ager, J. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (10), 2222.
- (76) Ren, D.; Ang, B. S.; Yeo, B. S. *ACS Catal* **2016**, *6* (12), 8239.
- (77) Hori, Y.; Murata, A.; Ito, S. *Chem. Lett.* **1990**, No. 7, 1231.
- (78) Weng, Z.; Zhang, X.; Wu, Y.; Huo, S.; Jiang, J.; Liu, W.; He, G.; Liang, Y.; Wang, H. *Angew. Chemie* **2017**, *56* (42), 13135.
- (79) Ma, S.; Sadakiyo, M.; Heim, M.; Luo, R.; Haasch, R. T.; Gold, J. I.; Yamauchi, M.; Kenis, P. J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (1), 47.
- (80) Li, M.; Wang, J.; Li, P.; Chang, K.; Li, C.; Wang, T.; Jiang, B. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (13), 4776.
- (81) Li, M.; Li, P.; Chang, K.; Liu, H.; Hai, X.; Zhang, H.; Ye, J. *ChemComm* **2016**, *52* (53), 8235.
- (82) Zhang, S.; Kang, P.; Bakir, M.; Lapides, A. M.; Dares, J.; Meyer, T. J.; Zhang, S.; Kang, P.; Bakir, M.; Lapides, A. M.; Dares, C. J.; Meyer, T. J. *PNAS* **2015**, *112* (52), 15809.
- (83) Chen, C. S.; Wan, J. H.; Yeo, B. S. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (48), 26875.
- (84) Hammer, B.; Morikawa, Y.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76* (12), 2141.

- (85) Takashima, T.; Suzuki, T.; Irie, H. *Electrochim. Acta* **2017**, *229*, 415.
- (86) Long, R.; Li, Y.; Liu, Y.; Chen, S.; Zheng, X.; Gao, C.; He, C.; Chen, N.; Qi, Z.; Song, L.; Jiang, J.; Zhu, J.; Xiong, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (12), 4486.
- (87) Reske, R.; Duca, M.; Oezaslan, M.; Schouten, K. J. P.; Koper, M. T. M.; Strasser, P. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (15), 2410.
- (88) Duncan, H.; Lasia, A. *Electrochim. Acta* **2008**, *53* (23), 6845.
- (89) Conrad, H.; Ertl, G.; Latta, E. *Surf. Sci.* **1974**, *41* (2), 435.
- (90) Kiriakou, G.; Boucher, M. B.; Jewell, A. D.; Lewis, E. A.; Lawton, T. J.; Baber, A. E.; Tierney, H. L.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Sykes, E. C. H. *Science* **2012**, *335* (6073), 1209.
- (91) Albery, W. J.; Bruckenstein, S. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *62* (7), 1920.
- (92) Zei, M. S. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1999**, *208* (1/2), 77.
- (93) Kumar, A.; Buttry, D. A. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (29), 16927.
- (94) Electrochemical Series. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 2019.
- (95) *Standard potentials in aqueous solution*; Bard, A. J., Parsons, R., Jordan, J., Eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1985.
- (96) Marković, N. M.; Lucas, C. A.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N. *Surf. Sci.* **1997**, *372* (1–3), 239.
- (97) Green, C. L.; Kucernak, A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (5), 1036.
- (98) Marković, N. M.; Lucas, C. A.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N. *Surf. Sci.* **1996**, *365* (2), 229.
- (99) Gasteiger, H. A.; Marković, N. M.; Ross, P. N. *Langmuir* **1996**, *12* (6), 1414.
- (100) Ghodbane, O.; Roué, L.; Bélanger, D. *Chem Mater* **2008**, *20* (10), 3495.
- (101) Co, A. C.; F. Zhang. In *235th ECS Meeting*; 2019.
- (102) Walton, J.; Alexander, M. R.; Fairley, N.; Roach, P.; Shard, A. G. *Surf. Interface Anal.* **2016**, *48* (3), 164.

- (103) Ertl, G.; Hierl, R.; Knozinger, H.; Thiele, N.; Urbach, H. P. *Appl. Surf. Sci.* **1980**, *5* (1), 49.
- (104) Reilly, J. P.; Barnes, C. J.; Price, N. J.; Bennett, R. A.; Poulston, S.; Stone, P.; Bowker, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (31), 6521.
- (105) Kondoh, H.; Toyoshima, R.; Monya, Y.; Yoshida, M.; Mase, K. *Catal. Today* **2016**, *260*, 14.
- (106) Blomberg, S.; Hoffmann, M. J.; Gustafson, J.; Martin, N. M.; Fernandes, V. R.; Borg, A.; Liu, Z.; Chang, R.; Matera, S.; Reuter, K.; Lundgren, E. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110* (11), 117601/1.
- (107) Strasser, P.; Koh, S.; Anniyev, T.; Greeley, J.; More, K.; Yu, C.; Liu, Z.; Kaya, S.; Nordlund, D.; Ogasawara, H.; Toney, M. F.; Nilsson, A. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (6), 454.
- (108) Van der Waals and Covalent Radii of the Elements. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 2019.
- (109) Leung, L. H.; Gregg, T. W.; Goodman, D. W. *Langmuir* **1991**, *7* (12), 3205.
- (110) Stoerzinger, K. A.; Hong, W. T.; Crumlin, E. J.; Bluhm, H.; Biegalski, M. D. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (34), 19733.
- (111) Yeh, J. J.; Lindau, I. *At. Data Nucl. Data Tables* **1985**, *32* (1), 1.
- (112) Summary of Properties of the Elements. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 2019.
- (113) Van Der Waals' Constants for Gases. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 1982; p D-166.
- (114) Hyman, M. P.; Medlin, J. W. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (45), 17052.
- (115) Axnanda, S.; Scheele, M.; Crumlin, E.; Mao, B.; Chang, R.; Rani, S.; Faiz, M.; Wang, S.; Alivisatos, A. P.; Liu, Z. *Nano Lett.* **2013**, *13* (12), 6176.
- (116) Electron Work Function of the Crystalline Elements. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 2019.
- (117) Peljo, P.; Manzanares, J. A.; Girault, H. H. *Langmuir* **2016**, *32* (23), 5765.
- (118) Favaro, M.; Valero-Vidal, C.; Eichhorn, J.; Toma, F. M.; Ross, P. N.; Yano, J.; Crumlin, E.



- J.; Liugh, Z. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (23), 11634.
- (119) Ye, Y.; Yang, H.; Qian, J.; Su, H.; Lee, K.; Cheng, T.; Yano, J.; Iii, W. A. G.; Crumlin, E. *J. Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1.
- (120) Favaro, M.; Xiao, H.; Cheng, T.; Goddard, W. A.; Yano, J.; Crumlin, E. *J. PNAS* **2017**, *114* (26), 6706.
- (121) Deng, X.; Verdaguer, A.; Herranz, T.; Weis, C.; Bluhm, H.; Salmeron, M. *Langmuir* **2008**, *24* (17), 9474.
- (122) Gokhale, A. A.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M. *JACS* **2008**, *130* (4), 1402.
- (123) Manchester, F. D.; San-Martin, A.; Pitre, J. M. *J. Phase Equilibria* **1994**, *15* (1), 62.
- (124) Bucur, R. V.; Indrea, E. *Acta Metallurgica* **1987**, *35* (6), 1325.
- (125) Czerwinski, A. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379* (1–2), 487.
- (126) Grden, M.; Paruszevska, A.; Czerwinski, A. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *502* (1–2), 91.
- (127) Andersson, K.; Ketteler, G.; Bluhm, H.; Yamamoto, S.; Ogasawara, H.; Pettersson, L. G. M.; Salmeron, M.; Nilsson, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (39), 14493.
- (128) Hodgson, A.; Haq, S. *Surf. Sci. Rep.* **2009**, *64* (9), 381.
- (129) Tatarkhanov, M.; Ogletree, D. F.; Rose, F.; Mitsui, T.; Fomin, E.; Maier, S.; Rose, M.; Cerda, J. I. *JACS* **2009**, *131* (51), 18425.
- (130) Guo, G.; Yates, J. T. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (11), 6761.
- (131) Gameel, K. M.; Sharafeldin, I. M.; Abourayya, A. U.; Biby, A. H. *PCCP* **2018**, *20* (40), 25892.
- (132) Wang, W.; Wang, G. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 846.
- (133) Schlaup, C.; Horch, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (45), 19659.